Dipl.-Phys. Timo Wolff

Referenzprobenfreie quantitative Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

BAM-Dissertationsreihe · Band 50
Berlin 2009

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Berlin.

Impressum

Referenzprobenfreie quantitative Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

2009

Herausgeber:
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2009 by
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249
ISBN 978-3-9812910-6-3

Referenzprobenfreie quantitative Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

vorgelegt von
Diplomphysiker Timo Wolff
aus Berlin

von der

Fakultät III Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Jekel
1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Rotard
2. Gutachter: Prof. Dr. Birgit Kanngießer
3. Gutachter: Dr. Oliver Hahn

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15. Juli 2009
Berlin 2009
D83

Für Friederike, Luise und Caspar

Seht ihr den Mond dort stehen?
Er ist nur halb zu sehen,
Und ist doch rund und schön!
So sind wohl manche Sachen,
Die wir getrost belachen,
Weil uns're Augen sie nicht seh'n.

Matthias Claudius, 1771

Kurzfassung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist ein Standardverfahren in der zerstörungsfreien Elementanalyse. Die Entwicklung von Polykapillaroptiken und von SDD-Halbleiterdetektoren, die ohne Stickstoff-Kühlung auskommen, ermöglicht eine breite Anwendung dieses Verfahrens z. B. in der Kunst- und Kulturgutanalyse. Die dafür entwickelten Spektrometer sind mobil und bieten die Möglichkeit der Analyse von kleinen Strukturen, da Untersuchungsflächen mit Durchmessern von 10-70 µm erzeugt werden.

Für quantitative RFA-Ergebnisse werden in den meisten Anwendungsfällen referenzprobenbasierte Auswertungsverfahren eingesetzt. Aufgrund von Absorptionsprozessen in der Probenmatrix ist die Genauigkeit und Verlässlichkeit der ermittelten Konzentrationen dabei stark von der Ähnlichkeit von Referenz- und Untersuchungsprobe abhängig. Liegen keine geeigneten Referenzmaterialien vor, stellt die „Fundamental Parameter (FP) Methode" eine Alternative dar. Dabei werden die bei der Erzeugung und Detektion auftretenden Wechselwirkungen mit Hilfe geeigneter Datenbanken mathematisch beschrieben. In einem Iterationsverfahren können auf diese Weise die Elementkonzentrationen ermittelt werden. Voraussetzung ist eine genaue Kenntnis der Spektrometerparameter, u. a. der spektralen Verteilung der Anregungsstrahlung.

Da durch die Transmissionseigenschaften der Polykapillaroptiken die gut beschriebenen Röntgenröhrenspektren erheblich verändert werden, war eine Anwendung der FP-Methode für die Mikro-RFA bisher nicht möglich. Ziel dieser Arbeit ist es, die Transmission dieser Optik in einer Weise zu beschreiben, die eine routinemäßige Quantifizierung auf Basis der fundamentalen Parameter möglich ist. Die notwendigen Untersuchungen erfolgten an einem kommerziellen Mikro-RFA-Spektrometer, das für die Analyse im Kunst- und Kulturgutbereich entwickelt wurde.

Zum einen wurden im Rahmen der Arbeit umfangreiche Charakterisierungsmessungen an der zum Spektrometer gehörenden Linse durchgeführt, um die grundsätzlichen Prozesse bei Strahlungstransport in Polykapillarlinsen besser zu verstehen. Dabei wurde besonders auf den Einfluss messungsbedingter Artefakte bei der Bestimmung der Linsenparameter geachtet. Zusätzlich wurden an Polykapillarhalblinsen Charakterisierungsuntersuchun-

gen am Rasterelektronenmikroskop und mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Ergebnisse ergänzen die Erkenntnisse der Volllinsencharakterisierung, insbesondere den starken Einfluss der Messbedingungen auf die ermittelten Parameter. Zum anderen wurde ein neues Kalibrierungsverfahren entwickelt, welches die Beschreibung der Linsentransmission ohne vorherige Linsencharakterisierung ermöglicht. Das Verfahren wurde an zertifizierten Referenzmaterialien getestet.

An verschiedenen Anwendungen aus dem Bereich der Archäometrie werden schließlich Quantifizierungsergebnisse präsentiert, so z. B. die Analyseergebnisse antiker römische Kupfermünzen, die im Rahmen eines Methodenvergleiches auch mit PIXE und Synchrotron-RFA untersucht wurden sowie Untersuchungsergebnisse historischer Pergamente und Schreibmaterialien.

Abstract

X-ray fluorescence analysis (XRF) is a standard method for non-destructive investigations. Due to the development of polycapillary optics and SDD-detectors requiring no cooling with liquid nitrogen, XRF becomes a suitable method for a large number of applications, e. g. for the analysis of objects in arts and archaeology. Spectrometers developed for those purposes allow investigations outside of laboratories und provide excitation areas with diameters of 10-70 μm.

In most applications, quantification of XRF data is realized by the usage of standard reference materials. Due to absorption processes in the samples the accuracy of the results depends strongly on the similarity of the sample and the reference standard. In cases where no suitable references are available, quantification can be done based on the „fundamental parameter (fp) method". This quantification procedure is based on a set of equations describing the fluorescence production and detection mathematical. The cross sections for the interaction of x-rays with matter can be taken from different databases. During an iteration process the element concentrations can be determined.

Quantitative XRF based on fundamental parameters requires an accurate knowledge of the excitation spectrum. In case of a conventional setup this spectrum is given by the X-ray tube spectrum and can be calculated. The use of polycapillary optics in micro-XRF spectrometers changes the spectral distribution of the excitation radiation. For this reason it is necessary to access the transmission function of the used optic. The aim of this work is to find a procedure to describe this function for routine quantification based on fundamental parameters. Most of the measurements have been carried out using a commercial spectrometer developeded for applications in arts and archaeology.

On the one hand the parameters of the lens, used in the spectrometer, have been investigated by different experimental characterization measurements. Especially the influence of measurement artifacts on the determined parameters was studied intensively. In addition polycapillary halflenses were investigated using scanning electron microscopy and synchrotron radiation.

On the other hand a new calibration procedure has been developed allowing the user to determine the lens-transmission without changing the experimental setup. The quality of the determined excitation spectrum was verified by a conventional calibration with different standards and by comparing calculated concentration of measured standards with certified values.

Finally different examples for applications in archeometry are presented. For example the quantification results of measurements on ancient roman copper coins can be compared with results from PIXE- and synchrotron-XRF-measurements. Further the results of the investigation of ancient parchment and writing materials are shown.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **15**

2. Die fundamentalen Parameter **23**
2.1. Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Materie . . . 24
2.2. Röntgenröhre 26
2.3. Polykapillaroptiken 30
2.4. Sherman-Gleichung 35
2.5. Detektoren 41

3. Experimentelle Linsencharakterisierung **49**
3.1. Volllinsencharakterisierung 49
3.1.1. Lochblenden-Messungen 54
3.1.2. Streumessungen 72
3.2. Halblinsencharakterisierung 76
3.2.1. Charakterisierung in Fokussierungsrichtung 79
3.2.2. Charakterisierung in Parallelisierungsrichtung 89
3.2.3. Vergleich der beiden Durchstrahlungsrichtungen . . . 102

4. Bestimmung des Anregungsspektrums **107**
4.1. Transmission aus Linsencharakterisierung 113
4.2. Erweiterte Kalibrierung für die Transmissionsbestimmung . . 121

5. Quantitative Mikro-RFA an unterschiedlichen Proben aus dem Kunst- und Kulturgutbereich **133**
5.1. Metalllegierungen: Dicke Proben ohne dunkle Matrix 134
5.2. Gläser: Dicke Proben mit „dunkler Matrix" 143
5.3. Pergamente und Papiere: Mitteldicke Proben mit dunkler Matrix 156

5.4. Glasmalerei und Schreibmaterialien: Schichtsysteme 163
5.4.1. Schwarzlotmalerei 164
5.4.2. Eisengallustinten 170

6. Zusammenfassung **183**

A. Spektrometer **187**

B. Referenzmaterialien **189**

C. Publikationsverzeichnis **195**

Symbolverzeichnis **199**

Literaturverzeichnis **201**

Danksagungen **211**

1. Einleitung

Im Jahr 1896 beobachtete Conrad Röntgen bei einer Untersuchung der Kathodeneigenschaften einer Gasentladungsröhre in seinem Würzburger Labor, dass ein zufällig in der Nähe aufgestellter Fluoreszenzschirm bei Betrieb der Röhre leicht lumineszierte. Röntgen vermutete, dass er „eine neue Art von Strahlen" entdeckt habe, die in der Röhre produziert werden [Rön98]. Er sollte damit Recht behalten, womit er sich den ersten Platz in der chronologischen Liste der Physik-Nobelpreisträger und einen festen Platz im deutschen Sprachschatz sicherte, denn die neue Strahlung wurde in seiner Muttersprache nach ihm benannt. Im Englischen wie auch in den meisten romanischen Sprachen wird dagegen der von Röntgen vorgeschlagene Begriff „X-Strahlen" verwendet. (engl.: x-rays, franz.: rayon X, span.: rayos X, ital.: raggi X).

Einige Jahre später wurden die Eigenschaften der Röntgenstrahlung durch Barkla intensiv analysiert. Unter anderem entdeckte er, dass die erzeugte Strahlung aus einem kontinuierlichen Untergrund und einigen charakteristischen, energetisch scharfen Linien besteht. Moseley entdeckte 1913 einen Zusammenhang zwischen den charakteristischen Linien und dem Element des Targetmaterials. Diese Entdeckung war ein Baustein für Niels Bohr bei der Entwicklung seines Atommodells. Die genauere Klassifizierung der charakteristischen Linien bezüglich der Elemente und ihrer Energie wurde in den folgenden Jahren durch Siegbahn vorgenommen, dessen Nomenklatur bis heute gebräuchlich ist, wenn sie auch offiziell durch den IUPAC-Standard ersetzt wurde [JMRS91].

Durch die Arbeiten von Moseley und Siegbahn eröffnete sich die Möglichkeit, die neue Form von Strahlung als Analyseindikator für Elemente zu benutzen. Die detektierten Linien, die aus dem Targetmaterial emittiert werden, repräsentieren die Elemente, aus welchen dieses zusammengesetzt ist. Allerdings bemerkte man in den 20er Jahren, dass der Wärmeeintrag durch die hochenergetischen Elektronen zu Abdampfungsprozessen an der Probenoberfläche führt, was unter Umständen zu Konzentrationsschwankungen im Laufe der Messung führen kann. Als zerstörungsfreie Methode erwies sich dagegen die Anregung einer Probe durch Röntgenstrahlung selbst. Die-

se Analyseform nennt man Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Es vergingen jedoch noch mehr als 20 Jahre, bis 1948 das erste Laborspektrometer für RFA gebaut wurde [FB48].

Röntgenstrahlung bildet einen Teil des elektromagnetischen Strahlungsspektrums. Sie deckt den Energiebereich von ca. 100 eV bis ca. 250 keV ab. Unterhalb dieses Intervalls beginnt der UV-Bereich; elektromagnetische Strahlen mit höheren Energie werden γ-Strahlen genannt. Während mit der niederenergetischen Mikrowellenstrahlung und Infrarotsrahlung oder mit sichtbaren Laserlicht (Ramanspektroskopie) und der UV/VIS-Spektroskopie Rotations- und Schwingungsanregungen von Molekülen oder Anregungen der Valenzelektronen untersucht werden, besitzen Röntgenphotonen genügend Energie, um mit den stärker gebundenen Elektronen der inneren Schalen zu wechselwirken. Da die Energieniveaus dieser Schalen kaum durch den chemischen Bindungszustand beeinflusst werden, ist die Röntgenfluoreszenzanalyse ein ideales Verfahren für die Elementanalytik, während die anderen genannten Anregungsformen vor allem in der Analyse chemischer Verbindungen genutzt werden.

Bei der RFA wird die anregende Röntgenstrahlung genutzt, um durch Photoionisation Elektronen innerer Schalen aus dem Atomverbund zu lösen. Die anregende Strahlung braucht dafür mindestens die sogenannte Absorptionskantenenergie, die der Bindungsenergie des jeweiligen Elektrons entspricht. Das zurückbleibende Ion befindet sich in einem angeregten Zustand, der durch einen Relaxationsprozess wieder verlassen wird, bei dem das entstandene Elektronenloch durch ein weniger stark gebundenes Elektron einer anderen Schale gefüllt wird. Die dabei frei werdende Energie kann unter Aussendung eines Röntgenquants abgegeben werden, dessen Energie der Bindungsenergiedifferenz der beiden beteiligten Schalen entspricht und somit ein charakteristischer Parameter für die gegebene Elektronenkonfiguration und damit des betrachteten Elements ist. Diese von der Probe ausgesandte Strahlung wird als Fluoreszenz bezeichnet. Ziel in der RFA ist es, diese Fluoreszenz bezüglich ihrer Energie zu unterscheiden und so bestimmten Fluoreszenzlinien, die sich jeweils einem Element zuschreiben lassen, Zählraten zuzuordnen.

Man unterscheidet zwei spektroskopische RFA-Verfahren. Bei der wellenlängendispersiven RFA fällt die erzeugte Strahlung auf einen Beugungskristall, der als Monochromator dient. Im dahinter folgenden Detektor wird zu einem bestimmten Zeitpunkt immer nur eine bestimmte am Monochromator eingestellte Energie registriert. Die eingestellte Energie wird im Laufe der Messung durch den zu untersuchenden Bereich gefahren, so dass ein

Fluoreszenzspektrum entsteht. Dieses Verfahren bietet eine hohe Energieauflösung (einige eV bei 5,9 keV), ist allerdings sehr aufwändig und teuer in der Herstellung der Spektrometer und äußerst ineffizient, da ein Großteil der Anregungsleistung während der Aufnahme eines Spektrums ungenutzt bleibt.

Demgegenüber steht die energiedispersive RFA, mit der sich auch diese Arbeit beschäftigt. Die gesamte erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird in einem energiedispersiven Detektor registriert, der in einem Multi-Channel-Analyzer ein Fluoreszenzenergiespektrum erzeugt. Die Energieauflösung liegt bei solchen Systemen zwar nur noch bei ca. 130 eV bei 5,9 keV. Diese Auflösung ist jedoch für viele analytische Fragestellungen völlig ausreichend. Wegen der kompakteren und preiswerteren Bauweise, den schnelleren Messzeiten und der höheren Effizienz ist die energiedispersive RFA weiter verbreitet.

Durch die Identifikation der Linien und die Zuordnung zu den jeweiligen Elementen erfolgt die qualitative Analyse der Probe. In der quantitativen RFA wird aus den Intensitäten der Linien auf die Konzentrationen der Bestandteile rückgeschlossen. Der erste Schritt ist die Spektrenevaluation, bei der zuerst die im Spektrum auftauchenden Linien identifiziert werden. Aufgrund der natürlichen und der apparaturbedingten Linienverbreiterung erscheinen die Fluoreszenzlinien im Detektorsignal als verbreiterte Peaks. Zusätzlich erscheint ein über alle Kanäle verbreiteter Untergrund, der vor allem durch in den Detektor gestreute Bremsstrahlung der Anregungsquelle, aber auch durch Detektorartefakte (s. Abschnitt 2.5) entsteht. Die Fläche unter den Peaks abzüglich des Untergrundes kann der gemessenen Fluoreszenzintensität der entsprechenden Linie zugeordnet werden und wird als Nettopeakfläche bezeichnet.

Die Bestimmung des Untergrundes erfolgt in der Regel über das mathematische „peak stripping"-Verfahren, bei dem in einem iterativen Prozess die Zählraten benachbarter Kanäle verglichen und bei Erfüllung bestimmter Kriterien durch Mittelwerte ersetzt werden ([Esp02] S.261 f.). Für die Bestimmung der Peakfläche wird ein „least-square"-Fitverfahren mit einer Normalverteilungsfunktion genutzt ([Esp02] S.268 ff.). Damit ist eine Entfaltung sich überlagernder Peaks möglich.

Ziel der Quantifizierung ist eine Umrechnung der ermittelten Nettopeakflächen in Konzentrationen. Ohne Berücksichtigung von Absorptions- und Sekundärprozessen ist von einem linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration c_i des Elements i und der relativen Zählrate R_i auszugehen, die das Verhältnis zwischen der Zählrate in der unbekannten Probe zur Zählrate

an einem Einelementstandard des Elements i darstellt.

$$R_i = K_i c_i \tag{1.1}$$

Alle am Prozess der Fluoreszenzerzeugung beteiligten Parameter werden hier in der Konstante K_i zusammengefasst. Tatsächlich führt die Absorption durch andere Elemente in der Probenmatrix und die Anregung durch Fluoreszenzstrahlung wiederum anderer Elemente zu nichtlinearen Faktoren. Neben der Bestimmung des Proportionalitätsfaktors geht es bei der Quantifizierung vor allem darum, diese nicht-linearen Einflüsse mathematisch zu beschreiben. Dabei existieren drei unterschiedliche Konzepte [Kan03], deren Prinzipien im Folgenden kurz skizziert werden: die Verwendung von Einflusskoeffizienten, Monte-Carlo-Simulationen und fundamentalparameterbasierte Quantifizierung.

Die weiteste Verbreitung hat die Verwendung von empirischen Einflusskoeffizienten oder auch α-Koeffizienten, die aus der Einmessung von Referenzmaterialien gewonnen werden. Grundkonzept der α-Koeffizienten-Methode ist die Beschreibung der Abweichung vom linearen Zusammenhang durch eine Funktion $M_i(\alpha_{i,1}, ..., \alpha_{i,j}, ..., \alpha_{n,n}, c_1, c_{i-1}, ..., ci+1, ...c_n)$. Dabei bezeichnen die Indizes i und j die n Elemente in der Probe. Der Koeffizient $\alpha_{i,j}$ beschreibt dabei den Einfluss des Elements j auf die Zählrate des Elements i. Die α-Koeffizienten müssen aus Messungen an den Referenzproben gewonnen werden. Für dieses Konzept existieren verschiedene Algorithmen ([BKL$^+$06] S.327 ff.). Beispielsweise können die Koeffizienten durch die Messung von verschiedenen i,j-Zweielementstandards bestimmt werden. Dabei werden allerdings Effekte zweiter Ordnung vernachlässigt, da ein drittes Element über verschiedene Effekte den Einfluss von j auf i verändern kann. Die Routine liefert somit die besten Ergebnisse, wenn die verwendeten Referenzproben der unbekannten Probe sehr ähnlich sind.

Unter dieser Voraussetzung liefert die α-Koeffizienten-Methode sehr gute Analyseergebnisse, deren Genauigkeit im Wesentlichen durch die Referenzangaben der Standardmaterialien und die Bestimmung der Messergebnisse begrenzt ist. In der Prozesskontrolle z. B. bei Metalllegierungen wird diese Analyseform als Standardverfahren eingesetzt. Bei Proben mit weitgehend unbekannter Zusammensetzung stößt diese Form der Quantifizierung allerdings an ihre Grenzen [CB68]. Liegen keine geeigneten Referenzmaterialien vor, entweder weil keine verfügbar sind oder weil nicht genügend Informationen über die grobe Zusammensetzung bekannt sind, sind andere Quantifizierungsalgorithmen erforderlich. Für dünne und mitteldicke Proben, bei denen die Massenbelegungen der untersuchten Elemente relevant sind (s.

Abschnitt 2.4), wurden erst in jüngster Zeit Algorithmen mit Einflusskoeffizienten entwickelt [Sit05]. Auch hier versprechen alternative Methoden mehr Erfolg.

Zum einen werden Monte-Carlo-Simulationen für die referenzprobenfreie Quantifizierung eingesetzt. Dabei wird versucht, eine statistische Beschreibung der Wechselwirkungen von anregenden und sekundär erzeugten Photonen zu erhalten, um diese mit den Messwerten zu vergleichen. Diese sehr detaillierte und individuelle Simulation der physikalischen Vorgänge ermöglicht eine quantitative Analyse auch bei komplizierten mehrschichtigen oder inhomogenen Proben. Weiterhin können komplexe indirekte Anregungskanäle in die Beschreibung einbezogen werden. Allerdings erfordert diese Form der Quantifizierung sehr hohe Rechenzeiten, da wie im realen Fall auch in der virtuellen Simulation eine ausreichende Zählstatistik von in den Detektor emittierten Photonen notwendig ist, um aussagekräftige Zählraten für die verschiedenen Linien zu erhalten. Weiterhin ist der Algorithmus der jeweiligen Probenform anzupassen.

Für eine routinemäßige Analyse verschiedener Probenformen wird daher eher die Fundamentalparametermethode benutzt. Auch in diesem Fall werden die physikalischen Prozesse, die zur Entstehung der Fluoreszenz führen, mathematisch nachvollzogen. Dabei stützt man sich auf einen Satz analytischer Gleichungen, ohne die individuellen Wechselwirkungsprozesse einzelner Photonen zu betrachten. Auf diese Weise können mit deutlich kürzeren Rechenzeiten und in allgemein gültigeren Algorithmen die Fluoreszenzintensitäten berechnet werden, die in einer Probe einer bestimmten Zusammensetzung erzeugt werden. In einem Iterationsverfahren können die Konzentrationen der Berechnung so angepasst werden, dass die Messergebnisse der unbekannten Probe reproduziert werden. Das Verfahren gestattet die Analyse homogener Proben unterschiedlicher Dicke sowie mehrschichtiger Probensysteme.

Die Gleichungen für die Fundamentalparametermethode wurden bereits in den 50er Jahren entwickelt [She55] und in den 60er Jahren erweitert [SF66]. Das Modell erfordert neben den fundamentalen Wechselwirkungsparametern auch eine exakte Kenntnis der Spektrometerparameter. Von besonderer Bedeutung ist dabei die spektrale Verteilung der Anregungsstrahlung. Das Spektrum einer Röntgenröhre konnte 1968 erstmals empirisch so gut beschrieben werden, dass eine Quantifizierung auf Basis der fundamentalen Parameter möglich war [GB68] [CB68]. Verschiedene kommerzielle und freie Softwarepakete sind inzwischen entwickelt worden, die eine Quantifizierung auf Basis fundamentaler Parameter anbieten (z. B. [Hv90] [BTK00]).

Mit der Entwicklung von Polykapillaroptiken [KK90] und Siliziumdriftkammerdetektoren (SDD) eröffneten sich für die Röntgenfluoreszenzanalyse neue Anwendungsfelder. Spektrometer, die mit diesen Komponeneten ausgestattet sind, ermöglichen die Analyse von Strukturen mit der Größe von einigen 10 µm auch außerhalb von Laboren, da die SDDs keine Kühlung mit flüssigen Stickstoff benötigen. Damit ist die RFA, bzw. bei Verwendung einer Fokussierungsoptik die Mikro-RFA, eine interessante Untersuchungsmethode im Bereich der Archäometrie ([HRS06]). Hier sind oft kleine Strukturen an sehr fragilen Objekten von Interesse, die zum einen selbstverständlich zerstörungsfrei, zum anderen sogar oftmals nach Möglichkeit an ihrem Lagerungsort in Archiven oder Museen zu analysieren sind. Diese Anforderungen werden mit dem oben skizzierten Aufbau erfüllt. Die historischen Proben stellen ein Beispiel für die Notwendigkeit einer referenzprobenfreien Quantifizierung dar, da in vielen Fällen keine geeigneten Standards verfügbar sind.

Es bietet sich an, für diese Analysen eine fundamentalparameterbasierte Quantifizierung anzuwenden. Gegenüber dem Ansatz für die konventionelle RFA gibt es jedoch zwei Veränderungen beim Einsatz von Röntgenoptiken wie Polykapillarlinsen: 1. Der Ansatz einer parallelen Anregungsstrahlung ist nicht mehr gegeben. 2. Die Transmissionseigenschaften der verwendeten Optik verändern die spektrale Verteilung der Anregungsstrahlung.

Bezüglich der veränderten Anregungsstrahlgeometrie sind bereits Untersuchungen durchgeführt worden, in denen nachgewiesen wurde, dass beim Einsatz von Polykapillaroptiken die Auswirkungen auf die berechneten Konzentrationen so gering sind, dass dieser Punkt vernachlässigt werden kann [MK03]. Die Veränderung des Anregungsspektrums ist dagegen noch nicht gelöst worden. In dieser Arbeit wird ein Lösungsansatz erarbeitet (Abschnitt 4.2). Zuvor wird in Kapitel 2 in die Grundlagen der Fundamentalparameter Methode eingeführt.

Die Messungen und Charakterisierungen erfolgten überwiegend an dem kommerziellen Spektrometer MikroTAX, bzw. ArtTAX der Firma Bruker AXS Microanalysis [BRB+01]. Die technischen Daten sind im Anhang A aufgeführt. Die Polykapillarvolllinse des Spektrometers wurde im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert (s. Abschnitt 3.1 und Abschnitt 4.1). Als Exkurs wird in Abschnitt 3.2 die Charakterisierung von Polykapillarhalblinsen besprochen. Dabei werden auch die Parameter bei Verwendung in Sammelrichtung untersucht. Die fokale Akzeptanzempfindlichkeit von Polykapillaroptiken, die dabei deutlich wird, dient als Hinweis darauf, dass die Transmissionseigenschaften auch bei Volllinsen stark von der jeweiligen Jus-

tierung abhängen. Diese Erkenntnis führt letztlich zur Idee des Ansatzes der erweiterten Kalibrierung, bei der die Transmission als Teil der Kalibrierungsparameter aufgefasst wird und so entsprechend der jeweiligen Linsenjustierung bestimmt werden kann (Abschnitt 4.2). Die auf diese Weise gewonnene Transmissionsfunktion wird in Kapitel 5 benutzt, um fundamentalparametergestützte Quantifizierung an verschieden Probenformen zu evaluieren.

Die Untersuchungen sind in die Forschungsarbeit von zwei Arbeitsgruppen eingebunden. Die in der 4. Abteilung der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung angesiedelte Arbeitsgruppe „Kunst- und Kulturgutanalyse" beschäftigt sich seit Jahren mit der zerstörungsfreien Untersuchung archäometrischer Proben [HRS06]. Neben der mobilen Mikro-RFA kommen dabei Vis-Spektroskopie, Synchrotron basierte Infrarotspektroskopie, Synchrotron-RFA sowie XANES-Messungen zur Anwendung. Daneben beschäftigt sich die Arbeitsgruppe mit Emissionsmessungen an Vitrinen und Vitrinenbaumaterialien zur Bestimmung von Umwelteinflüssen auf Kunst- und Kulturgut sowie der Entwicklung von Restaurierungs- und Konservierungskonzepten insbesondere im Bereich historischer Manuskripte. Schließlich wird das interdisziplinäre Netzwerk N.i.K.e. („Netzwerk zur interdisziplinären Kulturguterhaltung") von der Arbeitsgruppe koordiniert.

Im Bereich der zerstörungsfreien Analyse historischer Objekte liegt ein Schwerpunkt auf der Untersuchung von historischen Manuskripten mittels mikro-RFA. Diese Arbeit soll einen Beitrag zur Verbesserung der Quantifizierungsroutinen bei der Datenauswertung dieser, aber auch anderer archäometrischer Proben liefern (s. Kapitel 5).

Der methodische Teil in Forschungsarbeiten der Arbeitsgruppe „Analytische Röntgenphysik" am Institut für Optik und Atomare Physik der Technischen Universität Berlin eingebunden. Ein Schwerpunkt ist hier die Untersuchung von Röntgenoptiken für den analytischen Einsatz. Neben der quantitativen Mikro-RFA ist hier insbesondere die 3D-Mikro-RFA zu nennen, die in der Gruppe entwickelt wurde und eine zerstörungsfreie tiefensensitive Analyse von Proben ermöglicht [KMR03]. Auch ein Einsatz von Polykapillaroptiken für Tiefenauflösung in der PIXE-Analyse sowie in der XANES-Spektroskopie wird in der Arbeitsgruppe entwickelt.

Die gemeinsame Forschung beider Gruppen an einer fundamentalparameterbasierten Mikro-RFA Quantifizierung im Rahmen dieser Arbeit steht in einer Reihe vieler gemeinsamer Projekte. So wurde gemeinsam ein Modell für eine semi-quantitative Analyse historischer Eisengallustinten entwickelt [HMKB04] [MHK04] oder das Migrationsverhalten von anorganischen Bestandteilen dieses wichtigen Schreibmaterials des Mittelalters und der frühen

Neuzeit im Rahmen eines Restaurierungsvorgangs untersucht[KHW+04]. Schließlich gibt es einige Arbeiten zur Untersuchung historischer Objekte mittels 3D-mikro-RFA (z. B. [KMM+08]).

2. Die fundamentalen Parameter

Um referenzprobenfreie RFA zu betreiben, bedient man sich der sogenannten Fundamentalparametermethode. Die Entstehung der Röntgenfluoreszenz wird dabei unter Verwendung fundamentaler Parameter beschrieben, so dass aus den gemessenen Intensitäten auf die Zusammensetzung der Probe Rückschlüsse gezogen werden können.

Im engeren Sinne versteht man unter den fundamentalen Parametern atomare Daten wie die verschiedenen Wechselwirkungsquerschnitte oder die Übergangswahrscheinlichkeit für bestimmte Linien. Diese Daten sind tabelliert zu finden und werden für die Lösung der Sherman-Gleichungen (Abschnitt 2.4) benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Datenbank von Elam verwendet [ERS02]. Dabei handelt es sich um eine kritische Zusammenstellung älterer, teilweise zuvor noch nicht digitalisierter Datenbanken. Auch in dieser neuesten Zusammenstellung sind bereits Fehler entdeckt worden. So fehlen beispielsweise verschiedene Linien der L-Kanten.

Zur Lösung der Sherman-Gleichung ist weiterhin eine genaue Kenntnis des Spektrometers notwendig. Dazu gehört die Geometrie, das Anregungsspektrum und die Detektoreffizienz. Diese Daten können im weiteren Sinne auch als Fundamentalparameter bezeichnet werden. In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Gruppen dieser Parameter eingeführt. Nach einigen grundsätzlichen Betrachtungen zur Wechselwirkung zwischen Materie und Röntgenstrahlung, die Voraussetzung für die einzelnen Komponenten sind, werden die Einflüsse, die zur Detektion von Fluoreszenzstrahlung beitragen, von der Quelle bis zur Detektion besprochen. Im Zentrum stehen dabei die Sherman-Gleichungen, welche die eigentliche Produktion der Fluoreszenz in der Probe beschreiben. Vorher muss die Anregungsstrahlung jedoch produziert werden. Dies geschieht im Fall des betrachteten Spektrometers in einer Röntgenröhre. Daher wird zunächst die spektrale Verteilung von Röhrenstrahlung besprochen. Dieses Röhrenspektrum wird anschließend in einer Polykapillaroptik gebündelt, wobei sich die spektrale Verteilung verändert. Die Funktionsweise dieser Optiken wird im Abschnitt 2.3 behandelt.

Schließlich gehören auch die Eigenschaften des Detektors zu den Fundamentalparametern.

2.1. Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Materie

Röntgenstrahlung ist dafür bekannt, dass sie in weit höherem Maße in Festkörper eindringen kann als beispielsweise sichtbares Licht. Dennoch kommt es dabei auch zu Wechselwirkungsprozessen, die zu einer Schwächung der Intensität der auf den Körper treffenden Primärintensität führt. Im Energiebereich der Röntgenstrahlung dominieren drei physikalische Prozesse: Photoabsorption, kohärente und inkohärente Streuung.

Bei der Photoabsorption geht die gesamte Energie des Röntgenquants auf das Atom über. Sie wird für die Anregung eines Elektrons des Atoms genutzt, das bei ausreichender Energie des eingestrahlten Quants aus dem Atomverbund gelöst wird und am Ende des Prozesses als freies Elektron mit einer bestimmten kinetischen Energie vorliegt. Dagegen wird das mit dem Röntgenphoton wechselwirkende Atom bei der kohärenten Streuung - auch Rayleighstreuung genannt - weder ionisiert noch sonst angeregt. Dementsprechend bleibt die Energie des Photons bei diesem Prozess unverändert, lediglich der Impuls und damit verbunden die Richtung des Photons ändern sich. Dagegen findet bei der inkohärenten Comptonstreuung ein Impuls- und Energieübertrag vom Photon auf ein Elektron des Atoms statt. Das gestreute Photon hat eine geringere Energie $h\nu$ als das einfallende Photon ($h\nu_0$). Der Energieverlust ist vom Streuwinkel abhängig:

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + (h\nu_0)/(m_0c^2)(1 - \cos\theta)} \tag{2.1}$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h, der Elektronenruhemasse m_0 und der Lichtgeschwindigkeit c.

Während Photoabsorption und inkohärente Streuung wegen des mit diesen Effekten verbundenen Energietransfers von den Photonen auf die Atome der Materie als Absorptionsprozesse bezeichnet werden, gilt dies für die kohärente Streuung nicht, da die Photonenenergie durch diesen Vorgang nicht verändert wird. Da aber alle drei Effekte zu einer Schwächung des Primärstrahls führen, werden sie im sogenannten Schwächungskoeffizienten zusammengefasst.

Die Wahrscheinlichkeit, dass es zwischen einem Photon und einem Atom zu einem dieser Prozesse kommt, wird durch die atomaren Wechselwirkungsquerschnitte beschrieben. Bei der Definition geht man von einem Atom mit einer virtuellen Wechselwirkungsfläche aus, das sich in einem Photonenstrahl mit einer Fläche von 1 cm^2 befindet. Diese virtuelle Fläche wird als atomarer Wechselwirkungsquerschnitt bezeichnet. Eine große virtuelle Fläche bedeutet eine hohe Wahrscheinlichkeit für den betrachteten Prozess. Die atomaren Wechselwirkungsquerschnitte werden für die Photoabsorption mit τ_{Atom} und für die beiden Streuprozesse mit $\sigma_{Atom,koh}$ und $\sigma_{Atom,ink}$ bezeichnet und haben die Einheit $10^{-24}\mathrm{cm}^2$=barns/Atom. Der atomare Schwächungskoeffizient μ_{Atom} ist als Summe dieser drei Wechselwirkungsquerschnitte definiert:

$$\mu_{\mathrm{Atom}} = \tau_{\mathrm{Atom}} + \sigma_{\mathrm{Atom,koh}} + \sigma_{\mathrm{Atom,ink}} \tag{2.2}$$

Alle drei Wechselwirkungsquerschnitte und somit auch der atomare Schwächungskoeffizient sind von der Ordnungszahl des betrachteten Atoms sowie von der Energie der einfallenden Photonen abhängig. Im Energiebereich der Röntgenstrahlung dominiert die Photoabsorption. Mit steigender Ordnungszahl sinkt der Wechselwirkungsquerschnitt der inkohärenten Comptonstreuung während jener der kohärenten Rayleighstreuung steigt.

Im Fall vieler Atome wird die Wahrscheinlichkeit $1 - p_n$ betrachtet, dass ein Photon beim Durchdringen von n Atomen nicht wechselwirkt. Bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit für einen atomaren Prozess mit p_{Atom}, ergibt sich $1 - p_n = (1 - p_{Atom})^n$. Mit der für große n und kleine p_{Atom} gültigen Näherung $(1 - p_{Atom})^n \approx e^{-np_{Atom}}$ ergibt sich für das Verhältnis zwischen der Anzahl N von Photonen hinter dem Körper zur Anzahl N_0 von Primärphotonen:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - p_n = e^{-np_{Atom}} \tag{2.3}$$

Um dieses Verhältnis nun über den atomaren Schwächungskoeffizienten auszudrücken, wird p_{Atom} durch μ_{Atom} und n durch die Anzahl der Atome $\hat{n}$ pro cm^2 in Durchstrahlungsrichtung ersetzt.

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\hat{n}\mu_{Atom}} \tag{2.4}$$

In der Praxis ist $\hat{n}$ keine gut zugängliche Größe. Man verwendet stattdessen die Massenbelegung $Q = \rho d$, mit der Stoffdichte ρ und der Dicke in Durchstrahlungsrichtung d. Mit der Avogadrozahl N_{Av} und der Massenzahl

A erhält man so:

$$\begin{aligned}\frac{N}{N_0} &= \exp\{-Q\frac{N_{Av}}{A}\mu_{Atom}\} \\ &= e^{-Q\mu}\end{aligned} \tag{2.5}$$

Der damit eingeführte Massenschwächungskoeffizient $\mu = (N_{Av}/A) \cdot \mu_{Atom}$ hat die Einheit cm^2/g. Analog können die einzelnen Wechselwirkungsquerschnitte τ, σ_{koh} und σ_{ink} aus Gleichung 2.2 in cm^2/g definiert werden.

Wie oben erwähnt, sind die atomaren Wechselwirkungsquerschnitte von der Ordnungszahl der beteiligten Atome abhängig. Um den Schwächungskoeffizienten für Verbindungen oder Stoffgemische zu bestimmen, muss die gewichtete Summe aller beteiligten Elemente gebildet werden. Während für den totalen atomaren Massenschwächungskoeffizienten die jeweiligen Anteile $c_{i,atom}$ von Atomen des Elementes i an der Gesamtmenge von Atomen als Wichtungsfaktoren dienen

$$\mu_{Atom} = \sum_i c_{i,atom}\mu_{i,Atom} \tag{2.6}$$

sind es beim totalen Massenschwächungskoeffizienten die jeweiligen Massenteile $c_i = \rho_i/\rho$, mit der Dichte ρ_i der Atome des Elements i und der Gesamtdichte ρ:

$$\mu = \sum_i c_i\mu_i \tag{2.7}$$

Auf dieselbe Weise können auch die einzelnen Wechselwirkungsquerschnitte einer Mischung aus mehreren Elementen berechnet werden. Für die Massenteile c_Z in einer Probe gilt:

$$\sum_i c_i = 1 \tag{2.8}$$

2.2. Röntgenröhre

Röntgenröhren stellen noch immer die am weitesten verbreitete Form von Röntgenquellen dar. Trotz zahlreicher technischer Entwicklungen ist das Grundprinzip der Strahlenerzeugung unverändert geblieben. In der Kathode, die meistens aus einem Wolframdraht besteht, werden durch den Filamentstrom mit Glühemission freie Elektronen erzeugt. Durch ein negatives Potential an der Kathode wird ein Hochspannungsfeld erzeugt, in dem diese

Elektronen durch die evakuierte Röhre auf das geerdete Target, die Anode, beschleunigt werden. Bei der Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen mit dem Targetmaterial wird Röntgenstrahlung erzeugt. Durch ein Fenster in der Röhre kann der in diesen Raumwinkel emittierte Teil austreten.

Beim Auftreffen im Target verlieren die Elektronen ihre kinetische Energie. Bei den Wechselwirkungsprozessen dominiert die Streuung und bei den Streuprozessen wiederum die kohärente Streuung ohne Energieverlust. Nur bei der inkohärenten Streuung wird die kinetische Energie reduziert, die Elektronen werden also abgebremst. Aus den Maxwell-Gleichungen der klassischen Elektrodynamik folgt, dass beschleunigte Ladungsträger elektromagnetische Strahlung aussenden. Da es sich bei dem Abbremsvorgang um eine negative Beschleunigung handelt, ist dies hier gegeben. Die auf diese Weise erzeugte Röntgenstrahlung wird auch im Englischen mit dem deutschen Wort „Bremsstrahlung" bezeichnet. Der Energieverlust des Elektrons entspricht der Energie des ausgesendeten Photons und ist vom Streuwinkel abhängig. Da alle Winkel möglich sind, stellt die Bremsstrahlung ein kontinuierliches Spektrum dar, dessen hochenergetische Grenze E_0 die Gesamtenergie eines auf das Target treffenden Elektrons ist, da maximal dieser Betrag bei Gesamtverlust der kinetischen Energie in einem Streuprozess in Form eines Photons abgegeben werden kann. Es gilt also mit der Röhrenspannung U und der Elektronenladung e:

$$E_0\ [eV] = e \cdot U \tag{2.9}$$

Die untere Grenze des Bremsstrahlungsspektrums liegt bei 0 keV.

Neben den Streuprozessen kommt es zu Ionisationen, d. h. durch die Wechselwirkung zwischen den hochenergetischen freien Elektronen und den Targetatomen werden aus letzteren Elektronen gelöst. Man spricht von Elektronenstoßanregung. Bei diesem Prozess wird die gesamte kinetische Energie des freien Elektrons auf einmal abgegeben. Sie wird in kinetische Energie des Ionisationselektrons umgewandelt, abzüglich der Bindungsenergie, die dieses im Atom hatte. Diese Ionisationselektronen können wiederum mit den Targetatomen wechselwirken. Das Targetatom bleibt als Ion zurück. Ein Großteil der Ionisationsprozesse geschieht an den Valenzelektronen, so dass die entstandenen Vakanzen nicht zu einer Aussendung elektromagnetischer Strahlung führen. Kommt es dagegen zu einer Innerschalenionisation, bleibt das Ion in einem energetisch angeregten Zustand zurück. Der sich anschließende Relaxationsprozess kann, neben dem strahlungfreien Auger-Prozess, auch zur Aussendung von Röntgenstrahlung führen. Die entstandene Vakanz

wird durch ein weniger stark gebundenes äußeres Elektron aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie entspricht in erster Näherung der Energiedifferenz der beiden beteiligten Atomorbitale und wird in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Die Energie dieser Strahlung ist also abhängig von den atomaren Daten des Targetmaterials und heißt charakteristische Strahlung. Es handelt sich um diskrete Linien, deren Energien den Fluoreszenzlinien des Targetmaterials entsprechen. Sie können jeweils nur erzeugt werden, wenn die Energie der beschleunigten Elektronen oberhalb der Absorptionskantenenergie der Vakanzschale liegt.

Für die fundamentalparameterbasierte Quantifizierung wird die spektrale Verteilung der Anregungsstrahlung benötigt. Für die kontinuierliche Bremsstrahlung wird diese durch eine differentielle Angabe über die erzeugten Photonen in einem infinitesimalen Energieintervall beschrieben, während für die charakteristischen Linien ein Ausdruck für die absolute Photonenzahl der jeweiligen Linie gesucht ist.

Die Beschreibung der Produktion von Photonen des Bremsstrahlungsuntergrundes basierend auf empirischen Daten erfolgte bereits 1922 durch Kulenkampff [Kul22] und auf theoretischer Basis durch Kramers 1923 [Kra23]. Kramers hat folgende Beziehung für die Anzahl dN von Photonen gefunden, die in einem pseudomonochromatischen infinitesimalen Energieintervall dE pro Sekunde erzeugt werden:

$$dN(E) = \Omega \cdot i \cdot const \cdot Z \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right) dE \tag{2.10}$$

wobei Ω der Raumwinkel ist, in den die erzeugte Röntgenstrahlung gestrahlt wird (er wird in der Praxis durch das Röhrenfenster bestimmt), i der Röhrenstrom und Z die Ordnungszahl des Targetmaterials. Im Laufe der Zeit haben verschiedene Autoren Modifikationen an dieser Gleichung vorgeschlagen. Ebel schlägt 1999 vor, die Ergänzung von Smith und Reed [SR81] zu übernehmen, die einen dimensionslosen Exponenten x der Klammer in Gleichung 2.10 eingeführt haben, der zu besseren Übereinstimmungen mit ihren Messergebnissen geführt hat [Ebe99].

Für eine korrekte Beschreibung der erzeugten Photonen in einem Target muss die sogenannte „Depth Distribution Function" (DDF) berücksichtigt werden, welche die Abhängigkeit der erzeugten Photonenmenge von der Eindringtiefe der Elektronen beschreibt. Diese ist experimentell nur für charakteristische Linien zu bestimmen, allerdings sind verschiedene Beschreibungen auch für die Bremsstrahlung publiziert worden. Ebel schlägt vor, die DDF-Modellierung von Love und Scott zu verwenden [LS80]. Sie gehen

von einer gleichmäßigen Verteilung der produzierten Photonen bis zu einer bestimmten Tiefe aus, die von der Ordnungszahl Z und Atommassenzahl A des Targetmaterials, sowie von der Energie der Elektronen und der Energie der betrachteten Photonen der Bremsstrahlung abhängt. Mit dieser Modellierung leitet Ebel eine Beschreibung der in einem Target produzierten Bremsstrahlung her, welche die Absorption der in einer bestimmten Tiefe produzierten Strahlung im Targetmaterial berücksichtigt [Ebe99]:

$$\begin{aligned} dN(E) =& \Omega \cdot i \cdot const \cdot Z \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right)^x \\ & \cdot \frac{1 - \exp\left\{ -\mu_T(E) \cdot 2\bar{\rho z}(E) \frac{\sin\phi}{\sin\epsilon} \right\}}{\mu_T(E) \cdot 2\bar{\rho z}(E) \frac{\sin\phi}{\sin\epsilon}} \, dE \end{aligned} \tag{2.11}$$

Dabei ist ϕ der Winkel zwischen Elektronenstrahl und Targetoberfläche, ϵ der Abnahmewinkel der Röntgenstrahlung relativ zur Targetoberfläche, μ_T der Schwächungskoeffizient der Röntgenstrahlung im Targetmaterial. $\bar{\rho z}$ ist die Eindringtiefe nach Love und Scott, die als Massenbelegung angegeben wird. Für die beiden Konstanten *const* und x vergleicht Ebel empirische Daten verschiedener Arbeiten und schlägt für *const* 1,35 10^9 $sr^{-1}mA^{-1}keV^{-1}s^{-1}$ und für x 1,109-0,00435Z+0,00175E_0 vor.

Die Emission charakteristischer Linien ist vom Überspannungsverhältnis $U_0 = E_0/E_{jk}$ abhängig, also dem Verhältnis zwischen kinetischer Energie der Elektronen und der Absorptionskantenenergie E_{jk} der betrachteten Linie. Für Werte von U_0 zwischen 3 und 4 wird die Intensität maximal ([Mar02] S.8).

Für die Intensität N_{jkl} der Linie eines Elementes j, die aus dem Übergang aus der Schale l in die Schale k mit der Vakanz entsteht, ergibt sich nach Ebel:

$$\begin{aligned} N_{jkl} =& \Omega \cdot i \cdot Const \, \frac{1}{S_{jk}} R \, \omega_{jk} \, f_{jkl} \cdot \\ & \frac{1 - \exp\left\{ -\mu_T(E_{jkl}) \cdot 2\bar{\rho z}(E_{jk}) \frac{\sin\phi}{\sin\epsilon} \right\}}{\mu_T(E_{jkl}) \cdot 2\bar{\rho z}(E_{jk}) \frac{\sin\phi}{\sin\epsilon}} \end{aligned} \tag{2.12}$$

Dabei ist $1/S_{jk}$ die „Stopping Power", R der Rückstreufaktor, ω_{jk} die Fluoreszenzausbeute der Schale k und f_{jkl} die Übergangswahrscheinlichkeit der betrachteten Linie. Der die Schwächung der erzeugten Röntgenstrahlung im Target beschreibende letzte Term ist dem aus Gleichung 2.11 für die Bremsstrahlung sehr ähnlich. Die Eindringtiefe $\bar{\rho z}$ nach Love und Scott wird in

diesem Fall für die Energie E_{jk} der Absorptionskante der Ionisationsschale berechnet und der Schwächungskoeffizient μ_{Target} für die Energie E_{jkl} der betrachteten Linie.

Die Größe $1/S_{jk}$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Ionisation der Schale k des Elementes j kommt. Es gibt in der Literatur verschiedene Beschreibungen für diese Größe. Ebel schlägt folgende vor:

$$\begin{aligned} 1/S_{jk} =& \frac{z_k b_k}{Z}(U_0 \ln U_0 + 1 - U_0) \\ & \cdot (1 + 16,05\sqrt{\frac{J}{E_{jk}}}\frac{\sqrt{U_0}\ln U_0 + 2(1-\sqrt{U_0})}{U_0 \ln U_0 + 1 - U_0}) \end{aligned} \tag{2.13}$$

mit den dimensionslosen Größen $z_k = 2$ und $b_k = 0.35$ für K-Schalen und $z_k = 8$ und $b_k = 0.25$ für L- Schalen und $J = 0,0135Z$. Der Rückstreufaktor R wird eingeführt, da die Theorie zu Gleichung 2.12 auf dem tatsächlich vom Target absorbierten Strom basiert. Um den angelegten Röhrenstrom i um den Anteil vom Target zurückgestreuter Elektronen zu korrigieren, bedient sich Ebel in seiner Beschreibung des von Myklebust hergeleiteten Rückstreufaktors [HN91] [Myk84]:

$$\begin{aligned} R =& 1 - 0,0081517Z + 3,613 \cdot 10{-}5Z^2 \\ & + 0,009583Ze^{-U_0} + 0,001141E_0 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Für die Konstante *Const* schlägt Ebel einen für Kα-, Kβ- und Lα-Linien gültigen Wert von $6{\cdot}10^{13}\ s^{-1}sr^{-1}mA^{-1}$ vor.

Die Bestimmung der numerischen Konstanten *Const*, *const* und x (Gleichungen 2.11 und 2.12), sowie die Wahl der DDF-Modellierung erfolgte über den Vergleich zahlreicher Messergebnisse von Ebel, Schlossmann und Wiederschwinger mit unterschiedlichen Targets. In dieser Arbeit werden die Röntgenspektren nach dieser Beschreibung von Ebel berechnet. Weitere Arbeiten zu diesem Thema gibt es von Pella [PFS85] und Finkelshtein [FP99] (s. a. [Sit07]).

2.3. Polykapillaroptiken

Im Gegensatz zu den Beugungsoptiken basiert das Prinzip von Polykapillaroptiken auf Reflexion der zu fokussierenden Strahlung. Dabei wird das Prinzip der Totalreflexion unter kleinen Einfallswinkeln ausgenutzt. Während es sich bei Beugungsoptiken um Abbildungsoptiken handelt, dienen

auf Totalreflexion basierende Elemente lediglich der Bündelung von Röntgenstrahlung auf kleine Spotgrößen.

Der komplexe Brechungsindex n eines Materials lässt sich ab Photonenenergien von ca. 30 eV folgendermaßen beschreiben [TS01]:

$$n = 1 - \sum_i n_i (f_{i,1} + i f_{i,2}) \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 = 1 - \delta - i\beta \tag{2.15}$$

Dabei ist $r_e = e^2/(m_e c)$ der klassische Elektronenradius, λ die Wellenlänge der eintreffenden Strahlung und $n_i = N_{Av}\rho_i/A_i$ die Anzahl der Atome des Elements i pro Volumeneinheit. $f_{i,1}$ und $f_{i,2}$ sind Real- und Imaginärteil des atomaren Streufaktors des Elements i. Sie sind energieabhängig und liegen tabelliert vor [HGD93]. Die substituierten Parameter δ und β werden als Brechungsindex-Abnahme und Absorptionsindex bezeichnet.

Der imaginäre Anteil beschreibt die Absorption der Strahlung im Material. Der Parameter β lässt sich als Funktion des Massenschwächungskoeffizienten μ beschreiben:

$$\beta = \sum_i n_i f_{i,2} \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 = \frac{\mu\rho\lambda}{4\pi} \tag{2.16}$$

Dabei ist ρ die Dichte des Reflektormaterials. Für die Reflexionseigenschaften ist der Realteil von n verantwortlich. Basierend auf den klassischen Fresnelgleichungen, mit der Näherung $f_1 \approx Z$, die für Energien oberhalb der K-Absorptionskante gültig ist, lässt sich für den zugehörigen Parameter δ schreiben:

$$\delta = \sum_i n_i f_{i,1} \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 = \frac{\psi_e r_e}{2\pi} \lambda^2 \tag{2.17}$$

mit der Elektronendichte ψ_e

$$\psi_e = \sum_i n_i N_A \cdot \rho_i \frac{Z_i}{A_i} \tag{2.18}$$

Aufgrund der kleinen Wellenlängen ist δ im Energiebereich der Röntgenstrahlung sehr klein (10^{-4}-10^{-5}). Der Realteil des Brechungsindex liegt somit knapp unter 1. Daraus erklären sich zum einen die geringen Reflexionseigenschaften im Röntgenbereich. Zum anderen folgt daraus, dass Luft mit $n \approx 1$ im Vergleich zu Festkörpern das optisch dichtere Medium ist. Totalreflexion findet also bei Röntgenstrahlung beispielsweise an der Oberfläche

von Gläsern statt. Für den Grenzwinkel der Totalreflexion θ_{crit} ergibt sich damit nach dem Snelliusschem Brechungsgesetz:

$$\cos\theta_{\text{crit}} = 1 - \delta \tag{2.19}$$

oder nach Reihenentwicklung für kleine Werte für θ_{crit}

$$\theta_{\text{crit}} = \sqrt{2\delta} \tag{2.20}$$

Die Reflektivität ist für Röntgenstrahlung, die unter kleineren Winkeln als θ_{crit} einfällt, nahezu 1, während sie für größere Winkel nahezu 0 ist. Dieser stufenartige Übergang in der Reflektivitätsfunktion ist für hohe Energien besonders stark ausgeprägt, während zu kleineren Energien hin ein kontinuierlicher Übergang beobachtet werden kann ([AB06] S.91). Eine ähnliche Entwicklung ist von kleinen zu großen Ordnungszahlen zu beobachten ([KSW02] S. 564). Für den Wert des Grenzwinkels eines bestimmten Ein-Element-Materials in Abhängigkeit von der Energie lässt sich der folgende Ausdruck entwickeln ([KSW02] S. 564):

$$\theta_{\text{crit}}[mrad] = \frac{28,8}{E[keV]}\sqrt{\rho\frac{Z}{A}} \tag{2.21}$$

Die Grenzwinkel liegen für Röntgenstrahlung im Bereich von 1-20 mrad, Totalreflexion erfolgt also nur unter streifendem Einfall, wie auch schon aus den Gleichungen 2.19 und 2.20 abzuschätzen war.

Das Prinzip von Polykapillaroptiken besteht daraus, die Strahlung durch mehrfache Totalreflexion an einer geeignet geformten Oberfläche derart abzulenken, dass die gesamte am Linseneingang gesammelte Strahlung auf einen Punkt fokussiert wird. Es handelt sich also nicht um abbildende Optiken, sondern um eine weiterentwickelte Form von Kollimatoren. Trotz des hohen Reflexionsgrades für Einfallswinkel unterhalb von θ_{crit}, kommt es bei jeder Reflexion zu kleinen Intensitätsverlusten. Durch einige vereinfachende Annahmen ist eine Abschätzung der Energieabhängigkeit dieses Verlustes möglich ([AB06] S.92 ff.).

Durch eine Totalreflexion wird der Strahl um einen Winkel der Größenordnung $2\theta_{\text{crit}}$ gegenüber der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt. Für eine Ablenkung um einen größeren Winkel Φ sind also mindestens $N = \Phi/(2\theta_{\text{crit}})$ Reflexionen notwendig. Der Reflexionsgrad R, also das Verhältnis der Intensitäten von reflektierter zu einfallender Strahlung, kann aus den Fresnelgleichungen hergeleitet werden. Für Einfallswinkel θ mit $\theta < \theta_{\text{crit}}$

lässt sich folgende Näherung finden:

$$R(\theta) \approx \exp\left\{\frac{-4\beta\theta}{(\sqrt{2\delta-\theta^2})^3}\right\} \tag{2.22}$$

Der Reflexionsgrad R_Φ für die Ablenkung um einen Winkel Φ nach ca. $N \approx \Phi/(2\theta)$ Reflexionen lässt sich also für $\theta \ll \theta_{\text{crit}}$ mit folgender Näherung beschreiben:

$$\begin{aligned} R_\Phi = R(\theta)^N &\approx \exp\{\frac{-2\beta\cdot\Phi}{(\sqrt{2\delta-\theta^2})^3}\} \\ &\approx \exp\{-\frac{\Phi}{\sqrt{2}}\cdot\beta\delta^{-3/2}\} \end{aligned} \tag{2.23}$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von der Zahl der Reflexionen und dem Reflektionswinkel und kann daher für eine Abschätzung des Reflexionsgrades verwendet werden. Aus den Gleichungen 2.16 und 2.17 ergibt sich für die Energieabhängigkeit der Parameter β und δ: $\beta \propto E^{-1}\cdot\mu(E)$ und $\delta \propto E^{-2}$. Daraus ergibt sich für den Exponenten in Gleichung 2.23:

$$\beta\delta^{-3/2} \propto E^2\cdot\mu(E) \tag{2.24}$$

Aufgrund des mit steigender Energie kleiner werdenden Massenschwächungskoeffizienten $\mu(E)$ steigt der Reflexionsgrad für einen bestimmten Ablenkungswinkel durch mehrfache Totalreflexion zunächst an. Im hochenergetischen Bereich reduziert sich der Wert wieder aufgrund der E^2-Abhängigkeit des Exponenten. Oberhalb von Absorptionskanten des Reflektormaterials kommt es zur Reduktion der Reflektivität, da der Massenschwächungskoeffizient $\mu(E)$ in diesen Energiebereichen von der nach der Absorptionskante gestiegenen Photoabsorption dominiert wird. Da diese Absorptionskanten für leichte Elemente bei niedrigen Energien liegen und in diesem Fall die Schwächung sehr gering ist, liegt im Vergleich zu schwereren Elementen im Energiebereich der Röntgenstrahlung ein höherer Reflexionsgrad vor. Bei der Wahl des Materials für eine auf Totalreflexion basierenden Optik sind also Elemente mit kleinen Ordnungszahlen zu bevorzugen.

In der Praxis wird diese Forderung durch die Tatsache erfüllt, dass Polykapillaroptiken aus Glas bestehen (Hauptkomponente: SiO_2). Für den Strahlungstransport werden dünne Hohlraumkapillaren aus Glas genutzt [KK90]. Die Röntgenstrahlung wird unter Totalreflexion an den Innenwänden reflektiert. In dieser Geometrie ist bei einer geraden Kapillare garantiert, dass in

die Optik eintreffende Strahlung, die am ersten Reflektionspunkt die Totalreflexionsbedingung erfüllt, auch an den folgenden Punkten unter demselben Winkel auf die Innenwand trifft. Auch bei gebogenen Kapillaren ist dies in den meisten Geometrien gegeben, sofern folgende Bedingung gilt:

$$\frac{R{\theta_{\mathrm{crit}}}^2}{2d_{cap}} \geq 1 \tag{2.25}$$

Dabei ist d_{cap} der Kapillardurchmesser und R der Krümmungsradius. Ist die Ungleichung nicht erfüllt, wird nur noch ein halbmondartiger Teil des Kapillarenquerschnittes mit Strahlung ausgeleuchtet, die durch Totalreflexion weitergeleitet wird ([KK90] S.309 ff. und [AB06] S.96).

Die Spotgröße Υ, die eine einzelne Kapillare am Ausgang erzeugt, ist abhängig vom Abstand F, in dem sie gemessen wird und gehorcht der folgenden Bedingung ([AB06] S.95):

$$\Upsilon \approx d_{cap} + 2\theta_{\mathrm{crit}} F \tag{2.26}$$

Um kleine Spotgrößen zu produzieren, ist es also sinnvoll, kleine Kapillardurchmesser zu wählen. Polykapillaroptiken bestehen aus einem Bündel vieler tausend Hohlraumkapillaren, deren Krümmungsradien so gewählt sind, dass im Falle von Volllinsen auf beiden Seiten alle Kapillaren idealerweise auf einen Punkt zeigen (s. Abbildung 3.1) oder im Falle von Halblinsen nur auf einer Seite, während die Kapillaren auf der anderen Seite parallel ausgerichtet sind. Im Gegensatz zu einzelnen Kapillaren ist es mit einer solchen Anordnung durch die Krümmung der Kapillaren möglich, die Strahlung nicht nur über eine längere Strecke ohne einen divergenzbedingten Intensitätsdichteverlust zu transportieren, sondern es kann zusätzlich eine gezielte Ablenkung der Strahlung erfolgen. Bei Volllinsen und bei Halblinsen in Fokussierungsrichtung wird angestrebt, dass die gesamte auf den Eingang treffende Intensität in den Fokuspunkt transportiert wird. Die Größe dieses Fokuspunktes wird, auch wenn alle Kapillaren ideal auf einen Punkt zeigen, nur noch näherungsweise durch Gleichung 2.26 beschrieben, da die unterschiedlichen Strahlwege und Reflexionszahlen für unterschiedliche Energien zu einer sehr unterschiedlichen Ausprägung von Absorptionsprozessen führen. Der Fokusabstand F ist in diesem Fall durch die Krümmung der Kapillaren gegeben, welche die Position des Fokuspunktes bestimmt. In Kapitel 3 werden verschiedene Methoden zur experimentellen Charakterisierung von Polykapillarlinsen bezüglich dieses und anderer Parameter vorgestellt.

Von entscheidender Bedeutung für diese Arbeit sind die Transmissionseigenschaften einer solchen Optik. Sie werden von drei Effekten bestimmt:

1. Absorptionsprozesse im Transportmedium. Wegen der Energieabhängigkeit des Totalreflexionswinkels sind für kleinere Energien steilere Eintrittswinkel möglich, die zu längeren Wegstrecken führen. Außerdem kann niederenergetische Strahlung nach Ungleichung 2.25 in den äußeren, stärker gekrümmten Kapillaren besser transportiert werden, was wiederum im Mittel zu einer Vergrößerung der Wegstrecken von Strahlung dieses Energiebereiches führt. Die Energieabhängigkeit der Absorption durch den Massenschwächungskoeffizienten wird durch diesen Effekt der längeren Wegstrecken verstärkt.

2. Reflektivität der Kapillarwände. Aus den Überlegungen zu den Gleichungen 2.23 und 2.24 wurde deutlich, dass die Reflektivität zu niedrigen Energien hin wegen des erhöhten Massenschwächungskoeffizienten abnimmt und nach einem Maximalwert bei höheren Energien wegen der E^2-Abhängigkeit des Exponenten ebenfalls wieder sinkt. Insgesamt ist der Reflexionsgrad auch von der erzielten Ablenkung abhängig (Φ in Gleichung 2.23), so dass er für den Transport in den äußeren Kapillaren geringer ist als für jenen in den Inneren.

3. Winkelakzeptanz am Linseneingang. Nur Strahlung, die unter Winkeln unterhalb des Totalreflexionswinkels beim ersten Reflexionspunkt auf die Kapillarwand treffen, werden transportiert. Wegen der in Gleichung 2.21 gezeigten $1/E$-Abhängigkeit sinkt die Akzeptanzfähigkeit der Optik.

Die Überlagerung dieser drei Effekte führt dazu, dass die Transmission einer Polykapillaroptik mit wachsender Photonenenergie zunächst steigt und ab einem Maximalwert, der in der Regel zwischen 8 und 11 keV liegt, wieder sinkt. Die niedrigen Werte bei kleinen Energien werden dabei durch die ersten beiden Effekte verursacht, während die Transmission im hochenergetischen Bereich vor allem von der sinkenden Akzeptanz am Linseneingang, Effekt 3, dominiert wird. Methoden zur Bestimmung der Linsentransmission in Abhängigkeit von der Photonenenergie werden in dieser Arbeit in Kapitel 4 beschrieben.

2.4. Sherman-Gleichung

In der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse nutzt man die Tatsache aus, dass die gemessene Intensität von Fluoreszenzphotonen einer bestimmten

Linie mit der Menge der in der Probe vorhandenen Atome des entsprechenden Elementes korreliert. Jacob Sherman entwickelte 1955 einen Satz analytischer Gleichungen, mit denen es möglich ist, den Zusammenhang zwischen Konzentrationen und gemessenen Photonenzahlen mathematisch zu beschreiben [She55]. Auf der Basis der beteiligten Wechselwirkungsquerschnitte wird der zur Detektion von Fluoreszenzphotonen führende Prozess nachvollzogen.

