Anwendung eines effizienten von Hamos-Spektrometers für die hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie

vorgelegt von
M.Sc. Malte Lauritz Wansleben
ORCID: 0000-0001-6443-0032

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr.rer.nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsauschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Norbert Esser
Gutachterin: Prof. Dr. Birgit Kanngießer
Gutachter: Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht
Gutachter: Dr. Burkhard Beckhoff

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. Dezember 2019

Berlin 2020

Kurzfassung

Für diese Arbeit wurde die Anwendung eines von Hamos-Spektrometers in Vollzylinder-Geometrie für die hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie untersucht. Das Spektrometer zeichnet sich durch zwei wahlweise einzeln oder in Serie einsetzbare *Highly Annealed Pyrolytic Graphite* Vollzylinder-Kristalle aus. Die Vollzylinder-Geometrie setzt einen dedizierten Auswertealgorithmus voraus, der in dieser Arbeit entwickelt wurde, um aus den detektierten kreisförmigen Bragg-Reflexen ein Messspektrum zu generieren. Dieser Algorithmus beinhaltet eine Umrechnung von detektierten Ereignissen in eine Anzahl an Photonen, eine iterative Bestimmung des optimalen Kreismittelpunkts und eine polare Integration, um entsprechenden Radiuskanälen eine Photonenzahl zuordnen zu können. Vor dem Hintergrund der referenzprobenfreien Röntgenfluoreszenzanalyse werden zudem Kalibrierkonzepte entwickelt, diskutiert und demonstriert. Für die Kalibrierung des Spektrometers sind drei Aspekte essentiell: die Energieachse, das Ansprechverhalten und die Effizienz. Aufbauend auf existierenden Arbeiten wird gezeigt, dass eine Vielzahl an Parametern wie die Positionen der einzelnen Spektrometerkomponenten (Kristall, CCD-Kamera) oder die Probenbeschaffenheit das Ansprechverhalten beeinflussen. Ein untersuchter Lösungsansatz für die aufgezeigte Herausforderung der Bestimmung des Ansprechverhaltens ist die Ausnutzung von elastischer Streuung. Unter Berücksichtigung weiterer Aspekte, die vor allem auf die Wahl der Streuprobe zurückgehen, wird schlussendlich eine dünne Goldfolie als Streuprobe und die Verwendung monochromatisierter Synchrotronstrahlung als idealer Ansatz für die Kalibrierung des Ansprechverhaltens des Spektrometers definiert. Mit der Verwendung von elastischer Streuung geht außerdem eine minutiöse Kalibrierung der Energieachse einher, sodass neben dem Ansprechverhalten die gleichzeitige Kalibrierung der Energieachse ein weiteres Argument für den in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz darstellt.

Das von Hamos-Spektrometer wird insbesondere in der chemischen Speziation und in der Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern (FP) angewendet. Die Kβ-Spektroskopie von 3d-Übergangsmetallen wird hierbei als Methode zur Untersuchung spektraler Merkmale eines Atoms in Abhängigkeit der chemischen Bindung diskutiert. Am Beispiel von Eisen-Schwefel-Verbindungen und Titan-Sauerstoff-Verbindungen wird die Anforderung an die Messtechnik sowie Vergleiche der experimentellen Ergebnisse zu *ab initio* Rechnungen diskutiert. Die Bestimmung von FPs wird am Beispiel der Gadolinium L-Emission durchgeführt und erfordert eine Kalibrierung der zuvor diskutierten Aspekte. Dabei wird auf FPs wie die Energien der Emissionslinien, deren natürlichen Breiten und relativen Übergangswahrscheinlichkeiten eingegangen, die eine hohe Auflösung der Detektion voraussetzen. Außerdem werden die Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten der L-Unterschalen bestimmt. Im Zuge dieser Untersuchungen werden außerdem Satellitenlinien der L$\beta_{2,15}$ und Lγ_1 Linien in Bezug auf *branching ratio* und Abhängigkeit der Anregungsenergie analysiert, um Rückschlüsse auf den Ursprung dieser Satelliten ziehen zu können.

Abstract

In this thesis the application of a full-cylinder crystal von Hamos spectrometer for high-resolution X-ray emission spectrometry is investigated. The spectrometer is based on up to two highly annealed pyrolytic graphite mosaic crystals. The full-cylinder geometry requires a dedicated software solution for data analysis, which was developed in this work, to derive the emission spectra from the detected circular Bragg reflexes. This software solution contains a conversion from detected events to number of detected photons, an iterative determination of the circle center coordinates and a polar integration along the circle to assign each radius channel the corresponding number of photons. In regard to reference-free X-ray fluorescence analysis calibration concepts are developed, discussed and demonstrated. The calibration of the spectrometer is based on three main aspects: the energy scale, the spectral response and the efficiency. On the basis of existing literature, it is shown that many parameters such as the position of the individual spectrometer components (HAPG crystals, CCD camera) or sample properties influence the spectrmeter response significantly. To address this challenge a presented solution is the direct measurement of the spectrometer response by elastically scattered, monochromatized synchrotron radiation. Here, the physical properties regarding X-ray scattering of the scattering sample have to be taken into account and it is shown that a thin unsupported gold foil is a good choice. Additionally, this approach allows for a simultaneous calibration of the energy scale of the spectrometer which is beneficial considering limited beam time at synchrotron radiation facilities.

The von Hamos spectrometer is used for chemical speciation and the determination of atomic fundamental parameters (FP). The Kβ spectroscopy of 3d transition metals is applied to investigate spectral features of an atom dependent on its chemical bonding. In this context, using the examples of iron-sulfur and titanium-oxide compounds the instrumental requirements of the Kβ spectroscopy and comparisons of the experimental results to ab initio calculations are discussed. The determination of FPs is demonstrated using the example of the gadolinium L emission and requires a minute calibration of the aforementioned spectrometer aspects. Here, the X-ray emission line energies, natural line widths and relative transition probabilities are determined, requiring a sufficiently high spectral resolving power of the used spectrometer. Additionally, Coster-Kronig transition porbabilites of the L subshells are determined. Over the course of the experiments two satellite lines of the L$\beta_{2,15}$ and Lγ_1 emission lines are discussed with respect to their diagram-satellite branching ratio and excitation energy dependency to draw conclusions about the origin of these satellite lines.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**

2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie 5

2.1.1 Abschwächung 6

2.1.2 Streuung 7

2.1.3 Absorption und Emission 9

2.1.4 Röntgenfluoreszenz 11

2.2 Referenzprobenfreie RFA 13

2.3 Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten 15

2.4 Spektrometerprinzipien für die RFA 17

2.4.1 Energiedispersive Spektrometer 17

2.4.2 Wellenlängendispersive Spektrometer (WDS) 19

2.5 Mosaikkristalle 20

3 Instrumentierung **25**

3.1 Synchrotronstrahlrohre 25

3.1.1 Das Dipol-Weißlicht-Strahlrohr (DWL) 27

3.1.2 Das Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr (FCM) 27

3.2 Kalibrierte Instrumentierung der PTB 28

3.3 UHV-Messkammer für Röntgenanalytik 29

3.4 Fokussierende Polykapillaroptik 32

4 Das Vollzylinder von Hamos-Spektrometer **35**

4.1 Einführung und Überblick 35

4.2 Design und Auslegung 37

4.3 Die HAPG-Kristalle . . . 40
4.4 Datenerfassung . . . 46
4.4.1 Die CCD-Kamera . . . 46
4.4.2 Zusammenhang zwischen deponierten Ereignissen und Photonenenergie . . . 47
4.4.3 Detektion von Einzelphotonenereignissen . . . 49
4.4.4 Polare Integration . . . 51
4.4.5 Mittelpunktsbestimmung . . . 51
4.5 Justage . . . 53

5 Kalibrierkonzepte **55**
5.1 Energieachse . . . 55
5.1.1 Bestimmung der Energieachse mit Fluoreszenzlinien . . . 56
5.1.2 Bestimmung der Energieachse mit elastischer Streuung . . . 58
5.1.3 Absolute Bestimmung . . . 60
5.2 Ansprechverhalten . . . 64
5.2.1 Einflüsse auf das Ansprechverhalten . . . 64
5.2.2 Bestimmung des Ansprechverhaltens mit Fluoreszenzlinien 71
5.2.3 Bestimmung des Ansprechverhaltens mit elastischer Streustrahlung . . . 80
5.2.4 Zusammenfassung . . . 82
5.3 Effizienz . . . 84
5.4 Zusammenfassung . . . 88

6 Anwendungsbereiche **91**
6.1 Chemische Speziation mit hochauflösender Kβ-Spektroskopie . . . 91
6.1.1 Kβ-Spektroskopie von FeS und FeS_2 . . . 94
6.1.2 Valence-to-core XES von Ti, TiO und TiO_2 . . . 97
6.1.3 Zusammenfassung . . . 100
6.2 Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern am Beispiel der Gd L-Emission . . . 102
6.2.1 Kalibrierung . . . 103
6.2.2 Linienenergien . . . 106
6.2.3 Linienbreiten und relative Übergangswahrscheinlichkeiten . . . 111

6.2.4 L$\beta_{2,15}$ und Lγ_1 Satelliten 114
6.2.5 Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten 118
6.2.6 Zusammenfassung 123

7 Zusammenfassung und Ausblick **125**

A Anhang **129**
A.1 Allgemeine Bestimmung der Unsicherheit durch Fehlerfortpflanzung 129
A.2 Auflösungsvermögen der Vollzylinder-Geometrie 129
A.3 Bestimmung der Verkippung von optischer Achse und Spektrometerachse 130
A.4 CK-Faktoren der Gd L-Emission 132
A.5 RIXS an Titan-Sauerstoff-Verbindungen 133

Literaturverzeichnis **140**

Publikationen **153**

Danksagung **155**

Kapitel 1

Einleitung

Ob stetige Miniaturisierung elektrischer Bauteile, Entwicklung neuartiger Energiematerialien oder Identifikation toxischer Substanzen – die technologische Zukunft ist vielseitig und komplex. Entsprechend steigen die Anforderungen an zuverlässige Messtechnik und Messinstrumentierung, um eine einwandfreie Analyse der entsprechenden Materialsysteme zu gewährleisten. Aufgrund von Kosteneffizienz und Nachhaltigkeit spielen hierbei Methoden, die eine zerstörungsfreie analytische Untersuchung erlauben, eine sehr wichtige Rolle. Eine etablierte und in den verschiedensten Gebieten zum Einsatz kommende Analytik ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [1].

Die RFA erlaubt eine zerstörungsfreie qualitative und quantitative Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe. Sie beruht auf der physikalischen Anregung von Materie durch Röntgenphotonen (oder geladenen Teilchen) und der Detektion daraus resultierender charakteristischer Fluoreszenzphotonen. Verschiedenste Messgeometrien und Detektionsverfahren können zudem genutzt werden, um unterschiedliche Schwerpunkte der Methode zu setzen. Eine oberflächensensitive Anregung unter streifendem Einfall (GIXRF) [2, 3] oder sogar unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion (TXRF) [4] ermöglicht beispielsweise den Nachweis kleinster Oberflächenkontaminationen, die Untersuchung von Nanopartikeln oder die Bestimmung tiefenabhängiger Elementverteilungen [3]. Informationen über die Chemie der Probe wie z.B. Oxidationsstufe oder Bindungslängen können dagegen durch Röntgenabsorptions- (NEXAFS, EXAFS) [5, 6] und Röntgenemissionsspektroskopie (XES) [7–9] gewonnen werden. Der durch diese beiden Methoden gewonnene Informationsgehalt ist dabei teilweise komplementär [10]. NEXAFS ermöglicht beispielsweise den Zugang zu Informationen über die unbesetzte elektronische Struktur oberhalb des Fermi-Niveaus, mit XES kann hingegen Information über die besetzten Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus gewonnen werden.

Die Qualität der Information, die durch die RFA generiert werden kann, ist abhängig von der Kenntnis der Physik, die die Wechselwirkung von Photon und Atom, sowie die anschließenden Relaxationsprozesse des angeregten Atoms beschreibt. Quantitative Kenngrößen, die diese Physik beschreiben, sind die atomaren Fundamentalparameter (FP). Fehlende Kenntnis über FP's bzw. große Unsicher-

heiten bei bekannten FP's können grundsätzlich durch Referenzproben, die durch andere chemische Methoden validiert werden, zuverlässig umgangen werden [11]. Das gilt jedoch nur, wenn eine ähnliche chemische und physikalische Zusammensetzung von zu untersuchender Probe und Referenzprobe vorherrscht. Aufgrund komplexerer Materialsysteme, die zunehmend Gegenstand aktueller Forschung und Anwendung sind, ist das allerdings oft nicht mehr gewährleistet. Kosten- und Zeiteffizienz, sowie fehlende Realisierungsmöglichkeiten sprechen gegen den Ansatz der referenzprobengestützten RFA. Der Ansatz der referenzprobenfreien RFA, d.h. der auf Kenntnis von FPs basierten RFA, gewinnt zunehmend an Bedeutung [12, 13].

Die Art der Detektion der Fluoreszenzphotonen, d.h. die Bauweise des verwendeten Spektrometers, spielt eine wichtige Rolle für die RFA. Hierbei sind geringe Nachweisgrenzen, um beispielsweise Spurenelemente oder nanoskalige Proben messen zu können, sowie Energieauflösung und Ansprechverhalten entscheidende Parameter. Insbesondere erfordert die Röntgenemissionspektroskopie (XES) eine hohe Energieauflösung im Detektionskanal. Die Auflösung ist erforderlich, um Emissionslinien hinreichend trennen und somit Informationen über FP's wie Linienenergien, Linienbreiten und relative Übergangswahrscheinlichkeiten gewinnen zu können [14, 15]. Zudem ermöglicht die hohe Auflösung die Emissionslinien in Abhängigkeit der chemischen Bindung der Atome zu untersuchen und damit wertvolle Informationen zu gewinnen [16].

Die experimentelle Umsetzung von XES wird üblicherweise mit wellenlängendispersiven Spektrometern (WDS) realisiert. Sie gewähren im Gegensatz zu energiedispersiven Detekoren die benötigte hohe Energieauflösung. Eine Ausnahme bilden hierbei hochauflösende energiedispersive Kryodetektoren wie Transition Edge Sensors (TES) [17], deren Potential für die Anwendung in der Emissionsspektroskopie Gegenstand aktueller Forschung ist. WDS wurden bereits in verschiedensten Geometrien, wie der Rowland-Geometrie (Johann-type [18] und Johansson-type [19]) oder der von Hamos-Geometrie [20–23] realisiert. Sie basieren auf einem dispersiven Element (Beugungsgitter, Bragg-Kristall) und einer positionssensitiven Detektoreinheit (z.B. CCD-Kamera). Die Liniendichte bzw. Gitterkonstante der dispersiven Elemente definiert den zugänglichen Spektralbereich. Aufgrund der geringeren Dimension der Kristallgitterkonstanten von wenigen Ångstrom werden hauptsächlich Bragg-Kristalle im Spektralbereich der harten Röntgenstrahlung[1] in WDS Systemen verbaut. Auch hier gibt es unterschiedliche Konzepte, die von gebogenen Kristallen und flexibel auswechselbaren Kristallmaterialien bis hin zu Mehrfachreflexion an seriell aufgestellten Kristallen oder Mosaikkristallen reichen.

Diese Arbeit setzt sich mit einem wellenlängendispersiven Spektrometer in der von Hamos-Geometrie auseinander. Die Besonderheit des Spektrometers liegt in den zwei wahlweise einzeln oder in Serie einsetzbaren Vollzylinder *Highly Annealed Pyrolytic Graphite* (HAPG) Mosaikkristallen [24, 25]. Das Spektrometer wurde nach Vorbild des von Anklamm et. al [26] vorgestellten WDS des BLIX TU Ber-

[1] Der Spektralbereich der harten Röntgenstrahlung bezieht sich in dieser Arbeit auf Photonenenergien oberhalb von 2.5 keV.

lin im Rahmen einer Dissertation für die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) konzipiert, weiterentwickelt und aufgebaut [27]. Die Vollzylindergeometrie in Kombination mit HAPG als dispersives Element zielt unter anderem auf eine Maximierung der Effizienz des Spektrometers ab. Das geschieht über den erhöhten Raumwinkel, den der Vollzylinder im Gegensatz zu Zylindersegmenten abdeckt, sowie durch die HAPG Kristalle, die eine außergewöhnlich hohe integrale Reflektivität besitzen [28]. Im Gegensatz zu idealen Kristallen erlaubt die Flexibilität von HAPG außerdem die Realisierung von Vollzylindern mit kleinen Krümmungsradien, wobei mögliche Einbußen in Reflektivität und Auflösung vernachlässigbar klein sind. Durch wahlweise Hinzunahme eines zweiten Kristalls für die Doppelreflexion kann das Auflösungsvermögen zudem gesteigert werden. In der Auslegung des Spektrometers wurde ferner auf eine kompakte und transportfähige Bauweise geachtet, die eine flexible Nutzung des Spektrometers an verschiedenen Synchrotronstrahlrohren und Röntgenquellen erlaubt. Die Kompaktheit spiegelt sich im kleinen Zylinderdurchmesser der HAPG-Kristalle wider, die mit einem Radius von 50 mm und einer Breite von 20 mm eine komprimierte Realisierung des gesamten Instrumentes zulassen. Zum anderen wurde auf die höchstmögliche Beweglichkeit der Optiken mit Piezomotoren geachtet, um das Spektrometer *in situ* genau und reproduzierbar justieren zu können. Das gesamte System befindet sich samt Probenmanipulator im Ultrahochvakuum, um etwaigen Absorptions- und Streueffekten an Luft, die einen spektralen Untergrund nach sich ziehen, oder Kontaminationen vorzubeugen.

Zum Einsatz kommt das von Hamos-Spektrometer im Labor der PTB am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin Adlershof [29]. Die Arbeitsgruppe Röntgenspektrometrie hat hier Zugang zu mehreren Synchrotronstrahlrohren. Ein Alleinstellungsmerkmal der PTB ist die radiometrisch kalibrierte Instrumentierung, die eine referenzprobenfreie RFA ermöglicht [13, 30]. Durch Kenntnis von Anprechverhalten, spektraler Effizienz und Raumwinkel der Röntgenspektrometer, sowie Photonenfluss der Anregungsstrahlung wird die Röntgenspektroskopie in die Röntgenspektrometrie überführt. Unter Röntgenspektrometrie wird in dieser Arbeit eine zuverlässige Quantifizierung der Messgrößen verstanden. Sie setzt eine entsprechende charakterisierte bzw. kalibrierte Instrumentierung voraus.

Vor diesem Hintergrund definiert sich das Ziel dieser Arbeit, die Prinzipien der kalibrierten Instrumentierung auf das von Hamos-Spektrometer zu übertragen. Die Vollzylindergeometrie, die Verwendung von Mosaikkristallen und die unterschiedlichen Betriebsmodi mit wahlweise zwei seriellen Kristallen in Doppelreflexion erfordern eine fundierte Charakterisierung des Spektrometers, um entsprechende Kalibrierkonzepte zu erarbeiten. Es gilt Einflüsse auf das Ansprechverhalten des Spektrometers zu untersuchen und optimale Messparameter zu definieren, die Energieachse des Spektrometers rückführbar zu bestimmen sowie die Nachweiseffizienz zu ermitteln. Anhand von relevanten Anwendungsbeispielen werden zudem die Vorzüge des von Hamos-Spektrometers demonstriert und entsprechende Kalibrierkonzepte angewendet: Zum einen wird die chemische Speziation von Titan- und Eisenverbindungen anhand der Kβ Emissionsspektroskopie in Kombination mit *ab initio* Rechnungen diskutiert. Die Analyse von chemisch bedingten Verschiebungen von Fluoreszenzenergien und Ausbildung von Satellitenlinien zählt

zu einer der wichtigsten Methoden zur Analyse lokaler elektronischer Strukturen in Materialsystemen [8]. Zum anderen ermöglicht die hohe Energieauflösung die experimentelle Bestimmung von FP's wie Linienenergien, Linienbreiten, relative Übergangswahrscheinlichkeiten und Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten, die in dieser Arbeit am Beispiel der Gadolinium L Emission durchgeführt wird.

Kapitel 2

Grundlagen

Der Gegenstand dieser Arbeit, die Weiterentwicklung und Anwendung einer physikalischen Methodik, die zur Untersuchung verschiedener Materialien und Probensystemen dient, ist Teil des Themengebiets der Röntgenphysik. Die Röntgenphysik befasst sich mit der Wechselwirkung von Materie und elektromagnetischen Wellen im Energiebereich der Röntgenstrahlung und daraus resultierenden Anwendungen.

Eine elektromagnetische Welle besteht aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern, die im Raum propagieren. Die Wellenlänge dieser elektromagnetischen Welle ist proportional zu ihrer Energie. Je kürzer die Wellenlänge λ bzw. je höher die Frequenz ν der Welle, desto höher die Energie E:

$$E = h\nu = hc/\lambda. \tag{2.1}$$

Die Proportionalitätsfaktoren sind die Geschwindigkeit der Welle c (Lichtgeschwindigkeit) und das Planck'sche Wirkungsquantum h. Der typische Wellenlängenbereich für Röntgenstrahlung liegt im Bereich von 10 nm und 0.01 nm. Das entspricht in etwa Photonenenergien von 124 eV bis 124 keV. In diesem Energiebereich befinden sich die charakteristischen Röntgenfluoreszenzlinien fast aller Elemente des Periodensystems.

2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Die Entdeckung der Röntgenstrahlung am 8. November 1895 geht auf den deutschen Physiker Wilhelm Conrad Röntgen zurück. Hierfür erhielt er 1901 den ersten Nobelpreis für Physik. Im Rahmen seiner Entdeckung führte Röntgen verschiedene Experimente durch, um zu verstehen warum Röntgenstrahlung leichtere Materialien, wie Papier, Leder oder menschliches Gewebe, gut durchleuchten kann, festere bzw. schwerere Materialien, wie Metalle oder Knochen, hingegen weniger gut.

Im Folgenden wird auf die drei wesentlichen physikalischen Prozesse eingegangen, die bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie eine Rolle spielen: die (inelastische) Compton-Streuung, die (elastische) Rayleigh-Streuung

und die Photoionisation. Alle drei Wechselwirkungen führen zu einer allgemeinen Abschwächung der Strahlung, die bereits Röntgen beschäftigte.

2.1.1 Abschwächung

Durchläuft Röntgenstrahlung ein Medium wird sie abgeschwächt. Die Abschwächung basiert auf physiklaischen Wechselwirkungsprozessen der Strahlung mit den Atomen des Mediums. Die Abschwächung wird vom Lambert-Beer'schen Gesetz (oder Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz) beschrieben und wird im Rahmen dieser Arbeit in folgender Form verwendet:

$$I(E) = I_0(E) \exp\left(-\mu(E)\rho d/\sin\psi_{\text{in}}\right), \tag{2.2}$$

wobei I_0 die in das Medium einlaufen Intensität der Strahlung mit Energie E ist, μ entspricht dem Massenschwächungskoeffizient, sowie ρ und d der Dichte und Dicke des Mediums. Der Einfallswinkel ψ_{in} berücksichtigt, dass sich die effektive Dicke bei flacheren Winkeln vergrößert. Das Lambert-Beer'sche Gesetz findet z.B. in der medizinischen Röntgendiagnostik seine Anwendung. Der bildgebende Kontrast wird hierbei durch die unterschiedlichen Abschwächungen der Röntgenstrahlung von Knochen im Vergleich zum Gewebe hervorgerufen.

Der Massenschwächungskoeffizient μ entspricht dem Wechselwirkungsquerschnitt des Mediums mit elektromagnetischer Strahlung der Energie E und besitzt die physikalische Einheit $\text{cm}^2\ \text{g}^{-1}$. Er beschreibt eine Abschwächung der eingehenden Strahlungsintensität I_0 und vereint die physikalischen Wechselwirkungsprozesse der Absorption und Streuung. Er setzt sich zusammen aus den Wechselwirkungsquerschnitten für Photoionisation τ, elastische Streuung σ_{elast}, inelastische Streuung σ_{inelast} und Paarbildung σ_P. Der letzte Wechselwirkungsquerschnitt beschreibt die Bildung eines Teilchen-Antiteilchen-Paares, z.B. Elektron-Positron-Paar, der jedoch im Bereich unter 1 MeV vernachlässigbar klein ist[1]. Das trifft insbesondere auf den Energiebereich bis 10 keV zu, der hauptsächlich in dieser Arbeit eine Rolle spielt. Im betrachteten Energiebereich wird somit der Massenschwächungskoeffizient eines Elements durch die Summe der drei Wechselwirkungsquerschnitte beschrieben:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{\text{elast}}(E) + \sigma_{\text{inelast}}(E). \tag{2.3}$$

Die drei Wechselwirkungsquerschnitte sind hierbei sowohl energie- als auch material- bzw. elementabhängig. Abbildung 2.1 zeigt die Energieabhängigkeit der Wechselwirkungsquerschnitte für Aluminium (Z = 13) und Gadolinium (Z = 64). Zum einen ist zu erkennen, dass im Bereich bis 10 keV die Wechselwirkungsquerschnitte für Streuung deutlich (4-5 Größenordnungen) kleiner als die Photoionisation sind, sodass der Massenschwächungskoeffizient μ hauptsächlich von diesem beschrieben wird. Zum anderen sind die atomaren Absorptionskanten im Verlauf des Photoionisationsquerschnitts zu erkennen. Die Absorptionskanten werden durch resonante

[1] Die Bildung eines Elektron-Positron-Paares erfordert mindestens die zweifache Ruheenergie eines Elektrons von 1.02 MeV.

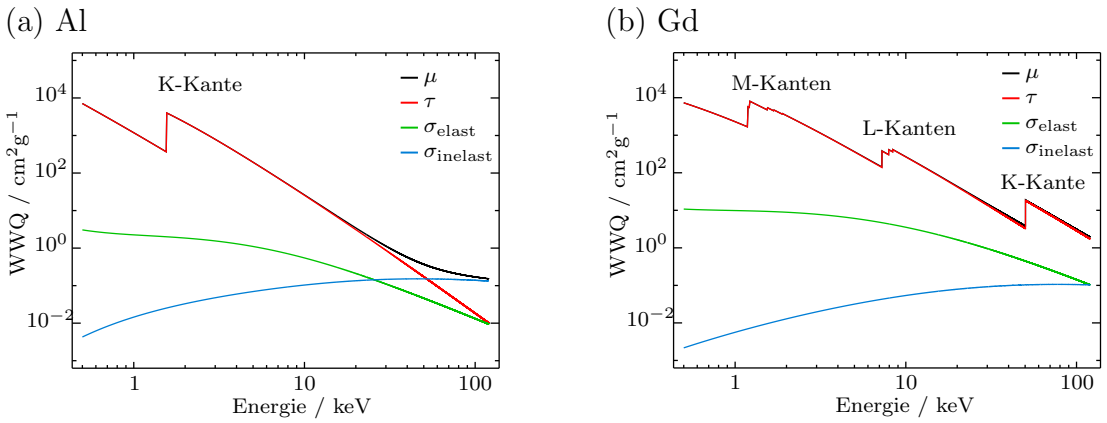


Abbildung 2.1: *Wechselwirkungsquerschnitte (WWQ) aus Gleichung (2.3) von (a) Aluminium (Z=13) und (b) Gadolinium (Z=64) entsprechend der Ebel Datenbank [31]. Je höher die Kernladungszahl Z desto mehr Absorptionskanten gibt es und desto höher ist der elastische Streukoeffizient aufgrund der höheren Anzahl an Elektronen. Des Weiteren verschiebt sich die Energie, bei der elastischer und inelastischer Streukoeffizient gleich sind, mit zunehmender Kernladung zu höheren Werten.*

Photoabsorption hervorgerufen. Die Photonenenergie entspricht in diesen Fällen der Bindungsenergie einzelner Elektronenschalen im Atomverbund. Der in Abbildung 2.1 gezeigte Energiebereich weist die K-Absorptionskante im Aluminium, sowie K-, L- und M-Absorptionskanten im Gadolinium auf. Je schwerer das chemische Element bzw. je höher die Kernladungszahl Z, umso stärker sind die kernnahen Elektronen gebunden. So liegt die K-Absorptionskante von Aluminium bei ca. 1.56 keV, von Gadolinium bei ca. 50.24 keV.

Die unterschiedliche Abschwächung bzw. Transmission der verschiedenen Elemente wird beispielsweise bei Filtern ausgenutzt, um die Anregungsstrahlung oder unerwünschte Streuanteile in einem bestimmten spektralen Bereich abzuschwächen. Im Umkehrschluss kann auch mithilfe des bekannten Absorptionsverhalten eines Elements Proben in Bezug auf ihre Dicke bzw. Massenbelegung charakterisiert werden.

2.1.2 Streuung

Der physikalische Prozess der Röntgenstreuung sorgt für eine Abschwächung der einfallenden Strahlung. Prinzipiell unterscheidet man zwei Arten der Streuung: elastische und inelastische Streuung. Im Gegensatz zur elastischen Streuung verlieren die gestreuten Photonen bei der inelastischen Streuung an Energie. Dieser Energieverlust wird durch den Compton-Effekt beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Röntgenphoton gestreut wird, ist durch den jeweiligen Wechselwirkungsquerschnitt σ_{elast} und σ_{inelast} beschrieben (siehe Abschnitt 2.1.1). Die Streuwahrscheinlichkeit besitzt im Allgemeinen eine Richtungsabhängigkeit, die durch den differentiellen Streuquerschnitt beschrieben wird. Hierfür definiert man

einen Streuwinkel θ, wobei $\theta = 0°$ der einfallenden Richtung des Röntgenphotons entspricht und $\theta = 180°$ der entgegengesetzten Richtung. Außerdem beeinflusst die Polarisation der einfallenden Strahlung den differentiellen Streuquerschnitt. Ausgehend von linear polarisierten Röntgenphotonen definiert man einen Polarisationswinkel ϕ, wobei $\phi = 0°$ der Richtung in der Polarisationsebene und $\phi = 90°$ der Richtung senkrecht zur Polarisationsebene entspricht.

Um die Streuung an Materie zu beschreiben, wird zunächst von der Streuung an einem freien Elektron ausgegangen. Im Falle der elastischen Streuung spricht man von Thomson Streuung mit dem differentiellen Thomson-Wirkungsquerschnitt,

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_T^U(\theta)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{r_e^2}{2}\left(1+\cos^2\theta\right) \tag{2.4}$$

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_T^P(\theta,\phi)}{\mathrm{d}\Omega} = r_e^2\left(1-\sin^2\theta\cos^2\phi\right), \tag{2.5}$$

die inelastische Streuung wird durch den differentiellen Klein-Nishina-Wirkungsquerschnitt beschrieben [32]:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{KN}^U(\theta,E)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{r_e^2}{2}\left(\frac{K}{K_0}\right)^2\left(\frac{K}{K_0}+\frac{K_0}{K}-\sin^2\theta\right) \tag{2.6}$$

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{KN}^P(\theta,\phi,E)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{r_e^2}{2}\left(\frac{K}{K_0}\right)^2\left(\frac{K}{K_0}+\frac{K_0}{K}-2\sin^2\theta\cos^2\phi\right). \tag{2.7}$$

Hierbei entsprechen die Variablen r_e dem klassischen Elektronenradius, $\frac{K_0}{K} = 1+\frac{E_0}{m_e c^2}(1-\cos\theta)$ dem Verhältnis von gestreuter Photonenenergie zu einfallender Photonenenergie E_0, m_e der Elektronenmasse und c der Lichtgeschwindigkeit. Das hochgestellte U bzw. P bezeichnet den jeweiligen Streuquerschnitt für unpolarisierte bzw. linear polarisierte Röntgenphotonen. Der differentielle Raumwinkel ist definiert als $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$. Basierend auf der Theorie zur Streuung an freien geladenen Teilchen, werden die Streukoeffizienten für Atome bzw. kondensierte Materie durch die Hinzunahme von materialabhängigen bzw. elementspezifischen Faktoren beschrieben. Für die elastische Streuung gilt,

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{elast}}^U(\theta,E)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}\sigma_T^U(\theta)}{\mathrm{d}\Omega}F^2(x,Z) \tag{2.8}$$

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{elast}}^P(\theta,\phi,E)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}\sigma_T^P(\theta,\phi)}{\mathrm{d}\Omega}F^2(x,Z), \tag{2.9}$$

wobei F dem atomaren Formfaktor und Z der Kernladung entspricht, sowie $x = \frac{E}{hc}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$. Die inelastische Streuung wird durch

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{inelast}}^U(\theta,E)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}\sigma_{KN}^U(\theta,E)}{\mathrm{d}\Omega}S(x,Z) \tag{2.10}$$

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{inelast}}^P(\theta,\phi,E)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}\sigma_{KN}^P(\theta,\phi,E)}{\mathrm{d}\Omega}S(x,Z) \tag{2.11}$$

beschrieben, wobei S der inelastischen Streufunktion entspricht. Die mathematische Beschreibungen entsprechen dem Überblick, der in Schoonjans et al. [33] gegeben wird.

2.1.3 Absorption und Emission

Die atomare Absorption und Emission von Röntgenstrahlung ist auf die Struktur der Atome bzw. insbesondere auf die Verteilung der dem Atom zugehörigen Elektronen zurückzuführen. Ein Atom ist ein ungeladenes Teilchen mit einer äquivalenten Anzahl an positiv geladenen Protonen im Atomkern und negativ geladenen Elektronen in der Atomhülle. Die Anordnung der Elektronen ist in bestimmte Energieniveaus/Schalen unterteilt und folgt den Gesetzen der Quantenmechanik. So waren es unter anderem die Physiker Born, Dirac, Heisenberg, Pauli und Schrödinger, denen es in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts gelang diese mathematisch konsistente Formulierung der atomaren Zustände zu entwickeln. Die grundlegende Gleichung, die quantenmechanische Systeme beschreibt, ist eine Differentialgleichung und wird als die Schrödinger Gleichung bezeichnet [34],

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r},t)\right)\psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t). \tag{2.12}$$

Hierbei ist ψ die Wellenfunktion (Zustandsgleichung) eines Teilchens mit Masse m im Potential V und Δ der Laplace-Operator. Im Falle eines Atoms gilt es die Zustandsgleichung der Elektronen in der Atomhülle mit Bezug auf das Potential des Atomkerns zu finden, die die Schrödinger-Gleichung lösen. Die Bestimmung dieser Lösungen ist insbesondere für große Atome aufgrund der Anzahl der zu beachtenden Elementarteilchen und damit einhergehender Effekte nicht trivial (relativistische Effekte, Spin-Bahn-Kopplung, Kernmagnetfeld etc.). Nichtsdestotrotz beschreiben diese Lösungen die örtliche und energetische Verteilung der Elektronen im Atomverbund und sind somit essentiell für die Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung. Ein klassisches Bild für diese Verteilung sind Elektronen, die nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten Energieniveaus bzw. Elektronenschalen um den Atomkern besetzen. Je höher ein Energieniveau liegt, umso geringer ist Bindungsenergie und umso geringer ist die notwendige Arbeit, die verrichtet werden muss, um ein Elektron dieses Energieniveaus aus dem Atomverbund zu lösen. Die energetische Anordnung der Schalen wird durch Quantenzahlen beschrieben. Die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, ...$ definiert das Haupt-Energieniveau der Schale. Die Bezeichnung der Schalen folgt dem Schema $K, L, M, N, ...$ Die Nebenquantenzahl l (Drehimpulsquantenzahl) definiert vereinfacht die Form des Atomorbitals. Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl und unterschiedlicher Nebenquantenzahl werden auch als Unterschalen bezeichnet. Dabei gilt, dass l stets kleiner als n sein muss: $l = 0, 1, 2, 3, ... < n$. Die Bezeichnung folgt dem Schema $s, p, d, f, ...$ Des weiteren kommen die magnetische Quantenzahl des Drehimpulses $m = -l, ..., +l$ und die Spinquantenzahl $s_z = \pm 1/2$ hinzu. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips [34], dass im Atomverbund zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen können, ergibt sich eine gesetzte Anordnung der besetzten Schalen. Die Anzahl der Elektronen für eine Schale mit Hauptquantenzahl n ist $2n^2$.

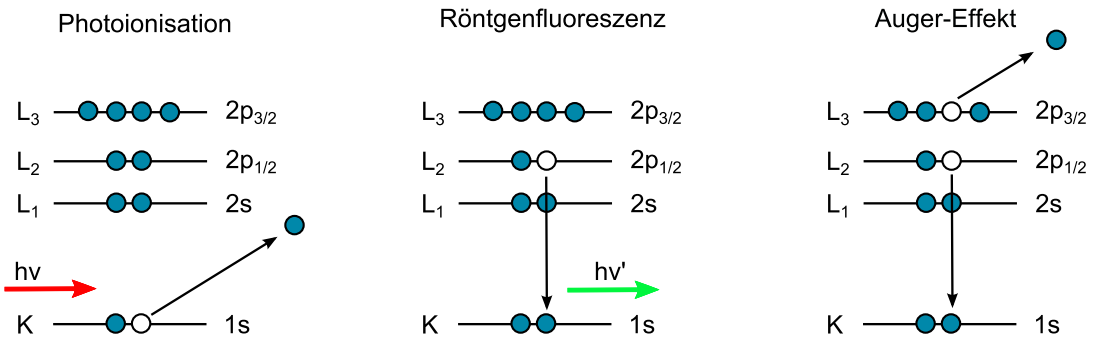


Abbildung 2.2: *Schematische Darstellung der Photoionisation der K-Schale und Emission eines Photoelektrons, dem strahlenden Übergang eines Elektrons aus der L_2-Schale in das Loch der K-Schale unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons, und dem strahlungslosen Übergang durch Emission eines Auger-Elektrons.*

Bei der Absorption sind es die Elektronen der Atomhülle, die mit der einfallenden elektromagnetischen Strahlung bzw. Röntgenstrahlung wechselwirken. Quantenmechanisch wird die Absorption durch Fermi's goldene Regel beschrieben [35]. Ist die Energie der Strahlung höher als die Bindungsenergie des Elektrons, kann sie absorbiert und das Elektron aus dem Atomverbund gelöst werden. Dieses Elektron wird Photoelektron, der Prozess Photoionisation genannt. Abbildung 2.2 gibt eine Übersicht der Photoionisation und der darauffolgenden Relaxationsprozesse. Die kinetische Energie des Photoelektrons ergibt sich aus der Energieerhaltung des absorbierten Photons und der Bindungsenergie der beteiligten Zustände. Die Wahrscheinlichkeit für die Photoionisation wird durch den in Gleichung (2.3) aufgeführten Wechselwirkungsquerschnitt τ beschrieben. Diese Wahrscheinlichkeit nimmt sprunghaft zu, wenn die Photonenenergie die Ionisationsenergie einer Schale (Absorptionskante) überschreitet. Das Messen der kinetischen Energie dieser Photoelektronen ermöglicht aussagekräftige Schlussfolgerungen über die elektronische Struktur des Atoms. Je nach Anregungsenergie spricht man im sichtbaren Wellenlängenbereich von Photoelektronenspektroskopie (PES), im ultravioletten von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und im Röntgenbereich von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Es ist dabei zu beachten, dass diese Methoden oberflächensensitiv sind, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen nur wenigen Nanometern entspricht [36].

Das emittierte Photoelektron hinterlässt eine Vakanz in der Schale, in der es ursprünglich gebunden war. Das Atom befindet sich in einem angeregten Zustand. Sind besetzte höhere Schalen vorhanden, kann die Vakanz unter Beachtung bestimmter Auswahlregeln von Elektronen dieser Schalen besetzt werden. Das Atom relaxiert in einen energetisch günstigeren Zustand. Aufgrund der Energieerhaltung kann die überschüssige Energie in Form eines Photons emittiert werden. Dieser Prozess wird Fluoreszenz genannt. Da insbesondere im Fall von kernnahen Schalen die Energie dieses Photons im Röntgenbereich liegt, spricht man von Röntgenfluoreszenz. Quantenmechanisch wird die Fluoreszenz durch die Kramers-Heisenberg Formel [37] als Streuung an einem Elektron, das in einem

Atom gebunden ist, beschrieben. Die Röntgenfluoreszenz wird somit formal wie ein inelastischer Streuprozess behandelt.

Die Relaxation des Atoms wird allerdings nicht nur durch die Emission von Photonen begleitet. Die überschüssige Energie kann auch strahlungslos auf ein gebundenes Elektron einer höheren Schale übertragen werden, sodass dieses den Atomverbund verlässt. Dieses sekundäre Elektron wird Auger-Elektron genannt. Es gibt somit zwei Kanäle der Relaxation, die Fluoreszenz und den Auger-Effekt. In beiden Fällen entsteht ein neues Loch in einer höheren Schale, sodass ein Kaskadeneffekt den Relaxationsprozess bestimmt. Die Summe der Energien der emittierten Elektronen und Fluoreszenzphotonen entspricht wiederum der Bindungsenergie des ursprünglichen Photoelektrons.

2.1.4 Röntgenfluoreszenz

Die Röntgenfluoreszenz resultiert aus der strahlenden Relaxation eines Atoms, das durch Ionisation einer kernnahen Schale angeregt wurde. Die Übergänge werden dabei von quantenmechanischen Auswahlregeln bestimmt. Man spricht von verbotenen Übergängen, wenn diese Auswahlregeln nicht eingehalten werden. Unter Betrachtung verschiedener Effekte sind diese Verbote nicht absolut sondern aufgeweicht, sodass auch eine endliche Wahrscheinlichkeit für die verbotenen Übergänge besteht. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann mit Hilfe von Störungstheorie in der Quantenmechanik berechnet werden [35]. Sie basiert auf Störung eines exakt lösbaren Systems durch einen Störoperator bzw. ein Störpotential. Im Falle der Wechselwirkung von Materie mit Licht entspricht dieses Störpotential dem Vektorpotential der einlaufenden elektromagnetischen Welle. Dieses Störpotential kann in einer Taylorreihe genähert werden. Beschränkt man sich auf den ersten Term der Reihenentwicklung spricht man von der Dipolnäherung. Innerhalb dieser Dipolnäherung gelten folgende Auswahlregeln:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1, \end{aligned} \tag{2.13}$$

wobei j dem Gesamtdrehimpuls und l dem Bahndrehimpuls entspricht. Entsprechend dieser Auswahlregeln sind beispielsweise die Übergänge K-L_3 ($K\alpha_1$) und K-L_2 ($K\alpha_2$) erlaubt, der Übergang K-L_1 jedoch nicht. Aufgrund der höheren Terme besitzt allerdings der Übergang K-L_1 eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit. Abbildung 2.3 zeigt die schematische Darstellung der Fluoreszenzübergänge der Titan K-Serie und Gadolinium L-Serie unter Berücksichtigung der Auswahlregeln der Dipolnäherung. Gestrichelte Übergänge verletzen diese Auswahlregeln, sind allerdings Gegenstand von Untersuchungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit. Die in dieser Arbeit verwendete Bezeichnung der Fluoreszenzübergänge entspricht der Siegbahn-Notation, die eine intensitätsabhängige Bezeichnung entsprechend α, β, γ, usw. vorsieht, wobei α die intensivste(n) Linie(n) bezeichnet. Eine weitere Notation der IUPAC[2] benennt die Übergänge nach den beteiligten Energieniveaus. Die $K\alpha_1$ Emissionslinie wird entsprechend mit K-L_3 bezeichnet.

[2] International Union of Pure and Applied Chemistry

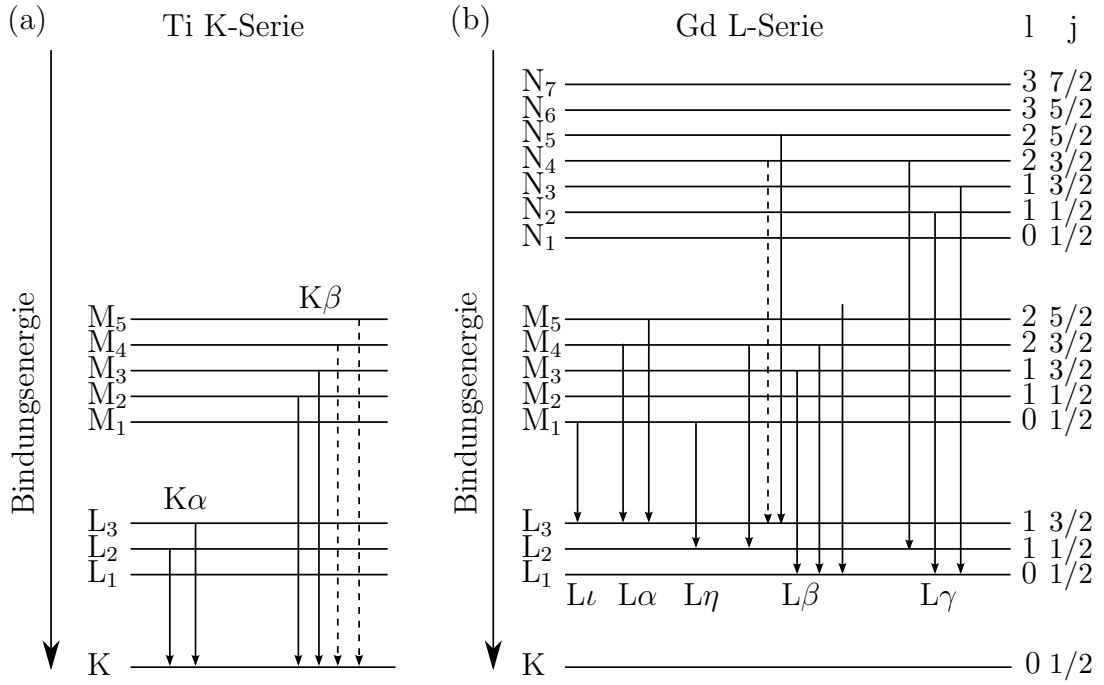


Abbildung 2.3: *Schematische Darstellung der Fluoreszenzübergänge der (a) Titan K-Serie und (b) Gadolinium L-Serie. Gestrichelte Übergänge verletzen die Auswahlregeln der Dipolnäherung. Im Laufe der Arbeit wird gezeigt, dass diese Übergänge trotzdem nicht verschwindende Wahrscheinlichkeiten besitzen, da beteiligte Orbitale teilweise zur Valenzstruktur der Atome gehören.*

Aufgrund der Einzigartigkeit der energetischen Verteilung der Elektronenschalen, die auf der Kernladungszahl Z basiert, sind die Fluoreszenzlinien (fast) eindeutig einem chemischen Element zuordenbar. Linienenergien verschiedener Elemente können sich überlagern, wenn unterschiedliche Übergänge betrachtet werden. Trotzdem ist das Emissionsspektrum eines chemischen Elements in seiner Vollständigkeit eindeutig. Abbildung 2.4 zeigt dies am Vergleich eines Gadolinium L-Emissionsspektrums mit einem Kupfer K-Spektrum. Die Spektren wurden mit einem Silizium-Drift-Detektor bei polychromatischer Anregungsenergie gemessen.

2.2 Referenzprobenfreie RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine physikalische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementgehalten. Sie basiert auf der Ionisierung von Materie und gilt als zerstörungsfrei[3]. Sie erfordert somit weder einen chemischen Aufschluss oder eine besondere Veränderung des Probenmaterials. Nichtsdestotrotz ist bei Anwendung und Auswertung dieser Methodik die physikalische Beschaffenheit der Probe (z.B. Rauigkeit der Oberfläche, Dicke, chemische Zusammensetzung) zu berücksichtigen, um Probeneffekte in Betracht ziehen zu können.

Die Elementgehalte bzw. Konzentrationen oder Massenbelegungen chemischer Elemente einer Probe werden anhand der gemessenen Zählraten der charakteristischen Strahlung bestimmt. In dieser Arbeit wird sich näher mit der photoneninduzierten RFA auseinandergesetzt, d.h. die Materialanregung bzw. Ionisation der Atome findet mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung im Röntgenbereich statt. Die Röntgenfluoreszenzstrahlung wird mit Hilfe eines Röntgenspektrometers gemessen. Das Spektrometer analysiert die Fluoreszenzphotonen in Bezug auf ihre Energie und Zählrate. Die Energie der Strahlung gibt Aufschluss über das Element und die gemessene Zählrate über die Quantität dieses Elements. Um die Zählraten in Elementgehalte zu überführen, müssen die physikalischen Prozesse und deren Wechselwirkungsquerschnitte bekannt sein, insbesondere wenn absolute Aussagen getroffen werden sollen. Kombiniert man diese Wechselwirkungsquerschnitte, das Wissen über die anregende Strahlung sowie die Messgeometrie, lässt sich auf die Elementgehalte zurückschließen. Die verwendete Gleichung geht auf Arbeiten von J. Sherman zurück und wird im Kontext dieser Arbeit als Sherman-Gleichung bezeichnet [11].

Für den Fall einer Einelementschicht besteht eine Proportionalität zwischen dem einfallenden Photonenfluss $\Phi_0(E_0)$ der Energie E_0 und der detektierten Fluoreszenzzählrate $\Phi_i^d(E_i)$ der Linienenergie E_i. Der Proportionalitätsfaktor dieser beiden Größen lässt sich in einem für die Detektion relevanten Faktor D und in einem die

[3]Prinzipiell kann bei hoher Leistung der anregenden Strahlung eine Zerstörung von Bindungen zwischen Atomen eintreten und somit zur chemischen Veränderung der probe beitragen. Die Leistung muss entsprechend dem Experiment und Probensystem so angepasst werden, dass eine zerstörungsfreie Untersuchung stattfinden kann.

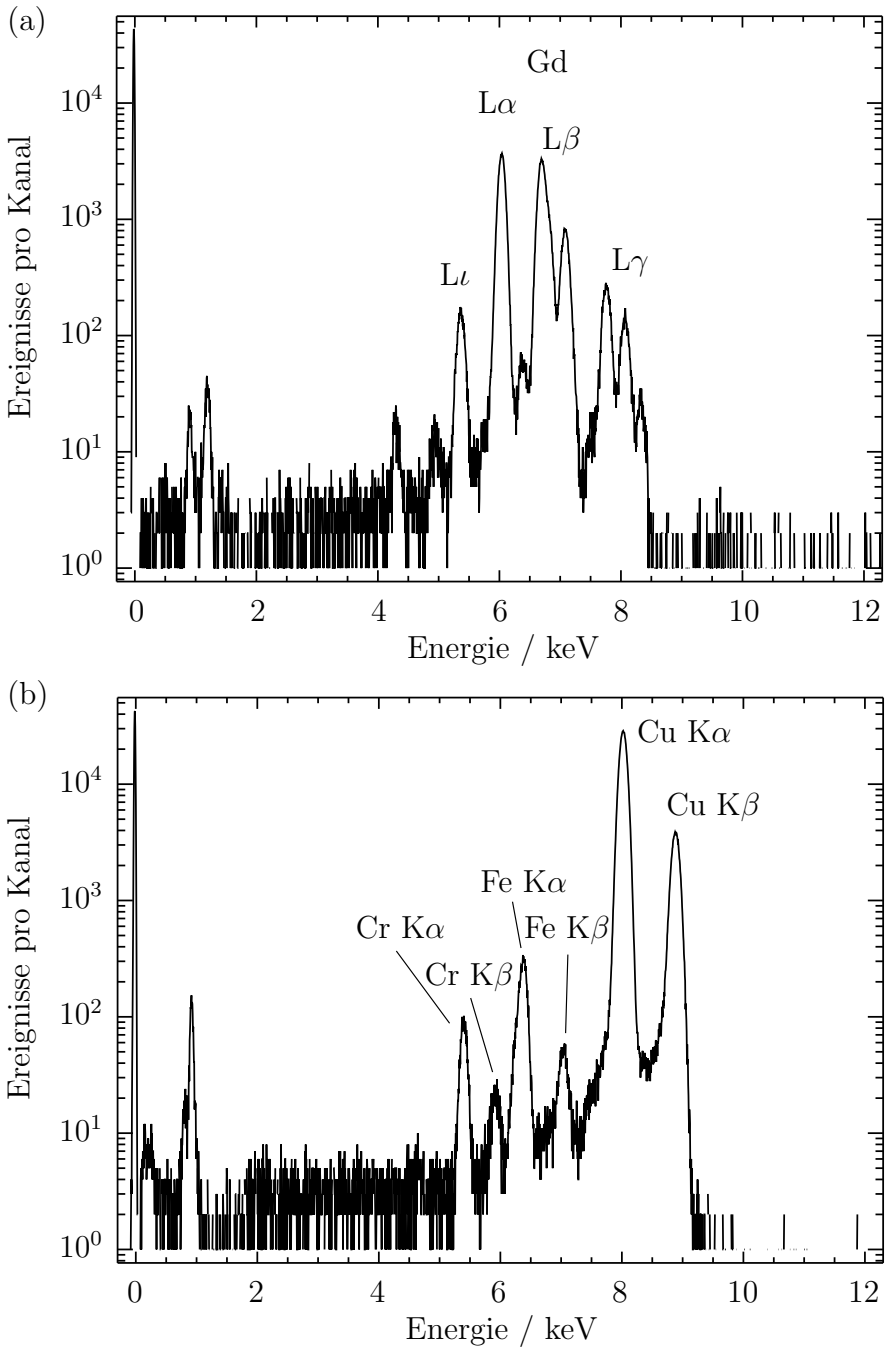


Abbildung 2.4: *SDD-Spektren der (a) Gadolinium (Gd) L-Emission und (b) Kupfer (Cu) K-Emission gemessen mit polychromatischer Anregung am DWL-Strahlrohr. Die Cu-Probe besitzt zudem Verunreinigungen von Chrom (Cr) und Eisen (Fe). Auch wenn die Linienenergien der beiden Spektren ähnlich sind, lässt sich aufgrund der Gesamtheit der Linien die Elementzusammensetzung der Probe eindeutig ableiten. Die Anzahl der L-Fluoreszenzlinien ist wesentlich höher aufgrund der drei ionisierten L-Schalen. Die K-Fluoreszenz ist aufgrund der Energie und des Intensitätsverhältnisses eindeutig durch das Kα und Kβ Linienpaar bestimmt.*

Probe beschreibenden Faktor S aufteilen:

$$\begin{aligned} \Phi_i^d(E_i) &\sim \Phi_0(E_0) \\ \Phi_i^d(E_i) &= D(E_i)\, S(E_i, E_0)\, \Phi_0(E_0). \end{aligned} \tag{2.14}$$

Der Faktor D setzt sich aus der Effizienz des Detektors ϵ und dem Raumwinkel der Detektion Ω zusammen. Der Faktor S berücksichtigt die für die Röntgenfluoreszenz relevanten atomaren Fundamentalparameter (FP) wie Fluoreszenzausbeute ω, Übergangswahrscheinlichkeit T der analysierten Linie, Photoionisationsquerschnitt τ der ionisierten Schale sowie den Massenschwächungskoeffizient μ. Außerdem sind noch die Dichte ρ und Dicke d der Probe sowie Einfallswinkel ψ_{in} und Winkel der Detektion ψ_{out} enthalten:

$$\begin{aligned} D(E_i) &= \epsilon(E_i)\frac{\Omega}{4\pi} \\ S(E_i, E_0) &= \omega\, T \tau(E_0) \\ &\quad \times \int_0^d \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)\rho\, t}{\sin(\psi_{\text{in}})} + \frac{\mu(E_i)\rho\, t}{\sin(\psi_{\text{out}})}\right)\right] \rho \frac{\mathrm{d}t}{\sin\psi_{\text{in}}}, \end{aligned} \tag{2.15}$$

wobei das Integral die Absorption der anregenden, sowie der emittierten Strahlung berücksichtigt. Im Allgemeinen spricht man auch von Selbstabsorption, da nur die Absorption in der Probe selbst berücksichtigt wird. Löst man das Integral für eine Schichtdicke d, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Phi_i^d(E_0) = \Phi_0(E_0)\epsilon(E_i)\frac{\Omega}{4\pi}\omega\, T\, \tau(E_0)\frac{1}{\sin\psi_{\text{in}}} \\ \times \frac{1}{\frac{\mu(E_0)}{\sin(\psi_{\text{in}})} + \frac{\mu(E_i)}{\sin(\psi_{\text{out}})}} \cdot \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)\rho\, d}{\sin(\psi_{\text{in}})} + \frac{\mu(E_i)\rho\, d}{\sin(\psi_{\text{out}})}\right)\right]\right). \end{aligned} \tag{2.16}$$

Diese Gleichung bildet das Grundgerüst der referenzprobenfreien RFA. So lässt sich Gleichung (2.16) nach der Flächenmasse ρd umstellen und auf Grund der Kenntnis der FPs, der Messgeometrie und der Detektoreffizienz eine quantitative Aussage über die Probe treffen. Eine Referenzierung der Messung auf eine Probe bekannter Zusammensetzung und Massenbelegung ist nicht nötig. In der referenzprobengestützten RFA ist diese Referenzierung notwendig, um beispielsweise die fehlende Kenntnis des instrumentellen Parameters D oder einzelner FPs zu umgehen. Einhergehend mit der stetig steigenden Komplexität innovativer Materialsysteme ist allerdings die Bereitstellung von Referenzproben gerade auf der Nanoskala nicht immer möglich.

2.3 Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten

Ein Coster-Kronig Übergang (CK-Übergang) beschreibt den Übergang einer Vakanz von einer Unterschale in eine höhere Unterschale. Er tritt folglich nur bei L-Schalen oder höheren Schalen (M, N, etc.) auf, die Unterschalen besitzen. Durch

den Übergang der Vakanz wird Energie frei, die an ein weniger stark gebundenes Elektron übertragen wird und anschließend den Atomverbund verlässt. Der CK-Übergang ist somit ein strahlungsloser Auger-Übergang und geht auf Untersuchungen von Coster und Kronig [38] zurück.

Der CK-Übergang hat folgende Auswirkung auf die emittierte Röntgenfluoreszenzstrahlung: Fluoreszenzlinien, die einer höheren Unterschale zugeordnet werden, wie z.B. die Lα_1 Linie der L_3- Unterschale, gewinnen an Intensität, wenn eine energetisch tiefer liegende Unterschale (L_1- oder L_2-Unterschale) ionisiert wird. Die Wahrscheinlichkeit einer Vakanz in der L_3-Unterschale wird somit nicht nur durch den partiellen Photoionisationsqerschnitt beschrieben, sondern wird um eine entsprechende CK-Übergangswahrscheinlichtkeit (CK-Faktor) erweitert. Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass die Vakanz aus einer tieferen Unterschale (L_1, L_2) mit Hilfe eines CK-Übergangs in die L_3-Unterschale wandert.

Es lassen sich somit effektive partielle Photoionisationsquerschnitte τ_{eff} definieren, die die CK-Übergänge berücksichtigen [39]. Für die L-Schale ergeben sich

$$\begin{aligned}
\tau_{\text{eff,L1}}(E_0) &= \tau_{\text{L1}}(E_0) \\
\tau_{\text{eff,L2}}(E_0) &= \tau_{\text{L2}}(E_0) + \tau_{\text{L1}}(E_0) f_{1,2} \\
\tau_{\text{eff,L3}}(E_0) &= \tau_{\text{L3}}(E_0) + \tau_{\text{L2}}(E_0) f_{2,3} + \tau_{\text{L1}}(E_0)\left(f_{1,3} + f_{1,2} f_{2,3}\right),
\end{aligned} \tag{2.17}$$

wobei τ dem partiellen Photoionisationsquerschnitt der entsprechenden Unterschale und f dem jeweiligen CK-Faktor entspricht. Die Indizes der CK-Faktoren stehen für die involvierten Unterschalen. Die effektiven partiellen Photoionisationsquerschnitte τ_{eff} entsprechen teilweise den partiellen Photoionisationsquerschnitten τ, wenn die Anregungsenergie E_0 unter der Absorptionskante der nächsthöheren Unterschale liegt. Für die L_1-Unterschale ist das immer der Fall. Es vereinfacht sich somit das in Gleichung 2.17 gegebene Gleichungssystem.

Für $E_{\text{L2}} < E_0 < E_{\text{L1}}$ gilt:

$$\begin{aligned}
\tau_{\text{eff,L1}}(E_0) &= 0 \\
\tau_{\text{eff,L2}}(E_0) &= \tau_{\text{L2}}(E_0) \\
\tau_{\text{eff,L3}}(E_0) &= \tau_{\text{L3}}(E_0) + \tau_{\text{L2}}(E_0) f_{2,3}.
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Für $E_{\text{L3}} < E_0 < E_{\text{L2}}$ gilt:

$$\begin{aligned}
\tau_{\text{eff,L1}}(E_0) &= 0 \\
\tau_{\text{eff,L2}}(E_0) &= 0 \\
\tau_{\text{eff,L3}}(E_0) &= \tau_{\text{L3}}(E_0).
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Werden folglich L Emissionslinien entsprechend der Sherman-Gleichung 2.16 zur Quantifizierung verwendet, muss das τ der Unterschale für die jeweilige Anregungsenergie durch τ_{eff} ersetzt werden. Für die Bestimmung der CK-Faktoren wird sich zu Nutze gemacht, dass die gemessene Fluoreszenzzählrate einer Emissisionslinie der Unterschale L_j direkt proportional zu $\tau_{\text{eff},Lj}$ ist. Außerdem ist die Kenntnis über die partiellen τ und die relative Energieabhängigkeit der Zählrate ausreichend, um die CK-Faktoren bestimmen zu können [40].

2.4 Spektrometerprinzipien für die RFA

Die Methode der RFA basiert auf Spektrometern, die Röntgenfluoreszenzphotonen detektieren und bezüglich ihrer Energie und Intensität analysieren. Die Entwicklung geeigneter Spektrometer hat die RFA erst zu der leistungsfähigen analytischen Methode gemacht, die sie heute ist. Die Entdeckung der Röntgenstrahlen gelang Röntgen mit Hilfe von einfachen Fotoplatten, die über keine Energiedispersivität verfügten. Die Entwicklung von gasgefüllten Ionisationskammern ermöglichte erstmals eine Zuordnung der einlaufenden Strahlungsleistung mit dem detektierten Signal, sowie eine instantane Detektion der Strahlung. Sie gehören zur Gruppe der Zählröhren. Sie kommen auch heute noch auf Grund kostengünstiger Herstellung und Skalierbarkeit insbesondere im Strahlrohrmonitoring zum Einsatz [41]. Ein großer Nachteil sind allerdings ihre relativ schlechten Nachweiseffizienzen, die auf die geringe Dichte des Gases und somit auf eine kleine effektive Wechselwirkungswahrscheinlichkeit zurückzuführen sind. Ein weiteres Detektorprinzip stellen Szintillatoren da. Sie basieren auf einem Medium, das ionisierende Strahlung aufgrund von Stoßprozessen in Licht umwandelt. Das umgewandelte Licht wird dann mit herkömmlichen Detektionsverfahren des sichtbaren oder ultravioletten Lichtes (z.B. Photomultipliern oder CCD-Kameras) detektiert. Ein Nachteil ist die schlechte Energieauflösung, die mit der Umwandlung der Röntgenphotonen in einen wesentlich niedrigeren Energiebereich begründet wird. Liegen Fluoreszenzlinien energetisch eng zusammen, ist die Unterscheidung nur begrenzt möglich. Es lag schließlich nahe direkte Nachweismöglichkeiten, ähnlich der Ionisationskammer, zu entwickeln, die auf einem dichteren Medium basieren. Der Wechselwirkungsquerschnitt des Absorbermediums mit der Strahlung wird erhöht und die Nachweiseffizienz steigt. So wurden Halbleiterdetektoren basierend auf Germanium und Silizium entwickelt. Ein etablierter Halbleiterdetektoren ist der sogenannte Silizium-Drift-Detektor (SDD).

Man unterscheidet prinzipiell zwei Arten von Röntgenspektrometern: energie- und wellenlängendispersive Spektrometer. Obgleich sich die Energie eines Photons in seine Wellenlänge umrechnen lässt, gibt die Bezeichnung einen Hinweis auf ihre Funktionsweise. Das wellenlängendispersive Spektrometer nutzt dabei die Diffraktion aus. Die Funktionsweise des energiedispersiven Spektrometers beruht hingegen rein auf der Energieerhaltung der Wechselwirkungsprozesse von Detektormaterial und Photon.

