

# EIN HOCHEFFIZIENTES VON-HAMOS-SPEKTROMETER FÜR RÖNTGENEMISSIONSSPEKTROSKOPIE IM LABOR

## DISSERTATION

vorgelegt von  
Diplom-Physiker

**LARS-CHRISTIAN ANKLAMM**

aus Berlin

Matr.-Nr.: 30 14 25

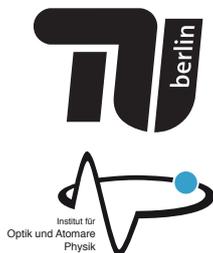
Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -  
genehmigte Dissertation

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11.07.2014

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Knorr  
Erstgutachterin: Prof. Dr. Birgit Kanngießer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Alexei Erko  
Drittgutachter: Dr. Burkhard Beckhoff



BERLIN 2014

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN  
FAKULTÄT II - MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN

INSTITUT FÜR OPTIK UND ATOMARE PHYSIK  
ARBEITSGRUPPE ANALYTISCHE RÖNTGENPHYSIK



# Abstract

The aim of this thesis was to develop a laboratory spectrometer based upon a low power microfocus X-ray tube which facilitates chemical speciation of solid state samples by means of X-ray emission spectroscopy with acquisition times of less than one hour. This aim could be achieved.

The key component of the spectrometer is a HAPG optic in the novel von Hamos full-cylinder geometry which combines the high integral reflectivity of the mosaic crystals with the high acceptance angle of the detection geometry. Calculations of the effective solid angle of detection of the optic yielded more than one millisteradian between 2.5 keV and 10 keV. In the excitation channel a 100 W microfocus X-ray tube in combination with a polycapillary lens was used. With this concept the chemical species or the electronic structure of samples can be investigated by analyzing the chemically sensitive emission lines of the  $K\beta$  multiplets. The data acquisition time is in the order of 10 min for bulk samples and in the order of hours for thin samples below  $1\ \mu\text{m}$ . During the investigation of vanadium complexes it could be shown that the analysis of strongly diluted samples is possible using a detector noise suppressing acquisition mode. The examination of titanium compounds showed that the spectral resolution is sufficient for chemical speciation.

This resolving power was experimentally determined with Cu  $K\alpha$  emission lines. Due to a complex effect of the mosaic structure of the crystals, the resolving power depends on the position of the CCD camera. There exist two regions with distinct correlation between the radius of the circular Bragg reflexes and the respective photon energy. In both regions there is a position of optimum energy resolution. The global maximum at the Cu  $K\alpha$  emission lines is  $E/\Delta E \approx 2000$ .

In the near future this spectrometer shall be used to answer scientific questions in the fields of geology and catalysis.



# Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein Laborspektrometer auf Basis einer Kleinleistungsröntgenröhre zu entwickeln und in Betrieb zu nehmen, welches die chemische Speziation von für Röntgenstrahlung unendlich dicken Festkörperproben mittels Röntgenemissionsspektroskopie mit Messzeiten von weniger als einer Stunde ermöglicht. Dieses Ziel konnte erfüllt werden.

Die Schlüsselkomponente des Spektrometers ist eine HAPG-Optik in der neuentwickelten Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie, welche die hohe integrale Reflektivität der Mosaik-Kristalle mit dem hohen Akzeptanzwinkel der Detektionsgeometrie kombiniert, sodass man einen berechneten effektiven Raumwinkel der Optik von über einem Milliradian zwischen Energien von 2,5 keV und 10 keV erhält. Im Anregungskanal wurde eine 100-W-Mikrofokus-Röntgenröhre in Kombination mit einer Polykapillarovollinse verwendet. Mit diesem Konzept kann die chemische Spezies bzw. die elektronische Struktur von sättigungsdicken Proben im Bereich von 10 min respektive von dünnen Schichten unter  $1\ \mu\text{m}$  im Bereich von Stunden anhand der chemisch sensitiven Emissionslinien des  $K\beta$ -Multipletts untersucht werden. Es konnte ebenfalls anhand der Messungen von Vanadium-Komplexen gezeigt werden, dass die Analyse stark verdünnter Proben mit der detektorrauschunterdrückenden Akquisitionsprozedur möglich ist. Bei der Untersuchung verschiedener Titanverbindungen wurde festgestellt, dass das spektrale Auflösungsvermögen hinreichend zur Bestimmung der entsprechenden chemischen Spezies ist.

Das Auflösungsvermögen wurde experimentell mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Emissionslinien bestimmt. Aufgrund eines komplexen Effekts der Mosaik-Struktur der Kristalle ist die spektrale Auflösung abhängig von der Position des zweidimensional-ortsauflösenden Detektors. Hierbei existieren zwei Positionsbereiche mit eindeutiger Korrelation zwischen den Radien der kreisförmigen Bragg-Reflexe in der Bildebene und den entsprechenden Energien. In beiden Bereichen existiert ein Optimum der spektralen Auflösung, wobei das globale Maximum bei den  $\text{Cu-K}\alpha$ -Emissionslinien  $E/\Delta E \approx 2000$  entspricht.

In unmittelbarer Zukunft soll dieses Spektrometer zur Beantwortung für konkrete wissenschaftliche Fragestellungen aus der Geologie und Katalyse genutzt werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>5</b>
2.1 XES – Röntgenemissionsspektroskopie . . . . .	5
2.2 Diffraktionstheorie für Röntgenstrahlung an Kristallen . . . . .	7
2.2.1 Diffraktionsmodell nach Zachariasen . . . . .	8
2.2.2 Neu entwickeltes Reflektionsmodell für Mosaik-Kristalle . . . . .	11
<b>3 Experimentelles Konzept</b>	<b>21</b>
3.1 Die Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie . . . . .	21
3.2 Experimenteller Aufbau . . . . .	23
3.3 HAPG – „highly annealed pyrolytic graphite“ . . . . .	25
3.4 Zusammenfassung . . . . .	28
<b>4 Spektrometer-Design</b>	<b>29</b>
4.1 Anforderungen an das Spektrometer . . . . .	29
4.2 Modellierung der charakteristischen Größen . . . . .	30
4.2.1 Energieauflösung . . . . .	30
4.2.2 Effizienz - effektiver Raumwinkel . . . . .	32
4.2.3 Energiebandbreite . . . . .	33
4.2.4 Energiebereich . . . . .	33
4.3 Festlegung der Konstruktionsparameter . . . . .	34
4.4 Zusammenfassung . . . . .	39
<b>5 Vom Bild zum Spektrum</b>	<b>41</b>
5.1 Auswertung der CCD-Bilder . . . . .	41
5.1.1 Konzept der Bildauswertung . . . . .	41
5.1.2 Bestimmung des Kreismittelpunktes . . . . .	41

5.1.3	Transformation der Bilder in ein Spektrum . . . . .	43
5.2	Energieachsenkalibrierung . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Charakterisierung des Spektrometers</b>	<b>47</b>
6.1	Bestimmung des Auflösungsvermögens . . . . .	47
6.2	Bestimmung der Mosaizität . . . . .	50
6.2.1	Methode zur Bestimmung der Mosaizität in der Von-Hamos- Geometrie . . . . .	51
6.2.2	Sequentielle Bestimmung des Mosaic Spreads der Vollzylinder- HAPG-Optik . . . . .	53
6.3	Effektiver Raumwinkel . . . . .	57
6.4	Typische Messzeiten . . . . .	59
6.4.1	Detektorrauschunterdrückende Akquisitionsprozedur . . . . .	60
6.5	Stabilität der Energiekalibrierung . . . . .	62
6.6	Diskussion und Ausblick . . . . .	62
<b>7</b>	<b>Analytische Beschreibung der Spektrometerantwortfunktion</b>	<b>65</b>
7.1	Konzept der Spektrometerantwortfunktion . . . . .	65
7.2	Beschreibung der auflösungsbegrenzenden Effekte . . . . .	66
7.2.1	Quellgrößenfehler . . . . .	66
7.2.2	Intrinsische Reflektionsverbreiterung . . . . .	66
7.2.3	Fokussierungsfehler . . . . .	68
7.3	Spektrometerantwortfunktion für flache Mosaik-Kristalle . . . . .	73
7.4	Erweiterung der Spektrometerantwortfunktion auf die Vollzylinder- Geometrie . . . . .	76
7.4.1	Asymmetrie der Komponentenabstände . . . . .	76
7.4.2	Spektrenverbreiterung induziert durch sagittal verkippte Kris- tallite . . . . .	78
7.4.3	Kombination beider Effekte . . . . .	84
7.5	Entfaltung von Spektren zur Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG . . . . .	86
7.5.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	89
7.6	Zusammenfassung . . . . .	90
<b>8</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>91</b>
8.1	Chemische Speziation von Titanverbindungen . . . . .	91
8.1.1	Experiment . . . . .	91
8.1.2	Diskussion . . . . .	93
8.2	Untersuchung von Vanadiumverbindungen . . . . .	95
8.2.1	Experiment . . . . .	95
8.2.2	Diskussion . . . . .	96