Betrachtet wird zunächst eine sehr dünne, homogene Probe, in welcher die Absorption von Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung in der Probe vernachlässigt werden kann. Besitzt die Probe eine Gesamtmassenbelegung Q, so ergibt sich für die Massenbelegung eines bestimmten Elementes Z mit dem Massenanteil c_Z die Massenbelegung

$$\begin{aligned} Q_Z =& c_Z \cdot Q \\ =& \rho_Z d \end{aligned} \tag{2.27}$$

mit der Probendicke d und der Dichte der Atome des Elements Z ρ_z. Bei monochromatischer und paralleler Anregungsstrahlung ergibt sich für die Anzahl $\bar{N}_Z = N_0 - N$ von Wechselwirkungsereignissen in der Probe an Atomen des Elementes Z nach Gleichung 2.5:

$$\bar{N}_Z = N_0(E) Q_Z \mu_Z(E) \tag{2.28}$$

mit der Anzahl N_0 von auf die Probe treffenden Anregungsphotonen der Energie E, der Anzahl von Photonen N hinter der Probe und dem Massenschwächungskoeffizienten des Elementes Z bei der Energie E. Dabei wurde die für $\alpha \ll 1$ gültige Näherung $e^{-\alpha} \approx 1 - \alpha$ verwendet. Nur der Anteil der Photoabsorptionsprozesse an der Gesamtzahl der Wechselwirkungsereignisse $\tau(E)/\mu(E)$ kann zur Aussendung von Fluoreszenzphotonen führen. Um die Anzahl von Photoabsorptionsprozessen zu bestimmen, muss also in Gleichung 2.28 $\mu(E)$ durch $\tau(E)$ ersetzt werden.

$$\bar{N}_Z = N_0(E) Q_Z \tau_Z(E) \tag{2.29}$$

Um die Anzahl von Photoionisationsprozessen an einer bestimmten Schale, beispielsweise der K-Schale, zu beschreiben, muss statt des gesamten Photoabsorptionswechselwirkungsquerschnitts $\tau = \tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \tau_{M1} \ldots$ nur der zur Schale gehörige Wechselwirkungsquerschnitt τ_K betrachtet werden. Dieser ist in der Regel nicht einzeln bekannt. Man erhält den Zugang zu dieser Größe über den so genannten Sprungfaktor S_K (bzw. S_{L1}, S_{L2},

S_{L3}, S_{M1},...). Diese Größe beschreibt das Verhältnis der Photoabsorption hinter und vor der jeweiligen Absorptionskante, also beispielsweise für die K-Absorptionskante:

$$S_K = \frac{\tau}{\tau - \tau_K} \tag{2.30}$$

Für den Photoabsorptionswechselwirkungsquerschnitt der K-Schale ergibt sich damit:

$$\tau_K = \frac{S_K - 1}{S_K}\,\tau \tag{2.31}$$

Nach einer Photoionisation einer inneren Schale bleibt das Atom in einem angeregten Zustand zurück. Im Relaxationsprozess wird das entstandene Loch durch ein schwächer gebundenes Elektron aus einer weiter außen liegenden Schale gefüllt. Das Atom wechselt in einen energetisch günstigeren Zustand und die dabei frei werdende Energie ΔE wird abgegeben. Dies kann zum einen unter Aussendung eines Auger-Elektrons geschehen, so dass dieses dann die kinetische Energie $E_{Auger} = \Delta E - E_{Bind}$ hat, wobei E_{Bind} die Bindungsenergie des Auger-Elektrons im Atom ist. Zum anderen ist auch ein strahlender Übergang möglich, bei dem ein Photon der Energie $\Delta E = h\nu$ ausgesendet wird. Die Wahrscheinlichkeit für diese Photonenabstrahlung wird als Fluoreszenzausbeute ω bezeichnet. Sie ist von der Ordnungszahl und der Absorptionsschale abhängig.

Die Energie der Fluoreszenzphotonen hängt demnach von der Schale ab, aus der die entstandene Lücke gefüllt wird. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs aus der Schale j in die Schale i wird mit $f_{i,j}$ bezeichnet. Es gilt $\sum_j f_{i,j} = 1$.

Um die Zahl $N_{Z,i,j}$ von produzierten Fluoreszenzphotonen der Linie $i-j$ des Elementes Z mathematisch zu beschreiben, muss die Anzahl von Photoionisationen entsprechend Gleichung 2.31 für die Anzahl von Photoionisationen in der Schale i umgeschrieben und mit Fluoreszenzausbeute und Übergangswahrscheinlichkeit multipliziert werden.

$$\begin{aligned} N_{Z,i,j} =& N_0(E)\, Q_Z\, \tau_Z(E)\, \frac{S_i^Z - 1}{S_i^Z}\, \omega_i^Z\, f_{i,j}^Z \\ =& N_0(E)\, Q_Z\, \sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}(E) \end{aligned} \tag{2.32}$$

Der Photoabsorptionsquerschnitt, das Absorptionskantenverhältnis, die Fluoreszenzausbeute und die Überganswahrscheinlichkeit wurden zum Photopru-

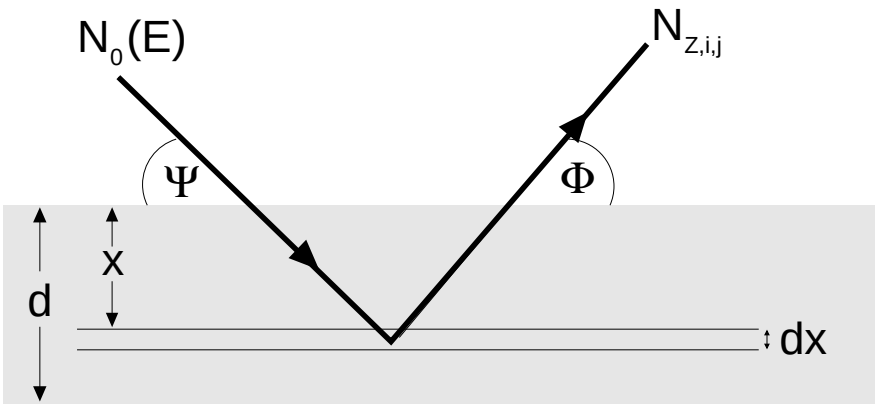

Abbildung 2.1.: Skizze der Geometrie einer RFA an einer mitteldicken Probe.

duktionsquerschnitt $\sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}(E)$ zusammengefasst:

$$\sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}(E) = \tau_Z(E)\,\frac{S_i^Z - 1}{S_i^Z}\,\omega_i^Z\; f_{i,j}^Z \tag{2.33}$$

Gleichung 2.32 ist nur für sehr dünne Proben gültig. Für dickere Proben müssen Absorptionsprozesse in der Probe berücksichtigt werden. In diesem Fall wird eine infinitesimale Schicht der Dicke dx in der Tiefe x betrachtet (s. Abbildung 2.1). Die Anregungsstrahlung treffe unter dem Winkel Ψ relativ zur Probenoberfläche auf die Probe. In Anregungsstrahlrichtung beträgt die Massenbelegung der Schicht dx dann $Q = \rho dx/\sin\Psi$ und dementsprechend haben die Atome des Elementes Z mit Gleichung 2.27 die Massenbelegung $Q_Z = \rho_z dx/\sin\Psi$. Aus einfachen geometrischen Überlegungen ergibt sich mit der Probendichte ρ und dem Massenschwächungskoeffizienten $\mu(E)$ für die Schwächung bis zur betrachteten Schicht der Term $\exp\{-(x/\sin\Psi)\cdot\mu(E)\rho\}$. Mit Gleichung 2.32 gilt dann für die Anzahl der erzeugten Fluoreszenzphotonen einer bestimmten Linie in der Schicht dx:

$$dN_{Z,i,j}^{prod} = N_0(E)\cdot\exp\left\{-\frac{x}{\sin\Psi}\mu_Z(E)\rho\right\}\frac{\rho_Z}{\sin\Psi}\sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}(E)\;dx \tag{2.34}$$

Da auch die Fluoreszenzstrahlung geschwächt wird, muss für die Beschreibung der tatsächlich beobachteten Photonen ein weiterer Absorptionsterm hinzugenommen werden. Die Abstrahlung der Fluoreszenz erfolgt in guter

Näherung isotrop in alle Richtungen. Nur der Teil $\Omega_{Det}/4\pi$, der in den Detektionsraumwinkel Ω_{Det} ausgesendet wird, kann zu Zählereignissen im Detektor führen. Steht der Detektor mit einem Winkel Φ relativ zur Probenoberfläche, so ergibt sich analog zur Anregung der Schwächungsterm $\exp\{-(x/\sin\Phi)\cdot\mu(E_{i,j})\rho\}$, wobei in diesem Fall der Massenschwächungskoeffizient $\mu(E_{i,j})$ bei der Energie $E_{i,j}$ der Fluoreszenzstrahlung zu verwenden ist. Für die Anzahl der am Detektor eintreffenden Photonen aus der Schicht dx einer Linie $i-j$ ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} dN^{det}_{Z,i,j} &= dN^{prod}_{Z,i,j}\cdot\exp\left\{-\frac{x}{\sin\Phi}\,\mu_Z(E_{i,j})\,\rho\right\}\frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \\ &= N_0(E)\cdot\exp\left\{-\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)\,\rho x\right\}\frac{\rho_Z}{\sin\Psi}\,\sigma^{Z,i-j}_{\mathrm{PP}}(E)\,\frac{\Omega_{Det}}{4\pi}dx \end{aligned} \tag{2.35}$$

Zur Vereinfachung wurde der effektive Massenschwächungskoeffizent $\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)$ eingeführt, der die Absorption von Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung zusammenfasst:

$$\bar{\mu}_{Z,i,j}(E) = \frac{\mu_Z(E)}{\sin\Psi} + \frac{\mu_Z(E_{i,j})}{\sin\Phi} \tag{2.36}$$

Für die Beschreibung der Anzahl tatsächlich registrierter Photonen einer Linie $i-j$ aus einer Probe der Dicke d muss Gleichung 2.35 über alle virtuellen Schichten in der Probe von der Oberfläche bei $z=0$ bis zur Unterseite bei $z=d$ integriert werden. Dabei kann die Integrationsregel

$$\int_0^A e^{bx}dx = \frac{1-e^{Ab}}{b} \tag{2.37}$$

benutzt werden. Für die gesuchte Gesamtzahl von Photonen ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} N_{Z,i,j} &= N_0(E)\,\frac{\rho_Z}{\sin\Psi}\,\sigma^{Z,i-j}_{\mathrm{PP}}(E)\,\frac{\Omega_{Det}}{4\pi}\int_0^d e^{-\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)\,\rho x}\,dx \\ &= N_0(E)\,c_Z\,\frac{1-\exp\{-\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)\,Q_d\}}{\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)}\,\sigma^{Z,i-j}_{\mathrm{PP}}(E)\,\frac{\Omega_{Det}}{4\pi\sin\Psi} \end{aligned} \tag{2.38}$$

Dabei ist $Q_d = \rho d$ die Gesamtmassenbelegung der Probe und $c_Z = \rho_Z/\rho$ der Massenteil von Z in der Probe. Im Gegensatz zu dünnen Proben, bei denen die elementspezifische Massenbelegung als Proportionalitätsfaktor auftaucht (Gleichung 2.32), ist es bei dicken Proben die Konzentration bezüglich der Masse. Im Fall einer Multielementprobe mit n Elementen erhält man,

wenn man für jedes Element eine Linie auswertet, ein Gleichungssystem mit n Gleichungen vom Typ 2.38. Diese sind allerdings über den Massenschwächungskoeffizienten nach Gleichung 2.7 miteinander gekoppelt. Eine Bestimmung der c_Z-Werte muss in einem Iterationsverfahren erfolgen, bei dem eine sinnvoll angenommene Startzusammensetzung in jedem Iterationsschritt mit Hilfe der gegebenen Gleichungen angepasst wird. Die jeweilige ermittelte Zusammensetzung liefert im nächsten Iterationsschritt die Massenschwächungskoeffizienten, mit denen die Gleichungen gelöst werden. Die Konvergenz der ermittelten Ergebnisse entspricht der tatsächlichen Probenzusammensetzung am besten.

Die in Gleichung 2.38 gegebene Beschreibung ist allgemein gültig, wird in der Praxis jedoch nur für sogenannte mitteldicke Proben eingesetzt, bei denen sich die Fluoreszenzzählraten noch erhöhen würden, wenn die Probendicke weiter anstiege. Ist dies für alle Elemente nicht mehr der Fall, spricht man von dicken Proben. Das Integral geht in diesem Fall von 0 bis ∞ und der Ausdruck für die gemessene Photonenzahl wird zu

$$N_{Z,i,j} = N_0(E)\, c_Z\, \frac{1}{\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)}\, \sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}(E)\, \frac{\Omega_{Det}}{4\pi \sin \Psi} \tag{2.39}$$

Eine Kenntnis der Massenbelegung ist in diesem Fall nicht notwendig.

Bei der bisherigen Betrachtung ist von monochromatischer Anregung ausgegangen worden. Bei polychromatischer Röhrenstrahlung ist über die Anregungsenergie zu integrieren. Dabei ist nur der Energiebereich oberhalb der Absorptionskantenenergie E_i^{edge} der betrachteten Ionisationsschale i zu betrachten. Die maximale Energie $E_{\max}$ ergibt sich aus den Röhreneinstellungen. Neben der Anzahl der Anregungsphotonen sind der Photoabsorptionswechselwirkungsquerschnitt und der Massenschwächungskoeffizient energieabhängig. Für die am Detektor ankommende Fluoreszenzzählrate ergibt sich

$$N_{Z,i,j} = c_Z \int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} N_0(E)\, \frac{1 - e^{-\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)\, Q_d}}{\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)}\, \sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}(E)\, dE\, \frac{\Omega_{Det}}{4\pi \sin \Psi} \tag{2.40}$$

für mitteldicke Proben bzw.

$$N_{Z,i,j} = c_Z \int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} \frac{N_0(E)}{\bar{\mu}_{Z,i,j}(E)}\, \sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}(E)\, dE\, \frac{\Omega_{Det}}{4\pi \sin \Psi} \tag{2.41}$$

für dicke Proben.

In der Praxis wird nicht die absolute Zahl N von Photonen betrachtet, sondern es werden Intensitäten $I = N/t$ gemessen, also die Anzahl von Ereignissen pro Zeitintervall t. Im Weiteren werden daher die entsprechenden Ausdrücke mit I_i für die Intensität einer bestimmten Linien i und I_0 für die Intensität der Anregungsstrahlung verwendet.

Die bisher beschriebenen Zählraten werden als Primärfluoreszenz bezeichnet, da nur die Anregung durch die primären Anregungsphotonen betrachtet wird. Je nach Probenzusammensetzung kommen weitere Anregungskanäle hinzu. So muss beispielsweise häufig die Sekundärfluoreszenz berücksichtigt werden. Sie wird durch Primärfluoreszenzphotonen erzeugt, die innerhalb der Probe Ionisationen an Elementen mit niedrigerer Absorptionskantenenergie verursachen können. Analog dazu kann es auch zu Tertiärfluoreszenz kommen. Beide Effekte können analytisch beschrieben werden (z. B. [Man06] S. 322 ff. und [VV02] S. 346 ff.). Während bei entsprechenden Proben der Anteil der Sekundärfluoreszenz an der Gesamtfluoreszenz bis zu 50 % betragen kann, übersteigt der Anteil der Tertiärfluoreszenz in der Regel nicht einen Wert von 3 % ([VV02] S. 348). Weitere indirekte Effekte sind z. B. die Anregungen durch Photo- oder Augerelektronen und der Kaskadeneffekt, bei dem die durch Aussendung von Kα-Strahlung verursachten L-Schalen-Vakanzen zur Entstehung von L-Strahlung führen ([Kaw06] S. 379 ff. und [KSY$^+$02]).

Für die Berechnungen in dieser Arbeit wird die Sekundärfluoreszenz bei dicken Proben einbezogen. Die Berechnung erfolgt mit einem selbst geschriebenen Code in C++. Die Integration über die Anregungsenergie wird in zwei Schritten behandelt. Bei der Betrachtung des Beitrags der Bremsstrahlung wird der Energiebereich in Intervalle einer frei wählbaren Größe - meistens 100 eV - geteilt. Für jedes Energieintervall erfolgt die Berechnung der Fluoreszenz nach den oben entwickelten Gleichungen. Die Ergebnisse werden summiert. In einem zweiten Schritt erfolgt die Berechnung des Beitrages der charakteristischen Linien des Röhrenspektrums.

2.5. Detektoren

Die Detektion von Röntgenstrahlung kann nur über die Beobachtung der Wechselwirkung zwischen den Röntgenphotonen und einem Material erfolgen. In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts standen zwei Detektortypen zur Verfügung. Zum einen wurden Proportionalzählrohre verwendet, in denen ein Gas das aktive Detektorvolumen bildet. Die über ein Fens-

ter einfallende Röntgenstrahlung erzeugt durch Photoabsorption Ionen und hochenergetische Photoelektronen, die wiederum durch Stoßprozesse weitere Ionen erzeugen. Am Ende eines solchen Kaskadenprozesses ist die gesamte Energie eines Röntgenquants in die Ionisation von Gasatomen geflossen. Die entstandenen freien Elektronen werden in einem Hochspannungfeld zu einem auf der Zylinderachse der Röhre befindlichen Anodendraht beschleunigt, so dass ein Strompuls erzeugt wird. Die Höhe dieses Pulses ist ein Maß für die Energie des registrierten Röntgenquants.

Zum anderen sind Szintillationszähler verbreitet gewesen, bei denen ein einfallendes Photon über Ionisationsprozesse im Szintillatorkristall viele optische Photonen erzeugt. In einer nachgeschalteten Photokathode wird über den Photoeffekt die Energie dieser Photonen in freie Elektronen und damit elektrische Ladung umgewandelt. Nach Verstärkung in einem Photomultiplier erzeugen diese Elektronen an der Anode einen Strompuls, dessen Höhe wiederum proportional zur Energie des eingefallenen Röntgenquants ist. Im Gegensatz zum Zählrohr wird beim Szintillationszähler die Energie des Röntgenquants über einen Umweg in elektrische Ladung umgewandelt, man spricht daher von einem indirekten Detektor.

Die Vorteile des Proportionalzählrohrs liegen in den großen realisierbaren aktiven Flächen und in der verhältnismäßig gute Energieauflösung. Sie ist mit ca. 10 % bei 5,9 keV deutlich besser als beim Szintillationszähler, der bei dieser Energie nur ca. 30 % bietet. Dafür ist die Detektoreffizienz bei Szintilatorkristallen mit schweren Elementen deutlich besser als in den Gasen der Zählrohre, die eine vergleichsweise geringe Dichte aufweisen. Außerdem erfordern sie dicke Eintrittsfenster, wodurch die Effizienz im niederenergetischen Bereich zusätzlich geschwächt wird.

Halbleiterdetektoren

Mit der Entwicklung von Halbleiterdetektoren wurden die Vorteile beider Typen kombiniert. In ihnen erfolgt die Detektion nach dem Prinzip des Proportionalzählrohrs, jedoch mit einem Halbleiterkristall als Wechselwirkungsort für die zu detektierenden Röntgenphotonen. Bei der Photoabsorption wird ein hochenergetisches Photoelektron erzeugt, das weitere Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anregt, welche wiederum weitere Elektronen in dieser Weise anregen können. Am Ende des Kaskadenprozesses ist eine Ladungsträgerwolke aus Elektronen-Loch-Paaren entstanden, die über ein Hochspannungsfeld auf Anode bzw. Kathode gelenkt wird. Der an der Anode durch die Elektronen erzeugte Spannungspuls wird verstärkt und

kann entsprechend der Höhe einer Photonenenergie zugeordnet werden. Damit konnte eine direkte Detektion, wie im Proportionalzählrohr, in einem Festkörper verwirklicht werden, so dass hohe Detektoreffizienzen erreicht werden.

Die Energieauflösung in einem Halbleiterdetektor ist wesentlich höher als in den beiden anderen Detektortypen. Dies ist besonders auf den ϵ-Faktor zurückzuführen, der die Beziehung zwischen detektierter Photonenenergie E und der erzeugten Ladung Q beschreibt:

$$Q = \frac{E}{\epsilon} \tag{2.42}$$

Während ϵ beispielsweise für Elektron-Ion-Paare in Argon bei 26 eV liegt, beträgt der Wert für ein Elektron-Loch-Paar in Silizium 3,6 eV. Aus einem Röntgenquant einer bestimmten Energie wird demnach in einem Siliziumkristall eine im Mittel sieben mal höhere Anzahl freier Ladungsträger erzeugt, wodurch der statistische Fehler mehr als halbiert wird. Die Höhe des durch die freien Ladungsträger erzeugten Spannungspulses U hängt über die Kapazität C mit der Ladungsmenge Q zusammen:

$$U = \frac{Q}{C} \tag{2.43}$$

Um einen Halbleiterdetektor zu optimieren, wird zum einen versucht, eine möglichst geringe Ausgangskapazität zu erreichen, so dass die Energieauflösung erhöht wird. Zum anderen ist man an großen Detektionsflächen interessiert, um eine hohe geometrische Effizienz zu erzielen.

Die einfachste Form von Halbleiterdetektoren sind Si pn-Dioden. Sie bestehen aus einem Siliziumkristall mit einer p^+-dotierten Randimplementierungsschicht auf der Vorderseite und einer n^+-dotierten Randschicht auf der Rückseite des Detektors. Bei einer in Sperrrichtung angelegten Spannung entsteht im Kristall eine intrinsische Zone, die frei von beweglichen Ladungsträgern ist. Ladungsträger, die durch einfallende Photonen erzeugt werden, werden durch das angelegte elektrische Feld an den Elektroden gesammelt. Die freien Elektronen erzeugen einen Spannungspuls, der im Vorverstärker weiterverarbeitet wird. Ein zusätzlich gesammelter Dunkelstrom, der durch thermisch erzeugte Elektron-Loch-Paare erzeugt wird, kann durch Kühlung des Kristalls reduziert werden.

Mit einer derartigen Diode sind intrinsische Zonen von bis zu 1 mm möglich. Dagegen können in Si(Li)-Detektoren bis zu 10 mm erreicht werden, wodurch die Kapazität deutlich verringert und die Effizienz erhöht wird.

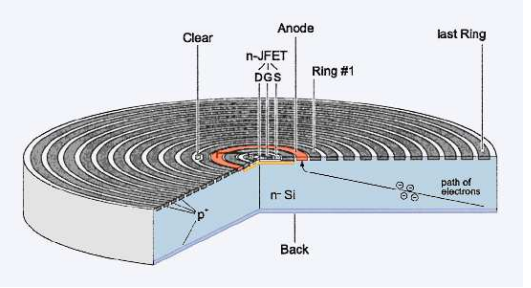

Abbildung 2.2.: Prinzipskizze des SDD-Kristalls [Bru09]

Die in dem hochreinen Siliziumkristall implementierten Lithium Ionen agieren als Donatoren und kompensieren den leicht p-leitenden Charakter des Siliziums. Als rückseitige Elektrode dient eine dünne, besonders hoch Li-angereicherte n^+-Schicht, während der Frontkontakt an der unangereicherten p-leitenden Totschicht an der Vorderseite durch einen sehr dünnen Metallkontakt realisiert wird. Aufgrund der hohen Mobilität der Li-Ionen im Kristall bei Raumtemperatur muss ein Si(Li)-Detektor permanent, auch außerhalb des Betriebes, mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die Energieauflösung liegt typischerweise in der Größenordnung von 135 eV bei 6 keV.

Mit den seit 1983 entwickelten Silizium Driftkammer-Detektoren (SDD) wurde ein Weg gefunden, auch ohne Stickstoffkühlung gute Energieauflösungen zu erzielen. Dabei wurde die klassische Diodengeometrie aufgegeben. Anstelle von sich gegenüber liegenden p^+- und n^+-dotierten Schichten besitzt ein SDD zwei p^+-dotierte Schichten auf beiden Seiten des Kristalls. Nur ein kleiner Teil der Rückseite ist n^+-dotiert und dient als Sammelelektrode für die freien Elektronen. Bei angelegter Spannung bildet sich zwischen den beiden p^+-dotierten Schichten eine ladungsträgerfreie Zone aus und ein Potentialminimum in der Mitte des Kristalls. Werden die p^+-dotierten Schichten durch Reihen streifenartiger p^+-dotierter Elektroden ersetzt, so kann an diese ein Spannungsgradient angelegt werden, so dass die erzeugten Elektronen nicht nur zur Kristallmitte, sondern auch zur n^+-dotierten Elektrode gelenkt werden. Im Kristall des XFlash-Detektors, der im in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer integriert ist, ist dieser Potentialgradient durch p^+-dotierte Ringe auf der Rückseite realisiert, während die Vorderseite aus einer einheitlich p^+-dotierten Schicht besteht. Im Zentrum der rückseitigen Ringstruktur befindet sich die n^+-dotierte Elektrode (Abbildung 2.2).

Der große Vorteil der Geometrie der SDD's besteht in den kleinen rückseitigen Elektroden, die zu einer Verringerung der Ausgangskapazität führen. Die Kapazität ist weitgehend unabhängig von den aktiven Flächen auf der Detektorvorderseite. Die Geometrie gestattet weiterhin eine direkte Implementierung des Frontend-Transistors (FET) der Vorverstärkerelektronik auf der Rückseite des Detektors. Die Kapazität des Detektors und des FETs können so in der gleichen Weise klein gehalten werden. So können gute Energieauflösungen und kurze Formungszeiten erreicht werden. Letzteres führt wiederum dazu, dass auch hohe Pulsbelastungen von bis zu 100.000 cps noch gut verarbeitet werden können.

Detektorparameter

Die verschiedenen Detektorformen haben Auswirkungen auf die Parameter des Detektors. Für die fundamentalparameterbasierte quantitative RFA ist die Detektoreffizienz besonders wichtig. Sie beschreibt den Anteil emittierter Photonen, die vollständig vom Detektorkristall absorbiert werden. Dabei sind verschiedene Einflüsse zu beachten. Unter der geometrischen Effizienz η_{geo} versteht man denjenigen Anteil von Photonen, der den Detektor erreicht, also in den Raumwinkel Ω_{Det} des Detektors abgestrahlt wird:

$$\eta_{\text{geo}} = \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \tag{2.44}$$

Dieser Parameter ist bereits in den Sherman-Gleichungen (Abschnitt 2.4) berücksichtigt.

Die intrinsische Effizienz η_{int} beschreibt den Anteil der auf den Detektor treffenden Photonen, die mit dem Detektormaterial wechselwirken. Dazu muss der Schwächungsterm des Kristalls von 1 abgezogen werden:

$$\eta_{\text{int}} = 1 - e^{-\mu(E)\rho x} \tag{2.45}$$

Dabei ist $\mu(E)$ der Massenschwächungskoeffizient, ρ die Dichte und x die Dicke des Detektorkristalls. Die intrinsische Effizienz ist über den Massenschwächungskoeffizienten von der Photonenenergie abhängig.

Als dritter Faktor ist die Photopeak-Effizienz η_{pp} definiert als Anteil der im Kristall wechselwirkenden Photonen, die ihre gesamte Energie im Kristall abgeben. Die Photopeakeffizienz wird durch Teile der Detektorantwortfunktion, die unten besprochen wird, wie Escape-Effekt und Shelf, begrenzt.

Schließlich beschränkt die Absorption in Detektorfenster und Frontkontakt die Effizienz. Dieser Anteil kann über den Schwächungsterm dieser Bauelemente beschrieben werden.

Die geometrische Effizienz wird in der RFA über eine Kalibrierung bestimmt. Auch bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten erweiterten Kalibrierungsverfahren trifft dies zu. Die für die Photopeakeffizienz relevanten Detektorartefakte der Detektorantwortfunktion werden von der Spektrometersoftware korrigiert. Für die referenzprobenfreie Quantifizierung sind also nur die intrinsische Effizienz des Kristalls K und die Absorption im Fenster F und im Frontkontakt K mit der jeweiligen Dicke d und der Dichte ρ relevant. Diese Faktoren sind von der Energie $E_{i,j}$ des registrierten Photons abhängig und werden im weiteren als Detektoreffizienz η bezeichnet:

$$\begin{aligned}\eta(E_{i,j}) = &\exp\{-\mu_F(E_{i,j})\,\rho_F\,d_F\}\cdot\exp\{-\mu_K(E_{i,j})\,\rho_K\,d_K\}\\ &\times\ (1-\exp\{-\mu_K(E_{i,j})\,\rho_K\,d_K\})\end{aligned} \tag{2.46}$$

Die Größe $\eta(E_{i,j})$ ist als Faktor den Sherman-Gleichungen zuzufügen.

Bei der Bestimmung der Zählraten einer bestimmten Linie muss die Detektorantwortfunktion berücksichtigt werden. Sie beschreibt das Signal, welches der Detektor bei einfallender monochromatischer Strahlung der Energie E_i liefert. Neben der Zählrate im Photopeak bei der Energie E_i tragen verschiedene Detektorartefakte an anderen Energiepositionen zur Detektorantwortfunktion bei. Die wichtigsten werden im folgenden qualitativ beschrieben.

- **Linienverbreiterung:** Die relativ scharfe Energie der einfallenden Strahlung wird vom Detektor nicht in Form einer Lorentzverteilung widergegeben, die die natürliche Linienbreite beschreibt, sondern als Gaußsche Glockenfunktion. Für die Linienverbreiterung ist zum einen die statistische Fluktuation bei der Produktion und Detektion der freien Ladungsträger im Kristall verantwortlich, die mit einer durch den Fano-Faktor F korrigierten Poissonverteilung beschrieben werden kann (s. z. B. [LF06] S. 211 f.). Zum anderen führt eine hohe Pulsbelastung in der Verstärkerelektronik zu einer stärkeren Verbreiterung der Linie. Der erste Effekt ist von der Photonenenergie abhängig, während der zweite durch die Pulsbelastung bei der jeweiligen Energie beeinflusst wird.

- **Escape:** Bei der Photoionisation von Silizium durch ein einfallendes Röntgenphoton der Energie E_i wird, wenn der Relaxationsprozess strahlend erfolgt, neben dem Photoelektron auch ein Si-Kα-Photon der Energie $E_{\text{Si-K}\alpha}$ frei. Dieses wird mit hoher Wahrscheinlichkeit wiederum vom Kristall absorbiert und trägt auf diese Weise zur Gesamtladung der Ladungsträgerwolke bei. Findet dieser Prozess jedoch nahe

der Detektorvorderseite statt, besteht die Möglichkeit, dass die charakteristische Si-Strahlung aus dem aktiven Detektorvolumen austritt. In diesem Fall fehlt die entsprechende Ladung in der entstandenen Ladungsträgerwolke und das Ereignis wird energetisch bei der Energie $E_i - E_{\text{Si-K}\alpha}$. Der bei dieser Energie entstehende Peak heißt *Escape-Peak*. Der Effekt tritt auch in anderen Detektormaterialien auf.

- **Pile-up:** Bei einer hohen Pulsbelastung treffen zwei Photonen unter Umständen so schnell hintereinander in den Detektor, dass die beiden Ereignisse von der Elektronik nicht getrennt werden können. Die beiden erzeugten Ladungsträgerwolken werden als *ein* Spannungspuls gewertet, das Ereignis wird bei der Energie der Summe der beiden Photonenenergien registriert. Die zugehörigen Peaks heißen *Pile-up-Peaks*. Ihre Höhe ist von der Pulsbelastung abhängig.

- **Tail:** Bei der Auswahl des Detektormaterials benutzt man sogenannte indirekte Halbleiter, bei denen es eine geringe Rekombinationswahrscheinlichkeit gibt. Dennoch gibt es auch bei diesen Materialien die Möglichkeit, dass es zur Rekombination von entstandenen Elektronen-Loch-Paaren kommt. In der Folge wird nicht die gesamte durch das Photon erzeugte Ladung an den Elektroden registriert, man spricht von unvollständiger Ladungsträgersammlung (*incomplete charge collection - ICC*). Durch diesen Prozess erhalten die Peaks im Spektrum eine asymmetrische Form. Auf der niederenergetischen Seite bildet sich eine breite Flanke aus, die *Tail* genannt wird. Der Effekt ist von der Photonenenergie abhängig.

- **Shelf:** Schon im Frontkontakt, der meistens aus Aluminium besteht, kann es zu Photoabsorptionsprozesen kommen. Tritt ein dort entstandenes Photo- oder Augerelektron in das aktive Volumen des Detektors ein, gibt es seine bis dahin im Frontkontakt noch nicht abgegebene Energie im Kristall ab. Auch umgekehrt ist es möglich, dass im Kristall nahe des Frontkontakts entstandene Photo- oder Augerelektronen nur einen Teil ihrer Energie im Kristall abgeben und dann in den Frontkontakt eintreten. All diese Prozesse führen zu einem ausgeprägten niederenergetischen Untergrund, den man *Shelf* nennt. Auch dieser Effekt ist energieabhängig.

Die Fluoreszenzpeaks werden in der Spektrometersoftware mit Gaußkurven angepasst („gefittet"), um die Zählrate zu ermitteln. Die Linienverbreiterung wird auf diese Weise mit erfasst. Für Escape-Peaks und Shelf werden

Korrekturen vorgenommen. Tail und Pile-up-Effekt werden nicht korrigiert. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

3. Experimentelle Linsencharakterisierung

Die Erläuterungen zur Sherman-Gleichung in Abschnitt 2.4 haben deutlich gemacht, dass für eine Quantifizierung, die auf diesem Ansatz basiert, eine möglichst genaue Kenntnis des Anregungsspektrums notwendig ist. Dieses ist im Fall der Mikro-RFA stark von den Transmissionseigenschaften der verwendeten Optik abhängig. Bevor im nächsten Kapitel ein Verfahren präsentiert wird, das die Bestimmung des Anregungsspektrums ermöglicht, ohne die Optik aus dem Aufbau zu entfernen, werden an dieser Stelle verschiedene Verfahren präsentiert, in denen reine Linsenparameter, wie Gain-Faktor und Halbwertsbreite, charakterisiert werden, die unabhängig von den weiteren verwendeten Spektrometerkomponenten sind.

Die Funktionsweise von Polykapillaroptiken für Röntgenstrahlung wurde im Abschnitt 2.3 dargestellt. Aus diesen Betrachtungen lässt sich keine analytische Beschreibung für die Transmission ableiten, die mit experimentellen Daten über den gesamten Energiebereich der Optik übereinstimmen.

In den beiden folgenden Unterkapiteln werden verschiedene experimentelle Methoden vorgestellt, um Polykapillarvoll- und Halblinsen zu charakterisieren.

3.1. Volllinsencharakterisierung

Die Fähigkeit einer Polykapillaroptik, Röntgenstrahlung zu transportieren, ist von zahlreichen Faktoren abhängig, z. B. Anzahl, Länge und Durchmesser der Kapillaren, den Reflexionseigenschaften des verwendeten Materials, der Rauigkeit der Kapillaroberflächen, der Biegung der einzelnen Kapillaren. Diese nur zum Teil zugänglichen Faktoren bestimmen zum einen die Fähigkeit der Optik, die Strahlung möglichst verlustfrei zu transportieren, und zum anderen die Fokusgröße.

Diese beiden Fähigkeiten werden durch zwei energieabhängige Parameter beschrieben:

- **Fokushalbwertsbreite Γ:** Sowohl Polykapillarvolllinsen als auch Polykapillarhalblinsen werden verwendet, um die Strahlung auf einen möglichst kleinen Fleck zu fokussieren. Die Intensitätsverteilung innerhalb dieses Fokusspots wird gaußförmig angenommen [Yan96]. Der Durchmesser des Spots, der durch die Punkte gebildet wird, an denen die Intensität auf die Hälfte des Maximalwertes reduziert ist, ist die Halbwertsbreite des Fokus.

- **Gain-Faktor γ:** Die Erzeugung eines möglichst kleinen Anregungsflecks ist auch durch die Verwendung entsprechender Kollimatorblenden möglich, allerdings nur bei gleichzeitiger Reduzierung der Intensität der Strahlung auf der Probe. Polykapillaroptiken leiten dagegen auch Strahlung in den Fokusbereich, die bei Verwendung eines Kollimators verloren ginge. Die Intensitätsverstärkung in der Fokusmitte einer Polykapillaroptik wird durch den Gain-Faktor beschrieben. Man vergleicht die Intensität, die durch eine in der Fokusmitte befindliche Lochblende dringt, mit der Intensität, die ohne Verwendung der Optik durch die an der selben Position befindliche Blende dringt. Die Größe des Gain-Faktors ist vom verwendeten Blendendurchmesser abhängig. Selbiger sollte klein gegenüber der Halbwertsbreite sein.

Bei der Zertifizierung einer Polykapillaroptik durch den Hersteller werden integrale Werte größerer Energieintervalle für die Halbwertsbreite und den Gain-Faktor bestimmt.

Für die Bestimmung des Anregungsspektrums ist mit der Transmission eine weitere Größe entscheidend, die sich aus Gain-Faktor und Halbwertsbreite ableiten lässt. Sie beschreibt den Anteil der auf den Linseneingang treffenden Strahlung, der in den Fokus transportiert wird. Ihr spektraler Verlauf beschreibt die gesuchte Veränderung des Röhrenspektrums durch die Linse.

Der Zusammenhang zwischen Gain-Faktor, Halbwertsbreite und Transmission lässt sich folgendermaßen beschreiben:

Betrachtet wird zunächst eine monochromatische punktförmige Strahlungsquelle mit einer Polykapillarvolllinse. In der Fokusebene, lotsenkrecht zur optischen Achse, die im betrachteten Koordinatensystem die z-Achse bildet, wird eine zweidimensionale, symmetrische Gaußverteilung der Intensität I angenommen. Der Fokusmittelpunkt liegt im Ursprung des Koordinatensystems. Betrachtet wird die Intensität dI in einem infinitesimalen

Flächenabschnitt dA in Abhängigkeit der Ortskoordinaten x und y:

$$dI(x,y) = \frac{I_{\text{Fokus}}}{2\pi\sigma^2} \cdot \exp\left\{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}\right\} dA \tag{3.1}$$

mit der Standardabweichung σ. Die Integration über eine unendlich große Fläche liefert die Gesamtintensität der fokussierten Strahlung I_{Fokus}. Der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite Γ und der Standardabweichung σ ist durch

$$\Gamma = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \tag{3.2}$$

gegeben. Die Bestimmung des Gain-Faktors γ kann mathematisch mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\gamma = \frac{I_{\text{Fokusmitte}}}{\frac{dI_0}{d\Omega}\Omega_{\text{Blende}}} \tag{3.3}$$

Hier ist I_0 die Intensität der Röntgenquelle und Ω_{Blende} der Raumwinkel der Blende gegenüber dem Quellpunkt. $I_{\text{Fokusmitte}}$ ist die Intensität, die in der Fokusmitte in der durch die Blende bestimmten Fläche A_{Blende} gemessen wird. Ist diese Fläche hinreichend klein, kann mit Gleichung 3.1 folgende Näherung für $I_{\text{Fokusmitte}}$ vorgenommen werden:

$$I_{\text{Fokusmitte}} \approx \frac{dI(0,0)}{dA} A_{\text{Blende}} = \frac{I_{\text{Fokus}}}{2\pi\sigma^2} A_{\text{Blende}} \tag{3.4}$$

Umstellung nach I_{Fokus} und die Verwendung der Beziehungen aus Gleichung 3.2 und 3.3 liefert einen Ausdruck für die Gesamtintensität im Spot in Abhängigkeit von Gain-Faktor und Halbwertsbreite. Die Annahme monochromatischer Anregung wird nun aufgegeben und im Weiteren werden auch die Energieabhängigkeit der verschieden Größen betrachtet:

$$\begin{aligned} I_{\text{Fokus}}(E) &= 2\pi\sigma^2(E)\frac{I_{\text{Fokusmitte}}(E)}{A_{\text{Blende}}} \\ &= \frac{\pi}{4\ln 2}\Gamma^2(E)\frac{dI_0(E)}{d\Omega}\Omega_{\text{Blende}}\frac{\gamma(E)}{A_{\text{Blende}}} \\ &= \frac{\pi}{4\ln 2}\Gamma^2(E)\frac{dI_0(E)}{d\Omega}\frac{\gamma(E)}{d^2} \end{aligned} \tag{3.5}$$

Hierbei ist d der Abstand zwischen Quell- und Fokuspunkt($d = f_1 + L + f_2$ in Abbildung 3.1). Für die Transmission T muss nun das Verhältnis zwischen

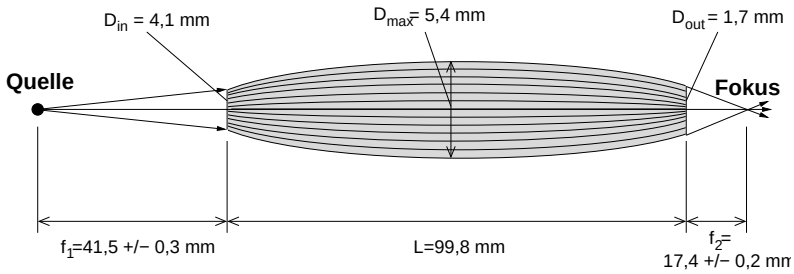

Abbildung 3.1.: Parameter der Polykapillarvolllinse des ArtTAX-Spektrometers.

dieser Spotintensität und der auf den Linseneingang treffenden Strahlungsintensität betrachtet werden:

$$T(E) = \frac{I_{\mathrm{Fokus}}(E)}{\frac{dI_0(E)}{d\Omega}\Omega_L} \tag{3.6}$$

$$= \frac{\pi}{4\ln 2}\frac{\Gamma^2(E)\cdot\gamma(E)}{\Omega_L d^2} \tag{3.7}$$

Hier ist Ω_L der durch den Linseneingang gebildete Raumwinkel in Bezug auf den Quellpunkt. Gain-Faktor und Halbwertsbreite können also zur Bestimmung des Transmissionsverlaufes benutzt werden. Allerdings reichen die Angaben im Zertifikat der Linse dafür nicht aus, da hier Gain-Faktor und Halbwertsbreite für Intervalle von mehreren keV angegeben sind (Tabelle 3.1).

Um diese Werte experimentell zu bestimmen, wurden verschiedene Scanverfahren publiziert. So wird die Fokussebene z. B. mit einem dünnen Draht abgetastet und das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Position des

Tabelle 3.1.: Angaben im Linsenzertifikat zu Gain-Faktor und Halbwertsbreite

E, keV	3-5	5-7,5	7,5-10	10-15	15-20	20-25	25-30
HWB, μm	74	79	81	76	60	52	55
Gain-Faktor	1082	2214	2520	2693	2545	1477	454

Drahtes aufgezeichnet [LS00]. Äquivalent kann die Fokusebene auch mit einer scharfen Kante einer Folie in mehreren Scanschritten ausgefüllt und das Fluoreszenzsignal betrachtet werden. Man erhält in diesem Fall ein integrales Signal der Strahlungsverteilung im Fokus, was durch einmaliges Ableiten in ein Intensitätsprofil umgewandelt werden kann [Yan96]. Der Vorteil dieser beiden Verfahren liegt darin, dass sie in der normalen Spektrometergeometrie durchgeführt werden können. Nachteilig ist allerdings, dass keine spektralen Daten gewonnen werden. Die ermittelten Parameter sind nur gültig für die Energie der Fluoreszenz des verwendeten Draht- bzw. Kantenmaterials.

Nutzt man dagegen die Kante als Abschattungsvorrichtung und misst nicht die Fluoreszenz, sondern die Primärstrahlung, muss man die gegebene Geometrie verlassen und Quelle mit Linse einerseits und den Detektor andererseits frontal zueinander anordnen [AVR+95]. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung von Halblinsen mit Synchrotronstrahlung eingesetzt. Es bietet die Möglichkeit, auch spektrale Informationen über die räumliche Strahlungsverteilung im Fokus zu erhalten, indem eine polychromatische Röntgenquelle wie eine Röhre verwendet wird. Allerdings müssen aufgrund der hohen Strahlungsdosis im Detektor in einer solchen direkten Geometrie meistens nicht energiedispersive Detektoren verwendet werden. Unter Verwendung neuester SDD-Detektoren und von Kleinleistungsröhren sind aber auch spektrale Ergebnisse dieser Methode publiziert [SD06], [SD04].

Verwendet man statt einer Kante eine Lochblende, so kann man das Problem der hohen Strahlungsbelastung umgehen. Die Lochblende dient in diesem Fall zum einen als Abschirmung des Detektors vor der hohen Strahlungsdosis, zum anderen liefert sie die Ortsauflösung, um die räumliche Verteilung der Strahlungsdichte im Fokus zu bestimmen [KKM02]. Der Durchmesser sollte klein gegenüber der erwarteten Halbwertsbreite sein und das Blendenmaterial sollte eine möglichst hohe Ordnungszahl haben, um eine hohe Absorption der Röntgenstrahlung über den untersuchten Energiebereich zu gewährleisten. Gegenüber der Kantenscans hat dieses Verfahren den Vorteil, dass auch Si(Li)-Detektoren eingesetzt werden können, die weniger Detektorartefakte aufweisen. Weiterhin eröffnet sich die Möglichkeit, den Gain-Faktor zu bestimmen, da die Messung im Intensitätsmaximum des Scans den Wert für $I_{\text{Fokusmitte}}$ in Gleichung 3.3 liefert. Zur Bestimmung des Gain-Faktors ist im Anschluss eine Referenzmessung an derselben Blendenposition ohne Linse durchzuführen. Lochblendenscans wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die Ergebnisse werden ausführlich im nächsten

Abschnitt vorgestellt und diskutiert.

Neben den Scanverfahren gibt es weitere Möglichkeiten der Linsencharakterisierung. So werden z. B. ortsauflösende CCD-Kameras eingesetzt. Mit ihnen erhält man relativ schnell hochaufgelöste Informationen über die laterale Intensitätsverteilung [ARVS93]. Allerdings wird in den einzelnen Pixeln die Intensität nur integral über die Photonenenergie aufgezeichnet. Spektrale Informationen können nur über den Umweg der Monochromatisierung der Quellstrahlung gewonnen werden oder über Kombination mit oben genannten Methoden [GJSX97].

Eine Möglichkeit, die Transmission einer Polykapillaroptik direkt zu bestimmen, also ohne die Charakterisierung bezüglich Spotgröße und Gain-Faktor, bieten Streuexperimente. Für eine direkte Bestimmung der Transmission ist nach Gleichung 3.6 eine Information über die spektrale Verteilung im gesamten Fokusbereich der Linse erforderlich ($I_{\mathrm{Fokus}}(E)$). Eine direkte Messung ist allerdings nicht möglich, da energiedispersive Detektoren eine entsprechend hohe Zählrate nicht verarbeiten können. In [HH03] schlagen die Autoren alternativ vor, im Fokus der Linse einen Streukörper zu positionieren und das gestreute Spektrum zu messen. Die Referenzmessung ohne Linse muss dann in derselben Geometrie erfolgen. Solche Messungen sind in dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt worden und werden in Abschnitt 3.1.2 vorgestellt.

3.1.1. Lochblenden-Messungen

Das Prinzip der Optikcharakterisierung mit Lochblende ist in Abbildung 3.2 skizziert. Charakterisiert wurde die Linse aus dem im Anhang A vorgestellten Spektrometer. Sie ist fest in einen Messkopf integriert, an dem sich zusätzlich eine CCD-Kamera und eine Laserquelle zur Probenpositionierung befinden. Dieser Messkopf befindet sich vor der ebenfalls zum Spektrometer gehörigen 30-W-Röntgenröhre mit Mo-Target. Er ist zuvor so justiert worden, dass der Abstand zwischen Linseneingang und Anodenspot dem Abstand dQ in Abbildung 3.1 entspricht und dass die Linse den Anodenspot möglichst optimal erfasst. Dabei kann die Stellung mit vier Schrauben variiert werden, so dass das Signal einer im Fokus befindlichen Photodiode maximal wird.

Die so justierte Quelle strahlt im Aufbau in Abbildung 3.2 direkt in den Detektor. Die Messungen wurden zum einen mit dem SDD-Detektor des Spektrometers durchgeführt, der zu diesem Zweck aus dem Messkopf ausgebaut wurde, zum anderen mit einem Si(Li)-Detektor. Zwischen Linsenaus-

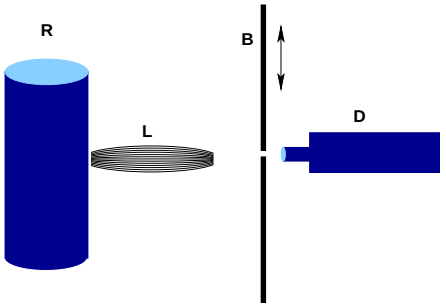

Abbildung 3.2.: Die Quellenstrahlung der Röhre R wird durch die Polykapillarlinse L fokussiert. In der Fokusebene befindet sind eine Lochblende B, die während eines Scans schrittweise durch den Fokus gefahren wird. An jedem Punkt zeichnet der Detektor D ein Spektrum auf.

gang und Detektor befindet sich in der Fokusebene eine Platin-Lochblende mit einem Innendurchmesser von 10 µm. Diese kann mit drei Schrittmotoren auf drei Achsen transversal mit einer minimalen Schrittweite von 0.1 µm verschoben werden. Zwei weitere Motoren ermöglichen Rotationsbewegungen um zwei senkrecht zueinander stehende Achsen, so dass eine plansenkrechte Ausrichtung der Lochblende zur Strahlrichtung möglich ist. Mit Hilfe des entsprechenden Motors kann die Lochblende in der Fokusebene der Optik positioniert werden. Dabei konnte in diesem Fall die Fokussierungshilfe des Spektrometers, bestehend aus Kamera und Laserquelle, genutzt werden. Beide sind so gegeneinander ausgerichtet, dass der Fokusabstand f_2 (Abb. 3.1) genau dann erreicht ist, wenn sich der Spot der Laserquelle auf der Probe im Kamerabild genau in der durch ein Fadenkreuz markierten Mitte befindet. Die Genauigkeit dieser Justierung kann mit einem Leuchtschirm überprüft werden, dessen Material unter Röntgeneinstrahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich fluoresziert.

Blendentransmission

Die Methode ist durch die Transmissionseigenschaften der verwendeten Lochblende limitiert [KKM02]. Herstellungsbedingt nimmt die Dicke D des Blendenmaterials zur Bohrung hin ab. Die lineare Abnahme beginnt bei einem bestimmten Radius r_c und führt beim eigentlichen Blendenradius $r = 10$ µm zu einer Dicke D_p des Blendenmaterials. Bedingt durch den energieabhängigen Massenschwächungskoeffizienten μ kann Röntgenstrahlung abhängig

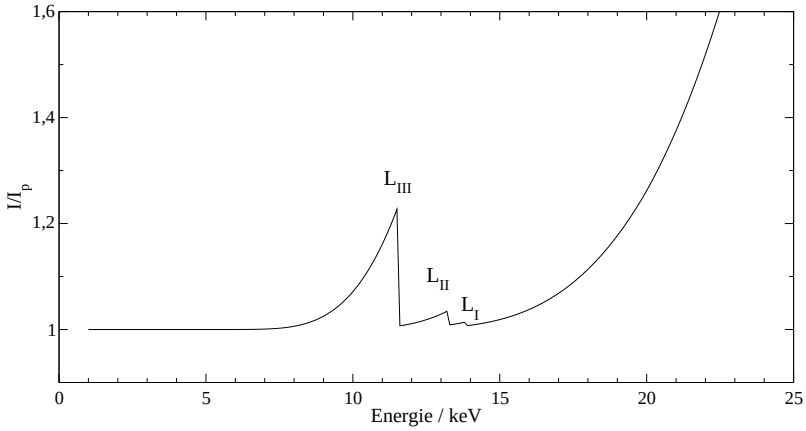

Abbildung 3.3.: Transmissionseigenschaften der verwendeten Lochblende als Verhältnis der hinter der Blende gemessenen Intensität I zur durch die Bohrung transmittierten Intensität I_p in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Pt-Absorptionskanten der L-Schalen sind deutlich erkennbar.

von ihrer Energie das Blendenmaterial mit der Dichte ρ an verschiedenen Stellen unterschiedlich gut durchdringen. Einfache geometrische Überlegungen ergeben eine mathematische Beschreibung des Verhältnisses zwischen der Intensität I, die hinter der Blende gemessen wird und der Intensität I_p , die durch die eigentliche Bohrung dringt [KKM02]:

$$\frac{I}{I_p} = 1 + \frac{4e^{-\mu\rho D_p}}{d_p \mu\rho \tan\alpha} + \frac{8e^{-\mu\rho D_p}}{(d_p \mu\rho \tan\alpha)^2} \tag{3.8}$$

mit

$$\tan\alpha = \frac{D - D_p}{r_c - r} \tag{3.9}$$

Für die verwendete Platinblende haben Messungen am Rasterelektronenmikroskop folgende geometrische Parameter ergeben: $r = 5$ µm; $D_p = 9$ µm und $\tan\alpha = 2{,}8$. In Abbildung 3.3 ist das Verhältnis aus Gleichung 3.8 aufgetragen.

Während dieser Transmissionsparameter im niederenergetischen Bereich konstant bei 1 liegt, steigt er bei ca. 8 keV an und erreicht bei der Energie der Pt-L_{III}-Absorptionskante ein lokales Maximum. Hier und bei den beiden folgenden L-Absorptionskanten gibt es energetische Bereiche erhöhter

Transparenz der Lochblende. Die Spektren können aber mit Gleichung 3.8 korrigiert werden. Ab ca. 20 keV wird die Blende jedoch transparent für die eintreffende Strahlung, so dass keine Ortsauflösung im µm-Bereich mehr gegeben ist. Eine experimentelle Bestimmung der Linsenparameter oberhalb dieser Energie ist nicht möglich. Es zeigt sich jedoch, dass der weitere Verlauf gut extrapolierbar ist.

Bestimmung der Halbwertsbreiten

Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit der Halbwertsbreiten werden mit der Lochblende Linescans durch den Fokusbereich gefahren. Auf den beiden Motorachsen senkrecht zur optischen Achse werden diejenigen Lochblendenpositionen gesucht, bei denen die gemessene Intensität im Detektor ein Maximum erreicht. Dann wird die Blende auf einer der beiden Achsen aus dem Fokusbereich herausgefahren, bis die Intensität auf 0 gesunken ist. Von hier aus werden nun alle 3-5µm Spektren mit dem Detektor aufgenommen. Dabei wird die Blende im Laufe des Scans Schritt für Schritt weiter in den Fokusbereich hineingefahren, so dass die Zählrate immer weiter steigt und schließlich wieder sinkt. Die Messzeit pro Punkt betrug zwischen 100 und 400 s je nach Messbedingungen. Die Scans wurden mit beiden Detektoren und mit unterschiedlichen Röhrenspannungen durchgeführt. Der Röhrenstrom wurde jeweils so niedrig gewählt, dass die Totzeit des Detektors in der Fokusmitte 50 % nicht übersteigt.

Am Ende eines solchen Scans sind ca. 35 Spektren aufgenommen, wie in Abbildung 3.4a dargestellt. Ziel der Auswertung ist es, für die verschiedenen Energiekanäle des Detektors Halbwertsbreiten zu bestimmen. Dazu werden die gemessenen Spektren virtuell entsprechend ihrer Aufnahmeposition nebeneinander gesetzt (Abbildung 3.4b). Man erhält ein dreidimensionales Diagramm mit den x- und y- Achsen für die Photonenenergie und die Position auf der Achse durch den Fokus. Auf der z-Achse sind die jeweiligen Zählraten aufgetragen. Betrachtet man das Diagramm bzw. die Daten von der Positionsachse aus, können für jede Energie Schnitte gelegt werden. Betrachtet man jeweils nur die Daten eines Energiekanals, erhält man die laterale Verteilung für diese Energie. Durch einen Anpassung (Fit) mit einer Gaußschen Normalverteilung lässt sich die jeweilige Halbwertsbreite bestimmen. Abbildung 3.4d zeigt die Messdaten für verschiedene Energiekanäle und die jeweiligen gefitteten Normalverteilungen. Messdaten und Fitfunktionen sind in guter Übereinstimmung, die Annahme einer Gaußverteilung der Intensität im Fokus wird bestätigt.

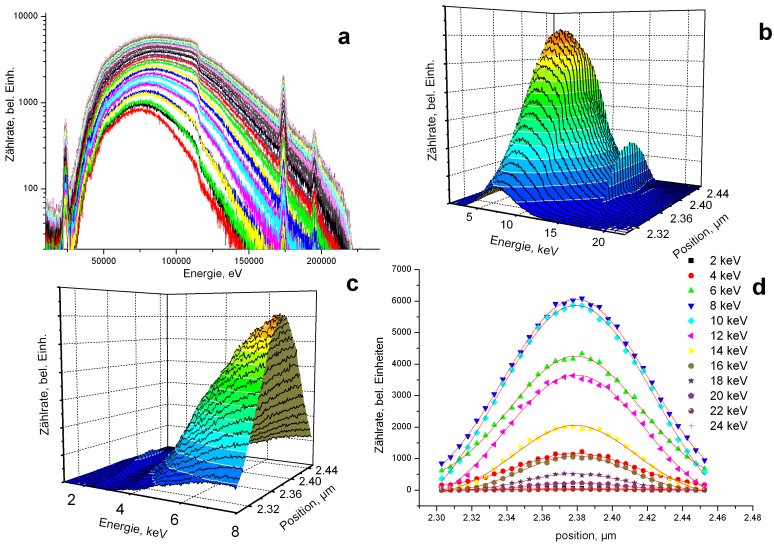

Abbildung 3.4.: Bestimmung der Halbwertsbreite mittels Lochblendenscan. a: Auf eine Achse durch die Fokusmitte werden in festen Abständen Spektren aufgenommen. b: Diese werden entsprechend ihrer Position nebeneinander aufgetragen. c: An beliebigen Stellen der Energieachse können Schnitte gesetzt werden, so dass von der Positionsachse aus, die laterale Intensitätsverteilung betrachtet wird. d: Diese Verteilungen werden mit Gaußverteilungen angepasst.

Vergleich von Scans mit unterschiedlichen Röhrenspannungen

In Abbildung 3.5a sind Ergebnisse dreier Scans bei unterschiedlichen Röhrenspannungen, die mit SDD-Detektor aufgenommen wurden, dargestellt. Aufgetragen ist die jeweils ermittelte Halbwertsbreite über der entsprechenden Photonenenergie. Die Ergebnisse waren durch statistisches Rauschen belastet und sind hier leicht geglättet dargestellt, was durch die gute Übereinstimmung in großen Energiebereichen gerechtfertigt erscheint. Für die weitere Diskussion sind in 3.5b die zu den drei Scans gehörigen Spektren mit jeweils höchster Intensität, also die in der Fokusmitte aufgenommenen, dargestellt. Die Verstärkereinstellungen des Detektors wurden den jeweiligen Anregungsbedingungen angepasst, so dass die 4096 Kanäle einen Energiebereich von 50 keV, 25 keV oder 12,5 keV abdecken, entsprechend der

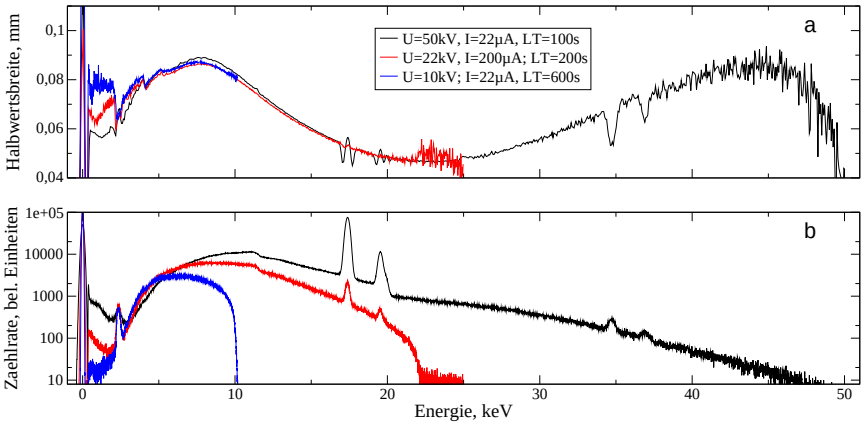

Abbildung 3.5.: a) Ergebnis der Halbwertsbreitenbestimmung bei verschiedenen Röhrenspannungen, aufgenommen mit SDD-Detektor. Die Ergebnisse wurden geglättet. Der Röhrenstrom betrug bei allen Messungen 22µA. Wegen der unterschiedlichen Intensitäten wurde die Messzeit pro Scanpunkt für die verschiedenen Spannungen variiert. b) Die zugehörigen Spektren jeweils in der Fokusmitte aufgenommen.

Röhrenspannungen von 50 kV, 22 kV und 10 kV.

Bei der Betrachtung der Spektren fällt zunächst auf, dass im Bereich über 20 keV kein signifikanter Anstieg der Intensität zu beobachten ist. Die Überlegungen zur Transmission der Lochblende (Gleichung 3.8) ließen dies erwarten. Zum einen muss hier berücksichtigt werden, dass die Effizienz des verwendeten SDD-Detektors mit einer Kristalldicke von 300 µm in diesem Energiebereich bereits stark abnimmt. Zum anderen deutet sich hier schon an, dass die Transmission der Optik oberhalb von 20 keV sehr gering ist.

Dass die erhöhte Transmission der Lochblende die Charakterisierung der Optiken jedoch stark beeinflusst, zeigt das Ergebnis der Halbwertsbreitenanalyse. Hier ist ab ca. 25 keV ein Anstieg zu erkennen, der mit den Eigenschaften der Optik nicht erklärt werden kann. Die ab 8 keV einsetzende Abnahme der Spotgröße wird durch die Verringerung des kritischen Winkels der Totalreflexion verursacht. Dieser Trend sollte sich im hochenergetischen Bereich fortsetzen.

Zwischen 4,5 und 20 keV gibt es eine gute Übereinstimmung der ermittelten Halbwertsbreiten. Der Gesamtverlauf entspricht dem, was die Überle-

gungen in Abschnitt 2.3 geliefert haben. Die Zunahme des kritischen Winkels der Totalreflexion zu kleineren Energien, die nach Gleichung 2.26 zu einer Spotvergrößerung führt, wird ab ca. 8 keV von Absorptionseffekten überlagert. Diese wirken sich auf Strahlengängen mit hohem Reflexionswinkel und somit mehr Reflexionspunkten und längeren Wegstrecken stärker aus. Dies führt zu kleiner werdenden Halbwertsbreiten unterhalb von 8 keV. Erhebliche Abweichungen gibt es im niederenergetischen Bereich, wo Messungen mit niedriger Röhrenspannung höhere Halbwertsbreiten liefern. Besonders auffällig ist weiterhin die Struktur im Bereich der Mo-K-Linien, die nur bei der 50-kV-Messung auftaucht. Leichte Abweichungen können ebenfalls bei der Energie der Mo-L-Linien festgestellt werden. Schließlich fallen die beiden Einbrüche der Halbwertsbreite bei ca. 35 und 37 keV auf.