2.4.1 Energiedispersive Spektrometer

Energiedispersive Spektrometer messen die Energie jedes eintreffenden Röntgenphotons und zählen die entsprechenden Ereignisse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben einem wellenlängendispersiven von Hamos-Spektrometer auch ein SDD verwendet, sodass im Folgenden hauptsächlich auf diesen etablierten und kommerziell vertriebenen Detektortyp eingegangen wird. Nichtsdestotrotz sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Entwicklung von energiedispersiven Spektrometern aktueller Gegenstand der Forschung ist. Ein vielversprechender Typ ist

beispielsweise der Transition Edge Sensor (TES) [17]. Der TES ist ein thermischer Sensor, der die absorbierte Energie durch die Erhöhung des elektrischen Widerstandes in einem supraleitenden Film misst. Dieses Messprinzip ermöglicht ein mit wellenlängendispersiven Techniken vergleichbares hohes Auflösungsvermögen, jedoch teilweise kombiniert mit der Kompaktheit, dem Raumwinkel der Detektion und der Breitbandigkeit von herkömmlichen energiedispersiven Spektrometern. Die Realisierung der Messprinzips der TES ist jedoch nur mit Kryotechnik (Tieftemperaturtechnik) möglich. Typische Detektortemperaturen liegen im Bereich von 100 mK [42]. Das gesamte Spektrometer besteht in der Regel aus mehreren TES, um den Raumwinkel der Detektion zu vergrößern. Es liegt jedoch nahe, dass die Vielzahl an individuellen TES und die mit dem Betrieb verbundene Kryotechnik die Handhabung erschwert. Des Weiteren sind Langzeitstabilität in Bezug auf Energieachse und Ansprechverhalten nach wie vor eine Herausforderung. Kann man sich Einbußen in der Energieauflösung des Detektors erlauben, so ist z.B. der deutlich stabilere SDD eine sehr gute Wahl.

Ein SDD besteht aus einem Siliziumkristall und aufgebrachten Ringelektroden, die ein elektrisches Driftfeld generieren. Trifft ein Röntgenphoton auf den Siliziumkristall erzeugt er freie Ladungsträger, die vom Driftfeld eingefangen und zu einer Sammelelektrode geleitet werden ("driften"). Die Anzahl der Ladungsträger ist proportional zur Energie des absorbierten Photons und erlaubt so eine energiedispersive Einordnung der detektierten Ereignisse in Detektorkanäle.

In Halbleiterdetektoren beträgt die durchschnittliche Energie, um ein Elektron-Loch-Paar zu erzeugen, wenige Elektronenvolt und ist ein Vielfaches kleiner als im Falle von gasbasierten Ionisationskammern (im Bereich von 30 eV) [1]. Die Anzahl an Ladungsträgern, die pro absorbiertem Röntgenphoton produziert wird, ist somit ein Vielfaches höher. Das hat zum einen zur Folge, dass in Halbleiterdetektoren keine Photomultiplier zum Einsatz kommen müssen, um das primäre Signal zu verstärken. Zum anderen ist die statistische Verbreiterung der gemessenen Ereignisse im Spektrum kleiner, sodass eine höhere Energieauflösung erreicht wird. Die übliche Energieauflösung eines SDD's liegt im Bereich von 125 eV (bei der Mn Kα Linie). Kombiniert mit einer hohen Detektionseffizienz, die insbesondere im Bereich oberhalb der Silizium K-Absorptionskante (1839 eV) über 90 % beträgt, ist der SDD ein idealer Detektor für die anwendungsorientierte RFA.

Liegt der Fokus des Anwenders beispielsweise im Bereich der quantitativen Elementzusammensetzung, sodass eine Beschränkung auf energetisch gut getrennte K- oder L-Linien mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit ausreicht, ist der Einsatzbereich eines solchen Detektors vielseitig. So können neben der lateralen Elementverteilung auch tiefenabhängige Elementgradienten, verborgene Elementschichten oder Nanopartikel untersucht werden [43]. Außerdem finden SDDs auch Anwendung in der Absorptionsspektroskopie, insbesondere in der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS, near-edge X-ray absorption fine structure), bei der die gemessenen Intensitäten der Fluoreszenzlinien der betrachteten Schale proportional zum photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitt in der Probe sind. Dieser Fall findet insbesondere Anwendung, wenn Probensysteme eine ausreichende Transmission der anregenden Strahlung nicht zulassen oder in TXRF-Geometrie gemessen wird [4].

2.4.2 Wellenlängendispersive Spektrometer (WDS)

Wellenlängendispersive Spektrometer (WDS) nutzen die Bragg-Diffraktion aus, um eine Auftrennung von Photonen unterschiedlicher Energie zu erzielen. Abhängig vom Energiebereich werden Gitter, synthetische Multischichtsysteme oder Kristalle als dispersive Elemente genutzt [1]. Die zu Grunde liegende Bedingung für die Diffraktion an Kristallen ist die Bragg-Gleichung,

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \tag{2.20}$$

wobei n die Ordnung, λ die Wellenlänge der Strahlung, d die Gitterkonstante des Kristalls und θ den Ein- und Ausfallswinkel beschreibt. Für die Nutzung von dispersiven Gittern ist die Gittergleichung relevant,

$$n\lambda = \frac{1}{N}(\sin\alpha + \sin\beta), \tag{2.21}$$

wobei N der Dichte der Gitterlinien entspricht und die Winkel α und β Ein- bzw. Ausfallwinkel der Strahlung in Bezug auf die Normale der Gitteroberfläche sind. Man bemerke, dass im Gegensatz zur Bragg-Gleichung Ein- und Ausfallwinkel unterschiedlich sein können.

Die auf Grund der Diffraktion energetisch aufgetrennte Strahlung kann anschließend mit Hilfe eines positionssensitiven Detektors, z.B. einem Szintillationszähler, einem Proportionalzählrohr oder einer CCD-Kamera, gemessen werden. Die oben genannten Gleichungen erlauben einen Zusammenhang zwischen dem Ort der Detektion und der Energie der Strahlung herzustellen. Diese Arbeit setzt sich mit einem kristallbasierten Spektrometer auseinander, sodass die Bragg-Gleichung zu verwenden ist. Ein- und Ausfallwinkel sind immer gleich. Es wird außerdem deutlich, dass die Wellenlänge λ kleiner sein muss als die doppelte Gitterkonstante d. Im Umkehrschluss definiert die Gitterkonstante des verwendeten Kristalls die minimale Energie, die mit dem wellenlängendispersiven Spektrometer analysiert werden kann. Neben der Wahl des Kristallmaterials spielt die Geometrie des Kristalls eine wichtige Rolle für die Funktionsweise des Spektrometers. Zu den meist verwendeten Optiken gehören die bei den sehr ähnlichen, auf dem Rowland-Kreis basierenden, Johansson- [19] und Johann-Geometrien [18] sowie die von Hamos-Geometrie [23]. Abbildung 2.5 vergleicht die Johann-Geometrie mit der von Hamos-Geomtrie.

Die Funktionsweise der WDS in Bezug auf energiedispersive Spektrometer (SDD) ist aufgrund der zugrundeliegenden Physik eine ganz andere und geht mit gewissen Vor- und Nachteilen einher. Üblicherweise verfügen WDS über eine höhere spektrale Auflösung[4], ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und einen größeren Dynamikumfang, der es ermöglicht sehr geringe und sehr hohe Zählraten bei gleichen Einstellungen zu messen. Nachteile liegen aufgrund des geringeren erfassten Raumwinkel der Detektion und Reflektivität des Bragg-Kristalls in der Effizienz, in der simultan nutzbaren Energiebandbreite sowie im materiellen und

[4]Eine Ausnahme bilden hierbei hochauflösende energiedispersive Kryodetektoren wie Transition Edge Sensors (TES) [17], deren Potential für die Anwendung in der Emissionsspektroskopie Gegenstand aktueller Forschung ist.

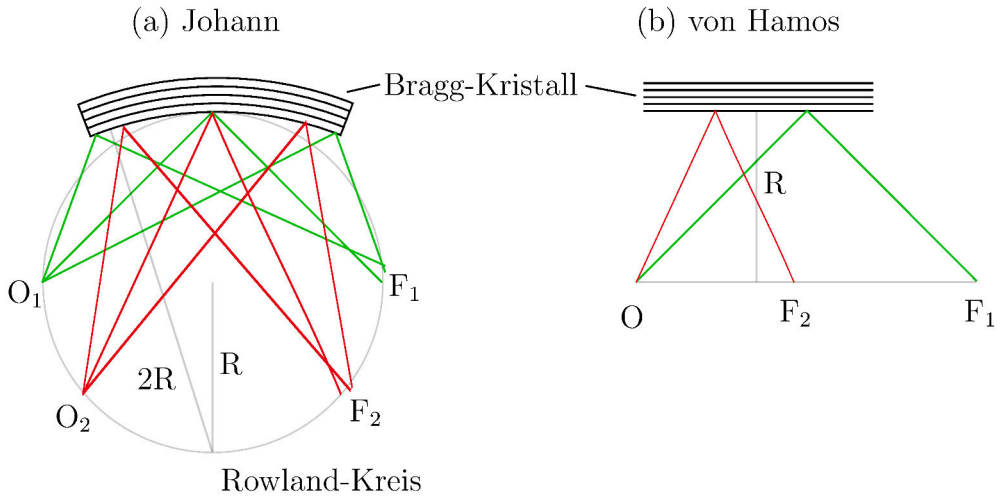


Abbildung 2.5: *Vergleich der Johann- und von Hamos-Geometrie für zwei verschiedene Energien ($E_{rot} < E_{grün}$). In der Johann-Geometrie entspricht der Krümmungsradius des Kristalls dem zweifachen Radius des Rowland-Kreises.*

messtechnischen Aufwand. Trotzdem bieten WDS eine Vielfalt an Anwendungen, insbesondere aufgrund ihres hohen spektralen Auflösungsvermögens. Diese ermöglicht beispielsweise detaillierten Zugang zur elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Materie.

2.5 Mosaikkristalle

Die Eigenschaft von Mosaikkristallen in Bezug auf die Röntgendiffraktion spielt in dieser Arbeit eine wesentliche Rolle, da die Bragg-Kristalle des thematisierten von Hamos-Spektrometers aus *Highly Annealed Pyrolytic Graphite* (HAPG), einem Mosaikkristall, bestehen.

Die Entwicklung des Konzepts von Mosaikkristallen hat ihren Ursprung in den Abweichungen von experimentellen Beobachtungen und theoretischen Erwartungen von Röntgendiffraktion an Festkörperkristallen. Diese Abweichungen konnten schlussendlich nur durch Berücksichtigung einer bestimmten Unvollkommenheit in der Kristallstruktur - einer Mosaikstruktur - erklärt werden. Das Prinzip der Unterteilung des Kristalls in kleinere Blöcke wurde 1922 als erstes von C. G. Darwin [44] vorgestellt und 1926 von Bragg et al. [45] mit dem Begriff des Mosaikkristalls definiert. Ein Mosaikkristall beschreibt eine Struktur von kleinen Mosaikblöcken, die leicht gegeneinander verkippt sind, wobei die Mosaikblöcke selbst als ideale Kristalle betrachtet werden. Abbildung 2.6 (a) zeigt den schematischen Aufbau eines Mosaikkristalls. Prinzipiell sind alle Kristalle Mosaikkristalle, die sich nur in der Größe der Mosaikblöcke unterscheiden.

Um die Diffraktion an Mosaikkristallen zu beschreiben, wird eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion definiert, die die Winkelverteilung der Mosaikblöcke um die Oberflächennormale des Mosaikkristalls beschreibt. Diese Verteilung wird auch

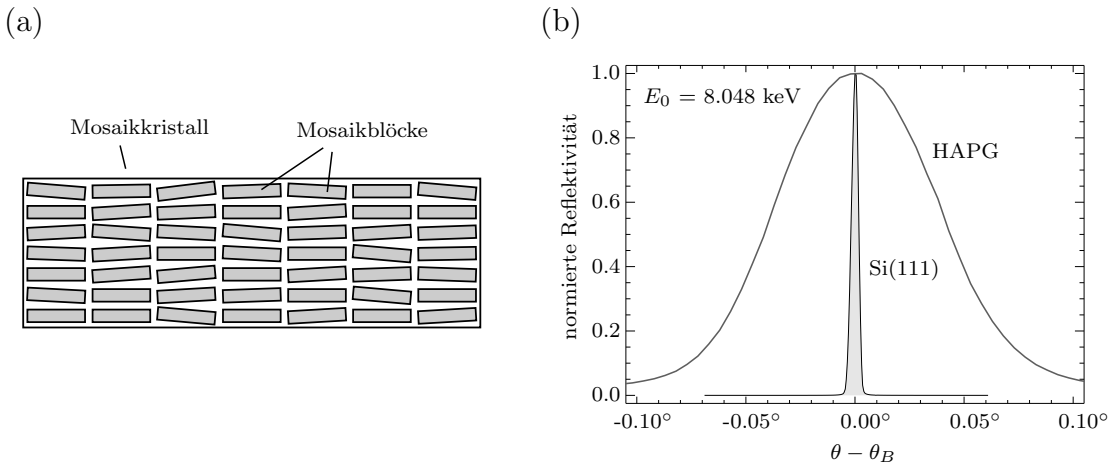


Abbildung 2.6: *(a) Schematischer Aufbau eines Mosaikkristalls und (b) Vergleich der Rocking Curve von einem Mosaikristall (HAPG) und einem idealen Kristall (Si(111)) bei einer Anregungsenergie von 8.048 keV. Auf der Abszisse ist die Winkelabweichung vom Bragg-Winkel θ_B der jeweiligen Materialien aufgetragen.*

Mosaizität genannt und wirkt sich auf die Reflektivität[5] des Kristalls aus. Die Breite der Verteilung wird als *Mosaic Spread* bezeichnet. Je größer diese Breite ist, desto größer kann die Winkelabweichung der einfallenden Strahlung von der Bragg-Bedingung in Bezug auf die Oberflächennormale des Mosaikkristalls sein, um trotz dieser Abweichung eine endliche Reflektivität zu messen. Ein Maß für die gesamte Reflektivität R integriert über alle Einfallswinkel ist die integrale Reflektivität P:

$$P = \int R(\theta)\,\mathrm{d}\theta = \frac{\int I(\theta)\,\mathrm{d}\theta}{I_0}, \tag{2.22}$$

wobei I_0 der Intensität der einfallenden Strahlung und I der Intensität der reflektierten Strahlung entspricht.

Abbildung 2.6 (b) zeigt die normierte Reflektivität als Funktion des Einfallwinkels eines Mosaikkristalls (HAPG) im Vergleich mit einem idealen Siliziumkristall (Si(111)). Die dargestellten Messergebnisse $I(\theta)$ werden auch als *Rocking Curve* des jeweiligen Kristallmaterials bezeichnet. Aufgrund der Mosaizität erfährt der Mosaikkristall ein wesentlich breiteres Diffraktionsprofil. Die Fläche unter der Kurve entspricht nach Gleichung 2.22 der integralen Reflektivität. Auch wenn üblicherweise die erreichte Reflektivität von Mosaikkristallen im Maximum geringer ist als von idealen Kristallen, kann durch den großen *Mosaic Spread* die integrale Reflektivität wesentlich größer sein [46].

Für die Berechnung der Reflektivität von Mosaikkristallen gibt es verschiedene Ansätze und Näherungen [44, 47–49], die auf Ratengleichungen der einfallenden und reflektierten Intensitäten beruhen. Wird der Mosaikkristall als Bragg-Kristall verwendet, ist vor allem die örtliche Verteilung der reflektierten Intensität von

[5] Die hier gemeinte Reflektivität bezieht sich auf die reflektierte Intensität, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

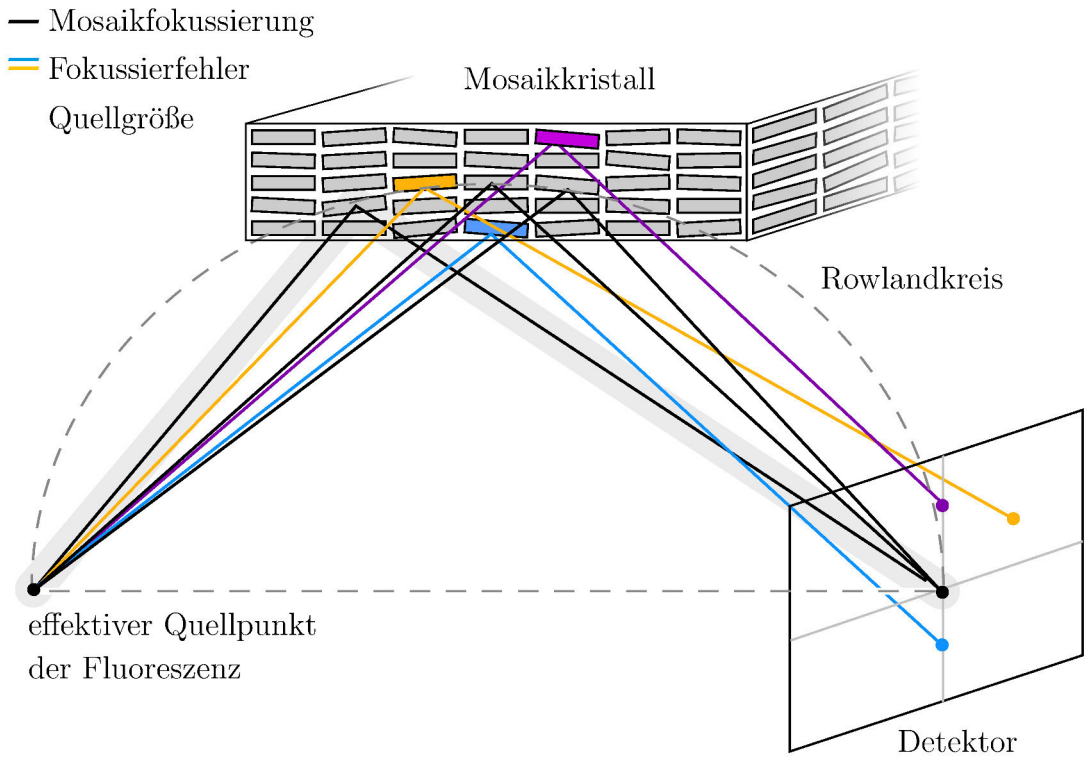


Abbildung 2.7: *Prinzip der Mosaikfokussierung und Fokussierfehler von Mosaikkristallen, die in von Hamos-Geometrie auftreten können. Die Mosaikfokussierung basiert auf Mosaikblöcken die auf dem Rowlandkreis liegen und gleichzeitig die Bragg-Bedingung erfüllen. Die Fokussierfehler haben ihren Ursprung in der fehlenden meridionalen Biegung des Kristalls (blau), der Eindringtiefe in den Kristall (violett), der sagittalen Verkippung der Mosaikblöcke und der Quellgröße der Fluoreszenz (grau).*

Interesse, da sie entsprechende Abbildungs- und Fokussierungsfehler und die damit einhergehende erreichbare Energieauflösung beschreibt. In den Arbeiten von Ice und Sparks [50], Legall et al. [51] und Anklamm [52] wird sich beispielsweise detailliert mit den Fokussierfehlern von Mosaikkristallen auseinandergesetzt, wenn diese in einem von Hamos-Spektrometer verbaut sind. Abbildung 2.7 zeigt entsprechende Fokussierfehler eines Mosaikkristalls, der als Bragg-Kristall in von Hamos-Geometrie verwendet wird. Diese haben ihren Ursprung beispielsweise in der fehlenden meridionalen Biegung des Kristalls (blau), der Eindringtiefe der Strahlung in den Kristall (violett) und der sagittalen Verkippung der Mosaikblöcke. Außerdem wirkt sich die Quellgröße am Ort der Strahlung auf die Fokusgröße aus (grau). Liegen die Kristallblöcke auf dem Rowlandkreis und erfüllen die Bragg-Bedingung (schwarz), tritt außerdem eine Fokussierung ein, die Mosaikfokussierung (*Mosaic Focusing* bzw. *Parafocusing*) genannt wird [53–55].

Kapitel 3

Instrumentierung

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) betreibt mehrere Strahlrohre an den Elektronenspeicherringen BESSY II und Metrology Light Source (MLS) für die Radiometrie mit Synchrotronstrahlung. Unter dem Begriff der Radiometrie ist die Metrologie elektromagnetischer Strahlung in Verbindung mit verschiedenen Strahlungsmesstechniken zu verstehen. Für die modernen Naturwissenschaften ist die elektromagnetische Strahlung ein wichtiges Werkzeug. Viele Untersuchungsmethoden erfordern Messungen von Frequenzen, Wellenlängen oder Photonenenergien mit hoher Genauigkeit und Präzision. In der Vergangenheit basierte die Radiometrie mit primären Strahlernormalen auf dem Planckschen Strahlungsgesetz und Hochtemperatur-Hohlraumstrahlern, die das Einsatzgebiet auf den Spektralbereich des Infrarot (IR), des Sichtbaren (vis) und des nahen Ultravioletten (UV) beschränkten. Mit Hilfe von Elektronenspeicherringen wie BESSY II oder der MLS werden schließlich radiometrische Einheiten über einen großen Spektralbereich einheitlich mit Synchrotronstrahlung realisiert. Im PTB Labor bei Bessy II liegt der Fokus auf den Spektralbereichen der extrem ultravioletten Strahlung (EUV) und der Röntgenstrahlung. Die betriebenen Strahlrohre ermöglichen den Zugang zu Photonenenergien von 20 eV bis 1900 eV (Plant-Gitter-Monochromator, PGM) [56], 1.75 keV bis 10 keV (Vierkristall-Monochromator, FCM) [57] bzw. polychromatische (undispergierte) Synchrotronstrahlung (Dipol-Weißlicht-Strahlrohr, DWL) [58]. Die Strahlrohre werden für die Anwendung und Weiterentwicklung verschiedenster Messtechniken basierend auf Röntgenstrahlung, wie zum Beispiel Fluoreszenzspektrometrie [59], Reflektometrie und Scatterometrie [60], sowie für radiometrische Kalibrierung eingesetzt [29].

3.1 Synchrotronstrahlrohre

Im Allgemeinen beschreibt Synchrotronstrahlung die elektromagnetische Strahlung, die in Folge eines radial beschleunigten geladenen Teilchens entsteht. Dieser Prozess findet auch in der Natur beispielsweise bei astronomischen Objekten statt. Synchrotronstrahlung hat eine in der Regel linear ausgeprägte Polarisation und kann das gesamte elektromagnetische Spektrum abdecken, sodass sich prinzipi-

ell jede beliebige Wellenlänge bis in den harten Röntgenbereich erzeugen lässt. Elektronenspeicherringe wie BESSY II[1] in Berlin Adlershof sind Großforschungseinrichtungen und damit kostenintensiv, bieten allerdings die Möglichkeit einzigartige Experimente zu realisieren. Das zugrundeliegende Prinzip eines Speicherringes besteht darin geladene Teilchen (meistens Elektronen) auf hohe relativistische Geschwindigkeiten zu bringen und mit Hilfe von Magneten in einer Vakuumröhre auf einer Kreisbahn zu speichern.

Der Elektronenspeicherring BESSY II hat einen Umfang von knapp 240 m. In ihm durchlaufen Elektronen eine Kreisbahn mit einer kinetischen Energie von 1.7 GeV. Der typische Ringstrom beträgt je nach Betriebsmodus zwischen 20 mA und 300 mA. Die Elektronen werden in einem Beschleunigersystem (Mikrotron) aus Hochfrequenzfeldern auf eine kinetische Energie von 50 MeV vorbeschleunigt. Die vorbeschleunigten Elektronen werden anschließend in einem Synchrotron auf die maximale Energie gebracht, um anschließend über einen Transferkanal in den Speicherring injiziert zu werden. Der Elektronenspeicherring ist kein perfekter Kreis sondern ein Polygon, an dessen Ecken Dipol-Ablenkmagneten positioniert sind. Diese lenken die Elektronen aufgrund der Lorentzkraft ab und halten die Elektronen so auf einer geschlossenen Bahn. Das Ablenken entspricht einer radialen Beschleunigung der Elektronen, die für eine tangentiale Abstrahlung von Synchrotronstrahlung in der Speicherringebene sorgt. Diese Emission resultiert aufgrund der Energieerhaltung in einem Verlust von kinetischer Energie der Elektronen, der mit Hilfe von vier Hochfrequenz-Resonatoren im Speicherring ausgeglichen wird. Das abgestrahlte Spektrum ist kontinuierlich und reicht vom THz-Bereich bis in den harten Röntgenbereich. Die charakteristische Energie des Speicherringes beträgt 2.5 keV, bei der jeweils die Hälfte der spektralen Strahlungsleistung unterhalb bzw. oberhalb liegt.

In den Speicherringen der dritten Generation sind zudem sogenannte *Insertion Devices* (ID) auf den Strecken zwischen den Dipol-Magneten installiert. Es gibt verschiedene Arten von IDs (*Undulator*, *Wiggler*, *Wavelength-Shifter*) deren Abstrahlcharakteristik sich unterscheidet. Aufgrund eines relativistischen Effekts wird die Synchrotronstrahlung tangential bezüglich des Speicherringes abgestrahlt. Die Strahlführung erfolgt entlang sogenannter Strahlrohre, die mit Optiken, Blenden und Monochromatoren ausgestattet sind, um die Synchrotronstrahlung für das gewünschte Experiment zu optimieren.

Haupteigenschaften von Synchrotronstrahlung, die sie von konventionellen Röntgenquellen (z.B. Röntgenröhren) abhebt, sind:

- eine hohe Brillianz, d.h. eine hohe Anzahl an Photonen pro Sekunde, pro Fläche des Quellpunkts, pro Raumwinkel der Emission und pro 0.1% der Energiebandbreite,

- ein breiter Spektralbereich, welcher von Mikrowellen bis zur harten Röntgenstrahlung reicht,

[1] Speicherring der dritten Generation der Berlin Electron Storage Ring Society für Synchrotronstrahlung

- eine bestimmte Polarisation (linear und zirkular),
- eine hohe Stabilität, d.h. keine Schwankungen der Strahlungsleistung,
- die mathematische Berechenbarkeit der Ablenkmagnetstrahlung bei bekannten experimentellen Bedingungen, sodass Synchrotronstrahlung als primäres Strahlernormal genutzt werden kann.

Insbesondere macht die letzte Eigenschaft die Synchrotronstrahlung für radiometrische Quellen- und Detektorkalibrierung attraktiv [61–63]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an mehreren Strahlrohren Experimente durchgeführt: am Dipol-Weißlicht-Strahlrohr (DWL: Dipole White Light) und Vier-Kristall-Monochromator-Strahlrohr (FCM: Four-Crystal-Monochromator).

3.1.1 Das Dipol-Weißlicht-Strahlrohr (DWL)

Das Dipol-Weißlicht-Strahlrohr (DWL) ist ein Strahlrohr ohne Monochromator oder Ablenkspiegel. Das Strahlrohr liefert somit polychromatische Synchrotronstrahlung, die dem Spektrum des Dipols (1.3 Tesla) im Speicherring entspricht [58]. Es befindet sich eine kalibrierte Blende im Strahlengang, die einen definierten Abstand zum Quellpunkt hat, um den Raumwinkel der emittierten Synchrotronstrahlung entlang des Strahlrohes zu definieren. Außerdem können gekühlte Kreuzblenden in den Strahlengang gefahren werden, um den Strahl weiter zu konditionieren. Kurz vor der Experimentierstation ist eine Lineardurchführung installiert, die es erlaubt Dioden zur Photonenflussbestimmung oder Filter zur Abschwächung der Strahlleistung in den Strahlengang zu fahren. Die Photonenflussdichte kann nach der Lippmann-Schwinger-Gleichung berechnet werden, sodass die PTB das DWL als primäres Strahlernormal nutzen kann [58]. Anwendung findet das Strahlernormal beispielsweise in der Kalibrierung von energiedispersiven Röntgendetektoren [63].

3.1.2 Das Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr (FCM)

Das Herzstück des Strahlrohres ist ein Vier-Kristall-Monochromator (FCM: Four Crystal Monochromator), der mit vier InSb(111)- und vier Si(111)-Kristallen ausgestattet ist. Je nach gewünschtem Energiebereich kann zwischen den beiden Kristallmaterialien gewechselt werden, um maximalen Photonenfluss zu erreichen. Es sind je zwei Kristalle auf einem drehbaren Rad installiert, wobei sich jeweils ein Kristall im Rotationszentrum des Rades befindet. Die Energieselektion basiert auf dem Prinzip der Bragg-Bedingung. Die Einfallswinkel der Dipolstrahlung auf die Kristalle können somit ohne translatorische Bewegung angepasst werden, um die gewünschte Energie zu erreichen. Die vierfache Bragg-Reflexion führt zudem zu einer sehr hohen Energieauflösung ($E/\Delta E = 10^4$ im Spektralbereich 2 keV bis 10 keV mit den Si(111)-Kristallen) [57]. Der Monochromator ist außerdem von zwei Spiegeln umgeben. In horizontaler Richtung wird die Synchotronstrahlung durch einen Toroidspiegel, der sich vor dem Monochromator befindet, fokussiert.

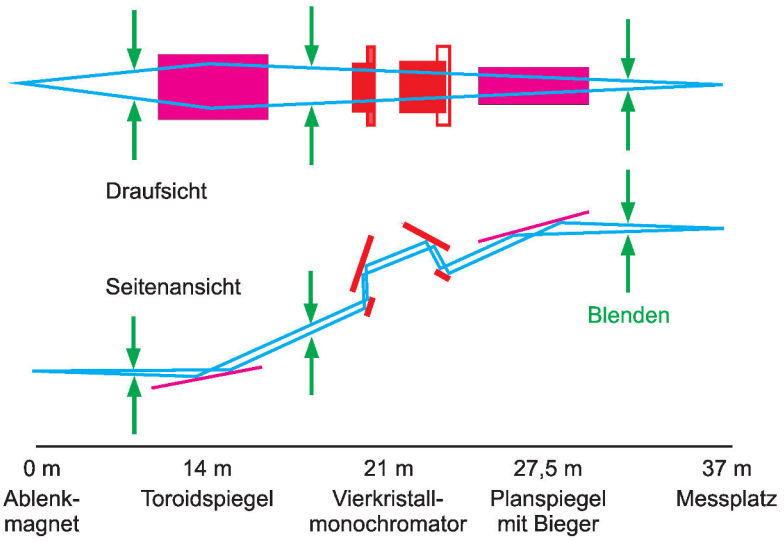


Abbildung 3.1: *Drauf- und Seitenansicht des FCM-Strahlrohrs. Der Ablenkmagnet ist ein 1.3 T Dipolmagnet und entspricht der Quelle des Strahlrohrs. Bild aus Krumrey et al. [64]*

In vertikaler Richtung fokussiert ein Planspiegel die bereits monochromatisierte Strahlung. Er besitzt zwei Beschichtungen (MgF_2 und Pt), die für unterschiedliche Energiebereiche den Photonenfluss maximieren. Das Strahlrohr besitzt außerdem vor der Fokusposition eine Transmissionsdiode, dessen gemessener Photostrom als Monitorsignal für die Strahlungsleistung bzw. bei bekannter Energie für den einfallenden Photonenfluss genutzt wird.

3.2 Kalibrierte Instrumentierung der PTB

Die referenzprobenfreie RFA basiert auf kalibrierter Instrumentierung. Ohne das exakte Wissen der instrumentellen Parameter, die in die Sherman-Gleichung einfließen (Gleichung 2.16), ist eine referenzprobenfreie Quantifizierung basierend auf den gemessenen Zählraten nicht realisierbar. Für die standardmäßig eingesetzten SSD's sind die notwendigen Parameter durch unabhängige Kalibrierungen zugänglich.

Die Bestimmung des Raumwinkels der Detektion kann beispielsweise durch eine kalibrierte Blende vor dem SDD realisiert werden, deren Abstand r zur Probe genau bekannt ist. Der Raumwinkel ist definiert als

$$\Omega = \frac{A}{r^2}, \tag{3.1}$$

wobei die Fläche A der auf eine Kugeloberfläche mit Radius r projizierten Fläche der Blende entspricht.

Die vorhandenen SDD der PTB werden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung in Bezug auf ihre spektrale Effizienz kalibriert. Hierbei kommt vor allem das in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Dipol-Weißlicht-Strahlrohr zum Einsatz, das Zugang

zur unverfälschten, polychromatischen Synchrotronstrahlung eines 1.3 T Dipols ermöglicht. Das Emissionsspektrum kann durch die Lippmann-Schwinger-Gleichung berechnet werden. Aus dem Vergleich zwischen Rechnung und Messung kann die energieabhängige Effizienz des SDD's bestimmt werden [63].

Das Ansprechverhalten des SDD's wird durch ein experimentell validiertes physikalisches Modell beschrieben [65]. Messspektren können somit entfaltet und die Zählraten der detektierten Fluoreszenzlinien mit geringer Unsicherheit bestimmt werden. Bei ausreichender Statistik in den einzelnen Linien, sodass die Unsicherheit der Zählstatistik vernachlässigbar klein ist, wird die Entfaltung mit einer relativen Unsicherheit von 2.5% abgeschätzt [66].

Der einfallende Photonenfluss wird mittels kalibrierter Photodioden bestimmt. Die Dioden messen den durch die einfallende Strahlung erzeugten Photostrom. Die Umrechnung von Photostrom in Strahlungsleistung bzw. Photonenfluss erfolgt durch die spektrale Empfindlichkeit (Responsivität) der Diode. Diese spektrale Empfindlichkeit wird bei monochromatischer Strahlung durch Vergleich zu einem Detektornormal ermittelt [63]. Ein Detektornormal kann beispielsweise ein elektrisches Substitutionsradiometer sein, bei dem eine Temperaturänderung gemessen wird, die durch die absorbierte Strahlungsleistung erzeugt wird. Die Responsivität $s(E_0)$ der Diode ergibt sich demnach aus dem Quotient von gemessenen Diodenstrom I_D und Strahlungsleistung P_0 bei einer einfallenden Strahlung der Energie E_0. Die einfallende Strahlungsleistung monochromatischer Strahlung ist das Produkt aus dem Photonenfluss $\Phi_0 = \Delta N/\Delta t$ (Anzahl der Photonen pro Zeitintervall) und der Energie der Photonen.

$$\begin{aligned} s(E_0) &= \frac{I_D(E_0)}{P_0(E_0)} \\ P_0(E_0) &= \Phi_0 E_0. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Mit Hilfe dieser zwei Gleichungen lässt sich stets der einfallende Photonenfluss monochromatischer Strahlung anhand des gemessenen Photostroms bestimmen.

$$\Phi_0(E_0) = \frac{I_D(E_0)}{s(E_0)E_0} \tag{3.3}$$

Die mit der Flussbestimmung einhergehende relative Unsicherheit wird mit rund 1% angegeben [59].

3.3 UHV-Messkammer für Röntgenanalytik

Zur Durchführung der RFA-Experimente wird neben der Strahlungsquelle (Strahlrohre) eine Experimentierstation benötigt, die die Positionierung der Probe zum Strahl und die Ausrichtung der verwendeten Detektoren zur Probe ermöglicht. Diese Experimentierstation ist eine Edelstahlkammer mit integriertem Probenmanipulator. Sie ist zudem mit Hilfe geeigneter Pumpensysteme so ausgelegt, dass in ihrem Innern Ultrahochvakuum (UHV) erzeugt werden kann. Das UHV spielt aus mehreren Gründen eine entscheidende Rolle. Die anregende Strahlung und die

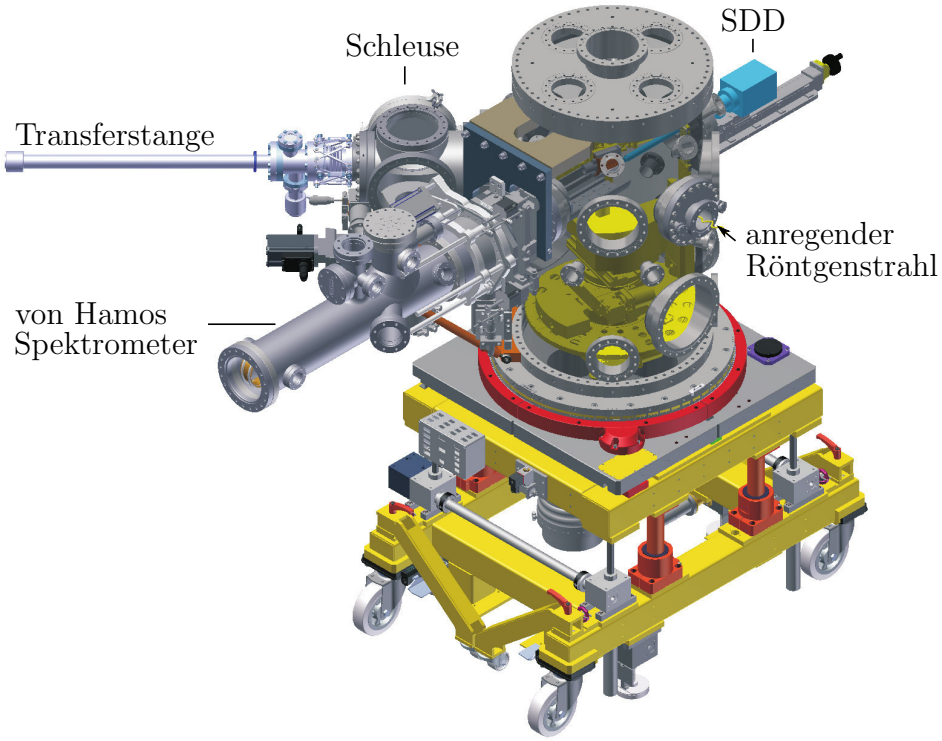


Abbildung 3.2: *CAD-Modell der verwendeten UHV-Messkammer für Röntgenanalytik.*

Fluoreszenzstrahlung werden nach dem Prinzip des Lambert-Beerschen Gesetz von Luft absorbiert, was durch das Vakuum verhindert wird. Das Vakuum sorgt zudem für eine möglichst große Unversehrtheit der Probe. Im Falle von chemisch instabilen Probensystem an Luft kann so eine chemische Veränderung der Probe umgangen werden. Außerdem wird durch das Vakuum die Streuung der anregenden Strahlung und Fluoreszenzstrahlung am Restgas verhindert, das bei der Verwendung von positions-sensitiven Detektoren wie einer CCD-Kamera zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt bzw. positionsabhängige Untergrundbeiträge minimiert [67].

Ein CAD-Modell der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten UHV-Messkammer ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Die Messkammer wurde in der PTB entworfen und aufgebaut, um genau den Anforderungen der referenzprobenfreien RFA zu genügen. Das Design orientiert sich an einer Messkammer aus dem Bestand der PTB [68].

Das Kernstück der Messkammer ist der 5-Achsen Probenmanipulator. Er ermöglicht eine Ausrichtung der Proben in alle drei translatorischen Bewegungsrichtungen (x-, y-, z-Achse) als auch die Rotation um die vertikale (Rotationswinkel θ) und eine horizontale Kammerachse (Rotationswinkel ϕ). Beide Rotationsachsen erlauben eine Drehung von 0° bis 360°. Es können so verschiedene Messgeometrien der RFA, wie z.B. die Messung unter streifendem Einfall, realisiert werden.

Ein weiterer Manipulator ermöglicht die Rotationsbewegung von Photodioden um den Probenmanipulator. Er verfügt außerdem über einen vertikalen transla-

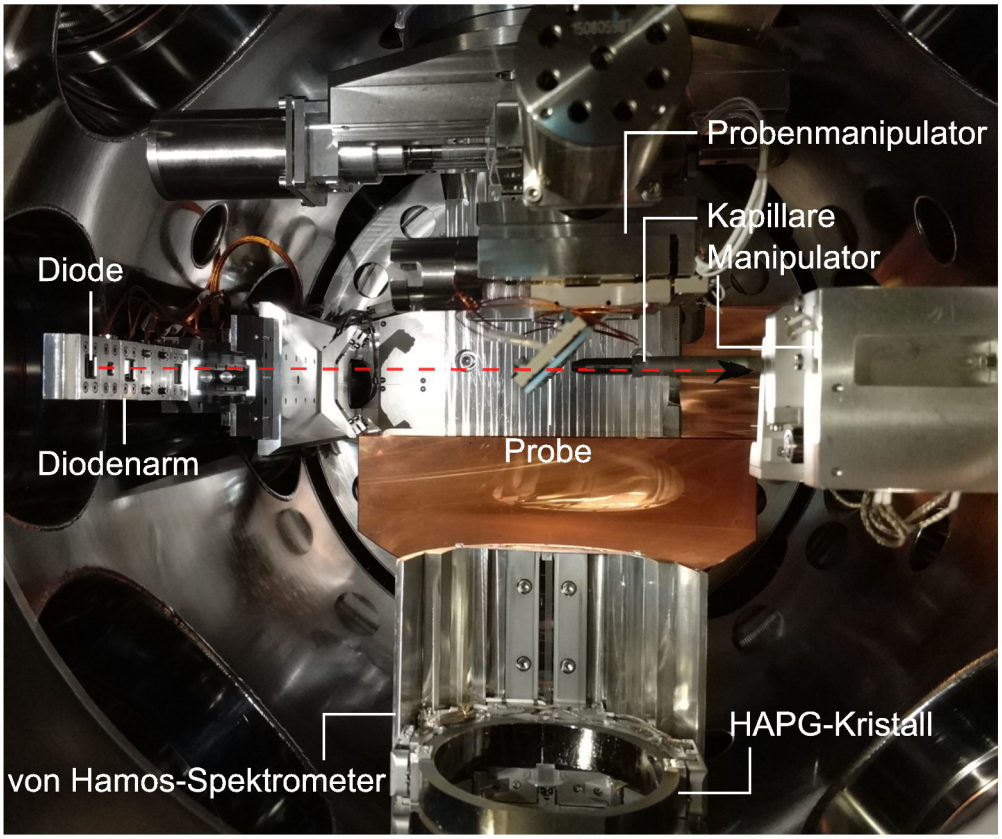


Abbildung 3.3: *Blick von oben in die UHV-Messkammer.*

torischen Freiheitsgrad, um die bis zu sechs verschiedenen Photodioden in den Strahlengang zu positionieren Die gegebenen Freiheitsgerade sind komplett unabhängig von der Bewegung und Position des Probenmanipulators. Sie werden zum einen verwendet, um die Justage der Messkammer und der Proben in Bezug auf den Strahlengang des Strahlrohres zu realisieren, zum anderen können Experimente zur Röntgenabsorptionsspektrometrie, Reflektometrie und Bestimmung des einfallenden Photonenflusses durchgeführt werden.

Die UHV-Kammer besitzt außerdem eine angebaute Schleusenkammer, die mit einem Ventil von der Messkammer getrennt werden kann. Eine Transferstange mit integriertem Bajonett und Schraubendreher ermöglicht sowohl ein sicheres An- und Abschrauben des Probenhalters auf dem Probenmanipulator, als auch ein Transfer der Proben zwischen Mess- und Schelusenkammer. Der Probenhalter selbst wird mit Hilfe eines Doppelkeils auf den Probenmanipulator geschoben und mittels des Gewindestifts am Probenhalter in ein vorhandenes Gewinde auf dem Probenmanipulator geschraubt. Die Schleusenkammer verfügt zudem über ein Belüftungsventil und eine Tür, um einen reibungsfreien und schnellen Probenwechsel zu garantieren. Gepumpt wird die Schleusenkammer über eine Turbopumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe, um Drücke von bis zu 10^{-9}mbar zu realisieren.

Abbildung 3.3 zeigt die Anordnung im Innern der Messkammer. Die anregende

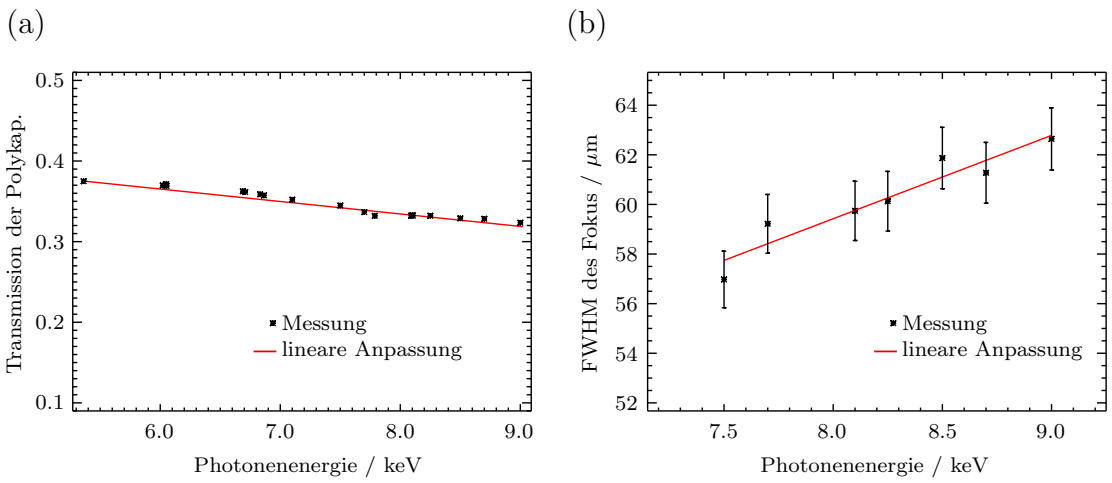


Abbildung 3.4: *(a) Transmission und (b) typische Fokusgrößen der Polykapillare in Abhängigkeit der Photonenenergie.*

Strahlung wird zudem von einer Polykapillare auf die Probe fokussiert.

3.4 Fokussierende Polykapillaroptik

Die anregende Strahlung wird durch eine Polykapillaroptik (Halblinse) fokussiert. Die Fokussierung der anregenden Strahlung auf die Probe ist notwendig, um eine genügend hohe Energieauflösung des von Hamos-Spektrometers zu gewährleisten und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert (Kapitel 5.2.1). Polykapillaren bestehen aus mehreren zehntausend bis Millionen Glaskapillaren, die gebündelt und gekrümmt werden. Das Wirkungsprinzip der Polykapillaren ist die externe Totalreflexion, die an den Innenwänden der Kapillaren stattfindet. Grundlage für die Totalreflexion ist, dass für Röntgenstrahlung der Brechungsindex von Glas kleiner ist als in Vakuum. Die Differenz der Brechungsindizes an der Grenzschicht sorgt für eine höhere Phasengeschwindigkeit der Röntgenstrahlung im Glas. Dies führt zu einem kritischen Winkel, unter dem Totalreflexion stattfindet (Snelliussches Brechungsgesetz). Für beispielsweise Borosilikatglas liegt der kritische Winkel bei ca. $\theta_C = \frac{30\,keV}{E}$ mrad. Das entspricht in etwa 1.7° für 1 keV und 0.086° für 20 keV [69].

In dieser Arbeit wurde eine Polykapillare der Firma X-ray Optical Systems (XOS)[2] verwendet. Relevante Kenngrößen einer Polykapillare sind die Transmission und die erreichbare Fokusgröße. Abbildung 3.4 stellt beide Parameter als Funktion der Photonenenenergie dar. Die Fokusgröße wird üblicherweise als die FWHM des gemessenen Strahlprofils definiert. Das Strahlprofil wurde mittels der *Knife-Edge* Methode bestimmt, bei der eine scharfe, definierte Kante durch den Fokus gefahren wird und das Signal mit einer Photodiode gemessen wird [70].

Die Transmission der Polykapillare nimmt mit zunehmender Photonenenergie

[2] https://www.xos.com/

stetig ab. Je höher die Photonenenergie, desto geringer die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der einfallenden Strahlung mit den einzelnen Glaskapillaren der Optik. Obwohl die Transmission aufgrund der hohen Genauigkeit der verwendeten Photodiode mit geringen Unsicherheiten bestimmt werden kann, schwanken die gemessenen Datenpunkte um eine angepasste Gerade. Dies kann mit der Strahllage des verwendeten FCM-Strahlrohrs erklärt werden. Diese verändert sich leicht, wenn die Energie des Monochromators geändert wird. Für die referenzprobenfreie RFA ist insbesondere die Kenntnis des einfallenden Photonenflusses von großer Wichtigkeit. Für jede Messung muss somit die Transmission der Kapillare neu bestimmt werden.

Kapitel 4

Das Vollzylinder von Hamos-Spektrometer

In diesem Kapitel wird das Vollzylinder von Hamos-Spektrometer, die Auslegung und das Arbeitsprinzip vorgestellt. Es wird auf die Kernstücke des Spektrometers, die zwei dispersiven Vollzylinder HAPG-Kristalle, eingegangen, ihre physikalischen Eigenschaften diskutiert und anhand experimenteller Untersuchungen ihre Diffraktionseigenschaften beschrieben. Ein zweiter Teil stellt die Datenerfassung und -auswertung dar. Hierbei spielen die Charakterisierung der verbauten CCD-Kamera und der Auswertealgorithmus eine entscheidende Rolle, um vom detektierten CCD-Bild zum Messspektrum zu gelangen.

4.1 Einführung und Überblick

Die von Hamos Geometrie basiert auf einem in sagittaler Ebene gekrümmten Kristall und geht auf Arbeiten von L. von Hamos zurück [20–22]. Die Dispersion der emittierten Fluoreszenz der Probe basiert auf der Bragg-Gleichung (Gleichung 2.20). Die sagittale Krümmung ermöglicht eine Fokussierung der reflektierten Photonen und erhöht die Effizienz des Spektrometers. In meridionaler (dispersiver) Ebene ist der Kristall flach und ermöglicht so, anders als bei Rowland-Kreis basierten Spektrometern (siehe Kapitel 2.4.2), bei gleichbleibender Position des Kristalls, einen größeren Energiebereich abzudecken. Das Emissionsspektrum kann somit über einen gewissen spektralen Bereich (Bandbreite) simultan gemessen werden bzw. ohne dass Teile des Spektrometers bewegt werden müssen (*scan-free*). Das verspricht insbesondere eine robuste Messgeometrie, die eine Kalibrierung des Spektrometers erleichtert. Das Messprinzip ist in Abbildung 4.1 dargestellt und vergleicht die Messgeometrie der (a) konventionellen von Hamos Geometrie mit der (b) Vollzylinder-Geometrie mit einem und (c) zwei seriellen Kristallen. Der Einsatz der Vollzylinder erfordert aus Symmetriegründen eine Drehung des positionssensitiven Detektors (CCD-Kamera), sodass die Oberflächennormale des Detektors in Richtung Probe zeigt. Diese Ausrichtung erlaubt möglichst alle reflektierten Photonen des Vollzylinder-Kristalls detektieren zu können. Anders

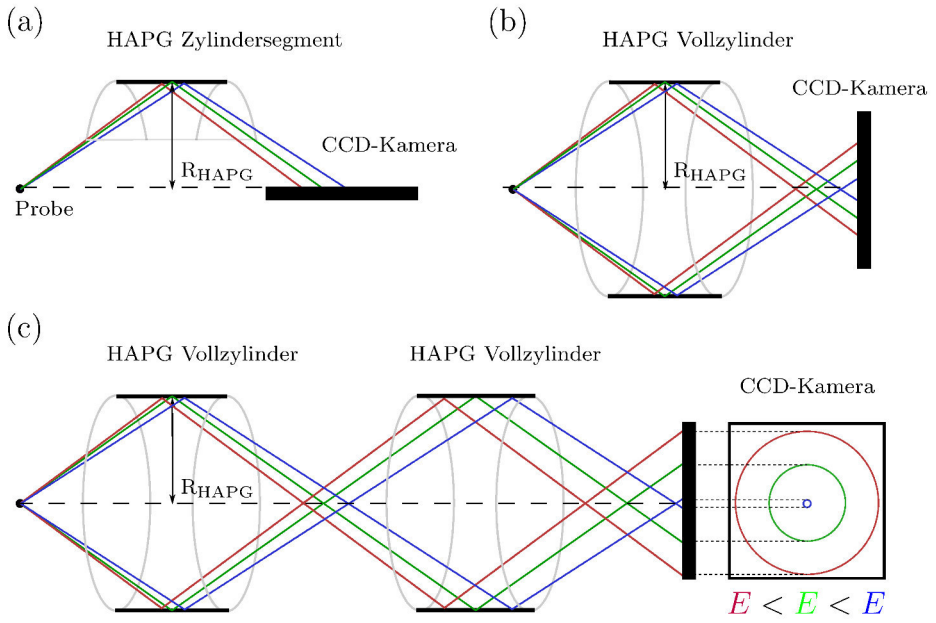


Abbildung 4.1: *Schema der (a) konventionellen von Hamos Geometrie basierend auf einem Zylindersegment, (b) Vollzylinder-Geometrie mit einem und (c) mit zwei seriellen Kristallen. Die Vollzylinder Geometrie erfordert, dass die CCD-Kamera gedreht wird. Der zweite Kristall verlängert den Strahlengang, sodass unterschiedliche Energien am Ort der Detektion weiter voneinander getrennt sind.*

als in konventioneller Geometrie, wo alle Photonen unterschiedlicher Energie im Fokus detektiert werden, wird in der Vollzylinder-Geometrie der Detektor für eine bestimmte Wellenlänge vor bzw. hinter den Fokus positioniert. Die Folge ist eine Detektion von Kreisen [26], wie in Abbildung 4.1 (c) schematisch dargestellt. Die Verwendung von zwei Kristallen verlängert den Strahlengang im Verhältnis zu nur einem Kristall, sodass die Auftrennung der Photonenenenergien am Ort der CCD-Kamera vergrößert wird. Eine Erhöhung der Energieauflösung des Spektrometers ist die Folge.

Die von Hamos Geometrie gewann gegen Ende des 20. Jahrhunderts, unter anderem durch die technische Entwicklung und Nutzung von Synchrotronstrahlung und Elektronstrahl-Ionenquellen, zunehmend an Bedeutung. Eines der ersten Spektrometer basierend auf einem Si(220) Kristall für die hochauflösende Röntgenspektroskopie wurde 1990 von Beiersdorfer et al. [71] am Lawrence Livermore Laboratory realisiert. Es wurde vor allem festgestellt, dass für flache Bragg-Winkel die fast konstante Energieauflösung von $E/\Delta E = 2800$ für Energien ab 4 keV ein besonderer Vorteil ist. Ein Nachteil ist dagegen die abnehmende Effizienz für flachere Bragg-Winkel (höhere Energien, kleinerer Raumwinkel der Detektion) gegenüber Rowland-Kreis basierten Spektrometern[1]. In den folgenden Jahren wurde mit verschiedenen Konzepten der von Hamos Geometrie experimentiert, um unterschiedliche Schwerpunkte zu setzen. Hoszowska et al. [23] arbeiteten

[1] Beiersdorfer et al. [71]: "The price we pay in the von Hamos geometry for a near constant resolving power is a reduced photon collection effciency at the smaller Bragg angles."

beispielsweise mit auswechselbaren Kristallen unterschiedlicher Gitterkonstante, um zum einen bei ähnlichen Komponentenabständen verschiedene Energiebereiche abzudecken und zum anderen eine Flexibilität in Bezug auf Auflösungsvermögen und Effizienz (Reflektivität des Kristalls) zu garantieren.

Im Jahr 2002 stellten Shevelko et al. [72] ein von Hamos-Spektrometer basierend auf Graphitkristallen (Mica, HOPG) vor und 2006 folgten Legall et al. [25] mit dem Vergleich von HAPG und HOPG[2] als Kristallmaterialien. Hierbei wurde für diese Materialien ein unerwartet hohes Auflösungsvermögen von bis zu $E/\Delta E = 2900$ erreicht. Es zeichnete sich ab, dass HOPG bzw. das thermisch behandelte HAPG vielversprechende Kristallmaterialien für die von Hamos Geometrie sind. Es folgten diesbezüglich weitere Untersuchungen von Arkadiev et al. [55] (2007), Legall et al. [51] (2009) und Zastrau et al. [73–75] (2012-2014). Aufgrund der thermischen Behandlung des HAPG wurden bessere Auflösungsvermögen im Vergleich zu HOPG erreicht. Die Entwicklung des HAPG basierten Konzepts der Vollzylinder-Geometrie von Anklamm et al. [26] (2014) vereint schlussendlich die Vorteile des HAPG und nutzt insbesondere die Flexibilität und Biegsamkeit des Materials bei gleichbleibenden optischen Eigenschaften aus. Der Vollzylinder vergrößert den Raumwinkel des Kristalls und erhöht somit die Effizienz des Spektrometers.

Neben den Entwicklungen um die Verwendung von HOPG und HAPG als Kristallmaterialien, beschäftigten sich beispielsweise Mattern et al. [76] mit der Miniaturisierung des von Hamos-Aufbaus mit möglichst hohem Auflösungsvermögen ($E/\Delta E = 5500 - 7000$) oder Alonso-Mori et al. [77] mit der Vergrößerung des Raumwinkels durch 16 Kristalle. Szlachetko et al. [78] veröffentlichten Arbeiten, in denen sie sich mit der Segmentierung perfekter Kristallmaterialien (diced crystals) beschäftigten, um trotz der geringen Flexibilität perfekter Kristalle kleine Krümmungsradien realisieren zu können. Eine Auseinandersetzung mit der Kalibrierung eines von Hamos-Spektrometers findet beispielsweise in der Arbeit von Jarrott et al. [79] statt, wobei der Fokus des diskutierten Spektrometers weniger auf dem Ansprechverhalten und dem einhergehenden Auflösungsvermögen im Kontext der hochauflösenden XES, sondern vielmehr auf der Effizienz liegt, um zur Diagnose von laserinduziertem Plasma beizutragen.

Schlussendlich finden von Hamos-Spektrometer eine breite Anwendung, die von der Untersuchung von VUV-Plasmen [80] und Monitoring von freien Elektronenlasern [81] bis hin zu Emissions- und Absorptionsspektroskopie an Laborquellen [67, 82, 83], freien Elektronenlasern [84] und Elektronenspeicherringen [85] reichen.

4.2 Design und Auslegung

Das in dieser Arbeit verwendete von Hamos-Spektrometer wurde im Rahmen einer Dissertation im Maschinenbau von I. Holfelder [27] geplant und aufgebaut. Das Design des Spektrometers basiert auf der Vollzylinder von Hamos Geometrie [26, 52]. Generell gilt, je höher das gewünschte Auflösungsvermögen eines von Hamos-Spektrometers, desto größer der Abstand zwischen Probe und Bragg-Kristall

[2] HOPG - highly oriented pyrolytic graphite, HAPG - highly annealed pyrolytic graphite

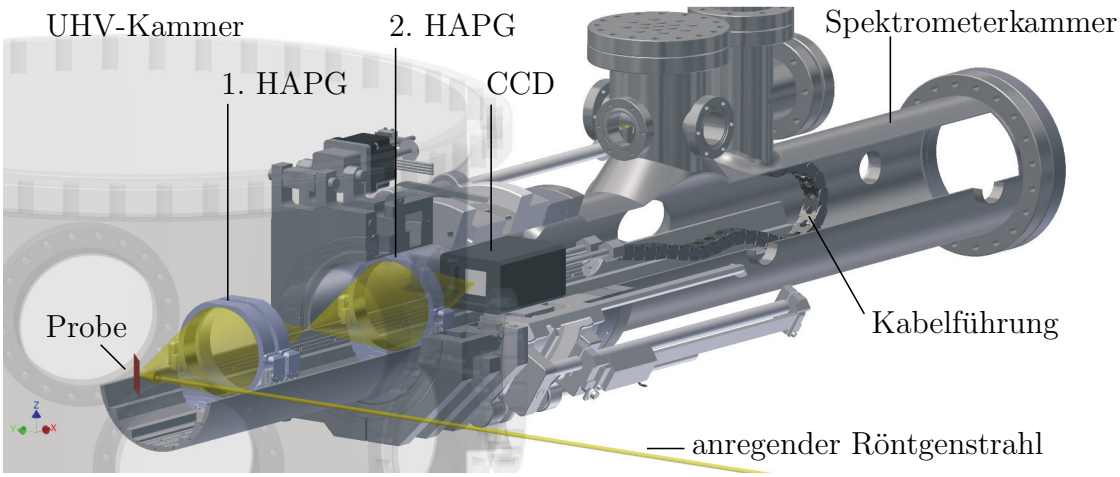


Abbildung 4.2: *CAD-Modell des von Hamos-Spektrometers im Betriebsschema*

bzw. desto größer der Krümmungsradius des Bragg-Kristalls. Da die Beugung der Fluoreszenzphotonen auf Grundlage der Bragg-Reflexion erfolgt und somit winkelabhängig ist, führen größere Abstände zwischen Probe (Quellpunkt) und Bragg-Kristall zu einer feineren Winkelunterscheidung. Die zugehörige Beziehung wird im Anhang A.2 hergeleitet. Einhergehend mit größeren Komponentenabständen ist die Vergrößerung der Abmaße des Spektrometers. Die Nachweiseffizienz hängt kritisch mit dem Raumwinkel des Bragg-Kristalls zusammen: je größer der Raumwinkel, desto mehr Fluoreszenzphotonen, die von der Probe in den Halbraum emittiert werden, treffen auf die Kristalloberfläche und können der Bragg-Gleichung entsprechend reflektiert werden. Erhöht man zusätzlich zu den Komponentenabständen auch die Kristalloberfläche oder nutzt mehrere Kristalle, nimmt das Spektrometer sehr große Dimensionen an. Ziel des gebauten von Hamos-Spektrometers war es, hohe Auflösung trotz einer kompakten und effizienten Bauweise zu realisieren. Die Kompaktheit des Aufbaus ist Randbedingung, um das Spektrometer flexibel an verschiedenen Synchrotronstrahlrohren der PTB oder anderen Quellen einsetzen zu können und es in eine vorhandene Messkammer integrieren zu können. Eine Lösung der Herausforderung, trotz kompakter Abmaße ein hohes Auflösungsvermögen zu erreichen, ist die Verwendung eines zweiten Bragg-Kristalls. Durch Hinzunahme des zweiten Kristalls wird der Strahlengang verlängert. Zwei Kristalle mit gleichem Krümmungsradius entsprechen rein geometrisch der Auflösung eines Kristalls mit doppeltem Krümmungsradius.

Um verschiedene Energiebereiche und somit hochauflösende Emissionspektroskopie an unterschiedlichen Elementen und deren Emissionslinien durchführen zu können, muss eine Verfahrbarkeit der Spektrometerkomponenten entlang der optischen Achse möglich sein. Die Gitterkonstante des verwendeten Bragg-Kristalls definiert auf Grund der Bragg-Bedingung hierbei an welchen Positionen sich Kristall und Detektor befinden müssen, um einen entsprechenden Energiebereich zu erfassen. In der Planung wurde die Auslegung des Spektrometers für einen Energiebereich zwischen 2.4 keV und 20 keV definiert. Die untere Grenze bildetet hierbei die Schwefel

Kβ Emission (ca. 2470 eV [86]), da bei niedrigeren Energien der Bragg-Winkel deutlich größer als 45° wird und die damit einhergehenden Komponentenabstände von Kristall und Detektor zur Probe nicht mehr realisiert werden können. Die obere Grenze ist durch die abnehmende Detektoreffizienz der CCD-Kamera gesetzt, da aufgrund der hohen Photonenenergie die Wechselwirkung mit dem Detektormaterial sehr gering ist. Der genannte Energiebereich ermöglicht durch die entsprechende Analyse der K- oder L-Fluoreszenz Zugang zu fast allen chemischen Elementen des Periodensystems, die schwerer als Schwefel sind[3]. Auch wenn aufgrund der hohen Energie der Strahlung prinzipiell Experimente an Luft möglich sind, ist das Spektrometer im UHV realisiert. Der insbesondere für die Untersuchung von Batteriematerialien interessante Energiebereich der Schwefel Kβ Linie erfordert, aufgrund von Absorption an Luft, UHV-Bedingungen. Außerdem verhindert das UHV energieabhängige Untergrundbeiträge, d.h. bei unterschiedlichen Komponentenabständen, die durch Streuung an Restgasatomen oder Luft entstehen würden.