<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XIX</b>
<b>Danksagung</b>	<b>XXIII</b>



# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

$(x_M, y_M)$ .....	Koordinaten des Mittelpunkts der kreisförmigen Bragg-Reflexe in der Bildebene
$(x_{P_i}, y_{P_i})$ .....	Koordinaten der Höchstwertpixel
$\alpha$ [°] .....	Einfallswinkel eines Photons auf den Kristall
$\alpha_B$ [°] .....	Bragg-Winkel eines Photons mit entsprechender Energie
$\alpha_h$ [°] .....	größter Einfallswinkel der Photonen auf den Kristall
$\alpha_l$ [°] .....	kleinster Einfallswinkel der Photonen auf den Kristall
$\Delta E$ [eV] .....	Energieverbreiterung
$\Delta E_{\text{IRB}}$ [eV] .....	spektrale Verbreiterung durch die intrinsische Reflektionsverbreiterung
$\Delta s$ [mm] .....	räumliche Verbreiterung in der Bildebene
$\Delta s_{\text{FFE}}$ [mm] .....	räumliche Verbreiterung durch den „flat focusing error“
$\Delta s_{\text{PE}}$ [mm] .....	räumliche Verbreiterung durch den Eindringtieffenfehler
$\Delta s_{\text{SS}}$ [mm] .....	räumliche Verbreiterung den durch Quellgrößenfehler
$\Delta$ [rad] .....	Verkipfungswinkel eines Kristallits relativ zur Kristalloberfläche
$\Delta\alpha_{\text{intr}}$ [arcsec] .....	intrinsische Breite von HAPG
$\gamma$ [°] .....	Mosaic Spread FWHM
$(I/I_0)_p$ [1] .....	Reflektivität eines Mosaik-Kristalls für die Reflektionsanzahl $2p - 1$ im neuen Reflektionsmodell
$(I/I_0)'_p$ [mm <sup>-1</sup> ] .....	tiefenabhängige differenzielle Reflektivität eines Mosaik-Kristalls bei Reflektionsanzahl $2p - 1$ im neuen Reflektionsmodell
$(I/I_0)''_p$ [mm <sup>-(2p-1)</sup> ] ...	Reflektivität pro Tiefe (zu höherer Dimension) bei Reflektionsanzahl $2p - 1$ im neuen Reflektionsmodell
$\mathcal{P}_H(0)/\mathcal{P}_0(0)$ [1] .....	Reflektivität eines Mosaik-Kristalls nach Zachariasen
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ] .....	linearer Schwächungskoeffizient
$\Omega_{\text{eff}}$ [msr] .....	effektiver Raumwinkel
$\Omega_{\text{sag}}$ [rad] .....	sagittaler Öffnungswinkel der HAPG-Optik
$\sigma$ [mm <sup>-1</sup> ] .....	Kristallitreflektivität pro Schichtdicke
$D$ [mm] .....	Tiefenkoordinate senkrecht zur Kristalloberfläche
$d$ [mm] .....	Komponentenabstand im symmetrischen Fall bzgl. der Kristalloberfläche
$d_1$ [mm] .....	Abstand zwischen Probe und Kristallmittelpunkt auf der

	Zylinderachse
$d_2$ [mm] .....	Abstand zwischen Kristallmittelpunkt und CCD-Kamera auf der Zylinderachse
$d_{\text{KC}}$ [mm] .....	Abstand zwischen CCD-Kamera und Kristallmitte auf der Kristalloberfläche
$d_{\text{PK}}$ [mm] .....	Abstand zwischen Probe und Kristallmitte auf der Kristalloberfläche
$D_C$ [mm] .....	Dicke des HAPG-Kristalls
$E$ [eV] .....	Photonenenergie
$E/\Delta E$ [1] .....	Energieauflösung
$l$ [mm] .....	Zylinderhöhe bzw. Länge der HAPG-Optik
$l_{\text{sag}}$ [mm] .....	Umfang der HAPG-Optik
$p$ [1] .....	Index der Reflektionsanzahl $2p - 1$
$P_H/P_0$ [1] .....	Reflektivität eines perfekten Kristalls
$Q$ [ $\text{rad} \cdot \text{mm}^{-1}$ ] .....	integrale Reflektivität einer Kristallschicht pro Schichtdicke
$r$ [mm] .....	Radius eines kreisförmigen Bragg-Reflexes in der Bildebene
$r_0$ [mm] .....	Radius eines kreisförmigen Bragg-Reflexes in der Bildebene von einer Referenzemissionslinie
$R_{\text{int}}$ [rad] .....	Integrale Reflektivität
$R_{\text{sag}}$ [mm] .....	Sagittaler Krümmungsradius der HAPG-Optik
$R_H$ [rad] .....	integrale Reflektivität eines perfekten Kristalls
$S_{\text{size}}$ [mm] .....	Quellgröße in Dispersionsebene
$t$ [s] .....	Messzeit
$t_0$ [mm] .....	Dicke eines Kristallits
$W(\Delta, \gamma)$ [ $\text{rad}^{-1}$ ] .....	Mosaik-Verteilungsfunktion
Abb. ....	Abbildung
arb. u. ....	„arbitrary units“ – beliebige Einheiten
bzgl. ....	bezüglich
bzw. ....	beziehungsweise
ca. ....	circa
d. h. ....	das heißt
Gl. ....	Gleichung
HAPG .....	„highly annealed pyrolytic graphite“
HOPG .....	„highly oriented pyrolytic graphite“
Max. ....	Maximum
o. B. d. A. ....	ohne Beschränkung der Allgemeinheit
PG .....	„pyrolytic graphite“
PIXE .....	„proton induced X-ray emission“
RFA .....	Röntgenfluoreszenzanalyse

s. u. ....	siehe unten
u. a. ....	unter anderem
vgl. ....	vergleiche
WDRFA .....	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
XAS .....	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XES .....	Röntgenemissionsspektroskopie
XPS .....	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
z. B. ....	zum Beispiel



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Termschema . . . . .	6
2.2	Mehrfachreflektionen . . . . .	13
2.3	Tiefenabhängige Reflektionswahrscheinlichkeit von HAPG bei Mehrfachreflektion . . . . .	19
3.1	Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie . . . . .	22
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	24
3.3	Konstruktionszeichnung des Spektrometers . . . . .	25
3.4	Mosaik-Fokussierung . . . . .	27
3.5	berechnete integrale Reflektivität von HAPG-Kristallen und eines Si(111) Kristalls . . . . .	27
4.1	Abbildungsfehler des Mosaik-Kristall-Spektrometers . . . . .	31
4.2	Bandbreitenprofil . . . . .	34
4.3	Optimierung der Kristalldicke . . . . .	36
4.4	Optimierung der Kristalllänge . . . . .	37
4.5	Bandbreite des Spektrometers . . . . .	37
4.6	Auflösungsbegrenzende Effekte . . . . .	38
4.7	Berechnete Energieauflösung . . . . .	39
4.8	Effektiver Raumwinkel Design . . . . .	40
5.1	Illustration des Bildauswertungskonzeptes . . . . .	42
5.2	Beschreibung der Energiekalibrierung . . . . .	45
6.1	Experimentelle Bestimmung der Energieauflösung . . . . .	49
6.2	Energieauflösung als Funktion der Detektorposition . . . . .	50
6.3	experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Mosaic Spreads eines HAPG-Kristalls . . . . .	52
6.4	Bestimmung des Mosaic Spreads . . . . .	54
6.5	Bestimmung des Mosaic Spreads $D_C = 20 \mu\text{m}$ . . . . .	56
6.6	Effektiver Raumwinkel Charakterisierung . . . . .	58
6.7	Eisenspektren zur Messzeitbestimmung . . . . .	61
6.8	Probenverschiebung . . . . .	63