Einfluss zählratenabhängiger Detektorartefakte

Dass es überhaupt zu Abweichungen bei den verschiedenen Scans kommt, ist zunächst überraschend. Die Methode scheint so angelegt zu sein, dass ein reiner Linsenparameter bestimmt wird. Detektoreigenschaften und -artefakte bzw. Röhreneinstellungen sollten keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Am Beispiel der Strukturen bei 17,4 und 19 keV kann gezeigt werden, dass auch bei diesen Scans die restlichen Komponenten des Aufbaus nicht außer Acht gelassen werden dürfen und das Ergebnis beeinflussen können.

Die hier zweimal auftretende W-förmige Struktur hat ihren Mittelpunkt jeweils bei der Energie der Mo Kα- (17,4 keV) bzw. der Mo Kβ-Strahlung (19,6 keV). An diesen Stellen liegt die ermittelte Halbwertsbreite leicht über dem Niveau der energetischen Umgebung. Dagegen ist jeweils links und rechts davon, in einem Abstand von ca. 0,3 keV eine deutliche Abnahme der ermittelten Halbwertsbreite unter den Umgebungswert zu beobachten. In Abbildung 3.6 ist ein entsprechender Ausschnitt des Halbwertsbreitenverlaufs der 50-kV-Messung dargestellt. Die Struktur tritt im ebenfalls dargestellten Ergebnisverlauf des Scans mit 22kV Röhrenspannung nicht auf. Es ist eindeutig, dass es sich hierbei um ein den Messbedingungen geschuldetes Artefakt handelt. Ebenfalls dargestellt sind Spektrenausschnitte aus zwei Messungen des 50-kV-Scans. Zum einen ist das Spektrum aus der Mitte des Fokus gewählt worden, zum anderen ein 25 µm außerhalb der Fokusmitte Aufgenommenes. Zu sehen sind die Mo-K-Linien, die selbstverständlich unterschiedlich starke Intensitäten aufweisen. Für den betrachteten Effekt ist jedoch wichtig, dass sie auch unterschiedlich stark verbreitert sind. Das Spektrum im Fokuszentrum weist eine Gesamtpulsbelastung von 115.000 cps

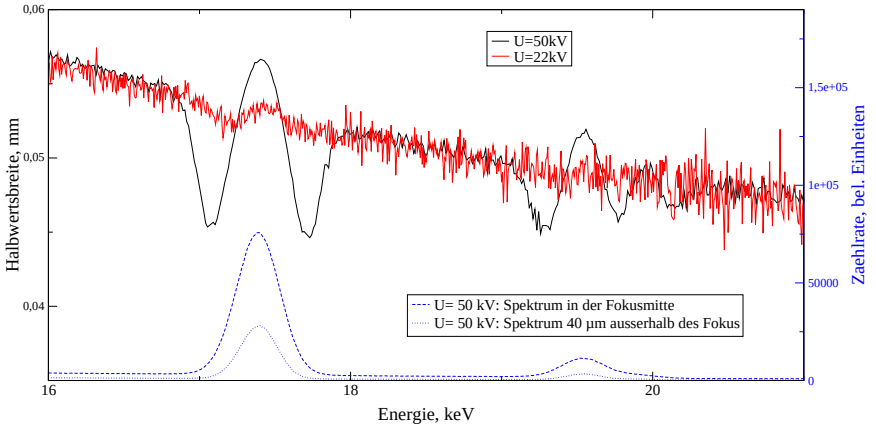

Abbildung 3.6.: Ausschnitt aus den ermittelten Halbwertsbreitenverläufen bei Röhrenspannungen von 50 kV (schwarz) und 22 kV (rot) (vgl. Abb. 3.5). Die W-förmigen Strukturen in der schwarzen Kurve sind auf die detektorbedingte Linienverbreiterung der Mo-K-Linien zurückzuführen. Diese fällt bei den hohen Zählraten in der Fokusmitte (blau gestrichelter Spektrenausschnitt) stärker aus als am Rand des Fokus (blau gepunkteter Spektrenausschnitt).

auf, davon 20.000 cps für den Mo Kα-Peak. Dies führt zu einer Totzeit des Detektors von 38% und zu einer starken Verbreiterung des betrachteten Peaks. Dagegen gelangen 25 µm außerhalb des Zentrums nur noch 87.000 Ereignisse pro Sekunde in den Detektor und im Mo Kα-Peak werden 14.600 cps registriert. Die Totzeit ist auf 30% gesunken und der Peak ist weniger stark verbreitert.

Um zu verstehen, wie diese Verbreiterung zu einer derartigen Struktur im registrierten Halbwertsbreitenverlauf führen kann, wird in Abbildung 3.7 der entsprechende Ausschnitt noch einmal in der schon oben gewählten dreidimensionalen Betrachtung gezeigt. Abbildung 3.7a zeigt den gesamten Mo Kα-Peak, sowohl in Abhängigkeit von der Energie wie auch vom Ort auf der Achse durch den Fokus. Die oben geschilderte Verbreiterung des Peaks bei den Messungen in der Fokusmitte ist schon hier gut erkennbar. Abbildung 3.7b zeigt einen Ausschnitt dieser Darstellung im Energiebereich zwischen 16.8 und 16.9 keV. An dieser Stelle ist die Zählrate an allen Positionen des Fokus unbeeinflusst vom Mo Kα-Peak. In Abbildung 3.7c ist der energetische Bereich bis zur niederenergetischen Flanke des Peaks erwei-

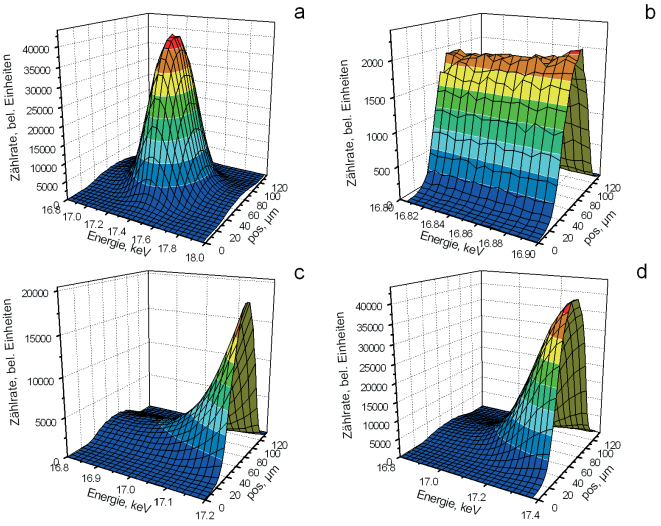

Abbildung 3.7.: Auswirkung der Linienverbreiterung auf die Bestimmung der Halbwertsbreite.

tert. Die Energieachse endet bei 17,2 keV. Die Flanke beginnt aufgrund der starken Pulsbelastung für die Spektren der mittleren Fokusposition schon bei ca. 17,0 keV, während der Anstieg zum Peak bei den Messungen am Spotrand erst bei 17,2 keV beginnt. Für die laterale Verteilung der Intensität bei 17,2 keV bedeutet dies, dass die Gaußkurve gewissermaßen spitzer ist als am Anfang des betrachteten Energieausschnittes bei 16,8 keV. Die Halbwertsbreite ist also kleiner.

In Abbildung 3.7d wurde der Schnitt auf der Energieachse in die Peakmitte bei 17,4 keV gelegt. Auf allen Positionswerten haben die Intensitätswerte ein lokales Maximum erreicht. Relativ zur Gesamtfläche des Peaks fällt dieses Maximum jedoch bei den mittleren Spektren geringer aus als bei den äußeren, da im Fokuszentrum viele Ereignisse dieser Linie schon in den Flanken registriert wurden. Verglichen mit dem ungestörten Fall bei 16.8 keV ist die laterale Gaußverteilung also gestaucht und die Halbwertsbreite also größer.

Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich verallgemeinern. Die Peakverbreiterung ist im Gegensatz zum Escape-Effekt und zum Peaktail ein zählratenabhängiges Detektorartefakt. Aufgrund dieser Eigenschaft verändert sich, bezogen auf die Detektionskanäle, die gemessene laterale Verteilung.

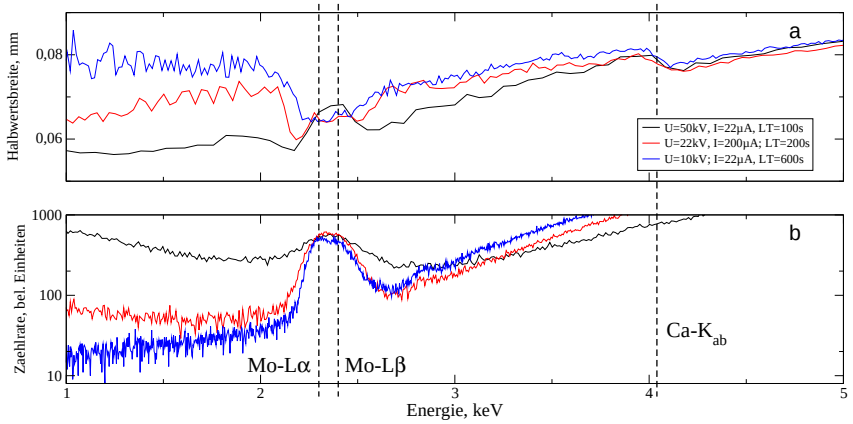

Abbildung 3.8.: a) Ausschnitt aus dem niederenergetischen Teil des ermittelten Halbwertsbreitenverlaufs mit verschiedenen Röhrenspannungen. b) Entsprechender Ausschnitt der Fokusspektren.

In den Artefaktkanälen wird die laterale Verteilung spitzer und die Halbwertsbreite kleiner. Im Ursprungskanal fehlen dagegen die im Artefaktkanal registrierten Ereignisse und eine gestauchte laterale Verteilung führt zur Vergrößerung der ermittelten Halbwertsbreite.

Ein zweites zählratenabhängiges Detektorartefakt ist der pile-up-Effekt. Die pile-up-Peaks aus zwei Mo Kα-Ereignissen und einem Mo Kα und einem Mo Kβ-Ereignis sind im 50-kV-Spektrum in Abbildung 3.6a zu sehen. An den dazugehörigen Stellen im Halbwertsbreitenverlauf (Abbildung 3.6b) sind deutliche Einbrüche zu sehen. Dies entspricht den Erwartungen aus den eben angestellten Überlegungen zum Einfluss detektorabhängiger Artefakte auf die ermittelte Halbwertsbreite.

Abweichungen im niederenergetischen Bereich

Betrachtet wird nun der niederenergetische Teil des Halbwertsbreitenverlaufs in Abhängigkeit von der verwendeten Röhrenspannung. Abbildung 3.8 zeigt Spektren aus der Fokusmitte und die ermittelten Halbwertsbreiten im Energiebereich von 1 bis 5 keV. Wie oben erwähnt, werden in diesem Bereich mit höheren Anregungsspannungen niedrigere Halbwertsbreiten registriert. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Effekten ist hier allerdings nicht sofort

klar, welcher Verlauf den tatsächlichen Linseneigenschaften entspricht.

Die Fokusspektren weisen in diesem Bereich ebenfalls signifikante Abweichungen auf. Während sich im 50-kV-Spektrum aufgrund des Shelfs (vgl. Abschnitt 2.5) zwischen 1 und 3,5 keV ein Plateau ausbildet, geht der Zählratenverlauf im 10-kV-Spektrum in diesem Bereich, der Theorie des Bremsstrahlungsverlaufes entsprechend, auf 0 zurück. Das Shelf ist jedoch kein zählratenabhängiges Detektorartefakt, so dass der oben gewählte Erklärungsansatz für die Abweichungen im Halbwertsbreitenverlauf nicht gültig ist.

Beim SDD-Detektor kann das Shelf sowohl an der Detektorvorderseite, vorzugsweise durch niederenergetische Photonen, als auch an der an der Rückseite, hier mit hoher Wahrscheinlichkeit durch hochenergetische Photonen, verursacht werden. Aufgrund der geringen Transmissionseigenschaften der Linse und der geringen Intensität der Quellenstrahlung im niederenergetischen Bereich können die Ereignisse auf der Vorderseite, die zum Shelf beitragen, vernachlässigt werden. Dagegen ist die Wahrscheinlichkeit, dass Shelf-Ereignisse auf der Detektorrückseite verursacht werden können, von der Energie der auf den Kristall treffenden Strahlung abhängig. Während Strahlung mit einer Energie von 10 keV nach 300 µm Silizium auf 9,4% geschwächt worden ist, erreichen bei 22 keV noch 78,8% und bei 50 keV 96,9% der Photonen die Detektorrückseite. Diese Überlegung erklärt, warum im 10-kV-Spektrum in Abbildung 3.8 sehr wenig Shelf zu sehen ist.

Die niederenergetische Region der 50-kV-Spektren wird also vom Shelf dominiert, da sowohl der Verlauf der Bremsstrahlung als auch die zu erwartende Linsentransmission in diesem Bereich wenig primäre Detektorereignisse erwarten lassen. Bezüglich der lateralen Verteilung spiegelt diese Region daher den Energiebereich der Photonen wider, die das Shelf verursachen, entsprechend der oben angestellten Überlegungen also eine deutlich höherenergetische Region. Zwischen 1 und 2 keV liegt die ermittelte Halbwertsbreite beim 50-kV-Scan bei ca. 55 µm, was den Halbwertsbreiten bei 16,5 keV entspricht (s. Abb. 3.5), während man die Halbwertsbreiten von ca. 65 µm beim 22-kV-Scan bei einer Energie von 14 keV wiederfindet. Berücksichtigt man die Intensitätsverteilung des Röhrenspektrums, mit intensiven Mo-K-Linien im Fall von 50 kV Röhrenspannung und die sinkende Intensität oberhalb von 20 keV wegen der fallenden Linsentransmission, sind 14 keV und 16,5 keV realistische, gewichtete Mittelwerte für die das Shelf verursachenden Photonen bei 22 kV bzw. 50 kV Röhrenspannung. Für den 10-kV-Scan ergibt sich eindeutig, dass der Halbwertsbreitenwert von ca. 80 µm zwischen 1 und 2 keV dem Wert der maximalen Photonenenergie von 10 keV entspricht. Nur diese hochenergetischen Photonen tragen zum Shelf bei. Ihre Primärinten-

sität auf der hochenergetischen Seite des Bremsstrahlungshügels ist gering und die Wahrscheinlichkeit, dass sie vorher verlustfrei im Detektorkristall registriert werden, ist hoch, so dass der ermittelte Halbwertsbreitenverlauf an dieser Stelle statistisch besonders belastet ist.

Unterhalb der Mo-L-Linien ist also eine Halbwertsbreitencharakterisierung mit dem beschriebenen Aufbau nicht möglich. Zum einen verfälschen Detektorartefakte das Ergebnis erheblich, zum anderen ist die Transmission der Optik so gering, dass die geringen Zählraten insbesondere in den Fokusrandregionen starken statistischen Schwankungen unterliegen. Diese Schwankungen, die beim 10 kV-Scan aufgrund der geringen Primärintensitäten besonders stark ausfallen, führen in der Fitroutine zu breiteren Gaußverteilungen, so dass unabhängig von den Detektorartefakten zu hohe Halbwertsbreiten ermittelt werden.

Als realistisch kann dagegen der ermittelte Wert bei der Energie der der Mo-L-Linie (ca. 2.4 keV) angenommen werden, da hier höhere Primärintensitäten vorliegen. So lässt sich erklären, dass die ermittelte Halbwertsbreite bei dieser Energie bei allen drei Scans denselben Wert von ca. 67 µm hat. Im 50-kV-Scan ist zusätzlich an dieser Stelle wieder eine W-förmige Struktur zu erkennen, die nach dem oben gewählten Erklärungsansatz aus der deutlich sichtbaren Linienverbreiterung resultiert.

Schließlich ist noch die in allen drei Scans auftretende Struktur bei ca. 4 keV zu erklären. In dieser Energieregion sinkt die Halbwertsbreite mit kleiner werdenden Photonenenergien. Der Akzeptanzgewinn durch den größer werdenen Grenzwinkel der Totalreflexion wird von stärkeren Absorptionseffekten überlagert (s. Abschnitt 2.3). Diese finden zum einen im Medium auf den Strahlwegen statt, zum anderen aber auch an den Reflexionspunkten im Linsenmaterial (vgl. Gleichung 2.16). Es ist davon auszugehen, dass sich im Kapillarglas eine signifikante Menge Kalzium befindet. Die Ca-K-Absorptionskante liegt bei 4,04 keV. Bei Energien unterhalb dieser Absorptionskante nimmt der Massenschwächungskoeffizient schlagartig ab und der Reflexionsgrad nimmt den Gleichungen 2.16 und 2.22 folgend zu. In diesen Bereichen werden größere Halbwertsbreiten gemessen als energetisch oberhalb der Absorptionskante, da die Strahlengänge mit hohen Eintrittswinkeln und vielen Reflexionspunkten besser transportiert werden. Diese Struktur beschreibt somit eine reale Eigenschaft der untersuchten Linse und ist folgerichtig in allen drei Scans gleichermaßen ausgeprägt.

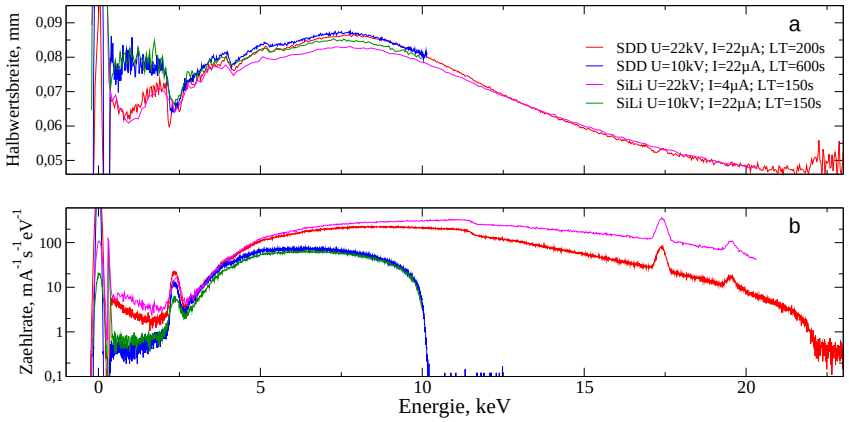

Abbildung 3.9.: a) Ermittelte Halbwertsbreiten bei Scans mit unterschiedlichen Detektortypen und unterschiedlichen Röhrenspannungen. b) Jeweilige Spektren in der Fokusmitte.

Vergleich von Scans mit unterschiedlichen Detektoren

Um den Einfluss der Detektorartefakte besser abschätzen zu können, wurden die oben geschilderten Untersuchungen ebenfalls mit einem Si(Li)-Detektor durchgeführt. Aufgrund der höheren Ausgangskapazität verursacht dieser Detektortyp ein deutlich stärkeres elektronisches Rauschen, so dass die Pulsbelastung hier deutlich geringer ausfallen muss. Trotz der verwendeten Blende mit einem Durchmesser von 10 µm lag die Totzeit bei Scans mit einer Röhrenspannung von 50 kV bei 100%, so dass die entsprechenden SDD-Scans nur für die Röhrenspannungen von 10 und 22 kV verglichen werden konnten. Der Röhrenstrom musste auf 22 µA (10kV) bzw. 4 µA (22kV) reduziert werden, um die Totzeit im Zentrum des Fokus auf 50% zu reduzieren.

In Abbildung 3.9a ist der Halbwertsbreitenverlauf aus zwei Scans mit dem Si(Li)-Detektor dargestellt. Zu den beiden verwendeten Röhrenspannungen von 10 und 22 kV sind jeweils auch die Ergebnisse aus den Scans mit SDD-Detektor aufgetragen. Abbildung 3.9b zeigt wieder die zugehörigen Spektren in der Fokusmitte. Die Zählraten sind hierbei auf den Röhrenstrom, die Messzeit und die Kanalbreite des Detektors normiert. Ein entscheidender Unterschied der beiden verwendeten Detektortypen wird in dieser Darstellung sehr gut sichtbar. Aufgrund der geringen Kristalldicke lässt die Effi-

zienz des Driftkammerdetektors schon ab 5 keV leicht und oberhalb von 10 keV deutlich nach. Der Verlauf der beiden 22-kV-Spektren spiegelt dies eindrucksvoll wider.

Auf den Verlauf der ermittelten Halbwertsbreite hat dieser Unterschied in der Detektoreffizienz wie erwartet keinen Einfluss. Im hochenergetischen Bereich weisen die beiden Verläufe eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die Abweichungen im Maximum des Halbwertsbreitenverlaufs (ca. 7,5 keV) von bis zu 4 µm müssen mit Justierungsfehlern erklärt werden.

Gain-Bestimmung

Für die Bestimmung des Gain-Faktors sind Referenzmessungen ohne Optik notwendig (vgl. Gleichung 3.3). Beim untersuchten Spektrometer ist die Optik fest in den Messkopf integriert, so dass dieser komplett mit Kamera, Positionierungslaser, Probenbeleuchtung und He-Spülungsvorrichtung von der Röhre entfernt werden muss. Die Positionen der Röhre sowie der Blende darf dabei nicht verändert werden. Es wurden Referenzmessungen bei den zuvor diskutierten verschiedenen Röhrenspannungen und mit den beiden Detektoren durchgeführt. Die aufgrund der fehlenden Sammelwirkung der Linse verursachte Intensitätsverringerung wurde durch höhere Röhrenströme und längere Messzeiten ausgeglichen. $I_{\text{Fokusmitte}}$ wurde jeweils aus dem Halbwertsbreitenscanpunkt bezogen, der am nächsten am Mittelpunkt der Gaußverteilung laut Fitergebnis lag.

In Abbildung 3.10a ist zum einen dieses Mittelpunktspektrum aus dem Scan mit 22 kV Röhrenspannung und SDD-Detektor und zum anderen das zugehörige Röhrenspektrum dargestellt. Beide Spektren wurden auf Strom und Zeit normiert. Beim Röhrenspektrum wurden 9000 s bei einem Strom von 450 µA gemessen, während beim Scanspektrum mit Linse bei 22 µA eine Messzeit von lediglich 200 s gewählt wurde. In 3.10b ist der nach Gleichung 3.3 aus den beiden oberen Spektren gebildete Gain-Faktor aufgezeichnet.

Die sehr niedrigen Zählraten an den energetischen Rändern führen zu einer starken statistischen Belastung der ermittelten Gain-Werte. Die Zunahme dieses Effekts ist besonders auf der hochenergetischen Seite gut zu beobachten. Das Ergebnis der ebenfalls abgebildeten Glättung der Messergebnisse erscheint bis 20 kV sinnvoll. Im niederenergetischen Bereich sind die Daten erst ab ca. 4 keV auswertbar. Die niedrigen Intensitäten und die geringe Linsentransmission führen zu einer starken Verrauschung der ermittelten Gain-Werte. In diesen beiden Randregionen scheint der ermittelte Gain-Wert im Mittel gegenüber dem mittleren Bereich wieder anzusteigen.

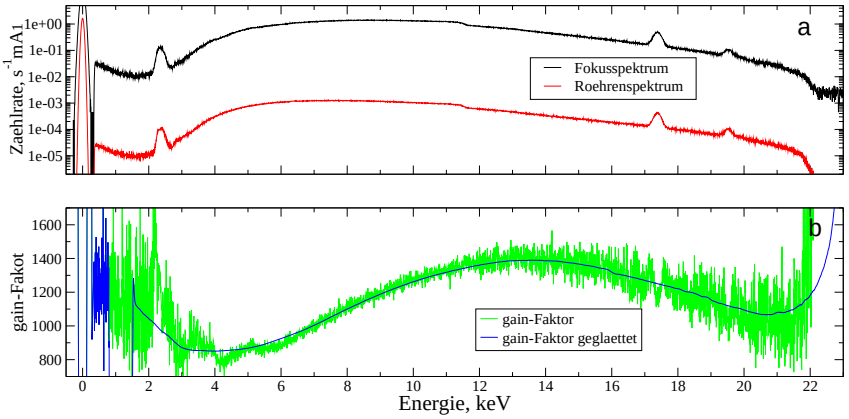

Abbildung 3.10.: Gain Bestimmung bei 22kV mit SDD-Detektor. a) Linsenspektrum in der Fokusmitte, abgeschirmt durch eine 10 µm-Blende und Röhrenspektrum ohne Optik unter gleichen Bedingungen. b) Gain-Faktor aus den beiden oberen Spektren gebildet.

Dieser Effekt wird durch die Intensitäten des Röhrenspektrums verursacht. Diese liegen ca. drei Größenordnungen unter denen des Linsenspektrums. Gehen sie gegen Null so werden sie vom elektronischen Rauschen dominiert, so dass der ermittelte Gain-Wert in diesem Bereich überbewertet wird.

Die maximale Verstärkung im Fokus ist bei 13 keV zu beobachten. Oberhalb dieses Wertes nimmt der Gain-Faktor ab, da der kleiner werdende Grenzwinkel der Totalreflexion eine geringe Akzeptanz der Optik auf der Eingangsseite verursacht. Unterhalb von 12 keV spielen zunehmend Absorptionsprozesse eine Rolle, die eine Reduzierung der verstärkenden Wirkung zur Folge haben. In diesem Bereich sind, wie auch schon im Verlauf der Halbwertsbreiten (Abbildungen 3.5 und 3.8) Stufen bei 4 und 5.3 keV festzustellen. Ihre Position passt zur K-Absorptionskante von Kalzium und zur L-III-Absorptionskante von Barium. Es ist auch hier zu vermuten, dass diese beiden Elemente in nennenswerter Weise Bestandteil des Kapillarglases sind und daher einen messbaren Beitrag zur Absorption an den Reflexionspunkten leisten. Unter den jeweiligen Absorptionskanten verschwindet dieser Beitrag und die schwächer werdende Absorption führt zu einer Erhöhung des Gain-Faktors.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Gain-Bestimmung unter den verschiede-

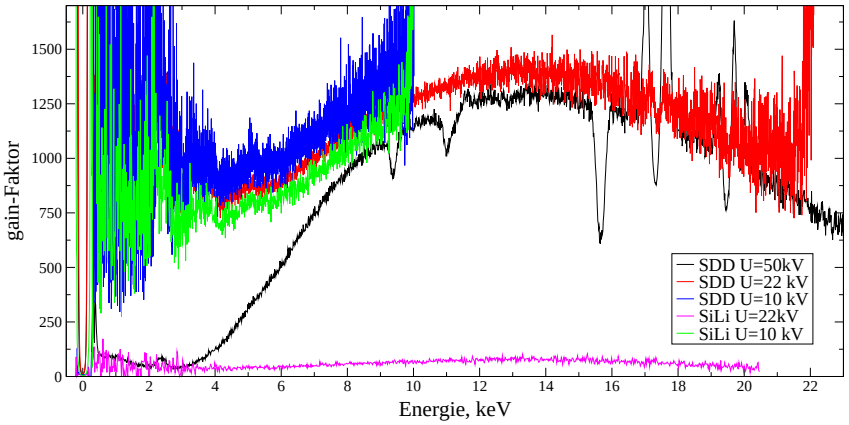

Abbildung 3.11.: Ermittelte Gain-Faktoren bei verschiedenen Messbedingungen. Verglichen werden zwei Detektortypen und unterschiedliche Röhrenspannungen.

nen Messbedingungen ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die schlechte Statistik ist auch unter anderen Messbedingungen zu verzeichnen. Besonders deutlich ist dies bei den Messungen mit 10 kV Röhrenspannung zu erkennen. Ohne Optik wurden die Spektren unter Volllast bei dieser Spannung mit 190 µA bei einer Messzeit von 9000 s gemessen. Bei den Scanmessungen betrug der Röhrenstrom 22 µA und die Messzeit 600 s (SDD) bzw. 150 s (Si(Li)). Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die beiden Verläufe gut mit dem zuvor diskutierten und ebenfalls abgebildeten Ergebnis der 22 kV-Messungen mit SDD-Detektor überein. Auch hier ist der Bereich unter 4 keV nicht auswertbar, da sich die Zählrate gegenüber der Röhrenspannung von 22 kV noch verschlechtert hat. Die beiden Stufen bei 4 und 5.3 keV sind auch hier erkennbar.

Starke Abweichungen zeigt das Ergebnis der Messungen bei 22 kV mit Si(Li)-Detektor. Während des Scans mit Linse musste in diesem Fall der Röhrenstrom auf 4 µA reduziert werden, damit die eintreffende Impulslast verarbeitet werden konnte. In diesem Leistungsbereich weichen offensichtlich Soll- und Ist-Werte der Röhre, die für einen Betrieb von 30 W ausgelegt ist und hier bei 0.088 W arbeitet, erheblich voneinander ab. Für die absolute Gain-Bestimmung ist aber die Kenntnis der aktuellen Last notwendig, so dass in diesem Bereich mit Si(Li)-Detektor keine Bestimmung mehr möglich

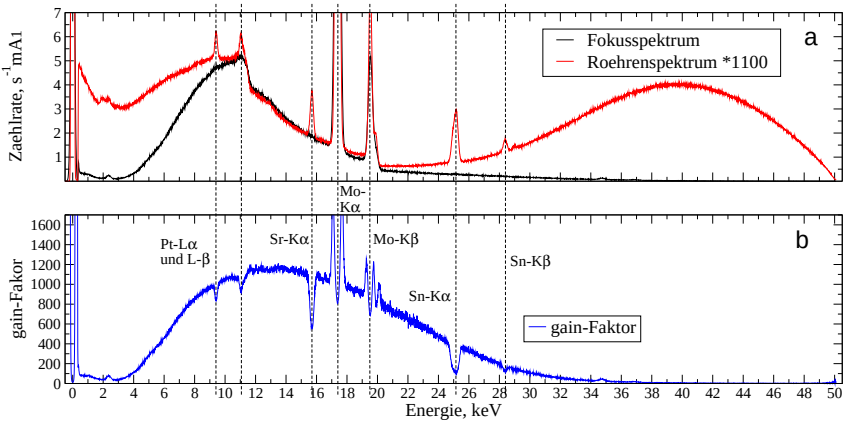

Abbildung 3.12.: Gain Bestimmung bei 50 kV mit SDD-Detektor. a) Linsenspektrum in der Fokusmitte und Röhrenspektrum ohne Optik. Die Zählraten des Röhrenspektrums sind mit 1100 multipliziert. b) Gain-Faktor

ist.

Erhebliche Abweichungen im Verlauf des ermittelten Gain-Wertes gegenüber den anderen Messungen sind bei einer Röhrenspannung von 50 kV zu verzeichnen. Das Gesamtergebnis ist deutlich weniger verrauscht, da hier auch die höchsten Primärintensitäten gegeben waren. Der ermittelte Gain-Faktor liegt im gesamten Energiebereich unterhalb der 10-kV- und 22-kV-Ergebnisse. Im niederenergetischen Bereich sinken die Werte sehr schnell auf Null ab. Um dieses Ergebnis zu verstehen, zeigt Abbildung 3.12a die beiden Spektren, die zur Berechnung der Gain-Faktoren verwendet wurden. Um eine vergleichende Darstellung in linearer Skalierung zu ermöglichen, wurden die Intensitäten des Röhrenspektrums mit 1100 multipliziert.

Die verschiedenen lokalen Einbrüche im Gain-Verlauf erklären sich durch Störpeaks im Röhrenspektrum. Zum einen wird hier Platin-L-Strahlung aus der Blende registriert, zum anderen Zirkonium-K- und Zinn-K-Strahlung aus dem Detektor (Abschirmungsblende und Kristallstützen). Im Röhrenspektrum ist weiterhin die zunehmende Transparenz der Blende über 20 keV zu erkennen. Die ursprüngliche Verteilung im Bremsstrahlungshügel wird zum einen von der sinkenden Detektoreffizienz und zum anderen von der steigenden Blendentransmission überlagert, was zur Ausbildung von zwei Hügeln führt. Dieser Effekt ist aufgrund der zusätzlich mit der Energie sinkenden

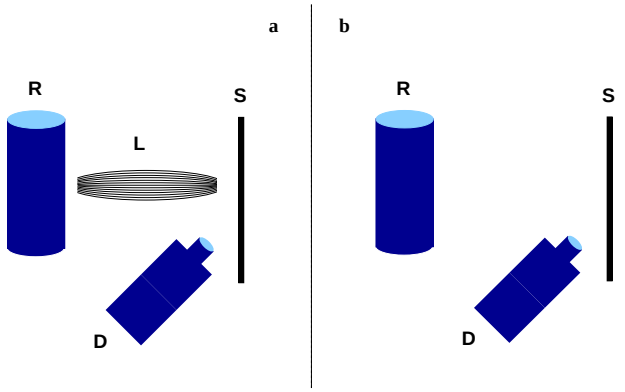

Abbildung 3.13.: a) Die Quellstrahlung der Röhre R wird durch die Polykapillarlinse L fokussiert. In der Fokusebene befindet sind eine Streukörper S. Die Streusignale werden vom Detektor D registriert. b) Die Referenzmessung findet in derselben Geometrie, jedoch ohne Linse statt.

Transmission im Linsenspektrum nicht zu beobachten.

Die Detektorbelastung im hochenergetischen Bereich ist erheblich. Trotz sehr geringer Effizienz steigt die Zählrate fast wieder auf das Niveau, das im ersten Maximum bei ca. 10 keV erreicht wird. Durch diese Ereignisse bildet sich niederenergetisch ein sehr intensives Shelf aus, was eine direkte, intensive Bestrahlung des FETs verstärkt wird. Bei der Berechnung des Gain-Faktors werden in diesem Energiebereich die Linsenzählraten durch zu hohe Röhrenzählraten dividiert, was zu niedrige Gain-Werte zur Folge hat. Dieser Effekt schwächt mit steigender Energie ab, wirkt sich jedoch auch noch im Maximum der Gain-Werte aus. Daher werden bei 50 kV-Scans auch hier niedrigere Werte ermittelt als bei den anderen Scans (Abbildung 3.11).

3.1.2. Streumessungen

Die Transmission einer Polykapillarlinse wurde in Gleichung 3.6 bereits eingeführt. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der auf den Linseneingang fallenden Intensität zu der in den Fokus transportierten Intensität. Die vorangegangenen Beschreibungen haben bereits verdeutlicht, dass eine einfache Aufnahme der beiden spektralen Verteilungen durch eine frontale Stellung von Röntgenröhre und Detektor ohne weiteres nicht möglich ist. Auch bei sehr niedrigen Röhrenströmen ist es unerlässlich, den Detektor durch Kol-

limatorblenden abzuschatten, damit die eintreffenden Zählraten durch die Elektronik verarbeitet werden können. In der Konsequenz ist im vorangegangenen Abschnitt ein Scanverfahren vorgestellt worden, mit dessen Hilfe die Energieabhängigkeit von Halbwertsbreite und Gain-Faktor bestimmt werden kann. Bei dieser Vorgehensweise werden also lediglich die Intensitäten mit und ohne Linse in der Fokusmitte verglichen. Mit Hilfe der zu Beginn des Kapitels erarbeiteten Gleichung 3.7 kann anschließend aus dieser Beziehung, unter Berücksichtigung der Veränderung der Halbwertsbreite, die Transmission ermittelt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der zusätzlichen Information über die laterale Verteilung im Fokus und über die Verstärkungseigenschaften der Linse. Nachteilig ist jedoch der hohe experimentelle Aufwand.

Die Messung des Streusignals von Röhren- bzw. durch eine Optik transportierter Röhrenstrahlung ermöglicht einen Intensitätsvergleich ohne den oben geschilderten Umweg über eine Scanmethode [ENSS03]. In Abbildung 3.13 ist der experimentelle Aufbau skizziert. Die Streusignale können auch mit eingebauter Optik unter Vollast der Röhre aufgezeichnet werden.

Entsprechende Untersuchungen sind an der im vorangegangenen Abschnitt charakterisierten Linse durchgeführt worden. Der Streukörper bestand aus Teflon $(C_2F_4)_n$. Diese Messungen erfolgten im vom Hersteller vorgesehenen Spektrometeraufbau mit einer zur Proben-/Streueroberfläche lotsenkrechten Anregungsstrahlachse und einem Detektionswinkel von 50°. Die Referenzmessung muss unter denselben geometrischen Bedingungen erfolgen. Die Integration des Detektorschnorchels in den Messkopf, der zusammen mit der Linse ausgebaut werden muss, erfordert ebenfalls eine Veränderung der Detektorposition während des Umbaus. Die Reproduktion des Abnahmewinkels von 50° ist aufgrund der Konstruktion der Detektorbefestigung garantiert.

Für eine absolute Transmissionsbestimmung wäre jedoch eine genaue Kenntnis des Detektionsraumwinkels erforderlich. Dabei tritt die Schwierigkeit auf, dass nach Ausbau der Linse der gesamte Streukörper beleuchtet wird, abzüglich der durch den Detektor abgeschatteten Fläche. Der vom Detektor gebildete Raumwinkel muss dann als Funktion des Ortes auf dem Streukörper betrachtet werden. Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, wäre der Einbau eines gut charakterisierten Kollimators im Anregungskanal anstelle der Optik. Dies war im gegebenen Aufbau nicht möglich. Da für das Ziel einer fundamentalparameterbasierten Quantifizierung die Kenntnis von Absolutwerten der Anregungsintensitäten in vielen Anwendungen ohnehin nicht notwendig ist, wird an dieser Stelle nur ein relativer Transmissionsverlauf $\tilde{T}(E)$ bestimmt.

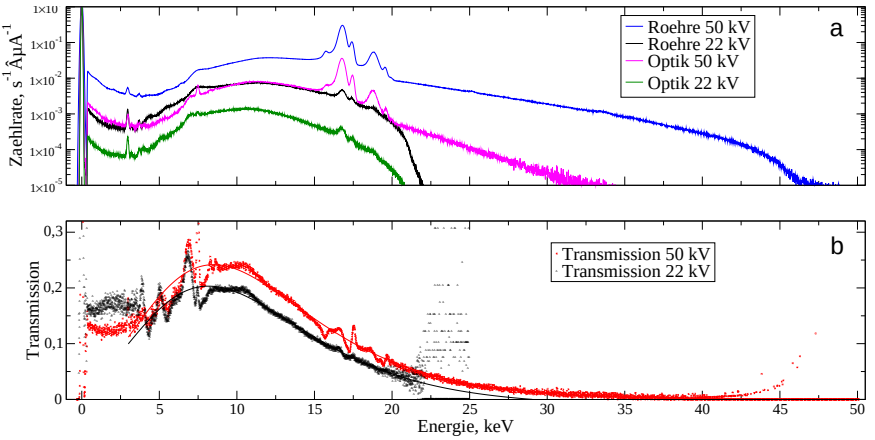

Abbildung 3.14.: Bestimmung der relativen Transmission mittels Streumessungen. a) Streuspektren mit eingebauter Optik bei zwei verschiedenen Röhrenspannungen (Linse 50 kV und Linse 22 kV) sowie Streuspektren ohne Optik bei denselben Messbedingungen (Röhre 50 kV und Röhre 22 kV). b) Durch die Division der jeweiligen Spektren ermittelte Transmissionsverläufe bei den beiden Röhrenspannungen und zugehörige Fitergebnisse.

Abbildung 3.14a zeigt die beiden gestreuten Spektren, mit und ohne Optik, $I_{\text{Optik}}(E)$ und $I_{\text{Röhre}}(E)$. Die Messungen wurden bei zwei unterschiedlichen Röhrenspannungen (50 bzw. 22 kV) durchgeführt. In 3.14b sind die beiden ermittelten Transmissionsverläufe $\tilde{T}(E)$ dargestellt, die durch die folgende Beziehung ermittelt wurden.

$$\tilde{T}(E) = \frac{I_{\text{Optik}}(E)}{I_{\text{Röhre}}(E)} \tag{3.10}$$

Aufgrund der unterschiedlich starken Intensitäten schlägt sich auch hier die Verbreiterung der gestreuten Mo-K-Linien im Transmissionsverlauf nieder. Weiterhin verdeutlicht die logarithmische Darstellung der Spektren, dass diese bis ca. 4,4 keV vom niederenergetischen Shelf dominiert werden. Dieses wird durch Ereignisse aus anderen energetischen Bereichen verursacht. Eine Division der Intensitätsverhältnisse in diesem Energiebereich ergibt daher hinsichtlich der Transmissionsbestimmung keinen Sinn. Um dennoch Aussagen für den gesamten Energiebereich treffen zu können, wurden die ermittelten Werte mit der folgenden Funktion gefittet, wobei nur Mess-

werte oberhalb von 4,4 keV als Basis einbezogen wurden.

$$\tilde{T}(E) = T_0 + Ae^{-e^{-z}-z+1} \tag{3.11}$$

mit

$$z = (E - E_c)/w \tag{3.12}$$

Dabei sind der Offset T_0, die Zentrumsposition E_c, die Weite w und der Absolutparameter A freie Fitparameter. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 3.14 dargestellt.

Es ist zu bemerken, dass der Aufstellung von Gleichung 3.10 die Annahme zugrunde liegt, dass mit Ausnahme der Linse alle energieabhängigen Parameter in beiden Messungen identisch sind und sich bei der Division der beiden Spektren herauskürzen, so dass lediglich die Transmission der Optik bei der gerade betrachteten Energie ermittelt wird. Dabei wird die Comptonstreuung und der mit ihr verbundene Energieshift außer Acht gelassen. Bei genauer Betrachtung ergeben sich für die Intensitäten in einem bestimmten Detektorkanal i welcher der Energie E_i zuzuordnen ist folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} I_{\text{Optik}}(E_i) =& I_{0,\Omega_{In}}(E_i)T(E_i)\frac{\sigma_{\text{koh}}(E_i,\theta)}{\bar{\mu}(E_i,E_i)}\chi(E_i) \\ &+ I_{0,\Omega_{In}}(E_C)T(E_C)\frac{\sigma_{\text{ink}}(E_C,\theta)}{\bar{\mu}(E_C,E_i)}\chi(E_i) \end{aligned} \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned} I_{\text{Röhre}}(E_i) =& I_{0,\Omega_{Sct/Kol}}(E_i)\frac{\sigma_{\text{koh}}(E_i,\theta)}{\bar{\mu}(E_i,E_i)}\chi(E_i) \\ &+ I_{0,\Omega_{Sct/Kol}}(E_C)\frac{\sigma_{\text{ink}}(E_C,\theta)}{\bar{\mu}(E_C,E_i)}\cdot\chi(E_i) \end{aligned} \tag{3.14}$$

mit

$$I_{0,\Omega_X}(E) = \frac{dI_0(E)}{d\Omega}\Omega_X \tag{3.15}$$

und

$$E_C = E_i + \Delta E_{Comp} \tag{3.16}$$

und

$$\chi(E) = \Omega_{det}\cdot e^{-\mu_M(E)d\rho_M}\cdot\eta(E_i) \tag{3.17}$$

wobei $I_0(E)$ die Intensität der Quellstrahlung ist, $\sigma_{\text{koh}}(E,\theta)$ und $\sigma_{\text{ink}}(E,\theta)$ die differentiellen Streuwechselwirkungsquerschnitte des Streuermaterials

bei der Energie E und dem Streuwinkel θ, Ω_{In} und $\Omega_{Sct/Kol}$ die Raumwinkel des Linseneingangs bzw. des Streuers oder des Kollimators gegenüber der Quelle, $\bar{\mu}(E_1, E_2)$ der effektive Massenschwächungskoeffizient für die Anregungsenergie E_1 und die Detektionsenergie E_2 bei gegebenen geometrischen Bedingungen und für das Material des Streuers, Ω_{Det} der Raumwinkel des Detektors gegenüber dem Fokusfleck, $\eta(E)$ die Detektoreffizienz bei der Energie E, Ω_{Sum} der integrale Raumwinkel den der Detektor vom Streuer einsieht, μ_M, d, ρ_M Schwächungskoeffizient, Weglänge und Dichte des Umgebungsmediums und ΔE_{Comp} der Comptonshift der Energie.

Die Situation stellt sich also nicht so einfach dar, wie es Gleichung 3.10 suggeriert. In jedem Detektorkanal erhält man kohärent gestreute Anteile, die aus Photonen derselben Energie resultieren, aber auch inkohärent gestreute Anteile, die auf höherenergetische Photonen zurückzuführen sind. Die Ausdrücke 3.13 und 3.14 werden durch Substitution der beiden Anteile für die Rayleigh- und Comptonstreuung in 3.14 durch R und C vereinfacht. Das Verhältnis der beiden Detektionsraumwinkel wird mit K_Ω bezeichnet. Für Gleichung 3.10 ergibt sich somit:

$$\begin{aligned}\tilde{T}(E_i) &= \frac{I_{\text{Optik}}(E_i)}{I_{\text{Röhre}}(E_i)} \\ &= K_\Omega \frac{R \cdot T(E_i) + C \cdot T(E_C)}{R + C} \\ &= K_\Omega \left(\frac{T(E_i)}{1 + \frac{C}{R}} + \frac{T(E_C)}{1 + \frac{R}{C}}\right)\end{aligned} \tag{3.18}$$

$\tilde{T}(E_i)$ als Ergebnis der Division zweier Streuspektren ist also nur eine Näherung des Transmissionsverlaufes. Der Faktor K_Ω beschreibt die Schwierigkeiten bei der absoluten Transmissionsbestimmung, wie sie zu Beginn dieses Abschnittes beschrieben wurden, die allerdings mit entsprechendem experimentellen Aufwand lösbar sind. Die weiteren Überlegungen haben gezeigt, dass der ermittelte Wert für $\tilde{T}(E_i)$ einen gewichteten Mittelwert der Transmissionen bei der betrachteten Energie E_i und bei der Energie $E_i + \Delta E_{Comp}$ darstellt. Die Wichtung erfolgt hinsichtlich der Verhältnisse von kohärent und inkohärent gestreuter Strahlung. $\tilde{T}(E)$ ist dementsprechend gegenüber dem tatsächlichen Transmissionsverlauf leicht zu niedrigeren Energien verschoben. Dabei ist der Shift abhängig vom Anteil der Comptonstreuung am Gesamtsignal der Streuung und wird deswegen mit steigender Energie höher.

Zwei weitere Effekte sind in den Betrachtungen vernachlässigt worden: Zum einen werden in den einzelnen Detektorkanälen neben den beiden Streu-

anteilen zusätzlich Detektorartefakte registriert, deren Ursprung energetisch ebenfalls an einer anderen Stelle liegt. Ähnlich wie der Comptonshift tragen diese Ereignisse zu einer energetischen Verschiebung von $\bar{T}(E)$ bei. Der Effekt ist jedoch wesentlich kleiner als der oben behandelte.

Unberücksichtigt bleibt zum anderen, dass die Linsenstrahlung beim Auftreffen auf den Streukörper eine höhere Divergenz aufweist als die Röhrenstrahlung. Bei einer vollständigen Beschreibung müsste diese Tatsache in den differentiellen Wechselwirkungsquerschnitten berücksichtigt werden. Überlegungen zum Einfluss der Linsendivergenz auf die Sherman-Gleichungen [MK03] deuten darauf hin, dass dieser Effekt auch bei Streumessungen zu vernachlässigen ist.

3.2. Halblinsencharakterisierung

Polykapillarhalblinsen finden in sehr unterschiedlichen analytischen Methoden Anwendung. Dabei ist zu unterscheiden, wie die Strahlrichtung durch die Optik verläuft. So werden Halblinsen im Bereich der Synchrotron Mikro-RFA als Fokussierungselemente eingesetzt. Sie erfüllen in diesem Fall dieselbe Funktion wie Volllinsen in einem RFA-Spektrometer mit einer Punktquelle, also beispielsweise dem Anodenspot einer Röntgenröhre. Synchrotronstrahlung am Ende eines Strahlrohrs in einem modernen Speicherring ist jedoch weitgehend parallelisiert, die Divergenz ist oft kleiner als 1 mrad (z. B. [PLS+07]). Der geometrische Aufbau einer Halblinse bietet für diesen Fall optimale Bedingungen. Am Optikeingang mit dem größeren Durchmesser trifft die Synchrotronstrahlung auf ein Kapillarbündel mit an dieser Stelle paralleler Ausrichtung. Bei optimaler Justierung treffen die parallelen Strahlen dann für die erste Reflexion auf die bezüglich des Krümmungsradius außen gelegene Wand der Kapillare. Der Reflexionswinkel steigt mit dem Krümmungsgrad und ist daher für die äußeren Kapillaren größer als für die inneren. Mit zunehmender Energie wird Strahlung daher in den äußeren Kapillaren schlechter transportiert.

Eine sehr große Verbreitung haben Polykapillarhalblinsen im Bereich der Röntgenbeugung. Hierbei ist die Strahlrichtung durch die Optik entgegengesetzt zum oben geschilderten Fall. In dieser Anwendung wird mit Hilfe der Optik die Divergenz der einfallenden Röhrenstrahlung auf die Größenordnung des kritischen Winkels reduziert [UPG+94] [OUP+96].

Auch im Bereich der Röntgenfluoreszenz werden Polykapillarlinsen in dieser Weise eingesetzt. In der sogenannten 3D-Mikro-RFA wird mit ihrer

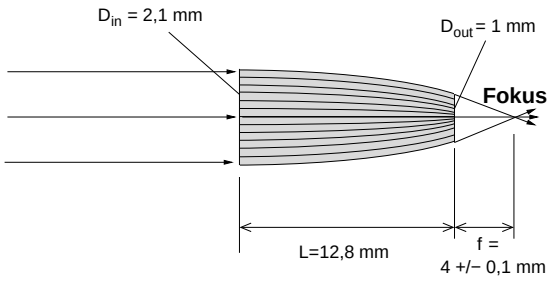

Abbildung 3.15.: Parameter der untersuchten Polykapillarhalblinse.

Hilfe ein konfokaler Aufbau ermöglicht. Dabei ergänzt eine Polykapillarhalblinse vor dem Detektor einen herkömmlichen Mikro-RFA-Aufbau mit Synchrotron- oder Röhrenstrahlung [KMR03]. Indem man die Fokusse der beiden verwendeten Optiken optimal überlagert, formt man ein dreidimensionales Mikrovolumen, in dem der Aufbau sensitiv ist. Nur in n diesem Volumen wird sowohl durch die die erste Linse passierende Strahlung angeregt als auch die erzeugte Fluoreszenz detektiert. Mit einem solchen Aufbau ist es möglich, tiefensensitiv Informationen aus der Probe zu erhalten, also z. B. zerstörungsfreie Messungen von Elementtiefenverteilungen in Proben durchzuführen.

Um mit einem solchen Aufbau eine fundamentalparameterbasierte Quantifizierung durchzuführen, ist es wie bei der konventionellen Mikro-RFA notwendig, die verwendeten Komponenten gut zu charakterisieren. Dies gilt selbstverständlich auch für die verwendeten Linsen, da mit diesen Parametern das geformte Sensitivitätsvolumen beschrieben werden muss. Entscheidende Parameter der Linsen sind also zum einen die Halbwertsbreiten, da sie Größe und Form des Mikro-Volumens bestimmen, und zum anderen

Tabelle 3.2.: Angaben im Linsenzertifikat der Halblinse 58mkl01 zu Gain und Halbwertsbreite

E, keV	5-7,5	7,5-10	10-15
HWB, μm	17	18	16
Gain	300	303	300

die Transmissionen, die als Maß für die spektrale Verteilung der Sensitivität dienen. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Parameter hinsichtlich eines besseren Verständnisses für den Strahlungstransport in Polykapillaroptiken betrachtet. Der Transfer der gewonnenen Messdaten und Erkenntnisse in die fundamentalparameterbasierten Quantifizierungsalgorithmen für die 3D-Mikro-RFA wird in [Man09] behandelt.

Die herstellerseitige Charakterisierung liefert, wie bei den Volllinsen, integrale Werte für Gain und Halbwertsbreite, die für Energieintervalle von einigen keV angegeben werden (Tabelle 3.2). Die Messungen dazu werden in konventioneller RFA-Geometrie durchgeführt. Dabei wird durch einen einige Meter langen Abstand zwischen Röntgenröhrenfenster und Linseneingang, der mit einem Rohr überbrückt wird, quasiparallele Strahlung beim Linseneintritt erzeugt. Der Fokusspot wird entsprechend der Ausführungen in Abschnitt 3.1.1 mit einer Lochblende abgerastert.

Der Zusammenhang zwischen Transmission, Gain-Faktor und Halbwertsbreite lässt sich analog zu den Überlegungen aus Abschnitt 3.1 herleiten. Dabei wird die Halblinse in Fokussierungsrichtung betrachtet. In diesem Fall dient parallele Röntgenstrahlung als Quelle, so dass Gleichung 3.3 folgende Form annimmt:

$$\gamma = \frac{I_{\text{Fokusmitte}}}{\frac{dI_0}{d\Omega} A_{\text{Blende}}} \tag{3.19}$$

Dadurch wird Gleichung 3.7 zu

$$T(E) = \frac{\pi}{4 \ln 2} \frac{\Gamma^2(E) \cdot \gamma(E)}{A_{in}} \tag{3.20}$$

wobei A_{in} die bestrahlte Fläche am Linseneingang ist. Eine Berechnung der Transmission auf Basis der Zertifikatsdaten ist für die untersuchte Linse edoch nicht sinnvoll. Die Gain-Messungen erfolgten in diesem Fall mit einer Lochblende mit einem Innendurchmesser von 5 µm. Bei Spotgrößen unter 20 µm ist die Annahme für die Aufstellung von Gleichung 3.4 einer hinreichend kleinen Lochblendenfläche gegenüber der Spotgröße nicht gültig. Daher erhält man mit diesen Angaben und der Gleichung 3.20 Transmissionswerte von unter 3%. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse einer Messung der Transmission in Fokussierungsrichtung vorgestellt.

Bei der bisherigen Modellierung des Mikro-Volumens im konfokalen RFA-Aufbau ist man davon ausgegangen, dass für den entgegengesetzten Einsatz der Linse im Detektorkanal von Parametern ausgegangen werden kann, die

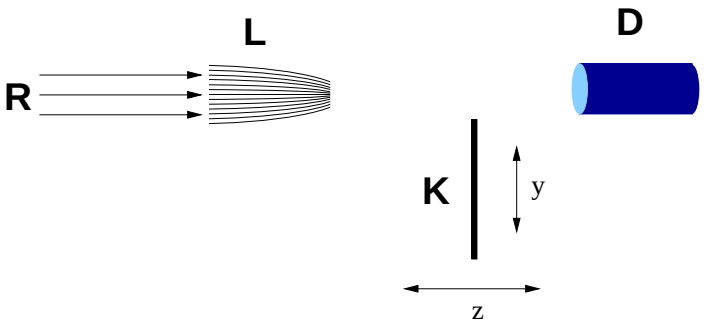

Abbildung 3.16.: Parallele Röntgenstrahlung R einer bestimmten Energie wird durch die Polykapillarhalblinse L fokussiert. In der Fokusebene befindet sich eine scharfe Kante, die während eines Scans schrittweise auf der Achse y in den Fokus gefahren wird. An jedem Punkt der Kante wird von einer Pin-Diode D die Zählrate aufgezeichnet. Die Kante kann auf der Achse z parallel zur Strahlachse gefahren werden, um die Fokusebene zu finden.

mit den Charakterisierungsdaten vergleichbar sind, d. h., dass die Linse in dieser Richtung eine ebenfalls gaußförmige Intensitätsverteilung aufweist und dass Halbwertsbreite und Transmission in der gleichen Größenordnung liegen und denselben spektralen Verlauf aufweisen. Diese Annahme beruht auf der grundsätzlichen Umkehrbarkeit von Strahlengängen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Polykapillarhalblinsen in Parallelisierungsrichtung charakterisiert. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit EDX-Detektor (SEM-EDX) konnte die eingangsseitige Akzeptanzverteilung einer Halblinse mit einer Ortsauflösung von ca. 1 µm vermessen werden. Zusätzlich wurden von der Arbeitsgruppe Kanngießer vergleichbare Messungen an einem Strahlrohr für partikelinduzierte Röntgenemissionsmessungen (PIXE) durchgeführt, die die hier gezeigten Ergbnisse bestätigen [WMM+09]. Dieselbe Linse wurde in Fokussierungsrichtung charakterisiert, um die Parameter unabhängig von den Herstellerangaben vergleichen zu können. Diese Charakterisierung erfolgte mit Kantenscans und Synchrotronstrahlung.

3.2.1. Charakterisierung in Fokussierungsrichtung

Für die Charakterisierung in Fokussierungsrichtung bietet sich die Verwendung von Synchrotronstrahlung an, da in diesem Fall die Divergenz der ein-

fallenden Photonen besonders gering ist. Wegen der hohen Brillanz dieser Strahlungsquellen ist der Einsatz unterschiedlicher Komponenten zur Monochromatisierung bei weiterhin hohen Intensitäten möglich. Die Energieauflösung kann also bei diesen Messungen durch den Monochromator erfolgen und die Verwendung eines energiedispersiven Detektors ist nicht notwendig. Stattdessen wurde eine Pin-Diode verwendet. Die Messungen fanden während des sogenannten single-bunch-Betriebs mit niedrigen Ringströmen beim Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) statt. Unter diesen Bedingungen konnte die Diode direkt hinter dem Fokus der Linse positioniert werden, ohne dass der Sättigungsbereich erreicht wurde (s. Abbildung 3.16).

Diese Anordnung ermöglicht eine neue Abwägung der Vor- und Nachteile der in Abschnitt 3.1 vorgestellten Scan-Methoden zur Charakterisierung von Volllinsen. Draht-, Kanten- und Lochblendenscans lassen sich problemlos ebenfalls bei der Bestimmung von Halblinseneigenschaften einsetzen. Im Abschnitt 3.1.1 wurde die Lochblende aus zwei Gründen gewählt. Zum einen verband sie Ortsauflösung mit Detektorabschirmung, ohne die mit den energiedispersiven Detektoren keine direkten Messungen möglich gewesen wären. Zum anderen war eine Transmissionsbestimmung nur über den Gain-Faktor möglich, für dessen Bestimmung eine Lochblende ohnehin erforderlich ist. Eine Abschirmung ist im Fall der Pin-Diode nicht notwendig und die Transmissionsmessung kann direkt erfolgen. Da sowohl bei der Lochblende als auch beim Draht die geometrischen Parameter des verwendeten Scan-Elements die Ortsauflösung bestimmen, dieser Faktor aber bei einer Kante wegfällt, ist letztere für die Charakterisierung von Halblinsen am Synchrotron das ideale Instrument. In diesem Fall ist die räumliche Auflösung durch die Größe der Scan-Schritte gegeben.

Die Messungen wurden am Mikrofokus Strahlrohr bei BESSY II durchgeführt. Ein Multilayer-Monochromator ermöglicht Messungen mit Photonenflüssen von mehr als 10^{10} Photonen pro Sekunde und 100 mA Ringstrom. In der Experimentierkammer haben die aus dem Strahlrohr eintreffenden Photonen eine laterale Verteilung mit einer Halbwertsbreite von ca. 300 µm. Die maximale Divergenz liegt unter 1 mrad [ESF+04] [PLS+07].

Halbwertsbreitenbestimmung mit Kantenscans

Abbildung 3.16 zeigt eine schematische Skizze des Charakterisierungsaufbaus. Die Optik ist in der Experimentierhütte an zwei Schrittmotoren aufgehängt, die mit einer Genauigkeit von weniger als einem µm eine Positio-

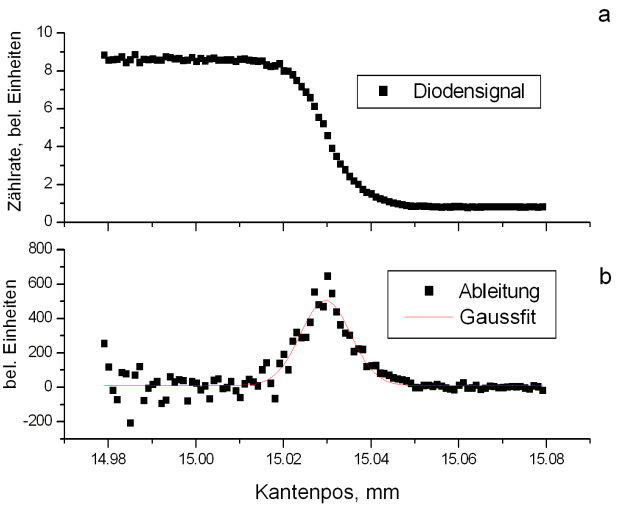

Abbildung 3.17.: Kantenscan in der Fokusebene der Polykapillarhalblinse 58mkl01. Photonenenergie: 8 keV, Schrittweite der Kante: 1 µm. a) Intensitätssignale der Pin-Diode hinter der Kante in Abhängigkeit von der Position der Kante. b) Ableitung des in a) dargestellten Messsignals.

nierung der Linse entlang der beiden Achsen senkrecht zur Strahlrichtung ermöglichen. Zwei zusätzliche Schrittmotoren erlauben eine Verkippung der Linse um diese beiden Achsen. Für die Justierung wurde die Photonenenergie auf 8 keV gestellt, da in diesem Bereich gute Transmissionen erwartet werden können. Als Optimierungskriterium dient das Signal der Pin-Diode, welches einen Maximalwert annehmen sollte.

Als Kante diente eine 5 µm dicke Platinfolie, die in der Fokusebene positioniert wurde. Mit Hilfe einer x-y-z-Schrittmotoreneinheit kann sie entlang dreier Achsen im Raum verschoben werden. Abbildung 3.17a zeigt das Diodensignal in Abhängigkeit von der Kantenposition. Dabei wurde die Kante parallel zur Fokusebene schrittweise in den Fokus gefahren. Die damit einhergehende Abschattung des Detektors führt zu einer Reduktion der Zählrate. Ist der gesamte Fokusbereich vom Platin abgedeckt, bleibt die Zählrate wieder konstant. Dieser Offset wird durch den Anteil der Strahlung verursacht, der entsprechend des Massenschwächungskoeffizienten von Platin bei der eingestellten Energie die Folie durchdringt.

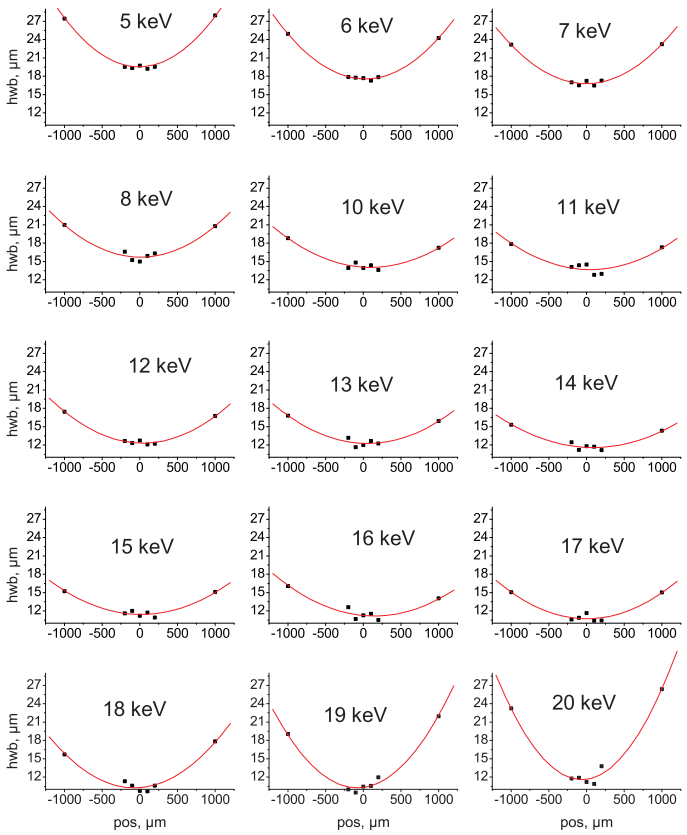

Abbildung 3.18.: Verteilung der Halbwertsbreiten entlang der Strahlachse bei verschiedenen Photonenenergien. Die Ergebnisse wurden jeweils mit einem Polynom zweiten Grades gefittet. Das Ergebnis ist rot eingezeichnet. Für alle Energien sind gleiche Achsenausschnitte gewählt.