Für die flächensensitive Detektion der Fluoreszenzphotonen wird eine CCD-Kamera eingesetzt. Abbildung 4.2 zeigt eine Ansicht der finalen Konstruktion. Die beiden Kristalle und die CCD-Kamera können jeweils in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Zusätzlich besitzen die beiden Kristalle noch jeweils zwei Rotationsfreiheitsgrade, um eine Justage zu ermöglichen. Die Adressierung der Freiheitsgrade ist aufgrund geringer Wärmebildung, guter Vakuumkompatibilität, hoher Genauigkeit und kompakter Realisierungsmöglichkeit mit piezoelektrischen Motoren gelöst. Es befindet sich außerdem ein rund ausgeschnittenes Stahlblech (Beamblock) in der Mitte des ersten HAPG-Kristalls, um die direkte Belichtung der CCD-Kamera durch Fluoreszenzstrahlung zu verhindern. Weitere Details bezüglich der technischen Realisierung sind in der Dissertation von I. Holfelder nachzulesen [27].

Der in Abschnitt 4.1 aufgeführte Vorteil der von Hamos Geometrie, bei einer Messposition einen breiten Energiebereich abzudecken, wurde in der Auslegung des Spektrometers beachtet. Die Breite dieses Energiebereichs wird als Bandbreite[4] bezeichnet und hängt von der Breite der HAPG-Kristalle (Höhe des Zylinders) und der Größe der Detektorfläche (CCD-Chip) ab. Mit einer Kristallbreite von 20 mm und einer rechteckigen Detektorfläche mit einer Kantenlänge von 27.6 mm ($2048 \times 13.5\,\mu m$) ergeben sich Bandbreiten von bis zu 700 eV für Messungen mit einem Kristall und 200 eV für Messungen mit zwei Kristallen. Die entsprechende Energieabhängigkeit der Bandbreite ist in Abbildung 4.3 dargestellt und zeigt die jeweiligen Einflüsse von Kristallbreite und CCD-Kamera. Die sehr hohen Bandbreiten des Spektrometers sind als besonderes Merkmal zu unterstreichen. Sie sind beispielsweise optimal für die in dieser Arbeit durchgeführte Bestimmung atomarer Fundamentalparameter der L-Emission von Gadolinium (Kapitel 6.2), da eine Vielzahl an Emissionslinien mit einer geringen Anzahl an Spektrometereinstellungen erfasst werden können.

[3] K-Fluoreszenz von Schwefel (Z=16) bis Molybdän (Z=42), sowie L-Fluoreszenz ab Molybdän (Z=42) bis Blei (Z=82) und den darauffolgenden sehr schweren Elementen bis Fermium (Z=100).

[4] Als Bandbreite (*bandwidth*) wird in der Literatur im Zusammenhang mit einem von Hamos-Spektrometer der messbare Energiebereich für eine feste Kristallposition bezeichnet [23, 26, 83, 87, 88] und ist nicht mit der Energieauflösung des Spektrometers zu verwechseln.

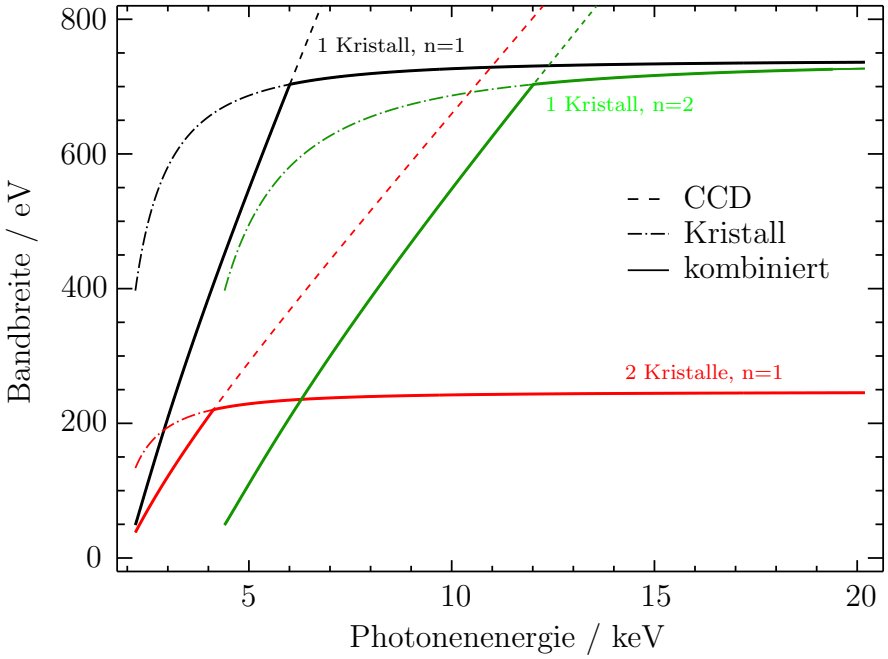


Abbildung 4.3: *Energiebandbreite des von Hamos-Spektrometers als Funktion der Photonenenergie für den Betrieb mit einem Kristall in erster (n=1, schwarz) und zweiter Ordnung (n=2, grün), sowie zwei Kristallen in erster Ordnung (n=1, rot). Die Beiträge der CCD-Kamera und Kristalle sind jeweils unterschiedlich gestrichelt dargestellt.*

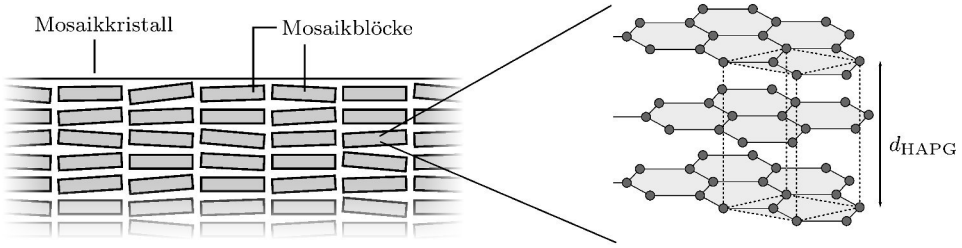
4.3 Die HAPG-Kristalle

Die verwendeten Bragg-Kristalle des von Hamos-Spektrometers bestehen aus *Highly Annealed Pyrolytic Graphite* (HAPG). Die Zylinderform ist durch Substrate aus Zerodur[5] definiert, auf deren innerer Mantelfläche 40 µm HAPG aufgebracht ist. Die Haftung des HAPG wird durch Adhäsion gewährleistet, sodass kein zusätzlicher Klebstoff zwischen HAPG und Substrat benötigt wird [28]. HAPG ist eine synthetische Form des Graphit und Abwandlung des bekannten und weitverbreiteten Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) [24]. HOPG wird durch thermisches Aufbrechen von Kohlenwasserstoffen unter geringem Druck gewonnen. Es wird aufgrund der mosaikartigen Kristallstruktur als Mosaik-Kristall bezeichnet (siehe Kapitel 2.5). Eine spezifische thermische Behandlung (*Annealing*) im Herstellungsprozess des HOPG führt zu einer Reduzierung des *Mosaic Spreads* der Kristallstruktur und wird schließlich HAPG genannt. Typische erreichte *Mosaic Spreads* von HAPG unterschiedlicher Dicke und auf unterschiedlichen Substraten werden in Grigorieva et al. [46] diskutiert und können zum Teil deutlich unter 0.1° liegen. Untersuchungen von Gerlach et al. [28] in Bezug auf 40 µm HAPG auf einem Glassubstrat (*Optical Glass*) ergaben rund 0.06°. Ein geringer *Mosaic Spread* ist wichtig, um ein hohes Auflösungsvermögen zu erreichen.

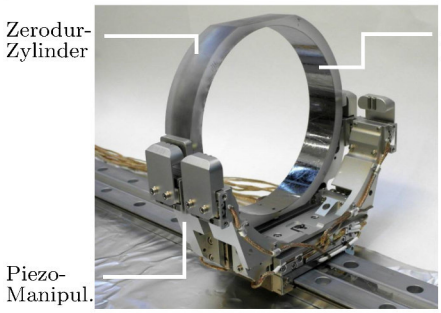
Abbildung 4.4 zeigt den schematischen Aufbau des HAPG-Mosaikkristalls sowie

[5] Zerodur ist ein spezieller glaskeramischer Werkstoff

(a) Schematischer Aufbau von HAPG



(b) HAPG-Kristall auf Manipulator



(c) von Hamos-Spektrometer

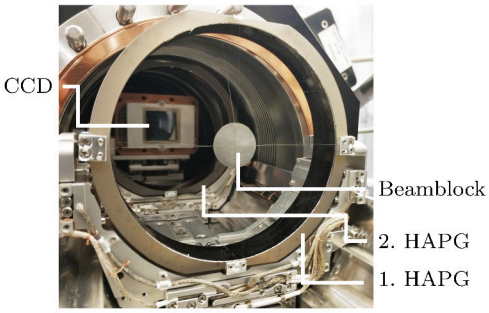


Abbildung 4.4: *(a) Aufbau von HAPG-Kristallen und (b) sowie (c) die Realisierung der Vollzylinder HAPG-Optiken des von Hamos-Spektrometers mit Piezo-Manipulatoren.*

die Realisierung der zylinderförmigen HAPG-Kristalle im Spektrometer. Eine wichtige Eigenschaft des Materials besteht in einer sehr hohen integralen Reflektivität [46]. Es wird sogar berichtet, dass HAPG das Material mit der höchsten integralen Reflektivität im Energiebereich zwischen 2 keV und 100 keV ist [28]. Untersuchungen zur Reflektivität bzw. integralen Reflektivität von HOPG und HAPG wurden bereits in verschiedenen Arbeiten durchgeführt [28, 74, 89, 90]. Um die verwendeten HAPG-Kristalle vor dem Einbau in das Spektrometer zu charakterisieren, wurden in Anlehnung an die vorangegangenen Arbeiten ähnliche Diffraktionsexperimente durchgeführt. Es wurden u.a. die maximale und integrale Reflektivität an unterschiedlichen Positionen auf dem Kristall bestimmt. Damit wird die Homogenität des Kristalls überprüft. Die Gitterkonstante der verwendeten HAPG-Kristalle wurde außerdem bestimmt, da sie aufgrund der Bragg-Gleichung eine entscheidende Rolle spielt. Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wird, ist die Energieachse des Spektrometers maßgeblich durch die Gitterkonstante bestimmt.

Reflektivität

Die Reflektivität $R = I/I_0$ des ersten HAPG-Kristalls wurde am FCM-Strahlrohr bei einer Energie von 8.048 keV (entspricht der Cu Kα_1 Emissionslinie) vermessen. Dabei wurde der Einfallswinkel um den entsprechenden Bragg-Winkel variiert und die Messung an verschiedenen Positionen entlang der Breite des Zylinders

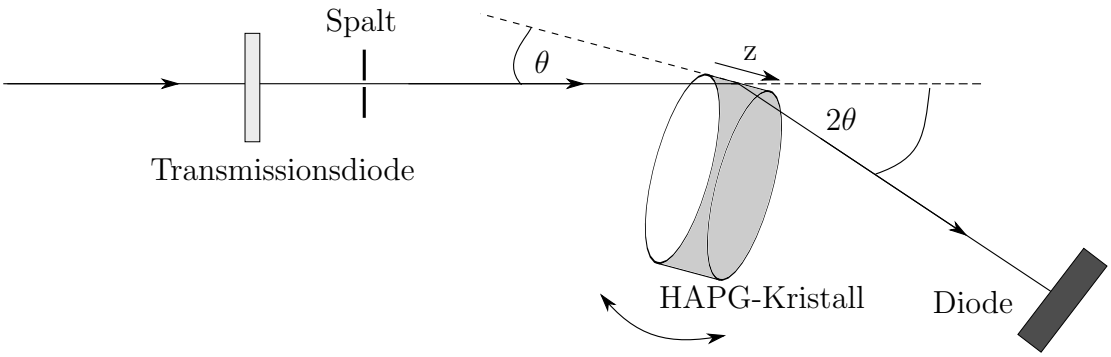


Abbildung 4.5: *Schematische Draufsicht des experimentellen Aufbaus zur lokalen Bestimmung der Reflektivität eines HAPG-Vollzylinders. Der Spalt wird mit zunehmenden Einfallswinkel vergrößert, um stets einen gleichbleibenden Bereich auf dem Kristall auszuleuchten.*

wiederholt. Ein Schema des experimentellen Aufbau ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Eine Diode dient als Detektor, die entsprechend dem doppelten Einfallswinkel 2θ positioniert wird. Abbildung 4.6 zeigt die gemessenen Diffraktionsprofile. Eine maximale Reflektivität von knapp 60% wurde hierbei erreicht. Außerdem ist eine laterale Inhomogenität entlang der Breite des Kristalls festzustellen. Der maximale Wert der aufgenommenen Reflektivität (peak reflectivity) schwankt hierbei zwischen 30% und 60% um einen Mittelwert von 40%. Der Mittelwert der FWHM der Diffraktionsprofile liegt bei 0.09°. Die FWHM unterliegt dabei auch starken Schwankungen von etwa 15% um den Mittelwert. Eine lokale Inhomogenität ist somit festzustellen (siehe Falschfarbendarstellung in Abbildung 4.6).

Des Weiteren wurde für eine feste Position die energieabhängige Reflektivität gemessen. Die Reflektivitäten wurde mit polarisierter Röntgenstrahlung bestimmt. Der Diodenarm schwenkt hierbei in der Speicherringebene, sodass die einfallende Strahlung in der Diffraktionsebene linear polarisiert ist ($\phi = 0$). Wie in Kapitel 2.1.2 gezeigt wird, hat die Polarisation Einfluss auf die Streuamplitude von Röntgenstrahlung und somit auf die Reflektivität. Die HAPG-Kristalle werden im von Hamos-Spektrometer als dispersive Elemente für Fluoreszenzstrahlung genutzt. Die Fluoreszenzstrahlung ist allerdings unpolarisiert. Entsprechend müssen die gemessenen Reflektivitäten umgerechnet bzw. korrigiert werden, um Aussagen über die Reflektivität der Fluoreszenz treffen zu können. Die Diffraktion entspricht der Interferenz von elastisch gestreuten Röntgenphotonen, deren Polarisationsabhängigkeit Gleichungen 2.8 und 2.9 folgen. Die Reflektivität wurde für $\phi = 0$ gemessen, sodass die gemessene Reflektivität für polarisierte Strahlung R^P wie folgt in die Reflektivität für unpolarisierte Strahlung R^U umgerechnet werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{R^U}{R^P} &= \frac{\frac{1}{2}(1+\cos^2\theta)}{1-\sin^2\theta\cos^2\phi} \\ R^U &= \frac{\frac{1}{2}(1+\cos^2\theta)}{\cos^2\theta} R^P \qquad , \phi = 0. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7 dargestellt, wobei (a) die integrale und (b) die

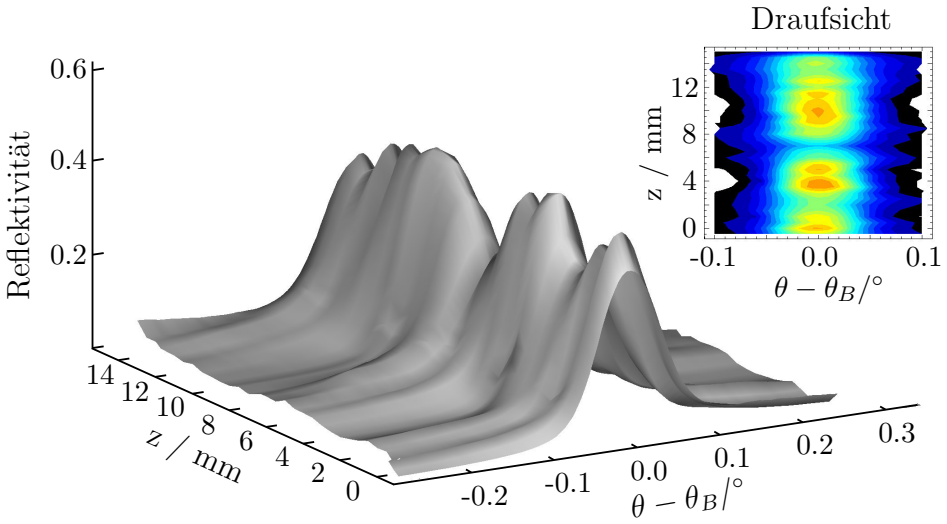


Abbildung 4.6: *Gemessene Diffraktionsprofile für verschiedene Positionen z entlang der Breite des HAPG-Kristalls. Die Messung verdeutlicht die lokale Inhomogenität des HAPG-Kristalls.*

maximale Reflektivität zeigt. Die integrale Reflektivität ist als das Integral der Reflektivität P über den Einfallswinkel definiert [91],

$$P = \int R \mathrm{d}\theta = \frac{\int I(\theta) \mathrm{d}\theta}{I_0}. \tag{4.2}$$

Die Messung mit polarisierter Strahlung (rot) ist entsprechend Gleichung 4.1 in die Reflektivität für unpolarisierte Strahlung (grün) umgerechnet. Die Reflektivität nimmt zunächst zu und scheint ab 9 keV abzunehmen bzw. mindestens eine Sättigung zu erreichen, obwohl der differentielle Wechselwirkungsquerschnitt für elastische Streuung mit zunehmender Photonenenergie abnimmt. Ein gegenläufiger Effekt tritt hier ein, da mit zunehmender Energie der Bragg-Winkel kleiner wird, die effektive Kristalldicke somit zunimmt und die Wahrscheinlichkeit für Streuung erhöht wird. Um die experimentellen Daten expliziter beschreiben und erklären zu können, bedarf es einer tieferen Auseinandersetzung mit der Streutheorie von Mosaikkristallen und es ist an dieser Stelle auf die Arbeit von Zachariasen [47], Beckhoff [92] und der darauf aufbauenden Arbeit von Schlesiger et al. [49] zu verweisen.

Die integrale Reflektivität liegt für 8 keV im Bereich von etwa 0.6 mrad. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Grigorieva et al. [46] für 40 µm HAPG mit 0.35 mrad und von Legall et al. für 15 µm HOPG mit 0.7 mrad erreicht [93]. Aufgrund des höheren Mosaicspreads von HOPG sind ähnliche integrale Reflektivitäten bei einem dünneren Kristall zu erwarten.

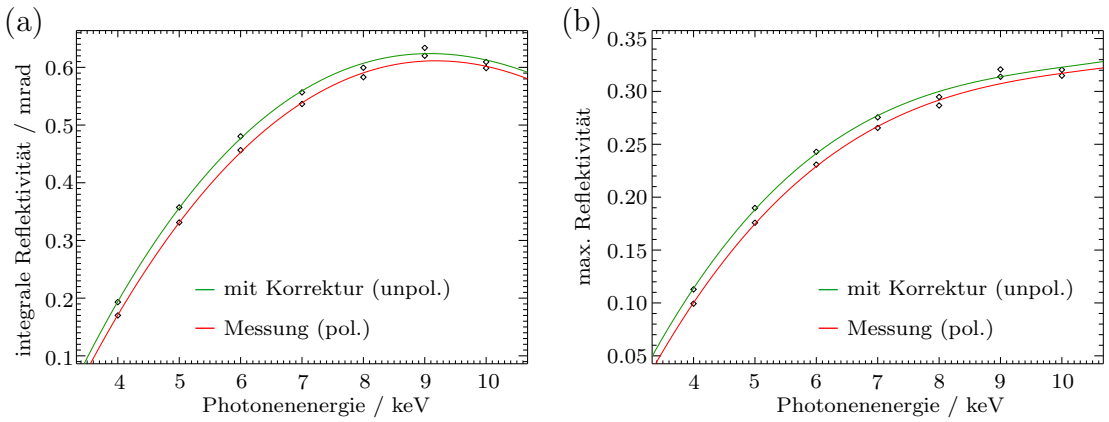


Abbildung 4.7: *(a) Integrale Reflektivität und (b) maximale Reflektivität von HAPG in Abhängigkeit der Photonenenergie: Messung mit linear polarisierter Strahlung (rot) und nach Gleichung 4.1 umgerechneten Reflektiviät für unpolarisierte Strahlung (grün).*

Gitterkonstante

Aus den jeweiligen Daten des Diffraktionsexperiments bei verschiedenen Photonenenergien kann die Gitterkonstante d_{HAPG} des verwendeten HAPG-Kristalls bestimmt werden. Es wurde jeweils ein Diffraktionsprofil in erster Ordnung gemessen und der nominelle Winkel $\theta_{\max}$ der maximalen Intensität bestimmt. Abbildung 4.8 zeigt die Messungen mit jeweiliger Anpassung durch eine Lorentz-Verteilung, um für jede Energie $\theta_{\max}$ zu bestimmen. Dieser nominelle Winkel entspricht dem Bragg-Winkel θ_B, der um einen unbekannten Versatz der Winkelachse $\Delta\theta$ verschoben ist. Es gilt:

$$\theta_B(E) = \theta_{\max}(E) - \Delta\theta. \tag{4.3}$$

Der Winkelversatz ist energieunabhängig. Er ändert sich beispielsweise bei einem Probenwechsel durch einen leicht verkippten Probenhalter. Innerhalb einer Messreihe bei gleicher Probe ist er somit konstant. Werden nun die bestimmten $\theta_{\max}$ als Funktion der einfallenden Photonenenergie E aufgetragen, kann ausgehend von der Bragg-Bedingung die Gitterkonstante und der Winkelversatz als Anpassungsparameter bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \lambda(E) &= 2d_{\mathrm{HAPG}} \sin\left(\theta_B(E)\right) \\ \frac{hc}{E} &= 2d_{\mathrm{HAPG}} \sin\left(\theta_{\max}(E) - \Delta\theta\right) \\ \theta_{\max}(E) &= \arcsin\left(\frac{hc}{2Ed_{\mathrm{HAPG}}}\right) + \Delta\theta. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Das Ergebnis der in Abbildung 4.8 gezeigten Messdaten mit entsprechender Anpassungsfunktion aus Gleichung 4.4 ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Die angegebe-

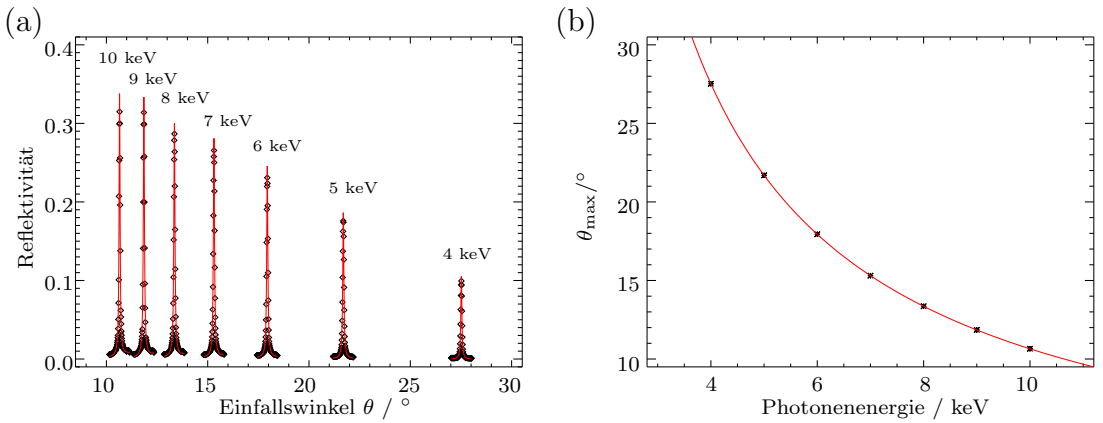


Abbildung 4.8: *(a) Rockingkurven von HAPG bei unterschiedlichen Photonenenergien und (b) der nominelle Winkel θ_{max} maximaler Intensität als Funktion der Photonenenergie (rechts). Die Anpassungsfunktionen im linken Bild entsprechen Lorentzverteilung. Im rechten Bild entspricht die Anpassungsfunktion Gleichung 4.4, wobei die Gitterkonstante d_{HAPG} und der Winkeloffset $\Delta\theta$ freie Parameter sind. Die im Text angegebenen Messunsicherheiten sind in den Datenpunkten integriert, aufgrund der Skalierung jedoch nicht erkennbar.*

Tabelle 4.1: *Vergleich der gemessenen Gitterkonstante d_{HAPG} mit Werten aus der Literatur*

Referenz	d_{HAPG} / nm	Kommentar
diese Arbeit	0.3354(1)	Diffraktionsexperiment
Zastrau [74]	0.3354	Diffraktionsexperiment
Malzer [83]	0.3354	Rücksprache mit dem Hersteller
Scordo [94]	0.3514	keine weiteren Angaben
Chabot [89]	0.3355	keine weiteren Angaben
Tatar [95]	0.3348	Berechnete Gitterkonstante von Graphit

ne Unsicherheit der bestimmten Gitterkonstante ist durch die absolute Winkelauflösung von 0.005 ° [68] und die relative Unsicherheit des FCM-Strahlrohres von $E/\Delta E = 1\times10^4$ [57] abgeschätzt. Es sind Unterschiede des bestimmten Wertes von $d_{\mathrm{HAPG}} = 0.3354(1)$ nm zu einigen angegebenen Literaturwerten festzustellen, die von mehreren Pikometern [94] bis hin zu wenigen Zehnteln eines Pikometers [89] reichen. Unterschiede sind aufgrund des Herstellungsprozesses prinzipiell vorstellbar. Es wird allerdings auch eine Übereinstimmung mit Zastrau [74] und Malzer [83] erreicht, sodass in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit mit der so bestimmten Gitterkonstante gerechnet wird.

4.4 Datenerfassung

Die Erfassung der Messdaten bzw. die Generierung eines Messspektrums mit dem von Hamos-Spektrometer besteht prinzipiell aus vier Schritten: Detektion der kreisförmigen Bragg-Reflexe mit der CCD-Kamera, Bildbearbeitung (Einzelphotonenereignisse zählen), iterative Bestimmung des Mittelpunktes des detektierten Kreises und polare Integration in Bezug auf den bestimmten Mittelpunkt. Die Bestimmung der Energieachse wird zunächst nicht dazu gezählt. Sie wird als wichtiger Bestandteil der Kalibrierung in Kapitel 5.1 diskutiert.

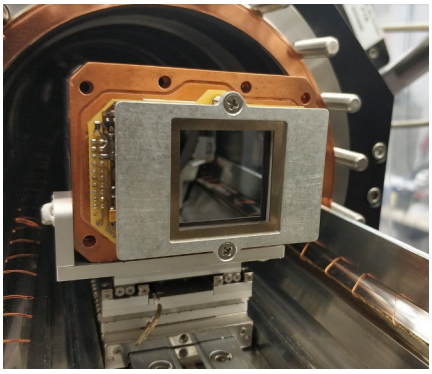
4.4.1 Die CCD-Kamera

Im von Hamos-Spektrometer wird die Detektion der Fluoreszenzphotonen durch eine *Charge-Coupled-Device* (CCD-)Kamera realisiert. Die Lichtempfindlichkeit der CDD-Kamera beruht auf dem inneren Photoeffekt. Ursprünglich sollte die CCD als Datenspeicher verwendet werden. Die Lichtempfindlichkeit galt dabei als ein störender Nebeneffekt, stellte sich aber schnell als Vorteil heraus. Seit ihrer Entwicklung in den 1970er Jahren in den Bell Telephone Laboratories [96] wird die CCD-Kamera als effizienter Detektor in den verschiedensten Disziplinen in Wissenschaft und Technik eingesetzt. Im Jahr 2009 gewannen schließlich Willard Boyle und George E. Smith für die Erfindung des CCD-Sensors den Nobelpreis für Physik. Die CCD hat insbesondere für die Detektion von Röntgenphotonen wichtige Vorteile: hohe örtliche Auflösung, relativ große Detektionsfläche, niedriges Untergrundrauschen und ein breites spektrales Ansprechvermögen. Zusätzlich kann die CCD als energiedispersiver Detektor mit moderater Auflösung betrieben werden [97, 98]. All diese Vorteile qualifizieren die CCD-Kamera als sehr gut geeigneten Detektor für das von Hamos-Spektrometer.

Der CCD-Sensor selbst ist eine Anordnung lichtempfindlicher Fotodioden, die durch eine MIS-Struktur (metal-insulator-semiconductor) gebildet werden. Die Halbleiter- bzw. Isolatorschicht wird in der verwendeten CCD durch Silizium bzw. Siliziumdioxid gebildet. Einfallendes Licht überträgt seine Energie durch den inneren photoelektrischen Effekt auf die Elektronen in der Halbleiterschicht. Es werden Ladungsträger frei. Durch ein angelegtes Potential werden diese Ladungsträger in einem Pixel gesammelt. Die Anzahl der Ladungsträger, die pro absorbiertem Photon generiert wird, ist proportional zur eingestrahlten Anzahl und Energie der Photonen. Das Auslesen der in den Pixeln gespeicherten Ladung wird nach Ablauf der Belichtungszeit durch schrittweises Verschieben der Ladung realisiert, bis diese den Ausleseverstärker erreicht. Das detektierte Signal (Ereignisse) pro Pixel ist schlussendlich eine serielle elektrische Spannung, die den einzelnen Pixelkoordinaten zugeordnet wird.

Die verwendete CCD-Kamera ist eine *back-illuminated in-vacuum* Röntgen-CCD-Kamera von Princeton Instruments mit 2048 mal 2048 Pixeln. *Back-illuminated* CCDs unterscheiden sich von *front-illuminated* CCDs in dem die Photonen nicht die Metallisierungsschicht passieren müssen [97]. Abbildung 4.9 (a) zeigt die CCD-Kamera in eingebautem Zustand auf ihrem Piezo-Manipulator. Der Manipulator

(a)



CCD-Kamera auf Piezo-Manipulator

(b)

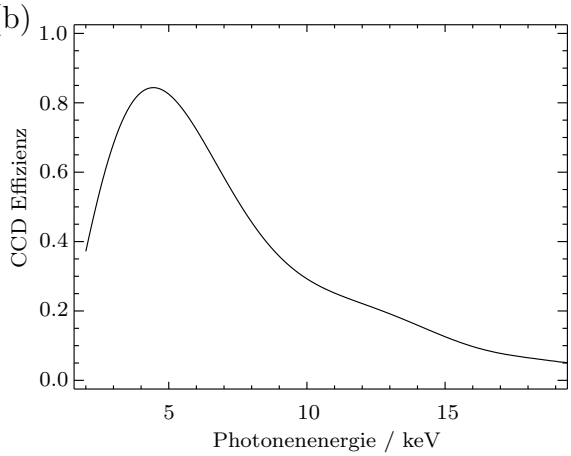


Abbildung 4.9: *(a) Die CCD-Kamera auf ihrem Piezo-Manipulator und (b) die energieabhängige Effizienz der CCD-Kamera entsprechend der Herstellerangaben.*

ermöglicht die CCD-Kamera in alle drei Raumrichtungen zu bewegen. Die Pixelgröße (Kantenlänge der quadratischen Fotodioden) liegt laut Hersteller bei 13.5 µm. Die Kamera besitzt eine Peltier-Kühlung (TEC, *thermoelectric cooler*), die durch eine zusätzliche Wasserkühlung unterstützt wird. Dadurch wird ein optimaler Wärmeabtransport trotz Vakuum erreicht. Die teils auf Empfehlung des Herstellers und eigenen experimentellen Erfahrungen basierte Temperatureinstellung bei Betrieb der CCD-Kamera liegen bei −50°C des TEC und 15°C des Wasserkreislaufes.

Die Effizienz der CCD setzt sich insbesondere aus der Wechselwirkung der einfallenden Photonen mit der Halbleiterschicht zusammen. Abbildung 4.9 (b) zeigt die Effizienz als Funktion der Photonenenergie entsprechend der Angaben des Herstellers. Eine detaillierte experimentelle Bestimmung der Effizienz verschiedener CCD-Typen kann beispielsweise in Szlachetko et al. [97] nachvollzogen werden.

4.4.2 Zusammenhang zwischen deponierten Ereignissen und Photonenenergie

Ein wichtiger Aspekt, insbesondere für die spätere Bestimmung der Spektrometereffizienz, ist die Umwandlung der detektierten Ereignisse in eine Photonenanzahl. Hierbei soll die Energiedispersivität der CCD-Pixel genutzt werden. Sie erlaubt einen Zusammenhang zwischen der Energie des detektieren Photons und den im Pixel deponierten Ereignissen herzustellen[6] [97]. Zugang zur Energiedispersivität ermöglicht die Auswertung des Histogramms des CCD-Bildes. Eine Randbedingung ist die Detektion von Einzelereignissen zu gewährleisten. Wird mehr als ein Photon in einem Pixel absorbiert, ist die Bestimmung des Zusammenhanges zwischen deponierten Ereignissen und der Photonenenergie nicht mehr eindeutig. Hierbei spielt die Belichtungszeit der CCD eine entscheidende Rolle: je höher die Belich-

[6]Die deponierten Ereignisse sind proportional zu den deponierten Ladungsträgern, die durch die Absorption des Photons im Pixel entstehen.

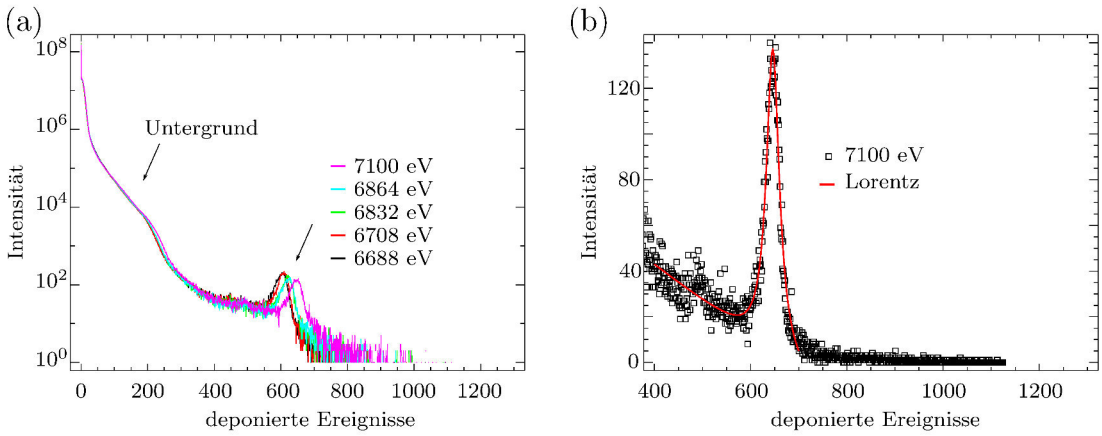


Abbildung 4.10: *(a) Aufsummierte CCD-Histogramme unterschiedlicher Photonenenergien und (b) exemplarische Anpassung bei einer Photonenenergie von 7100 eV. Es wurden elastische gestreute Photonen mit der CCD-Kamera detektiert, um einen Zusammenhang zwischen den deponierten Ereignissen und der Photonenenergie herzustellen. Die Anpassungsfunktion im rechten Bild entspricht einer Lorentzverteilung mit exponentiellem Untergrund.*

tungszeit, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachphotonenereignisse. Es ist jedoch schwer eine feste Grenze für die Belichtungszeit zu setzen, da sie vom Messsignal beeinflusst ist. Das Messsignal ist im Falle von Fluoreszenzmessungen abhängig von der jeweiligen Massenbelegung der Probe, dem einfallenden Photonenfluss und den atomaren Fundamentalparametern. Erfahrungsgemäß liegen die Belichtungszeiten zwischen einer Sekunde und zwanzig Sekunden.

Abbildung 4.10 zeigt exemplarisch Histogramme mehrerer CCD-Bilder. Die CCD-Bilder entsprechen Messungen von elastisch gestreuten monochromatischen Photonen. Die jeweilige Energie dieser Photonen ist in der Abbildung gekennzeichnet. Das Histogramm bildet die Anzahl der Pixel als Funktion der detektierten Ereignisse ab. Die Histogramme sind jeweils von einem exponentiell abfallenden Untergrund geprägt, der durch Streulicht in der Messkammer, thermisches Rauschen oder durch den Auslesevorgang hervorgerufenes Rauschen verursacht wird. Der Beitrag der elastisch gestreuten Röntgenphotonen hebt sich allerdings im Bereich der höheren Ereignisse deutlich aus diesem Untergrund ab. Der Beitrag verschiebt sich wie erwartet mit zunehmender Photonenenergie zu höheren detektierten Ereignissen. Durch Anpassung der Beiträge durch eine Lorentzfunktion mit entsprechendem exponentiellen Untergrund kann die Position des Schwerpunktes bestimmt werden. Wiederholt man dieses Verfahren für mehrere Photonenenergien (elastisch gestreute Röntgenphotonenen und/oder Fluoreszenzlinien verschiedener Elemente) kann eine Kalibrierkurve für die CCD-Kamera bestimmt werden. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Sie gibt einen linearen Zusammenhang zwischen deponierten Ereignissen pro Pixel und detektierter Photonenenergie wieder. Anhand der FWHM der angepassten Lorentzfunktion kann außerdem die Energieauflösung der CCD-Kamera abgeschätzt werden, die im Bereich von 300 eV liegt. Mithilfe der bestimmten Kalibrierkurve kann nun zum einen eine

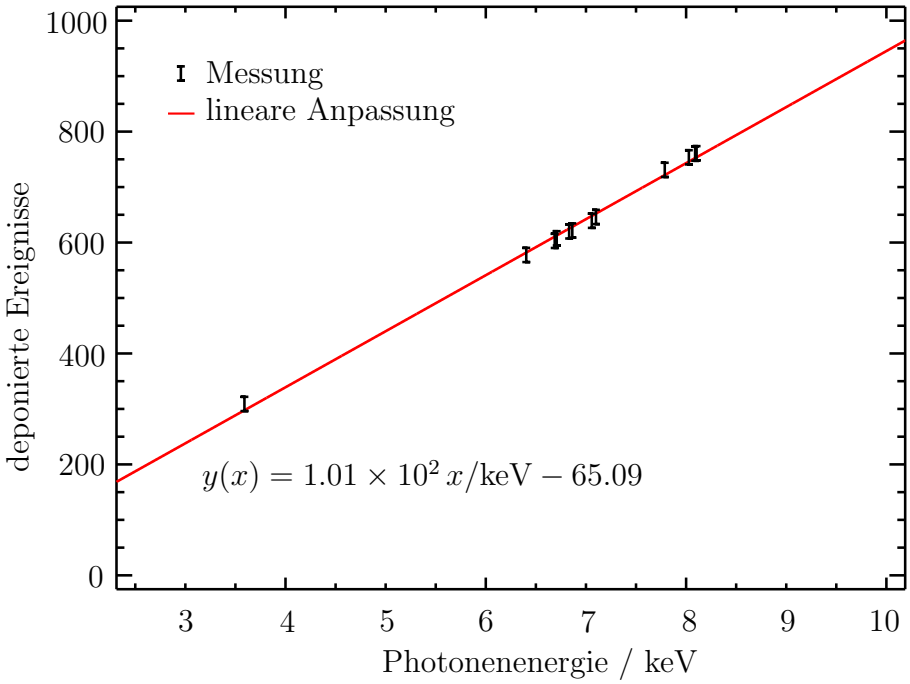


Abbildung 4.11: *In einem Pixel der CCD-Kamera deponierte Ereignisse eines absorbierten Photons in Abhängigkeit der Photonenenergie. Die Messpunkte entsprechen der Kalium Kβ, Eisen Kα und Kuper Kα Fluoreszenzlinien sowie elastisch gestreuten Photonen des FCM-Strahlrohres.*

Umrechnung detektierter Ereignisse in eine Anzahl detektierter Photonen erfolgen, zum anderen kann das Messsignal vom störenden Untergrund extrahiert werden, um das Signal-zu-Untergrund Verhältnis zu verbessern.

4.4.3 Detektion von Einzelphotonenereignissen

Der nächste Schritt in der Verarbeitung des Messsignals ist die Zuordnung von Einzelphotonenereignissen, um die Verteilung der deponierten Ereignisse eines Röntgenphotons über mehrere Pixel zu berücksichtigen. Der im vorherigen Abschnitt behandelte Zusammenhang zwischen Anzahl der deponierten Ereignisse und Photonenenergie berücksichtigt zunächst nur den Fall, dass die gesamte Energie eines Photons, d.h. die mit der Absorption des Photons erzeugten Ladungsträger, in einem einzigen Pixel deponiert wird. Dies ist zulässig, um eine Kalibrierkurve zu bestimmen. Es ist jedoch wertvoll, auch die Pixel zu berücksichtigen, die sich Ereignisse eines einzelnen absorbierten Photons teilen, um möglichst viel Messsignal zu nutzen. Hierzu wurde ein einfach gehaltener Auswertealgorithmus implementiert, der auch zwei absorbierte Photonen in einem Pixel, sowie auf zwei und vier Pixel verteilte Ladungsträger eines Photons berücksichtigt.

Anhand der Kalibrierkurve (Abbildung 4.10) wird ein Ereignisfenster mit der doppelten Halbwertsbreite der angepassten Lorentzverteilung um den erwarteten Ereigniswert gesetzt. Anschließend wird geprüft, welche Pixel Ereigniswerte inner-

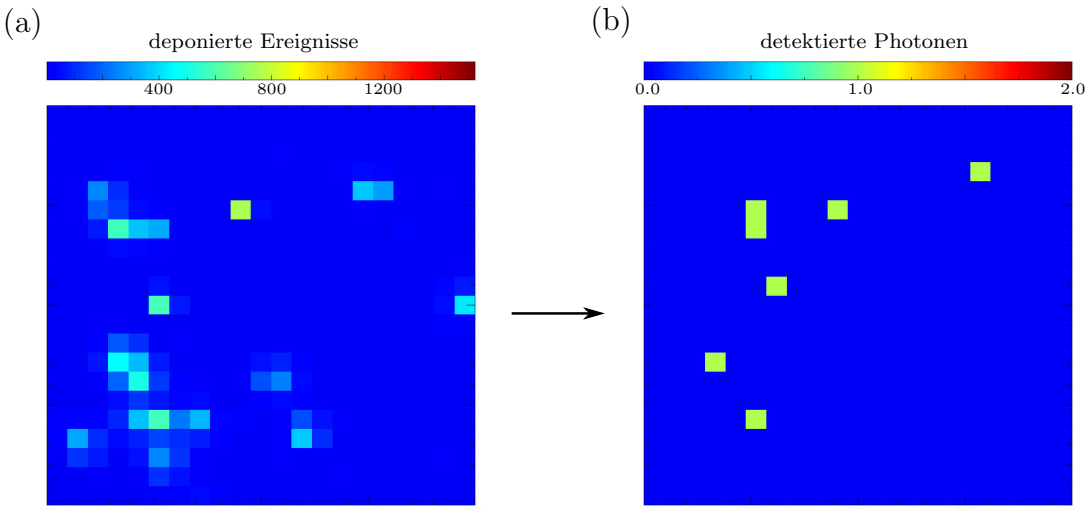


Abbildung 4.12: *(a) Ausschnitt eines CCD-Bildes und (b) den entsprechenden Einzelphotonenereignissen. Gemessen wurde die Cu Kα Fluoreszenzstrahlung mit einer Belichtungszeit von fünf Sekunden.*

halb dieses Ereignisfensters besitzen. In diesen Pixeln wurde genau ein Photon absorbiert. Die Koordinaten dieser Pixel werden nun gespeichert und die Pixel im Weiteren nicht mehr beachtet. Als nächstes werden zwei Kopien des CCD-Bildes produziert. Die eine Kopie wird um ein Pixel in x-Richtung, das zweite um ein Pixel in y-Richtung verschoben. Die beiden verschobenen Kopien werden jeweils mit dem originalen Bild addiert. Gibt es benachbarte Pixel, die sich die deponierten Ereignisse eines einzelnen Photons teilen, summieren sie sich somit zum erwarteten Ereigniswert auf. Die entsprechenden Pixelkoordinaten, die die Bedingung erfüllen werden wieder gespeichert. In ähnlicher Weise wird Verfahren, wenn sich vier benachbarte Pixel im Sinne einer 2×2-Matrix die deponierte Ladung eines einzelnen Photons teilen. Es wird das Bild entsprechend oft kopiert und in x- und y-Richtung verschoben. Für Pixel, in denen zwei Photonen absorbiert wurden, wird das Ereignisfenster auf den doppelten erwarteten Ereigniswert gesetzt. In der Praxis zeigt sich, dass dieses Verfahren zum einen einfach zu implementieren und aufgrund der parallelisierten Auswertung durch die jeweilige Addition des gesamten 2048×2048-Pixelarrays zeitsparend ist.

Die abgespeicherten Pixelpositionen in den jeweiligen Kategorien erhalten im Anschluß entsprechend die Einträge $2, 1, 0.5, 0.25$ für doppelte, einzelne, halbe und viertel Photonen. Es erfolgt somit gleich eine Umrechnung des CCD-Bildes von detektierten Ereignissen in detektierte Photonen.

Dieser Algorithmus ist, wie bereits erwähnt, nur bei genügend geringer Belichtungszeit anwendbar. Die Statistik der Messung, um aussagekräftige Emissionsspektren zu erhalten, wird durch die Anzahl der am Ende aufaddierten CCD-Bilder generiert. Das Setzen des Ereignisfensters sorgt zudem für das Herausfiltern von Streulicht, kosmischer Teilchen oder anderer unerwünschter Untergrundbeiträge.

4.4.4 Polare Integration

Die polare Integration ordnet die Anzahl der absorbierten Photonen eines Pixels einem Radiuskanal zu und erzeugt somit aus einem Bild ein Spektrum. Sie ist nach Vorbild der Arbeit von G. Gleber [99] auf die CCD-Auswertung des von Hamos-Spektrometers angepasst. Der radiale Kanal ermittelt sich aus der Entfernung des jeweiligen Pixelmittelpunktes zu vorab definierten Mittelpunktskoordinaten. Die Ermittlung der für die Messung optimalen Mittelpunktskoordinaten mit Hilfe eines iterativen Algorithmus ist im nächsten Abschnitt 4.4.5 beschrieben.

Zunächst wird der Abstand r_i aller Pixel vom Pixelmittelpunkt zum definierten Mittelpunkt $[x_M, y_M]$ der polaren Integration bestimmt. Der Abstand r_i entspricht in den meisten Fällen keiner ganzen Zahl, sodass die detektierten Ereignisse des Pixels auf die nächstliegendsten ganzzähligen Abstände $r_n < r_i < r_{n+1}$ aufgeteilt werden. Diese Aufteilung geschieht gewichtet. Die Wichtung ermittelt sich aus der Differenz $\Delta_i = r_n - r_i$. Für den radialen Kanal r_n entspricht die Wichtung $w(r_n) = 1 - \Delta_i$, für den nächsthöheren Kanal r_{n+1} gilt $w(r_{n+1}) = \Delta_i$. So wird sichergestellt, dass die Summe der Wichtungen für ein Pixel eins ergibt.

Für $r_n < r_i < r_{n+1}$ gilt:

$$\begin{aligned} \Delta_i &= r_n - r_i \\ I_i(r_n) &= I_{i-1}(r_n) + (1 - \Delta_i) \cdot I(r_i) \\ I_i(r_{n+1}) &= I_{i-1}(r_{n+1}) + \Delta_i \cdot I(r_i) \end{aligned} \tag{4.5}$$

4.4.5 Mittelpunktsbestimmung

Die Auflösung und Qualität des Messspektrums ist von der Festlegung des Mittelpunkts abhängig. Vor der polaren Integration des CCD-Bildes muss ein optimaler Mittelpunkt des kreisförmigen Diffraktionssignals bestimmt werden. Abbildung 4.13 (b) zeigt die Abhängigkeit des Messspektrums vom definierten Mittelpunkt anhand eines Cu Kα-Emissionsspektrums gemessen mit einem HAPG-Kristall. Je weiter man den vermeintlichen Mittelpunkt aus dem Optimum $[x_M, y_M]$ verschiebt, desto schlechter wird die Auflösung.

Die Mittelpunktsbestimmung des kreisförmigen Signals wird mit Hilfe einer elliptischen Anpassung der intensivsten Pixel durchgeführt. Erfahrungsgemäß liefert bei ausreichendem Messsignal diese Anpassung gute Mittelpunktskoordinaten als Startwerte. Die iterative Bestimmung des Kreismittelpunktes erfolgt anschließend, um die optimalen Mittelpunktskoordinaten zu ermitteln. Das entscheidende Kriterium der Iteration ist das Intensitätsmaximum des resultierenden Spektrums. Dies basiert auf der Annahme, dass bei maximaler Auflösung die Emissionslinien im Messspektrum am intensivsten sind. Diese Kriterium wird in Abbildung 4.13 (b) verdeutlicht. Es ist unabhängig von der Anzahl der Emissionslinien.

Abbildung 4.14 zeigt den schematischen Ablauf der Iteration. Die Spektren werden an vier Punkten um den Startmittelpunkt mit einer bestimmten Schrittweite (vier Pixeln in der Abbildung) ausgewertet. Die fünf Spektren werden verglichen und der Mittelpunkt mit der höchsten Auflösung wird ermittelt (grün). Entspricht

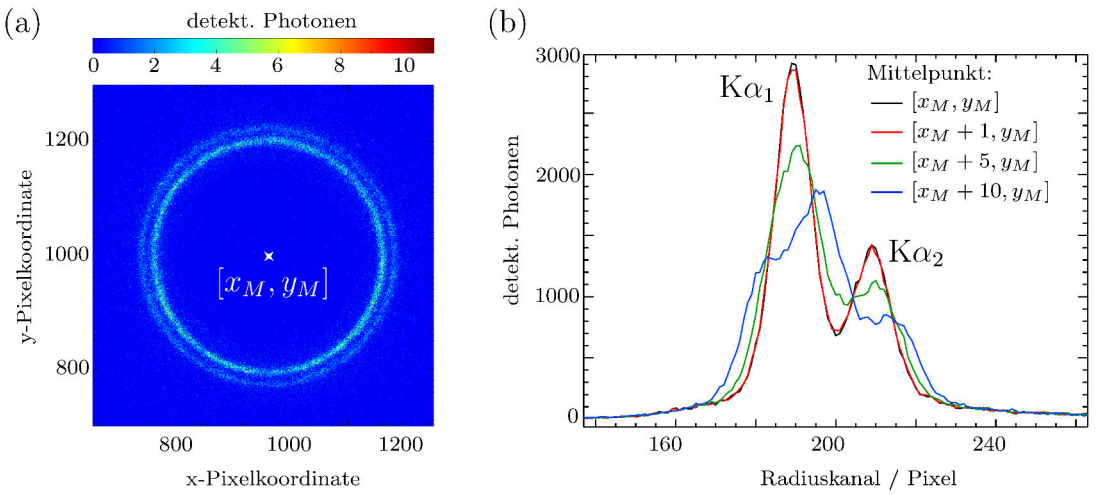


Abbildung 4.13: *(a) Bestimmter Mittelpunkt im CCD-Bild und (b) Auswirkung des Kreismittelpunktes auf das Messspektrum am Beispiel der Kupfer-Kα Emission. Der durch Iteration bestimmte optimale Mittelpunkt $[x_M, y_M]$ wurde jeweils um ein Pixel (rot), 5 Pixel (grün) und 10 Pixel (blau) in x-Richtung verschoben, um die Auswirkung auf die Auflösung zu verdeutlichen.*

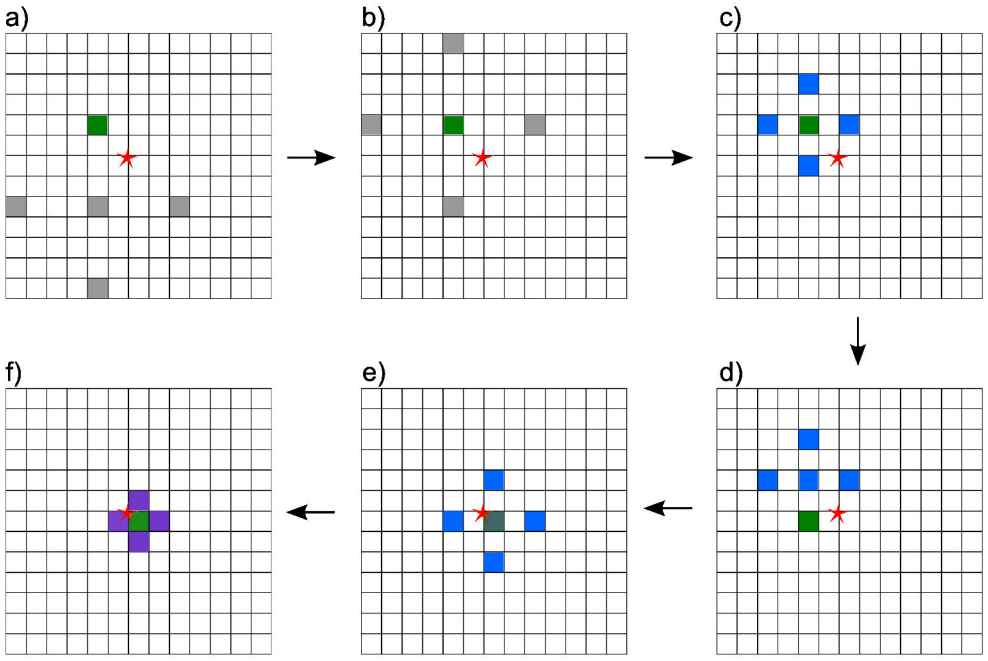


Abbildung 4.14: *Iterative Bestimmung des optimalen Kreismittelpunktes. An jedem definierten Punkt (grau) wird eine polare Integration vollzogen und bezüglich Breite und Intensität des erhaltenen Spektrums ausgewertet. Der Punkt mit der höchsten Auflösung (grün) wird als neuer Startpunkt der Iteration definiert. Generiert der Punkt zwei mal in Folge die höchste Auflösung, so wird die Iterationsschrittweite halbiert (blau).*

dieser Punkt nicht dem Anfangsmittelpunkt, wird die Prozedur um diesen neuen Mittelpunkt bei gleicher Schrittweite wiederholt. Gewinnt ein Mittelpunkt zwei mal hintereinander den Vergleich, wird die Schrittweite halbiert (vgl. Abbildung 4.14 c)). Dieses Prozedere wird solange wiederholt, bis die Schrittweite unter einen definierten Schwellwert fällt. Der Schwellwert sollte so klein gewählt werden, dass sich generierte Spektren, die sich in einer Mittelpunktskoordinate um diesen Schwellwert unterscheiden, nicht merklich voneinander unterscheiden. Für einen Schwellwert von 0.2 Pixel ist das erfahrungsgemäß immer der Fall.

4.5 Justage

Eine gute Justage des von Hamos-Spektrometers ist wichtig, um bestmögliche und reproduzierbare Messbedingungen in Bezug auf Effizienz und Auflösungsvermögen zu erreichen. Verfügt die zu messende Probe nur über eine geringe Massenbelegung oder sollen L-Linien gemessen werden, empfiehlt sich für die Justage die Verwendung einer anderen Probe mit ausreichender Massenbelegung, die intensive und eindeutig identifizierbare Emissionslinien im gewünschten Energiebereich gewährleistet.

Als erster Schritt werden der Kristall und die CCD-Kamera positioniert. Die Positionen ergeben sich entsprechend der Bragg-Gleichung. Der Spielraum für die Position des Kristalls entspricht in etwa der Breite des Kristalls von 20 mm. Ziel ist ein Signal mit der CCD-Kamera zu detektieren, um im Anschluss iterativ die einzelnen Freiheitsgrade des Spektrometers zu optimieren. Nachdem ein erstes Signal, beispielsweise ein Kreissegment (Abbildung 4.15 (a)), detektiert wurde, wird der Kristall so positioniert, dass er mittig getroffen wird. Anschließend muss die optische Achse auf die Verfahrachse der Spektrometerkomponenten (Spektrometerachse) justiert werden. Dies geschieht, indem der Abstand der CCD-Kamera zur Probe verändert wird. Der Radius des Kreissegments ändert sich. Liegen Spektrometerachse und optische Achse übereinander, ändert sich dabei der Mittelpunkt des Kreissegments nicht. Ist das nicht der Fall, muss die Probenposition in Strahlrichtung (siehe Abbildubng 4.15 (b)) oder die vertikale Position der Messkammer entsprechend angepasst werden. Es ist zu beachten, dass mit Veränderung der vertikalen Position der Messkammer auch die Kapillare in vertikale Richtung verfahren werden muss.

Anschließend wird der Kristall so positioniert, dass die Bragg-Bedingung am Rand des Kristalls erfüllt wird (siehe Abbildung 4.15 (c)). Ob man den zur Probe näheren Rand oder weiter entfernteren Rand nimmt, ist zunächst nicht relevant. Es gilt nun die zwei Rotationsachsen und die beiden Translationsachsen senkrecht zur optischen Achse so zu justieren, dass ein möglichst kreisrundes Signal detektiert wird. Verliert der detektierte Kreis gleichmäßig an Intensität, wenn der Kristall entlang der Spektrometerachse gefahren wird, sodass er nicht mehr den Bragg-Winkel abdeckt, ist der Kristall in seiner Ausrichtung justiert. Als letzter Schritt wird nochmals der Abstand vom Kristall zur Probe justiert. Hierbei werden bei unterschiedlichen Positionen in möglichst feinmaschigen Schritten CCD-Bilder aufgenommen und bezüglich ihrer Gesamtintensität ausgewertet, um die Position

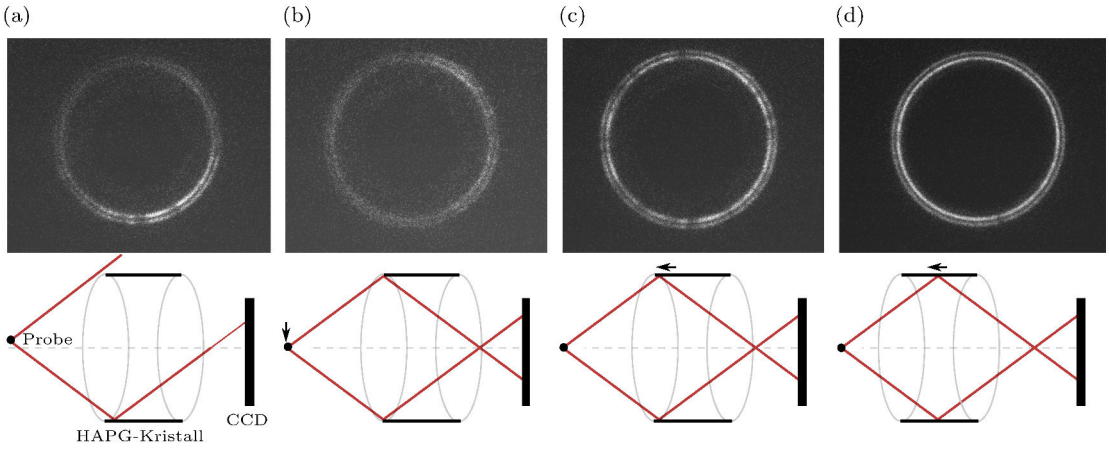


Abbildung 4.15: *Schema der Justage des von Hamos-Spektrometers am Beispiel der Cu Kα Emission: (a) HAPG-Kristall und CCD-Kamera haben ungefähr den richtigen Abstand zur Probe, allerdings ist die Probe nicht auf der Spektrometerachse, (b) die Probenposition wurde korrigiert, allerdings wird der Kristall am Rand getroffen, (c) der Kristall wird in Richtung Probe verschoben und der detektierte Kreis gewinnt in etwa gleichmäßig an Intensität, (d) der Kristall wurde mittig ausgerichtet.*

des Kristalls mit der maximalen Reflektivität zu finden (siehe Abbildung 4.15 (d)).

Diese Justagestrategie sollte mindestens zwei mal durchlaufen werden. Die Justage des zweiten Kristalls erfordert prinzipiell ein gleiches Vorgehen. Falls die Photonenenergie es zulässt, empfiehlt es sich den ersten Kristall in Richtung Probe zu fahren, um den zweiten Kristall zunächst wie den ersten Kristall in einfacher Reflexion zu justieren. Das schafft zum einen eine gute Vorjustage in Bezug auf den Winkel, zum anderen ist das Messsignal nach einfacher Reflexion höher und beschleunigt erfahrungsgemäß den Justagevorgang. Im Anschluss daran wird der erste Kristall auf seine ursprüngliche Position gefahren und die Justageprozedur mit dem zweiten Kristall mit zweifacher Reflexion wiederholt.

Kapitel 5

Kalibrierkonzepte

Die Kalibrierung eines Röntgenspektrometers umfasst im Allgemeinen drei Aspekte: die Energieachse, die Effizienz und das Ansprechverhalten. Die Energieachse des von Hamos-Spektrometers erlaubt die detektierten Ereignisse in jedem Radiuskanal einer Photonenenergie zuzuordnen. Das Ansprechverhalten beschreibt die Abbildungseigenschaft des Spektrometers, aus der das Auflösungsvermögen abgeleitet werden kann. Es ermöglicht die Entfaltung des Messspektrums, d.h. die Trennung von Probensignal und der durch das Spektrometer verursachten spektralen Verbreiterung. Die Effizienz beschreibt den Quotienten von detektierten Photonen zu den von der Probe in den Raumwinkel des Spektrometers emittierten Photonen. Sie spielt eine wesentliche Rolle für die referenzprobenfreie RFA, da sie in die Sherman-Gleichung (Gleichung 2.16) eingeht. Im Folgenden wird auf diese drei Aspekte eingegangen und die Ansätze der jeweiligen Kalibrierung diskutiert.

5.1 Energieachse

Die Energieachse eines von Hamos-Spektrometers wird über die Bragg-Bedingung (Gleichung 2.20) definiert und hat somit einen geometrischen Ursprung. Die polare Integration der detektierten Kreise resultiert in einer Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Radius. Die detektierte Photonenenergie E ist somit eine Funktion des Radius.

$$E(r) = \frac{hc}{\lambda(r)} = \frac{hc}{\frac{2d}{n}\sin\theta_B(r)}, \tag{5.1}$$

wobei d der Gitterkonstante des Bragg-Kristall, n der Ordnung, h dem Planck'schen Wirkungsquantum und c der Lichtgeschwindigkeit entspricht. Unter Berücksichtigung der Vollzylinder-Geometrie (Abbildung 4.1) kann der Bragg-Winkel durch geometrische Größen des Aufbaus beschrieben werden. Allgemein gilt somit für ein Vollzylinder von Hamos-Spektrometer mit m Kristallen[1] und jeweiligem Krümmungsradius R_{HAPG}, sowie einer CCD-Kamera mit Pixelgröße s_{pixel} im Abstand l zur Probe, folgender Zusammenhang zwischen Energie und

[1] Es wird davon ausgegangen, dass die m Kristalle gleich sind.

Radius:

$$E(r) = \left(\sin \left[\arctan \left(\frac{2mR_{\mathrm{HAPG}} \pm r s_{\mathrm{pixel}}}{l} \right) \right] \frac{2d}{nhc} \right)^{-1}. \tag{5.2}$$

Das + bzw. − gilt für die Positionierung der CCD hinter (post focus) bzw. vor dem Fokus (pre focus). Prinzipiell sind alle eingehenden Größen, bis auf den Abstand l, bekannt. Besitzt man folglich eine sehr genaue Kenntnis über den Abstand der CCD zur Probe bzw. kann diesen geeignet messen, ergibt sich eine unabhängige Energieachse.

Neben den geometrischen Zusammenhängen kann die Energieachse auch über Fluoreszenzlinien oder elastisch gestreuter Strahlung mit bekannter Energie definiert werden. Es gibt somit mehrere Varianten zur Bestimmung der Energieachse. Im Folgenden wird auf drei Varianten der Energieachsen-Kalibrierung näher eingegangen.