7.1	Quellgrößenfehler . . . . .	67
7.2	Beugungsmuster bei Bragg-Reflektion an Kristallen . . . . .	68
7.3	Intrinsische Reflektionsverbreiterung . . . . .	69
7.4	Eindringtieffenfehler . . . . .	70
7.5	„flat focussing error“ . . . . .	72
7.6	Tiefenreflektionsprofile . . . . .	74
7.7	Fokussierungsfehlerprofile . . . . .	74
7.8	Berechnete Spektrometerantwortfunktionen . . . . .	75
7.9	„flat focusing error“ in der Vollzylinder-Geometrie . . . . .	77
7.10	Tiefenreflektionsprofile in der Vollzylinder-Geometrie . . . . .	78
7.11	Fokussierungsfehlerprofile in der Vollzylinder-Geometrie . . . . .	79
7.12	schematische Skizze für die sagittale Verbreiterung in der Vollzylinder-Geometrie . . . . .	81
7.13	Sagittale Verbreiterung in der Vollzylinder-Geometrie . . . . .	81
7.14	Kreistangenten . . . . .	83
7.15	sagittale Spektrenverbreiterung in der Vollzylinder-Geometrie . . . . .	85
7.16	Berechnung der Spektrenverbreiterung bei asymmetrischer Komponentenanzordnung . . . . .	87
7.17	experimentellen Aufbau zur Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG . . . . .	87
7.18	Cu-K $\alpha$ -Spektrum zur Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG . . . . .	88
8.1	CCD-Bild der Ti-Probe . . . . .	92
8.2	Spektren der verschiedenen Titanverbindungen . . . . .	94
8.3	Quellgrößenfehler bei dicker Probe . . . . .	97
8.4	V-K $\beta$ -Spektren von V(O)(OEP) und Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> . . . . .	99
8.5	V-K $\beta$ -Spektren von V(O)(OEP) bei verschiedenen Detektorpositionen . . . . .	102

# Tabellenverzeichnis

2.1	Bispielrechnung zum neuen Modell zur Diffraktion an Mosaik-Kristallen . . . . .	18
6.1	Charakterisierung des Mosaic Spreads der HAPG-Optik . . . . .	57
7.1	Parameter bei Bestimmung der intrinsischen Breite . . . . .	89
8.1	Auswertung der Vanadiumspektren . . . . .	100



# 1 Einleitung

Röntgenemissionspektroskopie (XES) ist eine Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern. Anwendungsfelder dieser Methode sind Forschungsgebiete wie Geologie, Umweltwissenschaften, biomedizinische sowie Materialwissenschaften. In der Analytik kann die Methode zur chemischen Speziation von Substanzen genutzt werden. An Synchrotronstrahlungsquellen wird die Analyse der elektronischen Struktur von Proben alternativ zu hochauflösender Röntgenemissionspektroskopie (XES) auch mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) bzw. der oberflächensensitiven Photoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Dies erfolgt zum Teil mit kongruentem respektive komplementärem Informationsgehalt, da bei XAS die Dichte der unbesetzten Zustände und bei XES die Dichte der besetzten Zustände untersucht wird.

Die Anwendungsgebiete von XES sind mannigfaltig. Die Methode wird beispielsweise in der Geologie zur Bestimmung von Spinzuständen von Eisen in Gesteinsschichten in der Erdkruste [21] genutzt. Ähnliche Experimente wurden bei der Analyse von Supraleitern auf Eisen-Basis durchgeführt [10]. Zur Untersuchung von funktionalen Materialien wie Katalysatoren ist XES ebenfalls von Belang [18]. Jüngste Entwicklungen zeigen das Potential der Methode auch in zeitaufgelösten Experimenten, bei denen dynamische Prozesse bei photoinduzierten Spin-Übergängen untersucht wurden [32].

Die experimentelle Umsetzung von XES erfolgt mit hochauflösenden wellenlängendispersiven Spektrometern (WDS). Instrumente dieser Art wurden bereits in verschiedenen Geometrien mit perfekten Kristallen als dispersivem Element gebaut [4]. Aufgrund der geringen Effizienz dieser Spektrometer werden sie in der Regel nur an hochintensiven Synchrotronquellen eingesetzt.

Der Transfer von XES ins Labor ist dennoch möglich, da der Prozess zur Anregung der Proben nicht resonant ist und daher polychromatische Quellen, wie Röntgenröhren, geeignet sind. Erste XES-Experimente im Labor wurden bereits ab den 1950er Jahren veröffentlicht [24,30,31]. Der Transfer ins Labor ist von Relevanz, da hiermit die Zugänglichkeit der Methode erhöht wird. Entwicklungen neuer Laborinstrumente belegen die steigende Nachfrage nach laborbasierter Röntgenemissionspektroskopie [17].

Für die Umsetzung von chemischer Speziation mit Röntgen-Methoden im Labor existieren verschiedene Ansätze: Mit wellenlängendispersiven Spektrometern (WDS) wurden beispielsweise Intensitätsverhältnisse von  $K\beta$ -,  $L\alpha$ - oder  $L\beta$ -Multipllett-Komponenten untersucht [7]. Energetische Verschiebungen der  $K\alpha$ - und  $K\beta_{1,3}$ -Emissionslinien [26] von 3d-Übergangsmetallen wurden ebenfalls analysiert. Mit energiedispersiven Detektoren wurden  $K\alpha/K\beta$ -Intensitätsverhältnisse [16] und energetische Verschiebungen von  $K\alpha$ - und  $K\beta$ -Emissionslinien gemessen [25]. Allerdings besitzen diese Vorgehensweisen eine begrenzte Diskriminierungsfähigkeit für verschiedene chemische Spezies. Dies ist vor allem auf die zu geringe spektrale Auflösung der genutzten Spektrometer bzw. auf die geringe chemische Sensitivität der untersuchten Emissionslinien zurückzuführen.

Während meiner Diplomarbeit (*Hochauflösende Röntgenemissionsspektroskopie mit einem HOPG-Spektrometer*, Technische Universität Berlin, 2010) wurde ein wellenlängendispersives Spektrometer in Betrieb genommen, welches die Methode XES im Labor zugänglich machen sollte. Das Konzept für die gleichzeitig effiziente und hochauflösende Detektion besteht in der Kombination aus der Von-Hamos-Geometrie und der Nutzung von „highly annealed pyrolytic graphite“ (HAPG) als dispersivem Element [20]. Die HAPG-Optik hat hierbei die Form eines Zylindersegments. HAPG-Kristalle besitzen aufgrund ihrer Mosaik-Struktur die höchste integrale Reflektivität aller bekannten Kristalle, während die Detektionsgeometrie den Öffnungswinkel senkrecht zur Diffraktionsebene durch die fokussierende Anordnung vergrößert. Mit einer 30-W-Mikrofokus-Röntgenröhre und einer Polykapillarrohlinse im Anregungskanal sowie einer CCD-Kamera als ortsauflösendem Detektor im Detektionskanal konnte gezeigt werden, dass mit dem erreichten spektralen Auflösungsvermögen von  $E/\Delta E = 2000$  chemische Speziation der 3d-Übergangsmetalle anhand von Röntgenemissionsspektren mit den chemisch besonders sensitiven Emissionslinien, wie z. B. die  $K\beta'$ -,  $K\beta''$ - oder die  $K\beta_{2,5}$ -Linien [23], möglich ist. Dieses, im Vergleich zu perfekten Kristallen, reduzierte Auflösungsvermögen resultiert aus Fokussierungsfehlern, induziert durch die Mosaik-Struktur der Kristalle, und der im Vergleich zu perfekten Kristallen größeren intrinsischen Breite (vgl. Darwin-Breite). Spektrometer mit perfekten Kristallen können  $E/\Delta E > 5000$  erreichen. Trotz dieses Konzeptes betragen die Messzeiten einige Stunden für sättigungsdicke Proben und mehrere zehn Stunden für verdünnte Proben.

Aus diesen Ergebnissen entstand die Idee zur Erweiterung dieses Konzeptes auf die Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie, um die entsprechenden Spektren mit für die Routineanalyse praktikablen Messzeiten von weniger als einer Stunde im Labor zu ermöglichen. Es soll also nicht nur ein Zylindersegment (Von-Hamos-Geometrie) als Substrat der HAPG-Optik verwendet werden, sondern der vom Kristall aufgespann-

---

te Raumwinkel durch Nutzung einer Vollzylinder-Optik maximiert werden. Zusätzlich soll die Leistung der Röntgenröhre auf 100 W erhöht werden, sodass in Kombination mit dem vergrößerten Detektionsraumwinkel die Effizienz im Vergleich zu dem genannten Spektrometer aus meiner Diplomarbeit nach grober Abschätzung um einen Faktor von 60 verbessert werden soll.