Leitet man dieses gemessene Profil ab, verschwindet der Offset. Übrig bleibt das Profil des abgerasterten Fokus. Die entsprechende Ableitung ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Dazu ist das Ergebnis einer Fitroutine für eine Gaußverteilung eingezeichnet. Aus dem dazugehörigen Fitparameter der Standardabweichung lässt sich mit Gleichung 3.2 die Halbwertsbreite bestimmen. An diesem Ergebnis ist exemplarisch zu erkennen, dass die An-

nahme einer gaußförmigen Verteilung der Intensität im Fokus auch für die Halblinsenuntersuchungen zutrifft. Eine Bestimmung der Halbwertsbreite mit diesem analytischen Ansatz ist möglich.

Die Integrationszeit der Pin-Diode betrug 1 s. Bei einer Photonenenergie von 8 keV wurden zunächst an verschiedenen Positionen entlang der Strahlachse entsprechende Scans mit Schrittweiten von 3 µm durchgeführt und die jeweilige Halbwertsbreite des Fokusprofils bestimmt. Die Position mit der minimalen Halbwertsbreite stellt die Fokusebene dar.

Für die Charakterisierungsmessungen wurde anschließend eine Scanroutine mit folgenden Schritten ausgeführt:

1. Die Photonenenergie wird um 1 keV vergrößert. Startenergie ist 5 keV und Endenergie 20 keV.

2. Die Position des ersten Multilayers wird vertikal zur Strahlrichtung auf maximales Diodensignal optimiert. Dadurch sollen leichte Positionsabweichungen des Synchrotronstrahls am Linseneingang ausgeglichen werden, die durch die Änderung der Monochromatorposition verursacht werden können.

3. An der zuvor bestimmten Position der Fokusebene entlang der Strahlachse wird ein Kantenscan mit 1 µm Schrittweite und 1 s Integrationszeit für die Diode aufgezeichnet. Die Scanlänge beträgt 100 µm.

4. Mit denselben Einstellungen werden zusätzliche Scans 100 µm, 200 µm und 1000 µm vor und hinter der Fokusebene durchgeführt.

Insgesamt wurden so bei 16 Energien jeweils sieben Scans durchgeführt, die jeweils ca. zwei Minuten dauerten. Die Gesamtzeit betrug ca. vier Stunden. Abbildung 3.18 zeigt einen Überblick über die Ergebnisse dieser Scanroutine. Dargestellt ist für die jeweilige Energie die ermittelte Halbwertsbreite an den verschiedenen Positionen auf der Strahlachse. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist bei allen Energien derselbe Ausschnitt auf der y-Achse gewählt worden. Die Ortsabhängigkeit der Halbwertsbreite wurde jeweils mit einem Polynom zweiten Grades gefittet. Die Ergebnisse sind jeweils ebenfalls in rot dargestellt. Die Wahl der Funktion stellt lediglich eine phänomenologische Beschreibung dar. Ein analytischer Ansatz zur Beschreibung der Optiken hinsichtlich dieser Parameter existiert bisher nicht.

Zunächst ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Energie die ermittelten Halbwertsbreiten kleiner werden. Um den energetischen Verlauf dafür

besser darzustellen, wurden für das jeweilige Fitergebnis des Polynoms die Koordinaten des Minimums mit einer einfachen Kurvendiskussion bestimmt. Die so ermittelte x-Position auf der Strahlachse schwankt unregelmäßig in einem Intervall von ca. 100 µm. Diese Schwankung liegt somit innerhalb der durch die Messintervalle gegebenen Ortsauflösung. Die Scans wurden sowohl horizontal als auch vertikal zur Strahlrichtung durchgeführt. Der energetische Verlauf des y-Wertes des Minimums, also der minimalen Halbwertsbreite ist in Abbildung 3.19 für beide Scanrichtungen dargestellt. Die Halbwertsbreite nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab. Der Messpunkt bei 20 keV kann als Ausreißer betrachtet werden. 20 keV ist die Energie der K-Absorptionskante des Elementes Molybdän. Es ist Bestandteil des Multilayers. Dadurch steht deutlich weniger Primärintensität zur Verfügung. Die Tendenz zu größeren Halbwertsbreiten für die horizontale Strahlrichtung ist durch eine stärkere Aufweitung des Primärstrahls in dieser Dimension zu erklären. Die stärkere Divergenz auf dieser Achse wird in den Spot übertragen.

Beim Vergleich des Halbwertsbreitenverlaufs der Halblinse mit dem der in Abschnitt 3.1 charakterisierten Volllinse (Abbildung 3.5) fällt auf, dass es im niederenergetischen Bereich nicht zu einer Verringerung der Halbwertsbreite kommt. Im Fall der Volllinse war dies mit der Konkurrenz zweier gegenläufiger Effekte erklärt worden. Der Anstieg des Totalreflexionswinkels führt zwar zu einer erhöhten Divergenz am Linsenausgang und somit zu größeren Fokusspots (s. Gleichung 2.26). Damit einher gehen allerdings auch größere Weglängen innerhalb der Linse und eine erhöhte Anzahl von Reflexionen. Beide Prozesse sind mit Absorption verbunden. Wegen des steigenden Massenschwächungskoeffizienten steigt im niederenergetischen Bereich der Anteil von Photonen im Fokus, die über kurze Wege transportiert worden sind, was bei solchen mit niedrigem Ein- und Austrittswinkel der Fall ist. Daher nimmt im unteren Energiebereich bei Polykapillarvolllinsen die Spotgröße ab, denn große Wegelängen sind hier mit starken Verlusten verbunden.

Im Fall der Halblinse entfällt dieser Effekt. Der steigende Totalreflexionswinkel führt hier zur Möglichkeit des Strahlungstransportes in weiter außen liegenden Kapillaren und zu einer stärkeren Ausleuchtung jeder einzelnen Kapillaren (vgl. Ungleichung 2.25). Insbesondere die Zahl der Reflexionen wird dadurch aber nicht wesentlich erhöht. Die Position auf der optischen Achse, an der die erste Reflexion stattfindet, ist in jedem Fall ungefähr identisch. Es kommt daher im Fall der Halblinse nicht zu einem Rückgang der Halbwertsbreite im niederenergetischen Bereich. Die zunehmende Schwächung wirkt sich auf alle produzierten Divergenzen im gleichen Maße aus.

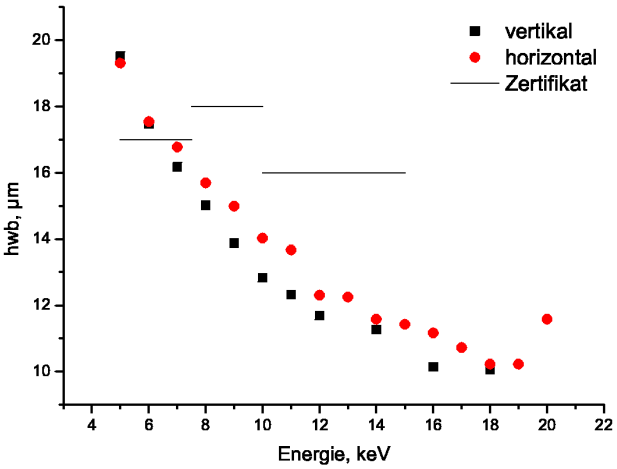

Abbildung 3.19.: Ergebnis des Halbwertsbreitenverlaufs in Abhängigkeit von der Photonenenergie für die Halblinse 58mkl01. Die Charakterisierung erfolgte in Fokussierungsrichtung mit Kantenscans unter Verwendung von Synchrotronstrahlung.

Dieser Erklärungsansatz wird durch die ebenfalls in Abbildung 3.19 dargestellten Werte des Zertifikats (s. a. Tabelle 3.2) bestätigt. Hier ist für das niederenergetische Intervall eine niedrigere Halbwertsbreite angegeben als für den Bereich zwischen 7,5 und 10 keV. Die Messungen sind, wie oben erwähnt, mit Röhrenstrahlung durchgeführt worden. Trotz des Durchlaufens des 1 m langen Kollimators dürfte die Divergenz der auf den Linseneingang treffenden Strahlung deutlich über der für die jetzigen Messungen verwendeten Synchrotronstrahlung liegen. Weglängen- und Reflexionszahleffekte spielen in diesem Fall eine größere Rolle. Die auf diese Weise weiter transportierte Divergenz erklärt vermutlich auch die Abweichungen gegenüber den im Rahmen dieser Messungen ermittelten Werten über 10 keV.

Neben dem Wert für die minimale Halbwertsbreite in der Fokusebene liefern die Scans auch qualitative Informationen über die sogenannte Strahltaille. Damit ist der Bereich auf der Strahlachse gemeint, entlang dessen sich die Halbwertsbreite nicht wesentlich verändert. Die Autoren von [SD06] schlagen zur Untersuchung dieses Bereichs und zur Justierung der Kante

in der Fokusebene Kantenscans entlang der Strahlachse vor. Dabei soll die Kante den Fokus zu weniger als 50% verschatten. Je kleiner der Fokus ist, also je näher die Kante der eigentlichen Fokusebene kommt, desto höher ist die registrierte Zählrate, da von der enger gebündelten Strahlung mehr Photonen an der Kante vorbei in den Detektor gelangen. Derartige Scans waren an der Mikrofokusbeamline nicht möglich, da die Fokussierungsachse nicht parallel zu der entsprechenden Motorachse verlief. Vermutlich gilt dies schon für den primären Strahl, der in die Experimentierhütte gelangt. Daher kann nur eine qualitative Analyse auf Basis der Darstellung in Abbildung 3.18 erfolgen.

Für alle Energien wird deutlich, dass die Strahltaille kleiner als 2 mm ist, denn die beiden jeweils extremen Messpunkte liegen mit der Halbwertsbreite signifikant oberhalb der Ergebnisse, die in der Mitte des untersuchten Bereiches gewonnen wurden. Die gefitteten Polynome verdeutlichen aber, dass die relative Abweichung der Extremwerte von der Energie abhängig ist und damit auch der als Strahltaille zu bezeichnende Bereich eine energieabhängige Länge hat. Von 5 bis ca. 11 keV werden die ermittelten Polynome im betrachteten Bereich flacher und damit der Taillenbereich länger. Ab 18 keV ist wieder eine deutliche Verkürzung zu beobachten. Die erste Tendenz ist mit der abnehmenden Divergenz der fokussierten Strahlung zu erklären, die durch die kleiner werdenden Reflexionswinkel verursacht wird. Die Umkehrung dieses Trends ab 18 keV kann zur Zeit nicht erklärt werden. Ob es sich um ein Messartefakt oder um einen noch nicht verstandenen physikalischen Effekt handelt, muss durch weitere Untersuchungen dieser Art an anderen Halblinsen überprüft werden.

Experimentelle Transmissionsbestimmung

Zusätzlich zu den Kantenscans konnte im Rahmen der Untersuchungen bei BESSY II ebenfalls die Energieabhängigkeit der Transmission untersucht werden. Dazu wurden ebenfalls im Energiebereich von 5 bis 20 keV und mit einem Abstand von 1 keV Einzelmessungen mit und ohne Optik im Strahlengang durchgeführt. Bei jeder Energie und bei jeder Einstellung wurden jeweils 100 Einzelmessungen mit 1 s Messzeit durchgeführt, aus denen anschließend ein Mittelwert gebildet wurde. Um die im Synchrotronbetrieb übliche Reduzierung des Ringstromes beim jeweiligen Vergleich der beiden Messungen zu berücksichtigen, muss das Diodensignal auf den Strom im Speicherring bzw. auf das Signal einer Ionisationskammer am Strahlrohrende normiert werden.

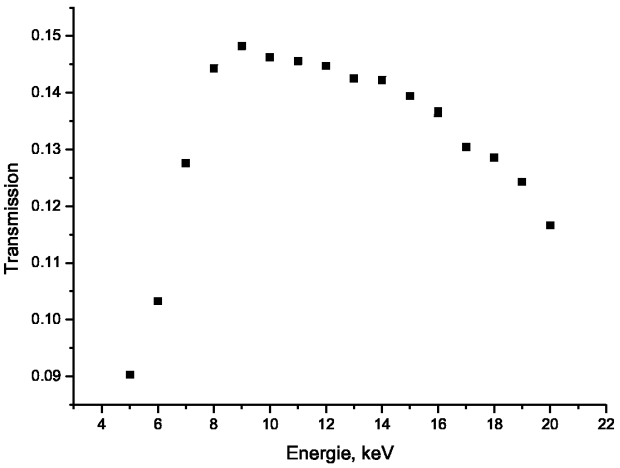

Abbildung 3.20.: Ergebnis der Transmissionsmessungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie für die Halblinse 58mkl01. Die Charakterisierung erfolgte in Fokussierungsrichtung unter Verwendung von Synchrotronstrahlung.

Die Division dieser beiden normierten Zählraten liefert streng genommen noch nicht die Transmission einer Optik, wie sie in Gleichung 3.6 für Volllinsen definiert wurde. Als Transmission gilt hier das Verhältnis zwischen der im Fokus gemessenen Intensität und der auf den Linseneingang treffenden Intensität. Mit dieser Definition lässt sich der Messwert der Intensität I_{Optik} mit Linse wie folgt beschreiben:

$$I_{\text{Optik}} = I_0 \cdot T \cdot e^{-\mu_L \rho_L f} \tag{3.21}$$

I_0 ist dabei die auf die Linse treffende Primärstrahlung, T die gesuchte Transmission, μ_L der Massenschwächungskoeffizient für Luft bei der verwendeten Energie, ρ_L die Dichte von Luft und f der Fokusabstand der Linse. Dabei bleibt die Divergenz der fokussierten Strahlung unberücksichtigt. Ohne Linse misst man folgende Intensität:

$$I_{\text{ohne Optik}} = I_0 \cdot e^{-\mu_L \rho_L (L+f)} \tag{3.22}$$

Dabei ist L die Länge der Optik. Die Division der beiden Intensitäten liefert somit:

$$\frac{I_{\text{Optik}}}{I_{\text{ohne Optik}}} = \frac{T}{e^{-\mu_L \rho_L L}} \tag{3.23}$$

Die ermittelten Quotienten müssen demnach noch um die Absorption entlang der Luftstrecke am Ort der Linse korrigiert werden. Bei der Auswertung der Daten ist dies erfolgt. Der Korrekturfaktor lag allerdings im Bereich zwischen 0.97 und 1 und kann somit vernachlässigt werden.

Abbildung 3.20 zeigt das Ergebnis der Transmissionsmessungen. Oberhalb von 9 keV weist der Verlauf eine kontinuierliche Reduzierung der Transmission mit zunehmender Photonenenergie auf. Dies ist auf den kleiner werdenden Totalreflexionswinkel zurückzuführen und der damit einhergehenden Reduzierung der Anzahl der Kapillaren, durch welche ein Strahlungstransport erfolgen kann. Die schwächer werdende Absorption auf den Wegstrecken und an den Reflexionspunkten mildert diese Tendenz erheblich ab. Ohne diesen Effekt würde sich die Reduktion der Kapillarenzahl aufgrund der Rotationssymmetrie der Kapillare quadratisch im Verlauf niederschlagen.

Bei 9 keV weist die Transmission mit knapp 15% ihr Maximum auf. Unterhalb dieser Energie nimmt die Transmissionsfähigkeit der Optik rapide ab und ist bei 5 keV auf 9% reduziert. Die Vergrößerung der zum Transport möglichen Kapillarenzahl bei niedrigeren Energien spielt bei der gewählten Experimentieranordnung keine Rolle. Die Linse wird am Eingang nur zu einem Bruchteil ausgeleuchtet. Der Strahldurchmesser beträgt ca. 300 µm, der Eingangsdurchmesser dagegen 2,1 mm. Im unteren Energiebereich sind daher nur noch Absorptionseffekte für den Transmissionsverlauf verantwortlich. Die niederenergetische Strahlung wird nun stärker an den Reflexionspunkten, auf den Wegstrecken und in den Ein- und Austrittsfenstern geschwächt.

Ab ca. 9 keV spielt die Absorption keine Rolle mehr. Die Transmission bleibt nahezu konstant. Die leicht fallende Tendenz ist durch die vom Totalreflexionswinkel abhängige, halbmondartige Abschattung der ausgeleuchteten Kapillaren zu erklären (vgl. Erläuterungen zu Ungleichung 2.25). Bei höheren Energien ist eine Unstetigkeitsstelle im Verlauf zu erwarten, da die Anzahl der zum Transport verfügbaren Kapillaren ab einer Grenzenergie abnimmt. Diese Annahme ist durch weitere Experimente zu überprüfen.

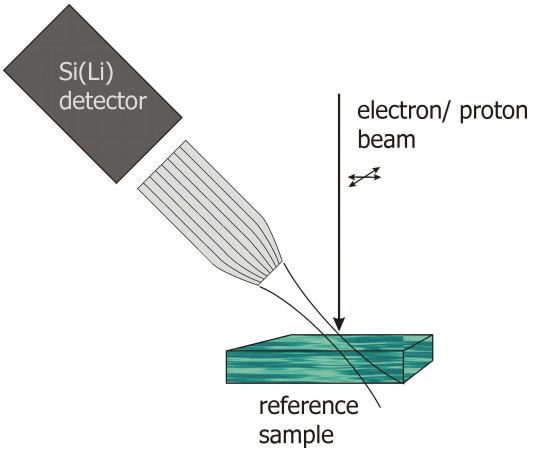

Abbildung 3.21.: Skizze des Aufbaus zur Charakterisierung von Polykapillarhalblinsen am Rasterelektronenmikroskop. Der Elektronenstrahl rastert zeilenweise die Probe ab. Die dabei erzeugte Röntgenstrahlung gelangt durch die zu untersuchende Optik in einen energiedispersiven Si(Li)-Detektor.

3.2.2. Charakterisierung in Parallelisierungsrichtung

Bei der Charakterisierung der Halblinse in Parallelisierungsrichtung sind die in diesem Fall eingangsseitigen Parameter von Interesse. Dagegen werden in [Yan96] zwar Halblinsen auch in Parallelisierungsrichtung untersucht, dabei wird aber beispielsweise die von den Autoren so genannte „Illumination area" auf der Ausgangsseite analysiert. Für die oben genannte Fragestellung im Bezug auf die fundamentalparameterbasierte Quantifizierung in der 3D-Mikro-RFA ist jedoch das eingangsseitige Akzeptanzverhalten der Optik von Interesse. Insbesondere die Vermessung der Größe des Akzeptanzbereichs stellt dabei eine experimentelle Herausforderung dar. Alle im Verlauf dieses Kapitels geschilderten und verwendeten Scanverfahren erweisen sich als untauglich. Benötigt wird eine isotrop abstrahlende Punktquelle, deren Position mit einer Genauigkeit von ca. 1 µm schrittweise verändert werden kann. Auf diese Weise lässt sich die gesuchte räumliche Verteilung der Sensitivität bestimmen.

Eine solche Situation ist in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) gegeben. In Abbildung 3.21 ist die experimentelle Umsetzung skizziert. In der Probenkammer wird ein Hochvakuum erzeugt, um Wechselwirkungen

mit den Bestandteilen der Luft zu vermeiden. In einer Feldemissionskathode wird ein Elektronenstrahl erzeugt und auf die Probe gerichtet. Durch spezielle Magnetspulen, sogenannte Elektronenlinsen, wird der Strahl auf eine im sub-µm-Bereich liegende Größe in der Probenebene fokussiert. Mit Hilfe dieser Linsen kann der Strahl in ebenfalls sub-µm-großen Schritten zeilenweise über die Probe bewegt werden. Für den eigentlichen Mikroskopbetrieb des REMs sind die bei der Wechselwirkung mit den Atomen der Probe erzeugten Sekundärelektronen von Interesse. Aus ihrem Signal wird das Mikroskopbild der Oberfläche gebildet. Aus den rückgestreuten Primärelektronen lassen sich dagegen Rückschlüsse auf die mittlere Ordnungszahl der am Anregungspunkt befindlichen Probenatome ziehen. Für eine exaktere Analyse der Zusammensetzung sind die meisten Geräte zusätzlich mit einem energiedispersiven Röntgendetektor ausgestattet. Mit ihm kann die durch die Elektronen erzeugte Röntgenfluoreszenz der Probe wie bei der RFA spektral analysiert werden.

Für die Charakterisierung der Sensitivität der Halblinse wurde, vergleichbar der Situation im konfokalen RFA-Aufbau, die Optik vor dem Detektorfenster positioniert. Ist die Optik derart justiert, dass die Fokusebene in der Probenebene und der Fokusbereich im Rasterfenster des Elektronenstrahls liegt, so ist eine Analyse der räumlichen Verteilung der Sensitivität möglich. Befindet sich der Elektronenstrahl außerhalb des Sichtfeldes der Optik, so gelangt keine Fluoreszenz in den Detektor. Innerhalb des Fokusbereiches dagegen, wird die Zählrate mit steigender Sensitivität der Optik höher. Die zur EDX-Einheit eines REM's gehörende Software ermöglicht die zum Rastermuster des Elektronenstrahls passende zweidimensionale Analyse der Zählraten des Detektors. Die Energieauflösung der Signale kann durch gesetzte „Regions of Interest" (ROIs) erreicht werden, so dass die Verteilung für unterschiedliche Energien betrachtet werden kann.

Die Untersuchungen wurden bei der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Berlin (ZELMI) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung lag bei 20 kV, die Messzeit pro Punkt bei 1 s und die Auflösung des Rasters bei 1 µm. Die Intensität der Anregung wird über den Probenstrom gemessen. Dieser musste je nach Messparametern bei Werten zwischen 2 und 5 nA eingestellt werden. Eine Erhöhung der Intensität und damit eine Verringerung der Messzeit war nicht möglich, da die Ansteuerungssoftware keine Totzeitkorrektur enthielt. An jedem Rasterpunkt wird unter diesen Bedingungen das Detektorsignal gleich lange aufgezeichnet, wodurch Punkte mit hohen Zählraten, in diesem Fall also in der Fokusmitte liegende, unterrepräsentiert im Ergebnis erscheinen. Die Totzeit des

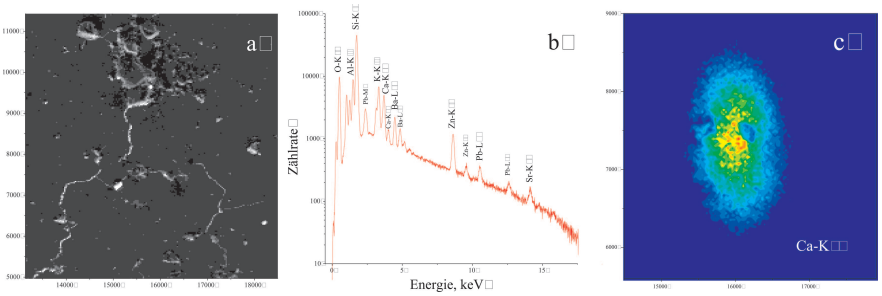

Abbildung 3.22.: Verschiedene Analyseresultate der Messungen am REM. a) Sekundärelektronenbild des verwendeten NIST-Standards. b) EDX-Spektrum des Standards. Die Aufnahme erfolgte ohne Optik vor dem Detektor. Die wichtigsten Linien sind beschriftet. c) EDX-Mapping des Ca Kα-Signals.

Detektors ist also an allen Stellen gering zu halten, was nur durch niedrige Probenströme und Anregungsintensitäten zu erreichen ist.

Als Probe diente der NIST Glasstandard 1412 (Zertifikatsangaben in Anhang B, Tabelle B.1). Die Zusammensetzung ist im Anhang angegeben. Für den Einsatz im REM wurde er mit Kohlenstoff bedampft. In Abbildung 3.22b ist ein EDX-Spektrum dieses Referenzmaterials dargestellt, das ohne Linse vor dem Detektor aufgenommen wurde. Aufgrund der Transmissionseigenschaften der Optik ist für die Untersuchungen erst der Spektralbereich ab ca. 4 keV interessant. Man erkennt deutlich, dass in dem wichtigen Bereich zwischen den Ba L- und den Zn K-Linien keine weiteren charakteristischen Linien liegen. Um auch diese Energieregion zu analysieren, wurden für die im folgenden vorgestellten EDX-Mappings neben den ROI's um die im Spektrum auftretenden Linien zusätzliche Bereiche um die Energien der Kα-Linien von Mangan, Kobalt und Nickel gesetzt. Dabei wird in diesen ROI's nur der durch die Elektronen im Inneren der Probe erzeugte Bremsstrahlungsuntergrund gezählt. Die Zählraten sind, wie unten gezeigt wird, für die Auswertung ausreichend.

In Abbildung 3.22 sind weiterhin zwei unterschiedliche Resultate eines langen Mappings mit Linse dargestellt. 3.22a zeigt die Intensitätsverteilung des Sekundärelektronensignals im Scanbereich auf der Probe. Hierbei handelt es sich um ein klassisches REM-Bild, welches die topographische Struktur der Probe widergibt. Dieses Ergebnis ist von der Linse unbeeinflusst, da die Elektronen in einem anderen Detektor registriert werden. Bei den Charak-

terisierungsmessungen wurde darauf geachtet, dass der Fokus der Linse in einem möglichst glatten Bereich liegt, um Abschattungseffekte und Konzentrationsschwankungen in der Zusammensetzung zu minimieren.

In 3.22c ist schließlich das Ergebnis eines EDX-Mappings dargestellt. Für jeden Punkt des Mappings wurde hier die Zählrate im ROI um die Energie der Ca Kα-Linie aufgetragen. Die Polykapillarhalblinse vor dem Detektor sorgt dafür, dass aus weiten Bereichen des Scanbereiches keine Fluoreszenzstrahlung von der Probe zum Detektorkristall gelangen kann. Diese Regionen ohne Zählrate sind in der Darstellung blau gezeichnet. Der untersuchte Fokusbereich ist offensichtlich deutlich entlang der vertikalen Achse verzerrt. Dies ist auf den Sichtwinkel des Detektors bzw. der Optik zurückzuführen (s. Abbildung 3.21). Gegenüber der Probenoberfläche beträgt dieser Winkel 35°. Die Korrektur dieser Verzerrung in den Messdaten erfolgte eine einfache algebraische Operation. Die Daten liegen als (x, y, z)-Datensätze für jeden Messpunkt vor. Dabei ist x die horizontale und y die verzerrte vertikale Koordinate. z ist der Intensitätswert. Die korrigierten Daten (x_k, y_k, z_K) ergeben sich aus

$$\begin{pmatrix} x_k & y_k & z_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sin 35° & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.24}$$

Diese Daten sollten eine symmetrische Verteilung der Sensitivität auf der Oberfläche zeigen.

Da ein Rasterelektronenmikroskop nicht für derartige Untersuchungen konzipiert ist, treten während der Analyse verschiedene Schwierigkeiten auf. Neben dem oben erwähnten Problem der Totzeiten ist in diesem Zusammenhang die Justierung des Aufbaus zu nennen. Nachdem die Optik mit einer speziell für diesen Zweck gefertigten Kappe am Detektor befestigt wurde, stehen als Justierungsfreiheitsgrad zum einen der Detektorabstand zur Verfügung, der entlang der Detektorsichtachse verändert werden kann und zum anderen der Arbeitsabstand zwischen Probe und Elektronenquelle. Mit Veränderung des letzteren wird während der Justierung der Fokusbereich der Optik mit dem Scanbereich des Elektronenstrahls überlagert. Um das im EDX-Signal zu registrieren, muss der Fokusabstand zur Probe schon in der Nähe des Sollwertes sein, da die Transmission der Optik außerhalb der Fokusebene schnell abnimmt. Beide Justierungsparameter sind an den entsprechenden manuellen Stellschrauben nur mit einer Genauigkeit von einigen 100 µm ablesbar und verstellbar. Nachdem der Fokus in einem Mapping sichtbar ist, wird er durch Veränderung des Arbeitsabstandes in

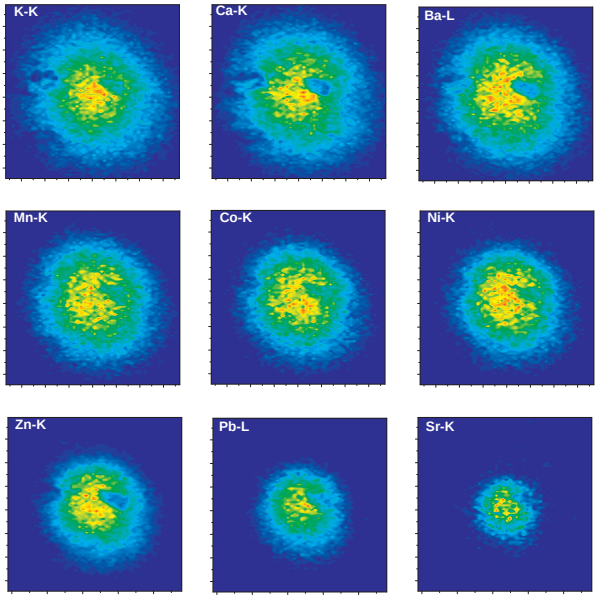

Abbildung 3.23.: EDX-Maps mit Linse vor dem Detektor für verschiedene Energie-ROI's. Als Probe diente der Glasstandard NIST 1412. Die Darstellung wurde bezüglich der Perspektivverzerrung korrigiert. Die Farbskalierung ist für jeden Energiebereich auf die jeweils maximale Intensität normiert.

die Mitte des Scanfensters gesetzt, so dass die Vergrößerung erhöht werden kann. Durch Variation des Detektorabstandes wird dann in Mappings, die mit kurzen Messzeiten erzeugt wurden, der Abstand bestimmt, bei dem die Spotgröße am geringsten ist. Dabei dient die Verteilung im Ca-ROI als Referenz.

Halbwertsbreitenbestimmung

Nach abgeschlossener Justierung können quantitative Mappings gestartet werden. Die vorhandene Software erlaubt es, bis zu neun ROI's zu setzen. Mit den oben genannten Parametern dauerte eine solche Messung, je nach Größe des Rasterfeldes, bis zu 24 Stunden. Abbildung 3.23 zeigt die ent-

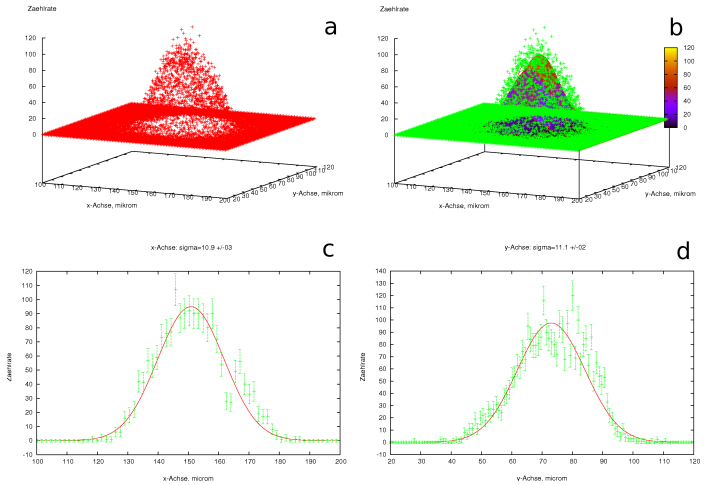

Abbildung 3.24.: Bestimmung der Halbwertsbreite der Sensitivitätsverteilung einer Polykapillarhalblinse. a) 3D-Plot der Mappingdaten für den Zn Kα-ROI. b) 3D-Plot der Messdaten mit zugehörigem Fit einer 2D-Gaußverteilung. c) & d) Eindimensionale Sensitivitätsverteilung auf Achsen durch das Intensitätsmaximum mit zugehörigem Fit einer Gaußverteilung.

standenen neun EDX-Mappings für die im vorangegangenen Abschnitt am Synchrotron untersuchte Polykapillarhalblinse 58mkl01. Dabei ist die Farbskala für jeden Energie-ROI auf das Maximum der jeweiligen Intensität gesetzt worden. Die Darstellungen sind also untereinander nicht bezüglich der Transmission vergleichbar. Auch bei einheitlicher Farbcodierung würden verschiedene Parameter wie Detektorsensitivität, Elementkonzentration in der Probe und unterschiedliche Wechselwirkungskoeffizienten die Transmissionseigenschaften überlagern.

Aufgrund gleicher Achsenskalierung ist allerdings die Spotgröße vergleichbar. Es ist deutlich zu sehen, dass diese ab der Energie von Mn Kα mit zunehmender Energie abnimmt. Weiterhin wirken die nach Gleichung 3.24 korrigierten Darstellungen rotationssymmetrisch. Rechts oberhalb des Fokuszentrums ist besonders in den Ca Kα- und Ba Lα-Maps ein lokaler Intensitätseinbruch zu sehen. Dieser wird auf Inhomogenitäten auf der Probenoberfläche in diesem Bereich zurückgeführt.

Für eine quantitative Analyse wird eine andere Darstellungsform gewählt.

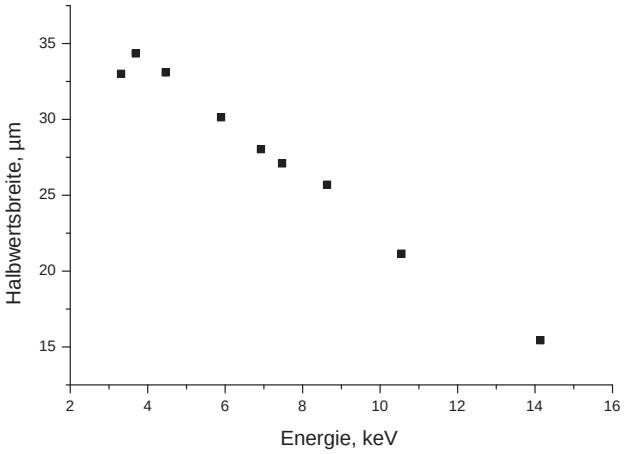

Abbildung 3.25.: Halbwertsbreitenverlauf der Polykapillarhalblinse 58mkl01 in Parallelisierungsrichtung. Bestimmung durch Messungen am Rasterelektronenmikroskop mit 20 kV Beschleunigungsspannung und einem Glasstandard als Probe (NIST1412).

Abbildung 3.24a zeigt das Ergebnis des Mappings für den Zn Kα-ROI als 3D-Plot. Um die Annahme zu überprüfen, ob Gleichung 3.1 den Spot auch für diese Durchstrahlungsrichtung korrekt beschreibt, ob also auch die Sensitivitätsverteilung, wie die Intensitätsverteilung, der zweidimensionalen Gaußfunktion entspricht, muss zunächst die Symmetrie der Ergebnisse verifiziert werden. Dazu werden parallel zu den beiden Rasterachsen zwei virtuelle Schnitte durch das Intensitätsmaximum gelegt. Betrachtet wird nur die eindimensionale Verteilung in der jeweiligen Schnittebene. Dies ist in den Abbildungen 3.24c und 3.24d dargestellt. Als Fehler für jeden Messpunkt wurde die Wurzel der registrierten Zählrate angenommen. An beide Schnitte wurde jeweils eine eindimensionale Gaußverteilung gefittet. Diese steht in sehr guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten. Der Vergleich der beiden ermittelten Standardabweichungen bestätigt die Annahme der Rotationssymmetrie. Mit σ_x=10,9±0,3 und σ_y=11,1±0,2 stimmen sie im Rahmen der Fehler überein.

Damit ist der Fit mit der Funktion 3.1 zulässig. Fit und Messdaten sind

in Abbildung 3.24 ebenfalls als 3D-Plot dargestellt. Aus den Fitdaten wird die Standardabweichung mit Gleichung 3.2 in die Halbwertsbreite umgerechnet. In Abbildung 3.25 sind die Halbwertsbreiten über den Linienenergien der gesetzten ROIs aufgetragen. Wie zu erwarten, ist auch hier wieder eine Verringerung der Spotgröße mit wachsender Energie zu beobachten. Dieser wiederum durch den abnehmenden Totalreflexionswinkel verursachte Effekt setzt sich weit in den niederenergetischen Bereich fort. Lediglich der zur Energie der K Kα-Linie gehörende Messpunkt bei 3,3 keV deutet auf eine Umkehrung des Trends hin. Unterhalb dieser Energie wurden auch bei weiteren Scans keine analysierbaren Messergebnisse erzielt. Die in diesem Bereich bereits sehr geringe Transmission erfordert hohe Intensitäten von der Probe, welche weder durch den Bremsstrahlungsuntergrund noch durch die Pb-M-Linien erzeugt werden konnten.

Transmissionsbestimmung

Bei der Ermittlung der Transmission ergeben sich erhebliche Probleme, die Größe so zu definieren, dass man einen absoluten Linsenparameter erhält. Zunächst liegt auf der Hand, die Transmission äquivalent zur Fokussierungsrichtung ebenfalls über zwei Messungen zu bestimmen. Die Transmission $T(E)$ müsste sich analog zur bisherigen Definition (Gleichung 3.6) aus

$$T(E) = \frac{I_{\mathrm{Fokus}}(E)}{I_{in}(E)} \tag{3.25}$$

ergeben. $I_{\mathrm{Fokus}}(E)$ ist in diesem Fall die am Ende eines Mappings im Detektor registrierte Intensität. $I_{in}(E)$ muss durch eine Referenzmessung ohne Linse ermittelt werden.

Die geringen Elektronenströme gestatten diese Messungen, ohne dass die Totzeit des Detektors zu groß wird. Das Referenzspektrum muss nach Ausbau der Optik und unter Beibehaltung aller Justierungseinstellungen gemessen werden. Dabei ist es nicht notwendig, das gesamte Mapping zu wiederholen, das für die Analyse der Spotgrößen gemessen wurde. Stattdessen reicht eine Punktmessung, die ungefähr an der Stelle, an welcher vorher die Fokusmitte war, durchgeführt werden sollte. Da die Abstrahlung aus der Probe isotrop erfolgt und das Detektorsichtfeld weit größer als das der Optik ist, sind die spektralen Informationen repräsentativ für die Strahlung, die auf den Linseneingang trifft.

Problematisch ist in diesem Fall die Normierung. So muss das Referenzspektrum zum einen auf die Messzeit normiert werden, zum anderen aber

auf den Detektionsraumwinkel. Da der Abstand des Detektors zur Probe während der Referenzmessung den Fokussierungsbedingungen der Linse entspricht, kann mit Hilfe der geometrischen Größen des Linsenzertifikats (s. Abbildung 3.15), den Abmessungen der Linsenbefestigungskappe und der Fläche des Detektorkristalls ein Raumwinkel abgeschätzt werden. Nach der Normierung erhält man die spektrale Verteilung $dI_0(E)/d\Omega$.

Dennoch lässt sich auch aus diesem Wert nicht die absolute auf den Linseneingang treffende Intensität ableiten. Zwar lässt sich ebenfalls aus den Zertifikatsdaten und aus der geometrischen Anordnung ein Raumwinkel der Linse bestimmen, dieser ist jedoch abhängig vom Ort der Fluoreszenzabstrahlung. Die auf den Linseneingang treffende Gesamtintensität I_{in}ist abhängig der abstrahlenden Fläche A_0:

$$I_{in}(A_0, E) = \int_{A_0} \frac{dI_0(E)}{d\Omega} \Omega(x, y) \, \mathrm{d}A \tag{3.26}$$

$I_0(E)$ ist dabei die Intensität pro Zeit- und Flächeneinheit. Die Fläche A_0 ist nicht mit den zuvor bestimmten Sensitivitätsflächen zu verwechseln. Vielmehr handelt es sich in diesem Fall um die Größe des abgescannten Rasterfeldes auf der Probe.

Dagegen ist $I_{\mathrm{Fokus}}(E)$ von der Größe dieses Rasterbereiches unabhängig, solange er größer als die Fläche der zuvor ermittelten Sensitivitätsflächen ist. Auch stellt sich die Frage nach der Zeitnormierung dieses Spektrums. Je größer das Rasterfeld gesetzt ist, desto länger ist die Messzeit, ohne dass sich die Intensitäten für die verschiedenen Energien ändern. Mit größer werdendem Rasterfeld erhält man demnach kleiner werdende zeitnormierte Werte für I_{Fokus} und laut 3.26 größer werdende Werte für I_{in}, so dass die errechnete Transmission abnimmt. Auch eine Normierung auf A_0 löst dieses Problem nicht, da die Fläche nicht linear in Gleichung 3.26 eingeht.

Aus diesen Tatsachen folgt, dass nur eine relative Transmissionsbestimmung möglich ist. Die geschilderten Probleme verhindern lediglich die Angabe eines messunabhängigen Absolutwertes. Die Division der beiden Messungen liefert trotzdem die spektrale Verteilung der Transmissionsfähigkeit der untersuchten Optik.

Abbildung 3.26a zeigt zum einen das Summenspektrum eines Langzeitmappings zur Halbwertsbreitenbestimmung unter den oben beschriebenen Messbedingungen, zum anderen eine Referenzmessung mit Punktanregung ohne Optik. Die Referenzmessung wurde so normiert, dass das Ca Kα-Signal die gleiche Intensität hat wie die des Optikspektrums. In Abbildung 3.26b ist die Division der beiden Spektren gemäß Gleichung 3.25 zu sehen. Dies

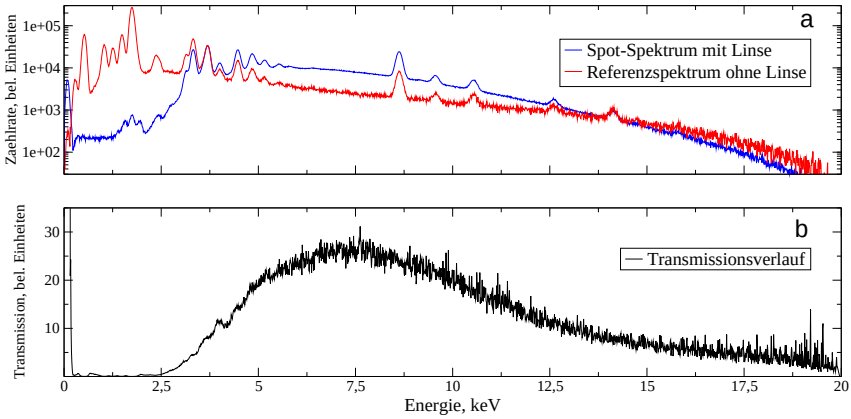

Abbildung 3.26.: a) Summenspektrum des Langzeitmappings mit Polykapillarhalblinse (blau) und Spektrum einer Referenzpunktmessung ohne Optik. Normierung auf das Ca Kα-Signal der Messung mit Optik. b) Transmissionsverlauf der Optik, ermittelt durch Division der Optikmessung und der Referenzmessung aus a.

entspricht dem energetischen Verlauf des Transmissionsverhaltens der untersuchten Optik.

Schon der Vergleich der Spektren zeigt einen Einbruch der Transmission im niederenergetischen Bereich. Absorptionprozesse an den Reflexionsflächen, aber vermutlich auch bei der Transmission der Eingangs- und Ausgangsfenster der Optik, führen zu diesem Effekt.

Das Maximum der Transmission liegt bereits bei 9 keV und sinkt anschließend durch die kleiner werdenden Totalreflexionswinkel, die zu einer geringeren Winkelakzeptanz der Linse führen. Die niedrigen Zählraten im hochenergetischen Bereich, insbesondere bei der Referenzmessung, führen zu einer starken statistischen Belastung der Transmissionskurve.

Sammeleffizienz

Um trotz der Normierungsprobleme eine absolute Größe anzugeben, die den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Energie beschreibt, wird als weiterer Parameter die Sammeleffizienz ζ eingeführt. In Analogie zum Gain-Faktor (Gleichung 3.3) für fokussierende Optiken ist ζ das Verhältnis der

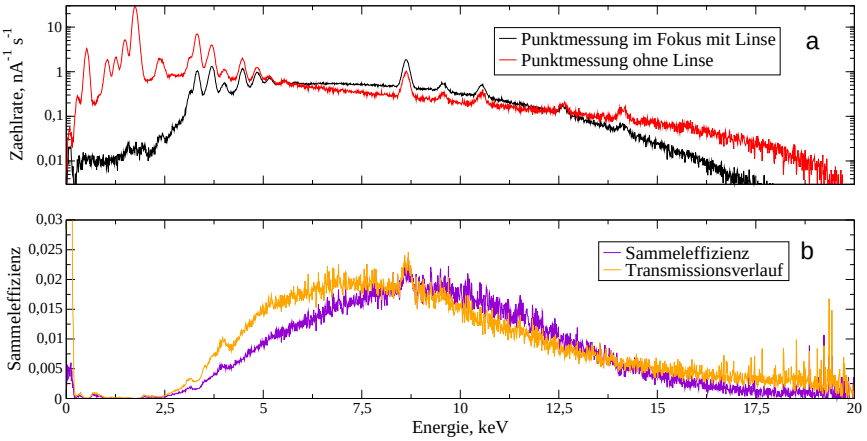

Abbildung 3.27.: Bestimmung der Sammeleffizienz. a) Spektren aus Messungen mit Punktanregung an der Position der Fokusmitte mit und ohne Optik vor dem Detektor. b) Nach Gleichung 3.27 ermittelte Sammeleffizienz. Zum Vergleich der Transmissionsverlauf aus Abbildung 3.26.

Sensitivität in der Spotmitte zur Intensität der aus demselben Anregungsbereich auf den Linseneingang treffenden Strahlung:

$$\zeta(E) = \frac{I_{\text{Fokusmitte}}}{\frac{dI_0}{d\Omega}\Omega_{In}} \tag{3.27}$$

Der Anregungsbereich aus welchem die Röntgenstrahlung emittiert wird, muss dabei klein gegenüber der Größe des Sensitivitätsspots sein. Konkret heißt dies im Fall der REM-Messungen, dass eine Punktmessung in der Mitte des Fokus mit Linse mit einer Punktmessung ohne Linse verglichen wird. Dabei muss $I_{\text{Fokusmitte}}$ lediglich auf die Messzeit normiert werden. $dI_0/d\Omega_{In}$ erhält man aus der Referenzmessung ohne Linse, die auf Messzeit und Detektionsraumwinkel normiert und mit dem Raumwinkel der Optik relativ zum Fokusmittelpunkt multipliziert wird.

Die Sammeleffizienz beschreibt für eine ideal kleine und im Fokus positionierte Punktquelle die Intensitätsveränderung durch die Optik gegenüber einem Aufbau mit einer Lochblende an der Stelle und in der Größe des Linseneingangs. Eine Intensitätsverbesserung wird durch die Strahlung verursacht, deren Divergenz hinter einer Lochblende dazu führt, dass sie nicht im Detektorkristall registriert würde. Demgegenüber stehen in wesentlich

stärkerem Maße der durch den Totalreflexionswinkel bedingte Akzeptanzverlust, Absorptionseffekte in der Linse und das Loch-zu-Wand-Verhältnis am Optikeingang.

Abbildung 3.27 zeigt im oberen Teil die beiden auf Messzeit und Elektronenstrom normierten Spektren und im unteren Teil den nach Gleichung 3.27 gebildeten Quotienten. Zusätzlich ist im unteren Teil die Transmission aus Abbildung 3.26b dargestellt. Bezüglich der Absolutwerte der Sammeleffizienz ist zu bemerken, dass die schwächenden Effekte den verstärkenden deutlich dominieren. Die Effizienz liegt im Maximum bei 2%. Verglichen mit der Transmission ist das Maximum etwas ins Hochenergetische verschoben. Da die Transmission im Gegensatz zur Sammeleffizienz die Vergrößerung der Spotgröße bei niedrigen Energien beinhaltet, steigt sie früher an.

Extrapolation des Halbwertsbreitenverlaufs

Der Vergleich zwischen Sammeleffizienz und Transmission veranschaulicht nochmals die Ähnlichkeit zwischen dieser neuen Größe und dem Gain-Faktor für fokussierende Optiken. Es liegt nahe, analog zu den Überlegungen am Beginn von Abschnitt 3.1 einen mathematischen Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite, Sammeleffizienz und Transmission herzuleiten.

Die Analyse der Halbwertsbreiten der Sensitivitätsverteilung bestätigt einen Ansatz für eine gaußförmige laterale Verteilung. Betrachtet wird die Intensität im Detektor dI in Abhängigkeit vom Ort der Punktquelle, aus der die Röntgenstrahlung emittiert wird:

$$dI(x,y) = \frac{I_{\text{Fokus}}}{2\pi\sigma^2} \cdot \exp\left\{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}\right\} dA \tag{3.28}$$

Hierbei ist I_{Fokus} wieder die integrale Gesamtintensität, die aus dem gesamten Anregungsbereich registriert werden kann. Mit dieser Modellierung ist es auch hier möglich, eine Beschreibung für die aus der Spotmitte registrierte Intensität $I_{\text{Fokusmitte}}$ aus der Definition der Sammeleffizienz (Gleichung 3.27) zu formulieren.

$$I_{\text{Fokusmitte}} \approx \frac{dI(0,0)}{dA} A_{El} = \frac{I_{\text{Fokus}}}{2\pi\sigma^2} A_{El} \tag{3.29}$$

Diese Näherung gilt für den Fall, dass die Anregungsfläche A_{El}, aus der $I_{\text{Fokusmitte}}$ emittiert wird, also in diesem Fall die Querschnittsfläche des Elektronenstrahls, klein gegenüber der gesamten Spotgröße ist. Mit der Definition für die Sammeleffizienz (Gleichung 3.27) und die Transmission (Gleichungen 3.25 und 3.26) und mit der Beziehung zwischen Standardabweichung und

Halbwertsbreite (Gleichung 3.2) lässt sich die gesuchte Beziehung wie folgt formulieren:

$$T(E) = \frac{\pi}{4 \ln 2} \frac{\Gamma^2(E)\zeta(E)}{A_{el}} \frac{\Omega_{in}}{\int_{A_0} \Omega(x,y)\,\mathrm{d}A} \tag{3.30}$$

Bei der Bestimmung einer absoluten Halbwertsbreitenverteilung bleibt jedoch das oben diskutierte Normierungsproblem bestehen. Die Größe von A_0 beeinflusst auch hier das Ergebnis des Transmissionswertes.

Der Ansatz aus Gleichung 3.29 liefert allerdings Informationen für die Analyse der Energieabhängigkeit der Sensitivitätsspotgröße. Mit 3.2 ergibt sich daraus für die Halbwertsbreite Γ

$$\Gamma = \sqrt{\ln 2 \frac{I_{\text{Fokus}}}{I_{\text{Fokusmitte}}}} d_{el} = N \sqrt{\frac{I_{\text{Fokus}}}{I_{\text{Fokusmitte}}}} \tag{3.31}$$

wobei d_{el} der Durchmesser des Elektronenstrahls ist. Da keine sinnvolle Normierung für I_{Spot} möglich ist (vgl. S. 96), kann mit Gleichung 3.31 keine absolute Bestimmung der Halbwertsbreite aus den beiden Spektren erfolgen. Jedoch kann der Normierungsparameter N so gewählt werden, dass der so berechnete Verlauf mit den über Gaußfits ermittelten Halbwertsbreiten übereinstimmt.

Abbildung 3.28 zeigt die so ermittelten und normierten Verläufe zusammen mit den jeweiligen Fitergebnissen der Halbwertsbreiten in den gesetzten Energie ROIs für zwei am REM untersuchte Halblinsen. Oben sind die Ergebnisse für die auch schon zuvor diskutierte Linse 58mkl01 zu sehen, unten jene für die Linse 58mkl10. In beiden Fällen stimmen die Verläufe sehr gut überein.

Die Halblinse 58mkl10 hat im niederenergetischen Bereich eine höhere Transmission als die bisher betrachtete Optik. Daher ließ sich auch das Mapping zum Cd-L-ROI bei 3,1 keV auswerten. Dadurch ist deutlich zu erkennen, dass die Halbwertsbreite ab ca. 3,6 keV mit sinkender Energie ebenfalls leicht zurückgeht. Diese Tendenz wird durch die aus den zwei Spektren errechneten Werte bestätigt, wie auch der Rückgang der Halbwertsbreite von 58mkl01 bei 3,3 keV durch den Verlauf der schwarzen Kurve bestätigt wird.

Diese Ergänzung zu der oben gewählten Methode zur Spotgrößenbestimmung ermöglicht eine Überprüfung der erzielten Ergebnisse und eine Interpolation zwischen den Messpunkten. Im Rahmen der durch die Zählraten gesetzten statistischen Schranken ist auch eine Extrapolation möglich. Unter den gewählten Messbedingungen lassen sich die Daten von ca. 2,5 bis

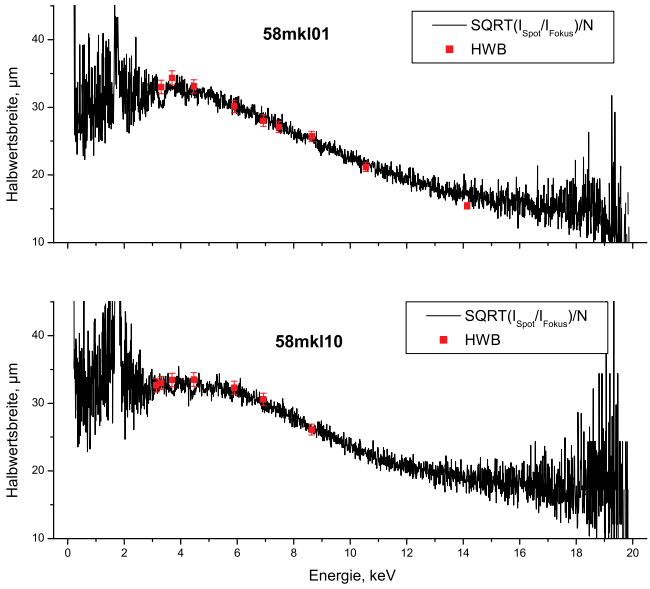

Abbildung 3.28.: Verlauf der Sensitivitätshalbwertsbreite für die Polykapillarhalblinsen 58mkl01 (oben) und 58mkl10 (unten), ermittelt über die Beziehung zwischen Spot- und Fokusspektren (schwarze Kurve) bzw. durch Gaußfits der lateralen Intensitätsverteilung. Der Normierungsfaktor N wurde durch Anpassung der gerechneten Daten an die Fitdaten ermittelt.

16,5 keV auswerten. Die obere Schranke lässt sich bei Bedarf durch höhere Elektronenenergien erhöhen.

3.2.3. Vergleich der beiden Durchstrahlungsrichtungen

Die Halblinse 58mkl01 wurde am Synchrotron in Fokussierungsrichtung (Abschnitt 3.2.1) und am REM in Parallelisierungsrichtung charakterisiert (3.2.2). Für beide Durchstrahlungsrichtungen wurde die Energieabhängigkeit der Halbwertsbreite auf der Seite mit kleinerem Durchmesser bestimmt. Abbildung 3.29 zeigt die Ergebnisse im Vergleich. Auffällig ist, dass die Halbwertsbreiten in fokussierender Richtung deutlich kleiner sind als in parallelisierender Richtung. Der Abstand geht mit wachsender Energie von ca. 13 µm bei 5 keV auf 3µm bei 14 keV zurück. Der Fokusfleckdurchmesser Υ kann

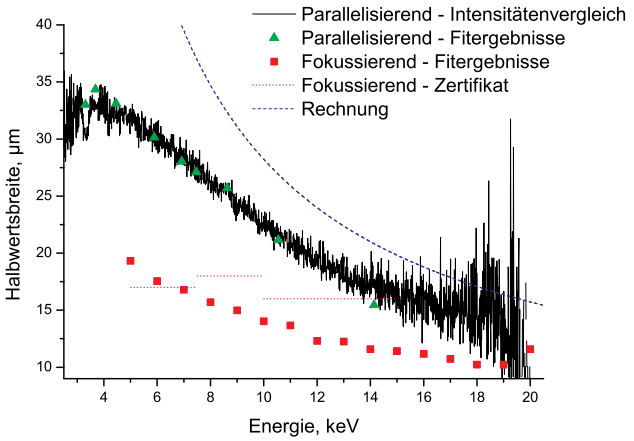

Abbildung 3.29.: Halbwertsbreitenverläufe in Abhängigkeit von der Energie für die Polykapillarhalblinse 58mkl01. Vergleich von fokussierender und parallelisierender Durchstrahlungsrichtung sowie von Rechnung und Zertifikatswerten.

in erster Näherung über den Kapillardurchmesser d_{cap}, den Fokusabstand F und den kritischen Winkel der Totalreflexion θ_{crit} berechnet werden (s. Gleichung 2.26).

Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass die Spotgröße durch die von den jeweiligen Totalreflexionsbedingungen bestimmte Apertur definiert ist. Weglängenbedingte Absorptionseffekte werden dabei nicht berücksichtigt. Die entsprechende Rechnung für die untersuchte Linse mit einem Fokusabstand von 4 mm und einem Kapillardurchmesser von 2.5 µm ist ebenfalls in Abbildung 3.29 dargestellt. Die Ergebnisse verlaufen ab 9 keV ca. 3 µm erhöht parallel zu den Messergebnissen für die Parallelisierungsrichtung. Die absolute Abweichung resultiert aus dem Unterschied zwischen maximaler Spotgröße (Rechnung) und Halbwertsbreite (Messung). Unterhalb von 9 keV wird die Vergrößerung der Winkelakzeptanz durch die damit einhergehenden verstärkten Absorptionen auf den verlängerten Wegen durch die Kapillare und an den Reflexionspunkten überlagert, so dass Rechnung und Messung nicht mehr übereinstimmen.

Die Messergebnisse für die Fokussierungsrichtung weichen in der Größe

sehr stark von der Näherung ab. Dies ist nicht durch Weglängenunterschiede zu erklären, die, wie bereits in Abschnitt 3.2.1 diskutiert, in dieser Durchstrahlungsrichtung eine untergeordnete Rolle spielen. Für eine Erklärung müssen die Divergenzbedingungen der unterschiedlichen Optikmodi betrachtet werden. Die einfallende Divergenz bei den Messungen mit Synchrotronstrahlung ist mit unter 1 mrad kleiner als der kritische Winkel der Totalreflexion für alle betrachteten Energien (θ_{krit}(20 kev) ≈1,6 mrad) und ist in guter Näherung energieunabhängig. Da die akzeptierte Divergenz somit kleiner ist als die maximale durch die Linse transportierbare Divergenz von $2\theta_{krit}$, gibt es bei der Divergenzaufnahme keine energieabhängigen Effekte. Im Fall der Parallelisierungsrichtung gibt es dagegen eine starke Energieabhängigkeit der akzeptierten Divergenz. Diese ist jeweils die maximale, nur durch den Totalreflexionswinkel begrenzte Divergenz. Sie ist somit für alle betrachteten Energien höher als im Fokussierungsmodus und kann durch den Transport in der Optik nicht weiter erhöht werden. Sie sinkt allerdings mit steigender Energie und nähert sich der Divergenz an, die am Synchrotron vorliegt, weshalb sich auch die ermittelten Halbwertsbreiten mit steigender Energie annähern. Der Verlauf in Parallelisierungsrichtung entspricht im Wesentlichen dem theoretischen Modell, das auch von einer direkten Abhängigkeit der Spotgröße vom Totalreflexionswinkel ausgeht.

Im Fokussierungsmodus kommt es dagegen grundsätzlich zu einer Divergenzerhöhung. Sie ist bedingt durch die Reflexionswinkel, die die eintreffende Strahlung an den Kapillarwänden vorfindet und ist somit auch über den Totalreflexionswinkel energieabhängig. Dieser Effekt ist in diesem Fall jedoch stark durch die geringe Größe des Primärstrahls am Synchrotron eingeschränkt, der einen Durchmesser von ca. 300 µm hat [PLS+07]. Damit deckt er nur einen Bruchteil der Fläche des Linseneingangs mit einem Durchmesser von 2,1 mm ab. Ist die Linse optimal justiert, d. h. der Primärstrahlfleck trifft im Mittelpunkt auf den Eingang und die Rotationssymmetrieachse der Optik ist parallel zur Strahlrichtung, können die Reflexionswinkel einen bestimmten Wert nicht überschreiten, da die zugehörigen Kapillaren gar nicht ausgeleuchtet werden. Dass die Divergenz und damit die Halbwertsbreite dennoch mit kleiner werdenden Energien leicht steigt, liegt zum einen an Abweichungen von der optimalen Justierung und zum anderen an der mit steigendem Grenzwinkel besser werdenden Ausleuchtung der einzelnen Kapillaren. Schließlich dürfte auch die Rauigkeit der Kapillarwände zu einer energieabhängigen Divergenzerhöhung führen. Aus diesen Erkenntnissen folgt, dass die Halbwertsbreite in Fokussierungsrichtung kein absoluter Linsenparameter ist, sondern stark von den Messbedingungen abhängt.

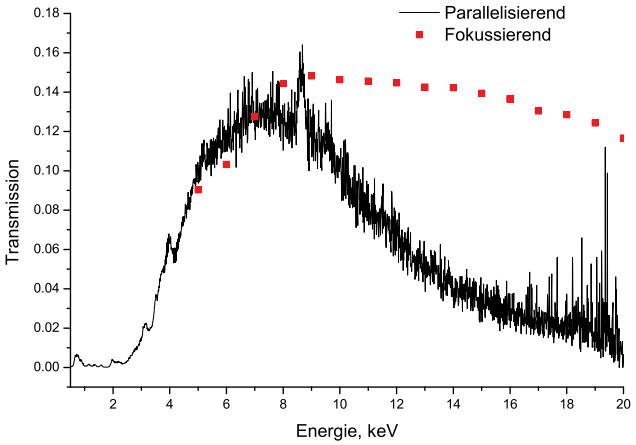

Abbildung 3.30.: Transmissionsverläufe der Polykapillarhalblinse für fokussierende und parallelisierende Durchstrahlungsrichtung. Die Angaben für die parallelisierende Richtung sind keine Absolutwerte.

Die unterschiedliche Ausleuchtung am jeweiligen Eingang wirkt sich auch auf die ermittelten Transmissionsverläufe der Optik aus. Abbildung 3.30 zeigt die Ergebnisse für die beiden Messmethoden. Dabei ist zu beachten, dass für die Parallelisierungsrichtung keine absolute Angabe der Transmission möglich war, also nur die energetischen Verläufe verglichen werden können.

In den Gleichungen 3.20 (Fokussierung) und 3.30 (Parallelisierung) wird der jeweilige Zusammenhang zu den anderen Linsenparametern dargestellt. Dabei sind nur die für die eigentliche Funktionsweise der Optiken relevanten Parameter aufgeführt. Im Fall der untersuchten Halblinse 58mkl01 müssten die Ausdrücke noch um den durch die Einhausungsfenster bedingten Absorptionsterm $e^{-\mu_F(E)Q_F}$ ergänzt werden. Dieser ist für beide Durchstrahlungsrichtungen identisch. Zusammen mit der Absorption an Reflexionspunkten und auf den Strahlwegen bestimmt er in der niederenergetischen Region bis ca. 8 keV die Transmission. Daher verlaufen die beiden Transmissionskurven bis zu diesem Punkt weitgehend parallel.