5.1.1 Bestimmung der Energieachse mit Fluoreszenzlinien

Die Bestimmung der Energieachse eines WDS kann ganz allgemein mit Hilfe einer bzw. mehreren bekannten Emissionslinien realisiert werden [81, 83, 100–102]. Hierbei bieten sich vor allem gut bestimmte bzw. intensiv untersuchte K-Linien an, wie in der Arbeit von Mauron et al. [15] für ein von Hamos-Spektrometer gezeigt wird. Die K-Emission zeichnet sich vor allem durch ihre hohe Übergangswahrscheinlichkeiten und relativ geringen natürlichen Linienbreiten aus, sodass eine gute Messstatistik in kurzer Zeit erreicht werden kann. Eine geringe Linienbreite und eine möglichst symmetrische Linienform sind zudem wichtig, um eine möglichst genaue Lage der Linie bestimmen zu können. Für 3d-Übergangsmetalle, deren K-Emission sich aufgrund der Energie für die Referenzierung des von Hamos-Spektrometers eignen, ist zu beachten, dass die Kβ Emission bindungsabhängigen Energieverschiebungen unterliegt. Das gilt auch teilweise für die Kα Linien, die zwar nur eine relativ geringe Sensitivität auf die chemische Umgebung aufweisen, deren chemisch bedingte Verschiebungen allerdings auch im Bereich von 1 eV [103] liegen können.

Die Bestimmung der Energieachse mit einer Referenzlinie eines Vollzylinder von Hamos-Spektrometers, basierend auf einem Kristall, ist im Detail in Anklamm et al. [26, 52] beschrieben. Dieser Ansatz wird im Folgenden aufgegriffen und für die Verwendung eines zweiten seriellen Kristalls erweitert.

Die Photonenenergie E_{ref} der Referenzlinie wird mit dem Radius r_{ref} auf der CCD-Kamera aufgenommen. Daraus kann der Abstand l der CCD-Kamera zum Quellpunkt der Fluoreszenzstrahlung auf bzw. in der Probe bestimmt werden.

$$\theta_{\mathrm{ref}} = \arctan \left(\frac{nhc}{2dE_{\mathrm{ref}}} \right) \tag{5.3}$$

$$l = \frac{2mR_{\mathrm{HAPG}} \pm r_{\mathrm{ref}} s_{\mathrm{pixel}}}{\tan \theta_{\mathrm{ref}}} \tag{5.4}$$

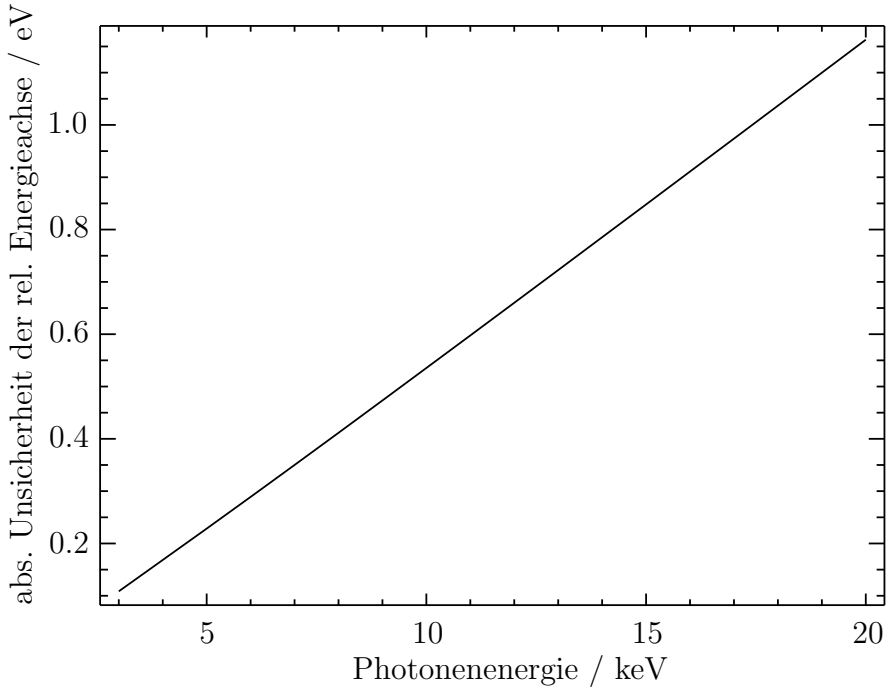


Abbildung 5.1: *Absolute Unsicherheit der relativen Energieachse als Funktion der Photonenenergie.*

Der Abstand l kann anschließend mit den entsprechenden Parametern des Spektrometers (Anzahl der Kristalle m, Krümmungsradius R_{HAPG}, ...) in Gleichung (5.2) eingesetzt werden, um eine Energieachse für die Messposition zu erhalten. Geht man von einer exakten Bestimmung der Referenzenergie und einer vernachlässigbaren Unsicherheit des Datenbankwertes aus, dann ergibt sich nach Gleichung 5.4 und 5.2 eine Unsicherheit der relativen Energieachse. Abbildung 5.1 zeigt die Energieabhängigkeit dieser Unsicherheit. Die Unsicherheit nimmt mit zunehmender Photonenenergie zu, da die Dispersion abnimmt. In die dargestellte Unsicherheit der relativen Energieachse geht zum einen eine Unsicherheit der Radiusbestimmung von 0.5 Pixeln ein. Zum anderen geht die Annahme ein, dass der Krümmungsradius der HAPG-Optiken für die abgedeckte Bandbreite der Messung eine Unsicherheit von einem Mikrometer besitzt. Man beachte, dass der Abstand l für genau die Probe und Probenposition bestimmt wurde, welche die verwendete Referenzlinie enthält. Wird anschließend eine andere Probe gemessen, sollte die Energieachse validiert werden bzw. sichergestellt werden, dass der Quellpunkt der Fluoreszenzstrahlung in gleicher Entfernung l zur CCD-Kamera liegt. Der Quellpunkt kann sich beispielsweise ändern, wenn nach dem Probenwechsel die Probe entlang der Achse der anregenden Strahlung an einer anderen Position steht. Um einen gleichen Quellpunkt der Proben im Vergleich zur Probe der Referenzlinie sicherzustellen, gilt es die Probe entlang der anregenden Strahlachse so zu justieren, dass der optimale Mittelpunkt des detektierten Kreises mit dem vorherigen Mittelpunkt übereinstimmt. Beispiele für die so bestimmte Energieachse sind in Kapitel 6.1 zu finden, das sich mit der hochaufgelösten Kβ-Spektroskopie auseinandersetzt.

Die Verwendung von Fluoreszenzlinien als Referenz hat mehrere Nachteile: Zum

einen besitzen Fluoreszenzlinien eine bereits angesprochene natürliche Linienbreite, die im Spektralbereich des Spektrometers mehrere Elektronenvolt betragen können. Ihr spektraler Verlauf ist nicht zwingend symmetrisch [104], sodass eine entsprechende Berücksichtigung bzw. Anpassung des Messspektrums vorgenommen werden muss. Die Anpassung basiert hierbei auf der Faltung von Ansprechverhalten des Spektrometers und natürlicher Linienform. Zum anderen kann die Unsicherheit der bestimmten Energieachse nicht kleiner als die Unsicherheit des Linienenergie aus der Referenz bzw. Datenbank sein. Die Energie der Fluoreszenzlinien ist zudem nicht variierbar. Unterschiedliche Messpositionen für unterschiedliche Energiebereiche erfordern mehrere Referenzlinien verschiedener Elemente. Eine Bestimmung der Energieachse auf Grundlage einer gut bestimmten Linienenergie für die benötigte Messposition des Spektrometers ist somit nicht immer zwingend gewährleistet.

5.1.2 Bestimmung der Energieachse mit elastischer Streuung

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Energieachse ist die Verwendung von elastischer Streuung monochromatischer Röntgenstrahlung [105]. Voraussetzung ist der Zugang zu monochromatisierter Strahlung, beispielsweise durch Synchrotronstrahlrohre. Die Energieauflösung und die Kalibierung des Monochromators ist somit entscheidend für die Unsicherheit der Energieachsenkalibrierung. Das FCM-Strahlrohr (siehe Kapitel 3.1.2) besitzt eine relative Energieauflösung im Bereich von $E/\Delta E = 10^4$ (2 keV bis 10 keV [57]), sodass eine Halbwertsbreite der elastischen Streuung unter einem eV im Spektralbereich unter 10 keV zu erwarten ist. Es gilt allerdings zu beachten, dass der elastische Streuprozess von inelastischer Streuung und Photoionisation und somit von Fluoreszenzstrahlung begleitet wird (siehe Kapitel 2.1.1). Die Zusammensetzung der Streuprobe sollte folglich so gewählt werden, dass inelastische Streuung und Fluoreszenz unterdrückt, vernachlässigt oder ausreichend gut energetisch vom elastischen Streusignal getrennt werden können. Es bietet sich zudem am besten eine Streuprobe an, die nur aus einem Element besteht, um die zu erwartenden Beiträge besser abschätzen zu können.

Die Energie der inelastischen Streuung ergibt sich aus der winkelabhängigen Compton-Energie. Sie ist somit für eine feste Geometrie von einfallender Strahlung und Spektrometer sowie einer festen Energie der einfallenden Strahlung konstant. Das Element bzw. die Elementzusammensetzung der Streuprobe muss so gewählt werden, sodass das Verhältnis von elastischem zu inelastischem Streukoeffizient optimiert wird. Abbildung 5.2 zeigt den elastischen Streukoeffizienten σ_{elast} und das Verhältnis von elastischem zu inelastischem Streuquerschnitt $\sigma_{\text{elast}}/\sigma_{\text{inelast}}$ als Funktion der Kernladungszahl Z und der Photonenenergie. Es wird deutlich, dass schwerere Elemente aufgrund der höheren Anzahl an Elektronen einen höheren Streuquerschnitt besitzen und sich somit besser als Streuprobe eignen als leichte Elemente. Auch das Verhältnis zum inelastischen Streuquerschnitt zeigt, dass durch geeignete Wahl des Elements inelastische Streuung vernachlässigbar wird. Im Folgenden werden am Vergleich von Aluminium (Z=13) und Gold (Z=79) die

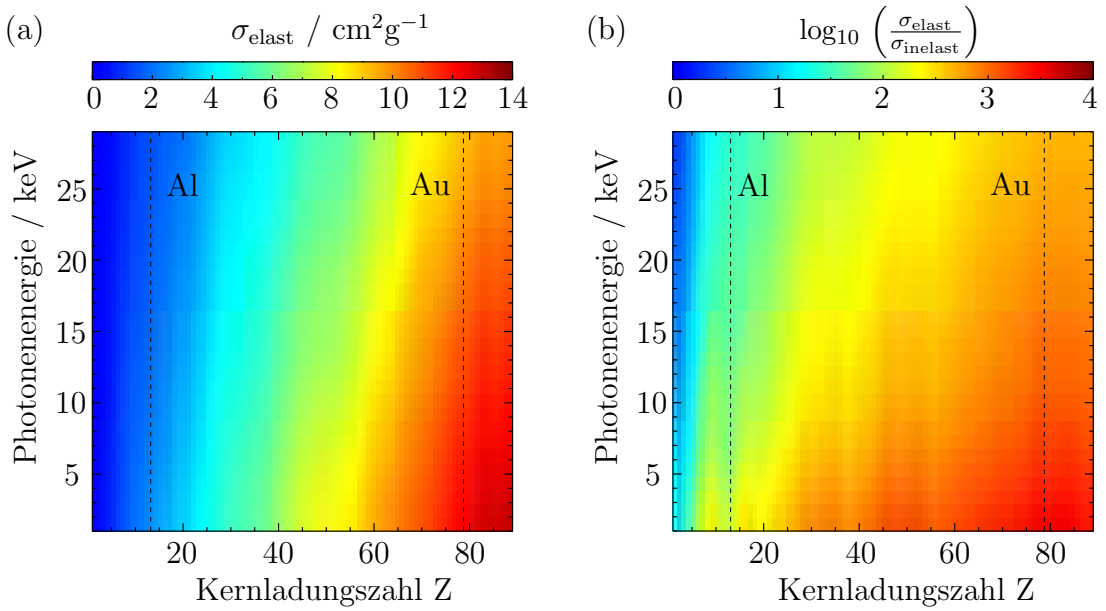


Abbildung 5.2: *(a) Elastischer Streukoeffizient σ_{elast} und (b) das Verhältnis von elastischem zu inelastischem Streukoeffizient $\sigma_{elast}/\sigma_{inelast}$ als Funktion der Kernladungszahl Z und der Photonenenergie, basierend auf den Werten von Ebel [31]. Mit zunehmender Kernladungszahl Z wird σ_{elast} und das Verhältnis $\sigma_{elast}/\sigma_{inelast}$ größer, sodass sich schwere Elemente besser als Streuprobe eignen.*

genannten Eigenschaften demonstriert.

Abbildung 5.3 zeigt die gemessenen Spektren der Streuung monochromatischer Photonen an einer Goldfolie (Au) und einer Aluminiumfolie (Al). Es lassen sich drei wesentliche Punkte in der Abbildung erkennen: erstens im Spektrum der Al-Streuprobe ist eine inelastische Streuintensität zu vermuten. Der inelastische Beitrag ist zudem aufgrund von Mehrfachstreuung innerhalb der Probe energetisch stark verbreitert [106]; zweitens bei gleicher Messdauer ist die Statistik der Al-Streuprobe wesentlich schlechter, obwohl die Probe eine Größenordnung dicker ist; drittens das elastische Streusignal ist bei der Al-Streuprobe breiter. Die ersten beiden Beobachtungen sind, wie oben erwähnt, zu erwarten. Die erhöhte Breite des elastischen Streusignals ist auf die höhere Dicke der Al-Streuprobe und einem durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung größeren Quellvolumen zurückzuführen. Diese Auswirkung der Probe auf das Ansprechverhalten des Spektrometers wird in Kapitel 5.2.1 näher erläutert.

Trotzdem kann in beiden Fällen der Radiuskanal der elastisch gestreuten Energie bestimmt werden. Die weitere Vorgehensweise ist identisch mit der von Fluoreszenzlinien. Ein Beispiel für die Bestimmung der Energieachse mit Hilfe von elastischer Streuung ist in Kapitel 6.2 zu finden, das sich u.a. mit der Bestimmung von Linienenergien der Gd-L Emission auseinandersetzt. Die resultierende Unsicherheit wird entsprechend an dem konkreten Beispiel diskutiert.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Bestimmung der Energieachse des von Hamos-Spektrometers über elastische Streustrahlung und Fluoreszenzlinien

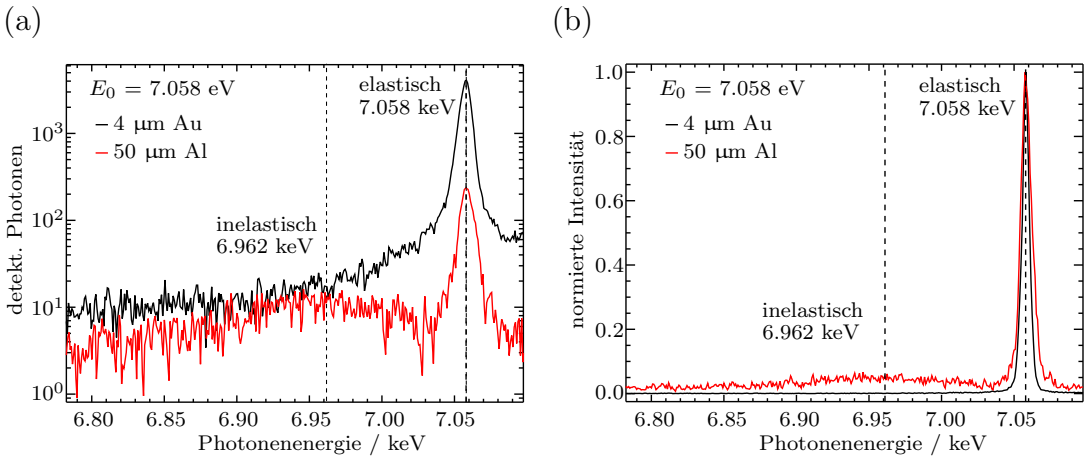


Abbildung 5.3: *Vergleich der Streuspektren einer Au-Folie (4 µm) und Al-Folie (50 µm) bei einer Photonenenergie von 7.058 keV gemessen mit einem HAPG-Kristall. In (a) ist die absolut gemessene Photonenanzahl der beiden Spektren (120 Bilder, 20 s Belichtungszeit) und in (b) die normierte Intensität auf der Ordinate aufgetragen. Die inelastische Energie wurde nach Bedingungen des Comptoneffekts für einen Streuwinkel von 90° berechnet.*

bekannter Energie realisiert werden kann. Durch die Zylindersymmetrie und die Bragg-Bedingung ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Radius des detektierten Kreises und der Photonenenergie. Die Kalibrierung über elastische Streustrahlung bietet allerdings einen auf die Energieachse des Synchrotronstrahlrohrs rückführbaren Ansatz. Vorteile liegen in der Durchstimmbarkeit der Energie, sodass prinzipiell für jede beliebige Messposition eine Referenzierung stattfinden kann. Hierbei empfiehlt sich außerdem die Verwendung von Streuproben möglichst hoher Kernladungszahl, um entsprechend hohe elastische Streukoeffizienten zu erreichen.

5.1.3 Absolute Bestimmung

Die absolute Bestimmung der Energieachse bezieht sich auf die Bestimmung der Energieachse ohne jegliche Art von Referenzsignal (Emissionslinie, elastisch gestreute Photonen). Die Energieachse wird entsprechend Gleichungen 5.1 und 5.2 über den Bragg-Winkel bzw. den Abstand l definiert. Gelingt es beispielsweise den Bragg-Winkel unabhängig zu bestimmen, kann eine referenzfreie Energieachse abgeleitet werden.

Eine etablierte Methode für eine unabhängige Bestimmung der Winkelachse von Doppelkristall-Spektrometern ist die Anordnung des zweiten Kristalls in zwei unterschiedlichen Reflexionsgeometrien. Voraussetzungen sind hierfür allerdings ein entsprechend präzises Goniometer, das über eine hohe Winkelauflösung verfügt und eine entsprechende Auslegung des Spektrometers [107]. Das in dieser Arbeit verwendete von Hamos-Spektrometer ist für diese Art von Energieachsen-Kalibrierung ungeeignet, da die Vollzylinder HAPG-Kristalle die zwei unterschiedlichen Anord-

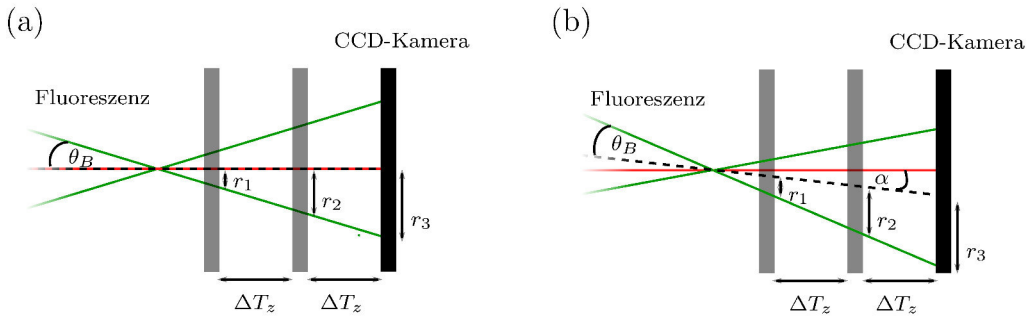


Abbildung 5.4: *(a) Messprinzip für die absolute Bestimmung der Energieachse. Die CCD-Kamera wird um ΔT_z verfahren und an jeder Position wird der Radius r_i der Fluoreszenzlinie bestimmt. (b) Stimmen Spektrometerachse (rot) und optische Achse (gestrichelt) nicht überein, kann der Winkelunterschied α über die Mittelpunktskoordinaten bestimmt werden.*

nungen nicht zulassen.

Durch die Vollzylinder-Geometrie ergibt sich allerdings eine andere Möglichkeit: Der Bragg-Winkel kann direkt mit Spektren verschiedener Messpositionen der CCD-Kamera bei gleichbleibender Proben- und Kristallposition bestimmt werden. Unterschiedliche Positionen der CCD-Kamera verändern den Radius der detektierten Kreise. Sind die relativen Positionsänderungen bekannt und werden die entsprechenden Unterschiede der Radien im Rahmen einer Auswertung der CCD-Bilder bestimmt, lässt sich der Bragg-Winkel und somit die Energie ableiten. Abbildung 5.4 (a) zeigt das Messprinzip in einer schematischen Darstellung. Der Bragg-Winkel θ_B ergibt sich aus dem Anstieg k der Geraden

$$r(T_z) = k \cdot T_z + \text{const.} \tag{5.5}$$

durch folgende Beziehung:

$$\theta_B = \arctan(k) = \arctan \frac{\Delta r}{\Delta T_z}. \tag{5.6}$$

Am Beispiel der Cu Kα Emission wurde eine entsprechende Messreihe aufgenommen. Stimmen optische Achse und die Verfahrachse der CCD-Kamera (Spektrometerachse) nicht überein bzw. besitzen einen Winkel α zueinander, wandert der optimale Kreismittelpunkt der detektierten Kreise (Abbildung 5.4 (b)). Anhand der bestimmten Koordinaten für den Kreismittelpunkt, kann die Verkippung der beiden Achsen in horizontaler (α_h) und vertikaler Richtung (α_v) bestimmt und die Schrittweite ΔT_z der CCD-Kamera entsprechend korrigiert werden:

$$\Delta T_{z,\text{korr.}} = \frac{\Delta T_z}{\cos \alpha_h \cos \alpha_v}. \tag{5.7}$$

Eine detaillierte Beschreibung der Bestimmung von $\alpha_{h,v}$ ist im Anhang A.3 zu finden.

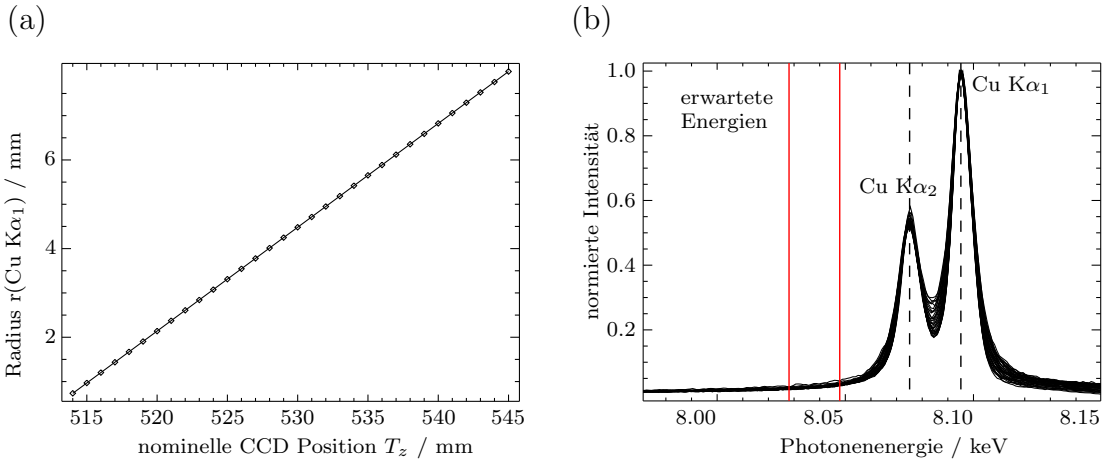


Abbildung 5.5: *(a) Bestimmter Radius der Cu Kα_1 Linie als Funktion der CCD-Position T_z und (b) die daraus abgeleitete absolute Energieachse. Eine Übereinstimmung der absoluten Linienenergie mit den erwarteten Linienenergien (rot) wird um knapp 50 eV verfehlt. Die relative Energieachse zeigt allerdings gute Übereinstimmung.*

Abbildung 5.5 zeigt die nach Gleichung 5.5 angepassten Daten und die Emissionsspektren mit resultierender Energieachse. Die nach diesem Verfahren bestimmten Linienenergien liegen knapp 50 eV neben den erwarteten Linienenergien (Tabelle 5.1). Mit einer geschätzten relativen Unsicherheit des bestimmten Anstiegs k von nur 0.5% ergibt sich bereits eine Unsicherheit des absoluten Wertes der bestimmten Energieachse von 33 eV. Daraus folgt, dass eine Unsicherheit im Bereich von unter einem eV eine relative Unsicherheit des Anstiegs kleiner als 10^{-4} erfordert. In Anbetracht der Abweichung von 50 eV und einer bestimmten Unsicherheit von 33 eV sind nicht alle Einflussfaktoren berücksichtigt worden. Prinzipiell ist aufgrund der verbauten Piezo-Manipulatoren eine sehr genaue Positionierung erreichbar. Systematische Fehler, die beispielsweise durch die Übersetzung oder wechselseitige Beeinflussung der Achsen zu Stande kommen, müssen allerdings näher betrachtet werden. Die Umsetzung dieses Kalibrieransatzes der Energieachse erfordert somit eine noch höhere Anforderung an die Charaktersisierung des Aufbaus und eine tiefere Auseinandersetzung mit beitragenden Einflussfaktoren.

Auch wenn die absolute Bestimmung der Energieachse mit nicht zufriedenstellenden Unsicherheiten behaftet ist, zeigt die relative Energieachse anhand der Energiedifferenz der bestimmten Cu Kα_1 und Kα_2 eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten und bestätigt die in Abbildung 5.1 abgeschätzte Unsicherheit der relativen Energieachse. Es lässt sich somit zusammenfassen, dass die absolute Bestimmung der Energieachse prinzipiell durch den vorgestellten Ansatz möglich ist. Weitere Experimente, vor allem in Bezug auf die Genauigkeit der Positionierung der CCD-Kamera, sind notwendig, um validieren zu können, ob der bestehende Aufbau prinzipiell in der Lage ist Unsicherheiten der absoluten Energieachse im Bereich von wenigen eV zu realisieren.

Tabelle 5.1: *Energie der Cu $K\alpha_1$ Linie und Energiedifferenz der Cu $K\alpha_{1,2}$ Linien bestimmt mit Hilfe der absoluten Energieachse. Die Unsicherheit der relativen Energieachse ist wesentlich kleiner im Vergleich zur absoluten Energieachse.*

Referenz	Energie / eV	
	$K\alpha_1$	$K\alpha_1 - K\alpha_2$
diese Arbeit	8095(33)	19.8(10)
Mendenhall et al. [108]	8047.8162(4)	19.8730(26)

5.2 Ansprechverhalten

Das Ansprechverhalten oder die Response eines Spektrometers beschreibt die Abbildung der einfallenden Strahlung einer bestimmten Energie auf den Detektor. Mit der Verwendung von HAPG-Kristallen, die eine Mosaik-Kristallstruktur aufweisen, gehen bestimmte Abbildungsfehler einher. Diese Abbildungsfehler beeinflussen das Ansprechverhalten. Eine Übersicht der auftretenden Abbildungsfehler bei Mosaikkristallen ist von Ice und Sparks [50] und in der Dissertation von L. Anklamm [52] gegeben. Diese rühren von der Reflexion der einfallenden Photonen in unterschiedlichen Tiefen des Kristalls und an unterschiedlich verkippten Mosaikblöcken des HAPG-Kristalls her.

Das Messspektrum einer Fluoreszenzlinie, die mit dem von Hamos-Spektrometer gemessen wird, ist somit nicht zwangsläufig immer gleich. Es gibt viele Faktoren, die das Messspektrum der selben Fluoreszenzlinie beeinflussen. Das gemessene Spektrum ist eine Faltung aus der emittierten Energieverteilung der Fluoreszenzlinie (natürliche Linienform bzw. Linienbreite) und der Response des Spektrometers. Die Kenntnis über die Response ermöglicht die Entfaltung von Emissionslinien und somit die Bestimmung der natürlichen Linienform. Um möglichst vergleichbare Messbedingungen zu schaffen, gilt es die Einflussfaktoren auf die Response zu kennen, zu verstehen und sie gegebenenfalls zu nutzen, um optimale Messbedingungen zu schaffen. Außerdem ist die Energieauflösung des Spektrometers über die Responsefunktion definiert. Üblicherweise wird die Halbwertsbreite der Response als die erreichbare Energieauflösung und das Verhältnis der gemessenen Photonenenergie zur Halbwertsbreite $E/\Delta E$ als Auflösungsvermögen bezeichnet. Die folgenden Abschnitte diskutieren die Einflussfaktoren und Methoden zur Bestimmung der Response anhand von ausgewählten Beispielen.

5.2.1 Einflüsse auf das Ansprechverhalten

Die verschiedenen Abbildungsfehler bzw. Abbildungscharakteristiken der HAPG-Kristalle sorgen für eine dynamische Response, d.h. verschiedene Parameter können bei gleichen Anregungsbedingungen und bei gleicher Fluoreszenzlinie das gemessene Spektrum verändern. Zu diesen Parametern gehören die Position der CCD-Kamera, die Position der HAPG-Kristalle und der Betriebsmodus (Beugungsordnung, Verwendung von zwei seriellen Kristallen). Außerdem gilt für das von Hamos-Spektrometer als Spektrometer ohne Eintrittsspalt eine Abhängigkeit der Response bezüglich der Quellgröße bzw. dem Quellvolumen der Fluoreszenzstrahlung.

Position der CCD-Kamera

Die Vollzylinder-Geometrie zeichnet sich im Unterschied zur herkömmlichen von Hamos-Geometrie dadurch aus, dass die Oberflächennormale der CCD in Richtung der Probe zeigt. Damit einhergehend ist, dass sich die CCD-Kamera nicht im Fokus der reflektierten Strahlung befindet. Es wurde bereits in anderen Arbeiten [26, 52]

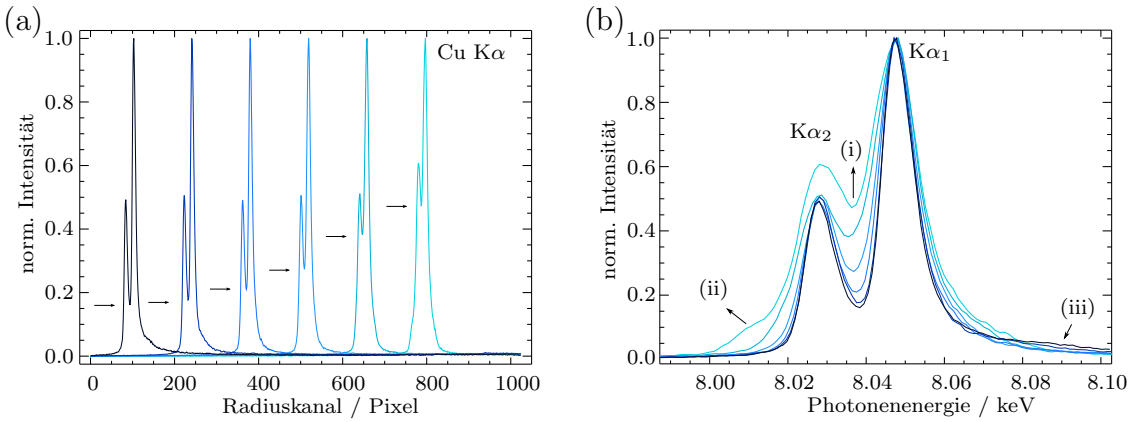


Abbildung 5.6: *(a) Cu K$\alpha_{1,2}$ Emissionslinien bei verschiedenen CCD-Positionen (pre focus) und somit unterschiedlichen Radien gemessen mit einem Kristall in erster Ordnung. (b) Spektren aus (a) mit zugehöriger Energieachse. Die Pfeile deuten die Veränderungen des Ansprechverhaltens bzw. der Responsefunktion mit zunehmendem Radius an.*

erkannt, dass es jeweils eine bestimmte Position der CCD-Kamera vor dem Fokus (*pre focus*) und hinter dem Fokus (*post focus*) gibt, für die eine optimale Auflösung des Spektrometers erreicht wird. Die Responsefunktion ist somit abhängig von der Position der CCD-Kamera in Bezug auf die Fokusposition.

Abbildung 5.6 (a) zeigt zunächst das Cu Kα Emissionsspektrum für verschiedene Positionen der CCD-Kamera hinter dem Fokus bei gleichbleibender Kristall- und Probenposition. Abbildung 5.6 (b) zeigt die selben Spektren mit zugehöriger Energieachse. Das Minimum (i) zwischen den K$\alpha_{1,2}$ Linien ist ein Indikator für die erreichte Auflösung, da es den Überlapp der beiden benachbarten Linien beschreibt. Es wird somit deutlich, dass sich mit zunehmendem Radius das Auflösungsvermögen verschlechtert. Außerdem bildet sich eine Schulter (ii) auf der niederenergetischen Seite aus und bei höheren Energien nimmt die auslaufende Flanke des Ansprechverhaltens leicht ab (iii) (Abbildung 5.6 (b)).

Um den gesamten Verlauf der Responsefunktion in Abhängigkeit der Position der CCD-Kamera zu erfassen, wurde die Cu Kα Emission für verschiedene Positionen der CCD-Kamera in *pre focus* und *post focus* gemessen und ausgewertet. Die Messungen wurden zudem in zweiter Ordnung (n=2) mit einem Kristall, sowie mit zwei Kristallen in erster Ordnung (n=1) durchgeführt, um entsprechende Unterschiede in den spektralen Verläufen der drei verschiedenen Betriebsmodi zu ermitteln. Abbildung 5.7 zeigt diese in einer Falschfarbendarstellung mit der Photonenenergie auf der Ordinatenachse und der nominellen Position der CCD-Kamera auf der Abszissenachse. Ein Schnitt entlang der vertikalen Achse entspricht somit einem Cu Kα Emissionspektrum bei einer entsprechenden Position der CCD-Kamera.

Anhand des Farbverlaufs ist bei einem Kristall in erster Ordnung zu erkennen, dass das Auflösungsvermögen jeweils *pre focus* und *post focus* mit zunehmendem Abstand der CCD-Kamera von der Fokusposition abnimmt. Außerdem ist die

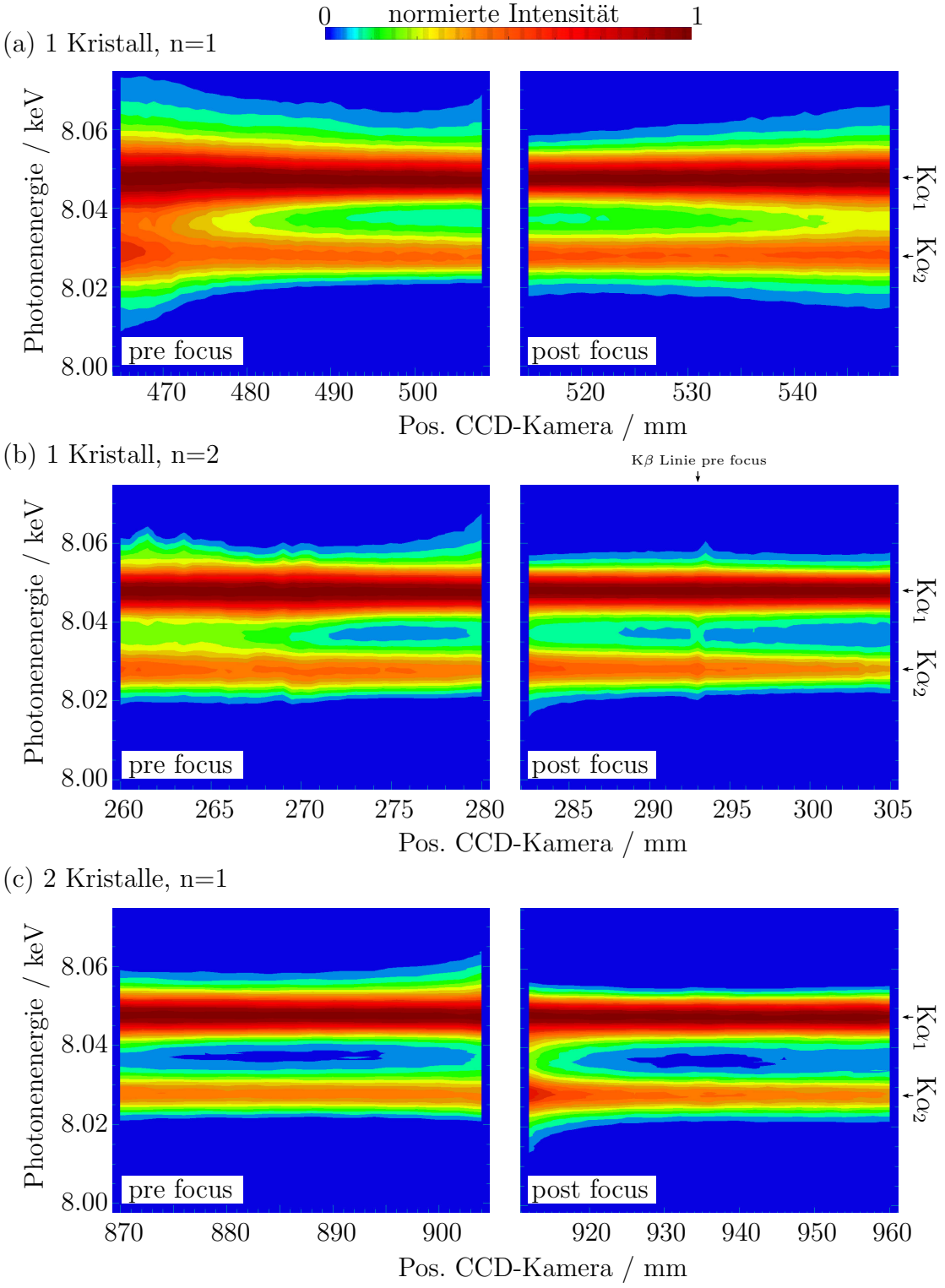


Abbildung 5.7: *Spektraler Verlauf der Cu $K\alpha_{1,2}$ Emissionslinien als Funktion der nominellen Position der CCD-Kamera für (a) einen Kristall in erster Ordnung, (b) einen Kristall in zweiter Ordnung und (c) zwei Kristallen in erster Ordnung. Die Intensität ist normiert auf das Maximum der $K\alpha_1$ Linie. Die nominelle Position entspricht nicht dem Abstand zur Probe, sondern ist durch die jeweilige Achsenposition gegeben.*

Verbreiterung des Messspektrums asymmetrisch. *Pre focus* ist diese Asymmetrie tendenziell zu höheren Photonenenergien, *post focus* zu niedrigeren Photonenenergien ausgeprägt. In zweiter Ordnung (Abbildung 5.7 (b)) ist auf der *pre focus* Seite eine Verbreiterung zu sehen, *post focus* verbessert sich die Auflösung mit zunehmenden Abstand von der Fokusposition stetig. Der wesentlich steilere Bragg-Winkel in zweiter Ordnung verschiebt die durch die Abbildungsfehler hervorgerufene spektralen Effekte im Vergleich zur ersten Ordnung. Man beachte außerdem, dass hier die Kβ Linie vor ihrem Fokus die Kα Linien durchkreuzt, sodass die spektrale Verbreiterung an dieser Stelle nicht von der Responsefunktion herrührt. Durch die Positionierung des HAPG-Kristalls näher zur Probe kann dieser Effekt potentiell verhindert werden, sodass die Kβ Linie aufgrund der begrenzten Breite des Kristalls nicht mehr reflektiert wird. Die Verwendung von zwei Kristallen in erster Ordnung (Abbildung 5.7 (c)) zeigt ein ähnliches Verhalten wie mit einem Kristall, wenngleich die Auflösung wesentlich besser ist und sie mit zunehmendem Abstand der CCD-Kamera zur Fokusposition nicht so drastisch abnimmt.

Es gibt optimale Messpositionen der CCD-Kamera in Bezug auf die Fokusposition, bei der ein bestmögliches Auflösungsvermögen erreicht wird. Abbildung 5.8 (a) zeigt das Minimum zwischen den beiden K$\alpha_{1,2}$ Linien als Indikator für das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der Position der CCD-Kamera relativ zur Fokusposition. Die Abbildung zeigt zunächst, dass ein höheres Auflösungsvermögen in zweiter Bragg-Ordnung und eine weitere Steigerung mit zwei Kristallen erreicht wird. Für Messungen in erster Ordnung sind optimale Messpositionen für die CCD-Kamera feststellbar, in zweiter Ordnung steigt das Auflösungsvermögen *post focus* mit zunehmender Entfernung der CCD-Kamera stetig. Größere Entfernungen konnten mit dem Aufbau nicht realisiert werden, um eine eventuelle Sättigung der Auflösungsverbesserung festzustellen, da der Radius zu groß für den Chip der CCD-Kamera wird. Abbildung 5.8 (b) zeigt entsprechend das Minimum zwischen den beiden K$\alpha_{1,2}$ Linien in Abhängigkeit des detektierten Radius.

Für Messungen mit einem Kristall in erster Ordnung liegt die optimale Position der CCD-Kamera im Bereich von 5 mm bis 10 mm Entfernung von der Fokusposition. Bei einem Vollzylinder von Hamos-Spektrometer mit dreifachem Kristallradius (150 mm) liegt diese im Bereich von 15 mm bis 20 mm [26], also auch bei etwa der dreifachen Entfernung, sodass hier ein geometrischer Zusammenhang vermutet werden kann. Bei Verwendung von zwei Kristallen verschiebt sich die optimale Position der CCD-Kamera zu größeren Werten, die im Bereich von 20 mm liegen. In zweiter Ordnung ist die optimale Messposition *pre focus* bei ca. 5 mm bis 10 mm, *post focus* bei größtmöglichem Abstand.

Position der Kristalle

Die verwendeten HAPG-Kristalle besitzen eine endliche Breite von 20 mm. Aufgrund von Inhomogenitäten entlang dieser Breite, sowie Effekten, die auf die Mosaikstruktur von HAPG zurückzuführen sind, ist die Positionierung der HAPG-Kristalle ein weiterer Faktor, der das Ansprechverhalten beeinflusst. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde bei gleicher Probe, Anregung und Position der

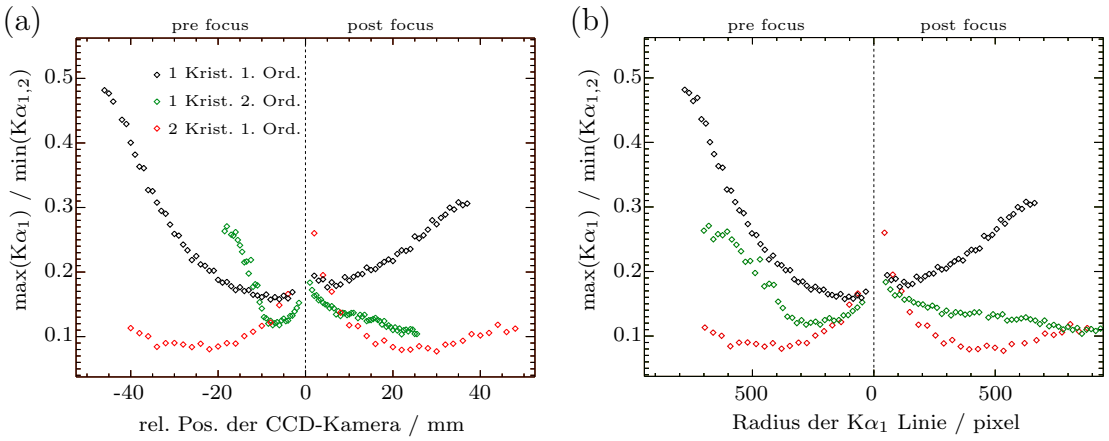


Abbildung 5.8: *Einfluss (a) der CCD Position relativ zum Fokus und (b) Radius der detektierten Kreise auf das Auflösungsvermögen. Das Auflösungsvermögen wird mit dem Verhältnis von Minimum zwischen den $K\alpha_{1,2}$ Linien zum $K\alpha_1$ Peakmaximum abgeschätzt. Kleine Werte entsprechen somit einem hohen Auflösungsvermögen.*

CCD-Kamera (*pre focus*), die Position des HAPG-Kristalls verändert und die Cu Kα Emission aufgenommen. Das Ergebnis ist in Form einer Falschfarbendarstellung in Abbildung 5.9 dargestellt, wobei die Intensität in (a) auf das Maximum aller Spektren normiert ist. Auf der Ordinatenachse ist der entsprechende Radiuskanal aufgetragen. Abbildung 5.9 (b) zeigt die Spektren der in (a) gekennzeichneten Kristallpositionen (i) bis (iv).

Vergleicht man die Spektren der Position (iv) mit den Positionen (i) bis (iii) ist eine Verschiebung des gesamten Spektrums um ca. sieben Pixeln zu höheren Radien zu erkennen. In der Falschfarbendarstellung ist diese Radiusänderung der detektierten Fluoreszenz als rot gestrichelte Linie gekennzeichnet. Der minimale Radius wird bei zentrierter Position (ii) des Kristalls erreicht. Eine Ursache könnte ein leicht größer werdender Radius der HAPG-Optik am Randbereich sein. Die Radiusänderung des Kristalls kann von einer Änderung des Substratradius herrühren. Wie in der Arbeit von I. Holfelder [27] gezeigt, gibt es Änderungen des Substratradius, die maximal im Bereich von 20 µm (ca. zwei Pixeln) liegen. Insbesondere ist die Verschiebung des Messspektrums zu höheren Radien an den Rändern des Kristalls auffällig, sodass ein weniger gutes Haften der dünnen HAPG-Schicht (40 µm) auf dem Substrat für ein leichtes Abstehen sorgt und somit den Radius in diesem Bereich des Kristalls effektiv verkleinert. Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig, um die Ursache dieses Effekts genauer zu ermitteln.

Ein weiteres Merkmal ist in Abbildung 5.9 (b) mit Pfeilen hervorgehoben: Die $K\alpha_1$ Linie bildet zu höheren Radien eine positionsabhängige Schulter aus, die bei zentrierter Position (ii) des Kristalls zu kleineren Radien und an Position (iii) wieder zu größeren Radien rutscht. Zwei gegenläufige Abbildungseffekte treten hier auf, die sich bei zentrierter Position des Kristalls überlagern und so eine besonders deutliche Schulter formen. In Abbildung 5.9 (a) und (b) sind diese gegenläufigen Abbildungsfehler mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Falschfarbendar-

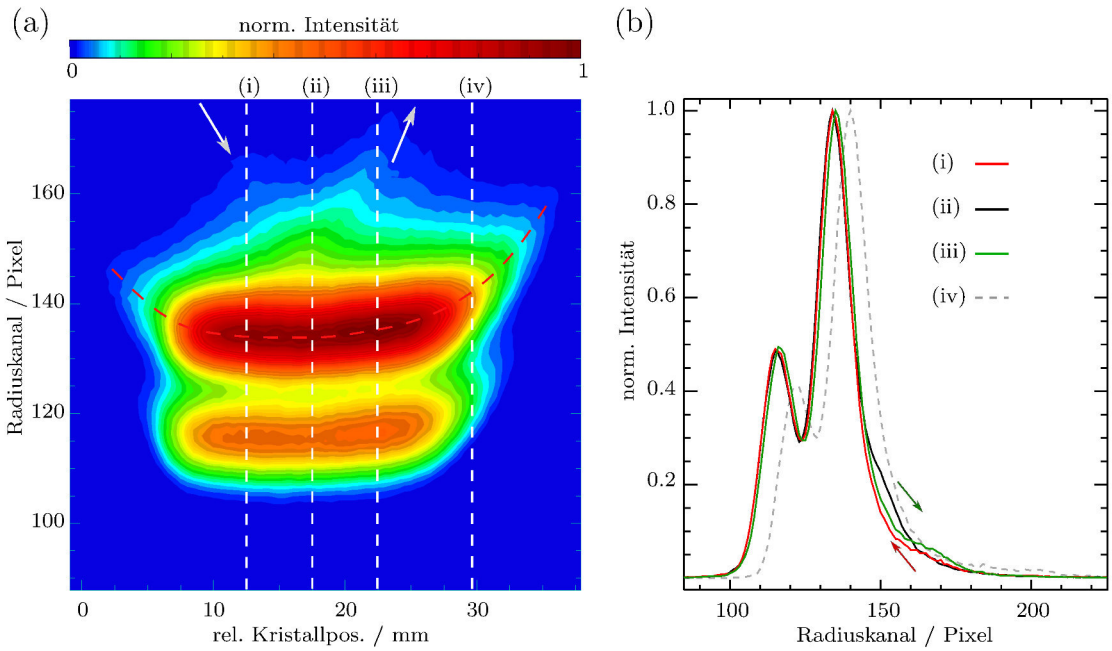


Abbildung 5.9: *Cu Kα Emission in Abhängigkeit der Kristallposition mit der CCD-Kamera pre focus. Die Spektren der vier markierten Positionen aus (a) sind in (b) auf das jeweilige Maximum des Spektrums normiert. Die Pfeile zeigen entsprechend zwei gegenläufige Abbildungseffekte, die sich bei zentrierter Position des Kristalls (ii) überlagern. Zu den Rändern des Kristalls verschiebt sich zudem das Maximum der Spektren zu höheren Radien.*

stellung verdeutlicht außerdem, dass diese Effekte nicht von gleicher Intensität sind, sondern der Effekt bei größeren Distanzen des Kristalls zur Probe (größeren Werten der relativen Kristallposition auf der angegebenen Achse) stärker ist.

Quellgröße

Die Quellgröße beschreibt die Dimension des angeregten Volumens in der Probe in dem Röntgenfluoreszenz entsteht. Wie bereits in den Arbeiten von L. Anklamm [52] und Ice und Sparks [50] beschrieben, ist die Quellgröße von der Fokussierung der anregenden Strahlung (Halbwertsbreite des anregenden Strahlprofils) abhängig. Aber auch die Probenbeschaffenheit d.h. die Dicke und die Dichte der Probe spielen eine entscheidende Rolle.

Abbildung 5.10 zeigt zunächst den Einfluss der anregenden Strahlung am Beispiel der Cu Kα Emission bei verschiedenen Halbwertsbreiten (FWHM) des Strahlprofils der Anregungsstrahlung. Fokusgrößen ab 60 µm FWHM wurden durch zunehmende Entfernung der Kapillare von der Probe erreicht. Kleinere FWHM wurde realisiert, indem bei optimalem Abstand zusätzlich der einfallende Strahl mit Kreuzblenden beschnitten wurde. Die Größe des erreichten Fokus wurde mittels der Knife-Edge Methode bestimmt. Unterhalb von 40 µm FWHM ist eine Erhöhung der Auflösung des Messspektrums nicht mehr zu verzeichnen. Es kann davon ausgegangen werden, dass ab dieser Fokusgröße die Abbildungsfehler der HAPG-Optiken (für diesen

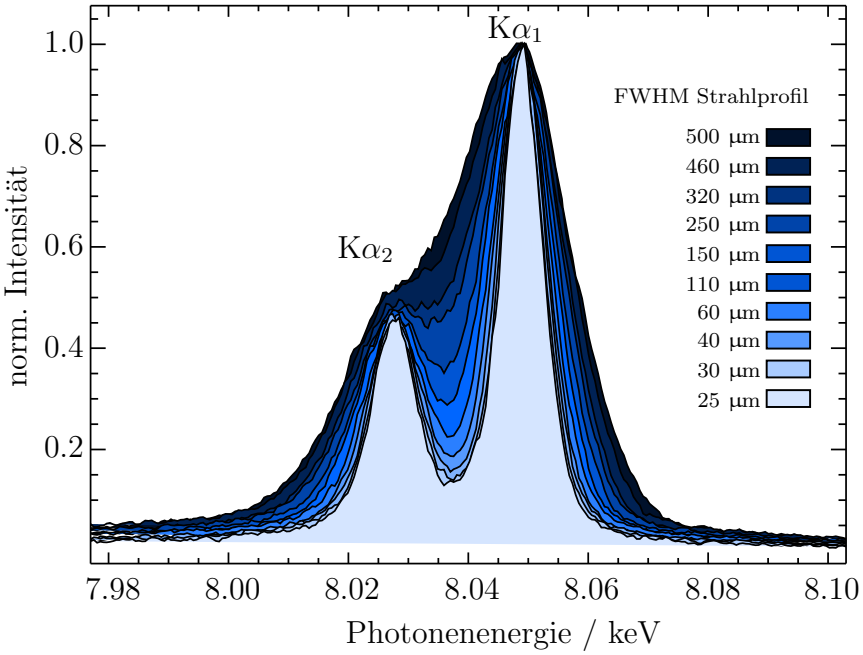


Abbildung 5.10: *Cu Kα Emission in Abhängigkeit des anregenden Strahlprofils gemessen mit einem HAPG-Kristall. Die Halbwertsbreite (FWHM) der anregenden Strahlung wurde mittels der Knife-Edge Methode ermittelt und besitzt eine abgeschätzte Unsicherheit von etwa 10%.*

Energiebereich) überwiegen, da die natürliche Linienbreite der Emissionslinien noch nicht erreicht ist. Zum anderen ist die Quellgröße nicht nur durch das Strahlprofil der anregenden Strahlung definiert, sondern auch durch ihre Eindringtiefe und die Extinktionslänge der Fluoreszenzstrahlung. Im Fall der Cu Kα Emission für eine reine Kupferprobe liegt diese im Bereich von 20 µm. Im Gegensatz zur Verschlechterung der Auflösung durch die Entfernung der CCD-Kamera von der Fokusposition, ist die Verbreiterung des Messspektrums durch die Vergrößerung des Strahlprofils der anregenden Strahlung symmetrisch in Bezug auf die höher- und niederenergetische Flanke.

Der Einfluss der Dicke der Probe ist schematisch in Abbildung 5.11 gezeigt. Dieser Effekt tritt hauptsächlich entlang der anregenden Strahlung auf, da er durch das Eindringen der Photonen in die Probe verursacht wird. Ist die Probe beispielsweise sehr dick bzw. sind die zu untersuchenden Atome in einer leichten Matrix vorhanden, wird das Quellvolumen entlang der Strahlrichtung sehr groß. Die Eindringtiefe wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung 2.2) beschrieben. Bei einer sehr dünnen Probe oder Schicht begrenzt die effektive Dicke das Quellvolumen.

Um den Einfluss der Probendicke zu demonstrieren, ist in Abbildung 5.12 die Ti Kβ Emission zweier unterschiedlich dicker TiO_2 Proben gezeigt[2]. Die dicke Probe entspricht einem Pressling aus TiO_2 Pulver (1 mm) [16], die dünne Probe ist eine durch *Ion Beam Deposition* abgeschiedene Schicht auf einem Siliziumnitrid-Substrat

[2]Eine detaillierte Diskussion der Ti Kβ Emission von Titan und verschiedenen Titanoxiden ist in Kapitel 6.1.2 zu finden.

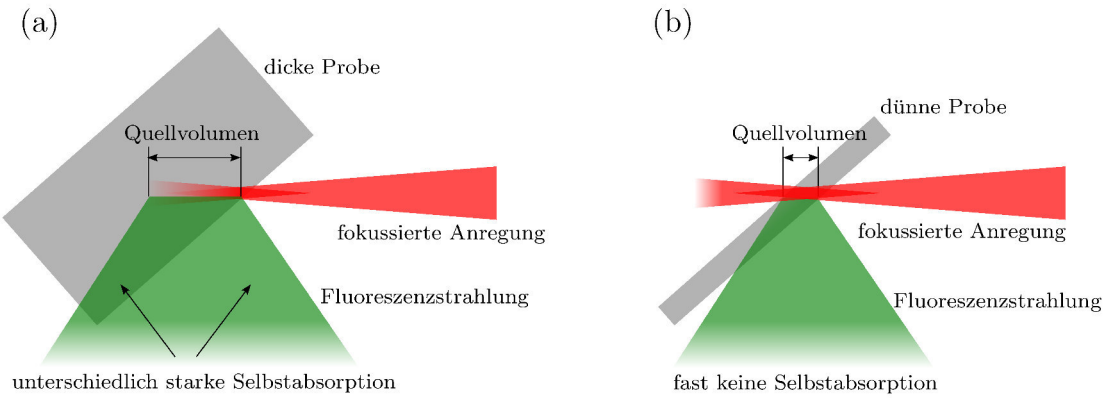


Abbildung 5.11: *Schematische Draufsicht der Ausdehnung des Quellvolumens der Fluoreszenz entlang der anregenden Strahlung in (a) einer dicken und (b) einer dünnen Probe.*

(100 nm) [109]. Die effektive Dicke des Presslings ist in erster Näherung durch die Absorptionslänge der Ti K$\beta_{1,3}$ Linienenergie gegeben, die im Bereich von 10 µm liegt. In Abbildungen (a) und (b) sind zunächst die aufsummierten CCD-Bilder gezeigt. Die Anzahl der Bilder und die Integrationszeit wurden so angepasst, dass die Messstatistik beider Proben in der gleichen Größenordnung liegen. Bei direktem Vergleich der CCD-Bilder fällt auf, dass für die dickere Probe die linke Seite des Kreises wesentlich höhere Intensitäten aufweist. Dieser Effekt wurde bereits von Malzer et al. [83] diskutiert und ist auf Selbstabsoprtion zurückzuführen. Die linke Seite des Kreises entspricht nach Einfachreflexion den Fluoreszenzphotonen mit steilerem Austrittswinkel aus der Probe. Der Austrittswinkel des äußersten Photons der linken Kreishälfte entspricht $45° + \theta_B \approx 67°$, der rechten Seite $45° - \theta_B \approx 23°$, sodass die Selbstabsorption der Fluoreszenz entlang des Kreises unterschiedlich stark ist. Bei der dünnen Probe von nur 100 nm ist die Selbstabsorption fast vernachlässigbar klein. Die unterschiedliche Intensitätsverteilung des detektierten Kreises der dünnen Probe ist auf die Inhomogenität des HAPG-Kristalls und die Justage zurückzuführen.

Abbildung 5.12 (c) zeigt die aus den CCD-Bildern resultierenden Messspektren mit einer erwartungsgemäß schlechteren Auflösung für die dickere Probe. Die erhöhte Auflösung des Spektrums der dünnen 100 nm Probe ist vor allem an der K$\beta_{1,3}$ Linie zu sehen. Auswirkungen auf die K$\beta_{2,5}$ und Kβ'' Linien sind aufgrund ihrer niedrigeren Übergangswahrscheinlichkeit und einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis der dünneren Probe kaum auszumachen.

5.2.2 Bestimmung des Ansprechverhaltens mit Fluoreszenzlinien

Fluoreszenzlinien können prinzipiell genutzt werden, um eine Responsefunktion zu bestimmen. Die Herausforderung dieser Methode liegt in der natürlichen Linienform bzw. Linienbreite der Fluoreszenzlinien. Auch wenn Fluoreszenzlinien im

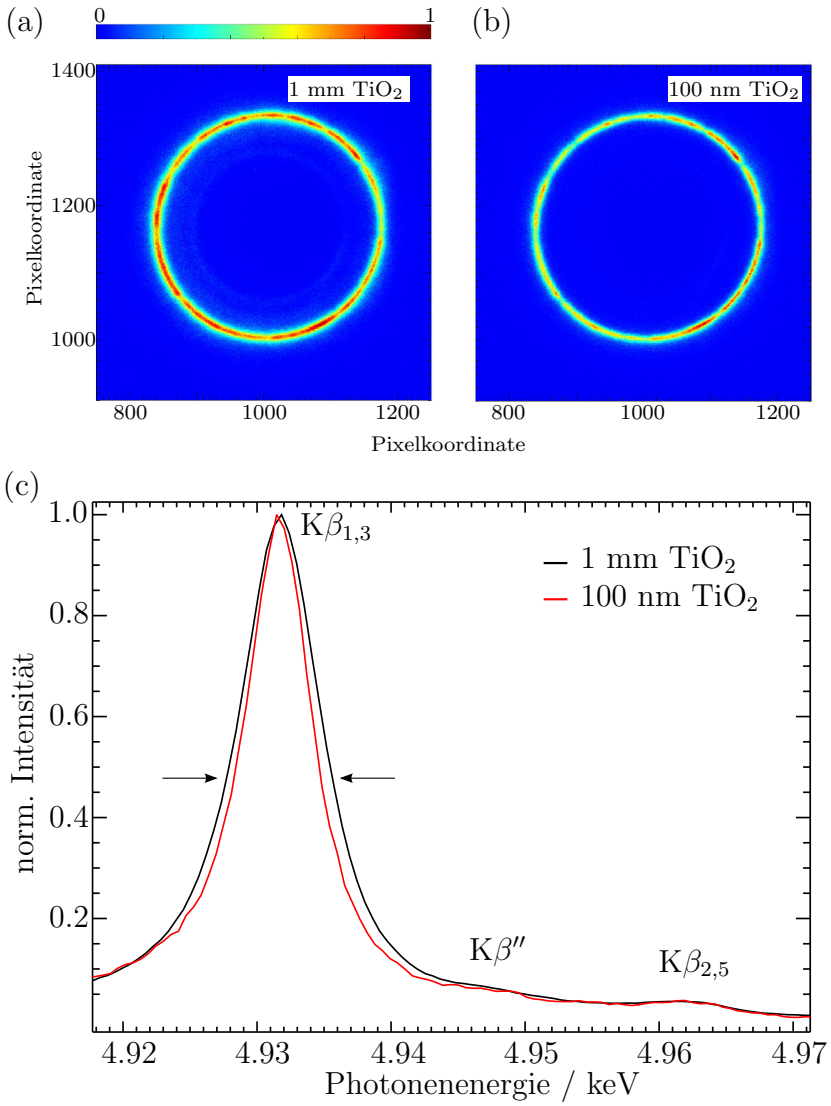


Abbildung 5.12: *Aufsummierte CCD-Bilder der Ti Kβ Emission einer (a) 1 mm und (b) 100 nm dicken TiO_2 Probe gemessen mit einem HAPG-Kristall und (c) die resultierenden Messspektren. Die CCD-Bilder sind entsprechend auf das Pixel mit maximaler Intensität normiert (in beiden Bildern unten rechts). Die Dicke der Probe verursacht ein unterschiedlich großes Quellvolumen der Fluoreszenzstrahlung und beeinflusst somit die Auflösung des Messspektrums.*

Allgemeinen mit nur einer einzigen Photonenenergie beschrieben werden, besitzen sie eine energetische Breite. Diese Breite ist unter anderem durch die Heisenbergsche Unschärferelation bestimmt. Die Dauer des elektronischen Übergangs, der zur Emission der Fluoreszenzlinie führt, definiert die energetische Unschärfe der emittierten Fluoreszenz. Um die Responsefunktion mittels Fluoreszenzlinien bestimmen zu können, ist eine Entfaltung des gemessenen Spektrums unter Berücksichtigung dieser Linienbreite nötig. Die Qualität der Entfaltung und der somit bestimmten Responsefunktion setzt die Kenntnis über die natürlichen Linienbreiten bzw. Linienformen voraus. Die Bestimmung der Responsefunktion mittels Fluoreszenzlinien beschränkt sich somit auf Fluoreszenzlinien, die bezüglich ihres spektralen Verlaufs intensiv untersucht wurden und somit als bekannt angenommen werden können.

Vergleich verschiedener Energien

Im Folgenden wird auf die Vorgehensweise am Beispiel der Kupfer (Cu) Kα und der Eisen (Fe) Kβ Emission eingegangen. Hierzu wurden jeweils eine Cu- und Fe-Folie als Probe verwendet und am FCM-Strahlrohr mit monochromatisierter und durch eine Polykapillare refokussierten Synchrotronstrahlung angeregt. Die Spektren wurden jeweils mit einem HAPG-Kristall und der CCD-Kamera hinter der Fokuspostion gemessen (*post focus*). Da der Fokus der Polykapillare entscheidenden Einfluss auf die Auflösung und somit auf das Ansprechverhalten hat, wurde zudem mit Hilfe eines Knife-edge Scans die jeweilige Größe des Fokus bestimmt.