In dieser Arbeit werden nun das Konzept, die experimentelle Umsetzung sowie die Inbetriebnahme dieses Spektrometers erfolgen. Hierbei sollen insbesondere die Detektionsgeometrie beschrieben, theoretische Modellierungen für das Spektrometer gezeigt und erste Charakterisierungsmessungen sowie Anwendungen vorgestellt werden. Die Herausforderungen bestehen dabei z. B. in der Fertigung der HAPG-Optik, da bisher noch keine HAPG-beschichtete Optik der angestrebten Größe gebaut wurde. Weiterhin wird ein theoretischer Ansatz für die Beschreibung der Spektrometerantwortfunktion, u. a. zur Entfaltung von Spektren, gezeigt, wozu die Entwicklung eines neuen Diffraktionsmodells für Mosaik-Kristalle notwendig war. Zusätzlich werden neue Methoden zur Charakterisierung von HAPG-Kristallen in der Von-Hamos-Geometrie gezeigt.

## Überblick

In **Kapitel 2** werden die theoretischen Grundlagen der Röntgenemissionsspektroskopie sowie der Diffraktionstheorie von Röntgenstrahlung an Kristallen eingeführt. Hierbei wird eine neu entwickelte Modellierung der Diffraktionstheorie für Mosaik-Kristalle vorgestellt, welche die Mehrfach-Diffraktion in Mosaik-Kristallen auf die einzelnen Reflektionsanzahlen aufteilt. Dies ermöglicht eine Modellierung der tiefenabhängigen Reflektionswahrscheinlichkeit in Mosaik-Kristallen, was notwendig für die theoretische Beschreibung der Spektrometerantwortfunktion in Kapitel 7 ist.

**Kapitel 3** führt ein in das experimentelle Konzept des Spektrometers und in die Grundlagen von HAPG-Kristallen. Hierbei wird vor allem auf das Detektionskonzept in der Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie eingegangen und die experimentelle Umsetzung dieser beschrieben.

Die Strategie beim Design des Spektrometers ist ausführlich in **Kapitel 4** beschrieben. Hierbei wird auf die Modellierung der für das Spektrometer relevanten Größen wie das spektrale Auflösungsvermögen, den effektiven Raumwinkel und die Bandbreite eingegangen. Anhand aufgezeigter Anforderungen an das Spektrometer werden alle Konstruktionsparameter bestimmt.

**Kapitel 5** zeigt die Prozeduren, die zur Überführung der gemessenen CCD-Bilder in Spektren entwickelt wurden. Auf diesen Bildern werden die untersuchten Emissionslinien aufgrund der Vollzylinder-Geometrie als kreisförmige Bragg-Reflexe abgebildet. Das Konzept zur Kalibrierung der Energieachse wird ebenfalls gezeigt.

Die ersten Experimente zur Charakterisierung des Spektrometers werden in **Abschnitt 6** vorgestellt. Dabei wird das spektrale Auflösungsvermögen sowie der Mosaic Spread der Optik bestimmt, woraus sich der effektive Raumwinkel errechnen lässt. Weiterhin werden Experimente gezeigt, die die typischen Messzeiten in Abhängigkeit der Massenbelegung des Analyten illustrieren sollen. Hierbei wird eine neu entwickelte Akquisitionsprozedur vorgestellt, bei der das Detektorrauschen so unterdrückt wird, dass die Analyse von dünnen Proben von unter 100 nm ermöglicht wird. Der Einfluss der kreissymmetrischen Optik auf die Stabilität der Energiekalibrierung wird ebenfalls charakterisiert.

Die Entwicklung der Spektrometerantwortfunktion für flache Mosaik-Kristalle sowie deren Erweiterung auf die Vollzylinder-Geometrie sind im **Kapitel 7** aufgeführt. Bereits existierende Konzepte [14] werden hierbei mit der Modellierung der Diffraktion an Mosaik-Kristallen aus Kapitel 2 kombiniert, sodass die Mosaik-Struktur der Kristalle vollständig analytisch in der Spektrometerantwortfunktion erfasst wird. Diese Modellierung kann dafür genutzt werden, aufgenommene Spektren zu entfalten. Ein erstes Beispiel der Spektrenentfaltung zur Extraktion der intrinsischen Breite von HAPG wird hier ebenfalls präsentiert.

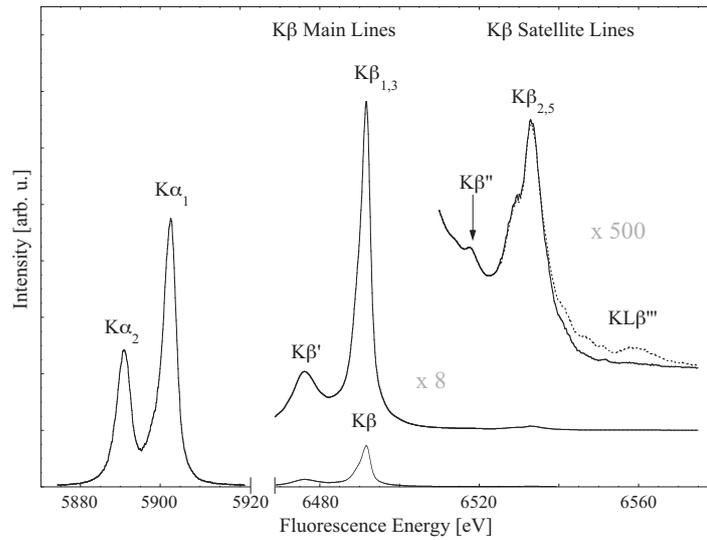
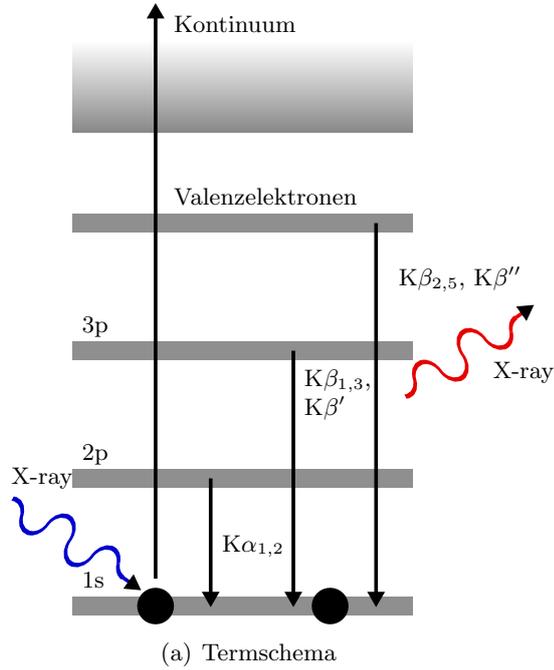
Den Abschluss der Arbeit bildet **Kapitel 8**, in dem erste Demonstrationsexperimente zur chemischen Speziation verschiedener Titanverbindungen vorgestellt werden. Außerdem illustriert eine Untersuchungsreihe verschiedener Vanadiumkomplexe potentielle Anwendungsgebiete des Spektrometers.

## 2 Theorie

### 2.1 XES – Röntgenemissionsspektroskopie

Röntgenemissionsspektroskopie (XES) beruht, wie die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Elementanalyse von Proben, auf dem physikalischen Prinzip der Röntgenfluoreszenz. Atome in der Probe werden durch die anregende Röntgenstrahlung ionisiert (Photoionisation) und die damit erzeugte Vakanz wird während eines elektronischen Übergangs durch ein schwächer gebundenes Elektron aufgefüllt (siehe Abb. 2.1). Dieser Relaxationsprozess findet unter Emission eines Photons oder eines Auger-Elektrons statt. Bei der Röntgenemissionsspektroskopie werden die emittierten Photonen detektiert, deren Energie der Differenz der Bindungsenergien der am Übergang beteiligten elektronischen Zustände entspricht. Bei XES ist die Energieauflösung des zur Detektion verwendeten Spektrometers in der Größenordnung von  $\Delta E = 1 \text{ eV}$  [4]. Bei der RFA ist sie hingegen aufgrund der Nutzung von energiedispersiven Detektoren um zwei Größenordnungen schlechter ( $\Delta E > 100 \text{ eV}$  (WDRFA:  $E/\Delta E < 1000$ )), womit diese Methode auf die Elementanalyse von Proben beschränkt ist. Diese hohe Energieauflösung von  $\Delta E = 1 \text{ eV}$  ist mit wellenlängendispersiven Spektrometern realisierbar.