Während in parallelisierender Richtung nach dem bei 8 keV erreichten Maximum ein starker Rückgang der Transmission zu beobachten ist - bei

ca 12 keV ist sie bereits auf 50% des Maximalwertes gesunken - geht die Transmission in fokussierender Richtung nur sehr leicht zurück. Bei 19 keV werden noch knapp 85% des Maximalwertes bei 9 keV gemessen.

Während im Parallelisierungsmodus der sinkende Akzeptanzwinkel den Rückgang der Transmission verursacht, entfällt dieser Einfluss im Fokussierungsmodus fast vollständig. Bei voller Ausleuchtung würde sich jedoch ein Rückgang der zum Transport geeigneten Kapillaren drastisch in der Transmission bemerkbar machen. Da jedoch nur die mittleren Kapillaren mit kleinen Reflexionswinkeln ausgeleuchtet sind, gibt es nur einen sehr schwachen Rückgang der Transmission. Erst bei höheren Energien, außerhalb des Messbereiches, würde sich eine Reduktion der Kapillarenzahlen bemerkbar machen und zu einer Unstetigkeit im Transmissionsverlauf führen.

4. Bestimmung des Anregungsspektrums

Für die fundamentalparameterbasierte Quantifizierung ist im Wesentlichen die Intensitätsveränderung, die die eingesetzte Optik im Anregungsspektrum verursacht, von Interesse. Diese wird durch die Linsentransmission beschrieben, die im vorangegangenen Abschnitt eingeführt wurde. Sie beschreibt in Abhängigkeit von der Photonenenergie in welchem Verhältnis die auf den Linseneingang treffender Intensität und die in den Fokus transportierter Intensität stehen. In Abschnitt 3.2.1 wurde in den Gleichungen 3.21 bis 3.23 gezeigt, dass bei einem direkten Vergleich der beiden Intensitäten die Absorption entlang der Linsenstrecke während der Referenzmessung ohne Optik berücksichtigt werden muss.

Der Wert der Transmission bei einer bestimmten Energie liegt definitionsgemäß zwischen 0 und 1. Mit diesem Faktor ist die Intensität der Quellstrahlung, die in den durch den Linseneingang definierten Raumwinkel abgestrahlt wird, zu multiplizieren, um die tatsächliche Intensität auf der Probe zu berechnen. Liefert ein Verfahren keine absoluten Transmissionswerte, kann mit den Ergebnissen analog verfahren werden. Auf diese Weise erhält man eine korrekte relative Beschreibung des Anregungsspektrums, die im Rahmen einer Quantifizierung mit Normierung der ermittelten Intensitäten ausreichend ist.

Um das so veränderte Anregungsspektrum zu bestimmen, gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Ansätze: Zum einen die experimentelle Charakterisierung der Optik, zum anderen kalibrierungsartige Verfahren, bei denen die gegebene Spektrometergeometrie nicht verändert werden muss. Im vorangegangenen Kapitel wurden verschiedene experimentelle Verfahren zur Bestimmung der Linsenparameter vorgestellt und die Ergebnisse präsentiert. Dabei kann grob unterschieden werden zwischen Scanverfahren auf der einen Seite, bei denen die energieabhängige Spotgröße und der Gain-Faktor bestimmt werden, und Streuexperimenten auf der anderen Seite, bei denen aus dem Vergleich zweier Spektren die Transmission bestimmt werden soll. Im ersten Fall kann aus den beiden ermittelten Optikparametern auf die

Transmission geschlossen werden. Die Schwierigkeiten beider Verfahren und ihre Grenzen sind ausführlich diskutiert worden. Im folgenden Abschnitt werden die aus diesen Messungen resultierenden Transmissionsverläufe für die im Spektrometer eingesetzte Volllinse 44mls03 verglichen. Eine Gemeinsamkeit aller Methoden ist die Notwendigkeit der Aufnahme eines Referenzspektrums ohne Linse, entweder für die Bestimmung des Gain-Faktors oder für die direkte Transmissionsbestimmung. Dies stellt einen experimentellen Nachteil dar, da ein problemloser Ein- und Ausbau der Optik im Design der meisten kommerziellen Mikro-RFA-Spektrometer nicht vorgesehen ist. Der Einsatz dieser Verfahren geht davon aus, dass eine einmalige aufwändige Transmissionsbestimmung erfolgt, aus der sich dann das Anregungsspektrum für verschiedene Bedingungen ableiten lässt.

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.2 ist dieser Ansatz problematisch. Die Analyse der Eingangssensitivität von Polykapillarhalblinsen lässt sich auch auf Volllinsen übertragen. Es ist davon auszugehen, dass auch hier eine starke Ortsabhängigkeit der Sensitivität vorliegt, deren räumliche Verteilung von der zu transportierenden Photonenenergie abhängt. Verändert sich also die relative Position der Strahlungsquelle, in diesem Fall dem Anodenfleck, und des Eingangsfokus, so ändern sich auch die Transmissionsparameter der Optik [YD05]. Eine ermittelte Transmission beschreibt also immer die gerade aktuelle Linsenjustierung und kann nicht als Absolutparameter behandelt werden.

Die ermittelten experimentellen Werte können also nur als Orientierung verwertet werden. Ein in der Praxis einsetzbares Verfahren sollte mit relativ wenig Aufwand, nach Möglichkeit in der normalen Spektrometerkonfiguration Angaben über die spektrale Verteilung der Transmission liefern. Dabei sind verschiedene Ansätze vorstellbar, die teilweise veröffentlicht, teilweise in Entwicklung sind.

Berechnung des gestreuten Röhrenspektrums

Ein naheliegender Ansatz ist, den Zugang zum Anregungsspektrum über die Streuung zu erhalten. Gegenüber Fluoreszenzmessungen besteht der Vorteil in der kontinuierlichen spektralen Abdeckung, da das Streusignal nicht von bestimmten Linienenergien abhängig ist, sondern der gesamte gestreute Bremsstrahlungsuntergrund ausgenutzt wird. Im Abschnitt 3.1.2 wurden die experimentelle Umsetzung dieses Ansatzes vorgestellt und die Schwierigkeiten diskutiert.

Um den Ausbau der Optik zu vermeiden und mit Hilfe eines gestreu-

ten Spektrums die aktuelle Transmission der Optik zu bestimmen, befindet sich zur Zeit ein Ansatz in Entwicklung, das gestreute Röhrenspektrum ($I_{\text{Röhre}}$ in Gleichung 3.10) mit einem Fundamentalparameteransatz zu berechnen [PH08a]. Die Autoren verwenden dafür im Wesentlichen den Ansatz aus Gleichungen 3.14, wobei die differentiellen Wechselwirkungsquerschnitte durch Formfaktoren bzw. inkohärente Streufaktoren ergänzt werden, die den Unterschied der gebundenen Atome des Streuers gegenüber freien Atomen kompensieren [HVB$^+$75].

Bei diesem Verfahren wird zunächst das reine Röhrenspektrum berechnet. Die Autoren verwenden dazu eigens im REM gemessene Röntgen-Produktionsausbeuten für verschiedene Targematerialien [PH08b], verweisen aber auch auf den bereits erwähnten Ansatz von Ebel [Ebe99]. Für eine absolute Transmissionsbestimmung ist an dieser Stelle der Raumwinkel der Linse gegenüber der Quelle einzubeziehen. Mit dem entsprechenden Formalismus kann nun das gestreute Spektrum berechnet werden. Dafür müssen zum einen die chemische Zusammensetzung des Streuers, seine Dichte und Dicke, zum anderen die geometrischen Parameter, wie Anregungs- und Detektionswinkel sowie den Detektionsraumwinkel bekannt sein. Das gestreute Spektrum muss anschließend mit der Detektoreffizienz multipliziert und mit der Detektorantwortfunktion gefaltet werden. Auch diese Parameter des Systems müssen also wohlbekannt sein. Beim vorgestellten System handelt es sich um ein RFA-Einheit, die an ein REM gekoppelt ist, so dass die Absorptionsprozesse auf den Wegstrecken aufgrund des Vakuums keine Rolle spielen. Anderenfalls müssten diese ebenfalls einbezogen werden.

Das so errechnete Spektrum müsste einem mit dem Spektrometer gemessenen gestreuten Röhrenspektrum entsprechen. Das Verhältnis zwischen einem gemessenen Streuspektrum mit Optik und diesem gerechneten Spektrum sollte, mit den in Abschnitt 3.1.2 erarbeiteten Einschränkungen, den aktuellen Transmissionsverlauf liefern. Neben der Tatsache, dass bei dieser Transmissionsbestimmung kein Optikausbau erfolgen muss, hat das Verfahren den Vorteil, dass auch Alterungsprozesse der Röhre berücksichtigt werden, die als Teil der aktuellen Transmission erfasst werden. Gegenüber der zugehörigen rein experimentellen Variante verschwinden einige apparaturbedingte Artefakte in der Transmissionskurve.

Auf der anderen Seite weist dieser Methode zwei Nachteile auf. Zum einen bleiben Comptonverbreiterung und Mehrfachstreuung unberücksichtigt. Eine generelle analytische Beschreibung dieser beiden miteinander verknüpften Prozesse existiert bisher nicht [GLE03]. Die Vernachlässigung der Verbreiterung verhindert eine Vergleichbarkeit von gerechnetem und gemessenem

Spektrum im Bereich der inkohärent gestreuten charakteristischen Linien des Targetmaterials. Die Mehrfachstreuung, die auch für den Bremsstrahlungsanteil relevant ist, führt zu sichtbaren Abweichungen der Rechnung im Maximum des Bremsstrahlungshügels. Weiterhin führen die Autoren Abweichungen im niederenergetischen Bereich auf Bremsstrahlung zurück, die durch Compton- und Photoelektronen im Streuer erzeugt werden und ebenfalls nicht in der Rechnung berücksichtigt werden. Diese Schwächen im theoretischen Modell sollen durch einen Trick ausgeglichen werden: Zusätzlich zur normalen Betriebsspannung werden Streuspektren bei einer Spannung gerechnet und gemessen, die knapp unter der Absorptionskante des Targetmaterials liegen. Diese beiden Spektren dienen dann zur Bestimmung der Transmission im Bereich zwischen 3 und 10 keV, während die Volllastspektren den Bereich über 20 keV abdecken sollen. Der mittlere Bereich wird dann durch einen Fit einer geeigneten Funktion an die beiden äußeren Transmissionsverläufe ermittelt. Dieses Verfahren geht davon aus, dass die aktuelle Transmission nicht von der verwendeten Röhrenspannung beeinflusst wird.

Neben diesen systematischen Nachteilen erschwert die erforderliche genaue Kenntnis der Spektrometerdaten die Anwendung dieser Methode in der Praxis. Insbesondere ist die Detektorantwortfunktion oftmals nicht bekannt. Um das berechnete Spektrum mit dem gemessenen zu vergleichen, ist diese aber unerlässlich. Die hierzu publizierten Modelle beschreiben Si(Li)-Detektoren oder SDD-Detektoren neueren Typs. Der in dem Spektrometer, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, eingesetzte SDD-Detektor kann mit diesen Modellen nicht beschrieben werden.

Monte Carlo Simulation der Streuung

Einen ähnlichen, ebenfalls auf Streusignalen basierenden Ansatz verfolgen die Autoren von [PEAJ05]. Auch hier dient ein gemessenes Streuspektrum als Basis. Für die Berechnung wird im Wesentlichen Gleichung 3.13 umgeformt, so dass man

$$I_0(E_i)T(E_i) = \frac{I_{\mathrm{streu}}(E_i)}{\chi(E_i) \cdot (\sigma_{\mathrm{koh}}(E_i,\theta) + \sigma_{\mathrm{ink}}(E_i,\theta)) \cdot A(E_i)} \tag{4.1}$$

erhält. Dabei ist A(E) der Ausdruck für die Selbstabsorption in der Probe.

$$A(E) = \frac{1 - e^{-\bar{\mu}_{\mathrm{Streu}}(E,E)Q_{\mathrm{Streu}}}}{\bar{\mu}_{\mathrm{Streu}}(E,E)} \tag{4.2}$$

In diesem Fall wird nicht die Transmission, sondern direkt das Anregungsspektrum bestimmt. Grundlage ist ein gemessenes Streuspektrum mit Optik $I_{\mathrm{Streu}}(E)$. Bei diesem Ansatz wird der Comptonshift vernachlässigt($E_C = E_i$), was die Autoren für den Energiebereich bis 5 keV für vertretbar halten. Für den restlichen Bereich führt die Verwendung dieses Ausdrucks zu einer Verschiebung von bis zu 2 keV. Die Autoren bieten einen komplexeren Ausdruck an, in dem der Comptonshift erfasst wird. In diesem Fall steht jedoch die höherenergetische Anregungsintensität $I_0(E_i + \Delta E_{\mathrm{Comp}})$ der inkohärent gestreuten Strahlung im Ausdruck. Bei einer Rekonstruktion des Anregungsspektrums muss dann schrittweise vom Energiemaximum $E_{\max}$ rückwärts gearbeitet werden, da bei den Maximalenergien mit $E_i - \Delta E_{\mathrm{Comp}} < E_i < E_{\max}$ keine Comptonstreuereignisse erzeugt werden. Auf diese Weise muss die Rekonstruktion allerdings im Energiebereich mit sehr geringen und somit statistisch belasteten Zählraten beginnen.

Der Nenner in Gleichung 4.1 beschreibt den Transport der Strahlung vom Linsenausgang über die Streuung in der Probe bis zur Registrierung im Detektor. Diesen Strahlungstransport errechnen die Autoren über Monte Carlo Simulationen, bei denen Formfaktoren, inkohärente Streufaktoren und Mehrfachstreuung sowie die Detektoreffizienz berücksichtigt werden. Die Detektorantwortfunktion wird dagegen nicht betrachtet. Die Streupeaks der charakteristischen Linien des Targetmaterials werden deswegen im gemessenen Spektrum angefittet und durch diskrete Linien in den entsprechenden Energiekanälen und mit den aus dem Fit ermittelten Intensitäten ersetzt. Zur Ermittlung des Anregungsspektrums wird der Strahlungstransport für quasimonochromatische Energieintervalle, die denen des Detektors entsprechen, berechnet. Das gemessene Streuspektrum wird anschließend entsprechend Gleichung 4.1 in jedem Kanal auf diesen Strahlungstransportwert normiert.

Trotz der geschilderten Schwierigkeiten werden mit diesem Verfahren gute Ergebnisse erzielt. Mit Hilfe von sehr dünnen Folien und Multielement-Referenzstandardmaterialien wurden mit dem ermittelten Anregungsspektrum Geometriefaktoren für verschiedene Elemente und Fluoreszenzlinien ermittelt. Während im niederenergetischen Bereich vergleichsweise zu kleine Konstanten errechnet werden, bleibt der Wert ab ca. 4 keV konstant mit einer Schwankungsbreite von ca. 10 %. Die Abweichungen unterhalb von 4 keV sind laut Autoren auf Ungenauigkeiten bei der Simulation der Detektoreffizienz in diesem Bereich zurückzuführen. Während in diesem Fall ein Si(Li)-Detektor vorlag, dürfte dieser Fehler bei einem SDD-Detektor noch stärker ausfallen, da verschiedene Effekte der Detektorantwortfunktion nicht

in der Simulation berücksichtigt werden.

Rückrechnung aus Fluoreszenzsignalen

Eine Alternative zu den Streurechnungen bietet die Messung und Verwendung von Fluoreszenzintensitäten. Zunächst nachteilig erscheint in diesem Fall, dass die mögliche Dichte von ermittelbaren Werten auf der Energieachse durch die Anzahl von Linien begrenzt ist, die eingemessen werden können. Bei der Ausnutzung der Fluoreszenz steht also am Ende immer ein Fit mit einer geeigneten Funktion, um zwischen den ermittelten Werten zu interpolieren. Allerdings sind entsprechende Anpassungen aufgrund statistischer Schwankungen oder systematischer, oben geschilderter Probleme auch bei den Methoden auf Basis der Streumessungen notwendig. Von Vorteil ist dagegen, dass die Fluoreszenz auf Basis von fundamentalen Parametern wesentlich besser beschrieben werden kann als die Streuung, da auch für sekundäre und tertiäre Prozesse geschlossene analytische Ausdrücke bekannt sind. Weiterhin spielt die Detektorantwortfunktion in diesem Fall nur eine untergeordnete Rolle, da der Großteil der Fluoreszenzinformation in der Regel im Hauptpeak liegt und durch einen Gaußfit gut erfasst werden kann.

Ein möglicher Weg zur Ermittlung der Transmission besteht in der Einmessung verschiedener Einelementstandards, deren Linien i möglichst gut den Energiebereich, der untersucht werden soll, abdecken [Mal08]. Man erhält so einen Satz von Gleichungen der Form

$$I_i(E_i) = \int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} I_0^{\Omega}(E) T_{a,b,c,\ldots}(E) \frac{\sigma_{\mathrm{PP}}^i(E)}{\bar{\mu}^i(E,E_i)} \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \eta(E_i) dE \tag{4.3}$$

wobei in diesem Fall von unendlich dicken Proben ausgegangen wird. Das Verfahren ist theoretisch auch auf andere, wohlbekannte Probenformen erweiterbar. Das in den Linseneingang gestrahlte Röhrenspektrum $I_0^{\Omega}(E)$ und die Detektoreffizienz $\eta(E_i)$ lassen sich aus Röhren- und Detektorparametern berechnen. Der Photoproduktionsquerschnitt $\sigma_{\mathrm{PP}}^i(E)$ und der lineare effektive Massenschwächungskoeffizient $\bar{\mu}^i(E,E_i)$ sind in Datenbanken verfügbar. Mit einer geeigneten Funktion $T_{a,b,c,\ldots}(E)$, welche die Transmission in Abhängigkeit von der Energie beschreibt, können nun verschiedene Parameter $(a,b,c,\ldots)$ dieser Funktion in einem Fitverfahren so angepasst werden, dass das Gleichungssystem gut erfüllt wird. Eine vorherige Bestimmung des Raumwinkels ist nicht notwendig. Dieser wird als konstanter Faktor in die Transmission einbezogen. Ein Kalibrierungsverfahren mit einer ermittelten

Transmission sollte dann idealerweise für alle Linien die Kalibrierungskonstante 1 ergeben.

Da $T_{a,b,c,...}(E)$ energieabhängig ist und somit im Integral steht, ist das Fit-Verfahren sehr rechenintensiv. Weiterhin existiert keine eindeutige Lösung für das Problem. Bei der Wahl der Funktion und während des Fit-Verfahrens ist daher darauf zu achten, dass ein physikalisch sinnvoller Transmissionsverlauf entsteht. Das Verfahren ist bisher nur mit Einelementstandards erprobt und befindet sich noch in der Entwicklungsphase. Eine Übertragung auf Multielementstandards ist ebenfalls vorstellbar.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Transmission auf der Basis von Fluoreszenzmessungen entwickelt worden. Diese erweiterte Kalibrierung für ein Mikro-RFA-Spektrometer wird im Abschnitt 4.2 vorgestellt. Die oben erwähnten Probleme der langen Rechenzeiten und der Eindeutigkeit der ermittelten Lösung tauchen in diesem Verfahren nicht mehr auf.

4.1. Transmission aus Linsencharakterisierung

In Abschnitt 3.1 wurden die Ergebnisse der Linsencharakterisierung der Spektrometerlinse 44mls03 beschrieben. Während einerseits mittels Lochblendenscans die Energieabhängigkeit von Halbwertsbreite und Gain-Faktor untersucht wurden (Abschnitt 3.1.1) sollte andererseits mit Streuexperimenten die Transmission direkt bestimmt werden. In den Gleichungen 3.1 bis 3.7 wurde gezeigt, dass sich aus Halbwertsbreite und Gain-Faktor ebenfalls die Transmission ableiten lässt.

Die verschiedenen experimentellen Schwierigkeiten, die in diesem Kapitel diskutiert wurden, führen zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen für die verschiedenen Parameter, je nach verwendetem Detektor bzw. nach angelegter Röhrenspannung. Abbildung 3.9 zeigt einen Überblick der ermittelten Halbwertsbreiten. Der Energiebereich oberhalb von 20 keV konnte aufgrund der Transmission der verwendeten Lochblende nicht analysiert werden und muss durch Extrapolation bestimmt werden. Die Unterschiede unterhalb von 3 keV sind auf die unterschiedlichen Röhrenspannungen zurückzuführen. Auch dieser Bereich ist experimentell schwer zugänglich, so dass auch hier für die Transmissionsbestimmung extrapoliert werden muss. Für die Transmissionsbestimmung werden die beiden Ergebnisse der Scans mit 22 kV Röhrenspannung verwendet. Die durch die eingesetzten Detektoren verursachten Unterschiede werden sich im ermittelten Transmissionsverlauf

widerspiegeln.

Abbildung 3.11 zeigt alle ermittelten Verläufe des Gain-Faktors. Die Änderung der Röhrenspannung von 10 auf 22 kV hatte keine Auswirkung auf diesen Parameter. Auch eine Abhängigkeit vom Detektor ist bei diesen Spannungen nicht erkennbar, abgesehen vom Si(Li)-Ergebnis bei 22 kV. Hier handelt es sich, wie schon diskutiert, um ein Artefakt des Spannungsgenerators der Röhre. Ein deutlich veränderter Verlauf wurde dagegen bei einer Röhrenspannung von 50 kV ermittelt. Auch wenn dieser auf Detektorartefakte zurückgeführt wird, wird im Weiteren dieses Ergebnis gemeinsam mit dem Verlauf betrachtet, der bei 22 kV ermittelt wurde (beide mit SDD-Detektor).

Mit dieser Auswahl verbleiben zwei Halbwertsbreiten- und zwei Gain-Verläufe. Sie können zu vier Transmissionsverläufen kombiniert werden. In Tabelle 4.1 sind die Kombinationen mit den zugehörigen Transmissionsnummern dargestellt.

Die Berechnung der Transmission erfolgt mit Gleichung 3.7. Bei der Herleitung wurde eine Näherung verwendet, die von einer ideal kleinen Lochblende ausgeht. Die Abweichung von diesem Idealfall im Experiment führt dazu, dass in der Fokusmitte auch Bereiche gemessen werden, in denen die Intensität gegenüber dem Maximalwert reduziert ist. In der Folge ist der gemessene Gain-Wert kleiner als der ideal angenommene. Die berechnete

Tabelle 4.1.: Ermittlung verschiedener Transmissionsverläufe aus den Ergebnissen der Linsencharakterisierung mit Lochblendenscans

	Bedingungen der Halbwertsbreitenbestimmung	Bedingungen der Gain-Bestimmung
Transmission 1	Detektor: SDD Röhrenspannung: 22 kV	Detektor: SDD Röhrenspannung: 22 kV
Transmission 2	Detektor: SDD Röhrenspannung: 22 kV	Detektor: SDD Röhrenspannung: 50 kV
Transmission 3	Detektor: Si(Li) Röhrenspannung: 22 kV	Detektor: SDD Röhrenspannung: 22 kV
Transmission 4	Detektor: Si(Li) Röhrenspannung: 22 kV	Detektor: SDD Röhrenspannung: 50 kV

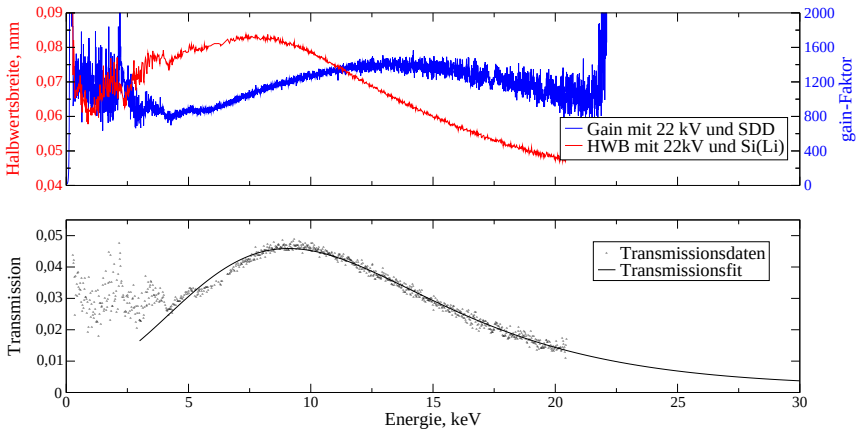

Abbildung 4.1.: Berechnung der Transmission aus experimentell bestimmten Linsenparametern: a) Energetischer Verlauf von Gain-Faktor (mit SDD-Detektor) und Halbwertsbreite (mit Si(Li)-Detektor) bei 22 kV Röhrenspannung. b) Aus den oberen Verläufen nach Gleichung 3.7 ermittelte Transmission und Fit der Daten mit Gleichung 4.4.

Transmission liegt somit unter dem realen Wert. Dieser Effekt vergrößert sich mit steigender Energie und damit kleiner werdenden Fokusgrößen.

Für die Bestimmung der Werte des durch den Linseneingang bestimmten Raumwinkels Ω_L und des Abstandes zwischen Quelle und Fokus d, die in Gleichung 3.7 stehen, können die geometrischen Parameter des Linsenzertifikats herangezogen werden (Abbildung 3.1). Aus ihnen ergibt sich ein Eingangsraumwinkel der Linse von Ω_L=7,67 msr und eine Entfernung d von Quelle zu Fokus von 158,7 mm.

Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch die Entwicklung von Transmission 3. Im oberen Teil sind die experimentell ermittelten Verläufe der Halbwertsbreite dargestellt. Während die Halbwertsbreite ihr Maximum bei ca. 8 keV erreicht, wird die maximale Verstärkung der Intensität im Fokus erst bei ca. 13 keV erreicht. Da die Halbwertsbreite quadratisch in die Berechnung eingeht, liegt die höchste Transmission bei ca. 9 keV (unten). Die berechneten Daten wurden mit einer passenden Funktion gefittet. Als Grundlage diente dabei der experimentell gut abgesicherte Wertebereich zwischen 4 und 20 keV.

Für Transmission 1 und 3 wurde die schon im Abschnitt 3.1.2 verwendete

sogenannte „Extreme Funktion" als Fitfunktion gewählt:

$$\tilde{T}(E) = T_0 + Ae^{-e^{-z}-z+1} \tag{4.4}$$

mit

$$z = (E - E_c)/w \tag{4.5}$$

Die Transmissionen 2 und 4, die im niederenergetischen Bereich vom niedrigen Verlauf des Gain-Faktors bestimmt sind, ließen sich dagegen besser mit einer logarithmischen Normalverteilung beschreiben:

$$\tilde{T}(E) = T_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wE} \exp\left\{\frac{-(\ln E/E_c)^2}{2w^2}\right\} \tag{4.6}$$

In beiden Fällen beschreibt T_0 den Offset der Verteilung, welcher gegen Null gehen sollte und E_c die Energieposition des Maximums. Der Amplitudenfaktor A und die Verteilungsbreite w sind in beiden Fällen unterschiedlich definiert. Ihre Werte können nicht zwischen den beiden Funktionen verglichen werden.

Die Fitergebnisse sind in Abbildung 4.2a aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich im unteren Energiebereich bis ca. 12 keV zwei Gruppen herausbilden mit den Transmissionen 1 und 3 auf der einen Seite, die hier höhere Werte aufweisen und 2 und 4 auf der anderen Seite, deren Verlauf durch den gemeinsamen Gain auf dieser Flanke stärker abfällt. Die ermittelten Fitparameter sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Um die Güte der gefitteten Transmissionen zu validieren bzw. ihre Eignung für eine fundamentalparameterbasierte Auswertung zu überprüfen,

Tabelle 4.2.: Fitfunktionen und Parameter der berechneten Transmissionen

	Funktion	A	E_c	w	T_0
Transmission 1	Extreme	0,043	8,64	4,84	0,003
Transmission 2	Log Normal	0,47	12,02	0,45	0,0008
Transmission 3	Extreme	0,044	9,09	5,11	0,0017
Transmission 4	Log Normal	0,51	12,49	0,46	0,00043
Transmission 5	Extreme	0,21	8,17	5,36	−0,012
Transmission 6	Extreme	0,24	8,5	5,34	−0,0004

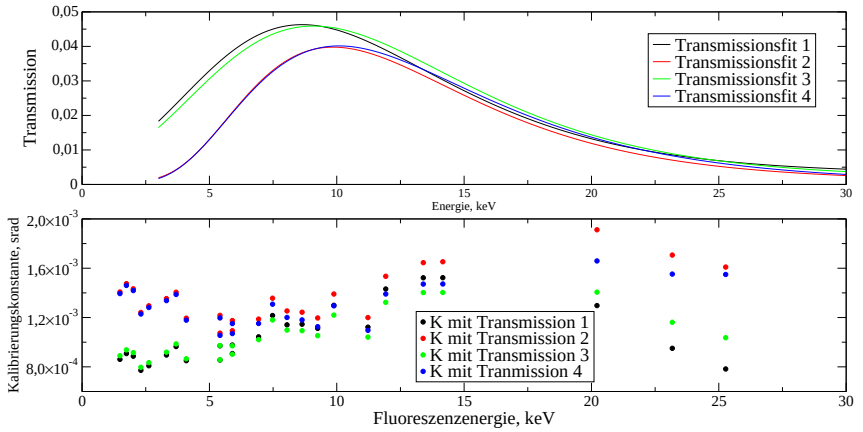

Abbildung 4.2.: Ergebnisse der Transmissionsbestimmung mit Hilfe von Gain- und Halbwertsbreitenverläufen: a) ermittelte Transmissionsverläufe b) ermittelte geometrische Faktoren G auf Grundlage der verschiedenen Transmissionsverläufe.

wurden Kalibrierungsmessungen durchgeführt. Dazu wurden mit dem untersuchten Spektrometer Messungen an sehr dünnen Folien mit bekannter Massenbelegung Q_i und höchstens zwei Elementen mit fester Stöchiometrie durchgeführt. Eine Liste der verwendeten Folien ist in Anhang B, Tabelle B.4 abgedruckt. Die Massenbelegungen sind so gering, dass die Selbstabsorption vernachlässigt werden kann. Die gemessenen Intensitäten I_i für die Linie i eines Elements in einer Folie können dann folgendermaßen beschrieben werden:

$$I_i = G \cdot Q_i \int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\mathrm{max}}} I_0^{\Omega}(E) T(E) \sigma_{\mathrm{PP}}^{i}(E) \eta(E_i) dE \tag{4.7}$$

Das Röhrenspektrum $I_0^{\Omega}(E)$, das auf den Linseneingang trifft, und die Detektoreffizienz $\eta(E_i)$ können mit den Spektrometerdaten berechnet werden. Die Photoproduktion $\sigma_{\mathrm{PP}}^{i}(E)$ ergibt sich aus den Datenbanken für die fundamentalen Parameter. Mit einem gegebenen Transmissionsverlauf $T(E)$ kann also für jede Linie der Wert des Integrals errechnet und mit Hilfe des Messwertes der geometrische Faktor G bestimmt werden. Da dieser lediglich den energieunabhängigen Detektionsraumwinkel beschreibt, sollte G für alle gemessenen Linien konstant sein. Die Energieunabhängigkeit von G dient so-

mit als Gütekriterium für die ermittelte Transmission.

In Abbildung 4.2b sind die aus 25 ausgewerteten Linien ermittelten geometrischen Faktoren G für die vier Transmissionsverläufe in Abhängigkeit von der Fluoreszenzenergie aufgetragen. Wie zu erwarten, spiegelt sich die Aufspaltung der Transmissionsverläufe im niederenergetischen Bereich auch hier wider. Die niedrigen Transmissionswerte der Verläufe 2 und 4 führen für diese Linien zu kleineren Werten des Energieintegrals, was zu höheren errechneten G-Werten führt. Für alle Transmissionsverläufe lässt sich ein Anstieg der ermittelten Geometriekonstante zwischen 5 und 15 keV beobachten. Dies weist darauf hin, dass die Transmissionsverläufe zunehmend gegenüber der tatsächlichen Transmission nach unten abweichen. Dieses Resultat kann durch den oben erwähnten Einfluss der Lochblendengröße verursacht werden (s. Erläuterungen S. 114). Da die Näherung einer idealen Punktmessung für die Gain-Bestimmung mit steigender Energie und kleineren Spotgrößen schlechter wird, liegt die errechnete Transmission unter den realen Werten.

Im extrapolierten Verlauf über 20 keV ist wiederum eine Aufteilung in die beiden bekannten Gruppen zu erkennen. Hier spiegeln sich die beiden unterschiedlichen Fitfunktionen wider. Während die Geometriekonstanten der Funktionen 1 und 3 schnell absinken, zeigen 2 und 4 nur einen leichten Abfall und verbleiben auf dem nach den oben ausgeführten Überlegungen zu hohem Niveau.

Um die Güte der ermittelten Transmissionen auch quantitativ zu beschreiben, wurden die ermittelten Geometriekonstanten für die verschiede-

Tabelle 4.3.: Statistik für die ermittelten Geometriekonstanten unter Verwendung verschiedener Transmissionsverläufe

	Mittelwert	Standard-abweichung	Standard-fehler	rel. St. Abw.
Transmission 1	0,0011	$2{,}25{\cdot}10^{-4}$	$4{,}49{\cdot}10^{-5}$	0,21
Transmission 2	0,0014	$2{,}11{\cdot}10^{-4}$	$4{,}22{\cdot}10^{-5}$	0,15
Transmission 3	0,0011	$1{,}83{\cdot}10^{-4}$	$3{,}67{\cdot}10^{-5}$	0,17
Transmission 4	0,0013	$1{,}66{\cdot}10^{-4}$	$3{,}33{\cdot}10^{-5}$	0,13
Transmission 5	0,00045	$8{,}22{\cdot}10^{-4}$	$1{,}67{\cdot}10^{-4}$	1,82
Transmission 6	0,00023	$8{,}60{\cdot}10^{-5}$	$1{,}72{\cdot}10^{-5}$	0,38

nen Transmissionsverläufe statistisch ausgewertet. In Tabelle 4.3 sind Mittelwert, Standardabweichung, Standardfehler und relative Standardabweichung der G-Faktoren für die unterschiedlichen Fälle eingetragen. Die relative Abweichung ist für die beiden Verläufe, die mit dem 50 kV-Gain berechnet wurden (2 und 4), kleiner als bei den anderen beiden. Weiter scheint sich die Verwendung der mit dem Si(Li)-Detektor gemessenen Halbwertsbreite günstiger ausgewirkt zu haben (3 und 4) als die mit dem SDD gemessene. Letzteres lässt sich durch die insgesamt geringeren Detektorartefakte und durch die höhere Effizienz des Si(Li)-Detektors im höheren Energiebereich erklären, die zu höheren Zählraten und somit verlässlicheren Halbwertsbreiten führt.

Die positive Auswirkung des bei 50 kV Röhrenspannung ermittelten Gain-Faktors ist dagegen schwerer zu erklären. Am Ende von Abschnitt 3.1.1 wurde dieses Ergebnis ausführlich diskutiert. Der veränderte Verlauf gegenüber den anderen Ergebnissen konnte auf Detektorartefakte im niederenergetischen Teil des Röhrenspektrums zurückgeführt werden. Somit ist erstaunlich, dass dieses von der Realität abweichende Messergebnis zu besseren Ergebnissen für das Anregungsspektrum führt. Es ist zu vermuten, dass der fehlerhaft bestimmte Gain-Faktor in diesem Energiebereich einen gegenläufigen Fehler in der Halbwertsbreite ausgleicht. Dieser kann deutlich kleiner ausfallen, da diese Größe quadratisch in die Transmissionsbestimmung einfließt. Die Annahme, dass die Halbwertsbreiten im niederenergetischen Teil überbewertet werden, wird durch die Überlegungen im Abschnitt 3.1.1 unterstützt. Detektorartefakte und eine niedrige Zählrate der verwendeten Spektren in dieser Region wurden als Ursachen für diesen Effekt identifiziert.

Neben diesen Charakterisierungsergebnissen können ebenfalls die Resultate der Streuexperimente mit demselben Verfahren validiert werden. Abbildung 4.3a zeigt die Fitergebnisse der beiden Ergebnisse aus Abschnitt 3.1.2. Transmission 5 ist das Ergebnis mit einer Röhrenspannung von 22 kV und Transmission 6 jenes mit 50 kV. Die Fitparameter sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt. Zusätzlich zeigt die Darstellung den Verlauf von Transmission 3. Da bei den Streuexperimenten keine absolute Transmission bestimmt wurde, sind die Ergebnisse in willkürlichen Einheiten dargestellt. Das Transmission-3-Ergebnis wurde so skaliert, dass der Maximalwert mit dem von Transmission 6 übereinstimmt, so dass die Unterschiede im Verlauf sichtbar werden.

In Abbildung 4.3b sind die analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise ermittelten Geometriefaktoren der Transmissionsverläufe dargestellt. Bei den beiden neuen Verläufen ist über den gesamten betrachteten Energiebe-

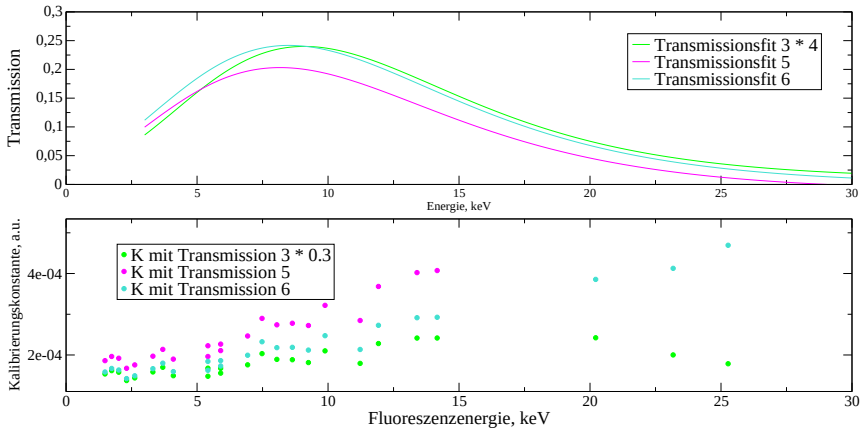

Abbildung 4.3.: Ergebnisse der Transmissionsbestimmung mit Hilfe von Streumessungen: a) ermittelte Transmissionsverläufe, als Vergleich Transmission 3 aus Gain- und Halbwertsbreite hoch skaliert. b) ermittelte geometrische Konstanten auf Grundlage der verschiedenen Transmissionsverläufe Transmission 3 ebenfalls skaliert.

reich ein Anstieg des Geometriefaktors zu beobachten. Bei Verwendung von Transmission 5 (22-kV-Messung) steigt dieser bei den drei Messpunkten mit Fluoreszenzenergien über 20 kV auf 0,0011 und 0,0042. Beim letzten Punkt ist er nicht mehr ermittelbar. Die Transmissionskurve ist schon bei 28 keV auf Null abgesunken. Dass dies nicht der Realität entspricht, schlägt sich im rapiden Anstieg des Geometriefaktors nieder. Insbesondere die Extrapolation mit Hilfe des Fits hat in diesem Fall nicht funktioniert. Die relative Standardabweichung liegt in diesem Fall über 100% (s. Tabelle 4.3).

Bei Transmission 6 war dagegen keine Extrapolation notwendig, da für den gesamten Energiebereich Streudaten vorliegen. Auch hier ist ein Anstieg des Geometriefaktors erkennbar. Der Vergleich des Transmissionsverlaufs mit Transmission 3 weist auf die Ursache hin. Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt, ist das Ergebnis der Streumessungen ins Niederenergetische verschoben. Dieser Effekt wird mit steigender Energie größer und führt zu einer wachsenden Unterbewertung der Anregungsintensität in diesem Energiebereich. In der Folge wird in der Kalibrierungsroutine ein zu hoher Wert für den Geometriefaktor ermittelt. Eine relative Standardabweichung von 38 % ist die Folge.

Im Vergleich liefern die aus den Scanmethoden ermittelten Transmissi-

onsverläufe die besseren Ergebnisse. Die ermittelten Geometriekonstanten schwanken im besten Fall um 13%. Im kommenden Abschnitt werden diese Werte mit einer Transmissionsbestimmung, die ohne Linsenausbau auskommt, verglichen.

4.2. Erweiterte Kalibrierung für die Transmissionsbestimmung

Wie oben erwähnt, muss bei der Verwendung von Fluoreszenzmessungen zur Bestimmung der Transmission ein Verlauf für $T(E)$ gefunden werden, so dass der ermittelte Satz von Gleichungen der Form von 4.3 erfüllt wird. Auch in der konventionellen RFA sind Referenzmessungen an Standards als Kalibrierung üblich, um die Geometriekonstante, die im Idealfall den Detektionsraumwinkel beschreibt, zu bestimmen. Im vorangegangenen Abschnitt wurde dieses Verfahren genutzt, um die Güte der ermittelten Transmissionen zu ermitteln. Bei der Ermittlung des Kalibrierungsfaktors wird eine gemessene Intensität durch eine theoretisch berechnete dividiert, wobei in den theoretischen Wert alle bekannten Parameter eingehen, so dass die Kalibrierung die unbekannten liefert. Dieses Verfahren funktioniert allerdings nur, sofern die unbekannten Parameter nicht energieabhängig sind, was im Fall des Detektionsraumwinkels in guter Näherung gegeben ist. Da im nun betrachteten Fall nicht nur geometrische Parameter in den Kalibrierungsfaktor einfließen, kann er nicht mehr als geometrischer Faktor G bezeichnet werden. Es wird die Bezeichnung K_i für eine gemessene Linie i eingeführt. Betrachtet werden wiederum Referenzmessungen an sehr dünnen Folien mit bekannter Zusammensetzung und bekannter Massenbelegung Q_i. Im konventionellen Fall erhält man aus den Messungen der verschiedenen Folien die Intensitäten N_i, und die Kalibrierung liefert den Detektionsraumwinkel Ω_{Det}:

$$\begin{aligned} K_i &= \frac{N_i}{\int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} I_0^{\Omega}(E) Q_i \sigma_{\mathrm{PP}}^i(E) dE \cdot \eta(E_i)} \\ &= \frac{\int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} I_0^{\Omega}(E) Q_i \sigma_{\mathrm{PP}}^i(E) dE \cdot \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \cdot \eta(E_i)}{\int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} I_0^{\Omega}(E) Q_i \sigma_{\mathrm{PP}}^i(E) dE \cdot \eta(E_i)} \\ &= \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \end{aligned} \tag{4.8}$$

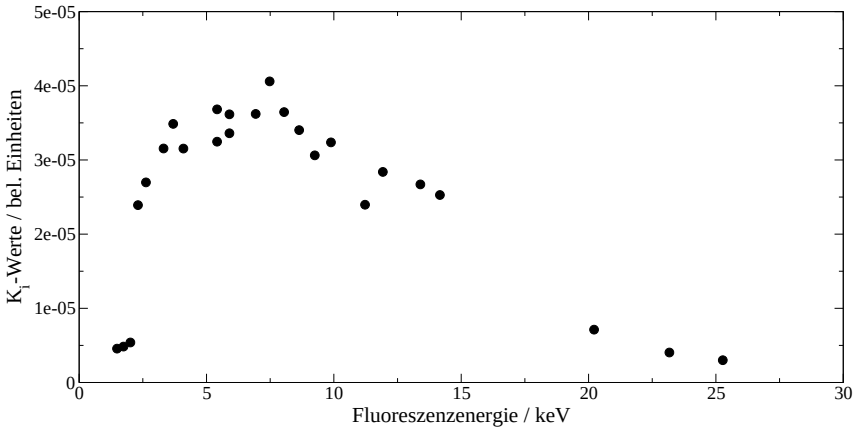

Abbildung 4.4.: Nach Gleichung 4.9 ermittelte K_i-Werte der Messungen an dünnen Folien aufgetragen über der jeweiligen Linienenergien. Der Verlauf spiegelt den Einfluss der Linsentransmission wider.

Es gibt zwei Verfahrensweisen, mit den Schwankungen der Kalibrierungskonstante umzugehen: Entweder wird ein Mittelwert gebildet oder in der fundamentalparameterbasierten Quantifizierung wird die für das jeweilige Element ermittelte Kalibrierungskonstante verwendet. Bei Elementen und Linien, für die keine Referenzmessungen vorliegen, wird im zweiten Fall entweder interpoliert oder der Mittelwert verwendet.

Bei der Mikro-RFA funktioniert dieses Verfahren aufgrund der unbekannten Transmission nicht mehr in dieser Weise. Gleichung 4.8 wird in diesem Fall zu:

$$K_i = \frac{\int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\mathrm{max}}} I_0^{\Omega}(E) T(E) Q_i \sigma_{\mathrm{PP}}^i(E) dE \cdot \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \cdot \eta(E_i)}{\int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\mathrm{max}}} I_0^{\Omega}(E) Q_i \sigma_{\mathrm{PP}}^i(E) dE \cdot \eta(E_i)} \tag{4.9}$$

Im Zähler, der die gemessene Intensität beschreibt, steht nun im Integral die Transmission als weitere unbekannte Größe, die sich aufgrund ihrer Energieabhängigkeit nicht als Konstante aus dem Integral ausklammern lässt. Führt man eine Kalibrierung nach Gleichung 4.9 durch, so spiegelt sich die Transmission der Linse dennoch im Verlauf der K_i-Werte wider.

Abbildung 4.4 zeigt Kalibrierungsdaten, die mit den schon im vorangegangenen Abschnitt genutzten Messungen an dünnen Folien gewonnen wurden (Anhang B, Tabelle B.4). Die Werte sind in Abhängigkeit von der jeweiligen

Fluoreszenzenergie aufgetragen. Es werden zunächst nur K-Linien betrachtet. Es fällt auf, dass der Verlauf der Form einer Transmissionsverteilung ähnelt. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass aus solchen Messungen tatsächlich Schlussfolgerungen auf die Transmission gezogen werden können.

Für die weitere Betrachtung wird der erweiterte Mittelwertsatz der Integralrechnung benötigt. Danach existiert für zwei zwischen a und b stetige Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ ein ξ mit $a \leq \xi \leq b$, so dass gilt:

$$\int_a^b f(x)g(x)dx = f(\xi)\int_a^b g(x)dx \tag{4.10}$$

Damit lässt sich Gleichung 4.9 wie folgt umformulieren:

$$\begin{aligned} K_i &= \frac{T(E_i^m)\cdot\frac{\Omega_{Det}}{4\pi}\int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} I_0^{\Omega}(E)Q_i\sigma_{\mathrm{PP}}^i(E)dE\cdot\eta(E_i)}{\int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} I_0^{\Omega}(E)Q_i\sigma_{\mathrm{PP}}^i(E)dE\cdot\eta(E_i)} \\ &= T(E_i^m)\cdot\frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \end{aligned} \tag{4.11}$$

mit

$$E_i^{\mathrm{edge}} \leq E_i^m \leq E_{\max}$$

Die Stetigkeit von $T(E)$, die der Mittelwertsatz fordert, ist nach den experimentellen Ergebnissen, die bisher präsentiert wurden, gegeben. Der im Integral verbleibende Ausdruck hat durch den Beitrag von $I_0(E)$ bei den charakteristischen Linien des Targetmaterials Unstetigkeitsstellen. Der Wert des Integrals wird aber aufgrund des Vorlaufes des Photoproduktionsquerschnitts $\sigma_{\mathrm{PP}}^i(E)$, der nach der Absorptionskante stark abnimmt, vor allem vom ersten Teil des durch die Integralgrenzen gegebenen Energieintervalls bestimmt. Der Einfluss der Unstetigkeit von $I_0(E)$ ist daher für die meisten gemessenen Linien zu vernachlässigen.

Die auf diese Weise ermittelten K_i-Werte stellen also tatsächlich Werte der Transmissionskurve, multipliziert mit dem nicht energieabhängigen Detektionsraumwinkel, dar. Dieses Produkt kann für die Quantifizierung problemlos verwendet werden, da beide Werte in der Sherman-Gleichung ohnehin multipliziert werden.

Nunmehr verbleibt das Problem der energetische Zuordnung der errechneten K_i-Werte, also der Bestimmung der jeweiligen E_i^m. Damit erhielte man eine Verteilung von mit dem Raumwinkel multiplizierten Transmissionswerten. Aus diesen Stützpunkten erhielte man durch einen Fit die energetische

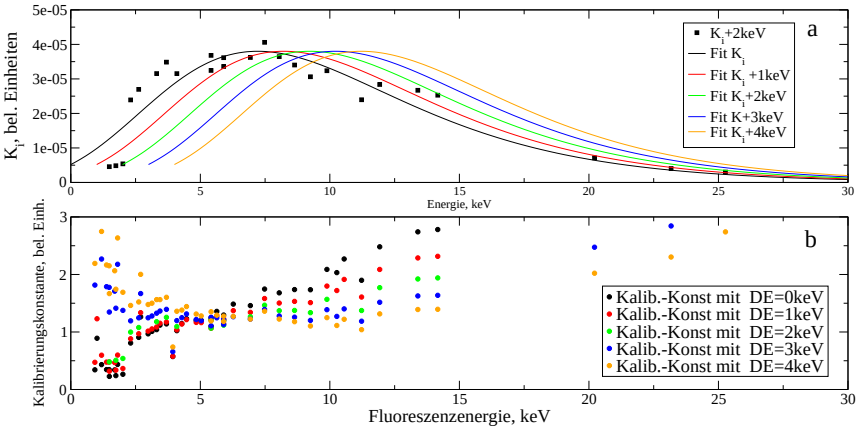

Abbildung 4.5.: a) Berechnete K_i-Werte nach Gleichung 4.11 und Ergebnis des Fits mit der Extreme-Funktion. Kurvenschar mit verschobenen Fitfunktionen. b) Ergebnis der Kalibrierungsparameter bei Verwendung der verschieden verschobenen Fitfunktionen als Transmission.

Verteilung der Transmission. Die Darstellung in Abbildung 4.4 ist nach diesen Erkenntnissen nicht korrekt, da die jeweilige Linienenergie, welcher die Werte hier zugeordnet sind, nicht im entsprechenden Energieintervall liegt. Bezüglich der Lage innerhalb des Intervalls ist davon auszugehen, dass der Mittelwert an der niederenergetischen Grenze liegt, da die Position von beiden Funktionen in Gleichung 4.10 beeinflusst wird. Insbesondere die im Integral verbleibende Funktion steuern, wie oben erwähnt, den Hauptteil aus dem unteren Intervallbereich zum Integral bei.

Um die E_i^m-Werte zu bestimmen, ist ein zweistufiges Verfahren entwickelt worden. Im ersten Schritt werden zunächst die ermittelten K_i-Werte über der jeweiligen Absorptionskantenenergie aufgetragen. Diese Verteilung wird mit einer passenden Funktion angefittet. Zunächst wird wieder die Extreme-Funktion (vgl. Gleichung 4.4) verwendet. Abbildung 4.5a zeigt die Messpunkte und das Ergebnis des Fits. Zusätzlich dargestellt ist eine Schar von Kurven, die durch eine schrittweise Verschiebung der ermittelten Fitfunktion um 1 keV zu höheren Energien erzeugt wurde. Bei diesem Ansatz geht man zunächst von einer konstanten Verschiebung ΔE aus, so dass für alle i gilt: $E_i^m = E_i^{\text{edge}} + \Delta E$.

Wieder wird die Güte der entstandenen Transmissionsverläufe über das

konventionelle Kalibrierungsverfahren überprüft. Allerdings taucht nun im Nenner die jeweilige Transmission auf, in die der Raumwinkel schon einberechnet ist. Im Idealfall sollte also der Quotient 1 ergeben. Abbildung 4.5b zeigt für die unterschiedlich verschobenen Fitergebnisse die berechneten Kalibrierungskonstanten als Funktion der Fluoreszenzenergie.

Die berechneten Kalibrierungsparameter zeigen bei einem ΔE von 0 und 1 keV eine steigende Tendenz. Sie liegen am Anfang der betrachteten Energieskala noch unter 1 und am Ende über 1. Bei den höher gewählten Energieverschiebungen kehrt sich dieser Trend um. Das beste Ergebnis liefert ΔE=3 keV. Die Kalibrierungskonstanten der dazugehörigen Transmissionskurve gruppieren sich gleichmäßig um den Wert 1.

In Tabelle 4.4 sind die statistischen Daten der Kalibrierungskonstanten der jeweiligen Energieverschiebungen aufgeführt. Die relativen Standardabweichungen bestätigen den Eindruck, dass ΔE=3 keV die günstigste Verteilung liefert. Allerdings ist eine relative Standardabweichung von 51,7% immer noch sehr hoch und deutlich schlechter als die Ergebnisse der Transmissionskurven im vorangegangenen Abschnitt. Außerdem liegt der Mittelwert ca. 50% zu hoch.

Die in diesem ersten Schritt gemachte Annahme einer konstanten Energieverschiebung für alle gemessenen Linien führt noch nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. In den jeweils unterschiedlichen Energieintervallen des Integrals liegen verschiedene Verläufe der Transmission auf der einen und des Produkts aus Röhrenspektrum und Photoproduktionsquerschnitt auf der anderen Seite vor. Dies führt offenbar zu sehr unterschiedlichen

Tabelle 4.4.: Statistik für die ermittelten Kalibrierungskonstanten mit verschiedenen Energieverschiebungen ΔE der gefitteten Funktion für den Transmissionsverlauf.

ΔE	Mittelwert	Standard-abweichung	Standard-fehler	rel. St. Abw
0 keV	1,5	1,3	0,19	0,87
1 keV	1,38	0,99	0,15	0,71
2 keV	1,56	0,78	0,12	0,5
3 keV	1,56	0,63	0,09	0,41
4 keV	1,69	0,93	0,19	0,55

Energiepositionen des berechneten Mittelwerts in Bezug auf die jeweilige Absorptionskantenenergie. Die bisherigen Ergebnisse können daher nur als Ausgangsbasis für einen weiteren Schritt dienen, in welchem individuelle Verschiebungen bestimmt werden.

Durch die im ersten Schritt erarbeitete 1. Näherung des gesuchten Transmissionsverlauf besteht die Möglichkeit, theoretische E_i^m für diese Kurve $T^0(E)$ zu bestimmen. Ohne Verwendung der experimentell bestimmten Intensitäten können zunächst theoretische K_i^0 für alle gemessenen Linien bestimmt werden:

$$\begin{aligned} K_i^0 &= \frac{\int_{E_i^{\text{edge}}}^{E_{\max}} I_0^\Omega(E) \cdot T^0(E) \cdot Q_i \sigma_{\text{PP}}^i(E) dE \cdot \eta(E_i) \frac{\Omega_{Det}}{4\pi}}{\int_{E_i^{\text{edge}}}^{E_{\max}} I_0^\Omega(E) Q_i \sigma_{\text{PP}}^i(E) dE \cdot \eta(E_i)} \\ &= T^0(E_i^{m0}) \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \end{aligned} \tag{4.12}$$

Die Bestimmung der E_i^{m0} kann nun durch einen Vergleich der errechneten K_i^0-Werte mit der verwendeten Transmissionskurve $T^0(E)$ erfolgen. Vom niederenergetischen Anfang dieser Kurve wird der ermittelte K_i^0-Wert auf der Transmissionskurve gesucht. Liegt der zugehörige Transmissionswert energetisch oberhalb der entsprechenden Absorptionskante E_i^{edge}, wird ihm die entsprechende Energie E_i^{m0} zugeordnet. Liegt sie unterhalb der Absorptionskante, wird auf der Transmissionskurve weiter gesucht, da die meisten Werte zweimal vorkommen. In diesem Fall wird die Energieposition des zweiten Treffers E_i^{m0} zugeordnet.

Diese ermittelten E_i^{m0}-Werte sind zwar mit einer unkorrekten Transmissionskurve ermittelt worden, berücksichtigen aber für jede Linie die Form des Röhrenspektrums und des Photoproduktionsquerschnitts im jeweils betrachteten Energieintervall. Eine Zuordnung der auf Grundlage der experimentellen Daten ermittelten K_i-Werte zu diesen E_i^{m0}-Werten berücksichtigt diesmal die durch die fundamentalen Parameter gegebene individuelle energetische Position der Mittelwerte. Diese aufgetragenen K_i-Werte können nun erneut mit der Extreme-Funktion gefittet werden. Die neue Transmissionsfunktion wird mit $T^1(E)$ bezeichnet. Abbildung 4.6a zeigt in schwarz die K_i die jeweils mit konstanter Verschiebung von 3 keV einer Energie zugeordnet worden sind (vgl. Abbildung 4.5) mit dem zugehörigen Fit $T^0(E)$. Rot dargestellt ist die Zuordnung zu den jeweiligen neu bestimmten Energien E_i^{m0} und der zugehörige Fit, der als $T^1(E)$ bezeichnet wird.

Es fällt auf, dass die Verschiebung der Werte ins hochenergetische mit steigender Linienenergie zunimmt. Dies erklärt sich aus dem Verlauf der

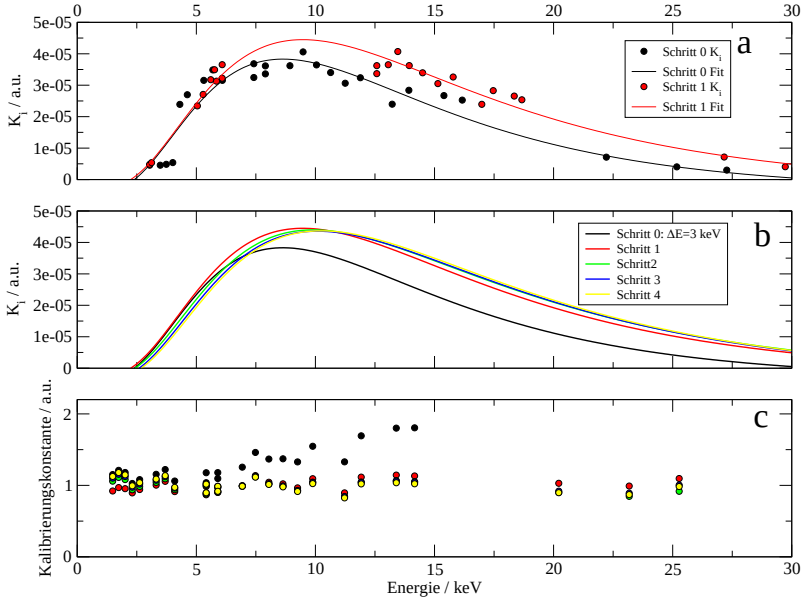

Abbildung 4.6.: Ergebnisse der erweiterten Kalibrierung: a) Ermittelte K_i-Werte mit konstanter Verschiebung ΔE=3 keV und der zugehörige Fit in schwarz, sowie der erste Iterationsschritt mit individuellen Energieverschiebungen der K_i-Werte mit Fit in rot. b) Alle Fit-Ergebnisse der Iterationsschritte. c) Kalibrierungskonstanten der einzelnen Iterationsschritte, ermittelt unter Verwendung des jeweiligen Fitergebnisses als Transmission.

beteiligten Funktionen. Bei den niedrigen Linienenergien beinhaltet das Gesamtintegral sowohl das Maximum der Transmission als des Bremsstrahlungshügels. Bei höheren Linienenergien haben beide Funktionen in den Integralgrenzen nur noch einen leicht abfallenden Verlauf. Da in diesem Fall nur noch wenige Unterschiede der Funktionswerte innerhalb der Integralgrenzen zu verzeichnen sind, rückt der Mittelwert immer weiter in die Mitte des durch die Intergrationsgrenzen gebildeten Energieintervalls. Bei den niedrigeren Energien liegt der Mittelwert aufgrund der Maxima in diesen Bereichen näher an der unteren Intervallgrenze.

Weiterhin tritt bei den zugeordneten K_i-Werten eine Lücke im Transmissionsmaximum zwischen 10 und 11 keV auf. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass der Mittelwert des Integrals nicht der Maximalwert der herausgezoge-

nen Funktion sein kann, da stets erhebliche Anteile oberhalb und unterhalb des Transmissionsmaximums zum Gesamtintegralwert beitragen. Die Lücke kann nur durch den Fit geschlossen werden. Daher ist in diesem Verfahren die Wahl der Fitfunktion besonders wichtig. Dieser Punkt wird unten noch genauer analysiert. Die entstandene Lücke führt im Vergleich zu $T^0(E)$ zu einer Neubewertung der Transmission im Maximum im Verhältnis zu den beiden Flanken. Der Maximalwert liegt höher. Die Gesamtverteilung ist breiter als die im ersten Schritt bestimmte.

In einem iterativen Verfahren kann die neue Transmission nun anstelle von $T^0(E)$ in den Ausdruck 4.12 eingesetzt werden, um auf dieser Basis neue Energiepositionen der Mittelwerte zu bestimmen. Aus dieser neuen Zuordnung kann durch einen Fit wiederum ein neuer Transmissionsverlauf bestimmt werden, der die Basis für den nächsten Iterationsschritt bildet.

In Abbildung 4.6b sind die Fitergebnisse aus vier Iterationsschritten zusammen mit dem Ergebnis des ersten Schritts mit konstanter Verschiebung um 3 keV dargestellt. Während des Iterationsprozesses in Schritt 2 tritt offenkundig keine signifikante Veränderung mehr auf. Für alle ermittelten Transmissionsverläufe wurden die Kalibrierungskonstanten bestimmt. Sie sind in 4.6c graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Konstanten nun ab Schritt 2 um den Wert 1 gruppieren.

In Tabelle 4.5 ist die statistische Auswertung der Kalibrierungskonstanten aufgelistet. Die relative Standardabweichung zeigt, dass der entscheidende Schritt beim Übergang zur individuellen Energieverschiebung der Mittelwertsposition gegenüber der Absorptionskantenenergie geschieht. Danach liefern die Iterationsschritte unterschiedlich günstige Transmissionsverläufe. Ein Trend ist nicht erkennbar.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen aus den experimentell ermittelten Linsenparametern (Tabelle 4.3), so wird deutlich, dass die hier ermittelten Werte das Anregungsspektrums besser beschreiben. Hier zeigt sich, dass der reale Transmissionsverlauf von der aktuellen Linsenjustierung abhängt, welche nur durch Verfahren dieser Art berücksichtigt wird. Für die praktische Anwendung ergibt sich somit, dass ein aufwändiger Ein- und Ausbau der Optik nicht notwendig ist, sondern dass das hier präsentierte Kalibrierungsverfahren bessere Ergebnisse liefert.

Es zeigt sich, dass durch die Wahl der Fitfunktion die Güte der Ergebnisse beeinflusst wird. Das oben geschilderte Verfahren wurde zusätzlich sowohl mit einer logarithmischen Normalverteilung (Gleichung 4.6) getestet als auch mit der folgenden Kombination aus einer Logarithmusfunktion für den niederenergetischen Anstieg und einer Exponentialfunktion für den Rückgang

der Transmission im hochenergetischen Bereich:

$$T(E) = A \cdot \ln(l_2E^2 + l_1E + l_0) \cdot \exp(e_2E^2 + e_1E + e_0) \tag{4.13}$$

Für die logarithmische Normalverteilung wurde zudem unterschieden zwischen Fitprozessen, in denen durch Begrenzung des Fitparamters T_0 nur positive Transmissionswerte zugelassen werden, und solchen, in denen auch negative Werte im Ergebnis stehen. Diese wurden während der fundamentalparameterbasierten Schritte auf Null gesetzt.