Der spektrale Verlauf der Cu Kα Emissionslinien wurde erst kürzlich in einer umfangreichen Arbeit von Mendenhall et al. vom NIST[3] untersucht [108]. Die Arbeit baut auf den Erkenntnissen vorangegangener Untersuchung zur natürlichen Linienbreite der Cu Kα Emissionslinien auf [104, 110], stellt nach eigenen Angaben den neusten Stand dar und wird als Grundlage für die Bestimmung des Ansprechverhaltens mit der Cu Kα Emission genutzt. Die Bestimmung der natürlichen Linienbreite basiert in der Arbeit von Mendenhall et al. auf Messungen mit einem höchstauflösenden Doppelkristallspektrometer [107]. Die sehr hohe Energieauflösung ist relevant, da die damit einhergehende Veränderung der natürlichen Emissionslinien durch das Ansprechverhalten und der somit resultierende Fehler minimiert wird. Die in den genannten Referenzen als K$\alpha_{3,4}$ bezeichneten Fluoreszenzlinien sind durch einen Shake-Prozess verursachte Satelliten, die ab einer Anregungsenergie von 10 keV auftreten [111, 112]. Die durchgeführten Messungen wurden unterhalb dieser Schwelle bei einer Anregung von 9.2 keV durchgeführt, um die genannten Satelliten und somit die Gesamtanzahl an zu berücksichtigender Fluoreszenzlinien zu minimieren.

Die Anpassung der Messspektren erfolgt durch die Faltung der Emissionslinien aus der Literatur (Linienenergie, Linienbreite) mit einer geeigneten analytischen Funktion. Mithilfe eines Optimierungsalgorithmus[4] wird diese Funktion angepasst, sodass der Unterschied von Anpassung und Messspektrum minimal wird (Residuum). Bei dieser Art der Bestimmung wird davon ausgegangen, dass die Responsefunktion

[3] NIST: National Institut of Standards and Technology, das Metrologie-Institut der USA
[4] hier: Levenberg-Marquardt-Algorithmus

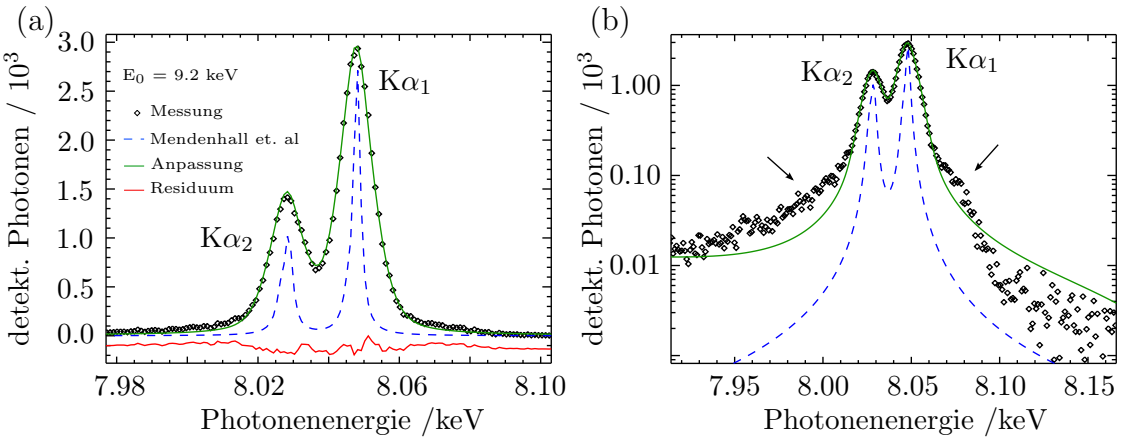


Abbildung 5.13: *Angepasstes Cu Kα Emissionspektrum mit (a) linearer und (b) logarithmischer Ordinate einer ca. 500 nm dicken Kupferfolie bei einer Anregungsenergie von 9.2 keV. Die natürliche Linienform (gestrichelt) entsprechen den Daten von Mendenhall et. al [108] ohne $K\alpha_{3,4}$ Linien und wurde verwendet, um das Ansprechverhalten des von Hamos-Spektrometers anzupassen. Das Residuum (rot) ist um -0.1×10^3 verschoben.*

im Energiebereich der betrachteten Emissionslinien identisch ist, was aufgrund der zuvor untersuchten Einflüsse auf das Ansprechverhalten eine gute Näherung darstellt.

Basierend auf vorausgegangenen Messungen zur Bestimmung der Einflüsse auf die Responsefunktion sowie den Arbeiten von Anklamm et al. [26, 52], ist auf eine asymmetrische Responsefunktion zu schließen. Eine Pseudo-Voigt-Verteilung (Zusammensetzung aus Gauß- und Lorentz-Verteilung) mit einer energieabhängigen Breite [113] wurde bereits in der Arbeit von R. Gnewkow [114] als vielversprechende Responsefunktion für ein Vollzylinder von Hamos-Spektrometer vorgestellt und diskutiert:

$$\begin{aligned} w(x) &= \frac{2w_0}{1+e^{-dx}} \\ G(x) &= \sqrt{\frac{4\ln(2)}{\pi w(x)^2}}\,\exp\left(-\frac{4\ln(2)}{\pi w(x)^2}\right) \\ L(x) &= \frac{1}{2\pi}\frac{w(x)}{\frac{w(x)^2}{4}+4x^2} \\ V(x) &= A\left[(1-m)\,G(x)+m\,L(x)\right] \end{aligned} \tag{5.8}$$

Die Anpassungsparameter sind hierbei die Halbwertsbreite w_0, der Asymmetrie-Parameter d, das Verhältnis m von Lorentz- zu Gauß-Anteil, sowie die Amplitude A der Pseudo-Voigt-Verteilung.

Das gemessene Cu Kα Emissionsspektrum ist in Abbildung 5.13 dargestellt und zeigt die $K\alpha_{1,2}$ Emissionslinien. Man beachte, dass in die natürliche Linienform der $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ Hauptlinien von Mendenhall et al. jeweils zwei Linien eingehen, um die Asymmetrie zu beschreiben. Die Differenz der Anpassungsfunktion zur Messung

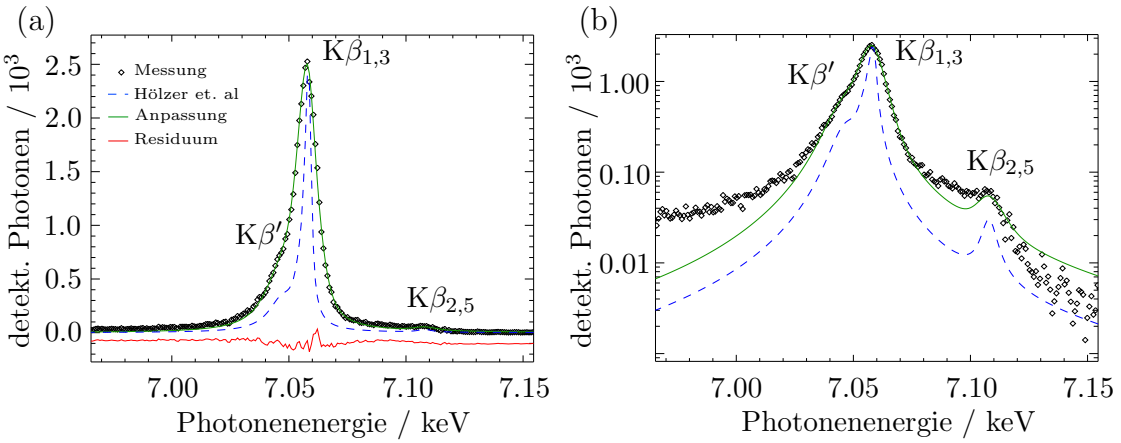


Abbildung 5.14: *Angepasstes Fe Kβ Emissionspektrum einer ca. 650 nm dicken Fe-Folie bei einer Anregungsenergie von 7.5 keV. Die natürlichen Linienbreiten (gestrichelt) entsprechen den Daten von Hölzer et. al [104] und wurden verwendet, um das Ansprechverhalten des von Hamos-Spektrometers anzupassen.*

liegt maximal im Bereich von 5%[5], sodass die Anpassung zufriedenstellend gut ist. Abbildung 5.13 (b) mit logarithmischer Ordinate verdeutlicht allerdings die Abweichung insbesondere in den Bereichen der auslaufenden Flanken (mit Pfeilen markiert), die auf die Fokussierungsfehler der HAPG-Kristalle zurückzuführen sein dürften (Kapitel 2.5).

Um die Responsefunktion aus Gleichung 5.8 weiter zu testen, wurde in gleicher Vorgehensweise ein Fe Kβ Spektrum angepasst und die Parameter der Pseudo-Voigt-Verteilung bestimmt. Abbildung 5.14 zeigt die gemessene Fe Kβ Emission mit entsprechender Anpassung. Als Grundlage für die natürliche Linienform wird die Arbeit von Hölzer et. al [104] verwendet, die auf Untersuchungen mit einem Kristallspektrometer basieren. Das Kβ Spektrum beinhaltet die K$\beta_{1,3}$ Linie, die niederenergetische Schulter Kβ', sowie die schwache K$\beta_{2,5}$ Linie auf der höher energetischen Seite. Auch hier liegt das Residuum im Bereich von 5% und zeigt eindeutige Abweichungen im Bereich der Flanken und im Untergrundbereich.

Abbildung 5.15 (a) vergleicht die bestimmten Pseudo-Voigt-Verteilungen für die Cu Kα und Fe Kβ Emission. Während der Messungen wurde darauf geachtet, dass die Hauptlinien beider Messspektren bei vergleichbaren Radiuskanälen aufgenommen wurde (Fe: Radiuskanal 210, Cu: Radiuskanal 200), um das Ansprechverhalten vergleichen zu können. Der spektrale Verlauf der beiden so bestimmten Funktionen ist sehr ähnlich. Um den Effekt der Quellgröße berücksichtigen zu können, wurde die Breite der fokussierten Anregungsstrahlung mit der Knife-Edge Methode bestimmt (63(2) µm und 57(2) µm, siehe Abbildung 5.15 (b)). Die bestimmte Responsefunktion für Cu Kα erfährt eine Verbreiterung von ca. 13 %. Die anregenden Photonen werden jedoch von einer Polykapillare fokussiert, sodass die energieabhängige Fokusgröße mitberücksichtigt werden muss. Die Fokusgröße der anregenden Strahlung ist für die Anregungsenergie der Kupferprobe rund 12 %

[5]Die 5% entsprechen dem Betrag des Maximums des Residuums geteilt durch das Maximum des Emissionsspektrums.

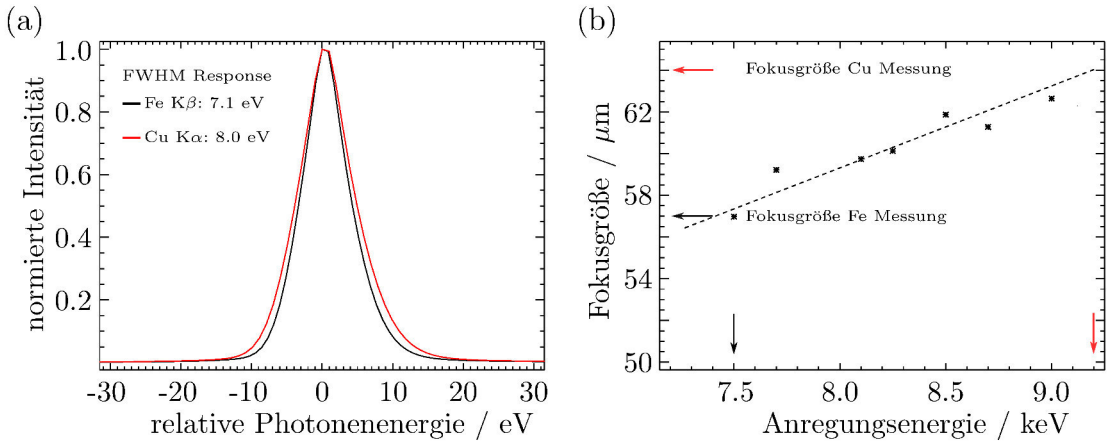


Abbildung 5.15: *Vergleich (a) der Response von Cu Kα und Fe Kβ und (b) der entsprechenden Fokusgröße als Funktion der Anregungsenergie. Die Ansprechfunktion erfährt eine Verbreiterung von ca. 13 %, während die Vergrößerung der Fokusgröße rund 12 % entspricht. Die Unsicherheit der Fokusgröße ist mit rund 10 % abgeschätzt.*

größer als für die Eisenprobe. Der Verdacht liegt somit nahe, dass die Verbreiterung der Responsefunktion von der Veränderung der Fokusgröße dominiert wird. Es wird ein Auflösungsvermögen für beide Spektren im Bereich von rund $E/\Delta E \simeq 900$ erreicht.

Auf die Unsicherheit der auf Referenzproben basierten Bestimmung der Responsefunktion wird beispielsweise in Mauron et al. eingegangen [15]. Aufgrund der Asymmetrie der $K\alpha_1$-Linie von 3d-Übergangsmetallen [104] ist die natürliche Form und Breite der Emissionslinien nicht beliebig genau bestimmbar, sodass die Unsicherheit der aus dem Ansprechverhalten abgeleiteten Auflösung mit 10% abgeschätzt wird.

Vergleich verschiedener Betriebsmodi

Die vorgestellte Methode zur Bestimmung des Ansprechverhaltens wird nun auf die drei verschiedene Betriebsmodi des von Hamos-Spektrometers angewendet, d.h. Messungen mit einem Kristall in erster und zweiter Bragg-Ordnung, sowie in erster Ordnung mit zwei Kristallen in Serie. Um die Kontinuität dieses Kapitels zu wahren, wurde die Cu Kα Emission untersucht. Da es jeweils optimale Messpositionen *pre focus* und *post focus* für die Positionierung der CCD-Kamera gibt, wurden pro Betriebsmodi entsprechend zwei Spektren analysiert. Abbildung 5.16 zeigt die durch Faltung der Pseudo-Voigt-Verteilung (Gleichung 5.8) mit der natürlichen Linienform der Cu Kα Emission [108] angepassten Messspektren. Die Messspektren, insbesondere in zweiter Ordnung und mit zwei Kristallen, werden zufriedenstellend modelliert. Ein Grund für die noch bessere Modellierung dieser zwei Betriebsmodi könnte die deutlich geringere Asymmetrie und Reduzierung der auslaufenden Flanken im Vergleich zur Messungen mit einem Kristall in erster Ordnung sein.

Ein direkter Vergleich der bestimmten Responsefunktion für die verschiedenen

Betriebsmodi ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Auffällig ist zunächst, dass sich die FWHM nur gering unterscheiden (6.1 eV in erster Ordnung, 6.0 eV in zweiter Ordnung, 5.7 eV in erster Ordnung mit zwei Kristallen), obwohl die Messpektren eine wesentliche Verbesserung der Auflösung suggerieren. Das bereits erwähnte Auslaufen der Flanken wird allerdings durch die Betriebsmodi modifiziert und sorgt besonders bei zwei benachbarten Linien wie dem Cu K$\alpha_{1,2}$ Linienpaar für eine verbesserte Diskriminierbarkeit. Die Höhe der auslaufenden Flanken nimmt in zweiter Ordnung um etwa 20 % und mit zwei Kristallen um etwa 30 % im Vergleich zu einem Kristall in erster Ordnung ab[6]. Wird die CCD-Kamera vor dem Fokus (*pre focus*) positioniert, ist die Asymmetrie zu höheren Photonenenergien sehr ausgeprägt. Hinter dem Fokus (*post focus*) ist nur eine leichte Asymmetrie zu niedrigeren Photonenenergien zu erkennen. Die Response ist hier fast symmetrisch.

Je nach Fragestellung und Messvorhaben kann mit der Positionierung *pre focus* oder *post focus* Einfluss auf die auslaufende Flanke der Responsefuntkion genommen werden. Für die Untersuchung der K$\beta_{2,5}$ Linie (siehe Kapitel 6.1) bietet sich beispielsweise eine *post focus* Positionierung der CCD-Kamera an, um das Diskriminierungsvermögen des Spektrometers im zu untersuchenden Spektralbereich zu erhöhen.

[6]Die Abnahme der auslaufenden Flanken ist durch Vergleich der Flächeninhalte der bestimmten Ansprechfunktionen abgeschätzt. Die Ansprechfunktionen sind hierbei auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

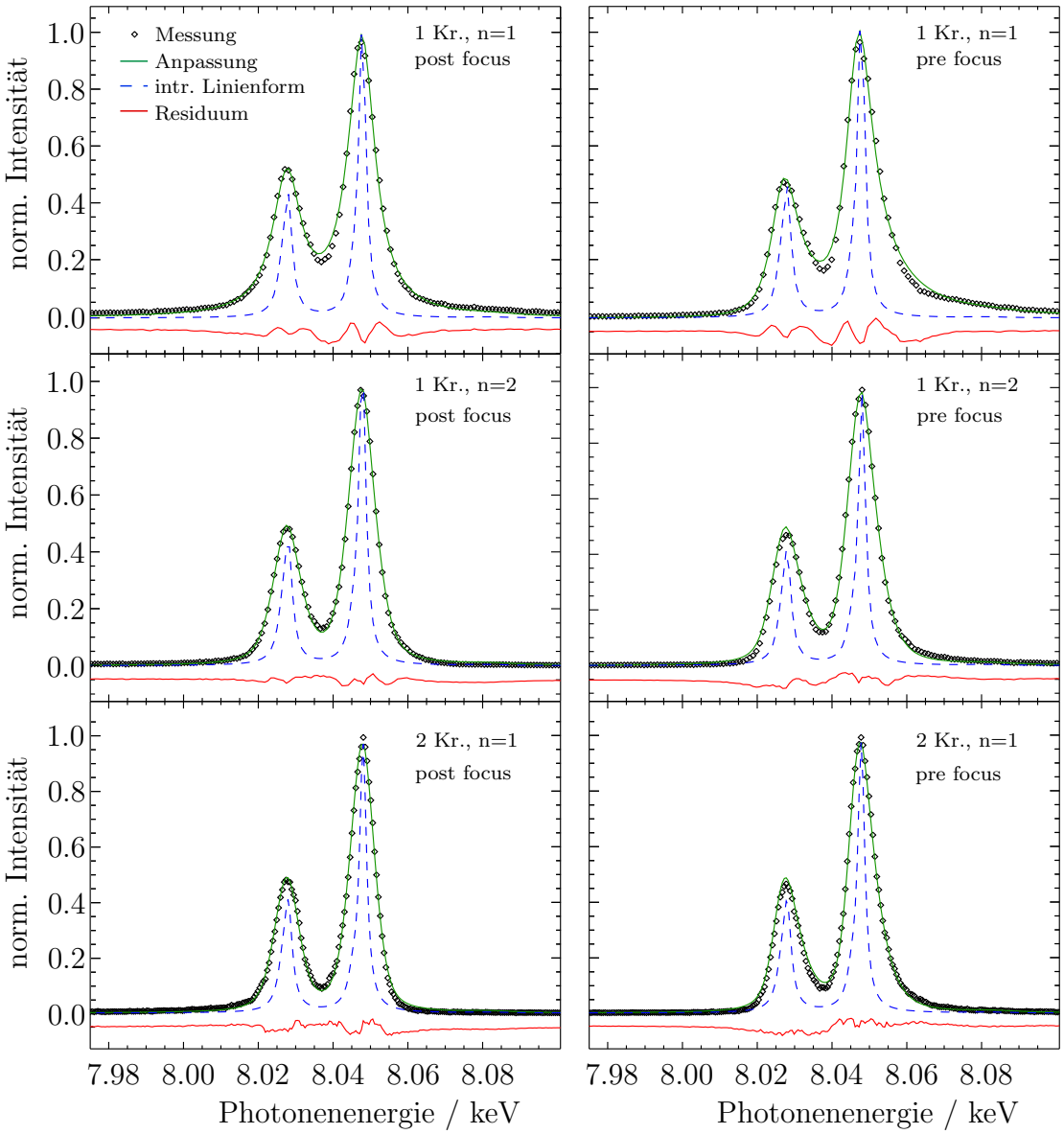


Abbildung 5.16: *Vergleich der Kupfer Kα Emission gemessen mit einem Kristall in erster Ordnung (1 Kr., n=1), in zweiter Ordnung (1 Kr., n=2) und mit zwei Kristallen in erster Ordnung (2 Kr., n=1) und der CCD-Kamera jeweils im Optimum für die post focus und pre focus Position. Die Anpassung der Spektren (grün) basiert auf der intrinsischen Linienform und -energie (blau gestrichelt) [108]. Das Residuum (rot) ist um -0.1 verschoben.*

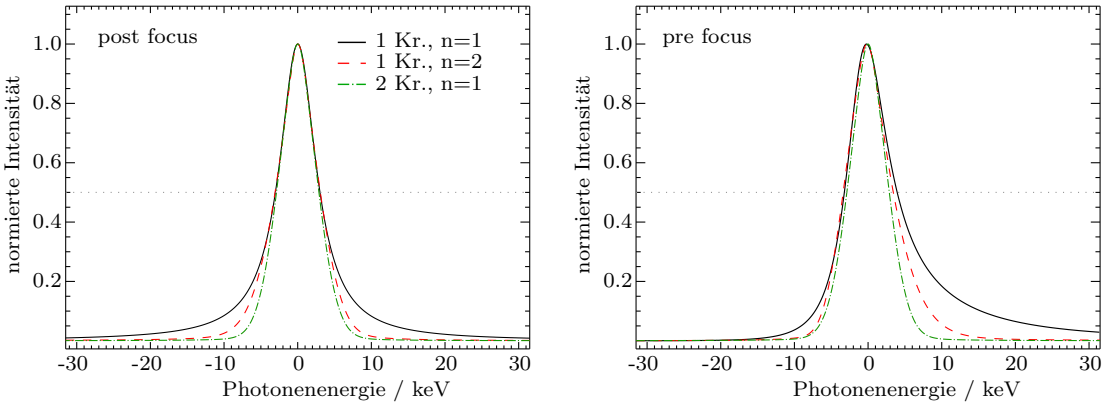


Abbildung 5.17: *Vergleich der Responsefunktion des von Hamos-Spektrometers von einem Kristall in erster Ordnung (schwarz), in zweiter Ordnung (rot) und mit zwei Kristallen in erster Ordnung (grün). Die Halbwertsbreiten betragen 6.1 eV, 6.0 eV und 5.7 eV und unterscheiden sich somit kaum. Die auslaufenden Flanken werden hingegen deutlich verändert. Bezogen auf die Responsefunktion gemessen mit einem Kristall in erster Ordnung werden die Flanken um ca. 20 % in zweiter Ordnung und um ca. 30 % mit zwei Kristallen reduziert.*

5.2.3 Bestimmung des Ansprechverhaltens mit elastischer Streustrahlung

Das Ansprechverhalten von WDS kann direkt bestimmt werden, indem monochromatische Strahlung das Spektrometer durchläuft und auf den Detektor abgebildet wird. Der Zugang zu durchstimmbarer monochromatischer Synchrotronstrahlung ermöglicht prinzipiell die direkte Messung der Responsefunktion [40]. Abhängig vom Design und Aufbau des Spektrometers ergeben sich allerdings Herausforderungen.

Die Vollzylinder HAPG-Kristalle sind aufgrund ihrer Mosaikstruktur inhomogen. Im Messbetrieb wird der Vollzylinder durch die von der Probe aus isotrop emittierte Fluoreszenzstrahlung angestrahlt, sodass das Messsignal und die damit verbundene Responsefunktion über den Vollzylinder gemittelt wird. Um die tatsächliche Responsefunktion experimentell zu bestimmen, ist folglich eine komplette Ausleuchtung der Vollzylinder notwendig. Das Spektrometer müsste aufwendig geschwenkt werden, um jeden Auftreffpunkt auf dem HAPG Kristall zu realisieren. Das wäre mechanisch unpraktikabel, da sichergestellt werden muss, dass alle Komponenten des Spektrometers, trotz Bewegungen des gesamten Spektrometers, ihre relativen Abstände beibehalten. Eine Lösung könnte die Auffächerung der monochromatischen Strahlung sein, um die Ausleuchtung der Kristalle zu realisieren. Die Herausforderung besteht dabei in der experimentellen Umsetzung, da sich Röntgenstrahlung nicht beliebig weit auffächern lässt. Polykapillaren oder andere Optiken, die die Strahlung zunächst fokussieren und hinter dem Fokus auffächern, wären eine Möglichkeit [40]. Da nicht jeder beliebige Winkel realisiert werden kann, ist die Lösung unpraktikabel. Eine wesentlich attraktivere Lösung ist die Verwendung elastisch gestreuter Photonen. Sie sorgt mehr oder weniger für eine komplette Ausleuchtung der Vollzylinder.

Zugang zu monochromatisierter Röntgenstrahlung ist die experimentelle Voraussetzung für diese Art der Bestimmung und knüpft an die Bestimmung der Energieachse mit elastischer Streuung aus Kapitel 5.1.2 an. Ziel ist eine geeignete Streuprobe zu finden, die einen hohen elastischen und einen möglichst geringen inelastischen Streukoeffizienten besitzt. Auch die Beschaffenheit der Probe in Bezug auf Dicke und Dichte sollte berücksichtigt werden. Die in Kapitel 5.2.1 diskutierten Einflüsse der Probe auf das Messspektrum gelten gleichermaßen für die Detektion von Fluoreszenzstrahlung und von Streustrahlung. Dass diese Einflüsse gleichermaßen für die Streuung gelten, ist ein entscheidender Vorteil. Einflüsse der Fokusgröße, der HAPG-Kristalle, der Position der CCD-Kamera oder anderer experimenteller Randbedingungen, wie die Justage des Spektrometers, werden durch die Messung der elastischen Streuung und der daraus abgeleiteten Responsefunktion erfasst. Aufgrund der Komplexität und Mehrdimensionalität der Einflussfaktoren auf die Responsefunktion ist diese Art der Bestimmung des Ansprechverhaltens experimentell sehr elegant. Messungen mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung mit Hilfe von durchstimmbaren Monochromatoren ermöglichen zudem die Bestimmung der Response für nahezu jede beliebige Energie. Sie ist somit nicht auf bereits charakterisierte Emissionslinien begrenzt.

Zur Demonstration dieser Methode ist in Abbildung 5.18 das Fe Kα Emissionss-

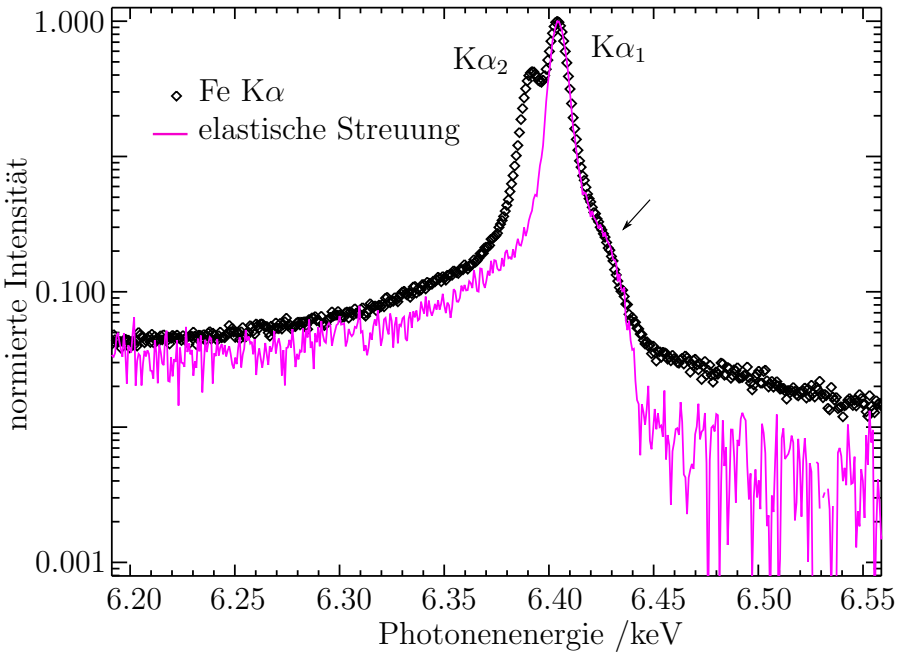


Abbildung 5.18: *Vergleich der Fe Kα Emission und elastischer Streuung an einer Goldfolie (4 µm) gemessen mit einem Kristall in erster Ordnung. Die 656 nm dicke Fe-Folie wurde mit 7.5 keV angeregt, die elastische Streuung entspricht Photonen der Energie von 6.404 keV. Der Pfeil markiert die durch das Ansprechverhalten hervorgerufene Schulter auf der höherenergetischen Flanke.*

Tabelle 5.2: *Vergleich der experimentell bestimmten Linienenergien für die Fe $K\alpha_{1,2}$ Linien mit entsprechender Literatur.*

Emissionslinie	Linienenergie / eV			
	Messung	Hölzer [104]	Bearden [115]	Deslattes [86]
Fe $K\alpha_1$	6403.6(9)	6404.01(1)	6403.84	6403.13(43)
Fe $K\alpha_2$	6391.5(9)	6391.03(1)	6390.84	6389.51(46)

pektrum einer dünnen Eisenfolie und die elastische Streuung der Linienenergie von Fe $K\alpha_1$ (6.404 keV [104]) an einer Goldfolie dargestellt. Die Messungen wurden bei gleichen Einstellung des Spektrometers und der fokussierenden Kapillare durchgeführt. Der inelastische Streuanteil ist für diesen Energiebereich und für Elemente mit sehr hoher Kernladungszahl (Au, Z=79) vernachlässigbar klein (Kapitel 5.1.2), sodass das Spektrum der elastischen Streuung die Response des Spektrometers sehr gut wiedergibt. Insbesondere ist das an der höherenergetischen Flanke der Spektren zu sehen (Pfeil). Einen wichtigen Faktor gilt es allerdings nach wie vor zu berücksichtigen: Auch wenn die natürliche Linienbreite bzw. Linienform der Fluoreszenz mit der elastischen Streuung monochromatischer Strahlung umgangen wird, besitzt der verwendete Monochromator eine endliche Energieauflösung. Das Auflösungsvermögen ist durch das Diffraktionsprofil (Rockingkurve) der verwendeten Kristalle des Monochromators bestimmt und liegt für das hier verwendete FCM-Strahlrohr bei $E/\Delta E = 10^4$ [62].

Obwohl sich die Responsefunktion abhängig vom Radiuskanal ändert, soll getestet werden, inwieweit das Fe Kα Emissionsspektrum mit einer einzigen, experimentell bestimmten Responsefunktion angepasst werden kann. Abbildung 5.19 zeigt das Ergebnis der Anpassung. Die Energieachse des Spektrums ist durch die elastische Streuung definiert (siehe Kapitel 5.1.2), sodass mit einer Messung die Energiekalibrierung und die Bestimmung des Ansprechverhaltens vereint wird. Unter der Annahme, dass die natürliche Linienform einem Lorentzprofil entspricht, wurden zwei Lorentzprofile mit dem Streuspektrum gefaltet. Das Ergebnis der resultierenden Linienenergien wird in Tabelle 5.2 mit entsprechender Literatur verglichen und zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Unsicherheit der Messung setzt sich hierbei aus verschiedenen Beiträgen zusammen und wird wie folgt abgeschätzt: Energieachse des verwendeten FCM-Strahlrohres (0.7 eV), die polare Integration, in die die endliche Pixelgröße eingeht (0.3 eV) und die abgeschätzte Unsicherheit der Anpassung des Messspektrums (0.5 eV).

5.2.4 Zusammenfassung

Das Ansprechverhalten des von Hamos-Spektrometers unterliegt mehreren Einflussfaktoren, die stets zu berücksichtigen sind. Das Auflösungsvermögen wird durch Messung in zweiter Bragg-Ordnung und durch Hinzunahme des zweiten Kristalls in erster Ordnung verbessert. Die Auflösungsverbesserung zeigt sich insbesondere in einer Reduzierung der auslaufenden Flanken. Es ist allerdings nicht nur

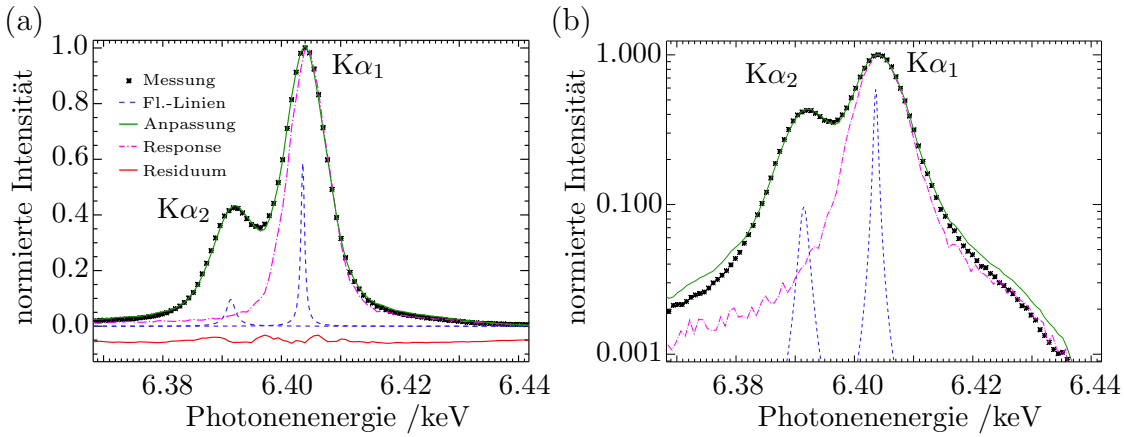


Abbildung 5.19: *Anpassung der Fe Kα Emission mit einer experimentell bestimmten Responsefunktion mit (a) linearer und (b) logarithmischer Ordinate. Die Responsefunktion wurde mit Hilfe einer freistehenden Goldfolie (4 µm) als Streuprobe bei einer monochromatischen Energie von 6.404 keV gemessen. Diese Messung dient außerdem der Kalibrierung der Energieachse des Spektrometers. Unter Annahme einer gleichbleibenden Responsefunktion über den hier gezeigten Energiebereich wurde das gemessene Fe Kα Emissionsspektrum entfaltet. Das Ergebnis sind die in blau gezeigten Linien.*

entscheidend welcher Betriebsmodus für Messungen gewählt wird, sondern auch welche Position die CCD-Kamera in Bezug auf die Fokusposition und der Kristall in Bezug auf eine zentrale Ausrichtung hat, welche energieabhängige Fokusgröße mit der Kapillare erreicht wird sowie welche Dicke und Dichte die zu untersuchende Probe besitzt. Die Größe dieses Parameterraums erschwert die Definition und analytische Beschreibung einer verallgemeinerten Responsefunktion. Um den gesamten Einfluss auf die Responsefunktion erfassen zu können, sind zwangsläufig Monte-Carlo-Simulationen notwendig, um beispielsweise eine Parametrisierung der Responsefunktion zu entwickeln. Grundlagen für dieses Vorgehen wurden unter anderem durch eine neue Modellbeschreibung von Mosaikkristallen in der Arbeit von Schlesiger et al. [49] gelegt.

Anhand gut charakterisierter Emissionslinien kann eine Responsefunktion abgeleitet und ein Auflösungsvermögen des Spektrometers bestimmt werden. Besteht allerdings die Möglichkeit monochromatische Strahlung zu nutzen, um über elastische Streuung die Responsefunktion zu bestimmen, kann das Ansprechverhalten für beliebige Energien direkt gemessen werden. Ein Vorteil ist zudem, dass diese Art der Bestimmung eine Kalibrierung der Energieachse beinhaltet. Es gilt allerdings zu beachten, dass eine geeignete Streuprobe gewählt werden muss, um den inelastischen Streuanteil möglichst zu unterdrücken. Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurde gezeigt, dass sich beispielsweise eine dünne Goldfolie gut dafür eignet.

5.3 Effizienz

Die Effizienz eines Röntgenspektrometers definiert im Allgemeinen das Verhältnis der detektierten Photonen zu den von der Probe in den Raumwinkel der Detektion des Spektrometers emittierten Photonen. Anders als bei chip-basierten energiedispersiven SDD's, wo der Raumwinkel der Detektion (Fläche des Chips und Abstand zur Probe) strikt von der Effizienz des Detektors getrennt werden kann, bietet sich bei dem Vollzylinder von Hamos-Spektrometer eine mit dem effektiven Raumwinkel der Akzeptanz kombinierte Definition an. Das ist der Tatsache geschuldet, dass nicht nur die Effizienz, sondern auch der Raumwinkel energieabhängig ist. Eine gut nachvollziehbare Definition des effektiven Raumwinkels wird von Malzer et al. [83] gegeben: Der effektive Raumwinkel setzt sich aus dem Produkt der integralen Reflektivität, dem Bogenmaß der Optik (2π bei Vollzylindern), dem Sinus des Bragg-Winkels und der Effizienz ϵ_{CCD} des Detektors (CCD-Kamera) zusammen:

$$\Omega_{\mathrm{eff}}(E) = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} R(\theta, E)\,\mathrm{d}\theta \times 2\pi \times \sin\theta_B(E) \times \epsilon_{\mathrm{CCD}}(E) \tag{5.9}$$

Die Integrationsgrenzen $\theta_{\min}$ und $\theta_{\max}$ der integralen Reflektivität sind entsprechend der Länge des Bragg-Kristalls (bzw. Höhe des Vollzylinders) anzupassen, da bei sehr hohen Energien bzw. sehr flachen Bragg-Winkeln ein Überstrahlen des HAPG-Kristalls auftreten kann. Es ist anzumerken, dass Gleichung (5.9) einer Abschätzung entspricht, da hier eine mittlere integrale Reflektivität angenommen wird, d.h. die integrale Reflektivität über den gesamten Kristall ist gleich.

FP basierte Bestimmung der Effizienz mit Fluoreszenzstrahlung

Um den effektiven Raumwinkel experimentell zu bestimmen bietet sich eine auf atomaren Fundamentalparametern (FP) basierte Methode an. Dies kann mit Hilfe der Fluoreszenzstrahlung einer charakterisierten Probe realisiert werden. Voraussetzung ist die genaue Kenntnis der Probenzusammensetzung und des einfallenden Photonenflusses, um über die Sherman-Gleichung die Anzahl der Fluoreszenzphotonen zu berechnen. Um möglichst einfache Randbedingungen zu schaffen, wurden eine Eisen- und eine Kupferfolie verwendet. Beide Proben wurden zunächst über eine Transmissionsmessung charakterisiert.

Abbildung 5.20 zeigt die jeweilige Transmission der Folien über einen Energiebereich um die K-Absorptionskante. Aufgrund der geringen Dicke ist die Kupferfolie durch ein Kunststoffsubstrat auf der Rückseite verstärkt. Die Dicke des Kunststoffs muss bei der Bestimmung der Dicke durch Transmission berücksichtigt werden. Die Transmission von N Schichten ergibt sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.2)

$$T(E) = \exp -\frac{\sum_i^N \mu_i(E)\rho_i d_i}{\sin\alpha}, \tag{5.10}$$

wobei die Dichte ρ und der Massenschwächungskoeffizient $\mu(E)$ auf Datenbankwerten basiert von Ebel et al. [31]. Die relative Unsicherheit der bestimmten Dicken

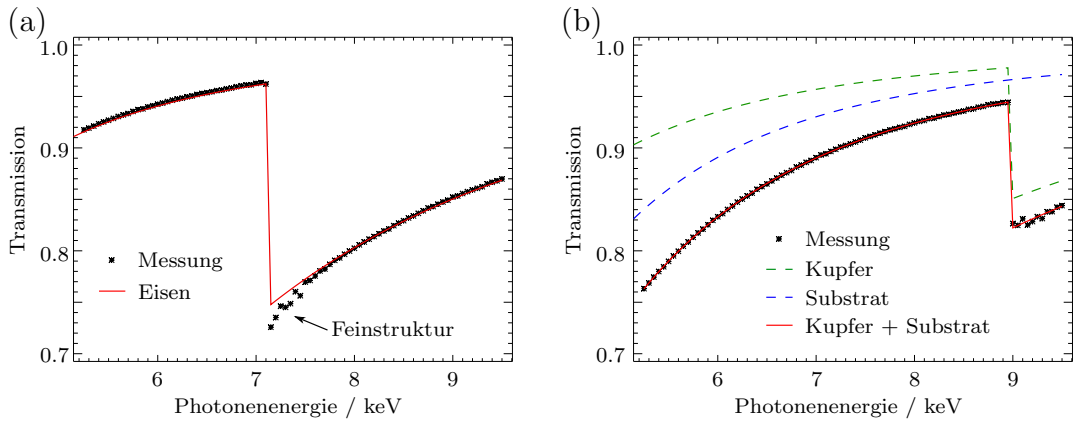


Abbildung 5.20: *Transmission einer (a) freitragenden Eisen- und (b) verstärkten Kupferfolie. Die Anpassung basiert auf Datenbankwerten von Ebel et al. [31]. Der sprunghafte Verlauf der Transmission an der jeweiligen K-Absorptionskante lässt eine gute Bestimmung der elementspezifischen Massenbelegung zu. Unter Verwendung tabellierter Materialdichten ergeben sich Dicken von 648(13) nm für die Eisen- und 459(9) nm für die Kupferfolie.*

von 2.1 % setzt sich aus den relativen Unsicherheiten der verwendeten Massenschwächungskoeffizienten μ_i (2 %), der Dichte *rho* (0.5 %) und Transmission T (1.5 %) zusammen.

Die selben Proben wurden im Anschluss an die Transmissionsmessung mit dem von Hamos-Spektrometer (ein Kristall in erster Bragg-Ordnung) unter definierten Anregungsbedingungen gemessen. Der einfallende Photonenfluss wurde durch eine kalibrierte Diode bestimmt. Unter Verwendung der Sherman-Gleichung 2.16 und tabellierter Fundamentalparameter ergibt sich ein effektiver Raumwinkel von 0.26(3) msr für die Cu Kα Emission und 0.66(7) msr für die Fe Kβ Emission. Die Unsicherheit des effektiven Raumwinkels ist insbesondere von der Bestimmung des anregenden Photonenflusses hinter der fokussierenden Kapillare abhängig. Hierfür wurde eine Diode auf den Probenmanipulator installiert und auf eine kalibrierte Diode referenziert. Aufgrund von Aufladungseffekten und Inhomogenitäten auf der Diode wird der Fluss mit einer Unsicherheit von 10 % konservativ abgeschätzt. Der Beitrag der verwendeten FPs wird mit 5 % abgeschätzt [116].

Um den bestimmten effektiven Raumwinkel des von Hamos-Spektrometers zu validieren und die Energieabhängigkeit abzuschätzen, kann der effektive Raumwinkel in seine einzelnen Faktoren zerlegt werden (Gleichung 5.9). Abbildung 5.21 stellt das Ergebnis dar. Zusätzlich zum effektiven Raumwinkel Ω_{eff} ist der Beitrag der Effizienz der CCD dargestellt, da dieser den nominellen Werten des Herstellers entspricht und nicht im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde. Unterschiede zwischen der direkten Bestimmung (Messung) und dem durch die einzelnen Faktoren bestimmten energieabhänigen Verlauf des effektiven Raumwinkels sind festzustellen. Entscheidende Punkte wie die Justage des Spektrometers, die aufgrund der Inhomogenität der Kristalle entscheidenden Einfluss auf den effektiven Raumwinkel des Spektrometers haben, können bei Einzelbetrachtung der Faktoren

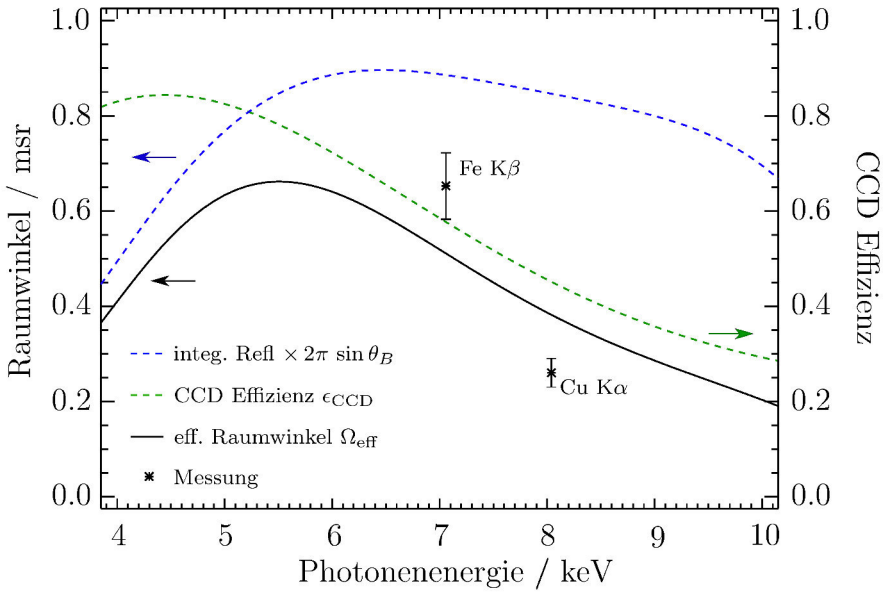


Abbildung 5.21: *Abschätzung des effektiven Raumwinkels des von Hamos-Spektrometers (ein Kristall in erster Bragg-Ordnung) über beitragende Faktoren nach Gleichung 5.9 und Vergleich zu direkten Messungen. Die linke Ordinatenachse ist für den Faktor von integraler Reflektivität und Akzeptanzwinkel ($2\pi \sin\theta_B$) sowie für den effektiven Raumwinkel gültig, da beide Größen einem Raumwinkel entsprechen.*

nicht berücksichtigt werden. Auch die integrale Reflektivität wurde lokal und nicht über den gesamten Zylinder gemessen, sodass Abweichungen zu erwarten sind.

Um eine Vorstellung der Inhomgenität entlang der Breite der HAPG-Kristalls zu vermitteln, ist in Abbildung 5.22 die Anzahl der detektierten Cu Kα Photonen in Abhängigkeit der nominellen Position des HAPG-Kristalls gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die maximale Intensität nicht bei zentrierter Position des HAPG-Kristalls erreicht wird. Trotzdem gibt es einen zentralen Bereich von etwa 10 mm, in dem die Intensität nur rund 5% schwankt. Es wurde während der Messung darauf geachtet, dass die Statistik der Spektren pro Kristallposition entsprechend hoch ist. Die Schwankungen von 5 % sind somit auf die Inhomogenität des HAPG-Kristalls zurückzuführen.

Abschließend ist anzumerken, dass der in Abbildung 5.21 gezeigte Verlauf eine qualitative Vorstellung des effektiven Raumwinkels vermittelt und keine Kalibrierkurve im eigentlichen Sinne darstellt. Um den tatsächlichen effektiven Raumwinkel der jeweiligen Messung zu bestimmen, sollte, ähnlich wie bei der Bestimmung des Ansprechverhaltens und der Energieachse, eine direkte Kalibrierung mit den verwendeten Einstellungen des Spektrometers vorgenommen werden. Ein exemplarisches Vorgehen wurde hier durch die FP basierte Bestimmung mit Fluoreszenzstrahlung anhand der Cu Kα und Fe Kβ Emission gezeigt.

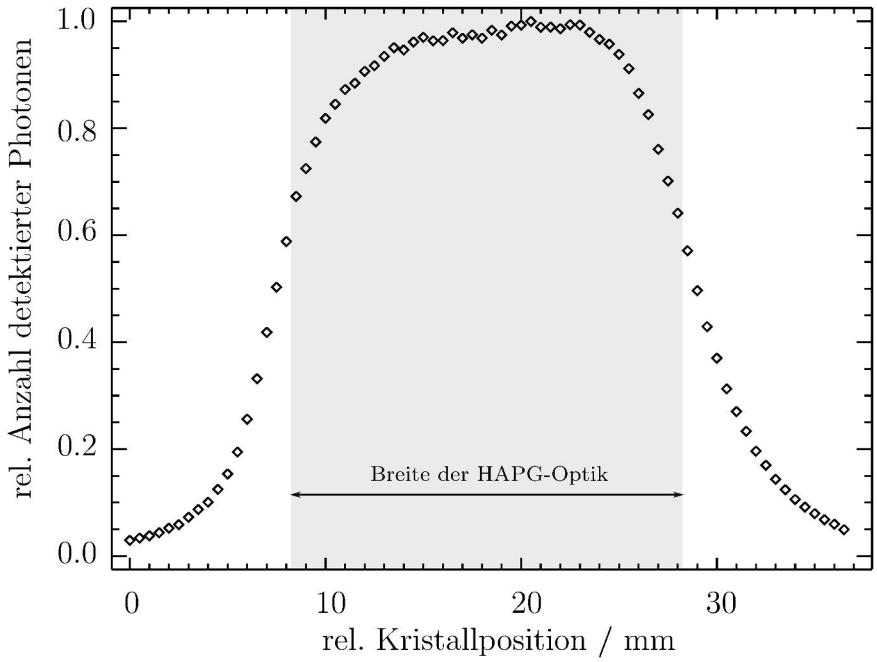


Abbildung 5.22: *Detektierte Cu Kα Photonen in Abhängigkeit der Position des HAPG-Kristalls. Die Inhomogenität der Reflektivität entlang der Breite wirkt sich entsprechend auf den effektiven Raumwinkel aus.*

Vergleich verschiedener Betriebsmodi

Die Verwendung unterschiedlicher Betriebsmodi[7] des Spektrometers geht mit einer Änderung des Auflösungsvermögen einher (Kapitel 5.2.2). Der Einfluss dieser Betriebsmodi auf die Effizienz des Spektrometers ist in Abbildung 5.23 dargestellt und verdeutlicht, dass eine kontinuierliche Verbesserung der Auflösung auf Kosten der Effizienz geht. Die gezeigten Spektren sind auf die Anzahl der aufsummierten Bilder, die jeweilige Belichtungszeit und das Maximum der Messung mit einem Kristall in erster Ordnung normiert.

Bei Verwendung der zweiten Bragg-Ordnung (n=2) ist das Reflexionsvermögen kleiner, wodurch eine Verringerung der Effizienz zu erwarten ist. Eine entsprechende Vergrößerung des Raumwinkels bei größer werdenden Bragg-Winkeln kompensiert diesen Effekt nur teilweise. Somit ist ein Verlust in der Effizienz auf ca. ein Drittel (35%) nicht unerwartet. Messungen in zweiter Ordnung von Legall et al. [93] zeigen allerdings deutlich geringere Werte von 11% für einen HOPG-Kristall der Dicke von 15 µm bzw. 20% für eine Dicke von 150 µm. Der Effizienzverlust bei Verwendung von zwei Kristallen in Serie rührt zunächst von der zusätzlichen Reflexion am zweiten Kristall her. Mit einer gemessenen maximalen Reflektivität von 30 % bei Cu Kα liegt der gemessene Wert von rund 8 % unter der Erwartung. Unter Berücksichtigung der Justage des zweiten Kristalls in Bezug auf den ersten Kristall, sowie Inhomogenitäten der Kristalle ist der Verlust von einer Größenordnung

[7] ein Kristall in erster Bragg-Ordnung, in zweiter Bragg-Ordnung und zwei Kristalle in Serie in erster Bragg-Ordnung

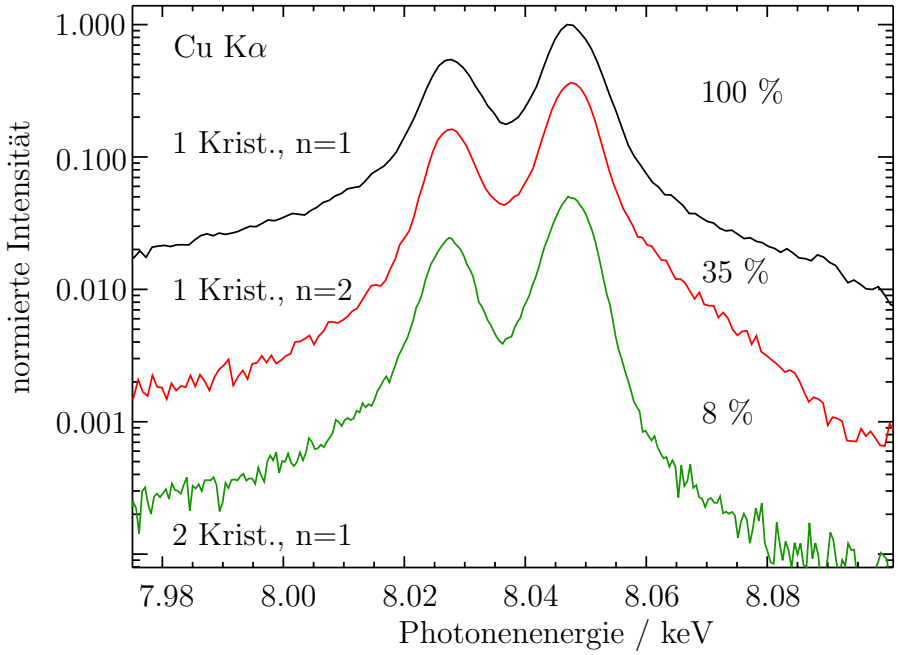


Abbildung 5.23: *Vergleich der relativen Effizienz der drei Betriebsmodi am Beispiel der Cu Kα Emission. In zweiter Ordnung (rot) büßt man knapp zwei Drittel der Effizienz ein, mit zwei Kristallen in erster Ordnung (grün) verliert man gut eine Größenordnung der Effizienz.*

jedoch erklärbar.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde auf die Kalibrierkonzepte des von Hamos-Spektrometers eingegangen, um Zugang zur Energieachse, dem Ansprechverhalten und der Effizienz (effektiver Raumwinkel) zu erhalten. Die Energieachse lässt sich über die Verwendung von Fluoreszenzlinien bekannter Energie oder elastisch gestreuter Photonen definieren. Die Unsicherheit der absoluten Energieachse hängt maßgeblich von der Unsicherheit entsprechender Literaturwerte oder der Energiekalibrierung des Monochromators ab. Die relative Energieachse bleibt davon unberührt und erreicht absolute Unsicherheiten unter 1 eV im Energiebereich unter 10 keV. Außerdem wurde ein Ansatz zur unabhängigen Kalibrierung der Energieachse diskutiert. Über den Zusammenhang der Radiusänderung einer detektierten Fluoreszenzlinie durch die Positionsänderung der CCD-Kamera lässt sich der Bragg-Winkel und folglich die Photonenenergie ableiten. Die erreichten Abweichungen im Bereich von 50 eV im Vergleich zu Literaturwerten lassen allerdings noch keine gute Energiebestimmung zu. Es wäre durchaus erstrebenswert die durchgeführten Messungen zu validieren und zu erweitern, um das Potential dieses Ansatzes weiter zu ergründen.

Das Ansprechverhalten des Spektrometers wird von vielen experimentellen Faktoren beeinflusst. Die Komponentenabstände, die Energie, die Probenbeschaffenheit,

sowie die Fokusgröße können das Ansprechverhalten verändern. Abschätzungen des erreichten Auflösungsvermögens können über Referenzlinien durchgeführt werden. Es wurde gezeigt, dass eine Modellierung der Responsefunktion durch die in Gleichung 5.8 beschriebene Funktion möglich ist. Abweichungen, insbesondere im Bereich der auslaufenden Flanken, weisen jedoch eine unzureichende Berücksichtigung des Modells auf. Eine experimentelle Bestimmung der Responsefunktion mit Hilfe von elastischer Streuung wurde ebenfalls durchgeführt. Dieser Ansatz lässt eine direkte Erfassung der Responsefunktion zu und konnte durch die Energiebestimmung der Fe Kα Emission validiert werden. Die Nutzung von elastischer Streuung deckt gleichzeitig eine Kalibrierung der Energieachse ab, sodass sich diese Art der Kalibrierung als empfehlenswert herauskristallisiert.

Das Auflösungsvermögen des Spektrometers erhöht sich stetig, wenn die zweite Bragg-Ordnung bzw. zwei Kristalle in Serie verwendet werden. Auch wenn die Halbwertsbreite der abgeleiteten Responsefunktionen nur geringfügig verkleinert wird, wird durch die Unterdrückung der auslaufenden Flanken der Responsefunktion ein höheres Diskriminierungsvermögen erreicht. Die Erhöhung des Diskriminierungsvermögen findet zu Lasten der Effizienz bzw. des effektiven Raumwinkels statt. Der Verlust für das gezeigte Beispiel der Cu Kα Emission liegt im Bereich einer Größenordnung, wenn von einem Kristall auf zwei Kristalle in Serie gewechselt wird. Der absolute effektive Raumwinkel wurde zudem für die Fe Kβ Emission und Cu Kα Emission bestimmt und liegt in der Größenordnung von 0.5 msr. Im Vergleich mit einem energiedispersiven SDD mit einer Detektorfläche von rund 16.5 mm^2 und einer Effizienz von 100 % für die genannten Emissionslinien, entspricht der Raumwinkel von 0.5 msr einem Abstand von rund 18 cm zwischen SDD und Probe. Die 18 cm liegen im Bereich von typischen Messabständen, sodass die erreichte Effizienz des von Hamos-Spektrometers in etwa mit typischen Messungen eines SDD's vergleichbar sind.

Kapitel 6

Anwendungsbereiche

Die Anwendungsbereiche eines wellenlängen-dispersiven Spektrometers sind generell vielseitig und wurden zum Teil in der Einleitung dieser Arbeit und im einleitenden Kapitel 4.1 des von Hamos-Spektrometers genannt. Es wird sich im Folgenden konkret mit zwei Anwendungsgebieten auseinandergesetzt. Zum einen ermöglicht die hohe Energieauflösung die Untersuchung bindungsabhängiger Unterschiede der Emissionsspektren eines Elements. Dies wird am Beispiel der hochauflösenden Kβ-Spektroskopie von 3d-Übergangsmetallen demonstriert. Zum anderen ermöglicht die hohe Energieauflösung in Kombination mit der Kalibrierung des Spektrometers Zugang zu atomaren Fundamentalparametern (FP). Im zweiten Teil dieses Kapitels wird folglich auf die Bestimmung unterschiedlicher FP's am Beispiel der L-Emission von Gadolinium eingegangen.

6.1 Chemische Speziation mit hochauflösender Kβ-Spektroskopie

Die hochauflösende Röntgenemissionsspektroskopie hat sich als wichtige Methode etabliert, um den Einfluss der chemischen Umgebung auf die elektronische Struktur von Atomen zu untersuchen [8]. Im Falle der 3d-Übergangsmetalle ist insbesondere die spektrale Region der Kβ Emissionslinien für die chemische Speziation interessant. Diese liegen im Bereich von ca. 4.0 keV bis 9.5 keV. Dies führt dazu, dass die Methode der Kβ-Spektroskopie auf Grund der hohen Photonenenergie der Anregung und Emission sehr flexibel in Bezug auf die experimentelle Probenumgebung ist. Experimente können beispielsweise an Luft oder in flüssiger Probenumgebung stattfinden. Die Kβ-Spektroskopie ist somit für die Realisierung von *in-situ* und *operando* Messungen gut geeignet.

Abbildung 6.1 zeigt ein Schema der elektronischen Übergänge und das daraus resultierende K-Emissionsspektrum [6]. Die Kα Fluoreszenzlinien gehen aus Übergängen der 2p bzw. L_2/L_3-Elektronen in die 1s bzw. K-Schale hervor. Die involvierten Zustände sind für die 3d-Übergangsmetalle bereits so stark gebunden, dass eine chemische Sensitivität nur schwach vorliegt [117]. Die Kβ Fluoreszenzlinien entstehen hingegen durch Übergänge von 3p Elektronen oder Elektronen höher liegender

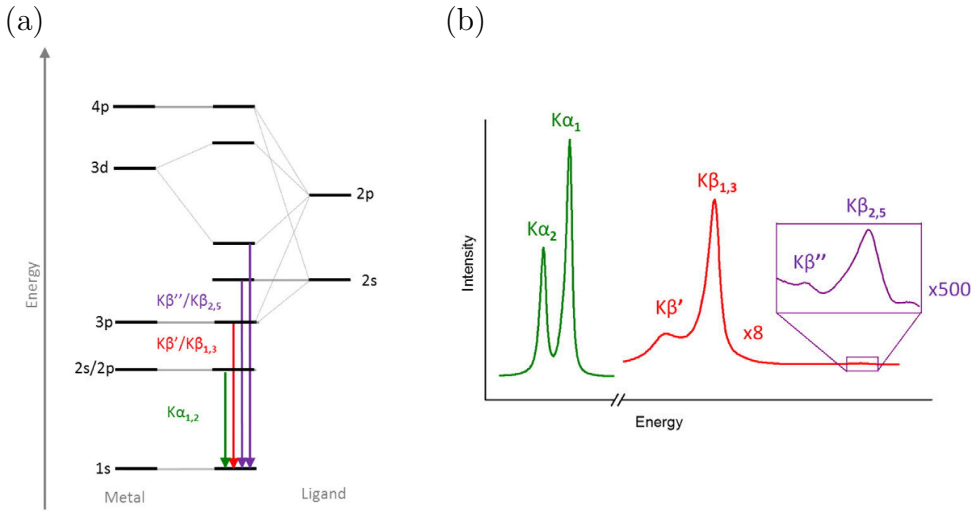


Abbildung 6.1: *Prinzipschema der K-Emission von 3d-Übergangsmetallen in Verbindung mit einem Liganden. Die Abbildungen zeigen (a) eine Übersicht der in die K-Emission involvierten Orbitale und (b) das daraus resultierende K-Emissionsspektrum eines Metalls. Die sehr anschaulichen Abbildungen stammen aus der Arbeit von J. Kowalska und S. DeBeer [6].*

Valenzzustände in die Vakanz der K-Schale. Diese Valenzzustände sind stark von den Bindungsarten und -partnern abhängig. Die Spektroskopie der elektronischen Übergänge aus diesen Zuständen erlaubt so beispielsweise Informationen über den Oxidationszustand des Metalls, Spinzustände und Ionisierungsenergien zu gewinnen [7, 103]. In der Literatur wird hierbei meistens von valence-to-core X-ray emission spectroscopy (vtc-XES) oder Kβ X-ray emission (Kβ-XES) gesprochen. Die Kβ Emission unterteilt sich entsprechend Abbildung 6.1 (b) in den Bereich um die intensive K$\beta_{1,3}$ Linie und die sehr schwache K$\beta_{2,5}$ Linie. Abhängig vom Bindungspartner und -zustand treten zudem Kβ' und Kβ'' Satellitenlinien auf. Der Nachweis dieser spektralen Merkmale erfordert, aufgrund der geringen energetischen Verschiebungen von wenigen Elektronenvolt, eine entsprechend hohe Energieauflösung im Detektionskanal.

Um die Notwendigkeit der hohen Energieauflösung zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 6.2 die K-Emissionsspektren von zwei Eisen-Schwefel-Verbindungen (FeS_2, FeS), die (a) mit einem SDD und (b) mit dem von Hamos-Spektrometer aufgenommen wurden. Es wird deutlich, dass erst die höhere Energieauflösung des von Hamos-Spektrometers Unterschiede im Eisen Kβ-Emissionsspektrum der beiden Verbindungen aufdeckt. Zu diesen Unterschieden zählen die energetische Verschiebungen einzelner Emissionslinien und das Auftreten von Satellitenlinien sowie die Veränderung ihrer zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Linienintensitäten [109]. Eine Diskussion dieser spektralen Unterschiede und der Ursprung der jeweiligen Satellitenlinien findet in den zwei folgenden Unterkapiteln statt.