Mit dieser Methode kann die Struktur der besetzten elektronischen Niveaus der Probe untersucht werden. Insbesondere können Änderungen der energetischen Lage und relativen Intensität von Emissionslinien gemessen werden, mit denen Rückschlüsse auf die entsprechende chemische Spezies möglich ist. Es können inneratomare Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung z. B. durch die  $K\alpha$ -Dupletts sichtbar gemacht werden. Bei 3d-Übergangsmetallen ist die Energie und Intensität der  $K\beta'$ -Emissionslinie aufgrund der (3p,3d)-Austauschwechselwirkung vom Gesamtspin der Valenzorbitale abhängig. Die energetische Lage der  $K\beta_{1,3}$ -Linie ist charakteristisch für die Oxidationszahl des untersuchten Elements. Die K-Emissionslinien mit der größten chemischen Sensitivität sind diejenigen, bei denen Valenzelektronen am elektronischen Übergang beteiligt sind. Diese sind auf der hochenergetischen Seite der  $K\beta$ -Diagrammlinien und sind um mehr als zwei Größenordnungen weniger intensiv als die  $K\alpha$ -Linien. Die  $K\beta''$ -Linie resultiert aus einem Übergang vom 2s-Orbital des Liganden zum 1s-Orbital des Metalls und wird daher Crossover-Übergang genannt. Die energetische Lage dieser Linie hängt stark vom Liganden und der entsprechenden Bindungslänge ab. Zusätzlich dazu existiert die  $K\beta_{2,5}$ -Linie, welche



(b) MnO-K $\beta$ -Multiplett-Spektrum; Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus [8]. Copyright 2005, Elsevier

**Abbildung 2.1:** Schematisch dargestellt in (a) ist der physikalische Prozess der Röntgenfluoreszenz. Das Atom wird durch ein Röntgenquant ionisiert und beim anschließenden Relaxationsprozess kann ein weiteres Röntgenquant emittiert werden. Das Termchema zeigt die entsprechenden K-Emissionslinien. In (b) ist ein beispielhaftes Spektrum für MnO gezeigt.

aus einem Übergang vom 3d-Metall-2p-Liganden-Hybridorbital ins 1s-Orbital des Metalls resultiert und daher besonders chemisch sensitiv ist [4, 23].

Die experimentelle Realisierung dieser Methode ist prinzipiell mit Laborquellen möglich, da es sich hierbei um einen nicht-resonanten Anregungsprozess handelt und daher keine monochromatische Quelle notwendig ist. Erste Labormessungen mit Röntgenröhren wurden bereits ab den 1950er Jahren durchgeführt [24, 30, 31]. In Kombination mit hochintensiven Synchrotronstrahlungsquellen konnten neue hochauflösende wellenlängendispersive Spektrometer entwickelt werden, deren geringe Effizienz durch die hohe Anregungsintensität kompensiert wurde, sodass auch schwach konzentrierte Proben mit sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis untersucht werden konnten [5], [3]. Kombiniert man die hohe Energieauflösung im Detektionskanal mit einer monochromatischen Anregungsquelle, sind resonante Anregungen von unbesetzten Niveaus der Atome möglich. Diese Methode heißt resonante Röntgenemissionsspektroskopie (RXES) bzw. resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) und liefert ein detailliertes Bild der elektronischen Struktur von Proben [4].

## 2.2 Diffraktionstheorie für Röntgenstrahlung an Kristallen

Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten wellenlängendispersiven Spektrometer wird die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristall genutzt. Dabei werden, entsprechend der Bragg-Bedingung (siehe Gleichung 2.1), innerhalb einer Reflektionsordnung  $n$  Photonen verschiedener Wellenlängen  $\lambda$  respektive Energien unter verschiedenen Auftreffwinkeln (Bragg-Winkeln)  $\alpha_B$  auf dem Kristall mit dem Gitterebenenabstand  $d_{\text{latt}}$  reflektiert. Das physikalische Prinzip dabei ist die konstruktive Interferenz der elastisch an den Elektronenhüllen der Gitteratome gestreuten Wellen. Diese Reflektionswinkel können in der Bildebene z. B. mit einem ortsauflösenden Detektor bestimmt werden und somit ein Spektrum berechnet werden.

$$2d_{\text{latt}} \sin \alpha_B = n\lambda \quad (2.1)$$

Um Vorhersagen über die Intensitäten der Bragg-Reflexe zu treffen, kann die Theorie zur Röntgendiffraktion an Kristallen genutzt werden. Da für dieses Spektrometer Mosaik-Kristalle (vgl. Kapitel 3.3) benutzt werden, soll im nächsten Abschnitt 2.2.1 die Diffraktionstheorie für Mosaik-Kristalle, sowie die dynamische Diffraktionstheorie für perfekte Kristalle nach Zachariasen, welche für die Beschreibung der Kristallite im Mosaik-Kristall herangezogen wird, nach [33] kurz eingeführt werden. Hierbei wird die vom Kristall reflektierte Intensität in Abhängigkeit der In-

tensität der einfallenden Strahlung berechnet. In diesem Formalismus wird implizit die mehrfache Reflektion der Strahlung an verschiedenen Kristalliten beschrieben, sodass die reflektierte Intensität integral über alle Reflektionsanzahlen berechnet wird. Die Reflektionsanzahl gibt hierbei an, wie oft ein Photon im Kristall reflektiert wird, bis es aus dem Kristall austritt.

In dieser Promotion wurde eine Modellierung entwickelt, welche eine Zerlegung der Diffraktion am Mosaik-Kristall nach der Reflektionsanzahl beinhaltet. Hierdurch ist es möglich, den Anteil der Reflektivität für eine Reflektionsanzahl an der Gesamtreflektivität zu bestimmen. Damit kann man abschätzen, welche Reflektionsanzahlen für spätere Simulationen noch einen signifikanten Anteil beitragen. Wie man sehen wird, entspricht die reflektierte Intensität integriert über alle Reflektionsanzahlen den Vorhersagen aus [33]. Des Weiteren kann für jede Reflektionsanzahl eine kristalltiefenabhängige Reflektivität bestimmt werden. Das ermöglicht es Fokussierungsfehler in Form von Eindringtiepenfehlern in den Kristall quantitativ zu beschreiben. Außerdem kann dies genutzt werden, um die Reflektion von Röntgenstrahlung in der Tiefe eines Mosaik-Kristalls für Ray-Tracing Simulationen zu modellieren.

Dieses Modell ist auch für weitere Anwendungen nutzbar. Beispielsweise ist es möglich komplexere Modellierungen von Mosaik-Kristallen, etwa mit lateral inhomogener Mosaic-Spread-Verteilung, zu entwickeln. Dabei kann die Diffraktion auf Einfachreflektion reduziert werden, was eine übersichtliche analytische Beschreibung gewährleistet. Wie man später sehen wird, beträgt der Anteil von Einfachreflektion an der Gesamtreflektion, je nach Kristallparametern, etwa 90%. An dieser Stelle ist jedoch nur die Berechnung der tiefenabhängigen Reflektivität für Simulationen von Bedeutung.

### 2.2.1 Diffraktionsmodell nach Zachariasen

Es wird angenommen, dass ein Mosaik-Kristall aus einer Vielzahl von perfekten Kristalliten der Dicke  $t_0$  besteht, deren Verkipfungswinkel  $\Delta$  gegenüber der Kristalloberfläche der Wahrscheinlichkeitsdichte  $W(\Delta, \gamma)$  gehorcht. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte entspricht im Falle von HAPG einer Lorentz-Verteilung mit der Halbwertsbreite  $\gamma$ , welche typischerweise in der Größenordnung von  $\gamma = 0,1^\circ$  ist [19]. Dies wurde auch in einer Messreihe in Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) und Optigraph festgestellt. Die Abstände zwischen den einzelnen Kristalliten sind groß gegenüber der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, weswegen keine feste Phasenbeziehung zwischen Strahlen, die an verschiedenen Kristalliten gestreut werden, existiert. Daher kann ein Mosaik-Kristall als Ensemble von unabhängig streuenden Kristalliten betrachtet werden,

bei dem die Diffraktion an den einzelnen perfekten Kristalliten im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