In Abbildung 4.7 sind die jeweils besten Ergebnisse für die vier unterschiedlichen Fälle dargestellt. In Tabelle 4.6 sind die statistischen Ergebnisse aufgeführt. Die Verwendung der logarithmischen Normalverteilung bewirkt nochmals eine deutliche Verbesserung bezüglich der Verteilung der ermittelten Kalibrierungskonstanten. Auch der Mittelwert liegt bei Verwendung dieser Transmission nahe bei 1.

Die Verteilung der Kalibrierungsparameter dieser Transmission ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Hier sind auch die Werte der L-Linien einbezogen und farblich abgehoben. Ab 3 keV fügen diese sich gut in das Ergebnis der K-Linien ein. Einzige Ausnahme ist die Iod-L-Linie. Hier handelt es sich vermutlich um einen Messfehler oder falsche Zertifikatsangaben. Unterhalb von 3 keV liegen die ermittelten Konstanten der L-Linien deutlich zu hoch. Da die K-Linien in derselben Region dieses Verhalten nicht zeigen, ist dies kein Hinweis auf Fehler im verwendeten Anregungsspektrum.

Hier spiegelt sich der Einfluss des sogenannten Kaskadeneffekts wider, der in den Sherman-Gleichungen nicht berücksichtigt wird [KSY+02]. In

Tabelle 4.5.: Statistik für die ermittelten Kalibrierungskonstanten unter Verwendung der verschieden Transmissionsverläufe der Iterationsschritte (Fitfunktion: Extreme)

	Mittelwert	Standard-abweichung	Standard-fehler	rel. St. Abw
ΔE=3 keV	1,56	0,63	0,09	0,41
Iteration 1	1,04	0,11	0,03	0,11
Iteration 2	1,05	0,14	0,03	0,13
Iteration 3	1,04	0,11	0,02	0,11
Iteration 4	1,04	0,12	0,03	0,11

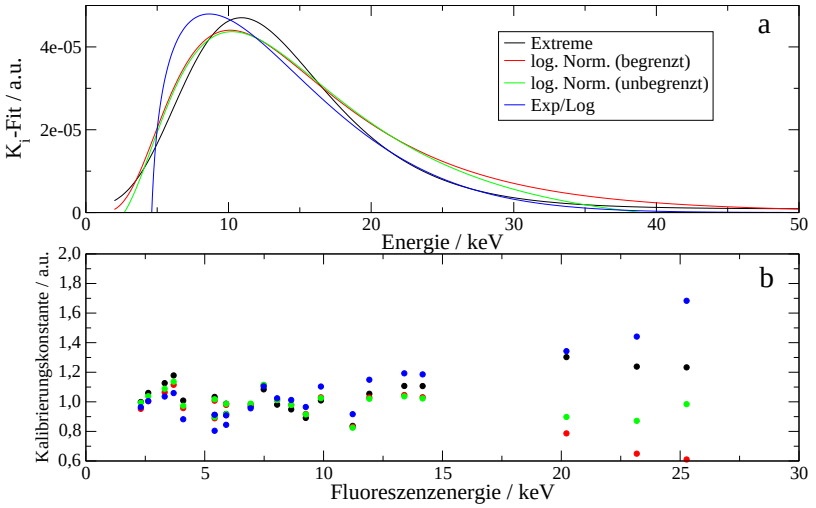

Abbildung 4.7.: Ergebnisse der erweiterten Kalibrierung für verschiedene Fitfunktionen. Dargestellt sind a) die Fitergebnisse des jeweils letzten Iterationsschrittes und b) die zugehörigen ermittelten Kalibrierungskonstanten.

dieser werden nur L-Schalen-Vakanzen betrachtet, die durch die Photoionisationswechselwirkung mit der eintreffenden Röntgenstrahlung verursacht werden. Reicht die Anregungsenergie jedoch aus, um zusätzlich K-Schalen-Vakanzen zu verursachen, können bei Zerfall dieser angeregten Zustände weitere Löcher in der L-Schale erzeugt werden, beispielsweise bei der Entstehung von Kα-Strahlung. Diese neuen Vakanzen in der L-Schale können wiederum strahlend zerfallen. Werden diese Prozesse in der theoretischen Modellierung nicht berücksichtigt, folgt daraus eine Erhöhung des Kalibrierungsparameters.

In diesem Fall tritt nennenswerte K-Schalen-Ionisierung für Elemente auf, deren K-Absorptionskante noch durch die charakteristische Röhrenstrahlung angeregt werden kann. Die Kalibrierungskonstanten der L-Linien dieser Elemente liegen deutlich über 1. Für die Quantifizierung wird in einem solchen Fall ohnehin die deutlich intensivere K-Strahlung genutzt.

Das Verfahren bietet die Möglichkeit einer Transmissionsbestimmung ohne Ausbau der Optik. Grundlage waren im gezeigten Beispiel Messungen an vielen dünnen Ein- oder Zweielementfolien. Für den routinemäßigen Einsatz

liegt der Gedanke nahe, das Verfahren auf dicke Multielementstandards zu übertragen, um mit einer oder wenigen Messungen auszukommen. Auch hier könnte ein Satz von K_i-Werten gebildet werden, bei dem der Absorptionsterm berücksichtigt werden müsste.

Diese Vorgehensweise scheitert aber im weiteren Verlauf des Verfahrens aus zwei Gründen. Zum einen tritt bei dicken Proben der Massenschwächungskoeffizient als Quotient auf. Dadurch wird die Dominanz des niederenergetischen Teils des Integrals, die durch den Photoproduktionswechselwirkungsquerschnitt verursacht wurde, stark relativiert. Die Energiepositionen der Mittelwerte nähern sich dem Energiemittelwert des Integrals, und der erste Ansatz einer konstanten Verschiebung führt nicht zu einer vernünftigen Näherung für den Transmissionsverlauf. Mittelwerte im niederenergetischen Bereich werden überhaupt nicht mehr erzeugt.

Zum anderen wirken sich die verschiedenen Absorptionskanten bei einem Multielementstandard auf den Massenschwächungskoeffizienten und damit auf das Integral aus. Jede einzelne Absorptionskante bildet eine Unstetigkeitsstelle. Damit ist die Gültigkeit des erweiterten Mittelwertsatzes der Integralrechnung nicht mehr gegeben.

Tabelle 4.6.: Statistik für die ermittelten Kalibrierungskonstanten unter Verwendung verschiedener Fitfunktionen für die Transmissionsverläufe (jeweils das beste Ergebnis aus vier Iterationsschritten).

Fitfunktion	Mittelwert	Standard-abweichung	Standard-fehler	rel. St. Abw
Extreme	1,04	0,11	0,02	0,11
log. Norm. (begrenzt)	0,98	0,12	0,03	0,12
log. Norm. (unbegrenzt)	1,01	0,08	0,02	0,08
Exp/Log	1,07	0,19	0,04	0,18

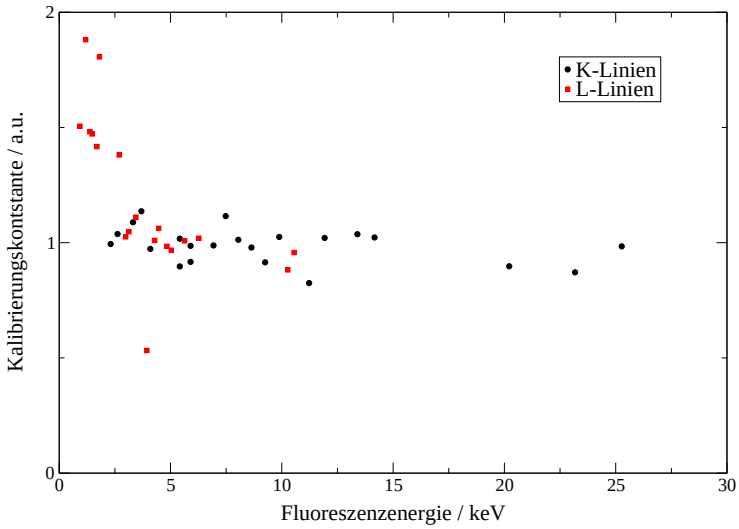

Abbildung 4.8.: Kalibrierungskonstanten des Kalibrierungsergebnisses mit einer logarithmischen Normalverteilung ohne Begrenzung der Fitparameter. Auch die höherenergetischen L-Linien liefern Parameter um 1 herum. Die Abweichungen der L-Linien im niederenergetischen Bereich können mit dem Kaskadeneffekt erklärt werden, der in der Berechnung nicht berücksichtigt wird.

5. Quantitative Mikro-RFA an unterschiedlichen Proben aus dem Kunst- und Kulturgutbereich

In diesem Kapitel werden Anwendungen auf interdisziplinäre Fragestellungen präsentiert. Die Quantifizierung der mit dem im Anhang A vorgestellten Spektrometer gewonnenen Messdaten erfolgte mit der Fundamentalparametermethode (Kapitel 2). Das Anregungsspektrum wurde nach Ebel berechnet (s. Abschnitt 2.2) und mit der Transmissionsfunktion multipliziert, die im Abschnitt 4.2 Verfahren bestimmt worden ist.

Es werden im folgenden unterschiedliche Probentypen betrachtet. Im ersten Abschnitt wird der analytisch einfachste Fall dicker Proben mit komplett für die RFA sichtbarer Zusammensetzung besprochen. Am Beispiel von Gläsern werden anschließend Proben mit „dunkler Matrix" behandelt. Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit mitteldicken Proben, bei denen zusätzlich zur Analyse der chemischen Zusammensetzung eine Bestimmung der Massenbelegung der Probe notwendig ist. Im letzten Abschnitt erfolgt schließlich mit der Analyse von Schichtsystemen eine Untersuchung der Methode an komplexeren Probenformen. Um die Güte der Ergebnisse abzuschätzen, wird für die jeweiligen Probentypen zunächst eine Analyse eines Referenzmaterials präsentiert, sofern ein solches verfügbar ist. Anschließend werden Analyseergebnisse historischer Proben unbekannter Zusammensetzung gezeigt und interpretiert.

Abbildung 5.1.: Die untersuchten antiken, römischen Münzen: Sesterz Titus (o.l.), Dupondius Nero (o.r.), As Antonius (u.l.) und Dupondius Faustina (u.r.).

5.1. Metalllegierungen: Dicke Proben ohne dunkle Matrix

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen an antiken römischen Kupfermünzen betrachtet. Die Messungen wurden im Rahmen eines Methodenvergleichs durchgeführt, bei dem sechs Münzen aus dem ersten und zweiten nachchristlichen Jahrhundert mit verschiedenen röntgenanalytischen Methoden quantitativ untersucht wurden (Abbildung 5.1). Neben dem in dieser Arbeit vorgestellten Mikro-RFA-Spektrometer kamen Synchrotron-RFA und PIXE zum Einsatz. Alle Mikro-RFA-Messungen erfolgten mit 50 kV Röhrenspannung, 600 µA Röhrenstrom und Messzeiten von 250 s.

In der Prozessanalytik ist RFA bei der Qualitätsanalyse von Metalllegierungen ein Standardverfahren. Dabei werden mit Hilfe ähnlicher Referenz-

proben sehr hohe Analysegenauigkeiten im ppm-Bereich erzielt. Die Verfügbarkeit solcher Referenzstandards ist in diesem Fall gegeben, da mit der im Herstellungsprozess angestrebten Zusammensetzung hinreichende Informationen vorliegen, um die entsprechenden Standards auszuwählen.

Bei der zerstörungsfreien Untersuchung von Kunst- und Kulturgutobjekten ist dies nicht gegeben, da oftmals überhaupt keine brauchbaren Referenzmaterialien existieren. Im hier behandelten Beispiel liegt mit einer Kupferlegierung allerdings ein Probentyp vor, bei dem eine große Auswahl zertifizierter Referenzmaterialien existiert. Die Qualität einer auf Referenzproben basierenden Quantifizierung ist jedoch von der Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung der unbekannten Probe und des verwendeten Standards abhängig. Die Auswahl der Standards kann nur auf Grundlage von Erfahrungswerten und des qualitativen Eindrucks der gemessenen Spektren erfolgen. Im vorliegenden Beispiel wurden die Objekte bereits vor der Bestimmung des Anregungsspektrums gemessen und mit Hilfe verschiedener Kupferlegierungsstandards quantifiziert. Diese Ergebnisse können nun mit denen einer fundamentalparameterbasierten Auswertung verglichen werden.

Zunächst erfolgt eine Überprüfung der verwendeten Algorithmen und des ermittelten Anregungsspektrums durch die Quantifizierung vergleichbarer Referenzmaterialien. Da einige der Münzen neben dem Kupfersignal vor allem eine deutliche Intensität der Zink- und Bleilinien aufweisen, wird zunächst der BAM-Standard ERM-EB375 betrachtet, eine Messinglegierung mit einem Bleianteil von 3% (vgl. Tabelle B.3 in Anhang B). Zusätzlich sind verschiedene Neben- und Spurenelemente enthalten, darunter einige Übergangsmetalle, deren Absorptionskanten unterhalb der Linienenergien der Hauptelemente liegen. Damit liegt in diesem Fall ein gutes Beispiel für eine Probe vor, bei der Sekundärfluoreszenzprozesse eine erhebliche Rolle spielen und in einer Fundamentalparameterauswertung berücksichtigt werden müssen. Diese Prozesse wurden in die Auswertung einbezogen.

Tabelle 5.1 zeigt die Quantifizierungsergebnisse für die im Spektrum sichtbaren Elemente. Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die errechneten Konzentrationen der beiden Hauptkomponenten Kupfer und Zink stehen in sehr guter Übereinstimmung zu den zertifizierten Angaben. Auch die Nebenkomponenten Zinn und Blei, die über die Lα-Linien ausgewertet wurden, sowie das Spurenelement Mangan liefern gute Ergebnisse.

Dagegen müssen zum Teil erhebliche Abweichungen der errechneten Konzentrationen von den Zertifikatswerten bei den drei Übergangsmetallen Eisen, Kobalt und Nickel sowie bei Antimon festgestellt werden. Bei letzterem ist dies auf die Messbedingungen zurückzuführen. Die Sb-Lα-Fluoreszenz

liegt bei 3,6 keV. In diesem Bereich ist die Absorption in der Luft zu stark, um Konzentrationen im Spurenelementbereich quantitativ zu analysieren. Das Signal im Spektrum hebt sich kaum noch vom Untergrund ab. Eine Auswertung über die K-Linien führt zu noch schlechteren Ergebnissen, da hier ausgesprochen schlechte Anregungsbedingungen für Spurenelemente bestehen.

Dagegen sind die Peaks der 3d-Metalle gut zu erkennen (s. Abbildung 5.2). Der Grund für die Abweichungen ist hier in der Detektorantwortfunktion zu suchen. Die hohe Intensität der Kupferfluoreszenz führt zu einem starken niederenergetischen Tailing in der Form der zugehörigen Peaks. Die Gaußfitroutine erfasst diese asymmetrische Form nicht. Das hat zum einen die Konsequenz, dass die im Tailing auftauchenden Ereignisse nicht in der ermittelten Nettopeakfläche auftauchen, die Kupferfluoreszenz also zu niedrig bewertet wird. Die Auswirkung auf die ermittelte Konzentration ist jedoch minimal, da der überwiegende Teil der Ereignisse im Hauptpeak registriert wird. Die logarithmische Darstellung in Abbildung 5.2 verzerrt diese Tatsache.

Zum anderen führt dieses Tailing zu erheblichen Störungen bei der Bestimmung der Nettopeakflächen der Neben- und Spurenelemente, deren Fluo-

Tabelle 5.1.: Ergebnis der referenzprobenfreien Quantifizierung des BAM-Standards ERM-EB375. Die Messung wurde an Luft durchgeführt. Daher wurden Spurenelemente mit niedrigen Linienenergien nicht nachgewiesen.

OZ	Linie	Konzent. kalk.	Sek.Fluor.-Anteil	Zertifikat	rel. Abw. Zertif.
25	Mn Kα	230 ppm	69.7 %	222 ppm	4.0 %
26	Fe Kα	0.15 %	66.9 %	0.207 %	-27.7 %
27	Co Kα	279 ppm	64.2 %	196 ppm	42.2 %
28	Ni Kα	0.229 %	44.4 %	0.105 %	117.0 %
29	Cu Kα	58.2 %	1.7 %	58.3 %	-0.3 %
30	Zn Kα	38.1 %	0.3 %	38 %	0.3 %
33	As Kα	246 ppm	0.3 %	231 ppm	6.4 %
50	Sn Kα	0.211 %	0 %	0.209 %	1.0 %
51	Sb Lα	356 ppm	83.5 %	122 ppm	192.0 %
82	Pb Lα	2.71 %	0 %	2.9 %	-6.5 %

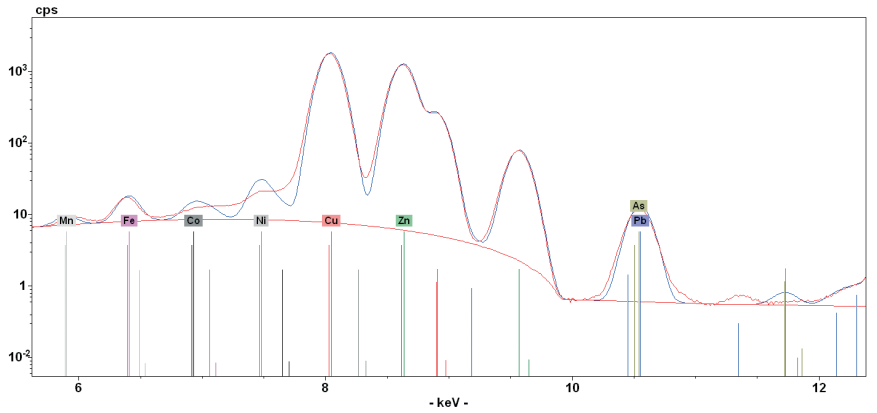

Abbildung 5.2.: Ausschnitt aus dem Spektrum des Standards ERM-EB375. Rot ist das gemessene Spektrum dargestellt, blau der Fit mit gaußförmigen Fluoreszenzpeaks. Das ausgeprägte niederenergetische Tailing der Cu-Kα-Linie wird durch den Fit nicht erfasst. In der Folge werden Ereignisse im Kupfertailing den Zählraten der Elemente Kobalt und Nickel zugerechnet.

reszenzlinien sich in diesem Energiebereich befinden. Dies ist hier für die K-Linien von Eisen, Kobalt und Nickel der Fall. Je nach Untergrundbestimmung wird ein bestimmter Anteil des Kupfertailings der Nettopeakfläche dieser Elemente zugerechnet, was zu einer Überbewertung der Zählraten führt. Dieser Effekt nimmt mit dem Abstand zur Kupferlinie und damit kleiner werdendem Tailinganteil ab. Die negative Abweichung bei Eisen ist schließlich auf einen weiteren überlagernden Detektoreffekt zurückzuführen. Die Escape-Linie von Kupfer Kα liegt mit 6,3 keV direkt neben der Eisen Kα-Linie (6,4 keV). Es ist zu vermuten, dass die Korrektur der Fitroutine für Escape-Ereignisse das Eisensignal reduziert hat.

Es sei schließlich noch auf die oben erwähnte Sekundärfluoreszenz hingewiesen. Sie entsteht durch Photoionisationen, die durch Fluoreszenzphotonen verursacht werden. Die Sekundärfluoreszenz ist im Algorithmus berücksichtigt. Der jeweilige Anteil an der Gesamtfluoreszenz ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Um die Rechenzeiten zu reduzieren, wird nur derjenige Sekundärfluoreszenzanteil berücksichtigt, der durch Fluoreszenzlinien erzeugt wird, welche folgende empirisch ermittelte Bedingung erfüllen:

$$c^k f^k \omega^k \sigma^i_{\mathrm{PP}}(E^k) > 0,1 \tag{5.1}$$

Hierbei ist E^k die Energie der anregenden Fluoreszenzlinie, c^k die Konzentration des entsprechenden Elements, f^k und ω^k, die zu dieser Linie zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit und Fluoreszenzausbeute und $\sigma^i_{\mathrm{PP}}(E^k)$ der Photoproduktionsquerschnitt, der Linie i, deren Sekundärfluoreszenzanteil betrachtet wird. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, wird auf die Integration über das gesamte Anregungsspektrum verzichtet und der Beitrag der Linie k zur Sekundärfluoreszenz der Linie i wird vernachlässigt. Aus der Tabelle ist gut ersichtlich, dass für Kupferlegierungen der Anteil der Sekundärfluoreszenz bei Elementen mit Z<28 erheblich ist. Bei Nickel trägt nur die Cu Kβ-Linie zur Sekundärfluoreszenz bei, da die Energie der Cu Kα-Linie unterhalb der Nickel-K-Absorptionskante liegt.

Das Spektrum des besprochenen Standards ERM-EB375 diente als Grundlage für die referenzprobenbasierte Mikro-RFA-Quantifizierung. Es wurde der in der Spektrometer-Software implementierte Algorithmus verwendet. Für jede angefittete Linie des Standards wird aus der ermittelten Nettopeakfläche und der im Zertifikat angegebenen Konzentration ein Quantifizierungskoeffizient berechnet. Diese Koeffizienten dienen bei der Quantifizierung einer unbekannten Probe mit ähnlichem Materialsystem als Grundlage. Enthält das Spektrum der unbekannten Probe eine Linie eines nicht im Standard enthaltenen Elements auf, so wird ein Interpolationswert der errechneten Quantifizierungskoeffizienten der entsprechenden Absorptionskante in Abhängigkeit von der Ordnungszahl verwendet.

Tabelle 5.2 listet die Quantifizierungsergebnisse von Messungen an vier Münzen auf. Die Münzen weisen eine Patinaschicht auf, die in der Quantifizierung aller Methoden unberücksichtigt bleibt. Die Resultate aus der referenzprobenbasierten und der fundamentalparameterbasierten Quantifizierung beruhen jeweils auf denselben Messungen. Einige Spurenelemente, wie Selen und Antimon, die mit einigen Methoden quantifiziert wurden, wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, da sich aus ihnen für den Methodenvergleich keine weiteren Schlussfolgerungen ziehen lassen.

Zusätzlich sind die Ergebnisse aus der Hochenergie-PIXE-Analyse und aus den RFA-Messungen mit Synchrotronstrahlung dargestellt. Die PIXE-Messungen wurden an der Protonenquelle des Hahn-Meitner-Instituts (Berlin) durchgeführt und ebenfalls referenzprobenfrei ausgewertet. Die Anregungsprotonen haben dort eine Energie von 68 MeV. Bei der Synchrotron-RFA diente die BAMLine am 7T-Wellenlängenschieber bei BESSY II (Berlin) als Anregungsquelle. Die Energie der Anregungsstrahlung betrug 32,5 keV. Die Quantifizierung erfolgte referenzprobenbasiert, wobei ebenfalls der Standard ERM-EB375 verwendet wurde.

Tabelle 5.2.: Ergebnisse Untersuchungen an den antiken römischen Münzen

OZ	Linie	PIXE	Synch-RFA	Mikro-RFA Ref. Probe	Mikro-RFA Fund. Par.
			(a) As Antonius		
19	K Kα			0,27 %	0,59 %
20	Ca Kα			1,08 %	1,73 %
22	Ti Kα			0,14 %	0,14 %
26	Fe Kα	1,49 %	1,25 %	2,17 %	1,57 %
29	Cu Kα	96,88 %	96,55 %	93,96 %	93,34 %
30	Zn Kα		0,41 %	0,81 %	0,79 %
33	As Kα	0,10 %	0,00 %	0,03 %	0,03 %
38	Sr Kα			0,06 %	0,02 %
50	Sn Kα	0,12 %	0,00 %	0,19 %	0,17 %
82	Pb Lα	1,10 %	1,20 %	1,17 %	1,04 %
			(b) Dupondius Faustina		
19	K Kα			0,20 %	0,46 %
20	Ca Kα			1,10 %	1,79 %
22	Ti Kα			0,12 %	0,11 %
25	Mn Kα			0,03 %	0,02 %
26	Fe Kα	2,91 %	1,47 %	3,03 %	2,17 %
29	Cu Kα	92,49 %	93,69 %	90,31 %	90,18 %
30	Zn Kα	3,87 %	3,91 %	4,21 %	4,12 %
33	As Kα	0,39 %		0,08 %	0,08 %
38	Sr Kα			0,07 %	0,02 %
82	Pb Lα	0,77 %	0,63 %	0,79 %	0,71 %
			(c) Dupondius Nero		
20	Ca Kα			0,66 %	1,03 %
26	Fe Kα	0,62 %	0,30 %	1,25 %	0,87 %
29	Cu Kα	91,34 %	95,17 %	93,14 %	92,90 %
30	Zn Kα	7,00 %	3,60 %	3,67 %	3,60 %
33	As Kα			0,02 %	0,02 %
38	Sr Kα			0,07 %	0,02 %
82	Pb Lα	0,90 %	0,62 %	1,06 %	0,98 %

Tabelle 5.2.: (Fortsetzung) Ergebnisse Untersuchungen an den antiken römischen Münzen

OZ	Linie	PIXE	Synch-RFA	Mikro-RFA Ref. Probe	Mikro-RFA Fund. Par.
			(d) Sesterz Titus		
19	K Kα			0,06 %	0,11 %
20	Ca Kα			0,17 %	0,25 %
26	Fe Kα	0,52 %	0,25 %	0,42 %	0,28 %
29	Cu Kα	84,61 %	89,33 %	86,09 %	86,01 %
30	Zn Kα	13,68 %	10,01 %	12,79 %	12,60 %
33	As Kα			0,03 %	0,03 %
38	Sr Kα			0,05 %	0,01 %
50	Sn Kα	0,06 %		0,12 %	0,12 %
82	Pb Lα	0,67 %	0,60 %	0,20 %	0,19 %

Zunächst fällt auf, dass die beiden anderen Methoden für Elemente mit $Z<26$ unter den gegebenen Messbedingungen und den in den Proben vorliegenden Konzentrationen nicht sensitiv waren. Lediglich die Mikro-RFA liefert hier verwendbare Ergebnisse. Für die beiden Nebenelemente Kalium und Kalzium liefert die referenzprobenfreie Analyse ca. 110 % (K) bzw. 60 % (Ca) höhere Konzentrationen. In der Zusammensetzung des Referenzstandards kommen beide Elemente nicht vor. Die Quantifizierungskoeffizienten in der Referenzprobenquantifizierung können daher nur durch Extrapolation der ermittelten Koeffizienten der anderen im Standard vorhandenen Elemente gewonnen werden. Dieses Verfahren ist sehr fehleranfällig und berücksichtigt im vorliegenden Beispiel nicht die im niederenergetischen Bereich höher werdende Absorption in der Luft. Dadurch kommt es zu einer Unterbewertung dieser beiden Elemente in dieser Quantifizierungsroutine, die erwartungsgemäß für das leichtere Element Kalium mit der niedrigeren Fluoreszenzenergie stärker ausfällt als für Kalzium. Daher ist davon auszugehen, dass die fundamentalparameterbasierte Auswertung die Zusammensetzung der Probe besser wiedergibt. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass der Auswertealgorithmus und das Anregungsspektrum auch in diesem Energiebereich zuverlässige Konzentrationen zertifizierter Referenzstandards aus

Messungen liefern können.

Der geschilderte Effekt nimmt mit zunehmender Fluoreszenzenergie aufgrund der schwächeren Luftabsorption und der energetischen Nähe zum leichtesten Element im Standard ab, so dass für die Elemente Titan und Mangan eine gute Übereinstimmung zwischen den quantitativen Ergebnissen der beiden Routinen festzustellen ist.

Beim Nebenelement Eisen ist eine Abweichung der referenzprobenfreien Quantifizierungsergebnisse von 30% gegenüber der anderen Auswertemethode zu beobachten. Tendenziell liegen diese Werte aber in besserer Übereinstimmung mit den beiden anderen Messmethoden. Die referenzprobenbasierte Quantifizierung hat in diesem Fall zwei Nachteile: Zum einen dient ein schlechter Nettopeak-Wert als Grundlage, wie aus der Fundamentalparameter-Quantifizierung der Referenzmessung bekannt ist. Dies führt zu einem niedrigeren Quantifizierungskoeffizienten, der wiederum zu einer Überbewertung der Eisenkonzentration führt. Der Effekt würde allerdings kompensiert werden, wenn die Effekte, die zur Abweichung bei der Referenzmessung geführt haben, auch bei den Probenmessungen auftreten würden. Dies ist jedoch nur bei sehr ähnlicher Probenzusammensetzung zu erwarten. Hier liegt der zweite Nachteil. Die Konzentrationsverhältnisse der Hauptelemente Kupfer und Zink weichen in der Probe von denen im Referenzstandard ab. Dies wirkt sich besonders stark auf energetisch benachbarte Linien aus, während die Schwächung der Fluoreszenz weiter entfernt liegender Linien vom Verhältnis dieser beiden Hauptkomponenten nahezu unbeeinflusst bleibt.

Für die Hauptkomponente Kupfer liefern beide Auswertungen gut übereinstimmende Werte bei allen Messungen. Allerdings weichen diese für alle Proben um 2 bis 5 % gegenüber den beiden anderen Methoden nach unten ab. Der Grund hierfür ist in der Detektion leichter Elemente durch die RFA zu finden. In allen Quantifizierungsalgorithmen steht am Ende eine Normierung auf 100 %. Die fehlenden Konzentrationen der beiden Nebenkomponenten Kalium und Kalzium führt bei den PIXE- und Synchrotron-RFA-Messungen zu einer Überbewertung der Hauptkomponente Kupfer. Daher stimmen die Werte bei der Münze „Dupondius Nero", bei der kein Kalium und lediglich 1 % Kalzium quantifiziert wurde am besten überein.

Auch bei Zink sind vor allem Abweichungen zwischen den Messmethoden zu beobachten, während die Ergebnisse der beiden Quantifizierungsalgorithmen gut übereinstimmen. Liegt Zink in einer Kupferlegierung als Spurenelement vor, wie in der Münze „As Antonius" und in den beiden in Tabelle 5.2 nicht dargestellten Münzen, tritt bei der PIXE-Analyse ein systematischer Nachteil auf. Anders als Photonen dringen geladene Teilchen wie Protonen

entsprechend ihrer Energie bis zu einer bestimmten Tiefe weitgehend ohne Wechselwirkung in die Probe ein. Diese Eindringtiefe ist bei 68 MeV recht hoch, so dass die erzeugte Fluoreszenz einen relativ langen Absorptionsweg aus der Probe hat. Die Energie der Zn-Kβ-Strahlung liegt knapp über der Kupfer-K-Absorptionskante, so dass es in diesem Fall zu einer starken Reduktion dieser Linienintensität kommt. Die energetisch unter dieser Absorptionskante liegende Zn Kα-Linie wird dagegen stark von der Cu Kα-Linie überlagert. Der Nachweis von Zink in geringen Konzentrationen ist daher mit dieser Methode nicht möglich, so dass die PIXE-Analyse für die entsprechenden Münzen kein Zink nachgewiesen hat. Bei höheren Konzentrationen gibt es eine bessere Übereinstimmung zwischen den Methoden. Die verbleibende Streuung der Messwerte ist auf die Schwierigkeiten der Linienentfaltungen von Kupfer und Zink zurückzuführen, die für alle Methoden eine Schwierigkeit darstellt. Das gute Ergebnis bei der Quantifizierung des Standards (Tabelle 5.1) lässt vermuten, dass die Zn-Konzentrationen der fundamentalparameterbasierten Mikro-RFA-Analyse die tatsächlichen Werte gut wiedergeben.

Arsen ist aus demselben Grund wie Zink für die PIXE-Analyse schwer nachweisbar. Außerdem gibt es eine starke Linienüberlagerung mit den Blei-L-Linien, so dass es in der Spektrenanalyse bei höheren Blei-Anteilen übersehen werden kann. Für Arsen liegt eine hervorragende Übereinstimmung der beiden Auswertemethoden der Mikro-RFA vor. Wenn es mit Protonenanregung nachgewiesen wurde, liegen die RFA-Werte ca. 70 % unter den PIXE-Werten. Diese Abweichung lässt sich nicht erklären. Wiederum kann aber aus den Standardwerten geschlossen werden, dass die RFA-Werte zuverlässig sind, da eine ppm-Konzentration im Standard mit einer Genauigkeit von 6 % reproduziert werden konnte.

Die erheblichen Abweichungen der Strontiumwerte zwischen der Referenzproben- und der Fundamentalparameterauswertung resultieren wahrscheinlich, wie bei den leichten Elementen, aus der Tatsache, dass dieses Element nicht in der Standardzusammensetzung vorkommt. Die verwendeten Quantifizierungskoeffizienten resultieren aus der Interpolation der vorhandenen Elemente. Dabei dürfte sich negativ auswirken, dass auf der höherenergetischen Seite nur noch Elemente liegen, die nicht mehr durch die charakteristischen Linien des Röhrenspektrums angeregt werden. Dies führt zu einer Unstetigkeit in der Photoproduktion der Anregungsstrahlung. Bei der Interpolation wird dieser Sprung nicht berücksichtigt, was zu einem verfälschten Quantifizierungskoeffizienten führt. Auch hier sind die referenzprobenfreien Werte aussagekräftiger.

Die Bedingungen für den Nachweis von Zinn sind bei den vorliegenden Messparametern mit der Mikro-RFA ungünstig. Während die K-Linien mit dem Anregungsspektrum schlecht angeregt werden und die Detektoreffizienz für die Fluoreszenz sehr niedrig ist, wird die L-Fluoreszenz durch die Luft stark absorbiert. Bei den daraus resultierenden niedrigen Zählraten hängt das Ergebnis der Quantifizierung stark vom verwendeteten Fit und der Bestimmung des Untergrundes ab. Die Abweichung der gut übereinstimmenden RFA-Werte der beiden Auswertemethoden von den Ergebnissen der PIXE-Messung kann auf diesen Umstand zurückgeführt werden. Auch wenn die Werte im Standard mit der Fundamentalparameterauswertung gut errechnet wurden, müssen die Ergebnisse mit größeren Fehlern betrachtet werden.

Die durch die verschiedenen Analysemethoden ermittelten Bleikonzentrationen stimmen schließlich in den meisten Fällen sehr gut überein. Nur bei der Münze „Sesterz Titus" weichen die RFA-Ergebnisse deutlich von denen der beiden anderen Methoden ab. Hier liegt entweder ein Messfehler oder eine in Metalllegierungen oft zu beobachtende stark heterogene Verteilung dieses Elementes vor.

Die Diskussion der Ergebnisse der fundamentalparameterbasierten Quantifizierung lässt den Schluss zu, dass diese die tatsächlichen Konzentrationen sehr gut beschreiben. Selbst bei einem System, bei dem entsprechende Referenzstandards vorliegen, hat diese Methode verschiedene Vorteile gegenüber der Quantifizierung gegen Standards, die für die verschiedenen Elemente herausgearbeitet wurden.

5.2. Gläser: Dicke Proben mit „dunkler Matrix"

Bei der Analyse der Metalllegierungen im vorangegangenen Abschnitt konnte in der Quantifizierung davon ausgegangen werden, dass die detektierten Elemente die gesamte Probenzusammensetzung repräsentieren. In vielen Proben liegt jedoch eine so genannte „dunkle Matrix" vor. Dieser Begriff beschreibt alle in der Probe enthaltenen Elemente, die mit dem RFA-Spektrometer nicht nachgewiesen werden können, wobei es sich im Wesentlichen um solche mit niedrigen Ordnungszahlen handelt. Außerdem ist das Element des Targetmaterials nicht nachweisbar, da es von den entsprechenden Streusignalen überlagert wird. Die Detektion benachbarter Elemente des Targetmaterials ($Z_{Target} \pm 2$) ist aus demselben Grund zumindest erschwert.

Mit sinkender Ordnungszahl sinkt auch die Fluoreszenzenergie der jewei-

ligen Linienenergien. Absorptionsprozesse der Fluoreszenzstrahlung in der Probe, im Umgebungsmedium und beim Eintritt ins aktive Detektorvolumen sowie die durch die Linsentransmission bedingten schlechten Anregungsbedingungen dieser Elemente führen in diesem Bereich des Periodensystems zu hohen Nachweisgrenzen der entsprechenden Elemente. Es lässt sich keine generelle Grenze der Ordnungszahlen angeben, unterhalb derer kein Nachweis mehr erfolgen kann, da in diesem Zusammenhang zum einen die Konzentration des kritischen Elements und zum anderen die Gesamtzusammensetzung der Probe eine Rolle spielen. Beim vorliegenden Spektrometer zeigt die Erfahrung, dass der Nachweis von Silizium (Z=14) in den meisten Fällen problemlos möglich ist. Für Aluminium (Z=13) ist die Verwendung der Heliumspülung notwendig und Magnesium (Z=12) und Natrium (Z=11) sind als Spurenelemente nicht mehr nachweisbar und in höherer Konzentration nur mit langen Messzeiten identifizierbar. Unterhalb der Ordnungszahl 11 ist mit einem RFA-Spektrometer für Messungen unter Atmosphärendruck kein Nachweis mehr möglich, da die unter diesen Bedingungen erforderlichen Detektorfenster die Fluoreszenzstrahlung dieser Elemente zu stark absorbieren.

Gläser stellen einen Probentyp dar, bei dem sichtbare Elemente und dunkle Matrix ungefähr in einem Verhältnis 1:1 vorhanden sind. Herstellungsbedingt liegen alle Elemente als Oxid vor, so dass Sauerstoff die Hauptkomponente bildet. Mit geeigneten Annahmen zu den Oxidationsstufen der detektierten Elemente lässt sich im Lauf des iterativen Quantifizierungsprozesses der Massenanteil des Sauerstoffs bestimmen. Dabei ist pro Iterationsschritt k folgende Prozedur notwendig:

Aus den Nettopeakflächen der N detektierten Elemente wird mit Hilfe der Sherman-Gleichung ein Satz Konzentrationen $(\tilde{c}_1^{el}...\tilde{c}_N^{el})_k$ ermittelt. Für die Berechnung des effektiven Massenschwächungskoeffizienten und der Sekundärfluoreszenz wird diejenige Probenzusammensetzung angenommen, die im vorangegangenen Iterationsschritt errechnet wurde. Zu Beginn der Quantifizierungsroutine muss daher eine Startmatrix angegeben werden, die beispielsweise aus einer Normierung der Nettopeakflächen auf 100% gewonnen werden kann.

Der errechnete Konzentrationensatz $(\tilde{c}_1^{el}...\tilde{c}_N^{el})_k$ der Elemente wird nun in einen Konzentrationensatz aus Oxiden umgewandelt. Entsprechend der angenommenen Oxidationsstufe, wird dazu jeder Elementkonzentration der theoretische Molmassenanteil des Sauerstoffs hinzugerechnet. Erst für diesen Konzentrationensatz $(\tilde{c}_1^{Ox}...\tilde{c}_N^{Ox})_k$ ist es sinnvoll auf 100% zu normieren. Auf diese Weise erhält man eine schlüssige Angabe für die Sauerstoffkon-

zentration.

Nach der Normierung wird die Oxidmatrix wieder in eine Elementmatrix $(c_1^{el}...c_{N+1}^{el})_k$ zurückgerechnet, die diesmal auch einen Konzentrationswert für Sauerstoff enthält. Durch Vergleich mit dem Ergebnis der vorangegangenen Iteration wird der Wert $\bar{\chi}$ ermittelt:

$$\bar{\chi} = \sum_{i=0}^{N+1} ((c_i^{el})_k - (c_i^{el})_{k-1})^2 \tag{5.2}$$

Solange $\bar{\chi}$ oberhalb eines festgelegten Wertes liegt, folgt ein weiterer Iterationsschritt $k+1$. Andernfalls ist der Satz $(c_1^{el}...c_{N+1}^{el})_k$ das Ergebnis der Quantifizierungsroutine.

Es erfolgt zunächst eine Überprüfung des Verfahrens an einer Messung des zertifizierten BAM-Glas-Standards BAM-S005B (vgl. Zertifikat in Anhang B, Tabelle B.2). Die Hauptkomponenten der Matrix dieses Referenzmaterials sind Silizium-, Kalzium-, Natrium-, Magnesium-, Kalium- und Aluminiumoxid. Für die Konzentrationen dieser Elemente sind im Zertifikat lediglich Richtwerte angegeben, während für die 22 Spurenelemente, die überwiegend ebenfalls als Oxide vorliegen, zertifizierte Werte vorliegen. In Tabelle 5.3 sind die Komponenten anhand der im Zertifikat angegebenen Oxide aufgeführt. Im Zertifikat sind die Konzentrationen der Oxide angegeben. In der Tabelle dagegen sind die umgerechneten Konzentrationen der einzelnen Elemente, inklusive derer des Sauerstoffs, aufgeführt. Da weder für Chlor (wegen schlechter Nachweisgrenzen) noch für Molybdän (wegen Überlagerung der Targetstreupeaks) Fluoreszenzlinien im gemessenen Spektrum nachweisbar waren, fehlen diese beiden Elemente in Tabelle 5.3 (lt. Zertifikat liegt Chlor als Element mit 247 ppm und MoO_3 mit 343 ppm vor).

Die Messung erfolgte bei 50 kV Röhrenspannung und 600 µA Röhrenstrom sowie unter Verwendung der Heliumspülung. Das ausgewertete Spektrum ist die Summe von 44 Einzelspektren eines Linescans mit jeweils 50 s Messzeit. Die Linien der Elemente Natrium, Magnesium und Aluminium waren trotz Heliumspülung nur schlecht im Spektrum erkennbar. Das Ergebnis des Fits dieser Linien ergab zwar eine Konzentration oberhalb der Nachweisgrenze. Für eine quantitative Analyse waren die ermittelten Nettopeakflächen jedoch statistisch zu stark belastet und wurden daher für die Quantifizierung nicht benutzt.

In einem ersten Schritt wurde daher dieser Teil der dunklen Matrix als bekannt angenommen. Dadurch ändert sich die oben geschilderte Prozedur wie folgt: Nach Umrechnung der aus der Sherman-Gleichung ermittel-

Tabelle 5.3.: Ergebnisse der Quantifizierung des BAM-Glasstandards BAM-S005B mit und ohne Normierung der Ergebnisse nach dem letzten Iterationsschritt. Zertifizierte Werte liegen erst ab der Zeile mit OZ=16 vor.

OZ	Oxid	Elem-Konz. Zertif.	Quantifiz. mit Norm.	rel. Abw. Zertif.	Quantifiz. ohne Norm.	rel. Abw. Zertif.
11	Na_2O	10 %				
12	MgO	1,4 %				
13	Al_2O_3	0,58 %				
14	SiO_2	33 %	34 %	1,4 %	36 %	9,8 %
19	K_2O	0,58 %	0,46 %	-20 %	0,5 %	-14 %
20	CaO	7,5 %	7,1 %	-5,2 %	7,7 %	2,6 %
16	S O_3	0,12 %	0,054 %	-53 %	0,059 %	-50 %
22	TiO_2	97,7 ppm	95,4 ppm	-2,4 %	103 ppm	5,7 %
23	V_2O_5	196 ppm	183 ppm	-6,3 %	198 ppm	1,4 %
24	Cr_2O_3	10,4 ppm	3,26 ppm	-69 %	3,53 ppm	-66 %
25	MnO	96 ppm	82 ppm	-15 %	88,8 ppm	-7,5 %
26	Fe_2O_3	295 ppm	254 ppm	-14 %	275 ppm	-6,8 %
27	CoO	38,9 ppm	30,7 ppm	-21 %	33,2 ppm	-14 %
28	NiO	46,4 ppm	38,7 ppm	-16 %	41,9 ppm	-9,6 %
29	CuO	89,4 ppm	80 ppm	-11 %	86,7 ppm	-3,1 %
30	ZnO	163 ppm	151 ppm	-7,4 %	164 ppm	0,31 %
33	AsO_3	100 ppm	65,5 ppm	-35 %	70,9 ppm	-29 %
34	Se	19,6 ppm	19,6 ppm	-0,13 %	21,2 ppm	8,1 %
38	SrO	128 ppm	123 ppm	-4 %	133 ppm	3,9 %
40	ZrO_2	623 ppm	473 ppm	-24 %	512 ppm	-18 %
48	CdO	54,3 ppm	0,057 ppm	-99 %	0,062 ppm	-99 %
50	SnO_2	78,8 ppm	21,9 ppm	-72 %	23,7 ppm	-70 %
51	Sb_2O_3	110 ppm	45,8 ppm	-58 %	49,6 ppm	-55 %
56	BaO	103 ppm	0,263 ppm	-99 %	0,285 ppm	-99 %
58	CeO_0	85,5 ppm	57,2 ppm	-33 %	61,9 ppm	-28 %
82	PbO	188 ppm	207 ppm	10 %	224 ppm	20 %
8	O	46 % (41 %)*	40.8 %*	-0,5* %	44,8 %*	9,3* %
	Summe:	99 % (83 %)*	82,6 %		89,7 %	

* Angaben ohne Na_2O, MgO und Al_2O_3

ten Elementkonzentrationen in die Oxidkonzentrationen $(\tilde{c}_1^{Ox}...\tilde{c}_N^{Ox})_k$ werden diese nicht auf 100 %, sondern auf 100 % $- c_{DM}$ normiert, wobei c_{DM} die Summe der zertifizierten Oxidkonzentrationen der drei zur dunklen Matrix gerechneten Elemente ist. Diese drei Oxidkonzentrationen werden vor der Rückrechnung in Elementkonzentrationen dem entstandenen Konzentrationssatz hinzugefügt, so dass dieser zu 100 % aufsummiert werden kann: $(c_1^{Ox}...c_{N+3}^{Ox})_k$.

Das Ergebnis dieser Quantifizierung ist in Tabelle 5.3 in der Spalte „Quantifizierung mit Normierung" aufgeführt. In der daneben liegenden Spalte sind die prozentualen Abweichungen der Ergebnisse relativ zum Zertifikat angegeben. Das Resultat ist nicht zufriedenstellend. Zwar ist die Hauptkomponente Silizium gut errechnet worden. Mit Ausnahme von Blei weichen jedoch alle anderen Elemente mit überwiegend zweistelligen Prozentzahlen nach unten ab. Das deutet auf einen systematischen Fehler in der Quantifizierung hin.

Wesentlich bessere Ergebnisse erhält man, wenn eine weitere Änderung an der Iterationsroutine vorgenommen wird. Verzichtet man im letzten Iterationsschritt $k = K$ auf die Normierung, bricht das Verfahren bereits nach Errechnung der Elementkonzentrationen $(\tilde{c}_1^{el}...\tilde{c}_N^{el})_K$ aus der Sherman-Gleichung ab und nimmt diese als Quantifizierungsergebnis, so erhält man die Resultate in der Spalte „Quantifizierung ohne Normierung". Die prozentualen Abweichungen vom Zertifikat liegen zum überwiegenden Teil unter 10 %, was für eine eine referenzprobenfreie Quantifizierung einer derart komplexen Probe sehr gut ist.

Die höheren Abweichungen sind auf Linienüberlagerungen und daraus resultierende Fehler in den ermittelten Nettopeakflächen zurückzuführen. Die Ergebnisse der nicht zertifizierten Werte sind schwer zu bewerten, da gesicherte Referenzwerte fehlen. Im Vergleich zum Richtwert ist die ermittelte Siliziumkonzentration zu hoch. Hierin liegt die Ursache für die großen Abweichungen der restlichen Elemente bei der Quantifizierung mit Normierung. Die fehlerhafte Bestimmung der Hauptkomponente Siliziumoxid (Zertifikat-Richtwert: 71 %) führt bei der Normierung zu einer Reduzierung der Resultate aller anderen Elemente.

Bei den Spurenelementen mit Z$<$42 liegen hohe Abweichungen bei Schwefel, Chrom, Kobalt, Arsen und Zirkonium vor. Für Kobalt relativiert sich der Befund bei Betrachtung der absoluten Konzentrationen. Bei zertifizierten 38,9 ppm ist ein Ergebnis von 33,2 ppm durchaus zufriedenstellend. In diesem Bereich werden die Nachweisgrenzen der Gesamtmethode erreicht. Für die restlichen genannten Elemente wird im Zertifikat auf die Problema-

tik der Linienüberlagerung hingewiesen. Die Cr-Kα-Linie überlagert mit der V-Kβ-Linie, As-Kα mit Pb-Lα, Zr-Kα mit Sr-Kβ und S-Kα mit den Mo-L-Linien, die sowohl als Fluoreszenz als auch als gestreute Anregungsstrahlung das Signal stören können. Die Tatsache, dass die großen Abweichungen genau mit den Elementen übereinstimmen, die im Zertifikat als problematisch genannt werden (zusätzlich taucht hier das aus o. g. Gründen nicht quantifizierte Element Molybdän auf), unterstreicht die These, dass es sich hier nicht um einen Fehler der fundamentalparameterbasierten Quantifizierung handelt, sondern um schlecht entfaltete Linienintensitäten.

Ein weiterer Hinweis dafür findet sich bei Vergleich der Ergebnisse von Arsen und Blei. Dies ist das einzige Beispiel zweier sich überlagernder Linien, die beide für die Quantifizierung genutzt werden, da die Kβ-Linien nicht verwendet werden. In diesem Fall wird offensichtlich, dass die Entfaltungsroutine der Spektrometersoftware der Arsen-Linie zu viele und dementsprechend der Blei-Linie zu wenige Ereignisse zugeordnet hat.

Die Verfasser des Zertifikats gehen davon aus, dass auch die Elemente mit $42<Z<59$ anhand der K-Linien ausgewertet werden. Daher wurden für diese Fälle keine Linienüberlagerungen angegeben. Im vorliegenden Beispiel ist jedoch anhand die L-Linie quantifiziert worden. Die schon erwähnte Kombination aus Linsentransmission und Detektoreffizienz und das Röhrentargetmaterial verhindern einen Nachweis dieser Elemente in diesem Konzentrationsbereich und dieser Matrix mit dem vorliegenden Spektrometer über die K-Linien. Die L-Linien werden aber im niederenergetischen Bereich von den dort liegenden K-Linien überlagert, die aufgrund der fundamentalen Parameter und der Konzentrationsunterschiede zwischen Spuren- und Matrixelementen stark überlagert, so dass es zu Schwierigkeiten bei der Entfaltung kommt. Eine Quantifizierung anhand der K-Linien wäre nur bei einer deutlich höheren Messzeit möglich, die dann mehrere Stunden betragen würde. Dies ist in der täglichen Analysepraxis, insbesondere bei fragilen historischen Proben, keine sinnvolle Alternative.

Der aus den anderen Elementkonzentrationen ermittelte Sauerstoffgehalt wird durch die fehlerhafte Siliziumkonzentration überbewertet angegeben. Bei Anwendung des Verfahrens mit Normierung muss die Summe aller detektierten Elemente und des Sauerstoffs mit der Summe dieser Oxidkonzentrationen des Zertifikats übereinstimmen, da das Verfahren dies zwingend ergibt. Die Routine ohne Normierung am Ende führt zu einer Abweichung um ca. sieben Prozentpunkte, die sich allein mit der fehlerhaften Bestimmung von Siliziumoxid erklären lässt.

Aus diesem Ergebnis lässt sich zusammenfassend ableiten, dass die refe-

renzprobenfreie Quantifizierung auch für die Spurenelementanalyse in komplexen Glasproben funktioniert. Der überwiegende Teil der Elemente wird gut quantifiziert. Die Abweichungen können auf Entfaltungsprobleme zurückgeführt werden, die auch bei einer referenzprobenbasierten Quantifizierung zu Fehlern im Ergebnis führen. Der Umstand, dass die Quantifizierung ohne Normierung funktioniert, zeigt, dass das Verfahren zur Transmissionsbestimmung aus Abschnitt 4.2 auch absolut für das Produkt aus Detektionsraumwinkel und Linsentransmission ein sehr gutes Ergebnis liefert. Anderenfalls würde die Quantifizierung ohne Normierung keine sinnvollen Ergebnisse liefern.

Diese Tatsache kann genutzt werden, um die Quantifizierung noch besser an den Fall unbekannter Glasproben anzupassen. In diesem Fall liegen keine Informationen über die Oxid-Konzentrationen der Elemente mit Z<14 vor. In modernen Gläsern ist jedoch mit höheren Natriumkonzentrationen zu rechnen.

Ohne die Angaben zur „dunklen Matrix", werden in allen Iterationszwischenschritten k die ermittelten Oxidkonzentrationen auf 100 % normiert, und die daraus abzuleitende Matrix wird für die Lösung der Sherman-Gleichung im jeweils nächsten Iterationsschritt verwendet, so wie es in der eingangs geschilderten Prozedur vorgeschlagen wurde. Beim letzten Iterationsschritt K wird wieder auf die Normierung verzichtet. Der Konzentrationssatz $(\tilde{c}_1^{el}...\tilde{c}_N^{el})_K$ wird als Ergebnis behandelt. In Tabelle 5.4 ist in der Spalte „Quantifizierung ohne Na" das Ergebnis einer derartigen Verfahrensweise aufgeführt.

Neben den bekannten Abweichungen aufgrund der fehlerhaften Linienentfaltung weichen nun einige andere Elemente wie Titan und Vanadium um mehr als 10 % vom zertifizierten Wert ab. Besonders stark wirkt sich die fehlende Information über die dunkle Matrix beim Siliziumergebnis aus. Da die Absorption der Si-Fluoreszenz durch die K-Absorptionskanten von Aluminium, Magnesium und insbesondere Natrium nicht berücksichtigt wird, ist das Ergebnis der Quantifizierung hier zu gering. Dieser geringere Anteil des Siliziums an der ermittelten Matrix führt für die restlichen Elemente zu einer Überbewertung, da die Gesamtmatrix nun zu schwer angenommen wird.

Für eine referenzprobenfreie Quantifizierung ohne Angaben über die „dunkle Matrix" ist dieses Ergebnis zufriedenstellend. Die Summe aller quantifizierten Elemente liefert ein Maß für den Anteil der dunklen Matrix der Probe. Die Abweichung dieser Summe um neun Prozentpunkte von den Zertifikatsangaben ist wiederum auf die fehlerhafte Quantifizierung des Si-

Tabelle 5.4.: Ergebnisse der Quantifizierung des BAM-Glasstandards BAM-S005B mit und ohne Angaben über die dunkle Matrix. Es wurde ohne und mit Annahmen über die Na-Konzentration aus der Gesamtkonzentration quantifiziert. Zertifizierte Werte liegen erst ab der Zeile mit OZ=16 vor.

OZ	Oxid	Elem-Konz. Zertif.	Quantifiz. ohne Na	rel. Abw. Zertif.	Quantifiz. mit Na	rel. Abw. Zertif.
14	SiO_2	33 %	29 %	-13 %	35 %	5 %
19	K_2O	0,58 %	0,5 %	-13 %	0,5 %	-14 %
20	CaO	7,5 %	7,9 %	5,9 %	7,7 %	3 %
16	S O_3	0,12 %	0,056 %	-52 %	0,059 %	-50 %
22	TiO_2	97,7 ppm	117 ppm	20 %	105 ppm	8 %
23	V $_2O_5$	196 ppm	226 ppm	15 %	203 ppm	3,6 %
24	Cr_2O_3	10,4 ppm	4,03 ppm	-61 %	3,61 ppm	-65 %
25	MnO	96 ppm	102 ppm	5,8 %	90,9 ppm	-5,4 %
26	Fe_2O_3	295 ppm	315 ppm	6,9 %	281 ppm	-4,6 %
27	CoO	38,9 ppm	38,2 ppm	-1,7 %	34 ppm	-12 %
28	NiO	46,4 ppm	48,3 ppm	4,1 %	42,9 ppm	-7,4 %
29	CuO	89,4 ppm	100 ppm	12 %	88,8 ppm	-0,71 %
30	ZnO	163 ppm	189 ppm	16 %	168 ppm	2,8 %
33	AsO_3	100 ppm	82,3 ppm	-18 %	72,7 ppm	-27 %
34	Se	19,6 ppm	24,6 ppm	26 %	21,7 ppm	11 %
38	SrO	128 ppm	155 ppm	21 %	136 ppm	6,7 %
40	ZrO_2	623 ppm	598 ppm	-4 %	526 ppm	-16 %
48	CdO	54,3 ppm	0,072 ppm	99 %	0,063 ppm	99 %
50	SnO_2	78,8 ppm	27,7 ppm	-65 %	24,4 ppm	-69 %
51	Sb_2O_3	110 ppm	57,7 ppm	-48 %	50,9 ppm	-54 %
56	BaO	103 ppm	0,322 ppm	99 %	0,291 ppm	99 %
58	CeO_0	85,5 ppm	70,4 ppm	-18 %	63,3 ppm	-26 %
82	PbO	188 ppm	260 ppm	39 %	230 ppm	23 %
8	O	41 %	36 %	-21 %	43 %	-6,5 %
	Summe:	82,6 %	73,8%		86,5 %	

liziumoxids zurückzuführen. Es kann im Weiteren ausgenutzt werden, dass auch bei unbekannten Proben die Annahme zulässig ist, dass die dunkle Matrix hauptsächlich aus Natriumoxid besteht. Es liegt daher nahe, die Sherman-Gleichung mit einer Gesamtmatrix zu lösen, bei der die fehlenden Prozentpunkte zu 100 % mit Natriumoxid „aufgefüllt" werden. Da die so erfolgte Überbewertung des Natriums zu einer Überbewertung des Siliziums führt, beträgt die Summe aller detektierten Oxide nunmehr 97 %. Auch für diese Matrix kann der zu 100 % fehlende Rest mit Natriumoxid aufgefüllt werden. In einem zweiten Iterationsverfahren kann diese Prozedur mehrere Male wiederholt werden, bis sich die ermittelten Konzentrationssummen zweier aufeinanderfolgender Schritte nur noch wenig unterscheiden. In der vorliegenden Analyse wurde das Iteartionsverfahren abgebrochen, wenn sich die Summe um weniger als 0,5 %-Punkte vom vorherigen Schritt unterschied.

Das Ergebnis dieses Verfahrens ist in Tabelle 5.4 in der Spalte „Quantifizierung mit Na" aufgelistet. Wieder werden nur die Elemente ohne Linienüberlagerung betrachtet. Die Resultate sind bemerkenswert, da sich die Analysegenauigkeit gegenüber den Ergebnissen aus Tabelle 5.3, bei welchen die dunkle Matrix bekannt war, kaum verschlechtert hat. Gegenüber der Quantifizierung ohne Berücksichtigung einer dunklen Matrix sind besonders bei den leichten Elementen deutliche Verbesserungen festzustellen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Glaszusammensetzungen ohne Referenzproben und ohne Angaben über die dunkle Matrix mit einer hohen Genauigkeit zu quantifizieren.

Als Anwendungsbeispiel erfolgt eine Betrachtung von Untersuchungen an historischen Hinterglasbildern. Im Rahmen eines DFG-Projektes wurden in verschiedenen europäischen Sammlungen Objekte der Hinterglasmalerei unter restauratorischen Gesichtspunkten untersucht. Zwei Beispiele dieser Kunstgattung sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Neben der Analyse der verwendeten Farben war dabei die Zusammensetzung der Gläser von Interesse. Betrachtet werden die mit dem charakterisierten Mikro-RFA-Spektrometer gewonnenen Analysergebnisse von Messungen an 32 Bildern, die zwischen dem 13. und 16. Jahrhundert entstanden. Da in einigen Objekten verschiedene Gläser vorhanden sind und an den meisten Gläsern jeweils zwei Linescans durchgeführt wurden, liegen Ergebnisse von 88 Messungen an 54 Gläsern vor. Die Linescans bestanden in der Regel aus 10 Punkten mit ca. 100 µm Abstand, an denen jeweils 60 s gemessen wurde. Die ermittelten Nettopeakflächen von Aluminium und Magnesium wurden in die Quantifizierung einbezogen.

Die Quantifizierung erfolgte analog zur oben geschilderten Prozedur oh-

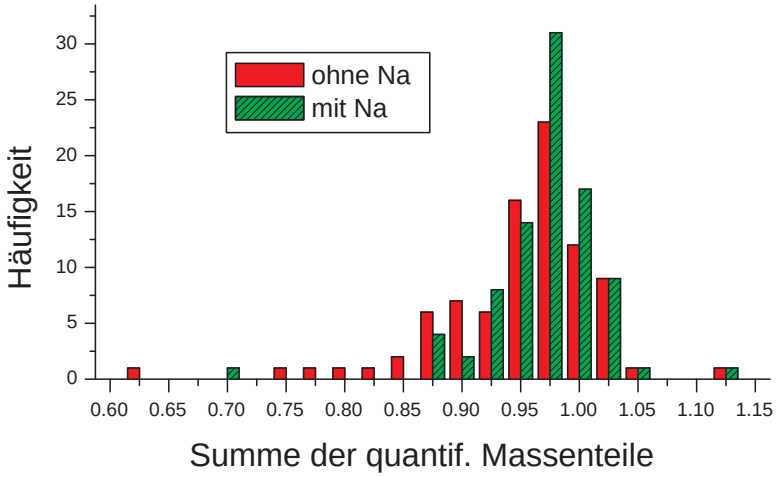

Abbildung 5.3.: Häufigkeitsverteilung der Gesamtsumme der quantifizierten Massenteile aus Messungen an 88 historischen Glasproben. Betrachtet werden nur die detektierten Elemente und der dazugehörige Sauerstoffanteil. Die Korrektur mit einer angenommenen dunklen Matrix aus Na_2O führt zu einer Verschiebung der Verteilung zu höheren Gesamtsummen.

ne Normierung nach dem letzten Iterationsschritt. Für die Behandlung der „dunklen Matrix" wird im Algorithmus zunächst die Summe der Oxidmatrix bestimmt. Dies entspricht dem Verfahren, das bei der Quantifizierung des Standards BAM-S005b zu den Ergebnissen in der Spalte „Quantifizierung ohne Na" in Tabelle 5.4 führte. Eine Bewertung der Analyseergebnisse dieser unbekannten Proben kann nur anhand der Summe der ermittelten Oxid-Konzentrationen erfolgen. In Abbildung 5.3 ist unter „ohne Na" die Häufigkeitsverteilung dieser Summen dargestellt. Die betrachteten Intervalle haben eine Größe von 2,5 % (0.025 Massenteile). Der Schwerpunkt der Verteilung liegt im Intervall um 97,5 %. Allerdings gibt es eine weit gestreckte Flanke auf der Seite niedrigerer Summen.

Nach diesem Ergebnis läge bei einer großen Zahl von Proben eine „dunkle Matrix" mit mehr als 10 % Massenanteil aus Oxiden mit $Z<12$ vor. Dabei kann es sich im wesentlichen nur um Na_2O handeln. Dieser Befund ist

jedoch zweifelhaft. Ab dem 15. Jahrhundert geht der Anteil hochwertiger, sodahaltiger Gläser nördlich der Alpen deutlich zugunsten kaliumreicher Gläser zurück, die aus regionaler Holzasche hergestellt wurden [Mül06]. Diese Holzaschegläser zeichnen sich durch einen hohen Anteil von Kaliumoxid und geringe Na_2O-Gehalte aus. Bei einfacheren, nicht entfärbten Gläsern sind sie schon vorher, ab dem 14. Jahrhundert zusammen mit den Holzasche-Kalk-Gläsern, weit verbreitet. Sodahaltige Gläser mit einem Natriumoxidanteil von über 10 % spielen von Mitte des 15. bis zum 19. Jahrhundert nördlich der Alpen eine untergeordnete Rolle.