Informationen über die chemische Speziation lassen sich im Allgemeinen auch durch Röntgenabsorption (NEXAFS und EXAFS) gewinnen, wobei je nach Valenz-

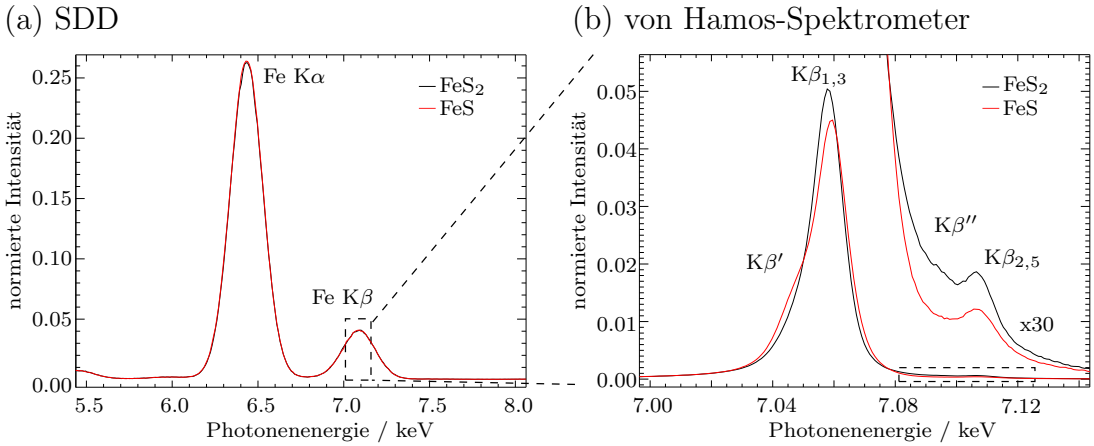


Abbildung 6.2: *(a) Fe K-Emissionsspektren von FeS_2 (schwarz) und FeS (rot) gemessen mit einem energie-dispersiven SDD in der Übersicht und (b) dem von Hamos-Spektrometer (ein HAPG-Kristall) mit detaillierter Ansicht der Fe Kβ-Emissionslinien. Die Spektren sind jeweils auf die Fläche der gesamten Kβ Linien normiert. In (b) ist der vtc-XES um die K$\beta_{2,5}$ Linie vergrößert.*

zuständen das Diskriminierungsvermögen bei NEXAFS oder XES höher sein kann [10]. Die Absorptionsspektroskopie erfordert ein Durchstimmen der anregenden Strahlung über die Absorptionskante, das wiederum andere Anforderungen wie hinreichend hochauflösende Monochromatoren und geeignete Strahlmonitoringsysteme an das zugehörige Messverfahren stellt. Die in diesem Kapitel gezeigten Spektren sind fast ausschließlich am DWL-Strahlrohr mit polychromatischer Anregungsstrahlung aufgenommen worden. Die Realisierung der Kβ-Spektroskopie ist somit auch an Röntgenröhren möglich und erfordert keine monochromatisierte Anregung. Aus physikalischer Sicht ist vtc-XES die komplementäre Methode zu NEXAFS, da die Absorption sensitiv bezüglich der unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus ist und die Emission bezüglich der besetzten Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Energieauflösung des Spektrums wird in der Absorption üblichweise durch die Energieauflösung der anregenden Strahlung definiert. Bei Experimenten an einem Synchrotronstrahlrohr liegt diese in der Größenordnung von einem zehntel bis zu einem halben Elektronenvolt bei Anregungsenergien zwischen 3 keV und 10 keV [57] und ist somit sehr geeignet, um kleinste Veränderungen im Spektrum aufzulösen. Es gibt allerdings auch Transmissionspektrometer für die Absorptionsspektroskopie basierend auf polychromatischer Strahlung [118]. Die Anregung kann somit auch mit einer Röntgenröhre realisiert werden und die Energieselektion erfolgt erst, wie in der Emissionsspektroskopie, im Detektionskanal. Die hier erreichten Auflösungen bewegen sich im Bereich von 3 eV bis 5 eV [82, 119] sind allerdings auf Probensysteme beschränkt, deren Dicke (und laterale Homogenität) die Messung in Transmission erlauben.

Eine weitere Methode für die chemische Speziation von Materialsystemen ist generell die Photoelektronenspektroskopie, im Röntgenbereich entsprechend die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). XPS erlaubt direkt die Bindungsenergien der Orbitale zu messen. Sie lässt allerdings aufgrund der geringeren

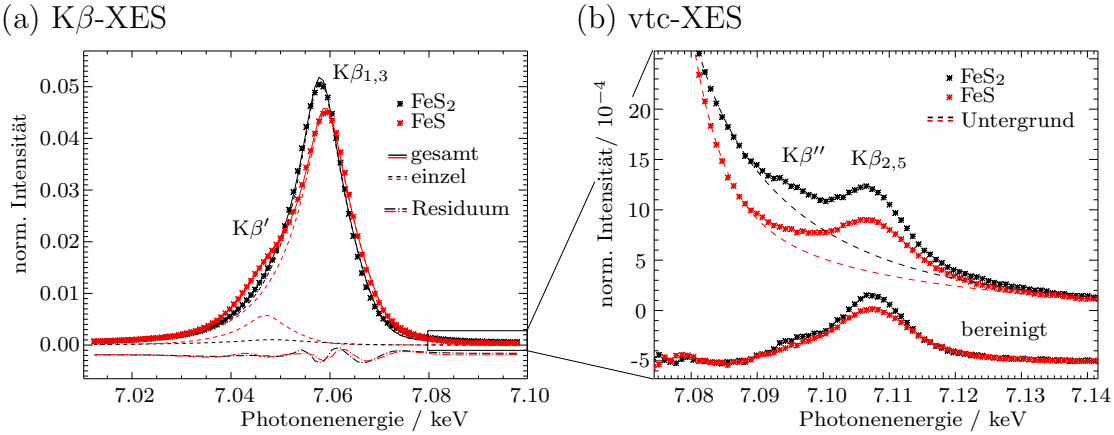


Abbildung 6.3: *(a)Fe Kβ-XES und (b) vtc-XES von FeS_2 (schwarz, LS) und FeS (rot, HS) gemessen mit einem HAPG-Kristall. Die Spektren sind jeweils mit zwei Pseudo-Voigt-Verteilungen entsprechend Gleichung 5.8 angepasst und die vtc-XES um die Untergrundanteile der $K\beta_{1,3}$ Linie bereinigt.*

freien Weglänge der Photoelektronen in Materie nur Aussagen über die oberen Atomlagen der Probe zu. Die Detektion von Photoelektronen birgt zudem weitere experimentelle Herausforderungen, wie z.B. einen erforderlichen Druck im Bereich $\leq 10^{-8}$ mbar oder eine gegebene Leitfähigkeit des Probensubstrats, um Aufladungseffekte zu minimieren.

6.1.1 Kβ-Spektroskopie von FeS und FeS_2

Abbildung 6.3 greift die in Abbildung 6.2 (b) gezeigten Messungen der Eisen Kβ Emission von FeS_2 und FeS auf. Das Eisen liegt in beiden Fällen in der Oxidationsstufe zwei vor. Allgemein wird die Kβ Emission durch die $K\beta_{1,3}$ Linie dominiert. Sie entspricht dem elektronischen Übergang 3p-1s und besitzt die höchste Übergangswahrscheinlichkeit. Diese Linie erfährt bei den 3d-Übergangsmetallen häufig eine Aufspaltung, die in Form einer zu niedrigeren Energien verschobenen Kβ′ Satellitenlinie auftritt. Je nach Auflösungsvermögen und Element ist diese Linien lediglich als niederenergetische Schulter der $K\beta_{1,3}$ Hauptlinie identifizierbar [120]. Eine signifikante Herausbildung der Kβ′ Linie in Bezug auf die gezeigten Messungen ist für FeS zu erkennen. Das Auftreten dieser Aufspaltung wird der starken Spin-Bahn-Kopplung zwischen 3d- und 3p-Elektronen zugeschrieben [121]. Die 3d-Elektronen entsprechen den Valenzelektronen, die in ihrer Energie durch die chemische Umgebung des Atoms beeinflusst werden. Dieser Einfluss wirkt sich auch auf die Spin-Bahn-Kopplung aus und spiegelt sich schlussendlich in der Kβ′ Linie wider. Vor allem sind hierbei der energetische Abstand (d.h. die Stärke der Aufspaltung) zwischen Kβ′ und $K\beta_{1,3}$, sowie die relative Intensität der Linien zueinander in der Literatur diskutierte Größen. Liegt eine deutliche Ausprägung (starke Kopplung) bzw. keine Ausprägung (schwache Kopplung) der Kβ′ Linie, spricht man qualitativ von einem 'high-spin' (HS) bzw. 'low-spin' (LS) Zustand des Metalls. Der Gesamtspin des untersuchten Systems kann folglich anhand der

hochauflösenden Kβ-Spektroskopie von 3d-Übergangsmetallen untersucht werden [122]. Im Fall der untersuchten Systeme liegt entsprechend ein LS des Eisens in FeS_2 und ein HS Zustand in FeS vor und bestätigt das in verschiedenen Arbeiten veröffentlichte Ergebnis [76, 123, 124].

Die Herausbildung der Kβ' Linie ist außerdem mit einer Veränderung der K$\beta_{1,3}$ Linienenergie verbunden. Auch wenn die Veränderung nur im Bereich von wenigen Elektronenvolt ($\leq$ 1.5 eV) liegt, ist eine signifikante Verlagerung des K$\beta_{1,3}$ Schwerpunktes bei FeS zu höheren Photonenenergien in den gezeigten Spektren festzustellen. Diese Veränderung der Energie ist für 3d-Übergangsmetalle nicht unüblich [120].

Eine quantitative Analyse der energetischen Verschiebung von K$\beta_{1,3}$ setzt mindestens eine bekannte relative Energieachse des Spektrometers voraus, um die Spektren der unterschiedlichen Probensysteme in Bezug auf die Energie vergleichen zu können. Da die effektive Probenposition die Energieachse beeinflusst, sollte bei einem Probenwechsel validiert werden, ob der durch die Probenposition definierte Quellpunkt für beide Proben übereinstimmt. Erst diese Validierung erlaubt eine vergleichbare Energieachse.

Es wurde bei der Justage der Proben darauf geachtet, dass der optimale Mittelpunkt $[x_M, y_M]$ der jeweils aufsummierten CCD-Bilder für die polare Integration zur Erhaltung des Messspektrums der gleiche ist, da so die gleiche Distanz zwischen CCD und Quellpunkt sichergestellt wird (siehe Kapitel 5.1). Die Energieachse, d.h. der Zusammenhang zwischen Radiuskanal und Photonenenergie, ist somit für beide Messungen die gleiche und kann durch die in Kapitel 5.1.1 diskutierte Referenzierung der K$\beta_{1,3}$ Linie auf den Literaturwert von metallischem Fe von Hölzer et al. [104] bestimmt werden. Hierfür wird die K$\beta_{1,3}$ Linie des LS FeS_2 verwendet. Der absolute Wert der Energieachse unterliegt dadurch allerdings nach wie vor einem Fehler. Für die Bestimmung der relativen Energieverschiebung von FeS und FeS_2 ist dieser Fehler jedoch vernachlässigbar.

Um die relative Energieverschiebung der K$\beta_{1,3}$ Linie und die relative Energie der Kβ' Linie zu bestimmen, wurden die Spektren mithilfe von zwei Pseudo-Voigt-Verteilungen (Gleichung 5.8) angepasst (Abbildung 6.3 (a)). Die Energiedifferenz zwischen der K$\beta_{1,3}$ Linie von FeS und FeS_2 beträgt 1.7(5) eV. Einen Vergleichswert aus der Literatur wurde zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht gefunden. Zwischen der K$\beta_{1,3}$ Linie und der Kβ' Linie von FeS liegen 12(1) eV. Werte aus der Literatur entsprechen 12.5 eV [123] und 13.6(4) eV [120]) und zeigen zumindest innerhalb der kombinierten Unsicherheit eine Übereinstimmung. Mithilfe der Anpassung der Spektren und der Annahme einer natürlichen Linienbreite der K$\beta_{1,3}$ Linie von 3.53 eV [104] kann außerdem die erreichte Auflösung abgeschätzt werden, die im Bereich von $E/\Delta E = 800$ liegt.

Die Bestimmung der relativen energetischen Verschiebung der K$\beta_{1,3}$ Linie ist nicht mit jedem Spektrometer bzw. Messaufbau möglich und wird somit auch nicht in jeder Arbeit berücksichtigt (z.B. Rueff et al. [123]). Oft werden die K$\beta_{1,3}$ Linien auf einen Literaturwert der metallischen K$\beta_{1,3}$ Linie referenziert, sodass diese chemisch bedingte Verschiebung nicht beachtet bzw. analysiert werden kann. Mit der bereits in Anklamm et al. [26] robusten Bestimmung der Energieachse über das Angleichen

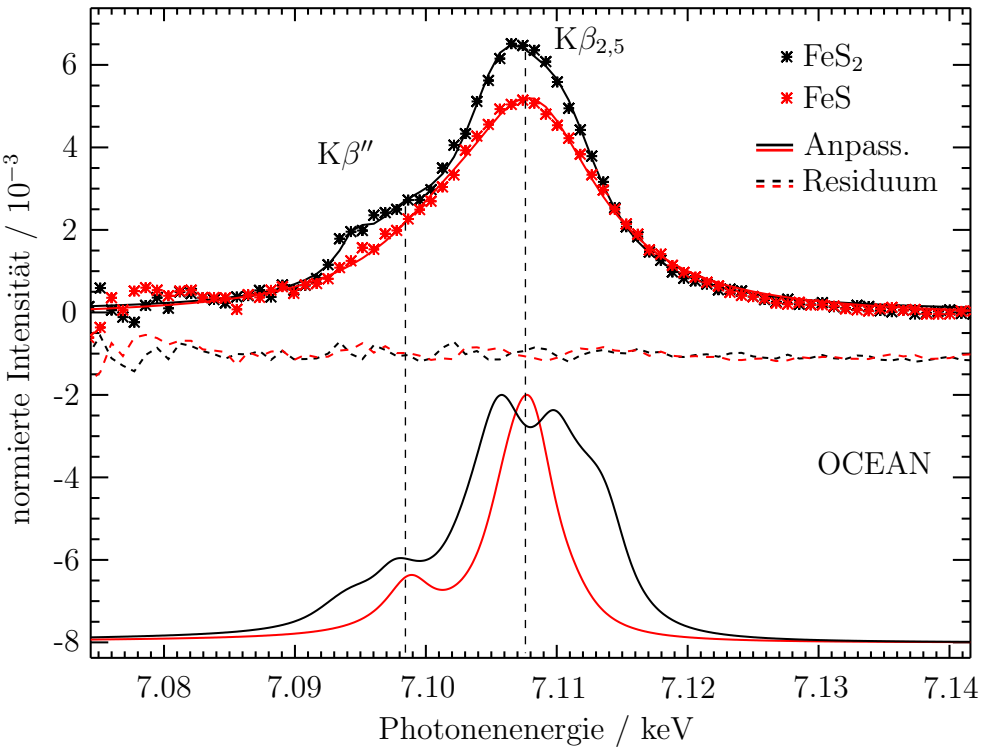


Abbildung 6.4: *Vergleich der Fe vtc-XES von FeS und FeS_2 mit ab initio OCEAN-Rechnung. Die Energieachse der Rechnung ist entsprechend der Messung mit einem gleichen Offset für beide Probensysteme angepasst.*

des Mittelpunktes bringt die Vollzylinder-Geometrie einen inhärenten Vorteil mit sich.

Abbildung 6.3 (b) zeigt den Ausschnitt der vtc-XES und die um die auslaufende Flanke der K$\beta_{1,3}$ Linie bereinigten Spektren. Diese Art des Untergrundabzugs ist an die Vorgehensweise von Gallo et al. [105] und Mortensen et al. [125] angelehnt. Auch die vtc-XES weist Unterschiede zwischen den Eisenverbindungen auf. In der Arbeit von Mortensen et al. [125] wird sich detailliert mit der vtc-XES von 3d-Übergangsmetallen auseinandergesetzt und Messungen mit *ab initio* Rechnungen (Quantum ESPRESSO, FEFF) verglichen. Hierbei wird allerdings ein teils widersprüchliches Ergebnis für FeS erzielt, da Quantum ESPRESSO zum Teil die Kβ'' Linie nicht wiedergibt. Abbildung 6.4 vergleicht die Messungen dieser Arbeit in ähnlicher Weise mit *ab initio* Rechnungen (OCEAN [126, 127])[1]. Trotz einer begrenzten Auflösung des Spektrometers wird zumindest eine qualitative Ähnlichkeit zwischen dem jeweiligen Messspektrum und der Rechnung, sowie ein deutlicher Unterschied im Bereich der Kβ'' Linie zwischen den jeweiligen Probensystemen aufgezeigt.

Eine intensivere Untersuchung der vtc-XES, insbesondere im Vergleich mit OCEAN, findet im nächsten Kapitel am Beispiel von Titan statt. Dabei wird auf die Verbesserung des Auflösungsvermögen durch Hinzunahme des zweiten HAPG-Kristalls

[1] Eine detailliertere Beschreibung von OCEAN findet im nächsten Abschnitt 6.1.2 statt.

(a) 1 HAPG-Kristall, n=1 (b) 2 HAPG-Kristalle, n=1

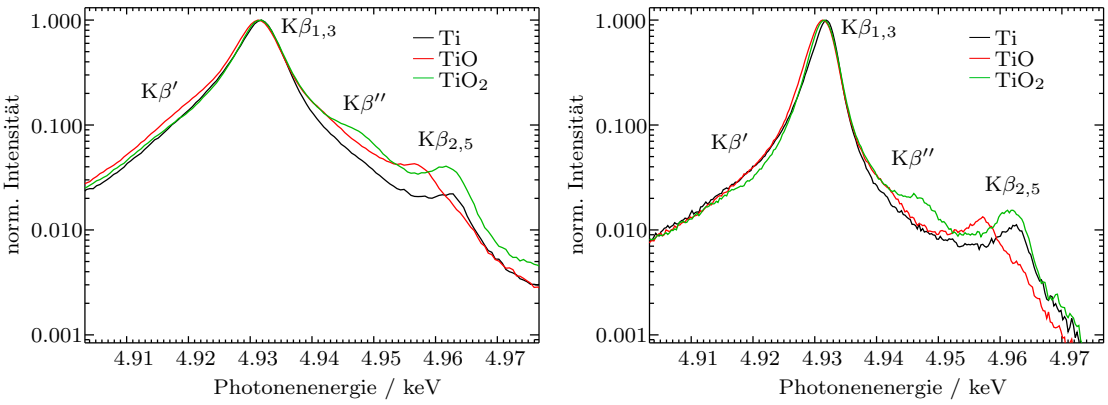


Abbildung 6.5: *Ti Kβ-Emissionsspektrum von Titan (Ti), Titan(II)-oxid (TiO) und Titan(IV)-oxid (TiO_2) gemessen mit (a) einem HAPG-Kristall und (b) zwei HAPG-Kristallen in erster Ordnung (n=1). Der Offset der Energieachse basiert auf der Energie der metallischen $K\beta_{1,3}$ Linienenergie aus Bearden et al. [115].*

eingegangen und chemisch bedingte Energieverschiebungen der Emissionslinien analysiert.

6.1.2 Valence-to-core XES von Ti, TiO und TiO_2

Die spektrale Region der vtc-XES ist durch kleine energetische Unterschiede und geringe Übergangswahrscheinlichkeiten der involvierten Emissionslinien geprägt und ist somit ein potentielles Anwendungsgebiet des von Hamos-Spektrometers im auflösungsoptimierten Betrieb mit zwei seriellen HAPG-Kristallen. Um diese Behauptung zu unterstützen, ist in Abbildung 6.5 der Vergleich zwischen Messungen mit einem und zwei HAPG-Kristallen für Titan (Ti), Titan(II)-oxid (TiO) und Titan(IV)-oxid (TiO_2) gezeigt. Zum einen lässt sich erkennen, dass eine Unterscheidung der Probensysteme anhand der $K\beta_{1,3}$ Hauptlinie kaum möglich ist, da die energetische Verschiebung sehr gering ist. Auch der $K\beta'$ Satellit lässt keine eindeutigen Schlüsse zu. Zum anderen verbessert die Messung mit zwei HAPG-Kristallen den Zugang zu den spektralen Unterschieden im Bereich der vtc-XES um die $K\beta_{2,5}$ Linie. Diese befindet sich mit wesentlich geringerer Übergangswahrscheinlichkeit auf der höherenergetischen Seite der $K\beta_{1,3}$ Linie. Sie ist nicht eindeutig einem Übergang zuzuordnen, sondern zeichnet sich durch Beteiligungen mehrere Übergänge, u.a. dem 3d-1s Quadrupolübergang, aus [100]. Theoretische Rechnungen von binären Zinkverbindungen zeigen beispielsweise, dass Übergänge aus den 4p Orbitalen einen wesentlichen Beitrag zu der $K\beta_{2,5}$ Linie leisten [125]. Sind die Valenzorbitale an einer chemischem Bindung beteiligt bzw. durch die chemische Umgebung des Atoms beeinflusst, kann eine Veränderung der $K\beta_{2,5}$ Linie erwartet werden. Durch die Bildung von Molekülorbitalen entstehen zudem weitere Aufspaltungen bzw. Satellitenlinien, die an der elektronischen Struktur des Bindungspartners bzw. Liganden orientiert sind. Es kommt zur Ausbildung einer niederenergetischen $K\beta''$ Linie,

die auf 'cross-over'-Übergänge zurückgeführt wird [35]. Die 'cross-over'-Übergänge basieren auf dem Modell, dass die höhere Elektronegativität der Liganden die bindenden Elektronen der Molekülorbitale stärker anziehen. Der elektronische Übergang erfolgt demnach vom Liganden in das 1s-Orbital des Metalls und ist im Spektrum des reinen Metall nicht zu erwarten.

Abbildung 6.5 (b) zeigt das Kβ-Emissionsspektrum von Ti und den beiden Titanoxiden, TiO und TiO_2 gemessen mit zwei HAPG-Kristallen, um eine bestmögliche Auflösung zu erzielen. Die Halbwertsbreite der K$\beta_{1,3}$ Linie des metallischen Titans wurde mit 3.9 eV bestimmt. Unter der Annahme einer natürlichen Linienbreite von 1.2 eV [128] ergibt sich ein Auflösungsvermögen des Spektrometers von ca. $E/\Delta E = 2700$. Die pulverförmigen Titanoxide wurden zu 1 mm dicken Proben gepresst, die metallische Titanprobe entspricht einer 1 µm dicken Folie, sodass alle drei Proben über eine ausreichend hohe Dicke verfügen und mit der Dicke der Probe einhergehende Unterschiede des Ansprechverhaltens zwischen den Proben minimiert sind (siehe Kapitel 5.2.1).

Im Bereich der valence-to-core Übergänge um die K$\beta_{2,5}$ sind die deutlichsten Unterschiede der drei Spektren zueinander zu vermerken. Aufgrund der wesentlich höheren Übergangswahrscheinlichkeit der K$\beta_{1,3}$ Linie, ist der spektrale Verlauf von K$\beta_{2,5}$ und Kβ'' von der auslaufenden Flanke von K$\beta_{1,3}$ beeinflusst. Um eine bessere Analyse der Valenzübergänge zu gewährleisten, wird der spektrale Bereich um den Untergrund bereinigt. Hierfür wird die hoch energetische Flanke der K$\beta_{1,3}$ modelliert und an die Messspektren angepasst [105, 125]. Abbildung 6.6 (a) zeigt die Modellierung der Flanke. Ausgewählte Datenpunkte im Ti Messspektrum dienen zur Modellierung der Flanke. Die Flanke wurde mit Hilfe einer empirischen Funktion angepasst, die einem Produkt aus Lorentz-Verteilung und exponentiellem Faktor entspricht. Durch Subtraktion der Flanke erhält man die in Abbildung 6.6 (b) gezeigten Spektren der Valenzübergänge. Wie zu erwarten, ist die auf 'cross-over' Übergänge von Ligand zu Metallatom zurückzuführende Kβ'' Linie nur in den beiden Titanoxiden zu sehen. Außerdem sind K$\beta_{2,5}$ und Kβ'' im TiO Spektrum um ca. 5 eV zu niedrigeren Emissionsenergien verschoben. Bergmann und Glatzel [8] berichten in ihrer Arbeit am Beispiel von Manganoxiden von der Abhängigkeit dieser energetischen Verschiebung als Funktion der Oxidationszahl des Metalls und schlussfolgern: je kleiner die Oxidationszahl, desto größer die Energieverschiebung zu kleiner Photonenenergien. Wenngleich nur zwei Titanverbindungen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen untersucht wurden, trifft diese Aussage auf die hier gezeigten Messungen zu. Für eine genauere und quantitative Analyse der Daten wurde die K$\beta_{2,5}$ Linie und die Kβ'' Linie mit Lorentz-Profilen angepasst und deren relative Energie bestimmt (siehe Abbildung 6.6 (b)).

Zur Validierung wurden die Messergebnisse mit *ab initio* Rechnungen verglichen. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von OCEAN durchgeführt [126, 127]. OCEAN ist ein vielseitiges und benutzerfreundliches Softwarepaket für die hochauflösende Röntgenspektroskopie. Das Paket beinhaltet die Möglichkeit Absorptions- und Emissionsspektren zu berechnen. OCEAN basiert auf der Dichtefunktionaltheorie, um die quantenmechanischen Grundzustände zu berechnen, und der Bethe-Salpeter-Gleichung, die Bindungszustände in der Quantenfeldtheorie beschreibt. Die in Abbildung 6.6 (b) gerechneten Emissionsspektren wurden auf Basis von

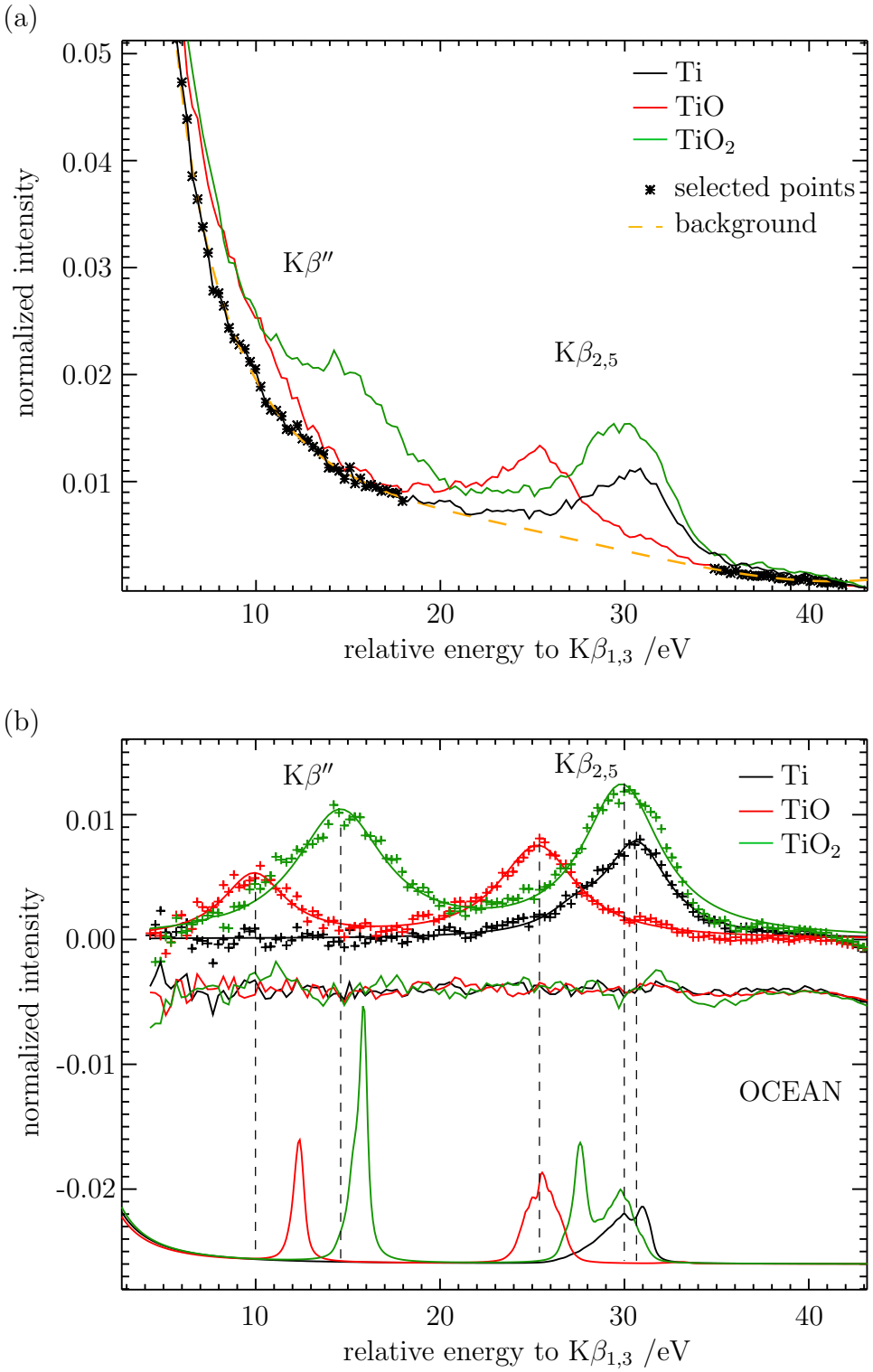


Abbildung 6.6: *(a) Extrahierung der Valenzübergänge von der hochenergetischen Flanke der Ti $K\beta_{1,3}$-Linie und (b) Vergleich der so erhaltenen spektralen Verläufe mit OCEAN-Rechnungen.*

Literaturwerten für die entsprechenden Kristallgitterparameter bzw. relevanten Atomkoordinaten der Einheitszelle berechnet [129]. Die Intensität und Energie der gerechneten Spektren sind jeweils auf die K$\beta_{1,3}$ Linie normiert.

Der Vergleich von gemessenen und berechneten Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die relativen Energien der K$\beta_{2,5}$ und Kβ'' Linie. Die energetische Aufspaltung der beiden Linien in den gerechneten Spektren ist allerdings etwas zu klein. Das ist nicht unerwartet, da die Dichtefunktionaltheorie dazu neigt, die Breite der jeweiligen Valenzbänder, sowie die Größe der Bandlücke zu unterschätzen [130]. Die berechneten Spektren deuten zudem die wesentlich komplexere Struktur der Emissionslinien an, die auf die in den unterschiedlichen Verbindungen entstehenden Valenzorbitalen zurückzuführen ist. Um Messung und Rechnung auch quantitativ vergleichen zu können, wurden für die berechneten Spektren die entsprechenden Schwerpunkte der der K$\beta_{2,5}$ und Kβ'' Linie bestimmt. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Tabelle ist zudem mit Ergebnissen aus der Literatur ergänzt. Im Rahmen der Literaturrecherche ist aufgefallen, dass in den bereits publizierten Arbeiten die relative Energie der Kβ'' für TiO aufgrund von zu niedrigem Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrometers nicht bestimmt werden konnte [100]. Für Ti und TiO_2 ist hingegen eine gute Übereinstimmung innerhalb der kombinierten Fehlerintervalle (falls angegeben) festzustellen.

Die Bestimmung und der Vergleich der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Ein wesentlicher Grund liegt in der zu berücksichtigen Absorptionskorrektur: Die Ti K-Kante befindet sich in unmittelbarer Nähe des Kβ-Emissionspektrums, die für eine entsprechend stärkere Absorption der Valenzübergänge im Vergleich zur K$\beta_{1,3}$. Außerdem wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten gezeigt, dass die Ti K-Kantenlage und der Absorptionsverlauf signifikant vom Bindungspartner beeinflusst wird [10]. Eine direkte Messung der Absorption ist notwendig, um die jeweiligen Spektren gegebenenfalls korrigieren und somit die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen zu können. Diese Experimente konnten nicht durchgeführt werden, da eine entsprechende Strahlzeit mit monochromatischer Synchrotronstrahlung erforderlich gewesen wäre. Eine andere Alternative wäre die Verwendung besonders dünner Proben, bei denen die Absorption der emittierten Fluoreszenzstrahlung vernachlässigbar klein ist.

6.1.3 Zusammenfassung

In den beiden Unterkapiteln wurde das Anwendungsgebiet der chemischen Speziation mit Hilfe der Kβ-Spektroskopie von 3d-Übergangsmetallen am Beispiel von Eisen- und Titanverbindungen demonstriert. Es konnte gezeigt bzw. bestätigt werden, dass die Kβ-Spektroskopie Zugang zu wertvollen Informationen über die elektronische Struktur der Materialsysteme bietet. Voraussetzung ist ein Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrometers, das die spektralen Unterschiede und Emissionslinien geringer Übergangswahrscheinlichkeiten untersuchbar macht. Dies ist mit dem von Hamos-Spektrometer für den Betriebsmodus mit

Tabelle 6.1: *Experimentell bestimmte Energiedifferenzen (exp.) der untersuchten Ti Kβ Linien für Ti, TiO und TiO_2 im Vergleich mit Rechnungen (calc.) und bereits publizierten Werten.*

Probe	Referenz	ΔE / eV		
		$K\beta_{2,5} - K\beta_{1,3}$	$K\beta'' - K\beta_{1,3}$	$K\beta_{2,5} - K\beta''$
Ti	exp.	30.7(3)	-	-
	calc.	30.4	-	-
	Koster [131]	30.9	-	-
TiO	exp.	25.3(3)	9.9(8)	15.4(10)
	calc.	25.4	12.3	13.1
	Mandic [100]	26.3(5)	nicht aufgelöst	nicht aufgelöst
TiO_2	exp.	29.9(2)	14.6(6)	15.3(7)
	calc.	28.8	15.8	13.0
	Mandic [100]	29.8(5)	15.1(2)	14.7(5)
	Koster [131]	30.4	15.2	15.2

einem HAPG-Kristall und zwei HAPG-Kristallen erfolgreich demonstriert worden. Hierbei ermöglicht die auflösungsoptimierte Variante mit zwei Kristallen eine weitaus detailliertere Analyse der Emissionsspektren. So konnte beispielsweise eine quantitative Analyse der vtc-XES von Titan und Titanoxiden durchgeführt und die Literatur um die Linienenergie der Kβ'' Linien des TiO ergänzt werden [16]. Die Ergebnisse wurden zudem mit *ab initio* Rechnungen basierend auf dem OCEAN Softwarepaket ergänzt und trägt zur Validierung der Existenz der Kβ'' Linien im TiO bei. Das Potential von OCEAN für die Rechnung von vtc-XES von 3d-Übergangsmetallen konnte damit erfolgreich belegt werden.

6.2 Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern am Beispiel der Gd L-Emission

Atomare Fundamentalparameter (FP) beschreiben die Wechselwirkung von Atomen mit Röntgenstrahlung und die mit der Wechselwirkung einhergehenden Relaxationsprozesse. Zu den FPs gehören neben dem Abschwächungskoeffizienten, der sich in Photoionisationsquerschnitt und Streuquerschnitte unterteilen lässt, auch die Fluoreszenzausbeute der ionisierten Schalen bzw. Unterschalen sowie Energien, Breiten, relative Übergangswahrscheinlichkeiten der Fluoreszenzlinien und die Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten (CK-Faktoren) der Unterschalen. Aufgrund der hohen Energieauflösung des von Hamos-Spektrometers ist insbesondere die Bestimmung der letzten vier genannten FPs als Anwendungsgebiet interessant, da beispielsweise kalibrierte SSDs keinen ausreichend guten Zugang zu diesen FPs gestattet. Eine Ausnahme bilden hierbei die Bestimmung der CK-Faktoren, die teilweise mit der Anpassung von Multipletts der SDD Spektren realisiert werden können [39]. Dieser Ansatz hat jedoch auflösungsbedingt seine Grenzen. Im Folgenden wird die Bestimmung der genannten FPs am Beispiel der Gadolinium L-Emission demonstriert und auf die Vorteile der erhöhten Auflösung näher eingegangen.

Gadolinium (Gd, Z=64) gehört zu den Metallen der Seltenen Erden (*rare-earth metal*, REM), die durch ihre Verwendung in Schlüsseltechnologien bereits eine hohe Bedeutung besitzen [132, 133]. Die chemischen Elemente der REM zeichnen sich durch die Besetzung der 4f Schale aus. Orbitale mit der Nebenquantenzahl f werden mit insgesamt 14 Elektronen besetzt. Die Elektronenkonfiguration lautet $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips können sieben Elektronen mit gleichem Spin angeordnet werden. Für Gd, mit sieben Elektronen in der 4f Schale, ist dies genau der Fall. Ein hoher Gesamtspin der 4f Schale ist die Folge. Dadurch findet Gd beispielsweise Anwendung in Kontrastmitteln für die Magnetresonanztomographie [134] oder wird als Modellsystem untersucht, um magnetische Ordnung in Bezug auf die Ladungs- und Spin-Dynamik genauer zu verstehen [135].

Spektroskopischen Zugang zu den REM im Sinne der RFA bietet besonders die L-Emission. Aufgrund der hohen Kernladungszahl sind Photonenenergien im Spektralbereich harter Röntgenstrahlung jenseits von 40 keV notwendig (50.251 keV für Gd [86]), um die K-Schale zu ionisieren. Entsprechend hohe Energien besitzen somit auch die K-Emissionslinien (42.997 keV für die Gd Kα_1 [86]). Dies führt zum einen zu speziellen Anforderungen an die Anregungsquelle und an die Detektionssysteme. Zum anderen wird der experimentelle Strahlenschutz aufwendiger. Die M-Emission der REM liegt im Bereich zwischen 0.9 keV und 2 keV und ist deutlich besser zugänglich. Durch naturgemäß geringe Fluoreszenzproduktionsquerschnitte der M-Schalen ist allerdings mit geringen Linienintensitäten zu rechnen. Die L-Emission der REM deckt sich energetisch fast mit der K-Emission der 3d-Übergangsmetalle (ziwschen 4 keV und 10 keV). Durch die vielseitige Verwendung von 3d-Übergangsmetallen gibt es etablierte Instrumentierung in Bezug auf Anregung und Detektion in diesem Energiebereich, sodass der spektroskopische

Zugang zu den REM durch die L-Emission optimal ist. Folglich ergab sich die Motivation FPs in Bezug auf die L-Emission experimentell zu bestimmen und zu validieren.

In den etablierten Datenbanken für FPs, wie Bearden [115], Deslattes [86] oder der xraylib [33], sind Werte für die L-Emission von REM zu finden. Diese Werte basieren allerdings zum Teil auf Rechnungen oder Interpolationen und Extrapolationen experimenteller Daten, die bereits mehrere Jahrzehnte alt sind. Durch das gestiegene technologische Interesse, die Realisierung moderner Spektrometer und der damit verbundenen Radiometrie sowie besser geeigneten Proben (dünner, homogener, reiner) besteht folglich ein Bedarf und die Möglichkeit diese Daten zu überprüfen bzw. zu validieren. Eine erst kürzlich veröffentlichte Arbeit von Fowler at al. [42] verweist auf beispielsweise signifikante Unterschiede verschiedener REM L-Linienenergien zur Deslattes Datenbank. Fowler et al. nutzten dabei einen TES-Kryodetektor und eine Energiekalibrierung, die auf bekannten K-Emissionslinien von 3d-Übergangsmetallen basiert. Eine weitere Arbeit von Mauron et al. [15] beschäftigt sich ebenso mit der Bestimmung von Linienenergien von REM basierend auf einem von Hamos-Spektrometer. Auch hier wurde die Energiekalibrierung mit Hilfe von Referenzlinien druchgeführt.

Ziel dieses Kapitels ist, im Gegensatz zu genannten Arbeiten, die Demonstration einer referenzprobenfreien und rückführbaren Bestimmung von FPs mit dem Vollzylinder von Hamos-Spektrometer. Die Gd L-Emission umfasst eine Vielzahl an Emissionslinien, die sich über einen relativ großen Spektralbereich von ca. 5.3 keV bis 8.1 keV verteilen. Mit Bezug auf den notwendigen Aufwand und gewonnenen Nutzen wurde die FP Bestimmung unter Verwendung von hauptsächlich einem Bragg-Kristall des von Hamos-Spektrometers durchgeführt. Ein Vorteil dieser Konfiguration liegt in der hohen Energiebandbreite von über 600 eV pro Messposition, sodass die L-Emission mit nur vier verschiedenen Kristall- und CCD-Positionen abgedeckt werden konnte. Der zweite Vorteil ist die höhere Effizienz des Spektrometers bei Verwendung von nur einem Bragg-Kristall. Beide Vorteile ermöglichen eine erhebliche Reduzierung des zeitlichen Aufwands und der damit einhergehenden Messzeiten.

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um ein Schichtsystem mit nominellen 500 nm Siliziumnitrid, 250 nm Gd und 40 nm Al. Das Siliziumnitrid dient als Substrat zur mechanischen Unterstützung der Probe. Die Aluminiumschicht entspricht einer Schutzschicht (cap layer), um beispielsweise Oxidation von Gd zu verhindern. Die geringe Dicke der Probe wurde so gewählt, dass Selbstabsorptionseffekte, d.h. die Absorption der Röntgenfluoreszenzstrahlung innerhalb des Probenvolumens, möglichst gering ist. Außerdem ermöglicht die geringe Dicke die Messung der Transmission und somit die experimentelle Bestimmung des Massenschwächungskoeffizienten und der partiellen Photoionisationsquerschnitte.

6.2.1 Kalibrierung

Die Güte der Kalibrierung des Spektrometers ist entscheidend für die mit der Bestimmung von FPs verbundenen Unsicherheiten. Sie kann in dieser Demonstra-

(a) Spektren der elastischen Streuung (b) Kalibrierung der Energieachse

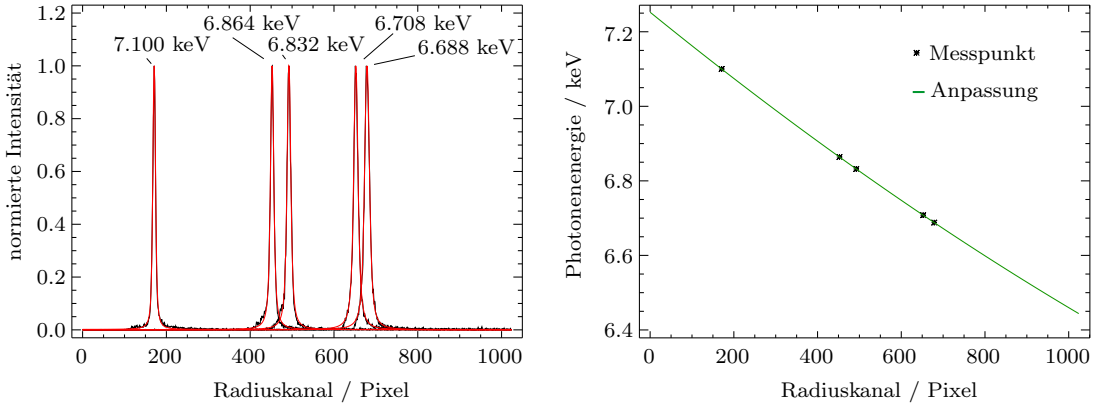


Abbildung 6.7: *Kalibrierung der Energieachse von einer der vier genutzten Messpositionen des von Hamos-Spektrometers für die Messung der Gd L-Emission. Die Energie des FCM-Strahlrohr wird auf nominelle Werte der zu erwartenden Emissionslinien eingestellt und die Spektren der elastischen Streuung werden aufgenommen (a). Die Kalibrierung der Energieachse erfolgt durch den Zusammenhang des Radiuskanals der Streusignale mit der eingestellten Energie (b).*

tion in zwei Teile aufgeteilt werden: Die Kalibrierung der Energieachse und der Responsefunktion mit Hilfe von elastischer Streustrahlung und die Kalibrierung der relativen Effizienz durch den Vergleich mit einem kalibrierten SDD [62]. Voraussetzung der Kalibrierung durch elastische Streustrahlung ist der Zugang zu monochromatischer Röntgenstrahlung, die durch das FCM-Strahlrohr (Kapitel 3.1.2) gewährleistet wird.

Die Kalibrierung mit Hilfe von Streustrahlung setzt eine geeignete Wahl der Streuprobe voraus (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.2.3). Es gilt das Streuvolumen zu minimieren, um mögliche Effekte der Probendicke auf die Responsefunktion des Spektrometers zu verhindern. Die Streuprobe sollte zudem einen möglichst hohen elastischen Streuquerschnitt besitzen, um trotz geringer Probendicke, ein hohes Streusignal zu garantieren. Wichtig ist außerdem ein hoher Quotient von elastischem zu inelastischem Streuquerschnitt, um den inelastischen Streuanteil vernachlässigen zu können. Dies ist insbesondere deswegen wichtig, da sich die Energie der inelastischen Streuung entlang des Vollzylinder Bragg-Kristalls ändert und somit eine klare Trennung des elastischen Signals erschwert wird. Unter den gegebenen Aspekten wurde eine 4 µm dicke Goldfolie (Au) als Streuprobe verwendet. Abbildung 6.7 (a) zeigt exemplarisch für eine Messposition die gemessenen elastischen Streusignale von fünf verschiedenen Photonenenergien. Es wurden Lorentz-Funktionen verwendet, um die Streusignale anzupassen und somit der jeweiligen Photonenenergie einen Radiuskanal und eine entsprechende Responsefunktion zuzuordnen. In Abbildung 6.7 (b) ist die aus der Zuordnung von Photonenenergie und Radiuskanal abgeleitete Energieachse abgebildet. Als Anpassungsfunktion wurde Gleichung 5.2 für einen Kristall verwendet. Die Photonenenergien wurden entsprechend der zu erwartenden Fluoreszenzenergien gewählt, um eine möglichst gute Bestimmung der zu messenden Linienenergien zu ermöglichen.

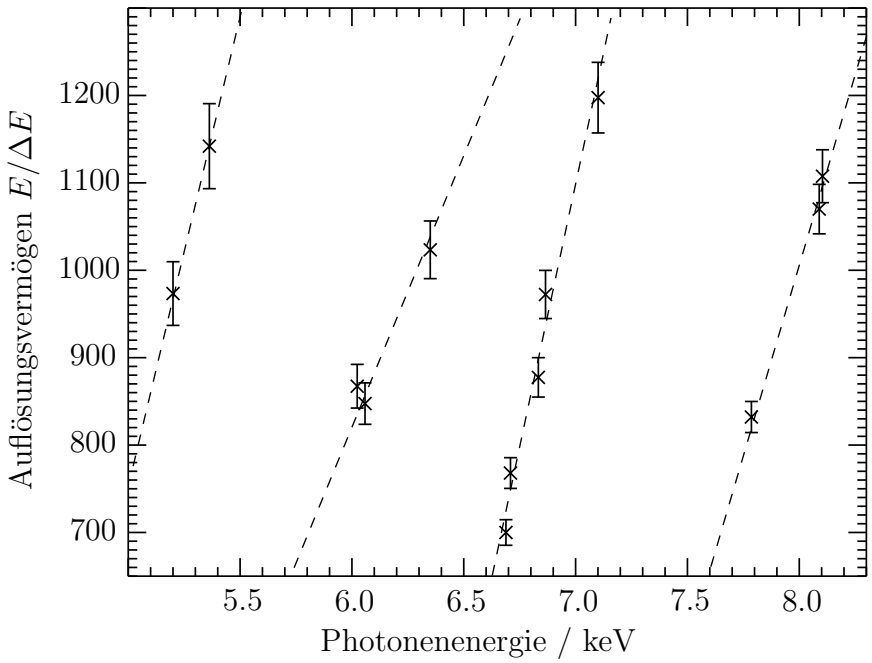


Abbildung 6.8: *Erreichtes Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der Photonenenergie für die vier Messpositionen (gestrichelt) des von Hamos-Spektrometers. Mit der Zunahme der Photonenenergie für jede Einstellung nimmt der Radius der detektierten Kreise ab. Damit einhergehend ist eine Verbesserung des Auflösungsvermögens.*

Abbildung 6.8 zeigt das erreichte Auflösungsvermögen $E/\Delta E$. Es liegt im Bereich zwischen 700 und 1200. Mit zunehmendem Radius bzw. abnehmender Photonenenergie verschlechtert sich wie erwartet das Auflösungsvermögen (siehe Kapitel 5.2.1). Des Weiteren sind die eingezeichneten Linien nicht parallel bzw. es lässt sich kein klarer Trend des Auflösungsvermögen zwischen den vier Messpositionen ableiten. Die Bestimmung des einfallenden Photonenflusses erfordert eine Messung der Strahlleistung mit Kapillare und ohne Kapillare, sodass die Kapillare zwischen den einzelnen Messpositionen aus dem Strahl gefahren wurde. Folglich musste bei jeder Messposition die Kapillare bzgl. ihrer Position zum einfallenden Strahl und der Probe neu justiert werden, was sich auf die Fokusgröße und somit auf die Auflösung auswirkt. Dies könnte den unterschiedlichen Anstieg der Linien in Abbildung 6.8 erklären.

Ein nicht zu vernachlässigbarer Aspekt der Kalibrierung der Energieachse ist die Probenposition. Aufgrund des geometrischen Zusammenhanges zwischen der Probenposition und der Energieachse muss berücksichtigt werden, dass die Gd Probe und die Au Streuprobe leicht unterschiedliche Positionen besitzen können. Ein Vergleich der beiden Probenpositionen wurde realisiert, indem pro Messposition jeweils eine Photonenenergie an der Gd Probe gestreut wurde. Das gemessene Streuspektrum der Gd Probe und der Au Streuprobe wurde bei gleicher Photonenenergie verglichen und die Energieachse der Gd L-Emission um den bestimmten Energieversatz korrigiert.

6.2.2 Linienenergien

Die Gd L-Emission wurde mit Hilfe von monochromatisierter Synchrotronstrahlung gemessen, die eine selektive Anregung der drei L-Unterschalen ermöglicht. Die selektive Anregung führt zu einer robusteren Entfaltung des Messspektrums [39]. Abbildung 6.9 zeigt jeweils das komplette L-Emissionsspektrum bei drei unterschiedlichen Anregungsenergien. Die Anregungsenergien sind so gewählt, dass sie energetisch zwischen den L-Absorptionskanten liegen. Das Spektrum mit einer Anregungsenergie von 8.5 keV zeigt dementsprechend die gesamte L-Emission von Gd. Die Spektren sind jeweils auf den einfallenden Photonenfluss, die Belichtungszeit (20 s) und die Anzahl der aufsummierten CCD-Bilder (150) normiert. Die Photonenenergien der gemessenen Fluoreszenzlinien werden jeweils durch eine Faltung der gemessenen Responsefunktion und einer Lorentz-Verteilung bestimmt (siehe Kapitel 5.2.3). Die Lorentz-Verteilung modelliert die angenommene natürliche Form der Linie und besitzt die drei Anpassungsparamter (Breite, Amplitude und Position). Die angepasste Position dieser Lorentz-Verteilung entspricht dabei der bestimmten Linienenergie.

Tabelle 6.2 vergleicht die Linienenergien mit Werten der Datenbanken von Bearden[2] [115], Deslattes[3] [86], der xraylib[4] [33] und einzelnen experimentell bestimmten Linienenergien von Mauron[5] et al. [15]. Die angeführten experimentellen Unsicherheiten setzen sich aus drei Beiträgen zusammen: der Auflösung des FCM-Strahlrohrs, auf dessen Energieachse die Energiekalibrierung des Spektrometers beruht (0.5 eV bis 0.8 eV absolute Unsicherheit), dem Beitrag der relativen Energieachse (siehe Abbildung 5.1), und der Anpassung des Messspektrums (0.1 eV bis 2.9 eV absolute Unsicherheit). Letzteres ist eine Abschätzung durch die Standardabweichung der Anpassung bei verschiedenen Anregungsenergien. Insgesamt wurde pro Unterschale mit drei verschiedenen Photonenenergien angeregt.

Die Auswertung der Emissionslinien weist zwei Besonderheiten auf: Erstens, bei der näheren Analyse der Lγ_1 und L$\beta_{2,15}$ Emissionslinien ist jeweils eine Satellitenlinie auf der niederenergetischen Seite der Diagrammlinie zu sehen. Die Analyse dieser Satellitenlinien wird in einem folgenden Abschnitt vorgenommen und diskutiert. Zweitens, die Lη Emissionslinie ist in den Spektren (Abbildung 6.9) nicht zu sehen. Aufgrund der Bindungsenergie der involvierten Orbitale ist die Lη Linie zwischen den L$\alpha_{1,2}$ Linien zu erwarten. Die verwendeten Spektrometer Konfiguration mit einem Bragg-Kristall lässt eine Auflösung dieser Emissionslinie nicht zu. Daher wurde die Messung mit zwei Bragg-Kristallen in Serie am DWL-Strahlrohr wiederholt. Abbildung 6.10 zeigt das erhaltene Spektrum. Die Energieachse dieser Messung wurde durch die vorher mit einem Kristall experimentell bestimmten

[2]Bearden: experimentelle Bestimmung (Kristallspektrometer) auf Basis des primären Wellenlängenstandards (*X-Ray Wavelength Standard*) der W Kα_1 Linie und weiteren sekundären Wellenlängenstandards (Ag Kα_1, Mo Kα_1, Cu Kα_1, Cr Kα_2)

[3]Deslattes: Kombination von theoretischen Rechnungen und ausgesuchten experimentellen Daten aus der Literatur

[4]xraylib: Zusammenstellung atomarer Fundamentalparameter unter Berücksichtigung neuster experimenteller Ergebnisse aus der Literatur in einem benutzerfreundlichen Softwarepaket

[5]Mauron: experimentelle Bestimmung mit einem von Hamos-Spektrometer auf Basis bekannter K-Emissionsenergien von 3d-Übergangsmetallen ($20 \leq Z \leq 32$)

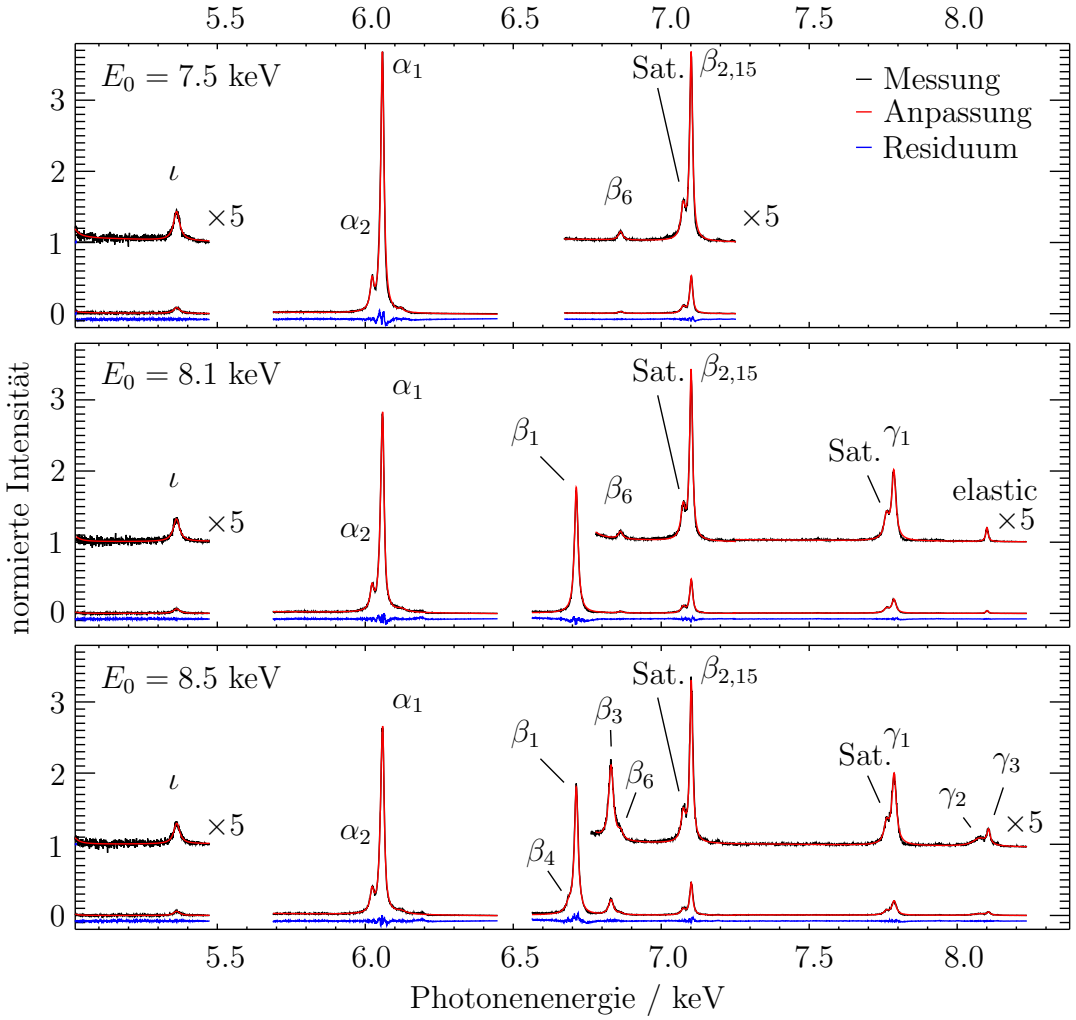


Abbildung 6.9: *Spektren der Gd L-Emission mit selektiver Anregung der L_3-Unterschale (7500 eV), L_3- und L_2-Unterschalen (8100 eV), und L_3-, L_2- und L_1-Unterschalen (8500 eV). Die Messung (schwarz) wurde entsprechend der Beschreibung im Text angepasst (rot). Das Residuum (blau) ist um -0.1 verschoben und die Einsätze mit einem Faktor ×5 multipliziert. Die Unterbrechungen der Daten sind den unterschiedlichen Einstellungen des Spektrometers geschuldet.*

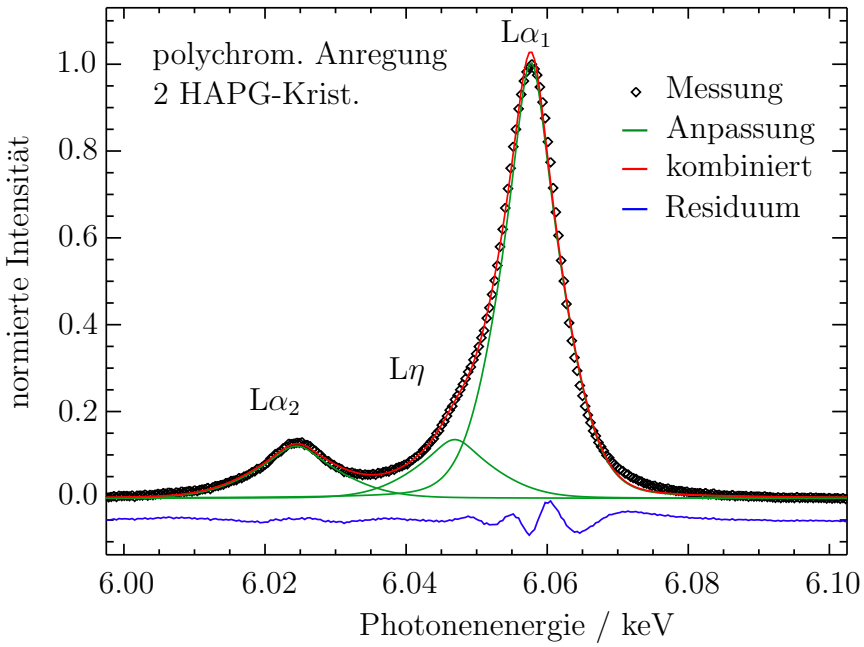


Abbildung 6.10: *Emissionsspektrum der Gd $L\alpha_{1,2}$ and $L\eta$ Emissionslinien. Das Spektrum ist mit zwei Kristallen und polychromatischer Anregung (DWL) aufgenommen worden, um das Auflösungsvermögen zu verbessern und somit die $L\eta$ Linie auflösen zu können. Die Energieachse ist mit Hilfe der bestimmten $L\alpha_{1,2}$ Linienenergien kalibiert worden.*

Linienenergien von $L\alpha_{1,2}$ definiert.

Um eine bessere Übersicht in Bezug auf den Vergleich der gemessenen Werte zu den genannten Referenzen zu geben, wurden die in Tabelle 6.2 aufgeführten Werte in Abbildung 6.11 visualisiert. Die Abbildung zeigt die Differenz zwischen der jeweiligen Referenz und den in dieser Arbeit bestimmten Linienenergien. Mit Ausnahme der $L\gamma_2$ Linienenergie, wird die beste Übereinstimmung mit den Werten von Bearden erreicht. Die Werte von Deslattes sind tendenziell kleiner als die bestimmten Werte, stimmen innerhalb der angegebenen Unsicherheit trotzdem gut überein. Wenig überraschend ist die gute Übereinstimmung der $L\alpha_1$ Linie, der intensivsten Linie der L-Emission, und der $L\iota$-Linie, die energetisch isoliert und daher gut zu bestimmen ist. Der stärkste Unterschied ist in der $L\gamma_2$ Linienenergie zu verzeichnen, der mit bis zu 15 eV zu Bearden und xraylib signifikant größer als die Messunsicherheit ist. Der entsprechende Wert der Deslattes Datenbank erzielt hingegen innerhalb der Unsicherheit eine gute Übereinstimmung. Abbildung 6.12 zeigt das Spektrum der $L\gamma_{2,3}$ Linien im Detail.