### Diffraktion an perfekten Kristallen

Die Diffraktion von Röntgenstrahlung an perfekten Kristallen kann mit der dynamischen Diffraktionstheorie beschrieben werden. Ein kurze Rekapitulation der Theorie nach Zachariasen [33] soll die für diese Arbeit relevanten Inhalte einführen. Zum einen ist die Form des winkelabhängigen Reflektionsprofils der Kristalle wichtig. Dies ist für die Modellierung der intrinsischen Reflektionsverbreiterung bei der Spektrometerantwortfunktion (vgl. Kapitel 7.2.2) von Belang. Zum anderen ist die Fläche dieses Profils, also die integrale Reflektivität des perfekten Kristalls, für die Berechnung der Reflektivität von Mosaik-Kristallen wichtig (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Reflektivität von perfekten Kristallen mit vernachlässigbarer Absorption (gültig für Kristallite eines Mosaik-Kristalls) ist:

$$\frac{P_H}{P_0} = \frac{1}{y^2 + (1 - y^2) \coth^2 \left( A \sqrt{1 - y^2} \right)} \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $y$  linear abhängig vom Einfallswinkel  $\alpha$  und  $A$  beschreibt die Breite des Profils. Diese Größe ist proportional zur Dicke eines Kristalliten  $t_0$  und abhängig vom Bohrschen Radius, der Photonenenergie, dem Bragg-Winkel, dem Volumen der entsprechenden Einheitszelle und dem Strukturfaktor, welcher wiederum von den Atomformfaktoren, der Struktur der Einheitszelle sowie dem temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktor abhängt. Das Integral des Profils über die abstrakte Koordinate  $y$  kann als integrale Reflektivität auf die Einfallswinkelskala transformiert werden, wie es in der Formulierung für die Diffraktionstheorie für Mosaik-Kristalle im nächsten Abschnitt benötigt wird.

$$R_H^y = \int \frac{P_H}{P_0} dy \quad (2.3)$$

$$R_H^\theta = F \cdot R_H^y \quad (2.4)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $F$  ist hierbei eine Funktion des Strukturfaktors, des Bragg-Winkels, des Volumens der Einheitszelle und der Polarisation der einfallenden Strahlung.

### Diffraktion von Röntgenstrahlung an einem Mosaik-Kristall

Betrachtet man einen Röntgenstrahl, der unter dem Winkel  $\alpha$  gegenüber der Oberfläche des Mosaik-Kristalls auf einen Kristallit fällt, der um den Winkel  $\Delta$  gegenüber

genannter Oberfläche verkippt ist, so ist die Reflektivität dieses Kristalliten gegeben durch:

$$\frac{P_H}{P_0}(\alpha + \Delta - \alpha_B) \quad (2.5)$$

Hierbei ist  $\alpha_B$  der zur Energie der Röntgenstrahlung und zur Reflektionsordnung des Kristalls gehörende Bragg-Winkel. Gewichtet man dies mit der Wahrscheinlichkeit der Existenz eines Kristallits mit dem Verkippungswinkel  $\Delta$ , ergibt sich:

$$\int W(\Delta, \gamma) \cdot \frac{P_H}{P_0}(\alpha + \Delta - \alpha_B) d\Delta \approx W(\alpha_B - \alpha, \gamma) R_H^\theta \quad (2.6)$$

Letztere Näherung kann nur dann gemacht werden, wenn die Halbwertsbreite des Reflektionsprofils eines Kristalliten  $P_H/P_0$  klein gegenüber der Halbwertsbreite  $\gamma$  der Mosaik-Verteilung ist. Dies ist gegeben, da die Breiten in der Größenordnung von 10 arcsec bzw.  $0,1^\circ = 360 \text{ arcsec}$  sind [19]. Hierbei ist  $R_H^\theta$  die integrale Reflektivität eines Kristallits. Daraus kann nun die Kristallitreflektivität pro Schichtdicke  $\sigma$  definiert werden. Die Reflektivität einer Kristallitschicht der Dicke  $dT$  ist damit:

$$\sigma dT = W(\alpha_B - \alpha, \gamma) \cdot \frac{R_H^\theta}{t_0} dT \quad (2.7)$$

Zur Berechnung von  $R_H^\theta$  in Gleichung 2.7 wird die Diffraktionstheorie für ideale Mosaik-Kristalle, d. h. nicht zu dicke Kristallite und nicht zu kleine Mosaic Spreads, herangezogen. Die Gültigkeit dieser Theorie wird in der Masterarbeit von Christopher Schlesiger (*Charakterisierung und Modellierung der Struktur und der Reflexionseigenschaften von neuartigem HOPG-Material*, Technische Universität Berlin, 2013) diskutiert. Da kein Messwert für die Kristallitdicke  $t_0$  vorliegt, kann die Gültigkeit nicht abschließend geklärt werden. Sie stellt jedoch eine gute Näherung dar, sodass sie für die Betrachtungen in dieser Arbeit genügt.

$$R_H^\theta = Q \frac{t_0}{\sin \alpha_B} \quad , \text{ mit} \quad (2.8)$$

$$Q = \left| \frac{e^2 F_H}{m c^2 V} \right|^2 \lambda^3 \frac{1 + \cos^2(2\alpha_B)}{2 \sin(2\alpha_B)} \quad (2.9)$$

Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $F_H$  der Strukturfaktor zu den Millerschen Indizes  $H = (h, k, l)$ ,  $m$  die Masse eines Elektrons,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $V$  das Volumen der entsprechenden Einheitszelle und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Nun kann in Form zweier Ratengleichungen die Änderung der Intensität der ein-

fallenden Strahlung und der gebeugten Strahlung bestimmt werden. Die Intensität der einfallenden Strahlung  $\mathcal{P}_0(T)$  (vgl. Gl. 2.10) in Abhängigkeit der Kristalltiefe  $T$  wird abgeschwächt durch Beugung (2) und Absorption (1) und wird erhöht durch Beugung der bereits gebeugten Strahlung (3). Für die Intensität der gebeugten Strahlung  $\mathcal{P}_H(T)$  gilt Analoges. Hierbei ist  $\mu_0$  der lineare Absorptionskoeffizient von Graphit.

$$d\mathcal{P}_0 = \underbrace{-\mu_0\mathcal{P}_0 \frac{dT}{\sin\alpha}}_{(1)} \underbrace{-\sigma\mathcal{P}_0 dT}_{(2)} + \underbrace{\sigma\mathcal{P}_H dT}_{(3)} \quad (2.10)$$

$$d\mathcal{P}_H = \mu_0\mathcal{P}_H \frac{dT}{\sin\alpha} + \sigma\mathcal{P}_H dT - \sigma\mathcal{P}_0 dT \quad (2.11)$$

Man beachte, dass der erste Term in Gl. 2.11 für negative  $dT$ , d. h. für den Weg der reflektierten Strahlung in Richtung Kristalloberfläche eine Schwächung von  $\mathcal{P}_H$  induziert. Die anderen beiden Terme sind analog zu interpretieren. Das Differentialgleichungssystem kann nun mit den folgenden Randbedingungen gelöst werden. Die Intensität des einfallenden Strahls an der Kristalloberfläche hat einen konstanten Wert (vgl. Gl. 2.12) und die Intensität des reflektierten Strahls verschwindet an der Unterseite des Kristalls (vgl. Gl. 2.13).

$$\mathcal{P}_0(T=0) = \mathcal{P}_0 \quad (2.12)$$

$$\mathcal{P}_H(T=D_C) = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\mathcal{P}_H(0)}{\mathcal{P}_0(0)} = \frac{\sigma + \frac{\mu_0}{\tau_{\text{in}}} - U}{\sigma} - \frac{U \left[ \sigma + \frac{\mu_0}{\tau_{\text{in}}} - U \right] \exp(-UD_C)}{\sigma \left[ \left( \sigma + \frac{\mu_0}{\tau_{\text{in}}} \right) \sinh(UD_C) + U \cosh(UD_C) \right]} \quad (2.14)$$

$$U = \sqrt{\left( \sigma + \frac{\mu_0}{\tau_{\text{in}}} \right)^2 - \sigma^2} \quad (2.15)$$

Hierbei ist  $D_C$  die Dicke des Kristalls und  $\tau_{\text{in}} = \sin\alpha$ . Gleichung 2.14 gibt die Reflektivität eines Mosaik-Kristalls der Dicke  $D_C$  mit dem Mosaic Spread  $\gamma$  in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\alpha$  an.