Bei der Quantifizierung des Standards wurde jedoch gezeigt, dass auch geringe Natriumkonzentrationen Einfluss auf die quantifizierten Werte haben. Entsprechend dem oben vorgestellten Verfahren, bei welchem die dunkle Matrix komplett aus Na_2O angenommen wird, wurden die Proben ein zweites Mal quantifiziert. Das zweite Iterationsverfahren wurde für alle Proben angewendet, deren Gesamkonzentration vorher bei unter 99 % lag und abgebrochen, wenn die Gesamtkonzentrationen zweier aufeinander folgender Iterationsschritte um weniger als 0,5 Prozentpunkte abwichen. Als Gesamtkonzentration werden weiterhin nur die detektierten Oxide mit Z>11 bezeichnet.

Die Häufigkeitsverteilung der Gesamtsummen der zweiten Auswertung sind in Abbildung 5.3 unter „mit Na" dargestellt. Der Schwerpunkt der Ver-

Tabelle 5.5.: Hauptkomponenten mittealterlicher und früh-neuzeitlicher Glastypen in % nach Wedepohl [Wed93] und Müller [Mül06].

Glastyp	Na_2O	SiO_2	K_2O	CaO
Soda-Asche-Glas	11,1 ± 1,08	68,61 ± 1,86	2,36 ± 1,54	10,06 ± 0,93
Holzascheglas (HAG)	0,45 ± 0,41	51,63 ± 5,96	17,61 ± 4,62	18,46 ± 3,92
Holzasche-Kalk-Glas	2,58 ± 0,67	55,86 ± 3,82	5,10 ± 1,53	23,69 ± 2,23
Farbloses HAG	k.A.	64,9 ± 2,8	13,9 ± 2,5	14,9 ± 2,0

teilung liegt unverändert im Intervall um 97,5 %. Die Streuung um diesen Hauptwert ist jedoch deutlich kleiner und annähernd symmetrisch. Das Ergebnis entspricht den Erwartungen. Es treten nur noch bei wenigen Proben dunkle Matrizes mit mehr als 10 % auf. Es ist auch keine systematische Tendenz zu niedrigeren Gesamtkonzentrationen erkennbar.

Die Tatsache, dass Gesamtsummen von über 100% gefunden werden, ist durch verschiedene Faktoren zu erklären. Neben der Unsicherheit der fundamentalen Parameter und der Ungenauigkeit des Anregungsspektrums im niederenergetischen Bereich tragen in diesem Fall lagerungs- und alterungsbedingte Korrosionsschichten auf den Proben zum Messfehler bei. Da die Dicken dieser Schichten aufgrund der unterschiedlichen Lagerungsgeschichten der Objekte unterschiedlich sind und eine Bestimmung dieses Parameters mit dem Mikro-RFA-Spektrometer nicht möglich war, blieben sie in der Auswertung unberücksichtigt.

Die verschiedenen Glastypen des betrachteten Zeitraums sind z. B. von Wedepohl bezüglich ihrerer Zusammensetzung klassifiziert worden [Wed93]. Die anhand einer Probenmenge von 83 ermittelten Mittelwerte der Konzentrationen der Hauptelemente und die zugehörigen Unsicherheiten sind in Tabelle 5.2 für die hier relevanten Glastypen dargestellt. Zusätzlich ist der von Müller beschriebene Typ des farblosen Holzglases in die Tabelle aufgenommen [Mül06].

Die Konzentrationen von Kalium- und Kalziumoxid sind ein geeigneter Indikator für die Zuordnung der untersuchten Proben. In Abbildung 5.4 sind die Gehalte dieser beiden Oxide in den untersuchten Objekten dargestellt. Ausgenommen wurden die vier Messergebnisse eines Objektes, das während des 2. Weltkriegs in ein Kalisalzbergwerk ausgelagert war. Die Kontaminationen und Korrosionsprodukte aus dieser Zeit führen offenbar zu einer starken Streuung bei den errechneten Konzentrationen. Als Kästen sind die jeweiligen Grenzen der Glastypen nach Müller und Wedepohl eingezeichnet. Die Messpunkte sind mit Fehlerbalken versehen. Deren Größe ergibt sich zum einen aus der Unsicherheit bei der Bestimmung der Nettopeakintensitäten. Zum anderen wurde nach dem Ergebnis aus Tabelle 4.6 ein Fehler von 8 % bei der Errechnung der Konzentrationen angenommen. Es zeigt sich, dass fast alle Proben im Rahmen der Analysegenauigkeit den jeweiligen Typen zugeordnet werden können. Die Verteilung der Holzaschegläser deutet darauf hin, dass es sich um Gläser des von Müller eingeführten Typs des farblosen Holzascheglas handelt [Mül06].

An vier Objekten konnte anhand der ermittelten Kalium- und Kalziumoxidkonzentrationen Soda-Asche-Glas nachgewiesen werden. Dieser Be-

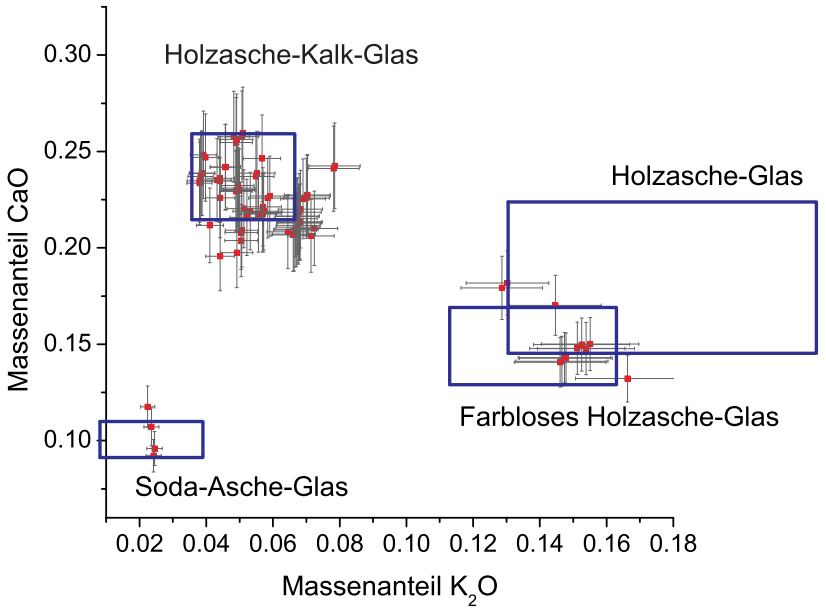

Abbildung 5.4.: Ermitteltes Kalziumoxidverhältnis aufgetragen über dem Kaliumoxidverhältnis der untersuchten Hinterglasmalereiobjekte mit Fehlerbalken. Die Konzentrationsgrenzen der verschiedenen Glastypen aus Tabelle 5.2 sind als Vierecke eingezeichnet.

fund stimmt mit der Gesamtsumme der ermittelten Oxidgehalten ab Z>11 überein. Die vier Objekte weisen mit 86,5 bis 91,1 % die niedrigsten Summen aller betrachteten Objekte auf (mit Ausnahme des kontaminierten). Sie enthalten also nach dieser Analyse hohe Anteile von Natrium. Diese Übereinstimmung der beiden Indikatoren bestätigt die vorgeschlagene Vorgehensweise zur Behandlung der „dunklen Matrix" in der referenzprobenfreien Analyse von Gläsern. Die gute Identifizierbarkeit der unterschiedlichen Glastypen unbekannter Proben ist ein weiterer Hinweis auf die gute Beschreibung des verwendeten Anregungsspektrums auch bezüglich der absoluten Intensitätswerte.

5.3. Pergamente und Papiere: Mitteldicke Proben mit dunkler Matrix

In der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse werden drei unterschiedliche Probensysteme unterschieden. Neben dicken Proben, die in den beiden vorangegangenen Abschnitten betrachtet wurden, sind dies dünne und mitteldicke Proben. Während dünne Proben, bei denen die Selbstabsorption vernachlässigt werden kann (s. Gleichung 4.7), in der Analytik selten auftauchen, gibt es zahlreiche Anwendungen für den mittleren Fall. Es ist nicht möglich, absolute Dicken anzugeben, um die die drei Fälle voneinander abzugrenzen. Als mitteldick wird eine Probe bezeichnet, bei der Selbstabsorption auftritt, deren Fluoreszenzsignal jedoch noch stärker steigen würde, wenn die Dicke bzw. die Massenbelegung höher wäre. Diese Kriterien sind von den Anregungsbedingungen, der Probenmatrix und den betrachteten Fluoreszenzenergien abhängig. In diesem Fall muss bei der Quantifizierung die Massenbelegung bekannt sein. Die Sherman-Gleichung für die gemessenen Fluoreszenzintensitäten wird zu:

$$I_i = G \cdot c_i \int_{E_i^{\mathrm{edge}}}^{E_{\max}} I_0^{\Omega}(E) T(E) \frac{1 - e^{-\bar{\mu} Q}}{\bar{\mu}} \sigma_{\mathrm{PP}}^{i}(E) dE \eta(E_i) \qquad (5.3)$$

Dabei ist $Q = \rho \cdot d$ die gesamte Massenbelegung der Probe mit der Dichte ρ und der Dicke d und $\bar{\mu}$ der effektive Massenschwächungskoeffizient. Die analytische Herausforderung besteht in diesem Fall in der korrekten Bestimmung von Q, um aus den Fluoreszenzintensitäten die korrekten Konzentrationen zu bestimmen.

In der Literatur werden für diese Bestimmung zwei Ansätze vorgeschlagen [MG02]. In der „Emission-Transmission"-Methode wird die Absorption der Fluoreszenz eines dicken Multielementstandards bestimmt [LM66]. Dafür sind drei Messungen notwendig. Zum ersten werden die Fluoreszenzintensitäten der zu untersuchenden Probe bestimmt, zum zweiten die des Standards und zum dritten die des Schichtsystems mit der Probe vor dem Standard. Dabei sollten in allen drei Messungen die gleichen geometrischen Bedingungen herrschen, d. h. die Abstände von Probe und Standard zum Detektor sollten während der Einzelmessungen jeweils denen entsprechen, die auch während der gemeinsamen Messung vorliegen. Das Verfahren ist jedoch für monochromatische Anregung entwickelt und lässt sich nicht ohne weiteres auf den polychromatischen Fall übertragen, da in diesem Fall die Energieabhängigkeit des effektiven Massenschwächungskoeffizienten berücksichtigt

werden muss.

Eine Alternative ist die Ausnutzung von Streupeaks als internem Standard [AK58], [KM79]. Dabei bietet sich aus verschiedenen Gründen ein Comptonpeak an, der aus inkohärent gestreuten Photonen einer Serie der charakteristischen Linien des Anregungsspektrums entsteht. Im Vergleich zur stark von der Ordnungszahl abhängigen kohärenten Streuung weisen die Wechselwirkungsquerschnitte der inkohärenten Streuung nur einen geringen Rückgang mit steigender Ordnungszahl auf. Insbesondere bei leichten Elementen mit Ordnungszahlen bis zu 20 bleibt der Wert nahezu konstant. Fehler in der angenommenen Matrixzusammensetzung haben daher nur einen geringen Einfluss auf die gemessene Massenbelegung. Weiterhin dominiert die inkohärente Streuung gegenüber der kohärenten im Bereich niedriger Ordnungszahlen. Gerade für mitteldicke Proben mit leichter Matrix bietet das Comptonsignal daher die Möglichkeit, die Gesamtmassenbelegung zu bestimmen.

Analog zu den Fluoreszenzintensitäten lässt sich auch die Streuintensität mathematisch beschreiben [MU76]. Für die inkohärente Streuung ergibt sich:

$$I_{inc} = I_0^{\Omega}(E)T(E)\frac{1-e^{-\bar{\mu}Q}}{\bar{\mu}}\frac{d\bar{\sigma}_{inc}}{d\Omega}(E,\theta)\Omega_{Det}\eta(E_{inc}) \tag{5.4}$$

Da die Streuung ein anisotroper Prozess ist, muss der differentielle Wechselwirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega}$ verwendet werden, der nicht nur von der Energie, sondern auch vom Streuwinkel θ abhängt. Bei Proben mit mehreren Elementen kann, wie bei den Massenschwächungskoeffizienten, die gewichtete Summe der elementaren Wechselwirkungsquerschnitte $\bar{\sigma}_{inc}$ verwendet werden. Bei der Auswertung eines Comptonpeaks ist keine Integration über die Anregungsenergie erforderlich, weil in diesem Fall nur Streuereignisse betrachtet werden, die durch diskrete charakteristische Linien verursacht werden. Im hier betrachteten Fall wird der inkohärente Streupeak der Mo-Kα-Linien ausgewertet. Diese Serie besteht aus zwei Linien, die bei 17,38 und 17,48 keV liegen. Zur Bestimmung von Q kann die Gleichung somit folgendermaßen umgeformt werden:

$$Q = -ln\left\{1 - \frac{I_{inc}\cdot\bar{\mu}(E_0,E_{inc})}{I_0 4\pi\cdot\frac{d\bar{\sigma}_{inc}}{d\Omega}(E,\theta)\eta(E_{inc})}\right\}\frac{1}{\bar{\mu}(E_0,E_{inc})} \tag{5.5}$$

Dabei ist I_0 die Summe der Linienintensitäten auf der Probe, die den inkohärenten Streupeak I_{inc} verursachen. Die entsprechenden Linienintensitäten der Röhre sind mit der Linsentransmission zu multiplizieren, um I_0

zu erhalten. Da die im Abschnitt 4.2 entwickelte Kalibrierungsmethode das Produkt aus Transmission und Raumwinkelanteil liefert, Gleichung 5.4 aber den absoluten Raumwinkel enthält, ist bei Verwendung dieser Transmissionsfunktion ein Faktor 4π einzufügen.

Die Charakterisierung des Anregungsspektrums ermöglicht mit Hilfe von Gleichung 5.5, die Massenbelegung ebenfalls ohne Referenzmaterialien zu bestimmen, da I_{inc} bekannt ist. Die Tatsache, dass der effektive Massenschwächungskoeffizient $\bar{\mu}$ in der Gleichung steht, erfordert jedoch Kenntnisse über die Probenzusammensetzung. Während, wie oben erwähnt, σ_{inc} nur wenig von der Ordnungszahl abhängt, verändern sich σ_{coh} und τ stärker mit Z (vgl. Abschnitt 2.1).

Es bietet sich daher an, das Verfahren an Proben mit bekannter Zusammensetzung zu erproben. Dazu wurden die Comptonpeaks von Messungen an drei unterschiedlich dicken Kaptonfolien (Summenformel: $C_{22}H_{18}O_5N_2$) ausgewertet. Tabelle 5.6 zeigt in der dritten Spalte die Ergebnisse der nach Gleichung 5.5 berechneten Massenbelegungen. Vom Hersteller sind die Dicken mit einer Genauigkeit von 20 % angegeben, die mit Hilfe der Kaptondichte von 1,42 g/cm^2 in Massenbelegungen umgerechnet werden können. Die relative Abweichung der errechneten Werte von den Herstellerangaben liegt bei allen drei Folien innerhalb dieser Unsicherheit.

Im nächsten Schritt wurden Proben analysiert, bei denen nur eine ungefähre Zusammensetzung der dunklen Matrix bekannt war. Dazu wurden Druckerpapierblätter unterschiedlicher Stärken mit dem Spektrometer vermessen und der Compton-Peak analysiert. Die Herstellerangaben liefern in diesem Fall direkt die Massenbelegung (z. B. bei Standardpapier 80 g/m^2). Für die Zusammensetzung der dunklen Matrix wurde die Summenformel

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der Messungen von verschieden dicken Kaptonfolien. Mit Hilfe von Gleichung 5.5 wurden aus den Comptonpeaks Massenbelegungen errechnet und mit den Herstellerangaben verglichen.

Dicke/μm	Q/g cm^{-2} lt. Hersteller	Q/g cm^{-2} errechnet	rel. Abweichung
50	0,0071	0,0075	4,4 %
75	0,0107	0,0116	9,3 %
50	0,0178	0,0182	2,7 %

von Zellulose ($C_6H_{12}O_6$) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 dargestellt.

Die Abweichungen fallen in diesem Fall höher aus, wobei keine Angaben über die Genauigkeit der Referenzdaten gemacht werden können. Allerdings ist ein Teil der höheren Streuung der Messwerte sicherlich auf die nur unzureichend beschriebene Zusammensetzung der dunklen Matrix zurückzuführen, da modernes Papier außer Zellulose auch andere Substanzen als optische Aufheller wie z. B. Titandioxid enthält.

Bei nur unzureichend bekannter Zusammensetzung der organischen Matrix kann es nach diesen Ergebnissen zu relativen Fehlern von ca. 15 % bei der Bestimmung der Massenbelegung kommen. Die Auswirkungen dieses Fehlers auf die Genauigkeiten der ermittelten Konzentrationen lassen sich für monochromatische Anregung leicht abschätzen. Fasst man in Gleichung 5.3 den energieabhängigen Term $I_0^\Omega(E)T(E)\sigma_{\mathrm{PP}}^i(E)$ zu $B(E)$ und das Produkt aus G und $\eta(E_i)$ zu A zusammen, so erhält man für die Konzentration c eines Elements i mit der gemessenen Intensität I_i bei einer festen Anregungsenergie E

$$c_i = \frac{I_i}{A \cdot B(E)\frac{1-e^{-\bar{\mu}Q}}{\bar{\mu}}} \tag{5.6}$$

Der durch den absoluten Fehler ΔQ der Massenbelegung verursachte relative Fehler $(\Delta c/c)_{\Delta Q}$ der ermittelten Konzentration entspricht laut Gaußcher Fehlerfortpflanzung dem relativen Fehler des Massenschwächungskoef-

Tabelle 5.7.: Ergebnisse der Messungen von Papiersorten unterschiedlicher Dicke. Mit Hilfe von Gleichung 5.5 wurden aus den Comptonpeaks Massenbelegungen errechnet und mit den Herstellerangaben verglichen.

Q / g m^{-2} lt. Hersteller	Q / g m^{-2} errechnet	rel. Abweichung
80	69,7	-12,9 %
100	92,3	-7,7 %
120	120,03	0,03 %
160	135,2	-15,5 %
200	212,1	6,05 %
280	244	-12,86 %

fizienten im Nenner. Dieser lässt sich ebenfalls nach der Fehlerfortpflanzung wie folgt beschreiben:

$$\left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{\Delta Q} = e^{-\bar{\mu}Q}\frac{\mu\Delta Q}{1-e^{-\bar{\mu}Q}} \tag{5.7}$$

Wird die Exponentialfunktion durch eine nach dem zweiten Glied abgebrochene Taylorreihe ersetzt, erhält man für den relativen Fehler näherungsweise:

$$\left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{\Delta Q} \approx \frac{\Delta Q}{Q}e^{-\bar{\mu}Q}dE \tag{5.8}$$

Die relative Auswirkung auf den Fehler der ermittelten Konzentration ist also geringer als der relative Fehler der Massenbelegung. Für große Q bzw. $\bar{\mu}$ geht der Einfluss der Massenbelegung und damit auch ihres Fehlers gegen Null. Für polychromatische Anregung verhindert das Energieintegral diese analytische Abschätzung. Physikalisch gilt allerdings auch in diesem Fall, dass der Einfluss des relativen Fehlers von Q auf die Konzentrationsergebnisse von der Schwächung in der Probe beeinflusst wird.

Um die Quantifizierungsroutine für mitteldicke Proben mit Spurenelementen in leichter Matrix zu überprüfen, wurde der Standard NIST 1515 vermessen und analysiert (vgl. Zertifikatsangaben im Anhang B, Tabelle B.5). Es handelt sich dabei um ein Referenzmaterial für die Untersuchung biologischer Proben. Der aus Apfelbaumblättern gewonnene Standard liegt in Pulverform vor und wurde für die Mikro-RFA-Untersuchung in Pillenform gepresst.

Im Zertifikat werden keine Angaben über die chemische Zusammensetzung der Matrix gemacht. Für die Quantifizierung wurde daher eine Mischung aus Zellulose ($C_6H_{12}O_6$) und Chlorophyll-a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) als Näherung angenommen.

In Tabelle 5.8 sind die Ergebnisse der fundamentalparameterbasierten Quantifizierung dargestellt. Bei der Analyse wurden in jedem Iterationsschritt die der aktuellen Zusammensetzung entsprechenden Konzentrationen für die Spurenelemente bestimmt. Für die Gesamtzusammensetzung wurden dann die Konzentrationen der dunklen Matrix jeweils gleichmäßig so reduziert, dass die Summe alle Konzentrationen 100 % ergab.

Das Ergebnis ist zufriedenstellend. Die meisten Abweichungen liegen unterhalb 10 %. Die große relative Abweichung der Rubidium-Konzentration ist ins Verhältnis zu der absoluten Konzentration zu setzen. Insbesondere

die Resultate für leichtere Elemente wie Chlor und Phosphor sind bei dieser Probenform stark von der angenommenen Matrix abhängig. Eine Quantifizierung unter Annahme einer Zellulosematrix hat deutlich schlechtere Resultate hervorgebracht. Die Abweichungen lagen in diesem Fall zwischen 13 und 31 %. Bei unbekannten Proben sollte soviel Information wie möglich über die dunkle Matrix vorliegen.

Abbildung 5.5 zeigt das Ergebnis eines Anwendungsbeispiels für diesen Probentyp. Im Rahmen eines größeren Forschungsprojekts wurden verschiedene historische Pergamente aus der Umgebung des Toten Meeres untersucht, die in die Zeit zwischen 300 v. Chr. und 100 n. Chr. datiert werden. Ziel der Arbeiten ist, eine Klassifizierung der zahlreichen Fragmente anhand chemischer Markerelemente vorzunehmen. Charakteristische Elementverhältnisse sollen darüber Aufschluss geben, ob die Pergamente in der Region des Toten Meeres hergestellt wurden oder an andern Orten produziert worden sind. In einem nächsten Schritt sollen ähnliche Analysen an den Schreibmaterialien erfolgen. Aus den Ergebnissen erhofft man sich Hinweise auf den Grad des Abgeschlossenheit der verschiedenen religiösen Gruppierungen, die sich in dieser Zeit in der Region bildeten.

Die Proben stammen aus dem Ronald-Reed-Archiv [Bro06], das zahlreiche

Tabelle 5.8.: Ergebnis der Analyse des Referenzstandards NIST 1515 (Apple Leaves). Es werden die berechneten Konzentrationen mit den zertifizierten Angaben verglichen.

OZ	Element	Konz. lt. Zertifikat	berechnete Konz.	rel. Abweichung
15	P	0,16 %	0,15 %	−3,9 %
16	S	0,18 %	0,16 %	−11 %
17	Cl	579 ppm	507 ppm	−12 %
19	K	1,6 %	1,6 %	1,9 %
20	Ca	1,5 %	1,5 %	−1,3 %
25	Mn	54 ppm	48,2 ppm	−11 %
26	Fe	83 ppm	67,6 ppm	−19 %
29	Cu	5,6 ppm	5,61 ppm	0,25 %
30	Zn	12,5 ppm	11,8 ppm	−5,5 %
37	Rb	10,2 ppm	12,6 ppm	24 %
38	Sr	25 ppm	23,6 ppm	−5,6 %

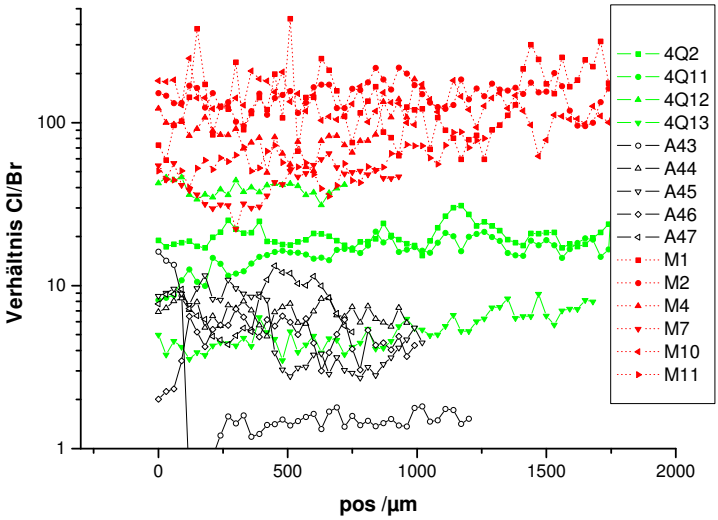

Abbildung 5.5.: Ergebnis der Analyse verschiedener historischer Pergamente aus der Ronald-Reed-Sammlung. Dargestellt ist das Verhältnis der Konzentrationen von Chlor und Brom in Abhängigkeit von der Position auf der Probenoberfläche an verschiedenen Proben.

Fragmente aus der Region enthält. Dargestellt sind Ergebnisse aus Messungen an Proben, die in der Höhle Q4 der Qumran-Siedlung gefunden wurden, Fragmente aus dem benachbarten Ain Feshka und Pergamente aus Murabba'at, das sich südlicher und weiter im Landesinneren befindet.

Auf jedem untersuchten Fragment wurden Linescans durchgeführt, von denen jeweils die einzelnen Messpunkte ausgewertet wurden. Für die dunkle Matrix wurde die Primärstruktur von Kollagen angenommen. Die Bestimmung der Massenbelegung erfolgte nach der oben beschriebenen Methode.

Von besonderem Interesse bei der materialanalytischen Betrachtung der Pergamente aus dieser Region ist das Verhältnis von Chlor zu Brom. Es ist in Sedimenten in unmittelbarer Nähe des Toten Meeres und im Wasser des Toten Meeres selbst außergewöhnlich niedrig (zwischen 10 und 40). Da Tierhäute während der Pergamentherstellung intensiv gewässert werden, besteht

die Vermutung, dass sich dieses niedrige Chlor-Brom-Verhältnis in den Pergamenten widerspiegelt. Die Ergebnisse in Abbildung 5.5 bestätigen diese These. Das Verhältnis ist bei den Proben aus Qumran (4Q-Proben) und Ain-Feshka (A-Proben) deutlich niedriger als in denen aus Murabba'at. Die letzteren haben sowohl historisch wie auch räumlich nichts mit der berühmten Sekte zu tun. Diese Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit, unbekannte Proben auf ihre Verbindung zu Qumran zu überprüfen. Dabei müssen jedoch andere analytische Methoden komplementär eingesetzt werden. So kann die Mikro-RFA nicht zwischen herstellungs- und lagerungsbedingten Signalen unterscheiden. Hier sind ergänzende Messungen mit einem konfokalen Aufbau notwendig, um mit tiefensensitiven Messungen Kontaminationsschichten zu identifizieren. Aufgrund der Komplexität dieser Proben, kann in dieser Arbeit nur ein erster Eindruck von den Möglichkeiten der Analyse mit mobiler Mikro-RFA gegeben werden.

5.4. Glasmalerei und Schreibmaterialien: Schichtsysteme

In den vorangegangenen Abschnitten wurden homogene Probensysteme betrachtet. Häufig liegen jedoch Proben mit einem Schichtaufbau vor. Besonders bei der Analyse von Gemälden stellt dies häufig eine analytische Herausforderung dar. Ist die Absorption in den weiter oben liegenden Schichten zu groß, sind die Grenzen von röntgenanalytischen, zerstörungsfreien Methoden erreicht. Anderenfalls steht mit der 3D-Mikro-RFA eine Methode zur Verfügung, die Zusammensetzung der einzelnen Schichten zu bestimmen. Das Verfahren ist sowohl in der experimentellen Durchführung als auch in der quantitativen Analyse der Messdaten anspruchsvoll. Außerdem existiert zur Zeit noch kein kommerziell vertriebenes Spektrometer. Ein Laborspektrometer ist zur Zeit an der TU-Berlin in Entwicklung [Lan09], [Gr7]. Die Quantifizierung mit polychromatischer Anregung wird ebenfall erarbeitet [Man09].

Bei einfachen 2-Schichtsystemen besteht jedoch auch die Möglichkeit, mit einem konventionellen Mikro-RFA-Aufbau Informationen über die Zusammensetzung der oberen Schicht zu erhalten. Die analytische Herausforderung besteht in der Unterscheidung zwischen der Fluoreszenzintensität I^1 aus der oberen und I^2 aus der unteren Schicht. Die Zählrate I_i eines Elementes i,

das in beiden Schichten vorkommt, setzt sich wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} I_i &= I_i^1 + e^{-\bar{\mu}^1 Q^1} I_i^2 \\ &= \int_{E_{Abs,i}}^{E_{\max}} I_0 \sigma_{\mathrm{PP}}^i \Bigg(c_i^1 \frac{1 - \exp\{-Q^1 \bar{\mu}^1\}}{\bar{\mu}^1} \\ &\quad + \exp\{-Q^1 \bar{\mu}^1\} c_i^2 \frac{1 - \exp\{-Q^2 \bar{\mu}^2\}}{\bar{\mu}^2} \Bigg) dE \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \eta(E_i) \end{aligned} \tag{5.9}$$

Größen mit dem Index 1 bezeichnen den Parameter der oberen Schicht, solche mit dem Index 2 gehören zur unteren Schicht. I_0 bezeichnet die effektive Anregungsintensität unter Berücksichtigung der Transmission der Optik. Wenn die Absorption durch die erste Schicht klein genug und das entsprechende Element in der unteren vorhanden ist, muss der Beitrag aus der unteren Schicht von der ermittelten Intensität abgezogen werden, um die Zusammensetzung der oberen Schicht zu bestimmen. Da dieser Beitrag über den Schwächungskoeffizienten $\bar{\mu}^1$ mit der gesuchten Zusammensetzung gekoppelt ist, muss die Bestimmung des Beitrages der unteren Schicht in jedem Iterationsschritt neu erfolgen. In dieser Modellierung werden Effekte zweiter Ordnung, wie Sekundärfluoreszenzerzeugung innerhalb einer Schicht oder zwischen zwei Schichten vernachlässigt. Diese spielen beispielsweise bei Dünnschichtproben in der Halbleiterindustrie eine größere Rolle, wo hochreine Schichten aus Elementen betrachtet werden, deren Fluoreszenzlinien energetisch nahe beieinander liegen. Für die im folgenden betrachteten Probensysteme können diese Effekte dagegen vernachlässigt werden.

Voraussetzung für das Verfahren sind Kenntnisse über die Zusammensetzung der unteren Schicht sowie über ihre Massenbelegung Q^2, sofern es sich auch bei ihr um ein mitteldickes Probensystem handelt. Bei vielen archäometrischen Proben kann man über weitere Messungen Zugang zu diesen Daten erlangen, da oft nicht das gesamte Untersuchungsobjekt mit der zu analysierenden Schicht überzogen ist.

5.4.1. Schwarzlotmalerei

Betrachtet werden zunächst Messungen an Schwarzlot auf Objekten der Hinterglasmalerei. Schwarzlot ist ein aus der Glasmalerei bekannter Werkstoff. Er dient seit dem Mittelalter als Farbe für Konturenzeichnungen auf Glaskunstwerken. Es handelt sich dabei um mit unterschiedlichen Metalloxiden gefärbtes Bleiglas, welches einen vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt von ca. 600 °C aufweist. Dadurch kann es nach dem Auftrag auf das oft farbige

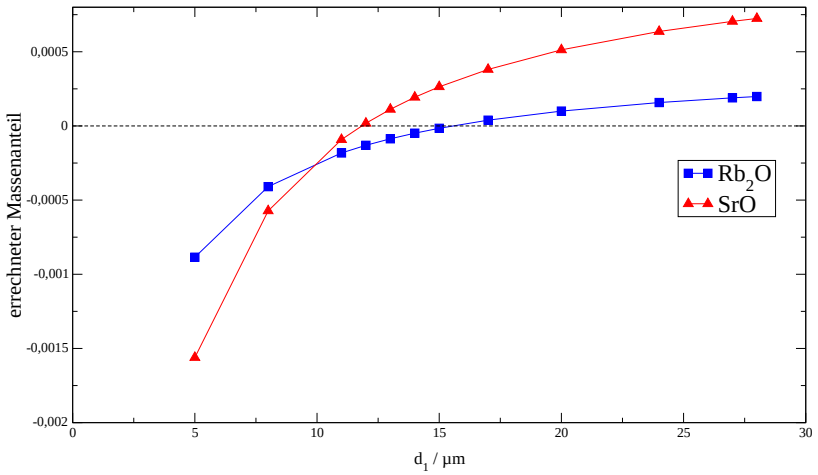

Abbildung 5.6.: Verlauf der errechneten Konzentrationen von Rubidium und Strontium in der Schwarzlotschicht auf der Meditationstafel aus dem Staatlichen Museum Schwerin. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Konzentrationen von der angenommenen Dicke d_1 der Schwarzlotschicht. Für die Dichte des Schwarzlots wurde ein Wert von 2,3 g/cm^3 angenommen.

Trägerglas leicht in das Objekt eingebrannt werden. Auf den untersuchten Hinterglasbildern, bei denen man die Zeichnungen mit verschiedenen Farben auf der Rückseite des Objektes auftrug, wurde für die schwarzen Konturenzeichnungen ebenfalls Schwarzlot verwendet.

Die Glasanalysen zu diesen Objekten wurden bereits im Abschnitt 5.2 besprochen. Die Analyse ist in diesem Fall ohne weiteres möglich, da sämtliche Malereien auf der Rückseite der Objekte aufgetragen wurden. Eine Messung am reinen Glas ist also von der Betrachterseite, aber auch an den unbemalten Stellen der Rückseite möglich. Diese Analysen liefern für die Untersuchung der Schwarzlotschicht die Werte c_i^2 über die Zusammensetzung der unteren Schicht sowie über den daraus ermittelbaren effektiven Massenschwächungskoeffizienten $\bar{\mu}^2$ dieser Schicht. Da das Glas dick genug ist, um es für alle betrachteten Elemente als dicke Probe zu behandeln, ist eine Angabe über die Massenbelegung Q_2 nicht erforderlich. Der entsprechende Exponentialterm in Gleichung 5.9 entfällt.

Dagegen muss die Massenbelegung der oberen Schwarzlotschicht in der

Tabelle 5.9.: Auflistung der untersuchten Hinterglasmalereiobjekte mit Schwarzlot (SL) und Zuordnung zu den projektinternen DFG-Nummern. Bei DFG 54 handelt es sich um eine Glasmalerei. Angabe der ermittelten Dicken (bei einer Dichte von 2,3 g/cm^3 und der Summe der ermittelten Oxidkonzentrationen).

DFG-Nr.	Objekt-Name	Museum	Provenienz	Dicke der SL-Schicht	Oxid-summe im SL
DFG 06	Hl. Veronika	Museum Schnütgen, Köln	Flandern nach 1450/ Köln vor 1520	12 µm	46,7 %
DFG 10	Anbetung der Hl. drei Könige	Suermondt-Ludwig-Museum, Aachen	Rheinland 1450-1500	14 µm	57,9 %
DFG 20	Letztes Abend-mahl	Bernisches Historisches Museum, Bern	Peter Balduin, Zofingen, 1589	18 µm	45,1 %
DFG 42	Flucht nach Ägypten	Kunst-gewerbe-museum, Berlin	Mittelrhein/ Flandern, Anf. 15. Jh.	27 µm	57,1 %
DFG 43	Hl. Maria Magdale-na	Kunst-gewerbe-museum, Berlin	Niederlande, 1. Hälfte 16. Jh.	12 µm	66,2 %
DFG 46	Meditation-stafel	Staatliches Museeum Schwerin	Lüneburg, 1330-40	12 µm	40,8 %
DFG 54	Hl. Philippus	Vitromusée, Romont	Südliche Nieder-lande, um 1520	11 µm	84,5 %

Berechnung berücksichtigt werden, da sie sowohl die Stärke der Fluoreszenzsignale aus dieser Schicht bestimmt wie auch die Größe der Absorption aus der unteren Schicht. Eine Analyse über die Intensität der Comptonstreuung, wie sie in Abschnitt 5.3 beschrieben wird, ist in diesem Fall nicht möglich, da das Gesamtsystem eine dicke Probe darstellt. Eine Vergrößerung der Schwarzlotschicht führt nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung der inkohärenten Streuintensität, weil die Informationstiefe für die Energie der gestreuten Photonen geringer ist, als die Probendicke.

Stattdessen wird in diesem Fall auf Glasmarkerelemente zurückgegriffen, die lediglich im Glas, nicht aber im Schwarzlot erwartet werden. Die Annahme, dass dies auf Rubidium und Strontium zutrifft, wurde durch eine 3D-Mikro-RFA-Analyse mit Synchrotronstrahlung bestätigt. Gibt man dem Algorithmus eine zu hohe Massenbelegung der Schwarzlotschicht vor, so wird der Anteil des Glases an der gemessenen Intensität zu niedrig berechnet und der Schwarzlotschicht wird eine Konzentration des entsprechenden Elements zugeordnet. Geht man dagegen von einer zu niedrigen Massenbelegung aus, werden negative Konzentrationen errechnet, damit Gleichung 5.9 erfüllt ist. Bei der korrekten Massenbelegung müsste kein Gehalt für die Markerelemente errechnet werden.

Abbildung 5.6 zeigt die errechneten Rubidiumoxid- und Strontiumoxidkonzentrationen des Schwarzlots einer Meditationstafel in Abhängigkeit von der angenommenen Dicke d_1. Dieses Hinterglasobjekt aus dem Staatlichen Museum Schwerin (Inventarnummer: G 2627) wurde sowohl mit mobiler Mikro-RFA als auch mit 3D-Synchrotron-Mikro-RFA untersucht. Aus der jeweils angenommenen Dicke wurde mit einer ebenfalls angenommenen Dichte des Schwarzlots von ρ=2,3 g/cm^3 die jeweilige Massenbelegung $Q_1 = \rho d_1$ errechnet. Die Konzentration von Rubidium wird bei $d_1 \approx 15$ µm nicht mehr nachweisbar, die von Strontium bei $d_1 \approx 12$ µm. Das ist im Rahmen der Messgenauigkeit dieses Verfahrens eine gute Übereinstimmung und entspricht auch den Abschätzungen aus den 3D-RFA-Analysen. Ein Fehler in der Annahme für die Dichte würde zu einer Verschiebung der Kurven entlang der d_1-Achse führen. Das hat jedoch keinen Einfluss auf die weiteren Analyseergebnisse, da die aus dem Verfahren gewonnene Massenbelegung dieselbe bleibt.

Auf dieser Basis wurde für sieben verschiedene Proben die Massenbelegung der Schwarzlotschicht bestimmt, mit der jeweils anhand von Gleichung 5.9 die Zusammensetzung des Schwarzlots analysiert wurde. Dabei wurden analog zu dem im Abschnitt 5.2 vorgeschlagenen Verfahren die jeweiligen Oxidgehalte bestimmt und auf eine Normierung nach dem letzten Iterati-

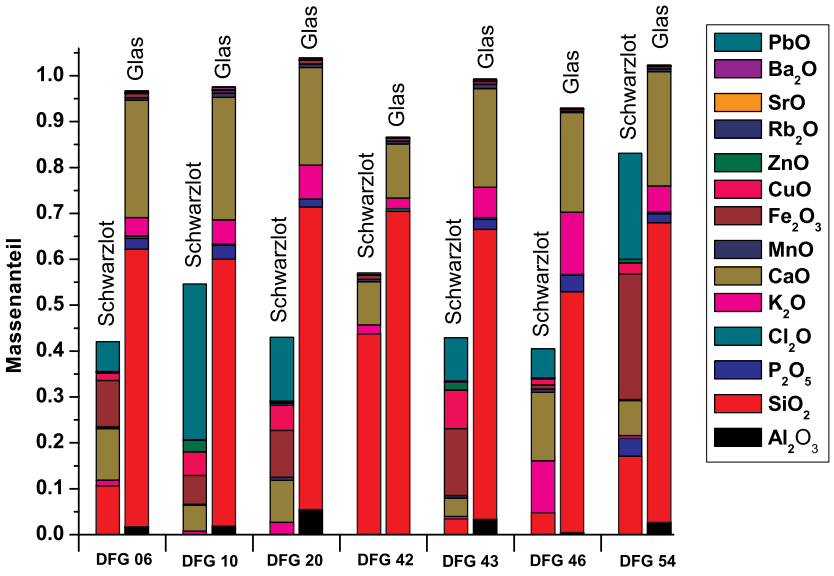

Abbildung 5.7.: Zusammensetzung von Schwarzlotmalerei und Glas an verschiedenen Objekten der Hinterglasmalerei.

onsschritt verzichtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die jeweiligen aus den Referenzmessungen ermittelten Glaszusammensetzungen sind neben dem Schwarzlotergebnis gezeigt.

Tabelle 5.9 listet für die projektinternen Probennummern die tatsächlichen Objektnamen der Hinterglasbilder, den Namen des Museums, in dem das jeweilige Bild aufbewahrt wird, sowie Angaben über Entstehungsort und -zeit auf. Weiterhin ist die Dicke der Schwarzlotschicht angegeben, die über die oben geschilderte Prozedur bestimmt wurde und die Summe aller in der Quantifizierung der Schwarzlotmessungen ermittelten Oxidkonzentrationen. Bei dem Objekt mit der Nummer DFG 54 handelt es sich um eine Glasmalerei, die im Rahmen dieses Forschungsprojekts ebenfalls untersucht wurde.

Aus Abbildung 5.7 wird deutlich, dass die ermittelte Konzentrationssumme im Schwarzlot der Hinterglasmalereien jeweils deutlich unterhalb derer des zugehörigen Glases liegt. Aus Tabelle 5.9 kann man Werte zwischen 40 % und 67 % entnehmen, während die Summen der detektierten Elemente im

Abbildung 5.8.: Fotografien von zwei Hinterglasbildern (Hans-Jörg Ranz, revertro, München). Links: DFG10 - „Anbetung der Heiligen Drei Könige" (Suermondt-Ludwig Museum, Aachen, Inv. Nr. KK 1080). Rechts: DFG 46 - „Meditationstafel" (Staatliches Museum Schwerin, Inv. Nr. G 2627).

Glas meist über 90 % liegen (vgl. auch Abbildung 5.3).

Aus der Analyse des Schadensbildes an einigen Hinterglasmalereiobjekten wurde die These entwickelt, dass die Schwarzlotzeichnungen in diesem Fall kalt aufgetragen wurden, d. h. das Bleiglas wurde nicht in das Trägerglas eingebrannt. Damit würde die Hinterglasmalerei zu einer eigenen Gattung des mittelalterlichen Kunstgewerbes, die sowohl Elemente der Tafelmalerei, nämlich die Technik des kalten Farbauftrags, als auch Elemente der Glasmalerei vereint, da nicht nur das Trägermaterial Glas, sondern auch das verwendete Schwarzlot vor allem aus diesem Bereich bekannt ist.

Die Quantifizierungsdaten bestätigen die These des kalten Schwarzlotauftrages nachhaltig. In diesem Fall besteht die Malschicht nicht nur aus den Bestandteilen des Schwarzlotes, sondern zusätzlich aus einem gewissen Anteil Bindemittel, welches vermutlich ausschließlich aus organischen Bestandteilen besteht. Dieser für die RFA nicht sichtbare Bindemittelanteil erklärt die erheblich niedrigeren Summen der detektierten Elemente im Schwarzlot. Diese Erklärung wird dadurch bestätigt, dass im Fall der eingebrannten Schwarzlotzeichnung der Glasmalerei DFG 54 eine deutlich höhere Summe ermittelt wird. Es ist davon auszugehen, dass das gesamte Binde-

mittel durch den Brennvorgang ausgedampft wird. Zurück bleiben lediglich die überwiegend für die RFA detektierbaren Bestandteile des Schwarzlots.

Das entwickelte Verfahren erweist sich somit als zerstörungsfreie Analyse der Auftragtechnik des Schwarzlots. Aus den Summen der ermittelten Oxidkonzentrationen lassen sich Rückschlüsse auf die Präsenz organischer Bindemittel ziehen. Diese unbekannte organische Matrix relativiert allerdings die Güte der quantitativen Ergebnisse der Schwarzlotschicht. Die Absorptionen in den Komponenten des Bindemittels werden nicht berücksichtigt, was sich vor allem auf die leichten Elemente auswirkt. Daraus lässt sich erklären, dass in einigen Proben die errechnete Siliziumkonzentration sehr klein ist. Diese Messsignale werden vermutlich unterbewertet. Ein höherer Siliziumgehalt würde insgesamt zu einer leichteren Matrix führen, was wiederum für schwerere Elemente zu niedrigeren errechneten Konzentrationswerten führte. Damit bliebe die Gesamtsumme weitgehend unbeeinflusst.

5.4.2. Eisengallustinten

Eisengallustinte ist über viele Jahrhunderte das wichtigste Schreibmittel in der abendländischen Kultur gewesen. Sie wurde bereits in der Antike verwendet und ist ab dem späten Mittelalter sehr weit in Europa verbreitet. Erst im 19. Jahrhundert wird sie von anderen Schreibmitteln abgelöst. Neben unzähligen Manuskripten sind seit dem 15. Jahrhundert auch Zeichnungen mit Eisengallustinten erhalten.

Das Hauptrezept für die Produktion blieb über Jahrhunderte unverändert. Eisengallustinte besteht aus getrockneten Galläpfeln, Eisenvitriol ($FeSO_4$), Gummi arabicum als Bindemittel und einem wässrigen Medium. Durch Verunreinigungen insbesondere im Eisenvitriol variiert jedoch der Gehalt verschiedener anorganischer Bestandteile wie Mangan, Kupfer und Zink. Die quantitative Analyse dieser Bestandteile kann einen wesentlichen Beitrag zur Beantwortung von Fragen nach Provenienz, Herstellungsprozess, Alter und Herstellungsort geben [HMKB04]. Auch bei restauratorischen Fragestellungen sind entsprechende Daten hilfreich.

Die Analyse des Schreibmaterials auf historischen Manuskripten und Zeichnungen erfordert ebenfalls eine Schichtsystemmodellierung. Zu diesem Zweck ist bereits vor einigen Jahren ein sogenanntes Fingerprintmodell entwickelt worden [MHK04]. Es ist speziell auf die Quantifizierung von RFA-Daten aus Messungen an Eisengallustinten ausgelegt. Die Modellierung berücksichtigt die Diffusion der Tinte in das Papier, indem ein 3-Schichtenmodell gewählt wird. Man geht von einer Deckschicht aus reiner Tinte mit einer Massen-

belegung Q_{II} und einer unteren Schicht aus reinem Papier mit der Massenbelegung Q_{PP} aus. Dazwischen befindet sich die Diffusionsschicht mit einer Tintenmassenbelegung Q_{IM}, welche innerhalb der Schicht linear von Q_{II} nach Null abnimmt. Dagegen wird die Massenbelegung Q_{IP} des Papiers konstant mit demselben Wert wie in der reinen Papierschicht angenommen.

Mit diesem Modell kann ein Ansatz für die Primärfluoreszenz auf Basis der Shermangleichungen aufgestellt werden, indem die Summe der Beiträge von Tinte und Papier aus den unterschiedlichen Schichten gebildet wird. Dabei tritt in den Termen für die mittlere Schicht ein zusätzliches Integral über die Tiefe auf, welches den linearen Verlauf der Massenbelegung der Tinte berücksichtigt. Diese Integrale sind analytisch lösbar und führen zu komplexen Ausdrücken.

Der Gesamtausdruck für die Primärfluoreszenz kann aber schließlich als Summe der Beiträge von Tinte und Papier dargestellt werden, die derart parametrisiert werden können, dass für die Berechnung neben den effektiven Massenschwächungskoeffizienten von Papier und Tinte drei weitere Größen bestimmt werden müssen:

1. Der Absorptionsterm für Tinte $\exp\{-Q_T\bar{\mu}_T\}$ bzw. für Papier $\exp\{-Q_P\bar{\mu}_P\}$. Dieser kann entweder über Absorptionsmessungen mit einem bekannten Backingmaterial bestimmt werden oder über Messungen eines dünnen Eisenreferenzstandards mit der Annahme eines bestimmten Eisenanteils in der Tinte.

2. Der Anteil von Tinte bzw. Papier in Diffusionsschicht relativ zur jeweiligen Gesamtmenge. EDX-Messungen am Rasterelektronenmikroskop an Referenzproben haben eine erhebliche Schwankung dieses Parameters ergeben (0-80 %). Allerdings liegt der Einfluss auf die berechneten Fluoreszenzintensitäten nur bei ca. 5 % und der auf den errechneten Fingerprintwert bei unter 2 %.

3. Schwächung für verschiedene Fluoreszenzenergien. Um aus der unter Punkt 1 bestimmten Schwächung bei einer bestimmten Referenzenergie auf Schwächungen anderer Fluoreszenzenergien zu transferieren, wird das Verhältnis der Schwächungskoeffizienten bei angenommenen Matrizes für Tinte und Papier für die verschiedenen Fluoreszenzenergien zur Referenzenergie als dritter Parameter eingeführt. Dieses Verhältnis ist weit weniger von Fehlern der angenommenen Zusammensetzung abhängig als der jeweilige absolute Wert.

Das gesamte Modell ist zunächst unter der Annahme monochromatischer Anregung entwickelt worden. Bei polychromatischer Röhrenanregung muss diese Änderung insbesondere in Bezug auf den dritten Parameter berücksichtigt werden. Dazu wurde das Konzept der effektiven Wellenlänge benutzt. Hierbei geht man für jede Fluoreszenzlinie von einer Energie aus, die einige keV oberhalb der Absorptionskante liegt. Diese ist repräsentativ für das gesamte Energieintegral. Mit dieser effektiven Wellenlänge werden die Verhältnisse der Schwächungskoeffizienten gebildet.

Alle weiteren Parameter, wie Anregungsintensität und Photoabsorptionsquerschnitt werden in einer Konstante K_i für die jeweilige Linie gebündelt. Diese Konstanten werden nicht bestimmt, sondern fließen in den Fingerprintwert W_i ein. Dieser kann mit Hilfe einer Papierreferenzmessung bestimmt werden und ist definiert als

$$W_i = \frac{K_i \cdot c_i^{\text{Tinte}}}{K_{Fe} \cdot c_{Fe}^{\text{Tinte}}} \tag{5.10}$$

W_i beschreibt also das Verhältnis eines Spurenelements i in der Tinte relativ zur Konzentration des Hauptelements Eisen, allerdings ohne Berücksichtigung der jeweils unterschiedlichen Anregungsbedingungen, da diese über die Konstanten in den Wert einfließen.

Mit Hilfe dieses Modells wurden an verschiedenen Manuskripten Eisengallustinten auch ohne Kenntnis des Anregungsspektrums analysiert. In einer sehr umfangreichen Messkampagne wurden beispielsweise die Tinten in Georg Büchners Manuskript „Woyzeck" untersucht. Die Handschriften zu diesem Drama liegt im Weimarer Goethe- und Schiller Archiv. Es existieren zwei Fassungen, zum einen aus fünf Blättern zum Folioformat gefaltete Bögen, die sogenannte Handschrift H2. In dieser Fassung sind einige Zeichnungen und über weite Teile größflächige, diagonale Streichungen zu finden. Zum anderen ist die aus sechs zum Quartformat gefalteten Blättern bestehende Handschrift H4 erhalten. Sie gilt als vorläufige Reinschrift des Fragment gebliebenen Werkes.

Der Beginn der Arbeit am „Woyzeck" wird auf Juni bis September 1836 datiert. In dieser Zeit lebte Büchner in Straßburg, wo er seit seiner Flucht vor den deutschen Behörden im März 1835 arbeitete. Im Oktober 1836 übersiedelte Büchner nach Zürich, wo er die Doktorwürde verliehen bekam und als Privatdozent lehrte. Im Rahmen der RFA-Untersuchungen sollte unter anderem geklärt werden, wo - und damit wann - Büchner welche Abschnitte seines Werkes verfasste. Da man Eisengallustinten zu dieser Zeit in Apotheken bezog, wo sie mit meist regionalem Eisenvitriol hergestellt wurden,

versprach eine chemische Analyse der anorganischen Bestandteile wichtige Hinweise [DHW06].

Neben zahlreichen Messungen an Tinten in den beiden Versionen H2 und H4 wurden zusätzlich noch gesicherte Vergleichsstücke Büchners aus Straßburg bzw. aus Zürich gemessen. Als wesentliche Markerelemente erwiesen sich Mangan, Kupfer und Zink. In Abbildung 5.9 sind die errechneten Fingerprintwerte dieser drei Elemente für einige Messpunkte in einem Ternärdiagramm aufgetragen. Neben einigen Details innerhalb der beiden Fassungen konnte nachgewiesen werden, dass der gesamte Text der Foliohandschrift H2 mit Tinten geschrieben wurde, die Büchner auch in Straßburg verwendete, beispielsweise bei seinem Skript zur Philosophievorlesung über Spinoza. Einige kleine horizontale Streichungen sind mit Tinten getätigt, die in keinem Vergleichsstück auftauchen.

Dagegen finden sich im Fließtext des Quartheftes (H4) fast ausschließlich Tinten, die mit Züricher Vergleichsstücken übereinstimmen und die sich von den Straßburger Tinten unterscheiden. Die großflächigen, diagonalen Streichungen in der Foliohandschrift wurden ebenfalls mit diesen Tinten gefertigt. Der grobe Entstehungsprozess lässt sich wie folgt nachvollziehen. Büchner beginnt in Straßburg mit seinen Arbeiten am „Woyzeck" und vollendet hier die erste Fassung - die Foliohandschrift. Diese nimmt er im Oktober mit nach Zürich. Hier erarbeitet er die zweite Fassung, das Quartheft. Immer, wenn er einen Abschnitt fertig übertragen bzw. überarbeitet hat, streicht er in der ersten Fassung den entsprechenden Absatz durch.

Eine ähnliche Fragestellung konnte bei der Untersuchung der Original-Partitur der h-Moll-Messe von Johann Sebastian Bach beantwortet werden. Paläographische Untersuchungen weisen darauf hin, dass Bachs Sohn Carl Philipp Emanuel Bach, der die Partitur nach dem Tod seines Vaters geerbt hatte, Änderungen an der Partitur vornahm. Die Analyse der Einträge, die gesichert entweder vom Vater oder nachträglich vom Sohn eingefügt wurden, ergab, dass die Tinten von Johann Sebastian einen erhöhten Fingerprintwert für Blei aufweisen. Mit diesem Hinweis war es möglich, auch für Partitureintragungen wie Bögen, die keine paläographische Differenzierung gestatten, eine eindeutige Zuordnung zu Vater oder Sohn vorzunehmen.

An einem weiteren Beispiel wurde eine Tintenanalyse unter Einbeziehung des Anregungsspektrums vorgenommen. Untersucht wurden die Eisengallustinten in der Erfurter Bibel, die sich im Besitz der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin befindet. Diese hebräische Pergamenthandschrift von 1343 besteht aus zwei Bänden, von denen jeder ca. 50 kg wiegt und aus 584 bzw. 484 Einzelblättern besteht [BF00]. Die Blätter haben die Maße

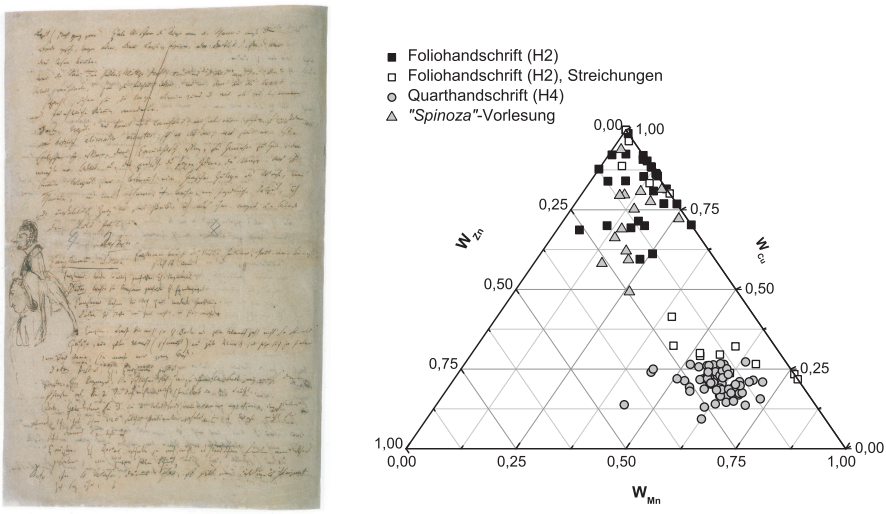

Abbildung 5.9.: Fotografie der Seite p14 aus der Foliohandschrift des Manuskripts von Büchners „Woyzeck"(Goethe- und Schiller Archiv, Stiftung Weimarer Klassik, Signatur: GSA 10/3,1). Oben ist eine der großen Streichungen zu erkennen. Im Ternärdiagramm (rechts) sind die Fingerprintwerte der Markerelemente aus Messungen der beiden Fassungen sowie aus der in Straßburg verfassten „Spinoza-Vorlesung" aufgetragen. Während kleine Korrekturstreichungen in der Foliohandschrift (H2) mit den anderen Straßburger Tinten übereinstimmen, gehören die großen Streichungen zum Tintentyp des in Zürich angefertigten Quartheftes (H4).

629 mm auf 470 mm und bilden damit die weltweit größte bekannte hebräische Pergamenthandschrift. Es wird vermutet, dass die Bibel nach dem Pogrom von 1349, bei dem die jüdische Gemeinde von Erfurt vernichtet wurde, in den Besitz des dortigen Augustiner-Klosters überging. Dort ist sie 1706 erstmalig nachgewiesen. 1880 gelangte sie in die Königliche Bibliothek zu Berlin. Nach einem Bombenangriff am 3. Februar 1945 wurde die Bibel durch Feuer und Löschwasser stark beschädigt. Die Restaurierungsarbeiten begannen erst im Jahr 2000.

In jüdischen Bibeln dieser Zeit war es üblich, dass die Texte des jüdischen Kanons sowohl in hebräischer als auch in aramäischer Übersetzung aufgeschrieben wurden. Zusätzlich zu diesem Haupttext gibt es die sogenannte Masora, einen begleitenden Text, der vor allem Hinweise zur Aussprache und

Abbildung 5.10.: Fotografien einiger Seiten der Erfurter Bibel (Staatsbibliothek zu Berlin C Preußischer Kulturbesitz, Orientabteilung, Signatur: Ms. or. fol. 1210/1212). Auf den Zierseiten 1 verso (o.l.) und 3 verso (o.r.) sind die Mikrographien Überschriften zu erkennen. Auf den Seiten, auf denen der Schreiberwechsel erfolgt (475 recto - u.l., 475 verso - u.r.) sieht man die Masora Magna oben zwei- und unten dreizeilig sowie die Masora Parva zwischen die Spalten des Haupttextes.

zur Gestalt des Textes enthält. Dabei wird unterschieden zwischen der Masora Magna, die oberhalb und unterhalb des Haupttextes geschrieben wurde, und der Masora Parva, die aus sehr kurzen Hinweisen ein- oder beidseitig des Haupttextes besteht. Die Masora wurde vom Masoreten geschrieben, der ebenfalls für die Vokalisierung und Phrasierung des Textes durch Punktierung verantwortlich war. In Abbildung 5.10 sind einige Seiten aus der Erfurter Bibel dargestellt, auf denen beide Formen der Masora zu erkennen sind.

Auf besonders aufwändig gestalteten Zierseiten sind in diesem Exemplar zum einen große Überschriften zu finden, die den Beginn eines neuen biblischen Buches anzeigen und zum anderen so genannte Mikrographien. Dabei handelt es sich um Zeichnungen, die aufgrund des Bilderverbotes aus sehr kleinen Buchstaben bestehen.

Neben den außergewöhnlichen Dimensionen weist das Werk eine weitere Besonderheit auf. Der Schreiber des Haupttextes nennt im am Schluss befindlichen Kolophon nicht wie üblich seinen Namen. Stattdessen bezeichnet sich der Verfasser des Kolophons als Masoret des Werkes und nennt seinen Namen: Samson. Paläographische Untersuchungen weisen weiterhin auf einen Schreiberwechsel zwischen den Seiten 475 recto und verso des zweiten Bandes hin. Das Schriftbild lässt darauf schließen, dass der Masoret ab dieser Stelle auch die Abschrift des Haupttextes übernommen hat. Unter anderem zur Überprüfung dieser These wurden Tintenuntersuchungen mittels Mikro-RFA durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Analyse der Tinten auf Basis des Zwei-Schichten-Modells aus Gleichung 5.9. Die Vernachlässigung der Diffusionsschicht aus dem Tintenmodell kann zum einen mit dem geringen Einfluss dieses Parameters auf den Fingerprintwert begründet werden und zum anderen mit der Überlegung, dass die Eindringtiefe bei einer Pergamentgrundlage ohnehin gering sein dürfte.

Wie bei den Schwarzlotanalysen ist eine Messung der unteren Schicht ohne weiteres möglich. Diese muss in diesem Fall allerdings als mitteldicke Probe behandelt werden, so dass für die Bestimmung der Tintenzusammensetzung aus Gleichung 5.9 sowohl die Massenenbelegung Q_1 für die Tinte als auch die für das unterliegende Pergament (Q_2) bestimmt werden muss.

Beide Schichten bestehen überwiegend aus einer organischen Matrix. Aufgrund der schon in Abschnitt 5.3 angestellten Überlegung zur weitgehenden Z-Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der inkohärenten Streuung an leichten Elementen erscheint es legitim, eine Gesamtmassenbelegung Q_g aus dem Streupeak der Tintenmessung abzuschätzen. Als Matrix wird dafür die

Zusammensetzung des Pergamentes verwendet, die aus der reinen Pergamentmessung ermittelt wird. Aus dieser Messung ist auch ein Wert für die Massenbelegung Q_2 des Pergamentes bekannt. Mit $Q_1 = Q_g - Q_2$ kann die Massenbelegung der Tinte abgeschätzt werden.

Dieses Verfahren ist natürlich fehlerbehaftet. Zum einen wird bei der Annahme einer kompletten Pergamentschicht vernachlässigt, dass auch der lineare Massenschwächungskoeffizient in Gleichung 5.5 steht, welcher stärker von der Ordnungszahl abhängt als die Wechselwirkung der inkohärenten Streuung. Zum anderen wird davon ausgegangen, dass die Massenbelegung des Pergaments am Ort der Tintenmessung dieselbe ist wie am Ort der reinen Pergamentmessung. Schließlich ist die Differenz der beiden Streusignale aufgrund der dünnen Schichten sehr gering, so dass der hohe statistische Fehler nur durch lange Messzeiten ausgeglichen werden kann.

Um die Auswirkungen des Fehlers bei der Bestimmung der Massenbelegungen auf die Ergebnisse abzuschätzen, wurden an einer Beispielmessung für unterschiedliche Kombinationen von Q_1 und Q_2 Konzentrationswerte für die detektierten Spurenelemente berechnet. Dabei wurden Q_1 und Q_2 nach dem oben geschilderten Verfahren bestimmt und in 2 %-Schritten um bis zu 20 % verringert bzw. vergrößert. Für die „dunkle Matrix" des Pergaments wurde, wie in Abschnitt 5.3, die Primärstruktur von Kollagen angenommen. Für die Tinte dienten historische Rezepte als Grundlage für die Bestimmung einer Matrixzusammensetzung.