Tabelle 6.2: *Vergleich der bestimmten Linienenergien mit Literaturwerten. Gute Übereinstimmung wird innerhalb der angegebenen Unsicherheit für Linien mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit (z.B. α_1, $L\beta_1$) und isolierten Linien erreicht ($L\iota$). Große Unterschiede sind für energetisch eng aneinander grenzende Linien zu verzeichnen (z.B. $L\gamma_2$ and $L\gamma_3$).*

Unterschale	Linie	Übergang	Energie / eV				
	Siegbahn	IUPAC	exp.	Bearden [115]	Deslattes [86]	Mauron [15]	xraylib [33]
L_3	$L\iota$	L_3M_1	5362.8(9)	5362.1	5361.1(15)	5360.84(34)	5362.0
	$L\alpha_2$	L_3M_4	6023.8(9)	6025.0	6024.0(12)	6024.93(17)	6025.6
	$L\alpha_1$	L_3M_5	6057.7(9)	6057.2	6057.8(11)	6057.49(16)	6057.6
	$L\beta_6$	L_3N_1	6864.6(36)	6867.1	6863.8(36)	-	6867.0
	$L\beta_{2,15}$	$L_3N_{4,5}$	7102.2(13)	7102.8	7101.77(55)	-	7102.3
L_2	$L\eta$	L_2M_1	6046.9(28)[a]	6049.5	6048.3(16)	-	6049.5
	$L\beta_1$	L_2M_4	6713.9(10)	6713.2	6711.1(12)	-	6713.1
	$L\gamma_1$	L_2N_4	7784.9(15)	7785.8	7781.0(27)	-	7789.8
L_1	$L\beta_4$	L_1M_2	6687.7(15)	6687.1	6684.8(23)	-	6687.3
	$L\beta_3$	L_1M_3	6831.8(12)	6831.1	6829.9(23)	-	6831.6
	$L\gamma_2$	L_1N_2	8072.0(41)	8087.0	8069.6(49)	-	8087.1
	$L\gamma_3$	L_1N_3	8105.3(17)	8105.0	8104.0(17)	-	8104.7

[a] mit zwei HAPG-Kristallen und polychromatischer Anregung bestimmt

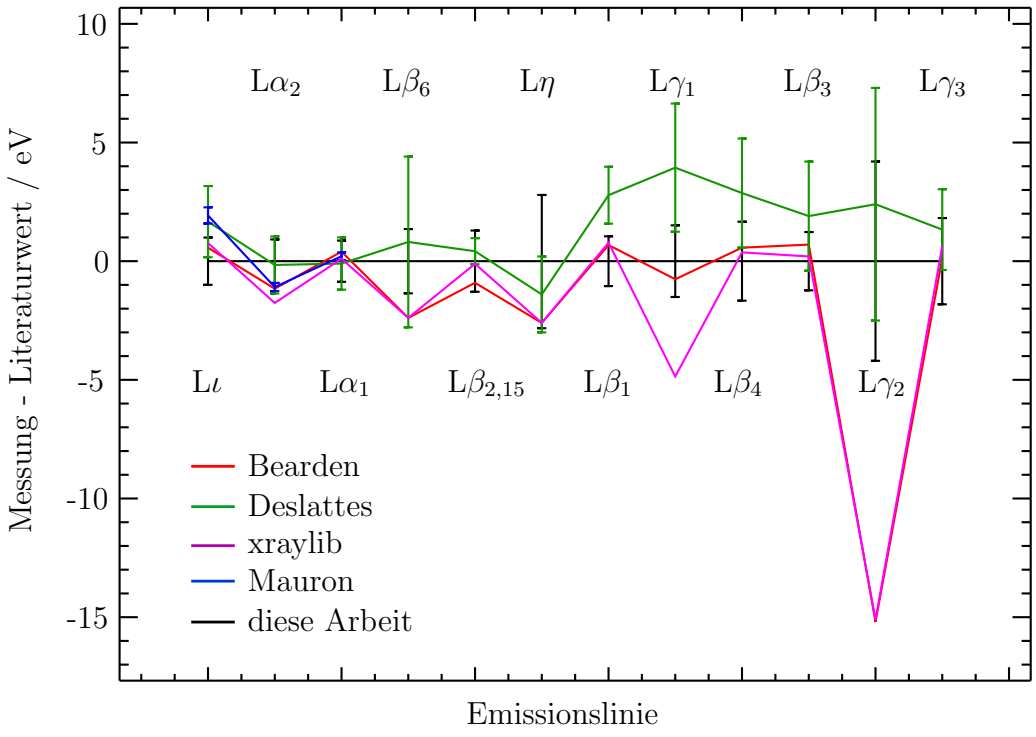


Abbildung 6.11: *Visualisierung der Unterschiede der gemessenen Linienenergien der Gd L-Emission zu Literaturwerten von Bearden [115], Deslattes [86], xraylib [33] und Mauron [15]. Die Darstellung entspricht den Ergebnissen aus Tabelle 6.2.*

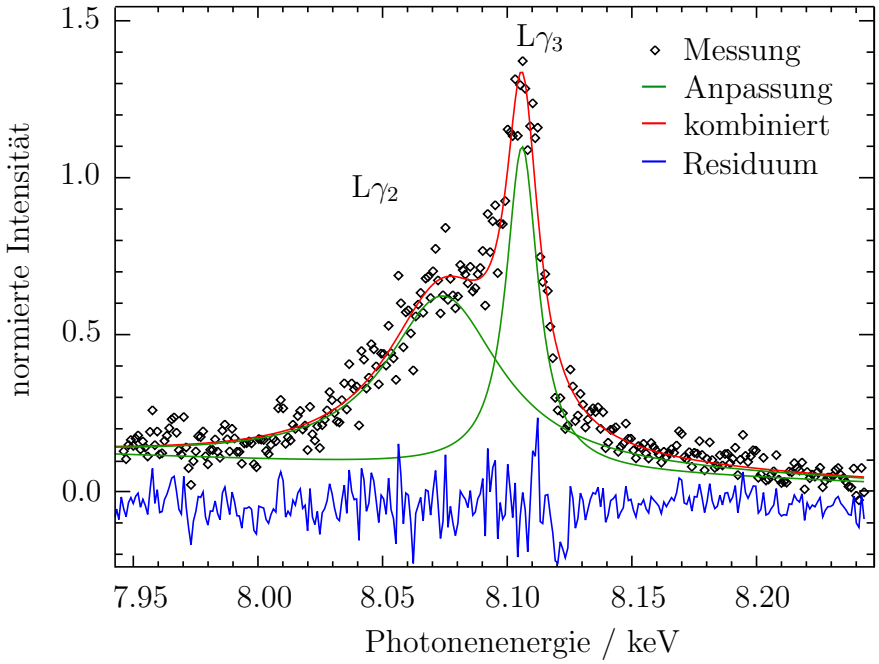


Abbildung 6.12: *Emissionsspektrum der Gd $L\gamma_2$ und $L\gamma_3$ Emissionslinien bei einer Anregungsenergie von 8.5 keV.*

Tabelle 6.3: *Experimentell bestimmte Linienbreiten der Gd L-Emissionslinien im Vergleich mit Literaturwerten.*

Unterschale	Linie	Übergang		Linienbreite / eV		
	Siegbahn	IUPAC	exp.	Perkins [136]	Salem [137]	Mauron [15]
L_3	$L\iota$	L_3M_1	20.5(20)	19.36	-	17.35(65)
	$L\alpha_2$	L_3M_4	7.6(16)	4.88	4.90	
	$L\alpha_1$	L_3M_5	6.5(13)	4.50	4.46	4.72(45)
	$L\beta_6$	L_3N_1	11.8(21)	14.19	-	
	$L\beta_{2,15}$	$L_3N_{4,5}$	6.1(19)	5.55	7.70	
L_2	$L\eta$	L_2M_1	-	19.25	-	
	$L\beta_1$	L_2M_4	6.3(18)	5.04	4.63	
	$L\gamma_1$	L_2N_4	7.3(22)	5.86	7.83	
L_1	$L\beta_4$	L_1M_2	9.8(14)	12.27	9.08	
	$L\beta_3$	L_1M_3	11.6(20)	12.71	11.20	
	$L\gamma_2$	L_1N_2	44.3(74)	13.39	4.90	
	$L\gamma_3$	L_1N_3	5.1(26)	11.46	-	

6.2.3 Linienbreiten und relative Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Bestimmung von Linienbreiten erfordert die Kenntnis der Responsefunktion bzw. Auflösung des verwendeten Spektrometers [15]. Die Responsfunktion ist mittels elastischer Streuung monochromatisierter Synchrotronstrahlung bestimmt worden. Die Spektren wurden entfaltet, indem eine Lorentzverteilung als natürliche Linienform angenommen wurde. Die experimentellen Ergebnisse und zugehörige Daten aus bereits publizierten Referenzen [15, 136, 137] sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die beiden Linienbreiten der L_2 Emissionslinien zeigen innerhalb ihrer jeweiligen Unsicherheiten gute Übereinstimmung mit den Werten der aufgeführten Referenzen. Das gilt ebenso für die L_3 Emissionslinien mit der Ausnahme der $L\alpha_{1,2}$ Linien, deren experimentelle Linienbreiten um etwa 30% größer als die Referenzwerte sind. Die Linienbreiten der L_1 Emissionslinien sind hingegen in zwei Gruppen aufzuteilen: Die $L\beta_{3,4}$ Linienbreiten stimmen innerhalb der Unsicherheiten mit den Referenzen überein, die $L\gamma_{2,3}$ Linienbreiten hingegen nicht. Insbesondere für die $L\gamma_2$ Linie ist die Abweichung besonders groß. Wie sich anhand von Abbildung 6.12 bereits andeutet, ist zu vermuten, dass die $L\gamma_{2,3}$ Linien eine wesentlich komplexere Struktur mit potentiellen Satellitenlinien aufweisen, sodass die beobachteten Abweichungen der Linienbreiten nicht überraschend ist.

Die relative Übergangswahrscheinlichkeit beschreibt das Verhältnis einer individuellen Linienintensität einer Unterschale zur Gesamtintensität aller zu einer Unterschale zuordbaren Fluoreszenzlinien. Da sich die Linien einer Unterschale über einen relativ großen Energiebereich bzw. über verschiedene Messpositionen des von Hamos-Spektrometers erstrecken und sich somit Raumwinkel der Detektion,

Reflektivität des HAPG-Kristalls und die Effizienz der CCD-Kamera für die einzelnen Emissionslinien ändern, muss eine entsprechende Korrektur der gemessenen Linienintensitäten vorgenommen werden. Der energieabhängige Korrekturfaktor wird durch Normierung der von Hamos Messungen auf die Messung mit einem kalibrierten SDD ermittelt. Um die beiden Spektren vergleichbar zu gestalten, wurde das hochaufgelöste Spektrum mit Hilfe einer Normalverteilung gefaltet, um eine Verbreiterung des Spektrums zu erzielen. Der resultierende Vergleich mit dem bereits korrigierten Spektrum des von Hamos-Spektrometers ist in Abbildung 6.13 zu sehen. Beide Experimente wurden auf der selben Probe und bei gleicher Anregungsenergie durchgeführt. Das SDD-Spektrum ist zudem bzgl. der Effizienz des SDD's und der Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung innerhalb der Probe korrigiert.

Die experimentell bestimmten relativen Übergangswahrscheinlichkeiten und entsprechende Referenzwerte sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Intensitäten der $L\beta_{2,15}$ und $L\gamma_1$ Satellitenlinien sind hierbei zur Intensität der Hauptlinie addiert worden. Die relative Unsicherheit der $L\beta_4$ Linie wurde aufgrund ihrer energetisch sehr engen Lage an der $L\beta_1$ Linie mit 30% abgeschätzt. Die relativen Unsicherheiten der restlichen Übergangswahrscheinlichkeiten wurden aufgrund der indirekten Bestimmung über die Normierung mit 10% abgeschätzt. In diese Unsicherheit fließt außerdem die Annahme mit ein, dass die Effizienz des von Hamos-Spektrometers innerhalb der Auflösung des SDD's ($\sim$130 eV) konstant ist. Die Ergebnisse für die Emissionslinien, die der L_3 und L_2 Unterschale zugeordnet werden, stimmen gut mit den Werten von Elam [138] und der xraylib [33] überein. Ähnlich der Linienenergien und Linienbreiten fallen die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten für Linien der L_1 Unterschale aus diesem Muster heraus. Stärkste Abweichungen sind für die $L\gamma_{2,3}$ Linien zu verzeichnen. Während die genannten Referenzen eine höhere relative Übergangswahrscheinlichkeit der $L\gamma_3$ Linie im Verhältnis zu der $L\gamma_2$ Linie nennen, zeigen die experimentellen Daten genau das Gegenteil. Auch dieses Ergebnis verhärtet den Verdacht, dass die beiden Emissionslinien potentiell von Satellitenlinien begleitet werden, die im Rahmen der durchgeführten Experimente nicht genügend aufgelöst werden konnten.

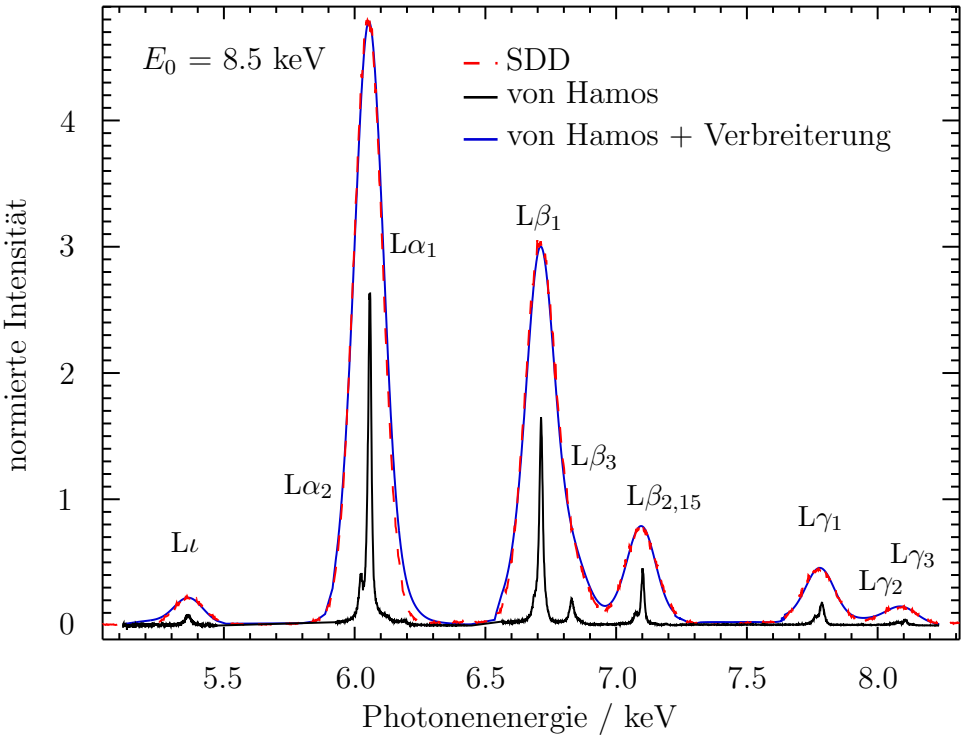


Abbildung 6.13: *Referenzierung der hochaufgelösten Gd L-Emissionsspektren des von Hamos-Spektrometers auf Messungen mit einem kalibrierten SDD. Die Messbedingung waren in beiden Fällen identisch.*

Tabelle 6.4: *Experimentell bestimmte relative Übergangswahrscheinlichkeiten (exp.) der Gd L-Emission im Vergleich mit Literaturwerten. Für die $L\beta_{2,15}$ Linie und $L\gamma_1$ Linie ist die relative Übergangswahrscheinlichkeit jeweils mit eingerechnet.*

Unterschale	Linie	Übergang	relative Übergangswahrscheinlichkeit		
	Siegbahn	IUPAC	exp.	Elam [138]	xraylib [33]
L_3	$L\iota$	L_3M_1	0.033(3)	0.030	0.034
	$L\alpha_2$	L_3M_4	0.084(7)	0.081	0.083
	$L\alpha_1$	L_3M_5	0.745(64)	0.728	0.733
	$L\beta_6$	L_3N_1	0.009(1)	0.007	0.008
	$L\beta_{2,15}$	$L_3N_{4,5}$	0.129(11)	0.153	0.139
L_2	$L\eta$	L_2M_1	-	0.020	0.022
	$L\beta_1$	L_2M_4	0.846(85)	0.839	0.825
	$L\gamma_1$	L_2N_4	0.154(15)	0.141	0.144
L_1	$L\beta_4$	L_1M_2	0.176(53)	0.293	0.312
	$L\beta_3$	L_1M_3	0.567(57)	0.483	0.446
	$L\gamma_2$	L_1N_2	0.166(17)	0.093	0.074
	$L\gamma_3$	L_1N_3	0.091(9)	0.131	0.110

6.2.4 $L\beta_{2,15}$ und $L\gamma_1$ Satelliten

Die $L\beta_{2,15}$ bzw. $L\gamma_1$ Emissionslinien entstehen durch elektronische Übergänge aus der $N_{4,5}$ Unterschale ($4d_{5/2}$ und $4d_{3/2}$ Orbitale) in die L_3- ($2p_{3/2}$ Orbital) bzw. L_2-Unterschale ($2p_{1/2}$ Orbital). Beide Emissionslinien werden auf der niederenergetischen Seite von einer Satellitenlinie begleitet. Abbildung 6.14 (a) und (b) zeigt die entsprechenden Emissionsspektren. Im Allgemeinen wird eine Emissionslinie, ungeachtet ihres physikalischen Ursprungs, als Satellit bezeichnet, wenn sie in der energetischen Nähe einer Diagrammlinie zu finden ist, jedoch energetisch keiner Diagrammlinie entspricht [109, 139–141]. Eine Kontamination der Probe mit Fremdatomen, die Diagrammlinien mit entsprechender Energie verzeichnen, kann ausgeschlossen werden, da zugehörige weitere Diagrammlinien im Emissionsspektrum fehlen. Keine der restlichen Gd L-Emissionslinien weist eine derart deutliche Satellitenlinie auf, sodass die Ursache der Satellitenlinien in Zusammenhang mit der $N_{4,5}$ Unterschale zu bringen ist.

Die beiden niederenergetischen Satelliten der $L\beta_{2,15}$ und $L\gamma_1$ Linien sind bereits in experimentellen und theoretischen Arbeiten thematisiert worden. Demekhin et al. [142] waren eine der ersten, die diese Satelliten im Zusammenhang mit der $N_{4,5}$ Unterschale für verschiedene REM-Oxide untersuchten. Die Beobachtungen deuten auf eine Korrelation der Energiedifferenz von Satellit zu Diagrammlinie und dem 4f Gesamtspin des chemischen Elements, sodass auf eine starke Austauschwechselwirkung zwischen der 4d Vakanz ($4d^9$) und 4f Elektronen als Ursprung der beiden Satellitenlinien geschlossen werden kann. Es wurde außerdem festgestellt, dass das Verhältnis der Linienintensitäten von Satellit- zu Diagrammlinie (branching ratio) bei der $L\gamma_1$ Linie größer ist als bei der $L\beta_{2,15}$ Linie. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestätigen diesen Sachverhalt mit entsprechenden Verhältnissen von 0.34(2) und 0.27(2). Tanaka et al. [143] entwickelten zudem eine Theorie für Röntgenemissionsspektroskopie an REM, die auf Störstellen basiert (Anderson impurity model [144]). Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Demekhin et al. konnten unter Berücksichtigung von Multiplett-Kopplungen erreicht werden. Die unterschiedlichen Intensititätsverhältnisse der Satelliten zur $L\beta_{2,15}$ Linie bzw. $L\gamma_1$ Linie konnten außerdem auf eine Spin-Bahn-Kopplung der 4d Orbitale im Endzustand und der 4f Orbitale im Anfangszustand zurückgeführt werden. Eine experimentelle Validierung dieser Annahme lieferte Jouda et al. [14] im Zusammenhang mit Experimenten an REM-Fluoriden und Cer(IV)-oxid. Elemente höherer Kernladungszahl mit abgeschlossenen 4f Orbitalen, wie z.B. Wolfram (W, Z=74) [141] und Gold (Au, Z=79) [145] weisen die Satelliten nicht auf, sodass die vorangegangene Argumentation der 4d-4f Austauschwechselwirkung als Ursache der Satelliten im Fall der Gd $L\beta_{2,15}$ Linie und $L\gamma_1$ Linie unterstützt wird.

Tabelle 6.5 fasst die in dieser Arbeit duchgeführte quantitative Analyse der Satelliten in Bezug auf die Energiedifferenz und das Linienverhältnis zur Diagrammlinie zusammen. Die experimentelle Unsicherheit ist entsprechend der genannten Vorgehensweise in Abschnitt 6.2.1 bestimmt worden. Die aufgeführten Referenzen zeichnen sich tendenziell durch eine qualitative Analyse aus, sodass die hier angeführten Werte zum Teil aus Abbildungen der jeweiligen Arbeiten abgeschätzt wurden.

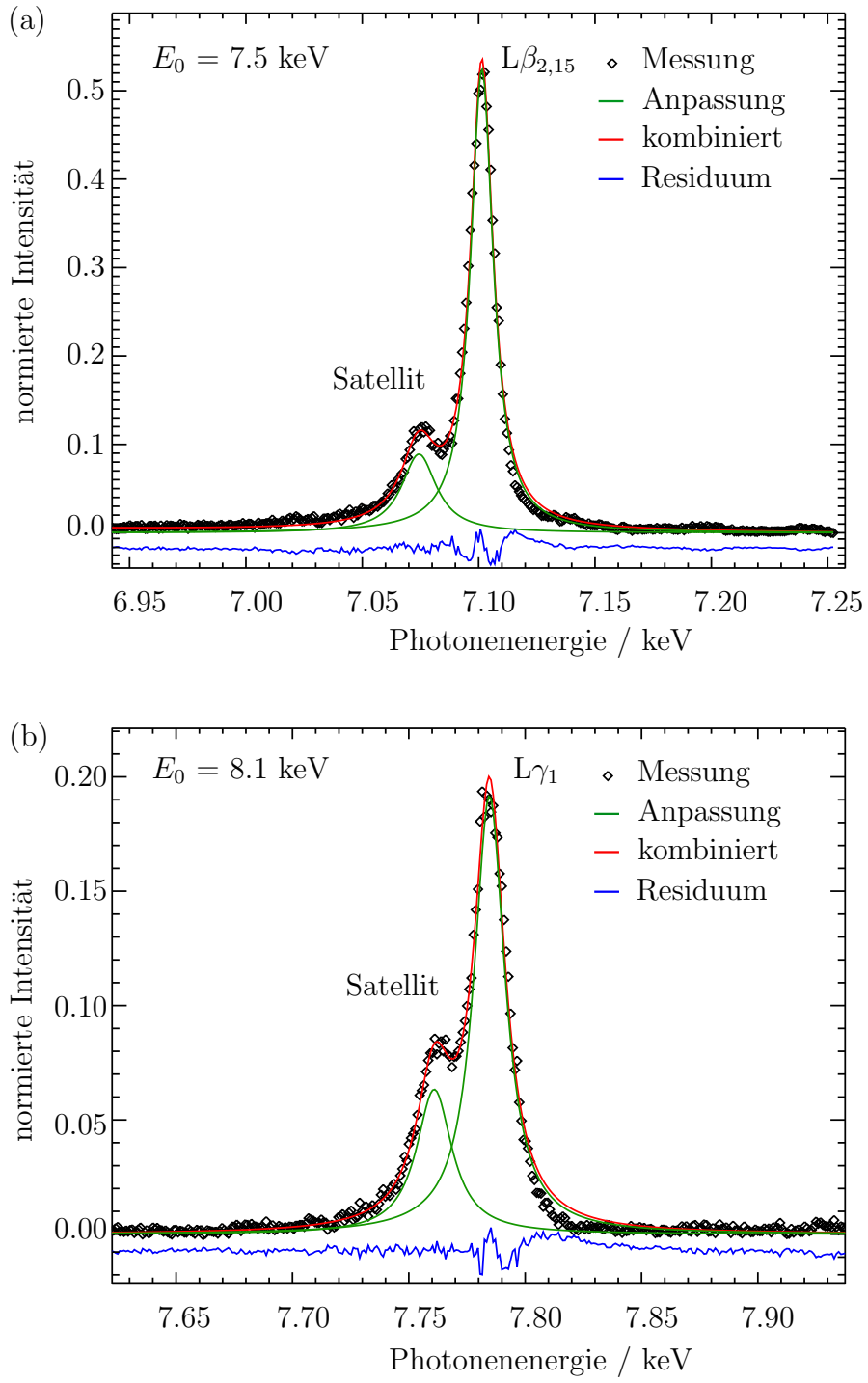


Abbildung 6.14: *Emissionsspektren der (a) Gd L$\beta_{2,15}$ Linie bei einer Anregung von 7.5 keV und (b) der Gd Lγ_1 Linie bei einer Anregung von 8.1 keV mit entsprechenden Satellitenlinien. Die Messung ist mit zwei Lorentz-Funktionen angepasst, die mit der Responsefunktion des Spektrometers gefalten wurden.*

Tabelle 6.5: *Vergleich der Energiedifferenz ΔE und der relativen Intensität (branching ratio) der $L\gamma_1$ Linie und $L\beta_{2,15}$ Linie und dem jeweiligen Satelliten.*

Referenz	ΔE / eV		relative Intensität	
	$\beta_{2,15}$ - Sat.	Lγ_1 - Sat.	$I_{Sat.}/I_{\beta_{2,15}}$	$I_{Sat.}/I_{\gamma_1}$
Exp.	27.1(25)	23.9(32)	0.27(2)	0.34(2)
Demekhin [142, 146]	25.0	21.0	0.22	0.34
Jouda [14]	27.1[b]	21.9[b]	-	-
Maddox [147]	-	22.1[b]	-	-

[b]Wert aus Abbildung abgeschätzt

Die Energieabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von Satellit zu Diagrammlinie beinhaltet weitere Information über den Ursprung des Satelliten. So konnte beispielsweise M. Müller in seiner Dissertation [40] zeigen, dass aufgrund der energieabhängigen Intensitätsverhältnisse die Satellitenlinien der Ni Lα Linie durch Doppelionisation zustande kommt. Um die Energieabhängigkeit zu untersuchen, wurde bei unterschiedlichen Anregungsenergien unterhalb und oberhalb der L_3 Absorptionskante Spektren der L$\beta_{2,15}$ Linie aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.15 (a) in Form einer Falschfarbendarstellung (RIXS-map)[6] gezeigt. Abbildung 6.15 (b) zeigt die entsprechende Anpassung des Messspektrums, um die jeweiligen Intensitäten zu extrahieren. Abbildung 6.15 (c) zeigt den entsprechenden Intensitätsverlauf der K$\beta_{2,15}$ Linie und des Satelliten. Das Intensitätsverhältnis von Satellit zu Diagrammlinie weist im Rahmen der Energieauflösung des durchgeführten Experiments keine Energieabhängigkeit auf. Geringe Abweichungen im Intensitätsverlauf der beiden Linien sind auf die Unsicherheit der Entfaltung zurückzuführen. Der angeführten Argumentation der 4d-4f Austauschwechselwirkung, die zu einer Aufspaltung der $N_{4,5}$-Unterschale führt und die Satellitenlinie hervorruft, wird somit unterstützt.

[6]RIXS: resonant-inelastic x-ray scattering

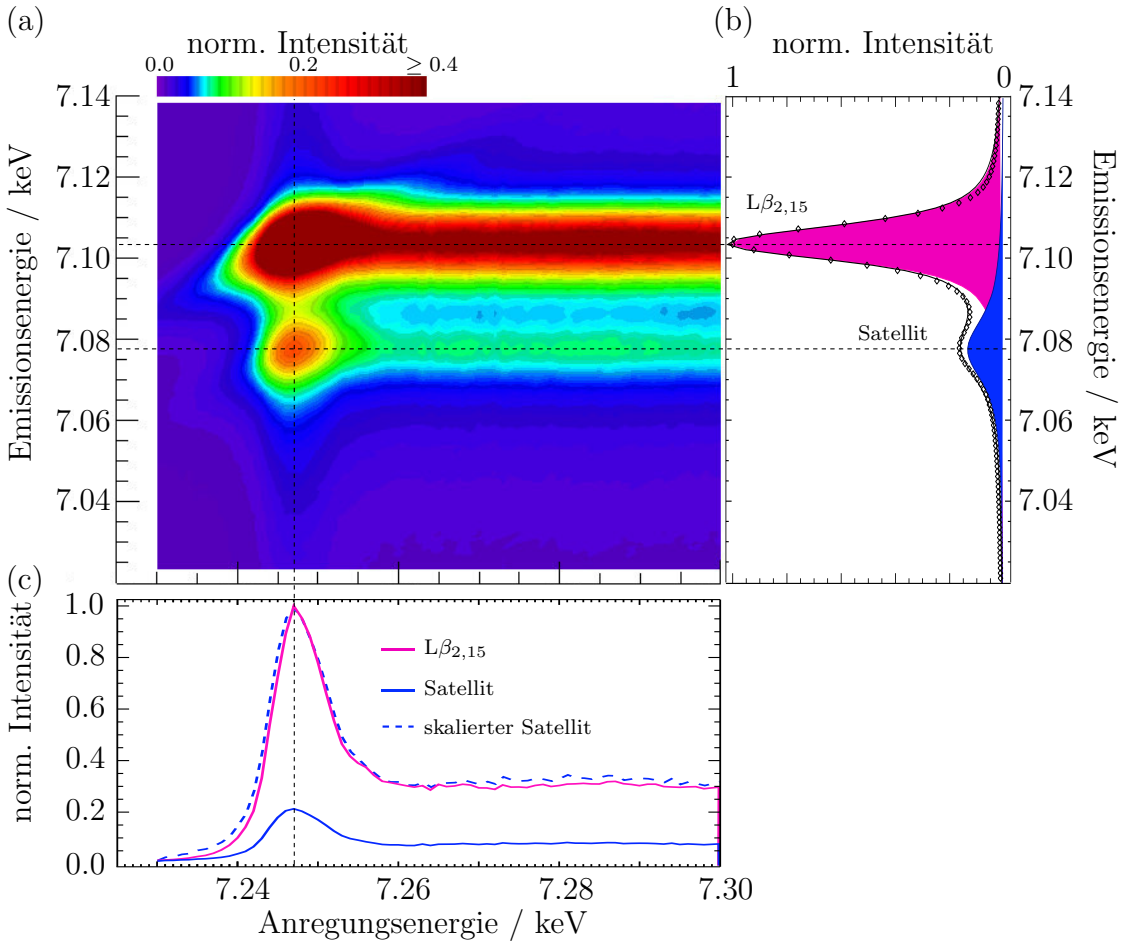


Abbildung 6.15: *(a) Falschfarbendarstellung der RIXS-Messung an der Gd L_3 Absorptionskante, (b) das zugehörige Summenspektrum der $L\beta_{2,15}$ Linie und dem Satelliten mit entsprechender Entfaltung sowie (c) der Intensitätsverlauf der beiden Emissionslinien in Abhängigkeit von der Anregungsenergie.*

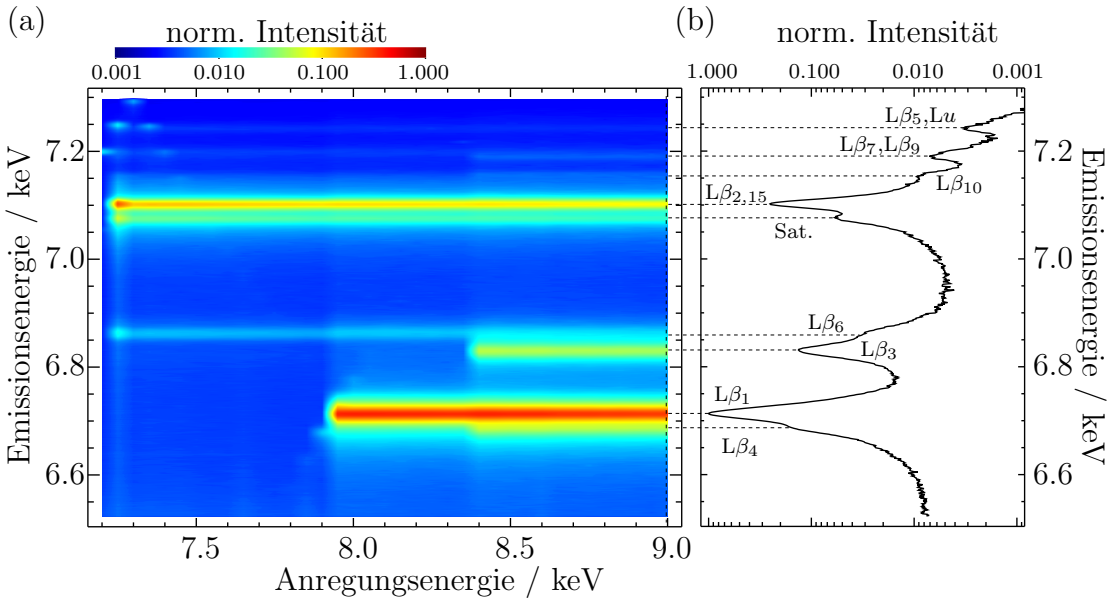


Abbildung 6.16: *(a) Falschfarbendarstellung der Gd Lβ Emission in Abhängigkeit der Anregungsenergie mit logarithmischer Farbskala und (b) exemplarisches Emissionsspektrum bei einer Anregungsenergie von 9.0 keV. Die Anregungsenergien sind so gewählt, dass sie den Bereich der drei L Absorptionskanten abdeckt und die Unterschalen nacheinander angeregt werden. Die aufgenommenen Spektren sind für jede Anregungsenergie auf die Anzahl der einfallenden Photonen normiert worden.*

6.2.5 Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten

Für die Gd L-Emission existieren aufgrund der drei Unterschalen drei Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten (CK-Faktoren), die die Wahrscheinlichkeit beschreiben, dass eine Vakanz aus einer tiefer gebundenen L-Unterschale in eine höhere L-Unterschale wandert. Sie werden als f_{23}, f_{12} und f_{13} bezeichnet (Gleichung 2.17). Die Bestimmung der CK-Faktoren erfordert die Kenntnis der emittierten Intensitäten von Emissionslinien der L_3- und L_2-Unterschalen und der partiellen Photoionisationsquerschnitte τ_{L3}, τ_{L2} und τ_{L1} über den Energiebereich der drei Absorptionskanten der L-Unterschalen (Kapitel 2.3). Durch die Proportionalität der emittierten Intensitäten zu den effektiven Photoionisationsquerschnitten, reicht die Kenntnis des relativen Intensitätsverlaufs als Funktion der Anregungsenergie (Abbildung 6.16) [40]. Hierbei spielt die Normierung auf den einfallenden Photonenfluss und die Entfaltung des Messspektren eine entscheidende Rolle, um entsprechende emittierte Intensitäten der einzelnen Emissionslinien zu extrahieren.

Photoionisationsquerschnitte der L-Unterschalen τ_{Li}

Abbildung 6.17 zeigt die Bestimmung der partiellen Photoionisationsquerschnitte τ für die drei Gd L-Unterschalen. Die Bestimmung orientiert sich am Vorgehen der Arbeit von Unterumsberger et al. [148]. Um die gezeigten Daten zu erhalten, wurde

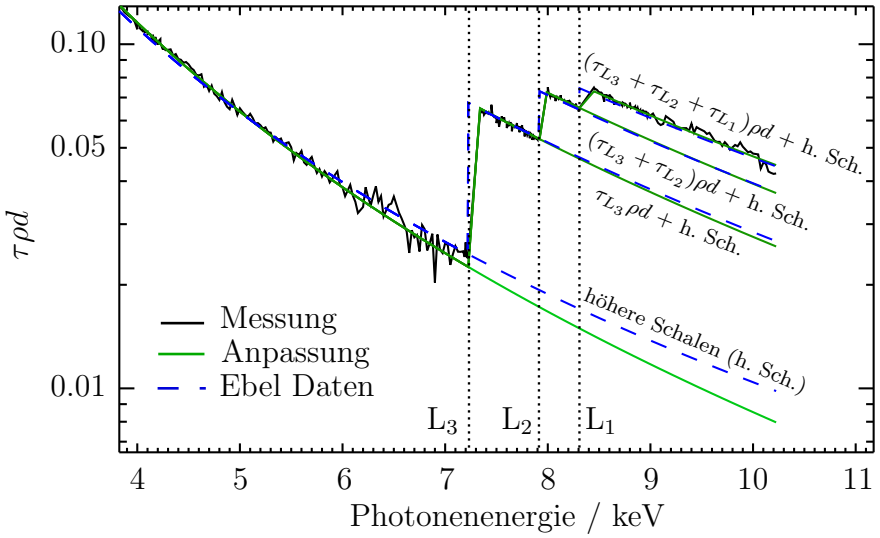


Abbildung 6.17: *Anpassung der partiellen Photoionisationsquerschnitte, die aus der Messung des Massenschwächungskoeffizienten $\mu\rho d$ durch Transmission abgeleitet wurden. Die Daten des partiellen Photoionisationsquerschnitts von Ebel sind mit dem Produkt der Dichte und Dicke ρd multipliziert worden.*

die Transmission der Gd-Probe und von zwei weiteren Proben, die nur dem Substrat und dem Substrat mit Al cap layer entsprechen, über den gezeigten Energiebereich gemessen. Das Produkt $\tau\rho d$ der Gd-Schicht ergibt sich nach dem Abzug des elastischen und inelastischen Streuquerschnitts, die aus der Datenbank von Ebel [31] verwendet wurden. Die Streuquerschnitte für Gd sind in diesem Energiebereich klein im Verhältnis zu τ (siehe Abbildung 2.1 (b)), sodass auch entsprechende Unsicherheiten, die aus dem Abzug herrühren, recht klein sind. Die Anpassung der partiellen $\tau\rho d$ basiert auf der Nutzung von Polynomen fünften Grades, die von Ebel eingeführt wurden [31]. Die relative Unsicherheit der Photoionisationsquerschnitte wird mit 3 % für die L_3-Unterschale und jeweils 5 % für die L_2- und L_1-Unterschale abgeschätzt.

Bestimmung des einfallenden Photonenflusses

Der relative Verlauf der emittierten Intensitäten ist besonders sensitiv bzgl. der Normierung auf den einfallenden Photonenfluss. Um eine sehr genaue Normierung der Spektren auf den einfallen Photonenfluss zu gewährleisten, wurde die Transmission der Kapillare durch Messung der K-Fluoreszenz einer Titan-Probe (nominelle Dicke von 4 µm) mit einem SDD bestimmt, nachdem zu große Schwankungen bei der Messung mit der Diode festgestellt wurden. Diese Schwankungen waren im Nachhinein auf eine nicht ausreichende Erdung und eine laterale Inhomogenität der Sensitivität der Diode zurückzuführen. Abbildung 6.18 (a) zeigt die gemessenen SDD-Spektren der Ti K Emission mit und ohne Kapillare für eine exemplarische Anregungsenergie von 7.2 keV. Der Quotient der so gemessenen Zählraten, die auf den Photostrom der Transmissionsdiode des FCM-Strahlrohr normiert wurden

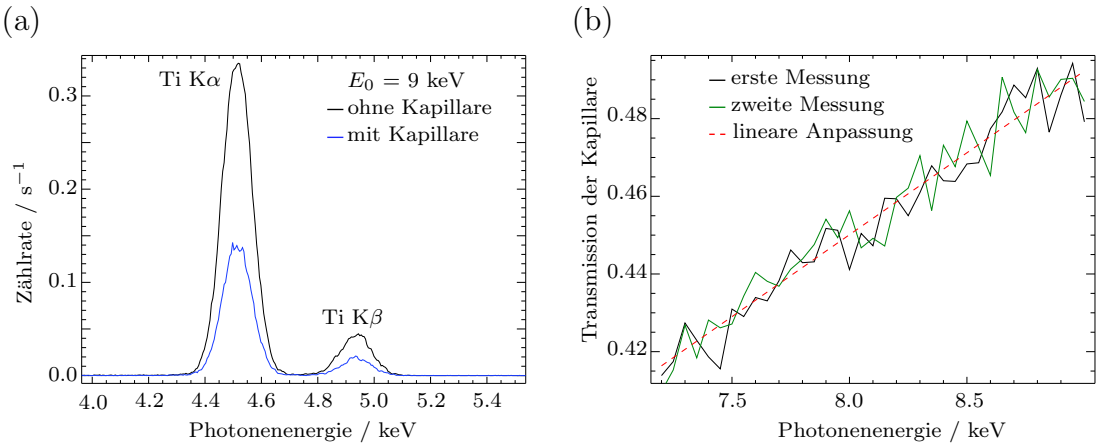


Abbildung 6.18: *(a) Exemplarisches SDD-Spektrum mit und ohne fokussierender Kapillare im Strahlengang der Ti-Folie bei einer Anregungsenergie von 7.2 keV und (b) die resultierende Transmission der Kapillare in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Es sind zwei zeitlich versetzte Messreihen dargestellt, deren Durchschnitt linear angepasst wurde.*

(siehe Kapitel 3.1.2), definiert die Transmission der Kapillare. Die Transmission der Kapillare ist in Abbildung 6.18 (b) für die genutzten Anregungsenergien gezeigt. Hierbei wurde die Messreihe vor und nach den Messungen mit dem von Hamos-Spektrometer durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu testen. Aus beiden Messungen wurden pro Photonenenergie die Werte gemittelt und die Gesamtheit der gemittelten Werte mit einer linearen Funktion angepasst. Generell ist kein linearer Zusammenhang zwischen der Transmission und der Photonenenergie zu erwarten [149]. Aufgrund des geringen Energiebereichs ist die Linearität allerdings eine zufriedenstellende Näherung. Der einfallende Fluss Φ_0 ergibt sich aus dem gemessenen Photostrom I_D der kalibrierten Diode (ohne Kapillare), der durch die Kalibrierung bestimmten Sensitivität s der Diode (siehe Kapitel 3.2) und der bestimmten Transmission T_K der Kapillare:

$$\Phi_0(E) = \frac{I_D(E)}{s(E)E} \cdot T_K(E) \tag{6.1}$$

Die relative Unsicherheit des Quotienten wird mit 1 % [59] abgeschätzt. Die relative Unsicherheit der Transmission der Kapillare ergibt sich aus der Zählstatistik der SDD-Messung (1.4 %) und der Anpassung durch die lineare Funktion (Residuum im Bereich von 1.8 %), sodass sich eine relative Unsicherheit für T_k von 2.7 % ergibt. Die relative Gesamtunsicherheit des einfallenden Flusses wird folglich mit 3 % abgeschätzt.

Entfaltung der Messspektren

Für die Bestimmung der relativen Intensitäten wurden für die L_3- und L_2-Unterschale entsprechend die L$\beta_{2,15}$ (inklusive Satellit, $L_3N_{4,5}$) und Lβ_1 (L_2M_4) Emissionslinien ausgewertet. Wie aus Abbildung 6.9 entnommen werden kann, ist

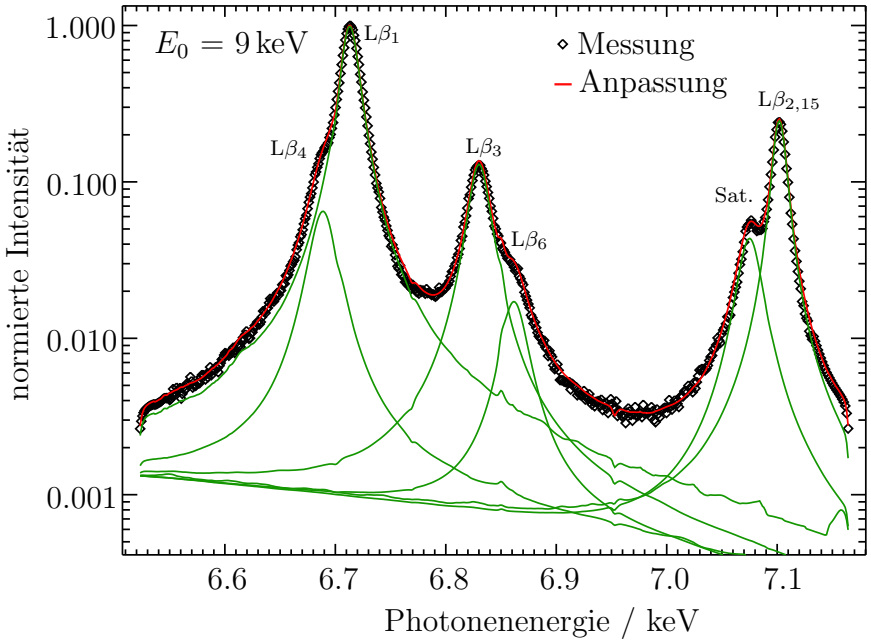


Abbildung 6.19: *Exemplarische Spektrenentfaltung der Gd Lβ Emission, um die relativen Intensitäten der $L\beta_{2,15}$ und $L\beta_1$ Emissionslinien zu extrahieren, die für die Bestimmung der CK-Faktoren benötigt werden.*

die Messposition der Lβ Linien besonders gut geeignet, da hier Emissionslinien aus allen drei L-Unterschalen vertreten sind. Es können somit mit nur einer Messposition die CK-Faktoren bestimmt werden. Hierfür wurde die Anregungsenergie in 50 eV Schritten über die jeweiligen L-Absorptionskanten durchgestimmt (7.2 keV bis 9.0 keV). Abbildung 6.19 zeigt exemplarisch die Entfaltung der Messspektren. Die Anpassung basiert auf der Faltung von der gemessenen Responsefunktion mit einer Lorentz-Verteilung pro Emissionslinie, die als Modell der natürlichen Linienform dient. Zusätzlich ist eine lineare Funktion in die Anpassung integriert worden, welche den Untergrund modelliert. Die relative Unsicherheit der bestimmten Intensitäten der $L\beta_{2,15}$ (inklusive Satellit) und $L\beta_1$ Linien wird auf Grundlage der erreichten Residuen mit 7 % abgeschätzt. Die erreichte Zählstatistik ist so hoch, dass der relative Beitrag zur Unsicherheit vernachlässigbar klein ist.

Bestimmung der CK-Faktoren

Abbildung 6.20 vergleicht die relativen Intensitäten $I_{\mathrm{L2,\,L3}}$ der jeweiligen Unterschale mit den skalierten Photoionisationsquerschnitten der L_3 und L_2-Unterschale. Die Sprünge der Zählraten bei Überschreiten der Absorptionskanten, die durch die CK-Übergänge verursacht werden, sind deutlich zu erkennen. Entsprechend der Vorgehensweise aus der Arbeit von M. Müller [40] können die CK-Faktoren mit folgenden Gleichungen bestimmt werden, die aus Gleichungen 2.17, 2.18 und 2.19

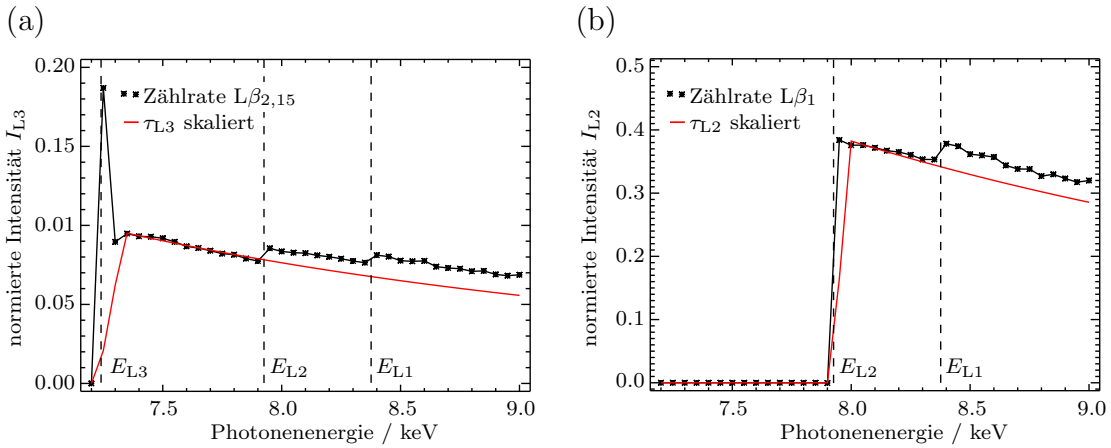


Abbildung 6.20: *Visualisierung des Einflusses der CK-Übergänge anhand (a) der Gd $L\beta_{2,15}$ Emissionslinie, die ihren Ursprung in der Ionisierung der L_3-Unterschale hat, und (b) der Gd $L\beta_1$ Emissionslinie, die ihren Ursprung in der Ionisierung der L_2-Unterschale hat. Es sind entsprechend Sprünge der Linienintensitäten zu verzeichnen, wenn die Anregungsenergie die Absorptionskante einer höheren Unterschale überschreitet.*

hergeleitet wurden:

$$f_{23} = \frac{\tau_{\mathrm{L3}}(E_2)}{\tau_{\mathrm{L2}}(E_2)} \left[\frac{\tau_{\mathrm{L3}}(E_1)}{I_{\mathrm{L3}}(E_1)} \frac{I_{\mathrm{L3}}(E_2)}{\tau_{\mathrm{L3}}(E_2)} - 1 \right] \tag{6.2}$$

$$f_{12} = \frac{\tau_{\mathrm{L2}}(E_3)}{\tau_{\mathrm{L1}}(E_3)} \left[\frac{\tau_{\mathrm{L2}}(E_2)}{I_{\mathrm{L2}}(E_2)} \frac{I_{\mathrm{L2}}(E_3)}{\tau_{\mathrm{L2}}(E_3)} - 1 \right] \tag{6.3}$$

$$f_{13} = \frac{\tau_{\mathrm{L3}}(E_3)}{\tau_{\mathrm{L1}}(E_3)} \left[\frac{\tau_{\mathrm{L3}}(E_1)}{I_{\mathrm{L3}}(E_1)} \frac{I_{\mathrm{L3}}(E_3)}{\tau_{\mathrm{L3}}(E_3)} - \left(1 + f_{23} \frac{\tau_{\mathrm{L2}}(E_3)}{\tau_{\mathrm{L3}}(E_3)} \right) \right] - f_{12} f_{23} \tag{6.4}$$

Hierbei gilt $E_{\mathrm{L3}} < E_1 < E_{\mathrm{L2}} < E_2 < E_{\mathrm{L1}} < E_3$, wobei $E_{\mathrm{L3,\,L2,\,L1}}$ die Energie der Absorptionskante der entsprechenden Unterschale ist. Die experimentellen Unsicherheiten ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung der gegebenen Berechnungsformeln. Dabei fließen die abgeschätzten relativen Unsicherheiten der partiellen τ und der gemessenen Fluoreszenzintensitäten I ein. Da bei mehreren Anregungsenergien zwischen den Absorptionskanten gemessen wurde, ergeben sich mehrere unabhängige Wertepaare. Aus diesen unabhängigen Wertepaaren wurde jeweils ein entsprechender CK-Faktor für die entsprechende Unterschale berechnet. Im Anschluss wird für jeden CK-Faktor ein Mittelwert dieser unabhängigen Wertepaare gebildet (siehe Anhang A.4). Die endgültige Unsicherheit der CK-Faktoren wird entsprechend der Fehlerfortpflanzung für die Mittelwertsbildung bestimmt und setzt voraus, dass die in den Mittelwert einfließenden Werte unabhängig voneinander sind.

Die Ergebnisse der so bestimmten CK-Faktoren sind in Tabelle 6.6 im Vergleich mit Literaturwerten aufgelistet. Zum Teil sind deutliche Unterschiede, insbesondere

Tabelle 6.6: *Bestimmte Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeit der Gd L-Unterschalen im Vergleich mit Literaturdaten.*

Referenz	CK-Faktor		
	f_{23}	f_{12}	f_{13}
diese Arbeit	0.206(33)	0.148(37)	0.193(49)
xralib [33]	0.149	0.190	0.279
Krause [150]	0.147(29)	0.19(3)	0.30(3)
Puri et al. [151]	0.160	0.216	0.334
Papp et al. [152]		0.166(20)	0.287(14)

für f_{23} und f_{13} festzustellen. Übereinstimmung wird im Rahmen der kombinierten Unsicherheit teilweise nur für f_{12} erreicht.

6.2.6 Zusammenfassung

Das von Hamos-Spektrometer ermöglichte durch den kompakten und in der Anwendung flexiblen Aufbau die quantitative Analyse des Gd L-Emissionspektrums. Die hohe Energiebandbreite bei Verwendung von nur einem HAPG-Kristall ermöglicht den gesamten relevanten Spektralbereich mit nur vier verschiedenen Messpositionen abzudecken. Somit konnte eine zeitlich effiziente und referenzprobenfreie Kalibrierung des Spektrometers in Bezug auf die Energieachse und die Responsefunktion mit Hilfe elastisch gestreuter Synchrotronstrahlung realisiert werden. Die Kalibrierung ermöglichte die experimentelle Bestimmung von Linienenergien, natürlichen Linienbreiten und relativen Übergangswahrscheinlichkeiten. Letzteres wurde unterstützt durch die Normierung auf Messungen mit einem kalibrierten SDD. Die Messergebnisse wurden durch den Vergleich mit bestehenden Werten aus der Literatur in den wissenschaftlichen Kontext gesetzt und signifikante Unterschiede festgestellt. Dies gilt insbesondere für die L$\gamma_{2,3}$ Emissionslinien. Des Weiteren konnte durch Verwendung des zweiten HAPG-Kristalls und dem somit erhöhtem Auflösungsvermögen die Lη Linie von den L$\alpha_{1,2}$ Linien getrennt werden. Neben der quantitativen Analyse der Diagrammlinien wurde auf zwei Satellitenlinien der L$\beta_{2,15}$ Linie und Lγ_1 Linie eingegangen, die auf die 4d-4f Austauschwechselwirkung zurückzuführen ist [14, 142, 143, 147].

Die experimentellen Untersuchungen und die damit einhergehenden Unsicherheiten würden definitiv von einem noch höheren Aufkösungsvermögen des Spektrometers profitieren. Die Optimierung des Fokus der anregenden Strahlung auf der Probe durch eine anderen Röntgenoptik (z.B. eine *single-bounce* Monokapillare), sowie die Nutzung der zwei Bragg-Kristalle bieten entsprechende Möglichkeiten. Damit einhergehend wäre allerdings ein zunehmender experimenteller Aufwand. Das vorgestellte Prinzip der FP Bestimmung lässt sich im Allgemeinen auf beliebige Elemente und Emissionslinien übertragen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Für diese Arbeit wurde die Anwendung eines von Hamos-Spektrometers in Vollzylinder-Geometrie für die hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie untersucht. Das Spektrometer zeichnet sich durch zwei einzeln oder in Serie einsetzbare HAPG-Kristalle aus. Um die Eigenschaften des Spektrometers besser zu verstehen, wurden dedizierte Untersuchungen in Bezug auf die Diffraktionseigenschaften von HAPG durchgeführt. Hierbei wurde die energieabhängige Reflektivität sowie die Gitterkonstante experimentell bestimmt. Die Reflektivität wird anschließend verwendet, um die Effizienz des von Hamos-Spektrometers abzuschätzen und die Gitterkonstante bildet die Grundlage für die Kalibrierung der Energieachse. Die Vollzylinder-Geometrie des von Hamos-Spektrometers setzt einen dedizierten Auswertealgorithmus voraus, der in dieser Arbeit entwickelt wurde, um aus den detektierten kreisförmigen Bragg-Reflexen ein Messspektrum zu generieren. Dieser Algorithmus beinhaltet eine Umrechnung von detektierten Ereignissen in eine Anzahl an Photonen, eine iterative Bestimmung des optimalen Kreismittelpunkts und eine polare Integration, um entsprechenden Radiuskanälen eine Photonenzahl zuordnen zu können.

Vor dem Hintergrund der Anforderungen der referenzprobenfreien Röntgenspektrometrie wurden zudem Kalibrierkonzepte entwickelt, diskutiert und demonstriert. Für die Kalibrierung des Spektrometers sind drei Aspekte essentiell: die Energieachse, das Ansprechverhalten und die Effizienz. Aufbauend auf existierenden Arbeiten wurde gezeigt, dass eine Vielzahl an Parametern wie die Positionen der einzelnen Spektrometerkomponenten (Kristall, CCD-Kamera) oder die Probenbeschaffenheit das Ansprechverhalten beeinflussen. Ein untersuchter Lösungsansatz für die aufgezeigte Herausforderung der Bestimmung des Ansprechverhaltens ist die Ausnutzung von elastische gestreuter monochromatisierter Synchrotronstrahlung. Unter Berücksichtigung weiterer Aspekte, die vor allem auf die Wahl einer optimalen Streuprobe zurückgehen, konnte schlussendlich eine dünne Goldfolie als Streuprobe und die Verwendung monochromatisierter Synchrotronstrahlung als idealer Ansatz für die Kalibrierung des Ansprechverhaltens des Spektrometers definiert werden. Mit der Verwendung elastischer Streuung geht außerdem eine sorgfältige Kalibrierung der Energieachse einher, sodass neben dem Ansprechverhalten die gleichzeitige Kalibrierung der

Energieachse ein weiteres Argument für diesen Ansatz darstellt. Des Weiteren wurde ein Ansatz zur absoluten Bestimmung der Energieachse auf eine bestimmte Photonenenergie vorgestellt und diskutiert, der auf der Radiusänderung der detektierten Kreise bei unterschiedlichen Positionen der CCD-Kamera basiert. Der Bragg-Winkel kann dabei direkt gemessen werden und über die zuvor bestimmte Gitterkonstante von HAPG in eine Photonenenergie umgerechnet werden. Die dabei erreichten Ergebnisse und damit verbundenen Unsicherheiten sind allerdings im Vergleich zu den beiden anderen untersuchten Verfahren noch nicht zufriedenstellend. Eine weitere Auseinandersetzung und Beleuchtung aller Einflussfaktoren könnten hier durchaus lohnend sein, um die absolute Energieachse als ein weiteres Merkmal des Spektrometers herauszuarbeiten. Die Bestimmung der Effizienz des Spektrometers wurde durch die Normierung auf bereits kalibrierte Instrumentierung (SDD) oder Proben bekannter Massendeposition zurückgeführt. Hier bleibt als offene Frage, ob und wie weit sich die Verwendung von elastischer Streuung auch auf die Kalibrierung der Effizienz übertragen lässt. Herausforderungen werden hierbei die Unsicherheiten der differentiellen (winkelabhängigen) Streukoeffizienten aus vorhandenen Datenbanken sein und die Berücksichtigung der polarisationsabhängigen Streuuung an den HAPG-Kristallen.

Die Charakterisierung und die diskutierten Kalibrierkonzepte dienen dem Ziel der Anwendung des Spektrometers. In Folge beschäftigt sich ein großer Teil dieser Arbeit mit relevanten Anwendungsbereichen. Diese liegen zum einen in der chemischen Speziation und zum anderen in der Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern. Die Kβ-Spektroskopie von 3d-Übergangsmetallen wurde hierbei als Methode zur Untersuchung spektraler Merkmale in Abhängigkeit der chemischen Bindung realisiert. Am Beispiel von Eisen-Schwefel-Verbindungen und Titan-Sauerstoff-Verbindungen wurde die Anforderung an die Messtechnik sowie Vergleiche der experimentellen Ergebnisse zu *ab initio* Rechnungen diskutiert. Es zeichneten sich vor allem die Flexibilität in der Verwendung von zwei seriellen Bragg-Kristallen zur Verbesserung des Auflösungsvermögens und die Stabilität der Energieachse als entscheidende Vorteile des Spektrometers ab. Zum tragen kam dieser Vorteil beispielsweise bei der Energiebestimmung der Ti Kβ'' Satellitenlinie von TiO, die zufriedenstellend aufgelöst werden konnte.

In Bezug auf die Messtechnik und auf Grundlage der erfolgreich demonstrierten Anwendung des Spektrometers für die Kβ-Spektroskopie, ist der nächste Schritt die experimentelle Umsetzung von resonanter inelastischer Röntgenstreuung (*Resonant Inelastic X-ray Scattering*, RIXS). Abbildung A.3 im Anhang A.5 zeigt einen Ausblick dieser Methode in Form von ersten Messergebnissen verschiedener Titan-Sauerstoff-Verbindungen. Hierbei wurde die Ti Kβ Emission in Abhängigkeit der Anregungsenergie um die Ti K-Absorptionskante untersucht. Die betreffenden Probensysteme knüpfen an die mit der Kβ-Spektroskopie untersuchten Probensysteme an. Ziel dieser Messtechnik ist durch Kombination von Absorptions- und Emissionspektrometrie eine hohe chemische Sensitivität zu gewährleisten und das Verständnis der elektronischen Struktur von Materialsystemen zu erweitern [153, 154].

Der zweite bearbeitete Anwendungskomplex dieser Arbeit ist die Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern (FP). Dabei wurde auf FPs

wie die Energien der Emissionslinien, deren natürlichen Breiten und relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in dedizierten Untersuchungen und Methodenentwicklungen eingegangen, die eine hohe Auflösung der Detektion voraussetzen und mit kalibrierten SDDs nicht bestimmt werden können. Außerdem wurden die Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten der L-Unterschalen bestimmt. Die Bestimmung von FPs wird durch die Minimierung der Unsicherheiten und Validierung bekannter Datenbanken motiviert. Die Kalibrierung der Messinstrumentierung ist hierbei entscheidend. Die Kalibrierung basiert auf der Ausnutzung von monochromatisierter Synchrotronstrahlung, die mit einem Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr realisiert wurde. Dieser radiometrische Ansatz unterscheidet sich von vielen anderen Arbeiten, bei denen die Kalibrierung auf Wellenlängenstandards, d.h. Emissionslinien bestimmter Elemente, basieren. Die experimentell bestimmten FPs weisen zum Teil signifikante Unterschiede zu den Werten entsprechender Referenzliteratur auf. Die Herangehensweise und Güte der durchgeführten Kalibrierung unterstützt allerdings die erzielten Ergebnisse. Um eine weitere Validierung der erzielten Ergebnisse bzw. der vorgestellten Methode zu erreichen, könnten benachbarte Elemente oder Emissionslinien im gleichen Spektralbereich untersucht und verglichen werden. Hierbei könnten außerdem neue Erfahrungswerte und methodische Erkenntnisse dazu führen, um entsprechende Unsicherheiten noch besser erfassen und gegebenenfalls verringern zu können

Im Rahmen der Bestimmung der Gd FPs wurden zudem auftretende L$\beta_{2,15}$ und Lγ_1 Satellitenlinien diskutiert, die in der Literatur auf intra-atomare 4d-4f Austauschwechselwirkungen zurückgeführt werden. Die erzielten Messergebnisse, insbesondere in Bezug auf die fehlende energieabhängige Dynamik von Satellit- zu Diagrammlinie, belegen diese Interpretation. Messungen mit komplementären Methoden wie XPS und UPS können zudem weiteren Aufschluss über die Natur dieser Satelliten geben.

Weitere Anwendungsbeispiele und Materialsysteme sind für Messungen mit dem von Hamos-Spektrometer vorstellbar. Die Flexibilität des Spektrometers lässt zu, das Auflösungsvermögen und die Effizienz auf gegebene Fragestellungen und Probensysteme anzupassen. Ähnlich wie im gezeigten Fall der Gd Lη Linie, können so gezielt spektrale Bereiche oder Emissionslinien mit erhöhter Auflösung untersucht werden. Die Kompaktheit des Spektrometers, bedingt durch kleine Krümmungsradien der verwendeten Kristalle, ermöglicht zudem einen zusätzlichen Spielraum in Bezug auf die Anregungsquelle, sodass auch Experimente an Laborquellen vorstellbar sind.

Anhang A

Anhang

A.1 Allgemeine Bestimmung der Unsicherheit durch Fehlerfortpflanzung

Die Unsicherheit Δy einer ermittelten physikalischen Größe y, die als Funktion anderer Messgrößen x_i mit jeweiliger Unsicherheit Δx_i beschrieben wird, kann mit folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} y &= f(x_1, ..., x_i, ..., x_n) \\ \Delta y &= \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}. \end{aligned} \tag{A.1}$$

Beispiel:
Die Unsicherheit der Dicke d einer Folie, die über das Lambert-Beer'sche Gesetz durch Messung der Transmission T bestimmt wird, kann somit wie folgt abgeschätzt werden.

$$\begin{aligned} d &= -\frac{\log(T)}{\mu\rho} \\ \Delta d &= \sqrt{\left(\frac{1}{\mu\rho} \frac{\Delta T}{T} \right)^2 + d^2 \left(\frac{\Delta \mu}{\mu} \right)^2 + d^2 \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} \end{aligned} \tag{A.2}$$

A.2 Auflösungsvermögen der Vollzylinder-Geometrie

Das Auflösungsvermögen $E/\Delta E$ eines von Hamos-Spektrometers geht mit der Winkelauflösung $\Delta\theta_B$ einher. Die zugrunde liegende Gleichung ist die Bragg-

Gleichung:

$$\begin{aligned} E &= \frac{hc}{\lambda} \\ n\lambda &= 2d\sin\theta_B \\ \Rightarrow E &= \frac{hc}{2d\sin\theta_B}, \end{aligned} \tag{A.3}$$

Die Beziehung zwischen Energieauflösung ΔE und Winkelauflösung $\Delta\theta_B$ lässt sich aus der Bragg-Gleichung herleiten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial\theta_B} &= \frac{E}{\tan\theta_B} \\ \Rightarrow \frac{E}{\Delta E} &= \frac{\tan\theta_B}{\Delta\theta_B} \end{aligned} \tag{A.4}$$

Für kleine Winkel (hohe Energien) gilt $\tan\theta_B \approx \theta_B$ und somit näherungsweise ein zur Winkelauflösung direkt proportionales energetisches Auflösungsvermögen:

$$\frac{E}{\Delta E} \approx \frac{\theta_B}{\Delta\theta_B} \tag{A.5}$$

Die Position x des Fokus ist abhängig vom Krümmungsradius R. Die Ortsauflösung Δx des Fokus lässt sich entsprechend ableiten.

$$\begin{aligned} x &= \frac{2R}{\tan\theta_B} \\ \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial\theta_B} &= \frac{2R}{\sin^2\theta_B} \\ \Rightarrow \Delta x &= \frac{2R}{\sin^2\theta_B}\Delta\theta_B \end{aligned} \tag{A.6}$$

Unter Verwendung von Gleichung A.5 ergibt sich der Zusammenhang zwischen energetischem Auflösungsvermögen und Ortsauflösung Δx des Fokus.

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{2R}{\Delta x\sin\theta_B\cos\theta_B} = \frac{R}{\Delta x\sin(2\theta_B)} \tag{A.7}$$

Bei fester Ortsauflösung $\Delta x = const.$, die beispielsweise durch die Pixelgröße der verwendeten CCD-Kamera gegeben ist, ist das energetische Auflösungsvermögen proportional zum Krümmungsradius R.