### 2.2.2 Neu entwickeltes Reflektionsmodell für Mosaik-Kristalle

In diesem Kapitel soll die theoretische Beschreibung des neu entwickelten Modells zur Beschreibung der Diffraktion an einem Mosaik-Kristall eingeführt werden. Analog zur Diffraktionstheorie nach Zachariasen werden einzelne Kristallite mit der dynamischen Diffraktionstheorie für perfekte Kristalle beschrieben. Die Reflektion am Mosaik-Kristall wird hingegen nicht integral für alle, sondern auf die einzelnen Reflektionsanzahlen aufgeteilt, berechnet. Dies ermöglicht es den relativen Anteil

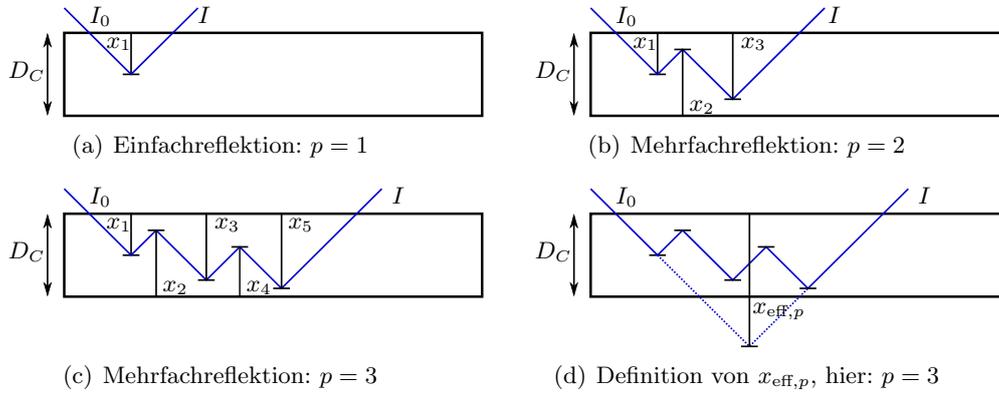
für verschiedene Reflektionsanzahlen an der Gesamtreflektivität des Kristalls über alle Reflektionsanzahlen zu bestimmen. Des Weiteren wird diese Modellierung dazu genutzt, für jede Reflektionsanzahl die tiefenabhängige differenzielle Reflektivität der Mosaik-Kristalle zu bestimmen. Diese Größe beschreibt die Reflektivität pro Tiefenelement eines Mosaik-Kristalls und ist tiefenabhängig, da die Schwächung des auf den Kristall einfallenden Strahls durch Absorption und Diffraktion berücksichtigt wird. Dies ist für eine korrekte Modellierung der Eindringtiefeeffekte notwendig und ermöglicht eine Implementation der Mehrfachreflektion in Ray-Tracing-Algorithmen und die Modellierung einer Spektrometerantwortfunktion für Mosaik-Kristalle.

Dieser theoretische Ansatz wurde erstmals in der Masterarbeit von Christopher Schlesiger (*Charakterisierung und Modellierung der Struktur und der Reflexionseigenschaften von neuartigem HOPG-Material*, Technische Universität Berlin, 2013) niedergeschrieben und soll an dieser Stelle erstmals veröffentlicht werden. Die Modellierung der tiefenabhängigen differenziellen Reflektivität stellt eine gemeinsame Weiterentwicklung dar.

### Theoretische Beschreibung des Reflektionsmodells

Bei der Zerlegung der Gesamtreflektivität von Mosaik-Kristallen für verschiedene Reflektionsanzahlen werden gerade Reflektionsanzahlen ausgeschlossen, da diese entweder eine Reflektion zur Rückseite des Mosaik-Kristalls bewirken oder die Kristallite stark gegenüber der Kristalloberfläche verkippt sein müssten, sodass die Reflektion sehr unwahrscheinlich und damit vernachlässigbar ist.

Nun soll für ungerade Reflektionsanzahlen das Verhältnis aus der reflektierten Intensität und auf den Kristall einfallenden Intensität  $(I/I_0)_p$  bestimmt werden. Der Parameter  $p$  indiziert die Reflektionsanzahl  $2p - 1$ . Für  $p = 1$  wird die Intensität der einfallenden Strahlung auf dem Pfad zum reflektierenden Kristalliten (vgl. Gl. 2.16 (1)) in der Tiefe  $x_1$  und auf dem Rückweg zur Kristalloberfläche (vgl. Gl. 2.16 (2)) aufgrund von Absorption und Diffraktion abgeschwächt. Weiterhin ist die Reflektivität des Kristalls proportional zur Reflektivität pro Schichtdicke  $\sigma$  (vgl. Gl. 2.16 (3)). Es ergibt sich also als tiefenabhängige differenzielle Reflektivität des



**Abbildung 2.2:** Dargestellt ist die Definition der Kristallitkoordinaten für Mehrfachreflektion im Mosaik-Kristall. Koordinaten  $x_i$  mit ungeradem Index werden relativ zur Kristalloberfläche angegeben und die mit geradem Index relativ zur Kristallunterseite. In (d) ist die Definition der effektiven Tiefencoordinate bei Mehrfachreflektion gezeigt.

Kristalls:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)'_1(\alpha, x_1) = \underbrace{e^{-\left(\frac{\mu_0}{\tau_{\text{in}}} + \sigma\right) \cdot x_1}}_{(1)} \cdot \underbrace{e^{-\left(\frac{\mu_0}{\tau_{\text{diff}}} + \sigma\right) \cdot x_1}}_{(2)} \cdot \underbrace{\sigma}_{(3)} \quad (2.16)$$

$$= \sigma \cdot e^{\left[-\mu_0 \left(\frac{1}{\tau_{\text{in}}} + \frac{1}{\tau_{\text{diff}}}\right) + 2\sigma\right] \cdot x_1} \quad (2.17)$$

$$= \sigma \cdot e^{-\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot x_1} \quad (2.18)$$

Mit:

$$\mu_{\text{eff}}(\alpha) = \mu_0 \left( \frac{1}{\tau_{\text{in}}} + \frac{1}{\tau_{\text{diff}}} \right) + 2\sigma \quad (2.19)$$

$$\tau_{\text{diff}} = \sin \alpha_{\text{diff}} \quad (2.20)$$

$$\alpha_{\text{diff}} = 2\alpha_B - \alpha \quad (2.21)$$

Integriert man die Größe  $(I/I_0)'_1(\alpha, x_1)$  über die gesamte Kristalldicke  $x_1 \in [0, D_C]$ , so erhält man die Reflektivität des Kristalls bei Einfachreflektion  $(I/I_0)_1(\alpha)$ . Aufgrund der Intensitätsverluste beim Passieren des Kristalls und der Kristallitrefle-

tivität ist dieser Wert kleiner als eins.

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_1(\alpha) = \int_0^{D_C} \sigma \cdot e^{-\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot x_1} dx_1 \quad (2.22)$$

$$= \frac{\sigma}{\mu_{\text{eff}}(\alpha)} \cdot \left(1 - e^{-\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot D_C}\right) \quad (2.23)$$

Diese Größe soll nun für weitere  $p \in \mathbb{N}$  berechnet werden. Hierzu werden die Tiefenkoordinaten der reflektierenden Kristalliten  $x_i$ , mit  $i \in (\mathbb{N} \cap [1, 2p-1])$  abwechselnd auf die Kristalloberfläche und auf die Kristallrückseite bezogen (siehe Abb. 2.2 (b) und (c)). Daraus ergibt sich rekursiv:

$$x_i \in [D_C - x_{i-1}, D_C], \text{ mit } x_0 = D_C \quad (2.24)$$

Für den Fall der Mehrfachreflektion im Kristall ( $p > 1$ ) wird angenommen, dass die Verkipfung der Kristallite senkrecht zur Dispersionsebene keinen Einfluss auf den Einfallswinkel auf die Kristallite in der Dispersionsebene hat. In dem Modell nach Zachariasen wird dies ebenfalls angenommen. Berechnungen haben ergeben, dass der entsprechende Effekt um Größenordnungen kleiner als der Mosaic Spread  $\gamma$  und damit vernachlässigbar ist. Daraus folgt der Einfallswinkel  $\alpha_i$  auf einen reflektierenden Kristallit  $x_i$ :

$$\alpha_i = \begin{cases} \alpha & , \text{ für } i \text{ ungerade} \\ \alpha_{\text{diff}} & , \text{ für } i \text{ gerade} \end{cases} \quad (2.25)$$

Für eine um Null symmetrische Kristallitwinkelverteilung  $W(\Delta, \gamma)$  gilt  $W(\alpha_B - \alpha, \gamma) = W(\alpha_B - \alpha_{\text{diff}}, \gamma)$ , damit ist die Reflektivität pro Schichtdicke  $\sigma$  bei jeder Reflektion gleich, sodass für die Reflektionsanzahl  $2p-1$  der Faktor  $\sigma$  in die Reflektivität des Kristalls pro Tiefenelement  $(I/I_0)_p''(\alpha, \{x_1, x_2, \dots, x_{2p-1}\})$  mit der Potenz  $2p-1$  eingeht. Damit hat diese Größe die Dimension  $[\text{Länge}]^{-(2p-1)}$ . Sie wird später in Gleichung 2.30 über  $2p-1$  Kristallitkoordinaten integriert, wodurch man die Reflektivität  $(I/I_0)_p(\alpha)$  erhält.