Die Ergebnisse für den jeweils errechneten Eisen- und Kupferanteil sind in Abbildung 5.11 oben dargestellt. Die Konzentrationen sind vor allem vom angenommenen Wert für die Massenbelegung Q_1 der Tintenschicht abhängig. Höhere Q_1-Werte führen zu niedrigeren errechneten Konzentrationen, da dasselbe Fluoreszenzsignal einer dickeren Schicht zugeordnet wird. In beiden Fällen ist außerdem ein Trend zu niedrigeren Konzentrationen bei größer angenommenen Q_2-Werten zu beobachten. Die errechneten Werte liegen bei Eisen um bis zu 28 % oberhalb und bis zu 20 % unterhalb des Wertes, der mit dem oben beschriebenen Verfahren zur Ermittlung von Q_1 und Q_2 errechnet wurde. Beim Kupfer betragen die Abweichungen sogar bis zu 35 % bzw. 25 %.

Diese starken Korrelationen der errechneten Konzentrationen mit dem angenommenen Q_1-Wert weisen auf eine starke Fehlerbelastung der absoluten Quantifizierungswerte hin. Wie beim Fingerprintmodell werden daher im weiteren relative Gehalte betrachtet.

Zahlreiche Tinten in der Erfurter Bibel weisen eine weitere Besonderheit auf: In ihnen konnte ein außergewöhnlich hoher Zinkanteil nachgewiesen werden. Dieser schon in Spektren offensichtliche Befund wird durch die

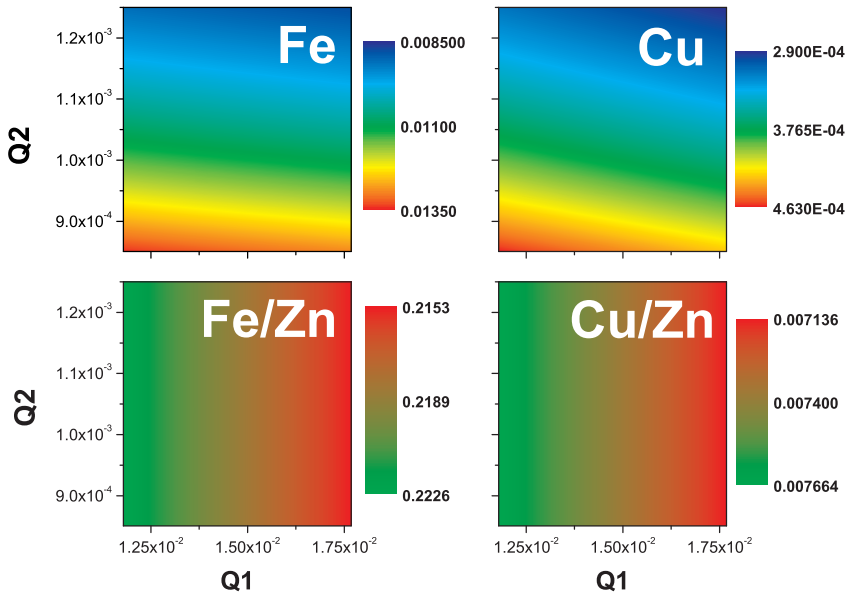

Abbildung 5.11.: Errechnete Eisen- und Kupferkonzentrationen in Abhängigkeit der angenommenen Massenbelegungen Q_1 und Q_2 von Tinte und Pergament am Beispiel der Fließtexttinte auf Seite 475 recto im 2. Band der Erfurter Bibel. Die absoluten Konzentrationswerte weisen eine starke Q_1-Abhängigkeit auf (oben). Bei den relativen Gehalten ist nur eine schwache Korrelation mit Q_2 festzustellen (unten).

Quantifizierung bestätigt. Der Zinkgehalt ist in diesen Fällen höher als der Eisengehalt. Als Referenzelement wird daher in den weiteren Betrachtungen Zink benutzt. In Abbildung 5.11 unten ist die Abhängigkeit der errechneten Eisen- und Kupferkonzentrationen relativ zur errechneten Zinkkonzentration dargestellt. Es zeigt sich, dass die starke Q_1-Abhängigkeit, die bei den absoluten Werten zu sehen war, fast völlig verschwindet. Es bleibt lediglich eine schwache Korrelation mit den angenommenen Q_2-Werten. So verändert sich der Fe/Zn-Wert im betrachteten Beispiel bei einer Q_1- und Q_2-Variation von ±20 % nur um maximal 1,3 % gegenüber dem Referenzwert zu höheren und um bis zu 2,3 % zu niedrigeren Werten. Beim Cu/Zn-Wert sind es 4 % in beide Richtungen.

Ein Vergleich verschiedener Tintenmessungen sollte nach diesen Ergebnis-

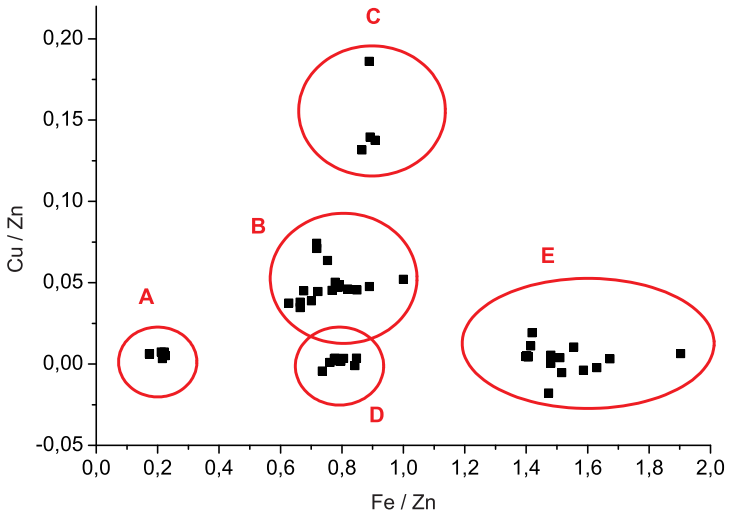

Abbildung 5.12.: Kupfer-Zink-Verhältnis für verschiedenen Tinten im zweiten Band der Erfurter Bibel in Abhängigkeit des Eisen-Zink-Verhältnisses. Es sind fünf Tintengruppen zu erkennen.

sen somit nicht auf Basis der errechneten Absolutwerte erfolgen, sondern anhand der relativen Konzentrationen, in diesem Fall beispielsweise mit Zink als Normierungselement. In Abbildung 5.12 ist das Cu/Zn-Verhältnis für verschiedene Tintenmesspunkte im zweiten Band der Erfurter Bibel über das Fe-Zn-Verhältnis aufgetragen. In dieser Darstellung sind fünf Gruppen zu erkennen, die jeweils mit den Buchstaben A bis E benannt wurden. Die detaillierte Rezeptur der verwendeten Tinte war Geheimnis des jeweiligen Schreibers [JH02]. Tintenwechsel können daher als starke Hinweise auf einen Schreiberwechsel interpretiert werden.

In Tabelle 5.10 sind die auf diese Weise identifizierten Tintentypen den unterschiedlichen Textteilen auf den entsprechenden Seiten zugeordnet. Es ergibt sich ein sehr differenziertes, aber schlüssiges Bild des Schreibprozesses. So kann nachgewiesen werden, dass die Zierseite 1 recto mit einer einzigen Tinte geschrieben wurde. Die Ergebnisse von Messungen an zwei Zierseiten des ersten Bandes ergaben denselben Befund. Wie im ersten Band in der ersten Lage ist auch hier der Zierseitenverfasser der Fließtextschreiber der folgenden Seiten der Lage. Als Masoret taucht nun der Schreiber der Tinte

B auf, mit der zunächst die Punktuation, die Masora Parva und die Masora Magna geschrieben sind. Punktuation und und die kleine Masora Parva sind gegen Ende des Werkes mit einer anderen Tinte (Typ B) geschrieben worden. Diese beiden Teile wurden offenbar in einem Arbeitsschritt geschrieben worden. Unabhängig vom Haupttext lässt sich rekonstruieren, dass der Masoret zunächst die Masora Magna im gesamten Werk mit der Tinte B geschrieben und in einem zweiten Schritt die Masora Parva und die Punktuation hinzugefügt hat. Am Ende des Werkes wechselt entweder der Masoret oder es wurde die Tinte gewechselt.

Im Haupttext kann der paläographische Befund eines Schreiberwechsels zwischen 475 recto und verso bestätigt werden. Auch die These, dass der Masoret hier das Schreiben des Haupttextes übernimmt, stimmt mit den RFA-Ergebnissen überein, nur dass direkt nach dem Schreiberwechsel kurz eine andere Tinte C auftaucht, die sich vor allem durch einen höheren Kupferanteil gegenüber der Tinte B auszeichnet. Diese Differenzierung von der Masoretentinte B ist durch vier Messpunkte auf 475 verso abgesichert. Sie ist schwer zu deuten. Durch den Ausfall das Hauptextschreibers scheint der geordnete Produktionsablauf bei der Herstellung des Buches durcheinander

Tabelle 5.10.: Zuordnung der verschiedenen identifizierten Tintentypen (s. Abbildung 5.12) zu den jeweilgen Textabschnitten der Messpunkte. Zusätzlich ist das Blei-Zinn-Verhältnis der Linierung auf der jeweiligen Seite angegeben.

Seite	Haupt-text	Masora Magna	Masora Parva	Punktu-ation	Mikro-graphie	Über-schrift	Pb/Sn Linie-rung
1 recto	D	D	D	D	D	D	ca. 120
8 verso	D	B	B	B	-	-	
387 verso	A	B	B	B	-	A	
475 recto	A	B	E	E	-	-	6-8
475 verso	C	B	E	E	-	-	11-14
478 verso	B	B	E	E	-	-	
479 recto	B	B	E	E	-	-	
543 verso	E	B	E	E	-	-	ca. 77
546 recto	E	B	E	E	E	B[1]	ca. 47

[1]Kolophon

geraten zu sein. So tritt auf den Seiten der letzten Lage die Tinte E als Haupttexttinte auf. Das Kolophon wurde tatsächlich mit einer der beiden Masoretentinten geschrieben.

Ergänzend wurden auch Messungen an der Bleigriffellinierung durchgeführt. Aufgrund der starken Heterogenität des aufgetragenen Materials sind die zugehörigen Ergebnisse statistisch stark belastet. Auf dem Schreiberwechselblatt 475 bestätigen jedoch mehrere Messpunkte auf beiden Seiten, dass sich das Blei-Zinn-Verhältnis mit dem Wechsel des Haupttextschreibers ändert. Dieser Befund deutet darauf hin, dass der Verfasser des Haupttextes gleichzeitig für die Linierung der Pergamentseiten zuständig war.

Alle Messungen an der Erfurter Bibel wurden ebenfalls mit Hilfe des Fingerprintmodells ausgewertet [HWF+07]. Die Betrachtung des Blei-Zinn-Verhältnisses in der Linierung erfolgte in diesem Fall lediglich durch einen Vergleich der Nettopeakflächen. Die Fingerprintwerte sind nicht mit hier ermittelten Konzentrationen zu vergleichen, da die unterschiedlichen Anregungsbedingungen im Fingerprintwert nicht berücksichtigt werden. Qualitativ ergaben jedoch beide Auswertemethoden dasselbe Ergebnis.

6. Zusammenfassung

Ausgangspunkt für diese Arbeit war die Frage, ob eine referenzprobenfreie Quantifizierung für Mikro-RFA-Messungen auf Basis der Fundamentalparametermethode möglich ist. Da das Verfahren für konventionelle Röhrenspektrometer bereits etabliert ist, liegt der Schwerpunkt der Methodenentwicklung auf der Analyse der Transmissionseigenschaften von Polykapillaroptiken. Der Ansatz einer experimentellen Charakterisierung liefert dabei zwar neue Einblicke in die Funktionsweise der Optiken, eröffnet jedoch keinen Lösungsweg für die erforderliche Bestimmung des Anregungsspektrums. Erst ein neu entwickeltes Kalibrierungsverfahren erlaubt schließlich eine fundamentalparametergestützte Quantifizierung von Mikro-RFA-Daten.

Zunächst wurden verschiedene experimentelle Charakterisierungsverfahren an der im Spektrometer verwendeten Optik durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Abschnitt 3.1 vorgestellt und diskutiert. Anhand dieser Betrachtungen konnte das Verständnis der Transportprozesse in Polykapillaroptiken vertieft werden. Insbesondere die Energieabhängigkeit der verschiedenen Optikparameter wurde untersucht. Durch Variationen von Anregungs- und Detektionsbedingungen bei den Charakterisierungsverfahren konnten erstmals unterschiedliche Messartefakte identifiziert werden. Diese müssen bei zukünftigen Charakterisierungsmessungen berücksichtigt werden, um die Linsenparameter eindeutig bestimmen zu können. Hinsichtlich der bereits patentierten Charakterisierungsmethode der Transmission über die Messung von zwei Streuspektren wurde auf die Problematik der Comptonverschiebung hingewiesen (Abschnitt 3.1.2). Durch diese wird die energetische Zuordnung der gemessenen Transmissionskurve verändert. Dieser Sachverhalt ist nach Wissen des Autors bisher noch nicht publiziert worden.

Eine weitere Vertiefung des Verständisses über die Funktionsweise von Polykapillaroptiken konnte durch die Charakterisierung von Halblinsen erreicht werden (Abschnitt 3.2). Erstmals wurden in diesem Rahmen Halblinsen sowohl in Fokussierungs- als auch in Parallelisierung srichtung charakterisiert. Vor allem die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop stellen eine völlig neue Form der Untersuchung von Röntgenoptiken dar. Die Sammeleigenschaften von Polykapillaroptiken, die auf diese Weise untersucht wer-

den können, sind z. B. für die quantitative 3D-Mikro-RFA von Interesse. Auch für die Abstimmung von Röntgenröhren und Kapillaroptiken kann dieses Verfahren wichtige Informationen liefern. Beim Vergleich des spektralen Transmissions- und Halbwertsbreitenverlaufes konnte wiederum ein erheblicher Einfluss der Messbedingungen auf die ermittelten Linsenparameter nachgewiesen werden. So führen unterschiedliche Divergenzbedingungen für die beiden Modi zu sehr verschiedenen Halbwertsbreitenverläufen. Die verschiedenen Ausleuchtungen der jeweiligen Optikeingänge wirken sich dagegen auf den jeweils ermittelten Verlauf der Transmission aus.

Eine Untersuchung der in Abschnitt 3.1 bestimmten Linsenparameter hinsichtlich der Transmission der Optik wird in Abschnitt 4.1 präsentiert. Die Über Streumessungen bestimmten Transmissionskurven werden um solche ergänzt, die aus andern Linsenparametern gewonnen werden können. Gegenüber bereits veröffentlichten Arbeiten über die Bestimmung der Transmissionseigenschaften von Polykapillaroptiken wird hier ein anderer Schwerpunkt gesetzt. In diesem Abschnitt werden experimentell bestimmte Transmissionsverläufe erstmals unter dem Gesichtspunkt der Verwertbarkeit für eine fundamentalparameterbasierte Auswertung betrachtet. Dabei sind die Ergebnisse keineswegs zufriedenstellend. Es zeigt sich, dass die Bestimmung einer globalen Transmissionsfunktion einer Optik für die gegebene Aufgabenstellung keine sinnvolle Vorgehensweise ist. Vielmehr müssen Verfahren entwickelt werden, die eine Bestimmung der aktuellen Transmission unter Berücksichtigung der gegebenen Justierungsbedingungen ermöglichen. Dabei sollte auf eine aufwändige Demontage der Optik verzichtet werden.

Die Entwicklung eines derartigen Verfahrens im Rahmen einer erweiterten Kalibrierungsprozedur wird im Kapitel 4.2 präsentiert, das als Schlüsselabschnitt der Arbeit zu werten ist. Grundsätzlich sind zwei verschiedene Ansätze vorstellbar. Die Varianten auf Basis von Streumessungen werden zu Gunsten von Fluoreszenzmessungen verworfen, da letztere durch die Sherman-Gleichung und ihre Erweiterungen theoretisch besser beschrieben sind. Bereits existierende Arbeiten, die sich auf Streumessungen konzentrieren, weisen auf die Schwierigkeiten hin, die durch die Compton-Verschiebung und Mehrfachstreuprozesse verursacht werden. Verfahren, die auf Fluoreszenzmessungen beruhen, erfordern die Verwendung von Fitfunktionen, um zwischen den diskreten Fluoreszenzenergien zu interpolieren. Das hier entwickelte Verfahren einer erweiterten Kalibrierung beruht auf dem erweiterten Mittelwertsatz der Integralrechnung, der eine Berechnung diskreter Transmissionswerte bestimmter Energiepositionen ermöglicht. Es ähnelt damit einem älteren Ansatz der quantitativen RFA, dem Konzept der effektiven Wel-

lenlänge. Auch hier wird der Mittelwertsatz ausgenutzt, um bei polychromatischer Anregung energieabhängige Parameter im Integral durch Werte einer bestimmten mittleren Energie des Integrals zu ersetzen. Die mittleren Energien sind jedoch stark matrixabhängig und somit nicht probenunabhängig, während in diesem Fall eine Kalibrierung vorgenommen wird, die global gültig bleibt. Der Vorteil gegenüber einer Rückrechnung der Transmission aus der Einmessung von Standards besteht darin, dass ein direktes Abbild der Transmissions erstellt wird und die geeignete Fitfunktion auf Basis dieser Daten ausgewählt werden kann. Das Verfahren bietet die Möglichkeit durch die Einmessung von verschiedenen dünnen Standards eine die aktuelle Justierung beschreibende Transmissionsfunktion zu bestimmen. Dabei erscheint zunächst nachteilig, dass das Verfahren nur mit dünnen Standards Daten für den ohnehin problematischen niederenergetischen Bereich liefert. Die theoretischen Überlegungen zu dieser Einschränkung lassen sich jedoch auch auf Rückrechnungsverfahren übertragen. Auch für diese wäre in Zukunft zu untersuchen, ob für die niederenergetische Region bessere Ergebnisse bei der Verwendung von dünnen Standards gewonnen werden können. Die Güte der ermittelten Transmissionsfunktionen wurde ebenfalls bestimmt. Die errechneten Abweichungen liegen im Bereich der Unsicherheiten in den Standardangaben.

Der Praxistest des Verfahrens erfolgt in Kapitel 5. Erstmals wurde hier an einer großen Probenzahl eine referenzprobenfreie Quantifizierung von Mikro-RFA-Daten durchgeführt, die mit einem mobilen Aufbau gewonnen wurden. Es werden verschiedene Objekte mit archäometrischem Hintergrund fundamentalparameterbasiert quantifiziert. Die Beschreibung des Anregungsspektrums erfolgte mit der im Abschnitt 4.2 ermittelten Transmission und den Gleichungen von Ebel. Dabei wird in den vier Abschnitten des Kapitels die Komplexität der betrachteten Probensysteme erhöht. Aus der Aufgabenstellung der Arbeit ergibt sich, dass die Verfügbarkeit geeigneter Referenzproben in dieser Reihe abnimmt. Eine absolute Validierung der Ergebnisse kann daher nur in den beiden ersten Abschnitten erfolgen, da zu den untersuchten Probensystemen vergleichbare Referenzstandards existieren. Aber auch für die mitteldicken Proben (Abschnitt 5.3) und die Schichtsysteme (Abschnitte 5.4) unterstreicht die schlüssige Einordnung der quantitativen Ergebnisse in den jeweiligen Kontext der Fragestellung die hohe Genauigkeit des Verfahrens, die bereits bei den Untersuchungen an Metalllegierungen (Abschnitt 5.1) und Gläsern (Abschnitt 5.2) nachgewiesen werden kann. Auch Probleme bei einer referenzprobenfreien Quantifizierung werden in diesem Kapitel deutlich. So bereitet eine Spektrenentfaltung auf der Basis symmetrischer

Gaußverteilungen für die Fluoreszenzpeaks Schwierigkeiten. Es ist dringend erforderlich, den Einfluss der Spektrometerantwortfunktion besser in die Fitroutinen der Hersteller Software einzubeziehen. Dabei erscheint es denkbar, dass andere Fitfunktionen zu einer deutlichen Verbesserung der Ergebnisse führen, ohne dass eine aufwendige Bestimmung der Antwortfunktion jedes einzelnen Detektors notwendig ist. Die Zusammensetzung der „dunklen Matrix" bleibt ein systematisches Problem einer fundamentalparameterbasierten Quantifizierung. Ebenso stellt die Bestimmung von Massenbelegungen mitteldicker Proben eine analytische Herausforderung dar. In beiden Fällen ist eine korrekte Bestimmung der Streuintesitäten der charakteristischen Röhrenstrahlung erforderlich. Dazu muss die mathematische Beschreibung der Peakformen verbessert und in die Softwarepakete zur Spektrenevaluation einbezogen werden.

Das Ziel einer referenzprobenfreien Quantifizierung konnte im Rahmen dieser Arbeit verwirklicht werden. Sie ist nicht mit einer standardfreien Quantifizierung zu verwechseln. Im letzteren Fall würden alle Parameter ohne Zuhilfenahme zertifizierter Standardmaterialien bestimmt. In dieser Arbeit wurden im Rahmen der Kalibrierung Standards verwendet. Referenzprobenfreiheit bedeutet dagegen, dass mit dem kalibrierten Spektrometer unbekannte Proben ohne die Messung vergleichbarer Referenzstandards quantifiziert werden können. Diese für viele Analysefragen wichtige Anforderung konnte für die mobile Mikro-RFA verwirklicht werden.

A. Spektrometer

- **Komponenten**

Anregung	Röntgenröhrenstrahlung
Fokussierung	Polykapillaroptik (2 x 25 µm Be-Fenster, He-Füllung)
Detektion	Silizium-Driftkammer-Detektor
Probenbetrachtung	CCD-Kamera
Messkopfhalterung	Stativ „Restauro"
Messkopfjustierung	x-y-z-Verstelleinheit mit Schrittmotoren Laser zur Feinjustierung
Spülung	Helium
Ansteuerung	Software „ArtTAXCtrl" 4.9.10.0

- **RFA-Geometrie**

Winkel Anregung / Probenoberfläche	90°
Winkel Probenoberfläche / Detektion	50°

- **Röntgenröhre**

Anodenmaterial	Molybdän
Leistung	30 W
Material des Austrittsfensters	Beryllium
Dicke des Austrittsfensters	100 µm
Winkel Elektronenstrahl/Targetoberfläche	78°
Abnahmewinkel der Röhrenstrahlung zur Targetoberfläche	12°

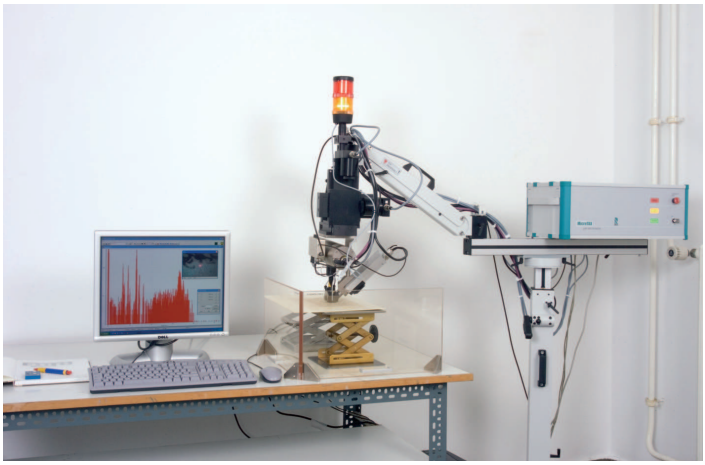

Abbildung A.1.: Foto des MikroTAX/ArtTAX-Spektrometers. In der Bildmitte ist der Messkopf mit dem leicht gekippt montierten Detektor (grau) und die in die Bildebene zeigende Röntgenröhre zu erkennen. Diese gesamte Einheit ist unterhalb der x-y-z-Verstelleinheit (schwarz) befestigt, die wiederum am Auslegerarm des Stativs (rechts) hängt. Auf dem Stativ selbst ist die Elektronikeinheit befestigt, die zur Ansteuerung, Auslesung und Versorgung von Röhre, Detektor und Schrittmotoren dient und Schnittstellen zum PC bereitstellt.

- **Detektor**

Name	XFlash 1000
Typ	SDD
Aktive Fläche	5 mm^2
Kristalldicke	300µm
Kollimator	2,5 mm Zirkonium-Blende
Kühlung	Peltierelement
Betriebstemperatur	-10°C
Detektorfenster	8 µm Beryllium
Frontkontakt	30 nm Aluminium
Totschicht	80 nm
Formungszeit	0,25 µs
Auflösung	170 eV bei Mn-Kα bei 50 kcps

B. Referenzmaterialien

Tabelle B.1.: Zertifizierte Zusammensetzung des Standards 1412 „Multi-component Glass" vom National Institute of Standards & Technology (NIST), USA. Die Angaben in Klammern sind nicht zertifiziert.

OZ	Oxid	Oxid-Konzentration	Unsicherheit	Element-Konzentration
3	Li_2O	(4,50 %)	–	(2,09 %)
5	B_2O_3	4,53 %	0,17 %	1,41 %
11	Na_2O	4,69 %	0,07 %	3,5 %
12	MgO	(4,69 %)	–	(2,82 %)
13	Al_2O	7,52 %	0,24 %	3,98 %
14	SiO_2	42,38 %	0,18 %	19,81 %
19	K_2O	4,14 %	0,10 %	3,43 %
20	CaO	4,53 %	0,10 %	3,24 %
26	Fe_2O_3	(0,031 %)	–	(0,02 %)
30	ZnO	4,48 %	0,12 %	3,6 %
38	SrO	4,55 %	0,09 %	3,85 %
48	CdO	4,38 %	0,08 %	3,83 %
56	BaO	4,67 %	0,16 %	4,18 %
82	PbO	4,40 %	0,17 %	4,08 %

Tabelle B.2.: Zertifizierte Zusammensetzung des Standards BAM-S005B der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Die ersten sechs Werte sind nicht zertifiziert.

OZ	Oxid	Oxid-Konzentration	Unsicherheit	Element-Konzentration
11	Na_2O	13,7 %		10 %
12	MgO	2,3 %		1,4 %
13	Al_2O_3	1,1 %		0,58 %
14	SiO_2	71 %		33 %
19	K_2O	0,7 %		0,58 %
20	CaO	10,5 %		7,5 %
16	SO_3	1942 ppm	57 ppm	1164 ppm
17	Cl	–	247 ppm	24 ppm
22	TiO_2	164 ppm	7 ppm	97,7 ppm
23	V_2O_5	350 ppm	22 ppm	196 ppm
24	Cr_2O_3	15,6 ppm	1,2 ppm	10,4 ppm
25	MnO	124 ppm	5 ppm	96 ppm
26	Fe_2O_3	422 ppm	10 ppm	295 ppm
27	CoO	49,4 ppm	2,3 ppm	38,9 ppm
28	NiO	59,0 ppm	1,9 ppm	46,4 ppm
29	CuO	112 ppm	4 ppm	89,4 ppm
30	ZnO	203 ppm	6 ppm	163 ppm
33	AsO_3	132 ppm	8 ppm	100 ppm
34	Se	–	1,2 ppm	19,6 ppm
38	SrO	151 ppm	7 ppm	128 ppm
40	ZrO_2	842 ppm	76 ppm	623 ppm
48	CdO	62 ppm	3 ppm	54,3 ppm
50	SnO_2	100 ppm	7 ppm	78,8 ppm
51	Sb_2O_3	132 ppm	6 ppm	110 ppm
56	BaO	115 ppm	5 ppm	103 ppm
58	CeO	105 ppm	5 ppm	85,5 ppm
82	PbO	202 ppm	7 ppm	188 ppm

Tabelle B.3.: Zertifizierte Zusammensetzung des Standards ERM-EB375 „CuZn39Pb3" der BAM Bundesanstalt für Materiealforschung und -prüfung.

OZ	Element	Konzentration	Unsicherheit
13	Al	270 ppm	5 ppm
14	Si	211	14 ppm
25	Mn	222 ppm	3 ppm
26	Fe	0,207 %	0,004 %
27	Co	196,4 ppm	2,8 ppm
28	Ni	0,1053 %	0,0015 %
29	Cu	58,32 %	0,05 %
30	Zn	38,02 %	0,08 %
33	As	231 ppm	4 ppm
47	Ag	166 ppm	4 ppm
48	Cd	85,9 ppm	2,1 ppm
50	Sn	0,2090 %	0,0024 %
51	Sb	122 ppm	4 ppm
52	Te	53,8 ppm	2,4 ppm
82	Pb	2,9 %	0,03 %
83	Bi	68,6 ppm	2,5 ppm

Tabelle B.4.: Massenenbelegung der verwendeten Folien der Firma „Micromatter". Die Angaben haben laut Hersteller eine Genauigkeit von 5 %.

Ordnungszahl Z	Element / Verbindung	Massenebelegung des Elements Z in μ/cm^2
13	Al	51,4
14	SiO	26,1
15	GaP	17,97
16	CuSx	15,7
17	KCl	25,7
19	KCl	28,3
20	CaF_2	23,67
21	ScF_3	24,34
24	Cr	44,5
24	Cr	57,0
25	Mn	47,0
25	Mn	48,7
27	Co	47,5
28	Ni	45,9
29	CuS	41,3
30	Zn	17,0
31	GaP	33,63
32	Ge	45,0
34	Se	46,6
35	CsBr	17,57
37	RbI	18,29
38	SrF_2	33,9
45	Rh	32,0
47	Ag	42,0
48	Cd	77,0
50	Sn	44,5
53	RbI	27,21
55	CsBr	29,23
56	BaF_2	40,73
58	CeF_3	20,12
59	Pr	35,46
62	Sm	42,78
65	TbF_3	32,61
81	TlCl	42,52
82	Pb	55,7

Tabelle B.5.: Zertifizierte Zusammensetzung des Standards 1515 „Apple Leaves" vom National Institute of Standards & Technology (NIST), USA. Der Wert für Schwefel ist nicht zertifiziert. Im Zertifikat sind weitere Elemente ohne zertifizierte Konzentrationsangaben im Spurenelementbereich angegeben.

OZ	Element	Konzentration	Unsicherheit
5	B	27 ppm	2 ppm
7	N	2,25 %	0,19 %
11	Na	24,2 ppm	1,2 ppm
12	Mg	0,271 %	0,008 %
13	Al	286 ppm	9 ppm
15	P	0,159 %	0,011 %
16	S	(0,18 %)	–
17	Cl	579 ppm	23 ppm
19	K	1,61 %	0,02 %
20	Ca	1,526 %	0,015 %
23	V	0,26 ppm	0,03 ppm
25	Mn	54 ppm	3 ppm
26	Fe	83 ppm	5 ppm
29	Cu	5,64 ppm	0,24 ppm
30	Zn	12,5 ppm	0,3 ppm
33	As	0,038 ppm	0,007 ppm
34	Se	0,050 ppm	0,009 ppm
37	Rb	10,2 ppm	1,5 ppm
38	Sr	25 ppm	2 ppm
42	Mo	0,094 ppm	0,013 ppm
48	Cd	0,013 ppm	0,002 ppm
56	Ba	49 ppm	2 ppm
80	Hg	0,044 ppm	0,004 ppm
82	Pb	0,470 ppm	0,024 ppm

C. Publikationsverzeichnis

Im folgenden sind Konferenzbeiträge als Erstautor bzw. als Vortragender und schriftliche Publikationen im Rahmen der der Dissertation aufgeführt:

[1] T. Wolff, O. Hahn, B. Kanngiesser, W. Malzer, M. Wilke, und B. Nekat. Investigation of oxidation and migration process of inorganic compounds in ink corroded manuscripts. In *Symposium "preventive conservation of objects affected by metal-tannin ink corrosion"*. Den Haag, Niederlande, 2004/09/17-2004/09/17 2004. Vortrag.

[2] T. Wolff, O. Hahn, W. Malzer, und B. Kanngiesser. Untersuchung von historischen Malmaterialien mittels Mikro-Röntgenfluoreszensanalyse. In *Tagung Archäometrie und Denkmalpflege 2004*. Mannheim, 2004/10/06-2004/10/09 2004. Poster.

[3] O. Hahn, J. Bartoll, T. Wolff, und U. Schade. Analysis of binding media in cross sections using synchrotron infrared radiation. *BESSY Annual Report 2004*, Seiten 357–358, 2005.

[4] O. Hahn, B. Kanngiesser, M. Wilke, W. Malzer, B. Nektat, T. Wolff, und A. Erko. Influence of Restoration Treatments on Ink Corroded Manuscripts. *BESSY Annual Report 2004*, Seiten 361–363, 2005.

[5] B. Dedner, O. Hahn, und T. Wolff. Ergebnis der Tintenanalysen. In B. Dedner, Herausgeber, *Georg Büchner: "Woyzeck"*, Band 7 von *Marburger Ausgabe*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 1 2006.

[6] O. Hahn, T. Wolff, M. Wilke, B. Nekat, B. Kanngieer, W. Malzer, und A. Erko. Monitoring of restoration treatments by means of micro-XRF in combination with micro-XANES. In *Workshop Synchrotron Radiation in Art and Archaeology - SR2A 2006*. 2006/09/25 - 2006/09/29 2006. Vortrag.

[7] T. Wolff, A. Denker, O. Hahn, S. Mercel, M. Radtke, und U. Reinholz. Röntgenanalytische Methoden im Vergleich. In *Tagung Archäometrie und Denkmalpflege 2006*. Stuttgart, 2006/03/22-2006/03/25 2006. Vortrag.

[8] T. Wolff, O. Hahn, W. Malzer, U. Waldschläger, und B. Kanngiesser. Characterisation of microspot excitation for quantitation in X-ray fluorescence analysis with X-ray tubes. In *European Conference on X-ray Spectrometry 2006*. Paris, Frankreich, 2006/06/19 - 2006/06/23 2006. Vortrag.

[9] Timo Wolff, Oliver Hahn, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz, und A. Denker. Four non-destructive X-Ray methods analyzing corroded coins: A self-critical comparison. In *Workshop Synchrotron Radiation in Art and Archaeology - SR2A 2006*. Berlin, 2006/09/27 - 2006/09/29 2006. Poster.

[10] O. Hahn, Birgit Kanngiesser, M. Wilke, W. Malzer, B. Nekat, T. Wolff, und A. Erko. Influence of Restoration Treatments on Ink Corroded Manuscripts. *BESSY Annual Report 2006*, Seiten 205–207, 2007.

[11] O. Hahn, T. Wolff, H. O. Feistel, I. Rabin, und M. Beit-Arié. The Erfurt Hebrew Giant Bible and the Experimental XRF Analysis of Ink and Plummet Composition. *Gazette du livre médiéval*, **51**:16–29, 2007.

[12] O. Hahn, T. Wolff, B. Kanngiesser, W. Malzer, und I. Mantouvalou. Non-destructive investigation of the scroll material: "4QComposition concerning divine providence" (4Q413). *Dead sea discoveries*, **14**(3):359–364, 2007.

[13] A. Bjeoumikhov, M. Erko, S. Bjeoumikhova, A. Erko, I. Snigireva, A. Snigirev, T. Wolff, I. Mantouvalou, W. Malzer, und B. Kanngiesser. Capillary μFocus X-ray lenses with parabolic and elliptic profile. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, **587**(2-3):458–463, 2008.

[14] O. Hahn, I. Rabin, T. Wolff, B. Kanngiesser, W. Malzer, I. Mantouvalou, U. Schade, A. Masic, und G. Weinberg. Non-destructive investigation of the dead sea scrolls. In *Art 2008, 9th*

International Conference, May 25-30, 2008, Jerusalem, Israel (Proceedings), Seiten 1–7. ISAS International Seminars, Jerusalem, Israel, 2008.

[15] O. Hahn, M. Wilke, und T. Wolff. Influence of aqueous calcium phytate/calcium hydrogen carbo-nate treatment on the chemical composition of iron gall inks. *Restaurator: international journal for the preservation of library and archival material*, **29**:155–162, 2008.

[16] B. Kanngiesser, I. Mantouvalou, W. Malzer, T. Wolff, und O. Hahn. Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **23**:814–819, 2008.

[17] Timo Wolff, Oliver Hahn, Birgit Kanngiesser, Max Wilke, und Wolfgang Malzer. Influence of Restoration Treatments on the chemical composition of historical iron gall inks. In *ART 2008*. Jerusalem, Israel, 2008/05/25 - 2008/05/30 2008. Vortrag.

[18] Timo Wolff, Wolfgang Malzer, Ionanna Mantouvalou, Oliver Hahn, und Birgit Kanngiesser. Extended Calibration Procedure for Determination of Micro-XRF Excitation Spectra. In *European Conference on X-Ray Spectrometry 2008*. Dubrovnik, Kroatien, 2008/06/16 - 2008/06/20 2008. Poster.

[19] Timo Wolff, Ionanna Mantouvalou, Wolfgang Malzer, Jörg Nissen, Dirk Berger, und Birgit Kanngiesser. Characterization of polycapillary halflenses in two directions. In *European Conference on X-Ray Spectrometry 2008*. Dubrovnik, Kroatien, 2008/06/16 - 2008/06/20 2008. Poster.

[20] T. Wolff, I. Mantouvalou, W. Malzer, J. Nissen, D. Berger, I. Zizak, D. Sokaras, A. Karydas, N. Grlj, P. Pelicon, et al. Performance of a polycapillary halflens as focussing and collecting optica comparison. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **24**(5):669–675, 2009.

[21] Timo Wolff, Oliver Hahn, und Birgit Kanngiesser. Fundamental Parameter basierte quantitative Mikro-RFA in der Kunst- und Kulturgutanalyse. In *Anakon 2009*. Berlin, 2009/03/17 - 2009/03/20 2009. Vortrag.

Symbolverzeichnis

$\bar{\mu}$	Effektiver Massenschwächungskoeffizent, Seite 39
η	Detektoreffizienz, Seite 46
Γ	Fokushalbwertsbreite, Seite 50
γ	Gain-Faktor, Seite 50
μ	Massenschwächungskoeffizient, Seite 26
μ_{Atom}	atomarer Schwächungskoeffizient, Seite 25
ω	Fluoreszenzausbeute, Seite 37
Ω_{Det}	Detektionsraumwinkel, Seite 39
ρ	Stoffdichte, Seite 25
$\sigma_{\mathrm{PP}}^{Z,i-j}$	Photopruduktionsquerschnitt der Linie $i-j$ des Elements Z, Seite 38
σ_{ink}	Wechselwirkungsquerschnitt der inkohärenten Streuung, Seite 26
σ_{koh}	Wechselwirkungsquerschnitt der kohärenten Streuung, Seite 26
τ	Wechselwirkungsquerschnitt der Photoabsorption, Seite 26
θ_{crit}	Grenzwinkel der Totalreflexion, Seite 32
Υ	Spotgröße, Seite 34
c_i	Massenteil/Konzentration des Elements i, Seite 26
E^{edge}	Absorptionskantenenergie, Seite 40
E_{max}	maximale Anregungsenergie, Seite 40
$f_{i,j}$	Übergangswahrscheinlichkeit von Schale j in Schale i, Seite 37

I_0^{Ω}	Intesität der Röhrenstrahlung am Linseneingang, Seite 117
n	Brechungsindex, Seite 31
N_{Av}	Avogadrozahl, Seite 26
Q	Massenbelegung, Seite 25
S	Sprungkantenfaktor, Seite 37
T	Transmission einer Polykapillaroptik, Seite 52
I	Intensität von Röntgenstrahlung, Seite 41

Literaturverzeichnis

[AB06] Arkadiev, V. ; Bjeoumikhov.: Mirror Optics. In: Beckhoff, B. (Hrsg.) ; Kanngiesser, K. (Hrsg.) ; Langhoff, N. (Hrsg.) ; Wedell, R. (Hrsg.) ; Wolff, H. (Hrsg.): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 2006, Kapitel 3.2, S. 89 ff.

[AK58] Andermann, George ; Kemp, J. W.: Scattered X-Rays as Internal Standards in X-Ray Emission Spectroscopy. In: *Analytical Chemistry* 30 (1958), Nr. 8, S. 1306–1309. – ISSN 0003–2700

[ARVS93] Attaelmanan, A. ; Rindby, A. ; Voglis, P. ; Shermeat, A.: X-ray beam profile measurements with CCD detectors. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 82 (1993), Nr. 3, S. 481–488

[AVR+95] Attaelmanan, A. ; Voglis, P. ; Rindby, A. ; Larsson, S. ; Engström, P.: Improved capillary optics applied to microbeam x-ray fluorescence: Resolution and sensitivity. In: *Review of Scientific Instruments* 66 (1995), S. 24

[BF00] Bartelt, Ernst ; Feistel, Hartmut-Ortwin: *Die hebräische Bibel "Erfurt 1"*. SBB - Publikationen online - Mitteilungen 1/2000. `http://staatsbibliothek-berlin.de/deutsch/publikationen/1_2000/124_bartelt/index.html`. Version: Januar 2000

[BKL+06] Beckhoff, B. (Hrsg.) ; Kanngiesser, B. (Hrsg.) ; Langhoff, N. (Hrsg.) ; Wedell, R. (Hrsg.) ; Wolff, H. (Hrsg.): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1. Springer, 2006. – ISBN 9783540286035

[BRB+01] Bronk, H. ; Röhrs, S. ; Bjeoumikhov, A. ; Langhoff, N. ; Schmalz, J. ; Wedell, R. ; Gorny, H.E. ; Herold, A. ; Waldschläger, U.: ArtTAX-a new mobile spectrometer for

energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects. In: *Fresenius'Journal of Analytical Chemistry* 371 (2001), Nr. 3, S. 307–316

[Bro06] Brooke, GJ: The Historical Documents AT THE John Rylands University Library: The Reed Dead Sea Scrolls Collection. In: *e-Preservation Science* 3 (2006)

[Bru09] Bruker AXS: *Working Principle of the XFlash Detector*, 2009. `http://www.bruker-axs.de`

[BTK00] Bernasconi, G. ; Tajani, A. ; Kregsamer, P.: *Manual for QXAS/AXIL, Version 3.5.* 2000

[CB68] Criss, J. W. ; Birks, L. S.: Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. In: *Analytical Chemistry* 40 (1968), Nr. 7, 1080-1086. `http://dx.doi.org/10.1021/ac60263a023`. – DOI 10.1021/ac60263a023

[DHW06] Dedner, B. ; Hahn, O. ; Wolff, T.: Ergebnis der Tintenanalysen. In: Dedner, B. (Hrsg.): *Georg Büchner: "Woyzeck"* Bd. 7. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 1 Januar 2006

[Ebe99] Ebel, H.: X-ray tube spectra. In: *X-Ray Spectrometry* 28 (1999), Nr. 4, S. 255–266

[ENSS03] Elam, W.T. ; Nicolosi, J.A. ; Shen, R.B. ; Scruggs, B.E.: *Scatter spectra method for x-ray fluorescent analysis with optical components.* Juni 17 2003. – US Patent App. 10/464,073

[ERS02] Elam, WT ; Ravel, BD ; Sieber, JR: A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations. In: *Radiation Physics and Chemistry* 63 (2002), Nr. 2, S. 121–128

[ESF+04] Erko, A. ; Schäfers, F. ; Firsov, A. ; Peatman, WB ; Eberhardt, W. ; Signorato, R.: The BESSY X-ray microfocus beamline project. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004), Nr. 10-11, S. 1543–1548

[Esp02] Espen, Piet van: Spectrum Evaluation. In: Grieken, Rene V. (Hrsg.) ; Markowicz, A. (Hrsg.): *Handbook of x-ray*

spectrometry revised and expanded (practical spectroscopy, v. 29). 2nd. New York : Marcel Dekker, Inc., 11 2002. – ISBN 9780824706005, Kapitel 4, S. 239 ff.

[FB48] Friedman, H. ; Birks, L. S.: A Geiger Counter Spectrometer for X-Ray Fluorescence Analysis. In: *Review of Scientific Instruments* 19 (1948), Nr. 5, 323-330. http://dx.doi.org/10.1063/1.1741258. – DOI 10.1063/1.1741258

[FP99] Finkelshtein, AL ; Pavlova, TO: Calculation of x-ray tube spectral distributions. In: *X-Ray Spectrometry* 28 (1999), Nr. 1, S. 27–32

[GB68] Gilfrich, J. V. ; Birks, L. S.: Spectral distribution of x-ray tubes for quantitative x-ray fluorescence analysis. In: *Analytical Chemistry* 40 (1968), Nr. 7, 1077-1080. http://dx.doi.org/10.1021/ac60263a025. – DOI 10.1021/ac60263a025

[GJSX97] Gormley, J. ; Jach, T. ; Steel, E. ; Xiao, Q.: Characterization of x-ray optic performance. In: *Advances in X-ray Analysis* 41 (1997), S. 239

[GLE03] Gysel, M. van ; Lemberge, P. ; Espen, P. van: Description of Compton peaks in energy-dispersive x-ray fluorescence spectra. In: *X-Ray Spectrometry* 32 (2003), Nr. 2, S. 139–147

[Gr7] Grötzsch, Daniel: *Aufbau und Inbetriebnahme eines Prototyps für ein konfokales Mikro-Röntgenfluoreszenzlaborspektrometer*, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft, Diplomarbeit, 2007

[HGD93] Henke, BL ; Gullikson, EM ; Davis, JC: X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E= 50-30000 eV, Z= 1-92. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54 (1993), Nr. 2, 181–342. http://henke.lbl.gov/optical$_c$*onstants*/

[HH03] Haschke, M. ; Haller, M.: Examination of poly-capillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers. In: *X-Ray Spectrometry* 32 (2003), Nr. 3, S. 239–247

[HMKB04] Hahn, O. ; Malzer, W. ; Kanngiesser, B. ; Beckhoff, B.: Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry. In: *X RAY SPECTROMETRY* 33 (2004), Nr. 4, S. 234–239

[HN91] Heinrich, K.F.J. (Hrsg.) ; Newbury, D. (Hrsg.): *Electron Probe Quantitation*. 1. Springer, 1991. – ISBN 9780306438240

[HRS06] Hahn, O. ; Reiche, I. ; Stege, H.: Application in Arts and Archaelogy. In: Beckhoff, B. (Hrsg.) ; Kanngiesser, K. (Hrsg.) ; Langhoff, N. (Hrsg.) ; Wedell, R. (Hrsg.) ; Wolff, H. (Hrsg.): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 2006, Kapitel 7.7, S. 687 ff.

[Hv90] He, F. ; van Espen, P.: An integrated system for quantitative EDXRF analysis based on fundamental parameters. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 299 (1990), Dezember, S. 580–583. http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(90)90848-Z. – DOI 10.1016/0168–9002(90)90848–Z

[HVB+75] Hubbell, JH ; Veigele, W.J. ; Briggs, EA ; Brown, RT ; Cromer, DT ; Howerton, RJ: Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 4 (1975), S. 471

[HWF+07] Hahn, O. ; Wolff, T. ; Feistel, H. O. ; Rabin, I. ; Beit-Arié, M.: The Erfurt Hebrew Giant Bible and the Experimental XRF Analysis of Ink and Plummet Composition. In: *Gazette du livre médiéval* (2007), Nr. 51, S. 16–29. – 0302-IV-0634

[JH02] *Kitwe-jad = Jdische Handschriften - Jdische Kultur im Spiegel der Berliner Sammlung*. Staatsbibibliothek zu Berlin, 2002. – ISBN 3–88053–094–7. – Ausstellungskatalog

[JMRS91] Jenkins, R. ; Manne, R. ; Robin, J. ; Senemaud, C.: Nomenclature system for X-Ray Spectroscopy. In: *Pure Appl. Chem* 63 (1991), S. 735–746

[Kan03] Kanngiessr, Birgit: Quantification procedures in micro X-ray fluorescence analysis. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58

(2003), Nr. 4, 609 - 614. http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0584-8547(02)00281-1. – DOI DOI: 10.1016/S0584–8547(02)00281–1. – ISSN 0584–8547. – 16th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis

[Kaw06] Kawahara, N.: Complex Excitation Effects and Light Elements. In: Beckhoff, B. (Hrsg.) ; Kanngiesser, K. (Hrsg.) ; Langhoff, N. (Hrsg.) ; Wedell, R. (Hrsg.) ; Wolff, H. (Hrsg.): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 2006, Kapitel 5.6, S. 379 ff.

[KHW+04] Kanngiesser, B. ; Hahn, O. ; Wilke, M. ; Nekat, B. ; Malzer, W. ; Erko, A.: Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink-corroded manuscripts. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004), Nr. 10-11, S. 1511–1516

[KK90] Kumakhov, M. A. ; Komarov, F. F.: Multiple reflection from surface X-ray optics. In: *Physics Reports* 191 (1990), Nr. 5, S. 289 – 350. http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0370-1573(90)90135-0. – DOI DOI: 10.1016/0370–1573(90)90135–O. – ISSN 0370–1573

[KKM02] Kanngiesser, B. ; Kemf, N. ; Malzer, W.: Spectral and lateral resolved characterisation of X-ray microbeams. In: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 198 (2002), Nr. 3-4, S. 230–237

[KM79] Kieser, R. ; Mulligan, TJ: Prediction of mass absorption coefficients from inelastically scattered X-radiation for specimens of less than "infinite thickness". In: *X-Ray Spectrom* 8 (1979), S. 164

[KMM+08] Kanngiesser, B. ; Mantouvalou, I. ; Malzer, W. ; Wolff, T. ; Hahn, O.: Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008), Nr. 6, S. 814–819

[KMR03] Kanngiesser, B. ; Malzer, W. ; Reiche, I.: A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up–First archaeometric applica-

tions. In: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 211 (2003), Nr. 2, S. 259–264

[Kra23] KRAMERS, H.A.: On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum. In: *Phil. Mag* 46 (1923), Nr. 275, S. 836

[KSW02] KREGSAMER, Peter ; STRELI, Christina ; WOBRAUSCHEK, Peter: Total Reflection X-Ray Fluorescence. In: GRIEKEN, Rene V. (Hrsg.) ; MARKOWICZ, A. (Hrsg.): *Handbook of x-ray spectrometry revised and expanded (practical spectroscopy, v. 29)*. 2nd. New York : Marcel Dekker, Inc., 11 2002. – ISBN 9780824706005, Kapitel 9, S. 559–602

[KSY+02] KAWAHARA, N. ; SHOJI, T. ; YAMADA, T. ; KATAOKA, Y. ; BECKHOFF, B. ; ULM, G. ; MANTLER, M.: Fundamental parameter method for the low energy region including cascade effect and photoelectron excitation. In: *Adv X-ray Anal* 45 (2002), S. 511–516

[Kul22] KULENKAMPFF, H.: Über das kontinuierliche Röntgenspektrum. In: *Annalen der Physik* 374 (1922), Nr. 23, S. 548–596

[Lan09] LANGE, Kathrin: *Korrosionsuntersuchungen an Kunstobjekten mit einem 3D Mikro-Röntgenfluoreszenz Laborspektrometer*, TU-Berlin, Diplomarbeit, 2009

[LF06] LONGONI, A. ; FIORINI, C.: X-Ray Detectors and Signal Processing. In: BECKHOFF, B. (Hrsg.) ; KANNGIESSER, K. (Hrsg.) ; LANGHOFF, N. (Hrsg.) ; WEDELL, R. (Hrsg.) ; WOLFF, H. (Hrsg.): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 2006, Kapitel 4.2, S. 203 ff.

[LM66] LEROUX, J. ; MAHMUD, M.: X-Ray Quantitative Analysis by an Emission-Transmission Method. In: *Analytical Chemistry* 38 (1966), Nr. 1, S. 76–82

[LS80] LOVE, G. ; SCOTT, VD: Critical appraisal of some recent correction procedures for quantitative electron-probe microanalysis. In: *J. Phys. D* 13 (1980), Nr. 6, S. 995–1004

[LS00] Lankosz, M. ; Sieber, J.: A simple microbeam profiling technique for x-ray optics. In: *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), S. 2640

[Mal08] Malzer, Wolfgang: Quantification in XRF micro-analysis. In: *European Conference on X-ray Spectrometry*, 2008. – Konferenzbeitrag

[Man06] Mantler, M.: Basic Fundamental Parameter Equations. In: Beckhoff, B. (Hrsg.) ; Kanngiesser, K. (Hrsg.) ; Langhoff, N. (Hrsg.) ; Wedell, R. (Hrsg.) ; Wolff, H. (Hrsg.): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 2006, Kapitel 5.2, S. 311 ff.

[Man09] Mantouvalou, Ioanna: *Quantitative 3D Micro X-ray Fluorescence Spetroscopy*, Technische Universität Berlin, Diss., 2009. – In Arbeit

[Mar02] Markowicz, Andrej A.: X-Ray Physics. In: Grieken, Rene V. (Hrsg.) ; Markowicz, A. (Hrsg.): *Handbook of x-ray spectrometry revised and expanded (practical spectroscopy, v. 29)*. 2nd. New York : Marcel Dekker, Inc., 2002. – ISBN 9780824706005, Kapitel 1, S. 1 ff.

[MG02] Markowicz, Andrej A. ; Grieken, René E.: Quantification in XRF Analysis of Intermediate-Thickness Samples. In: Grieken, Rene V. (Hrsg.) ; Markowicz, A. (Hrsg.): *Handbook of x-ray spectrometry revised and expanded (practical spectroscopy, v. 29)*. 2nd. New York : Marcel Dekker, Inc., 11 2002. – ISBN 9780824706005, Kapitel 6, S. 407–432

[MHK04] Malzer, W. ; Hahn, O. ; Kanngiesser, B.: A fingerprint model for inhomogeneous ink–paper layer systems measured with micro-x-ray fluorescence analysis. In: *X-Ray Spectrometry* 33 (2004), Nr. 4, S. 229–233

[MK03] Malzer, W. ; Kanngiesser, B.: Calculation of attenuation and x-ray fluorescence intensities for non-parallel x-ray beams. In: *X RAY SPECTROMETRY* 32 (2003), Nr. 2, S. 106–112

[MU76] Meier, H. ; Unger, E.: On the application of radioisotope X-ray fluorescence analysis for the solution of environmental and

industrial problems. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 32 (1976), Nr. 2, S. 413–445

[Mül06] Müller, K.: *Farbloses Glas im Wandel der Zeit materialanalytische Untersuchungen an farblosen Gläsern des 13. bis 17. Jahrhunderts mit Hilfe der Laser induced breakdown spectroscopy und der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*. Mensch-und-Buch-Verl., 2006

[Myk84] Myklebust, R. L.: An evaluation of X-Ray loss due to electron backscatter. In: *Le Journal de Physique Colloques* 45 (1984), feb, Nr. C2, S. C2–41–C2–42. http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1984210. – DOI 10.1051/jphyscol:1984210

[OUP+96] Owens, S.M. ; Ullrich, J.B. ; Ponomarev, I.Y. ; Carter, DC ; Sisk, RC ; Ho, JX ; Gibson, W.M.: Polycapillary x-ray optics for macromolecular crystallography. In: *Proceedings of SPIE* 2859 (1996), S. 200

[PEAJ05] Padilla, R. ; Espen, P. van ; Abrahantes, A. ; Janssens, K.: Semiempirical approach for standardless calibration in μ-XRF spectrometry using capillary lenses. In: *X-Ray Spectrom* 34 (2005), Nr. 1, S. 19–27

[PFS85] Pella, PA ; Feng, L. ; Small, JA: An analytical algorithm for calculation of spectral distributions of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis. In: *X-Ray Spectrom* 14 (1985), Nr. 3, S. 125

[PH08a] Procop, M. ; Hodoroaba, V.D.: Determination of the real transmission of an X-ray lens for micro-focus XRF at a SEM by coupling measurement with calculation of scatter spectra. In: *X-ray Spectrom.* (2008). – eingereicht

[PH08b] Procop, M. ; Hodoroaba, V.D.: X-ray fluorescence as an additional analytical method for a scanning electron microscope. In: *Microchimica Acta* 161 (2008), Nr. 3, S. 413–419

[PLS+07] Paris, O. ; Li, C. ; Siegel, S. ; Weseloh, G. ; Emmerling, F. ; Riesemeier, H. ; Erko, A. ; Fratzl, P.: A new experimental

station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II. In: *J. Appl. Cryst.* 40 (2007), Nr. s1, S. 466–470

[Rön98] Röntgen, WC: Ueber eine neue Art von Strahlen. In: *Annalen der Physik* 300 (1898), Nr. 1, S. 12–17

[SD04] Sun, T. ; Ding, X.: Study on the measurement of properties of polycapillary X-ray lens. In: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 226 (2004), Nr. 4, S. 651–658

[SD06] Sun, T. ; Ding, X.: Determination of the properties of a polycapillary x-ray lens. In: *X RAY SPECTROMETRY* 35 (2006), Nr. 2, S. 120

[SF66] Shiraiwa, T. ; Fujino, N.: Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 5 (1966), Nr. 10, S. 886

[She55] Sherman, J.: The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. In: *Spectrochim. Acta* 7 (1955), S. 283–306

[Sit05] Sitko, R.: Empirical coefficients models for x-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples. In: *X-Ray Spectrometry* 34 (2005), Nr. 1, S. 11–18

[Sit07] Sitko, R.: Influence of X-ray tube spectral distribution on uncertainty of calculated fluorescent radiation intensity. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 8, S. 777–786

[SR81] Smith, DGW ; Reed, SJB: The calculation of background in wavelength-dispersive electron microprobe analysis. In: *X-Ray Spec* 10 (1981), S. 198–202

[TS01] Thompson, A.C. ; Source, A.L.: *X-ray Data Booklet.* Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001 `http://xdb.lbl.gov/`

[UPG+94] Ullrich, J.B. ; Ponomarev, I.Y. ; Gubarev, M.V. ; Gao, N. ; Xiao, Q.F. ; Gibson, W.M.: Development of monolithic capillary optics for x-ray diffraction applications. In: *Proceedings of SPIE* 2278 (1994), S. 148

[VV02] Vries, Johan L. ; Vrebos, Bruno A. R.: Quantification of Infinitely Thick Specimens by XRF Analysis. In: Grieken, Rene V. (Hrsg.) ; Markowicz, A. (Hrsg.): *Handbook of x-ray spectrometry revised and expanded (practical spectroscopy, v. 29)*. 2nd. New York : Marcel Dekker, Inc., 11 2002. – ISBN 9780824706005, Kapitel 5, S. 341–406

[Wed93] Wedepohl, K.H.: *Die Herstellung mittelalterlicher und antiker Gläser*. Akademie der Wissenschaften und der Literatur, 1993

[WMM+09] Wolff, T. ; Mantouvalou, I. ; Malzer, W. ; Nissen, J. ; Berger, D. ; Zizak, I. ; Sokaras, D. ; Karydas, A. ; Grlj, N. ; Pelicon, P. u. a.: Performance of a polycapillary halflens as focussing and collecting optica comparison. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009), Nr. 5, S. 669–675

[Yan96] Yan, Y: The monolethic capillary X-ray lens, its basic physical characteristics and applications. In: *Advances in X-ray Analysis* 40 (1996), S. 542

[YD05] Yan, Y. ; Ding, X.: Calculation of the transmission efficiency of a monolithic polycapillary x-ray lens for an x-ray source of any shape. In: *X-Ray Spectrometry* 34 (2005), Nr. 3, S. 235–239

Danksagungen

Mein erster Dank gilt den beiden Betreuern dieser Arbeit Birgit Kanngießer und Oliver Hahn. Ihre kreative und, wo es nötig war, auch kritische Begleitung der Promotion hat immer wieder zu neuen Ansätzen geführt und hat geholfen, dass das große Ganze nicht aus dem Blick geriet. Beide haben dafür gesorgt, dass die Arbeit durch meine Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen gut in die aktuelle wissenschaftliche Diskussion eingebunden ist. Bei Oliver Hahn möchte ich mich besonders für viele interessante Gespräche über Gott, die Welt und Stadtplanung bedanken und - nicht zu vergessen - für die Organisation der Finanzierung meiner Doktorandenstelle. Und auch bei Birgit Kanngießer denke ich gerne an viele Gespräche, weniger über Gott dafür mehr über die Welt zurück.

Professor Rotard vom Institut für Technischen Umweltschutz der TU-Berlin danke ich dafür, dass er die Betreuung und Begutachtung der Arbeit übernommen hat.

Zahlreiche Ergebnisse resultieren aus der Zusammenarbeit mit anderen Kollegen. Hervorheben möchte ich hierbei Ioanna (Nina) Mantouvalou aus der AG Kanngießer, mit der ich viele Messungen gemeinsam durchgeführt und Ergebnisse diskutiert habe. Besonders die Erkenntnisse zur Halblinsencharakterisierung sind das Resultat einer gemeinsamen, sehr konstruktiven Forschungsarbeit.

Allen Mitgliedern der AG Kanngießer danke ich für die gute Zusammenarbeit und die kollegiale und freundschaftliche Atmosphäre, in der ich arbeiten durfte. Der exzellente Espresso Macchiato von Marcel Pagels, das herzliche Lachen von Lars Lühl, der selbst gebackene Kuchen von Yvonne Höhn, die EM-Spiel-Abende in Dubrovnik mit Christian Seim, die theologischen Diskussionen mit Roman Schütz und der Basarbesuch in der Altstadt von Jerusalem mit Kathrin Lange (sowie ihre Begeisterung für christliches Liedgut) seien nur beispielhaft genannt für die Dinge, die mir in guter Erinnerung aus der Promotionszeit bleiben werden.

Auch nach seinem Ausscheiden aus der Arbeitsgruppe Kanngießer blieb Wolfgang Malzer für mich ein Ansprechpartner für viele Fragen der Fundamentalen Parameter. Ihm und seinem Kollegen Ullrich Waldschläger beim neuen Arbeitgeber Bruker AXS danke ich für viele fruchtbare Diskussionen.

Dankbar bin auch der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, durch deren Doktorandenprogramm ich gefördert wurde. Allen Kollegen aus der Fachgruppe IV.2 gilt ebenfalls mein Dank. Namentlich hervorzuheben ist hier Dr. Oliver Jann, der zunächst als Laborleiter und schließlich als Fachgruppenleiter dafür gesorgt hat, dass ich sehr gute Bedingungen für die Arbeit an der Dissertation hatte.

Für eine außergewöhnlich engagierte Rechtschreib- und Stilkorrektur der Arbeit habe ich zwei guten Freunden zu danken: Norman Bothe hat mit dem Blick eines Literaturwissenschaftlers nicht nur Tipp- und Rechtschreibfehler ausfindig gemacht, sondern die Arbeit auch vom Laborjargon befreit, der sich teilweise in den Text geschlichen hatte. Kristian Schilling hat sich bei seiner Korrekturarbeit dankenswerter Weise auch nicht nur auf orthographische Fehler beschränkt, sondern hat äußerst hilfreiche stilistische und formale Anmerkungen gemacht, bis hin zur Identifizierung fälschlich verwendeter Ligaturen an Wortfugen.

Meine Eltern haben mir sowohl finanziell mein Studium ermöglicht, als auch in ihrer Erziehung die Grundlagen vermittelt, die mich diesen Ausbildungsweg haben gehen lassen. Dafür danke ich ihnen sehr.

Schließlich danke ich meiner Frau Friederike, die mir in dieser Zeit zur Seite stand und mich unterstütz hat. Ihre Liebe und das Lächeln unserer Tochter Luise haben mir nach jedem Arbeitstag neue Kraft gegeben. Unser Sohn Caspar hat mir die Freude gemacht, noch vor der mündlichen Prüfung gesund auf die Welt zu kommen und mich so für die Verteidigung zu stärken. Euch dreien ist diese Arbeit gewidmet.