A.3 Bestimmung der Verkippung von optischer Achse und Spektrometerachse

Im Kapitel 5.1.3 wird auf die Bestimmung der Energieachse des von Hamos-Spektrometers ohne Referenzierung eingegangen. Dies geschieht über die direkte

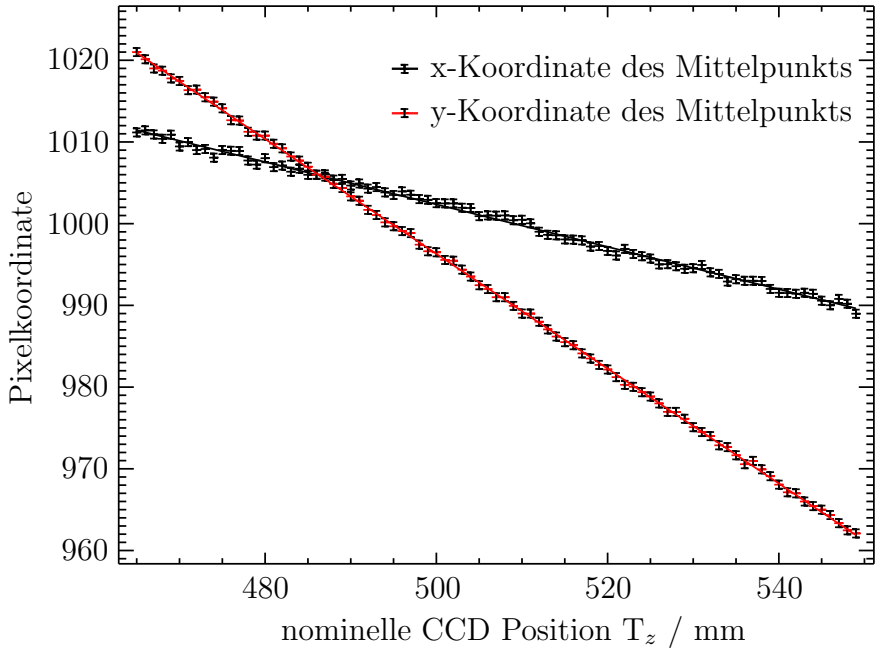


Abbildung A.1: *Pixelkoordinaten des bestimmten optimalen Kreismittelpunkts in Abhängigkeit der Position der CCD-Kamera. Die Datenpunkte wurden jeweils mit Hilfe einer Geraden angepasst. Aus dem Anstieg der Geraden lässt sich der Winkelversatz zwischen optischer Achse und Spektrometerachse in vertikaler (y) und horizontaler Richtung (x) ermitteln. Die dargestellten Unsicherheiten entsprechen einer Unsicherheit von 0.5 Pixeln der Koordinaten.*

Messung des Bragg-Winkels, indem bei verschiedenen CCD-Positionen und somit unterschiedlichen Kreisradien die selbe Emissionslinie gemessen wird. Der Verfahrweg bzw. die Schrittweite ΔT_z der CCD-Kamera geht hierbei in die Berechnung ein (siehe Gleichung 5.6). Stimmen die optische Achse und die Verfahrachse der CCD-Kamera nicht überein, sondern haben einen Winkel zueinander, kann dieser Versatz durch die Auswertung der Kreismittelpunkte an unterschieden CCD-Positionen bestimmt werden (siehe Abbildung 5.4).

Abbildung A.1 zeigt jeweils die Pixelkoordinaten der x- und y-Koordinate des jeweils bestimmten optimalen Kreismittelpunkts als Funktion der Position der CCD-Kamera. Der Anstieg $m_{x,y}$ der an die Datenpunkte angepassten Gerade (rot und schwarz) kann jeweils genutzt werden, um den Winkelversatz in vertikaler (y) und horizontaler Richtung (x) zu ermitteln,

$$\alpha_{x,y} = \arctan\left(m_{x,y} \cdot s_{\text{Pixel}}\right), \tag{A.8}$$

wobei $s_{\text{Pixel}} = 13.5 \cdot 10^{-3}$ mm der nominellen Pixelgröße entspricht. Die gezeigten Daten ergeben Winkel zwischen optischer Achse und Spektrometerachse von $\alpha_x = 0.20(5)^\circ$ in horizontaler und $\alpha_y = 0.54(5)^\circ$ in vertikaler Richtung.

A.4 CK-Faktoren der Gd L-Emission

Die CK-Faktoren werden entsprechend Gleichungen 6.2, 6.3 und 6.4 für bestimmte Wertepaare von Anregungsenergien E_1, E_2 und E_3 bestimmt. Das Resultat dieser Bestimmung ist in Abbildung A.2 dargestellt und dient der Visualisierung der relativen Streuung der bestimmten CK-Faktoren um den jeweiligen Mittelwert. Die gestrichelten Linien markieren die entsprechend der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung (siehe Anhang A.1) berechneten Unsicherheit des Mittelwerts.

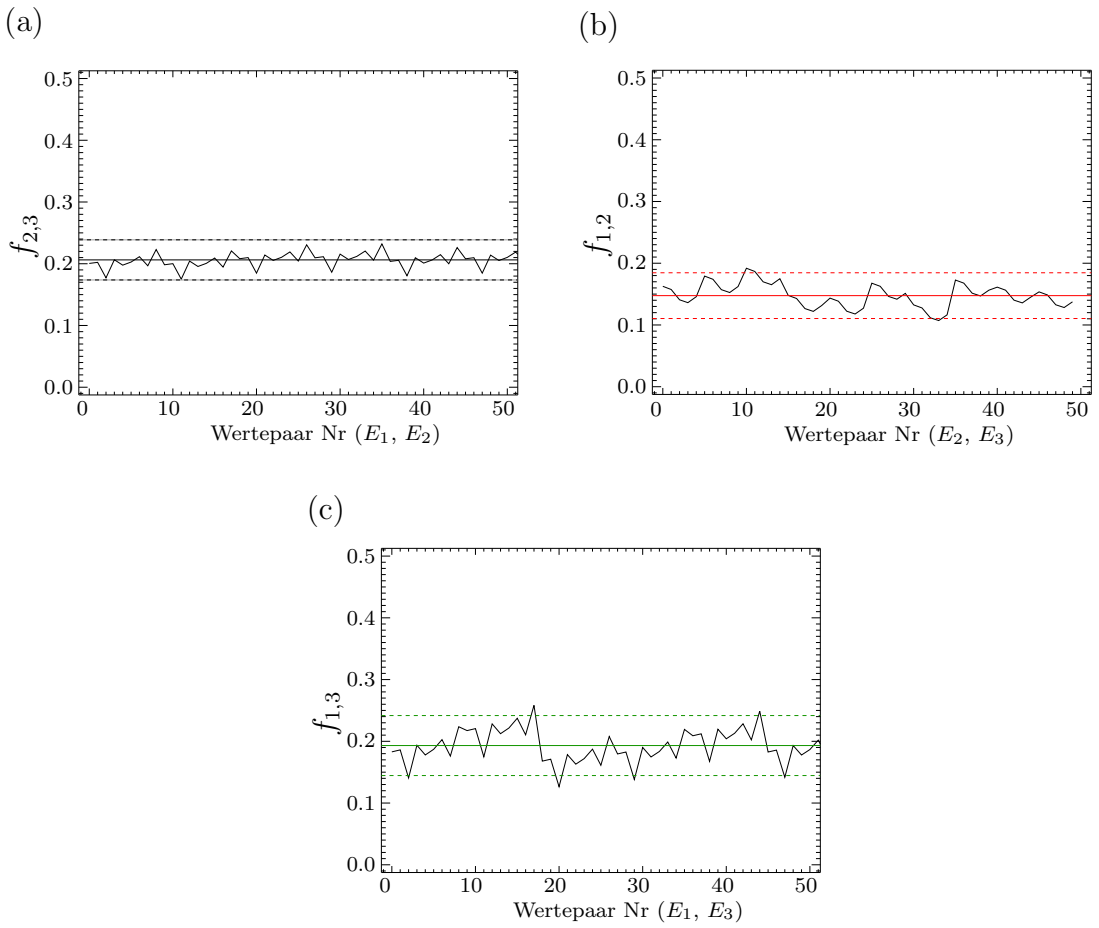


Abbildung A.2: *Bestimmte CK-Faktoren (a) $f_{2,3}$, (b) $f_{1,2}$ und (c) $f_{1,3}$ aus den einzelnen Wertepaaren. Die waagerechte durchgezogene Linie markiert jeweils den Mittelwert und die gestrichelten Linien die bestimmte Unsicherheit.*

A.5 RIXS an Titan-Sauerstoff-Verbindungen

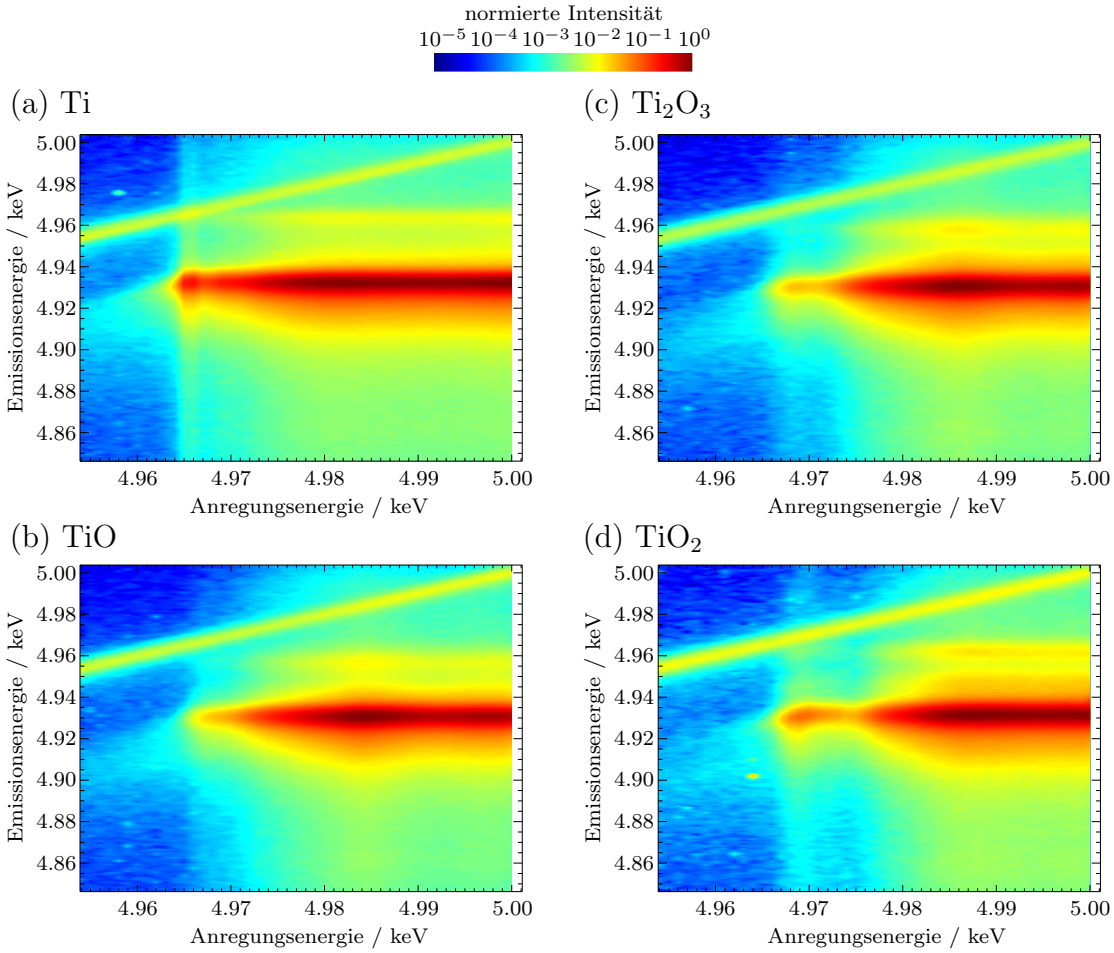


Abbildung A.3: *Falschfarbendarstellung mit logarithmischer Farbskala der Ti Kβ Emission in Abhängigkeit der Anregungsenergie (RIXS) von (a) metallischem Titan und (b)-(d) verschiedenen Titan-Sauerstoff-Verbindungen. Die Spektren wurden mit einem Kristall des von Hamos-Spektrometers in erster Ordnung aufgenommen. Die Proben entsprechen jeweils einer Schicht von nominell 100 nm. Die Selbstabsorption ist somit sehr gering.*

Tabellenverzeichnis

4.1 Vergleich der gemessenen Gitterkonstante d_{HAPG} mit Werten aus der Literatur 45

5.1 Energie der Cu Kα_1 Linie und Energiedifferenz der Cu K$\alpha_{1,2}$ Linien bestimmt mit Hilfe der absoluten Energieachse 63

5.2 Vergleich der experimentell bestimmten Linienenergien für die Fe K$\alpha_{1,2}$ Linien mit entsprechender Literatur. 82

6.1 Experimentell bestimmte Energiedifferenzen der untersuchten Ti Kβ Linien für Ti, TiO und TiO_2 101

6.2 Vergleich der bestimmten Gd L-Linienenergien mit Literaturwerten 109

6.3 Experimentell bestimmte Linienbreiten der Gd L-Emissionslinien im Vergleich mit Literaturwerten. 111

6.4 Experimentell bestimmte relative Übergangswahrscheinlichkeiten der Gd L-Emission im Vergleich mit Literaturwerten 113

6.5 Vergleich der Energiedifferenz ΔE und der relativen Intensität (branching ratio) der Lγ_1 Linie und L$\beta_{2,15}$ Linie und dem jeweiligen Satelliten. 116

6.6 Bestimmte Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeit der Gd L-Unterschalen im Vergleich mit Literaturdaten. 123

Abbildungsverzeichnis

2.1 Wechselwirkungsquerschnitte von Aluminium und Gadolinium . . 7

2.2 Schematische Darstellung der Photoionisation der K-Schale und involvierte Relaxationsprozesse 10

2.3 Schematische Darstellung der Fluoreszenzübergänge der Titan K-Serie und Gadolinium L-Serie 12

2.4 SDD-Spektren von Gadolinium und Kupfer 14

2.5 Vergleich der Johann- und von Hamos-Geometrie 20

2.6 Schematischer Aufbau eines Mosaikkristalls und Vergleich der *Rocking Curve* von einem Mosaikristall und einem idealen Kristall 21

2.7 Prinzip der Mosaikfokussierung und Fokussierfehler von Mosaikkristallen, die in von Hamos-Geometrie verwendet werden 22

3.1 Drauf- und Seitenansicht des FCM-Strahlrohrs 28

3.2 CAD-Modell der verwendeten UHV-Messkammer für Röntgenanalytik. 30

3.3 Blick von oben in die UHV-Kammer 31

3.4 Transmission und typische Fokusgrößen der Polykapillare 32

4.1 Verschiedene von Hamos Geometrien 36

4.2 CAD-Modell des von Hamos-Spektrometers im Betriebsschema . . 38

4.3 Energiebandbreite des von Hamos-Spektrometers als Funktion der Photonenenergie 40

4.4 Aufbau von HAPG-Kristallen und Abbildung der HAPG-Optik im von Hamos-Spektrometer 41

4.5 Schematische Draufsicht des experimentellen Aufbaus zur lokalen Bestimmung der Reflektivität eines HAPG-Vollzylinders 42

4.6 Diffraktionsprofile von HAPG an verschiedenen Positionen auf dem Kristall 43

4.7 Integrale Reflektivität und maximale Reflektivität von HAPG in Abhängigkeit der Photonenenergie 44
4.8 Bestimmung der Gitterkonstante von HAPG 45
4.9 Die verwendete CCD-Kamera und ihre nominelle Effizienz 47
4.11 In einem Pixel der CCD-Kamera deponierte Ereignisse eines absorbierten Photons in Abhängigkeit der Photonenenergie 49
4.12 Ausschnitt eines CCD-Bildes und den entsprechenden Einzelphotonenereignissen 50
4.13 Auswirkung des Mittelpunktes auf das Messspektrum 52
4.14 Iterative Bestimmung des optimalen Kreismittelpunktes 52
4.15 Schema der Justage des von Hamos-Spektrometers 54

5.1 Absolute Unsicherheit der relativen Energieachse 57
5.2 Elastischer Streukoeffizient und das Verhältnis elastischer zu inelastischer Streukoeffizient als Funktion der Kerlandungszahl Z und der Photonenenergie 59
5.3 Vergleich der Streuspektren einer Au-Folie und Al-Folie 60
5.4 Messprinzip für die absolute Bestimmung der Energieachse 61
5.5 Bestimmter Radius der Cu Kα_1 Linie als Funktion der CCD-Position T_z und die daraus abgeleitete absolute Energieachse 62
5.6 Cu K$\alpha_{1,2}$ Emissionslinien bei verschiedenen CCD-Positionen . . . 65
5.7 Spektraler Verlauf der Cu K$\alpha_{1,2}$ Emissionslinien als Funktion der Position der CCD-Kamera für verschiedene Betriebsmodi 66
5.8 Verhältnis von Minimum zwischen den K$\alpha_{1,2}$ Linien zum Kα_1 Peakmaximum als Funktion der CCD Position 68
5.9 Cu Kα Emission in Abhängigkeit der Kristallposition 69
5.10 Cu Kα Emission in Abhängigkeit des anregenden Strahlprofils . . 70
5.11 Schematische Draufsicht der Ausdehnung des Quellvolumens in einer dicken und sehr dünnen Probe 71
5.12 Vergleich der Ti Kβ Emission einer dicken und sehr dünnen Probe 72
5.13 Angepasstes Cu Kα Emissionspektrum 74
5.14 Angepasstes Fe Kβ Emissionspektrum 75
5.15 Vergleich der modellierten Response von Cu Kα und Fe Kβ . . . 76
5.16 Anpassung der Kupfer Kα Emission bei verschiedenen Betriebsmodi 78
5.17 Vergleich der Responsefunktion verschiedener Betriebsmodi 79
5.18 Vergleich der Fe Kα Emission und elastischer Streuung an einer Goldfolie 81

5.19 Anpassung der Fe Kα Emission mit einer gemessenen Response . 83

5.20 Transmission einer freitragenden Eisen- und verstärkten Kupferfolie 85

5.21 Abschätzung des effektiven Raumwinkels des von Hamos-Spektrometers 86

5.22 Detektierte Cu Kα Photonen in Abhängigkeit der Position des HAPG-Kristalls 87

5.23 Vergleich der relativen Effizienz der drei Betriebsmodi am Beispiel der Cu Kα Emission 88

6.1 Prinzipschema der K-Emission von 3d-Übergangsmetallen in Verbindung mit einem Liganden 92

6.2 Vergleich der Messspektren eines SDD's und des von Hamos-Spektrometers am Beispiel der Fe K-Emissionsspektren von FeS_2 und FeS 93

6.3 Fe Kβ-XES und vtc-XES von FeS_2 und FeS gemessen mit einem HAPG-Kristall 94

6.4 Vergleich der vtc-XES von FeS und FeS_2 mit *ab initio* Rechnungen (OCEAN) 96

6.5 Ti Kβ-Emissionsspektrum von Titan (Ti), Titan(II)-oxid (TiO) und Titan(IV)-oxid (TiO_2) gemessen mit einem HAPG-Kristall und zwei HAPG-Kristallen in erster Ordnung 97

6.6 Extrahierung der Valenzübergänge von der hochenergetischen Flanke der Ti K$\beta_{1,3}$-Linie 99

6.7 Kalibrierung der Energieachse für eine der vier genutzten Messpositionen des von Hamos-Spektrometers für die Messung der Gd L-Emission 104

6.8 Erreichtes Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der Photonenenergie für die vier Messpositionen des von Hamos-Spektrometers . . . 105

6.9 Spektren der Gd L-Emission mit selektiver Anregung der drei Unterschalen 107

6.10 Emissionsspektrum der Gd L$\alpha_{1,2}$ and Lη Emissionslinien 108

6.11 Visualisierung der Unterschiede der gemessenen Linienenergien der Gd L-Emission zu Literaturwerten 110

6.12 Emissionsspektrum der Gd Lγ_2 und Lγ_3 Emissionslinien 110

6.13 Referenzierung der hochaufgelösten Gd L-Emissionsspektren des von Hamos-Spektrometers auf Messungen mit einem SDD 113

6.14 Emissionsspektren der Gd L$\beta_{2,15}$ Linie und der Gd Lγ_1 Linie mit entsprechenden Satellitenlinien 115

6.15 Falschfarbendarstellung der RIXS-Messung an der Gd L_3 Absorptionskante . . . 117

6.16 Falschfarbendarstellung der Gd Lβ Emission in Abhängigkeit der Anregungsenergie . . . 118

6.17 Anpassung der partiellen Photoionisationsquerschnitte . . . 119

6.18 Transmission der Kapillare ermittelt durch die SDD-Messungen der Ti K Emission bei verschiedenen Anregungsenergien . . . 120

6.19 Exemplarische Spektrenentfaltung der Gd Lβ Emission . . . 121

6.20 Visualisierung des Einflusses der CK-Übergänge am Beispiel der Gd L$\beta_{2,15}$ und Gd Lβ_1 Emissionslinien . . . 122

A.1 Pixelkoordinaten des bestimmten optimalen Kreismittelpunkts in Abhängigkeit der Position der CCD-Kamera . . . 131

A.2 Bestimmte CK-Faktoren $f_{2,3}$, $f_{1,2}$ und $f_{1,3}$ aus den einzelnen Wertepaaren . . . 132

A.3 Titan Kβ RIXS an verschiedenen Titan-Sauerstoff-Verbindungen . 133

Literaturverzeichnis

[1] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell und H. Wolf. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[2] R. Unterumsberger, B. Pollakowski, M. Müller und B. Beckhoff. "Complementary characterization of buried nanolayers by quantitative x-ray fluorescence spectrometry under conventional and grazing incidence conditions". *Anal. Chem.* 83.22 (2011), S. 8623–8628.

[3] B. Pollakowski und B. Beckhoff. "Nondestructive Speciation Depth Profiling of Complex TiOx Nanolayer Structures by Grazing Incidence X-ray Fluorescence Analysis and Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy". *Anal. Chem.* 87.15 (2015), S. 7705–7711.

[4] B. Beckhoff, R. Fliegauf, G. Ulm, J. Weser, G. Pepponi, C. Streli, P. Wobrauschek, T. Ehmann, L. Fabry, S. Pahlke, B. Kanngießer und W. Malzer. "TXRF Analysis of Low Z Elements and TXRF-NEXAFS Speciation of Organic Contaminants on Silicon Wafer Surfaces Excited by Monochromatized Undulator Radiation". *Solid. State. Electron.* 37.7 (2003), S. 165–170.

[5] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm und E. Zschech. "Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure". *Phys. Rev. B* 46.6 (1992), S. 3283–3289.

[6] J. Kowalska und S. DeBeer. "The role of X-ray spectroscopy in understanding the geometric and electronic structure of nitrogenase". *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Res.* 1853.6 (2015), S. 1406–1415.

[7] U. Bergmann, C. R. Horne, T. J. Collins, J. M. Workman und S. P. Cramer. "Chemical dependence of interatomic X-ray transition energies and intensities - a study of Mn Kβ" and Kβ2,5 spectra". *Chem. Phys. Lett.* 302.1-2 (1999), S. 119–124.

[8] U. Bergmann und P. Glatzel. "X-ray emission spectroscopy". *Photosynth. Res.* 102.2 (2009), S. 255–266.

[9] M. Petric, R. Bohinc, K. Bučar, S. H. Nowak, M. Žitnik und M. Kavčič. "Electronic Structure of Third-Row Elements in Different Local Symmetries Studied by Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy". *Inorg. Chem.* 55.11 (2016), S. 5328–5336.

[10] F. Reinhardt, B. Beckhoff, H. Eba, B. Kanngießer, M. Kolbe, M. Mizusawa, M. Mu, B. Pollakowski, K. Sakurai und G. Ulm. "Evaluation of High-Resolution X-ray Absorption and Emission Spectroscopy for the Chemical Speciation of Binary Titanium Compounds". *Instrumentation* 81.5 (2009), S. 1770–1776.

[11] J. Sherman. "The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures". *Spectrochim. Acta* 7 (1955), S. 283–306.

[12] B. Beckhoff, R. Fliegauf, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser und G. Ulm. "Reference-free total reflection X-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation". *Anal. Chem.* 79.20 (2007), S. 7873–7882.

[13] B. Beckhoff. "Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation". *J. Anal. At. Spectrom.* 23.6 (2008), S. 845–853.

[14] K. Jouda, S. Tanaka und O. Aita. "Lγ1 and Lβ2,15 x-ray emission lines of rare-earth trifluorides and CeO2". *J. Phys. Condens. Matter* 9.48 (1997), S. 10789–10794.

[15] O. Mauron, J. C. Dousse, S. Baechler, M. Berset, Y. P. Maillard, P. A. Raboud und J. Hoszowska. "Reexamination of L3 and M1 atomic-level widths of elements 54 Z 77". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 67.3 (2003), S. 032506.

[16] M. Wansleben, J. Vinson, I. Holfelder, Y. Kayser und B. Beckhoff. "Valence-to-core X-ray emission spectroscopy of Ti, TiO, and TiO2 by means of a double full-cylinder crystal von Hamos spectrometer". *X-Ray Spectrom.* 48.2 (2019), S. 102–106.

[17] J. N. Ullom und D. A. Bennett. "Review of superconducting transition-edge sensors for x-ray and gamma-ray spectroscopy". *Supercond. Sci. Technol.* 28.8 (2015), S. 084003.

[18] D. Sokaras, T. C. Weng, D. Nordlund, R. Alonso-Mori, P. Velikov, D. Wenger, A. Garachtchenko, M. George, V. Borzenets, B. Johnson, T. Rabedeau und U. Bergmann. "A seven-crystal Johann-type hard x-ray spectrometer at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource". *Rev. Sci. Instrum.* 84.5 (2013), S. 053102.

[19] K. Sakurai und H. Eba. "X-Ray Fluorescence Analysis with a Johansson-type Spectrometer". *Jpn.J.Appl.Phys.* 38 (1999), S. 650–653.

[20] L. v. Hámos. "Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Kristallreflektoren". *Naturwissenschaften* 20.38 (1932), S. 705–706.

[21] L. v. Hámos. "Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Kristallreflektoren. I. Geometrisch-optische Betrachtungen". *Ann. Phys.* 409.6 (1933), S. 716–724.

[22] L. v. Hámos. "Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Kristallreflektoren II. Beschreibung eines fokussierenden Spektrographen mit punktgetreuer Spaltabbildung". *Ann. Phys.* 411.3 (1934), S. 252–260.

[23] J. Hoszowska, J. C. Dousse, J. Kern und C. Rhême. "High-resolution von Hamos crystal X-ray spectrometer". *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 376.1 (1996), S. 129–138.

[24] I. G. Grigorieva und A. A. Antonov. "HOPG as powerful x-ray optics". *X-Ray Spectrom.* 32.1 (2003), S. 64–68.

[25] H. Legall, H. Stiel, A. Antonov, I. Grigorieva, V. Arkadiev, A. Bjeoumikhov und A. Erko. "A New Generation of X-Ray Optics Based on Pyrolytic Graphite". *Proc. FEL 2006*. 111. 2006, S. 798–801.

[26] L. Anklamm, C. Schlesiger, W. Malzer, D. Grötzsch, M. Neitzel und B. Kanngießer. "A novel von Hamos spectrometer for efficient X-ray emission spectroscopy in the laboratory". *Rev. Sci. Instrum.* 85.5 (2014), S. 053110.

[27] I. Holfelder. "Entwicklung eines hochauflösenden wellenlängendispersiven Spektrometers für den Spektralbereich harter Röntgenstrahlung". Diss. TU Berlin, 2018.

[28] M. Gerlach, L. Anklamm, A. Antonov, I. Grigorieva, I. Holfelder, B. Kanngießer, H. Legall, W. Malzer, C. Schlesiger und B. Beckhoff. "Characterization of HAPG mosaic crystals using synchrotron radiation". *J. Appl. Crystallogr.* 48.5 (2015), S. 1381–1390.

[29] B. Beckhoff, A. Gottwald, R. Klein, M. Krumrey, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel und G. Ulm. "A quarter-century of metrology using synchrotron radiation by PTB in Berlin". *Phys. Status Solidi b* 1434.7 (2009), S. 1415–1434.

[30] B. Beckhoff, R. Fliegauf, M. Kolbe, M. Müller und J. Weser. "Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung". *PTB-Mitteilungen* 115.3 (2005), S. 41–44.

[31] H. Ebel, R. Svagera, M. F. Ebel, A. Shaltout und J. H. Hubbell. "Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs". *X-Ray Spectrom.* 32.6 (2003), S. 442–451.

[32] J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer und R. J. Howerton. "Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections". *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4.3 (1975), S. 471–538.

[33] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. Sanchez Del Rio, V. A. Solé, C. Ferrero und L. Vincze. "The xraylib library for X-ray-matter interactions. Recent developments". *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 66.11 (2011), S. 776–784.

[34] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloe und B. Diu. *Quantum Mechanics*. Walter De Gruyter Incorporated, 2010.

[35] F. De Groot. "High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy". *Chem. Rev.* 101.6 (2001), S. 1779–1808.

[36] M. Seah und W. Dench. "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids". *Surf. Interface Anal.* 1.1 (1979), S. 2–11.

[37] H. A. Kramers und W. Heisenberg. "Über die Streuung von Strahlung durch Atome". *Zeitschrift für Phys.* 31.1 (1925), S. 681–708.

[38] D. Coster und L. R. D. Kronig. "New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum". *Physica* 2.1 (1935), S. 13–24.

[39] M. Kolbe, P. Hönicke, M. Müller und B. Beckhoff. "L-subshell fluorescence yields and Coster-Kronig transition probabilities with a reliable uncertainty budget for selected high- and medium-Z elements". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 86.4 (2012), S. 042512.

[40] M. Müller. "Hochauflösende Röntgenemissions- spektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung". Dissertation. TU Berlin, 2010.

[41] L. Büermann, B. Grosswendt, H. M. Kramer, H. J. Selbach, M. Gerlach, M. Hoffmann und M. Krumrey. "Measurement of the x-ray mass energy-absorption coefficient of air using 3 keV to 10 keV synchrotron radiation". *Phys. Med. Biol.* 51.20 (2006), S. 5125–5150.

[42] J. W. Fowler, B. K. Alpert, D. A. Bennett, W. B. Doriese, J. D. Gard, G. C. Hilton, L. T. Hudson, Y. I. Joe, K. M. Morgan, G. C. O'Neil, C. D. Reintsema, D. R. Schmidt, D. S. Swetz, C. I. Szabo und J. N. Ullom. "A reassessment of absolute energies of the x-ray L lines of lanthanide metals". *Metrologia* 54.4 (2017), S. 494–511.

[43] B. Pollakowski und B. Beckhoff. "Nondestructive Speciation Depth Profiling of Complex TiOx Nanolayer Structures by Grazing Incidence X-ray Fluorescence Analysis and Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy". *Anal. Chem.* 87 (2015), S. 7705–7711.

[44] C. Darwin. "The reflexion of X-rays from imperfect crystals". *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 43.257 (1922), S. 800–829.

[45] W. L. Bragg, C. Darwin und R. James. "LXXXI. The intensity of reflexion of X-rays by crystals". *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 1.5 (1926), S. 897–922.

[46] I. Grigorieva, A. Antonov und G. Gudi. "Graphite Optics - Current Opportunities , Properties and Limits". *Condens. Matter* 4.1 (2019), S. 18.

[47] W. H. Zachariasen. *Theory of X-ray diffraction in crystals.* Mineola: Dover Publications, 1967.

[48] A. Authier. *Dynamical theory of X-ray diffraction.* Oxford: Oxford University Press, 2001.

[49] C. Schlesiger, L. Anklamm, W. Malzer, R. Gnewkow und B. Kanngießer. "A new model for the description of X-ray diffraction from mosaic crystals for ray-tracing calculations". *J. Appl. Crystallogr.* 50.5 (2017), S. 1490–1497.

[50] G. E. Ice und C. J. Sparks. "Mosaic crystal X-ray spectrometer to resolve inelastic background from anomalous scattering experiments". *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 291.1 (1990), S. 110–116.

[51] H. Legall, H. Stiel, M. Schnürer, M. Pagels, B. Kanngießer, M. Müller, B. Beckhoff, I. Grigorieva, A. Antonov, V. Arkadiev und A. Bjeoumikhov. "An efficient X-ray spectrometer based on thin mosaic crystal films and its application in various fields of X-ray spectroscopy". *J. Appl. Crystallogr.* 42.4 (2009), S. 572–579.

[52] L. Anklamm. "Ein hocheffizientes Von-Hamos-Spektrometer für Röntgenemissionsspektroskopie im Labor". Dissertation. TU Berlin, 2014.

[53] M. Sanchez del Rio, M. Gambaccini, G. Pareschi, A. Taibi, A. Tuffanelli und A. K. Freund. "Focusing properties of mosaic crystals". *Proc. SPIE 3448, Cryst. Multilayer Opt. 246* (1998), S. 246–255.

[54] S. H. Glenzer, G. Gregori, F. J. Rogers, D. H. Froula, S. W. Pollaine, R. S. Wallace und O. L. Landen. "X-ray scattering from solid density plasmas". *Phys. Plasmas* 10.6 (2003), S. 2433–2441.

[55] V. A. Arkadiev, A. A. Bjeoumikhov, M. Haschke, N. Langhoff, H. Legall, H. Stiel und R. Wedell. "X-ray analysis with a highly oriented pyrolytic graphite-based von Hamos spectrometer". *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62.6 (2007), S. 577–585.

[56] F. Senf, U. Flechsig, F. Eggenstein, W. Gudat, R. Klein, H. Rabus und G. Ulm. "A plane-grating monochromator beamline for the PTB undulators at BESSY II". *J. Synchrotron Radiat.* 5.3 (1998), S. 780–782.

[57] M. Krumrey. "Design of a four-crystal monochromator beamline for radiometry at BESSY II". *J. Synchrotron Radiat.* 5.1 (1998), S. 6–9.

[58] R. Thornagel, R. Klein und G. Ulm. "The electron storage ring BESSY II as a primary source standard from the visible to the the X-ray range". *Metrologia* 38.5 (2001), S. 385–389.

[59] B. Beckhoff und G. Ulm. "Determination of fluorescence yields using monochromatized undulator radiation of high spectral purity and well-known flux". *Adv. X-Ray Anal.* 44.c (2001), S. 349–354.

[60] M. Krumrey, G. Gleber, F. Scholze und J. Wernecke. "Synchrotron radiation-based x-ray reflection and scattering techniques for dimensional nanometrology". *Meas. Sci. Technol.* 22.9 (2011), S. 094032.

[61] B. Beckhoff, R. Klein, M. Krumrey, F. Scholze, R. Thornagel und G. Ulm. "X-ray detector calibration in the PTB radiometry laboratory at the electron storage ring BESSY II". *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 444.1 (2000), S. 480–483.

[62] M. Krumrey und G. Ulm. "High-accuracy detector calibration at the PTB four-crystal monochromator beamline". *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 467-468.1 (2001), S. 1175–1178.

[63] M. Krumrey, M. Gerlach, F. Scholze und G. Ulm. “Calibration and characterization of semiconductor X-ray detectors with synchrotron radiation”. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 568.1 (2006), S. 364–368.

[64] M. Krumrey, C. Herrmann, P. Müller und G. Ulm. “Components for the X-ray radiometry beamline at BESSY II”. *J. Synchrotron Radiat.* 5.3 (1998), S. 788–790.

[65] F. Scholze und M. Procop. “Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) x-ray spectrometer in the range 0.1-5 keV”. *X-Ray Spectrom.* 30.2 (2001), S. 69–76.

[66] M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Krumrey und G. Ulm. “Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry”. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 60.4 (2005), S. 505–510.

[67] Z. Németh, J. Szlachetko, É. G. Bajnóczi und G. Vankó. “Laboratory von Hámos X-ray spectroscopy for routine sample characterization”. *Rev. Sci. Instrum.* 87.10 (2016), S. 103105.

[68] J. Lubeck, B. Beckhoff, R. Fliegauf, I. Holfelder, P. Hönicke, M. Müller, B. Pollakowski, F. Reinhardt und J. Weser. “A novel instrument for quantitative nanoanalytics involving complementary X-ray methodologies”. *Rev. Sci. Instrum.* 84.4 (2013), S. 045106.

[69] C. A. MacDonald. “Focusing polycapillary optics and their applications”. *X-Ray Opt. Instrum.* 2010.1 (2010), S. 650.

[70] R. Unterumsberger, M. Müller, B. Beckhoff, P. Hönicke, B. Pollakowski und S. Bjeoumikhova. “Focusing of soft X-ray radiation and characterization of the beam profile enabling X-ray emission spectrometry at nanolayered specimens”. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 78 (2012), S. 37–41.

[71] P. Beiersdorfer, R. E. Marrs, J. R. Henderson, D. A. Knapp, M. A. Levine, D. B. Platt, M. B. Schneider, D. A. Vogel und K. L. Wong. “High-resolution x-ray spectrometer for an electron beam ion trap”. *Rev. Sci. Instrum.* 61.9 (1990), S. 2338–2342.

[72] A. P. Shevelko, Y. S. Kasyanov, O. F. Yakushev und L. V. Knight. “Compact focusing von Hamos spectrometer for quantitative x-ray spectroscopy”. *Rev. Sci. Instrum.* 73.10 (2002), S. 3458–3463.

[73] U. Zastrau, C. R. Brown, T. Döppner, S. H. Glenzer, G. Gregori, H. J. Lee, H. Marschner, S. Toleikis, O. Wehrhan und E. Förster. “Focal aberrations of large-aperture HOPG von-Hàmos x-ray spectrometers”. *J. Instrum.* 7.9 (2012), S. 09015.

[74] U. Zastrau, A. Woldegeorgis, E. Förster, R. Loetzsch, H. Marschner und I. Uschmann. “Characterization of strongly-bent HAPG crystals for von-Hamos x-ray spectrographs”. *J. Instrum.* 8.10 (2013), S. 10006.

[75] U. Zastrau, L. B. Fletcher, E. Förster, E. C. Galtier, E. Gamboa, S. H. Glenzer, P. Heimann, H. Marschner, B. Nagler, A. Schropp, O. Wehrhan und H. J. Lee. "Bent crystal spectrometer for both frequency and wavenumber resolved x-ray scattering at a seeded free-electron laser". *Rev. Sci. Instrum.* 85.9 (2014), S. 093106.

[76] B. A. Mattern, G. T. Seidler, M. Haave, J. I. Pacold, R. A. Gordon, J. Planillo, J. Quintana und B. Rusthoven. "A plastic miniature x-ray emission spectrometer based on the cylindrical von Hamos geometry". *Rev. Sci. Instrum.* 83.2 (2012), S. 023901.

[77] R. Alonso-Mori, J. Kern, D. Sokaras, T. C. Weng, D. Nordlund, R. Tran, P. Montanez, J. Delor, V. K. Yachandra, J. Yano und U. Bergmann. "A multi-crystal wavelength dispersive x-ray spectrometer". *Rev. Sci. Instrum.* 83.7 (2012), S. 073114.

[78] J. Szlachetko, M. Nachtegaal, E. De Boni, M. Willimann, O. Safonova, J. Sa, G. Smolentsev, M. Szlachetko, J. A. Van Bokhoven, J. C. Dousse, J. Hoszowska, Y. Kayser, P. Jagodzinski, A. Bergamaschi, B. Schmitt, C. David und A. Lücke. "A von Hamos x-ray spectrometer based on a segmented-type diffraction crystal for single-shot x-ray emission spectroscopy and time-resolved resonant inelastic x-ray scattering studies". *Rev. Sci. Instrum.* 83.10 (2012), S. 103105.

[79] L. C. Jarrott, M. S. Wei, C. McGuffey, F. N. Beg, P. M. Nilson, C. Sorce, C. Stoeckl, W. Theoboald, H. Sawada, R. B. Stephens, P. K. Patel, H. S. McLean, O. L. Landen, S. H. Glenzer und T. Döppner. "Calibration and characterization of a highly efficient spectrometer in von Hamos geometry for 7-10 keV x-rays". *Rev. Sci. Instrum.* 88.4 (2017), S. 043110.

[80] A. P. Shevelko. "Spectral instruments for x-ray and VUV plasma diagnostics". *J. Phys. Conf. Ser.* 1115 (2018), S. 022042.

[81] J. Rehanek, M. Makita, P. Wiegand, P. Heimgartner, C. Pradervand, G. Seniutinas, U. Flechsig, V. Thominet, C. W. Schneider, A. R. Fernandez, C. David, L. Patthey und P. Juranić. "The hard X-ray Photon Single-Shot Spectrometer of SwissFEL - Initial characterization". *J. Instrum.* 12.5 (2017), P05024–P05024.

[82] C. Schlesiger, L. Anklamm, H. Stiel, W. Malzer und B. Kanngießer. "XAFS spectroscopy by an X-ray tube based spectrometer using a novel type of HOPG mosaic crystal and optimized image processing". *J. Anal. At. Spectrom.* 30.5 (2015), S. 1080–1085.

[83] W. Malzer, D. Grötzsch, R. Gnewkow, C. Schlesiger, F. Kowalewski, B. Van Kuiken, S. Debeer und B. Kanngießer. "A laboratory spectrometer for high throughput X-ray emission spectroscopy in catalysis research". *Rev. Sci. Instrum.* 89.11 (2018), S. 113111.

[84] J. Lu, K. W. Hill, M. Bitter, N. A. Pablant, L. F. Delgado-Aparicio, P. C. Efthimion, H. J. Lee und U. Zastrau. "Characterization of x-ray imaging crystal spectrometer for high-resolution spatially-resolved x-ray Thomson scattering measurements in shock-compressed experiments". *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 187 (2017), S. 247–254.

[85] J. Szlachetko, M. Nachtegaal, D. Grolimund, G. Knopp, S. Peredkov, J. Czapla-Masztafiak und C. Milne. "A Dispersive Inelastic X-ray Scattering Spectrometer for Use at X-ray Free Electron Lasers". *Appl. Sci.* 7.9 (2017), S. 899.

[86] R. D. Deslattes, E. G. Kassler, P. Indelicato, L. De Billy, E. Lindroth und J. Anton. "X-ray transition energies: New approach to a comprehensive evaluation". *Rev. Mod. Phys.* 75.1 (2003), S. 35–99.

[87] M. Petric, R. Bohinc, K. Bučar, S. H. Nowak, M. Žitnik und M. Kavčič. "Electronic Structure of Third-Row Elements in Different Local Symmetries Studied by Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy". *Inorg. Chem.* 55.11 (2016), S. 5328–5336.

[88] M. Petric und M. Kavčič. "Chemical speciation via X-ray emission spectroscopy in the tender X-ray range". *J. Anal. At. Spectrom.* 31.2 (2016), S. 450–457.

[89] M. Chabot, P. Nicolai, K. Wohrer, J. P. Rozet, A. Touati, A. Chetioui, D. Vernhet und M. F. Politis. "X-ray reflectivities, at low and high order of reflection, of flat highly oriented pyrolytic graphite crystals". *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* 61.4 (1991), S. 377–384.

[90] T. Döppner, P. Neumayer, F. Girard, N. L. Kugland, O. L. Landen, C. Niemann und S. H. Glenzer. "High order reflectivity of highly oriented pyrolytic graphite crystals for x-ray energies up to 22 keV". *Rev. Sci. Instrum.* 79.10 (2008), 10E311.

[91] G. H. Zschornack. *Handbook of X-Ray Data*. Bd. 6. 2. Springer Science & Business Media, 2007.

[92] B. Beckhoff. "X-Ray Focusing with Strongly Curved HOPG Crystals in the Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis". Dissertation. Uni Bremen, 1995.

[93] H. Legall, H. Stiel, V. Arkadiev und A. A. Bjeoumikhov. "High spectral resolution x-ray optics with highly oriented pyrolytic graphite". *Opt. Express* 14.10 (2006), S. 4570–4576.

[94] A. Scordo, C. Curceanu, M. Miliucci, H. Shi, F. Sirghi und J. Zmeskal. "VOXES: A high precision X-ray spectrometer for diffused sources with HAPG crystals in the 2-20 keV range". *J. Instrum.* 13.4 (2018), S. C04002.

[95] R. C. Tatar und S. Rabii. "Electronic properties of graphite: A unified theoretical study". *Phys. Rev. B* 25.6 (1982), S. 4126–4141.

[96] W. S. Boyle und G. E. Smith. "Charge Coupled Semiconductor Devices". *Bell Syst. Tech. J.* 49.4 (1970), S. 587–593.

[97] J. Szlachetko, J. C. Dousse, J. Hoszowska, M. Berset, W. Cao, M. Szlachetko und M. Kavčič. "Relative detection efficiency of back- and front-illuminated charge-coupled device cameras for x-rays between 1 keV and 18 keV". *Rev. Sci. Instrum.* 78.9 (2007), S. 093102.

[98] J. Baumann, R. Gnewkow, S. Staeck, V. Szwedowski-Rammert, C. Schlesiger, I. Mantouvalou und B. Kanngießer. "Photon event evaluation for conventional pixelated detectors in energy-dispersive X-ray applications". *J. Anal. At. Spectrom.* 33.12 (2018), S. 2043–2052.

[99] G. Gleber. "Traceable determination of the size of nanoparticles using Small-Angle X-ray Scattering". Diss. TU Berlin, 2013.

[100] L. Mandić, S. Fazinić und M. Jakšić. "Chemical effects on the Kβ" and Kβ2,5 x-ray lines of titanium and its compounds". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 80.4 (2009), S. 1–10.

[101] K. Fennane, M. Berset, J. C. Dousse, J. Hoszowska, P. A. Raboud und J. L. Campbell. "Reexamination of M2,3 atomic level widths and L1 M2,3 transition energies of elements 69 Z 95". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 88.5 (2013), S. 052506.

[102] T. Rodríguez, A. Sepúlveda, A. Carreras, G. Castellano und J. Trincavelli. "Structure of the Ru, Ag and Te L X-ray emission spectra". *J. Anal. At. Spectrom.* 31.3 (2016), S. 780–789.

[103] P. Glatzel und U. Bergmann. "High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - electronic and structural information". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 249 (2005), S. 65–95.

[104] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig und E. Förster. "Kα1,2 and Kβ1,3 x-ray emission lines of the 3d transition metals". *Phys. Rev. A* 56.6 (1997), S. 4554–4568.

[105] E. Gallo und P. Glatzel. "Valence to core X-ray emission spectroscopy". *Adv. Mater.* 26.46 (2014), S. 7730–7746.

[106] L. Vincze, K. Janssens, B. Vekemans und F. Adams. "Monte Carlo simulation of X-ray fluorescence spectra: Part4. Photon scattering at high X-ray energies". *Spectrochim. Acta - Part B* 54 (19999), S. 1711–1722.

[107] M. H. Mendenhall, A. Henins, D. Windover und J. P. Cline. "Characterization of a self-calibrating, high-precision, stacked-stage, vertical dual-axis goniometer". *Metrologia* 53.3 (2016), S. 933–944.

[108] M. H. Mendenhall, A. Henins, L. T. Hudson, C. I. Szabo, D. Windover und J. P. Cline. "High-precision measurement of the x-ray Cu Kα spectrum". *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 50.11 (2017), S. 115004.

[109] R. Unterumsberger, P. Hönicke, B. Pollakowski-Herrmann, M. Müller und B. Beckhoff. "Relative L3 transition probabilities of titanium compounds as a function of the oxidation state using high-resolution X-ray emission spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 145 (2018), S. 71–78.

[110] M. Deutsch, E. Forster, G. Hölzer, J. Härtwig, K. Hämäläinen, C.-C. Kao, S. Huotari und R. Diamant. "X-ray spectrometry of copper: New results on an old subject". *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109.1 (2004), S. 75.

[111] M. Deutsch, O. Gang, K. Hämäläinen und C. C. Kao. "Onset and Near Threshold Evolution of the Cu K a X-Ray Satellites". *Phys. Rev. Lett.* 76.14 (1996), S. 2424–2427.

[112] M. Fritsch, C. C. Kao, K. Hämäläinen, O. Gang, E. Förster und M. Deutsch. "Evolution of the Cu Ka3,4 satellites from threshold to saturation". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 57.3 (1998), S. 1686–1697.

[113] M. Schmid, H. P. Steinrück und J. M. Gottfried. "A new asymmetric Pseudo-Voigt function for more efficient fitting of XPS lines". *Surf. Interface Anal.* 46 (2014), S. 505–511.

[114] R. Gnewkow. "Chemische Speziation an Fe-2+ - und Fe-3+ - Verbindungen mittels hochaufgelöste Röntgenemissionsspektroskopie". Bachelorarbeit. TU Berlin, 2015.

[115] J. A. Bearden. "X-Ray Wavelengths". *Rev. Mod. Phys.* 39.1 (1967), S. 78–124.

[116] M. O. Krause, C. W. Nestor, C. J. Sparks und E. Ricci. *X-Ray Fluorescence Cross Sections for K and L X-Rays of the Elements*. Techn. Ber. Oak Ridge, 1978.

[117] E. P. Jahrman, G. T. Seidler und J. R. Sieber. "Determination of Hexavalent Chromium Fractions in Plastics Using Laboratory-Based, High-Resolution X-ray Emission Spectroscopy". *Anal. Chem.* 90.11 (2018), S. 6587–6593.

[118] S. Pascarelli, O. Mathon, T. Mairs, I. Kantor, G. Agostini, C. Strohm, S. Pasternak, F. Perrin, G. Berruyer, P. Chappelet, C. Clavel und M. C. Dominguez. "The Time-resolved and Extreme-conditions XAS (TEXAS) facility at the European Synchrotron Radiation Facility: the energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy beamline ID24". *J. Synchrotron Radiat.* 23.1 (2016), S. 353–368.

[119] M. Szlachetko, M. Berset, J. C. Dousse, J. Hoszowska und J. Szlachetko. "High-resolution Laue-type DuMond curved crystal spectrometer". *Rev. Sci. Instrum.* 84.9 (2013), S. 093104.

[120] S. D. Gamblin und D. S. Urch. "Metal Kβ X-ray emission spectra of first row transition metal compounds". *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 113.2-3 (2001), S. 179–192.

[121] K. Tsutsumi. "The X-ray Non-diagram Lines Kβ' of Some Compounds of the Iron Group". *J. Phys. Soc. Japan* 14.12 (1959), S. 1696–1706.

[122] G. Vanko, T. Neisius, G. Molnar, F. Renz, S. Karpati, A. Shukla und F. M. de Groot. "Probing the 3d Spin Momentum with X-ray Emission Spectroscopy : The Case of Molecular-Spin Transitions". *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 110 (2006), S. 11647–11653.

[123] V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley und H. K. Mao. "Pressure-induced high-spin to low-spin transition in fes evidenced by x-ray emission spectroscopy". *Phys. Rev. Lett.* 82.16 (1999), S. 3284–3287.

[124] Y. I. Joe, G. C. O'Neil, L. Miaja-Avila, J. W. Fowler, R. Jimenez, K. L. Silverman, D. S. Swetz und J. N. Ullom. "Observation of iron spin-states using tabletop x-ray emission spectroscopy and microcalorimeter sensors". *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 49.2 (2015), S. 024003.

[125] D. R. Mortensen, G. T. Seidler, J. J. Kas, N. Govind, C. P. Schwartz, S. Pemmaraju und D. G. Prendergast. "Benchmark results and theoretical treatments for valence-to-core x-ray emission spectroscopy in transition metal compounds". *Phys. Rev. B* 96.12 (2017), S. 125136.

[126] J. Vinson, J. J. Rehr, J. J. Kas und E. L. Shirley. "Bethe-Salpeter equation calculations of core excitation spectra". *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83.11 (2011), S. 115106.

[127] K. Gilmore, J. Vinson, E. L. Shirley, D. Prendergast, C. D. Pemmaraju, J. J. Kas, F. D. Vila und J. J. Rehr. "Efficient implementation of core-excitation Bethe-Salpeter equation calculations". *Comput. Phys. Commun.* 197 (2015), S. 109–117.

[128] Y. Ito, T. Tochio, M. Yamashita, S. Fukushima, A. M. Vlaicu, Syrocki, K. Słabkowska, E. Weder, M. Polasik, K. Sawicka, P. Indelicato, J. P. Marques, J. M. Sampaio, M. Guerra, J. P. Santos und F. Parente. "Structure of high-resolution Kβ1,3 x-ray emission spectra for the elements from Ca to Ge". *Phys. Rev. A* 97.5 (2018), S. 1–10.

[129] R. W. G. Wyckoff. *Crystal structures, 2nd edition, Vol. 2.* New York, 1963.

[130] P. Giannozzi u. a. "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO". *J. Phys. Condens. Matter* 29.46 (2017), S. 465901.

[131] A. S. Koster und H. Mendel. "X-ray Kβ emission spectra and energy levels of compounds of 3D-transition metals". *J. Phys. Chem. Solids* 31.11 (1970), S. 2511–2522.

[132] L. Wang, Q. Lin, J. Ji und D. Lan. "New study concerning development of application of rare earth metals in steels". *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006), S. 384–386.

[133] E. Alonso, A. M. Sherman, T. J. Wallington, M. P. Everson, F. R. Field, R. Roth und R. E. Kirchain. "2012-Evaluating Rare Earth Element Availability A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies supporting information.pdf". *Environ. Sci. Technol.* 46.6 (2012), S. 3406–3414.

[134] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry und R. B. Lauffer. "Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: Structure, dynamics, and applications". *Chem. Rev.* 99.9 (1999), S. 2293–2352.

[135] R. Carley, K. Döbrich, B. Frietsch, C. Gahl, M. Teichmann, O. Schwarzkopf, P. Wernet und M. Weinelt. "Femtosecond laser excitation drives ferromagnetic gadolinium out of magnetic equilibrium". *Phys. Rev. Lett.* 109.5 (2012), S. 057401.

[136] S. Perkins, D. Cullen, M. Chen, J. Rathkopf, J. Scofield und J. Hubbell. *Tables and graphs of atomic subshell and relaxation data derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z = 1–100*. Techn. Ber. Lawrence Livermore National Lab., CA (United States), 1991.

[137] S. I. Salem und P. L. Lee. "Experimental widths of K and L x-ray lines". *At. Data Nucl. Data Tables* 18.3 (1976), S. 233–241.

[138] W. T. Elam, B. D. Ravel und J. R. Sieber. "A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations". *Radiat. Phys. Chem.* 63.2 (2002), S. 121–128.

[139] S. Velasquez und S. E. Schnatterly. "L2,3M1 satellites in soft x-ray emission". *Phys. Rev. A* 38.12 (1988), S. 6204–6209.

[140] M. O. Krause, S. B. Whitfield, C. D. Caldwell, J. Z. Wu, P. van der Meulen, C. A. de Lange und R. W. Hansen. "Outer ns,np correlation satellites in the rare gases - A photoelectron spectrometry study with an undulator photon source". *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 58.1-2 (1992), S. 79–104.

[141] A.-M. Vlaicu, T. Tochio, T. Ishizuka, D. Ohsawa, Y. Ito, T. Mukoyama, A. Nisawa, T. Shoji und S. Yoshikado. "Investigation of the 74W L emission spectra and satellites". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys. At. Mol. Opt. Phys.* 58.5 (1998), S. 3544–3551.

[142] V. F. Demekhin, A. I. Platkov und M. V. Lyubivaya. "Multiplet Structure Investigation of the L-Series Lines of Rare Earth Elements". *Sov. Phys. JETP* 35.1 (1972), S. 28–31.

[143] S. Tanaka, H. Ogasawara, K. Okada und A. Kotani. "Theory of the 4d -2p X-Ray Emission Spectroscopy in Ce2O3, Pr2O3 and Dy2O3". *J. Phys. Soc. Japan* 64.6 (1995), S. 2225–2232.

[144] P. W. Anderson. "Localized Magnetic States in Metals". *Phys. Rev.* 124.1 (1961), S. 41–53.

[145] H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito und A. M. Vlaicu. "Origin of Au Lβ2 visible satellites". *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 68.3 (2003), S. 032506.

[146] V. F. Demekhin, S. A. Yavna, Y. Bairachnyi und V. L. Sukhorukov. "The one-configuration approximation in the calculation of the x-ray and electron spectra of the transition elements". *J. Struct. Chem.* 18.4 (1977), S. 513–519.

[147] B. R. Maddox, A. Lazicki, C. S. Yoo, V. Iota, M. Chen, A. K. McMahan, M. Y. Hu, P. Chow, R. T. Scalettar und W. E. Pickett. "4f delocalization in Gd: Inelastic X-ray scattering at ultrahigh pressure". *Phys. Rev. Lett.* 96.21 (2006), S. 215701.

[148] R. Unterumsberger, P. Hönicke, J. L. Colaux, C. Jeynes, M. Wansleben, M. Müller und B. Beckhoff. "Accurate experimental determination of gallium K- and L3-shell XRF fundamental parameters". *J. Anal. At. Spectrom.* 33.6 (2018), S. 1003–1013.

[149] Y. Kayser, W. Błachucki, J. C. Dousse, J. Hoszowska, M. Neff und V. Romano. “Laboratory-based micro-X-ray fluorescence setup using a von Hamos crystal spectrometer and a focused beam X-ray tube”. *Rev. Sci. Instrum.* 85.4 (2014), S. 043101.

[150] M. O. Krause. “Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells”. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8.2 (1979), S. 307–327.

[151] S. Puri, D. Mehta, B. Chand, N. Singh und P. N. Trehan. “L Shell Fluorescence Yields and Coster-Kronig Transition Probabilities for the Elements with 25 ¡ Z ¡ 96”. *X-Ray Spectrom.* 22.5 (1993), S. 358–361.

[152] T. Papp, J. L. Campbell und S. Raman. “Fluorescence and Coster-Kronig yields of the [Formula Presented] shell in gadolinium”. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 58.5 (1998), S. 3537–3543.

[153] J. Szlachetko, M. Pichler, D. Pergolesi, J. Sá und T. Lippert. “Determination of conduction and valence band electronic structure of La2Ti2O7 thin film”. *RSC Adv.* 4.22 (2014), S. 11420–11422.

[154] M. Rovezzi und P. Glatzel. “Hard x-ray emission spectroscopy: A powerful tool for the characterization of magnetic semiconductors”. *Semicond. Sci. Technol.* 29.2 (2014), S. 023002.

Publikationen

Publikationen, die Teile dieser Arbeit beinhalten:

1. **M. Wansleben**, Y. Kayser, P. Hönicke, I. Holfelder, A. Wählisch, R. Unterumsberger, B. Beckhoff, "Experimental determination of line energies, line widths and relative transition probabilities of the Gadolinium L X-ray emission spectrum", *Metrologia* (2019) 56, 065007

2. I. Holfelder, R. Fliegauf, Y. Kayser, M. Müller, **M. Wansleben**, J. Weser, C. Zech, B.Beckhoff, "Calibratable and highly efficient two full-cylinder crystal spectrometer for high-resolution X-ray emission spectroscopy", *Manuskript eingereicht* (2019)

3. **M. Wansleben**, J. Vinson, Y. Kayser, I. Holfelder, B. Beckhoff, "Valence-to-core XES of Ti, TiO and TiO2 by means of a double full-cylinder crystal von Hamos spectrometer", *X-Ray Spectrometry* (2019) 48, 102-106

4. I. Holfelder, R. Fliegauf, Y. Kayser, M. Müller, **M. Wansleben**, J. Weser, B. Beckhoff, "A compact and calibratable von Hamos X-ray spectrometer based on two full-cylinder HAPG mosaic crystals for high-resolution XES", *Proceedings of MEDSI* 2018, France

5. R. Unterumsberger, P. Hönicke, J. Colaux, C. Jeynes, **M. Wansleben**, M. Müller, B. Beckhoff, "Accurate experimental determination of Gallium K- and L3-shell XRF fundamental parameters", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2018) 33, 1003-1013

Publikationen, die über den Umfang dieser Arbeit hinausgehen:

1. **M. Wansleben**, C. Zech, C. Streeck, J. Weser, C. Genzel, B. Beckhoff, R. Mainz, "Photon flux determination of a liquid-metal jet X-ray source by means of photon scattering", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2019) 34, 1497-1502

2. W. Bronsch, T. Wagner, S. Baum, **M. Wansleben**, K. Zielke, E. Ghanbari, M. Györök, A. Navarro-Quezada, P. Zeppenfeld, M. Weinelt, C. Gahl, "Interplay between Morphology and Electronic Structure in α-Sexithiophene Films on Au(111)", *Journal of Physical Chemistry C* (2019) 123 (13), 7931-7939

Danksagung

Mein erster Dank gilt den Gutachtern dieser Arbeit, **Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht** und **Prof. Dr. Birgit Kanngießer**. Insbesondere wurde diese Arbeit über die Jahre von Birgit fachlich durch regelmäßigen Austausch eng begleitet. Durch die Realisierung des ersten von Hamos-Spektrometers in Vollzylinder-Geometrie in ihrer Arbeitsgruppe an der TU Berlin und auf Grundlage erkenntnisreicher Diskussionen mit vielen Mitgliedern dieser Arbeitsgruppe wurden die Fundamente für diese Arbeit gelegt.

Ich möchte mich außerdem bei **Dr. Burkhard Beckhoff** bedanken, der als direkter Betreuer und Leiter der Arbeitsgruppe Röntgenspektrometrie der PTB für die Themenstellung verantwortlich und somit maßgeblich an dieser Arbeit beteiligt war. Vor allem sind an dieser Stelle die Diskussionen über die physikalischen Eigenschaften von HAPG und die kritischen Auseinandersetzungen in Bezug auf Messvorhaben und Messergebnisse zu nennen, sowie das fortwährende Engagement für neue Projektanträge und der damit einhergehenden erfolgreichen Finanzierung der Arbeitsgruppe.

Mein weiterer Dank gilt allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe. Dazu gehören vor allem **Dr. Matthias Müller** und **Dr. Michael Kolbe**, die stets ein offenes Ohr für Fragen hatten sowie auf Grundlage ihrer langjährigen Erfahrung mit entscheidenden Tipps zur Fertigstellung dieser Arbeit beitragen konnten. Zudem danke ich besonders Michael für wertvolle Korrekturvorschläge zum Inhalt dieser Arbeit.

Außerdem bedanke ich mich bei **Dr. Ina Holfelder**, die ihr Expertenwissen über die von Hamos-Geometrie und das Spektrometer in vielen Momenten einbringen konnte und durch tatkräftige Unterstützung die Realisierung von Messvorhaben ermöglichte.

Für erkenntnisreiche Diskussionen über die Grundlagen der Röntgenphysik und der Datenanalyse möchte ich mich ganz herzlich bei **Dr. Philipp Hönicke**, **André Wählisch** und **Dr. Rainer Unterumsberger** bedanken. Die Zusammenarbeit, besonders mit André und Rainer, hat mir das stetige Hinterfragen von quantitativen Messergebnissen und die mühsame Auseinandersetzung mit Messunsicherheiten erleichtert.

Ein besonderer Dank gilt **Jan Weser**, der durch sein lösungsorientiertes Handeln im Labor viele Messzeiten ermöglicht und diese in jeglicher Hinsicht mit seiner langjährigen Erfahrung und Souveränität zu Erfolgen führt.

Ich bedanke mich außerdem besonders bei **Dr. Yves Kayser** für die tiefgreifende Unterstützung bei der Planung und Durchführung von Experimenten, sowie die fachliche Expertise in Bezug auf die von Hamos-Geometrie und die Emissionsspektroskopie. Das Korrekturlesen von sämtlichen wissenschaftlichen Manuskripten einschließlich dieser Arbeit hat mir in der Zeit unserer Zusammenarbeit wichtiges Feedback gegeben und hat entscheidenden Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ein weitere Dank gilt **Dr. John Vinson** und **Dr. Terrence J. Jach** vom NIST für einen angeregten fachlichen Austausch über die Physik von Atomen und Materie und der damit verbundenen elektronischen Struktur von Materialsystemen. Ich bedanke mich außerdem bei **Michael Sintschuk** von der BAM für grundsätzliche Diskussionen über die Optimierung in der Messtechnik und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Außerdem gilt mein Dank den Kolleginnen und Kollegen der PTB in Adlershof, die auf vielen Wegen ihren Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit geleistet haben. Ich bedanke mich somit stellvertretend bei **Dr. Thomas Schurig**, **Dr. Michael Krumrey** und **Prof. Dr. Mathias Richter** für die produktive und kollegiale Arbeitsatmosphäre und die optimalen Bedingungen in den PTB Laboratorien am Standort Berlin-Adlershof.

Zudem wäre diese Arbeit nicht ohne die motivierende Unterstützung und das Verständnis von Carla, meiner Freunde und meiner Familie zustande gekommen.

Danke!