Zusätzlich kann die Abschwächung des Strahls im Kristall durch einen separaten Term beschrieben werden. Hierzu wird der Parameter  $x_{\text{eff},p}$  eingeführt, der die Gesamtpfadlänge durch den Kristall bei Mehrfachreflektion repräsentiert. Diese effektive Eindringtiefe  $x_{\text{eff},p}$  wird so gewählt, dass die Gesamtpfadlänge bei Mehrfachreflektion gleich der bei Einfachreflektion an einem virtuellen Kristallit mit der Tiefenkoordinate  $x_{\text{eff},p}$  ist, welche größer als die eigentliche Kristalldicke  $D_C$  sein

kann (siehe Abb. 2.2 (d)).

$$x_{\text{eff},p} = -(p-1) \cdot D_C + \sum_{i=1}^{2p-1} x_i \quad (2.26)$$

$$\Rightarrow x_{\text{eff},p} \in [0, p \cdot D_C] \quad (2.27)$$

Es ergibt sich:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_p''(\alpha, \{x_1, x_2, \dots, x_{2p-1}\}) = \sigma^{2p-1} \cdot e^{-\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot x_{\text{eff},p}} \quad (2.28)$$

$$= \sigma^{2p-1} \cdot e^{\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot (p-1) \cdot D_C} \prod_{i=1}^{2p-1} e^{-\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot x_i} \quad (2.29)$$

Die Reflektivität eines Kristalls für die Reflektionsanzahl  $2p - 1$  ist dann:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_p(\alpha) = \int_0^{D_C} dx_1 \int_{D_C - x_1}^{D_C} dx_2 \dots \int_{D_C - x_{2p-2}}^{D_C} dx_{2p-1} \left(\frac{I}{I_0}\right)_p''(\alpha, \{x_1, x_2, \dots, x_{2p-1}\}) \quad (2.30)$$

Dieses Integral ist analytisch lösbar und soll hier für  $p = 2$  und  $p = 3$  dargestellt werden:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_2(\alpha) = 2\sigma^3 \cdot \frac{\sinh(O(\alpha)) - O(\alpha)}{\mu_{\text{eff}}(\alpha)^3} \cdot e^{-O(\alpha)} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{I}{I_0}\right)_3(\alpha) &= \sigma^5 \cdot \frac{1}{\alpha^5} \cdot e^{-3O(\alpha)} \\ &\times \left[ -1 + 2e^{3O(\alpha)} - 2e^{O(\alpha)}(1 + 2O(\alpha)) + e^{2O(\alpha)}(1 - 2O(\alpha)(1 + O(\alpha))) \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$O(\alpha) = \mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot D_C \quad (2.33)$$

Eine numerische Berechnung als Vergleich mit dem Diffraktionsmodell nach Zachariasen hat gezeigt, dass mindestens für Kristalle mit  $D_C \leq 100 \mu\text{m}$  und  $\gamma \geq 0,1^\circ$  die entsprechende Reflektivität der Summe der Reflektivitäten über alle  $p$  des neuen Modells entspricht. Diese Berechnungen wurden numerisch bis  $p = 20$  durchgeführt. Für Kristalle außerhalb des genannten Parameterbereichs müsste man noch höhere

Reflektionsanzahlen in den numerischen Vergleich miteinbeziehen.

$$\frac{\mathcal{P}_H(0)}{\mathcal{P}_0(0)}(\alpha) = \sum_{p=1}^{\infty} \left( \frac{I}{I_0} \right)_p(\alpha) \quad (2.34)$$

Der relative Anteil für hohe Reflektionsanzahlen an der Gesamtrefektivität  $T_p(\alpha)$  nimmt mit kleinen Kristalldicken  $D_C$  und großen Mosaic Spreads  $\gamma$  ab.

$$T_p(\alpha) = \left( \frac{I}{I_0} \right)_p(\alpha) \Big/ \frac{\mathcal{P}_H(0)}{\mathcal{P}_0(0)}(\alpha) \quad (2.35)$$

### Bestimmung der tiefenabhängigen differentiellen Reflektivität

Für Simulationen (z. B. Ray-Tracing-Simulationen und Spektrometerantwortfunktion) ist die Berechnung der tiefenabhängigen differentiellen Reflektivität für die Modellierung von Eindringtiefeeffekten in Mosaik-Kristallen notwendig. Diese Größe beschreibt die Reflektivität pro Tiefenelement eines Mosaik-Kristalls und ist tiefenabhängig, da die Schwächung des auf den Kristall einfallenden Strahls durch Absorption und Diffraktion berücksichtigt wird. Dazu ist eine Funktion pro Index  $p$  gesucht, die die tiefenabhängige differentielle Reflektivität in Abhängigkeit der effektiven Tiefenkoordinate  $x_{\text{eff},p}$  beschreibt. Eine entsprechende Integration über ein Tiefenintervall ergibt dann die jeweilige Reflektivität in diesem Tiefenintervall.

Für  $p = 1$  ist dies direkt durch Gleichung 2.18 gegeben. Für  $p > 1$  wird folgendes Verfahren gewählt: Die  $(2p - 1)$ -fache Integration in Gleichung 2.30 soll so transformiert werden, dass eine einfache Integration über  $x_{\text{eff},p}$  verbleibt. Der daraus resultierende Integrand ist dann die tiefenabhängige differentielle Reflektivität als Funktion der effektiven Eindringtiefe  $x_{\text{eff},p}$ . Hierzu wird der Gewichtungsfaktor  $G_p^{D_C}(x_{\text{eff},p})$  eingeführt. Er wird numerisch berechnet und ist ein Maß für die Häufigkeit der Pfadkombinationen, die zu einem  $x_{\text{eff},p}$  führen, abhängig von den Kristallitkoordinaten  $x_i$  und besitzt die Dimension  $[\text{Länge}]^{2p-2}$ . In Gleichung 2.30 wird die Kombination der Pfade durch die rekursiv definierten Integrationsgrenzen für die Kristallitkoordinaten gewährleistet. Es ergibt sich die zu Gleichung 2.30

äquivalente Darstellung:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_p(\alpha, x_{\text{eff},p}, D_C) = \int_0^{p \cdot D_C} dx_{\text{eff},p} G_p^{D_C}(x_{\text{eff},p}) \cdot \left(\frac{I}{I_0}\right)_p''(\alpha, x_{\text{eff},p}) \quad (2.36)$$

$$= \int_0^{p \cdot D_C} dx_{\text{eff},p} G_p^{D_C}(x_{\text{eff},p}) \cdot \sigma^{2p-1} \cdot e^{-\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot x_{\text{eff},p}} \quad (2.37)$$

$$= \int_0^{p \cdot D_C} dx_{\text{eff},p} \left(\frac{I}{I_0}\right)_p'(\alpha, x_{\text{eff},p}, D_C) \quad (2.38)$$

Die obere Integrationsgrenze  $p \cdot D_C$  ergibt sich aus dem Maximum von  $x_{\text{eff},p}$  aus Gl. 2.27 mit  $x_i = D_C$ . Hierbei ist nun  $(I/I_0)'_p$  die gesuchte Reflektivität pro Tiefe eines Mosaik-Kristalls für die Reflektionsanzahl  $2p - 1$ .

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_p'(\alpha, x_{\text{eff},p}, D_C) = G_p^{D_C}(x_{\text{eff},p}) \cdot \sigma^{2p-1} \cdot e^{-\mu_{\text{eff}}(\alpha) \cdot x_{\text{eff},p}} \quad (2.39)$$

Zu beachten ist, dass der Gewichtungsfaktor  $G_p^{D_C}(x_{\text{eff},p})$  numerisch nur für verschiedene Kristalldicken  $D_C$  bestimmt werden muss. Er ist insbesondere unabhängig vom Mosaic Spread des Kristalls, der Photonenenergie und der Reflektionsordnung, wodurch entsprechende Berechnungen effizient durchzuführen sind.

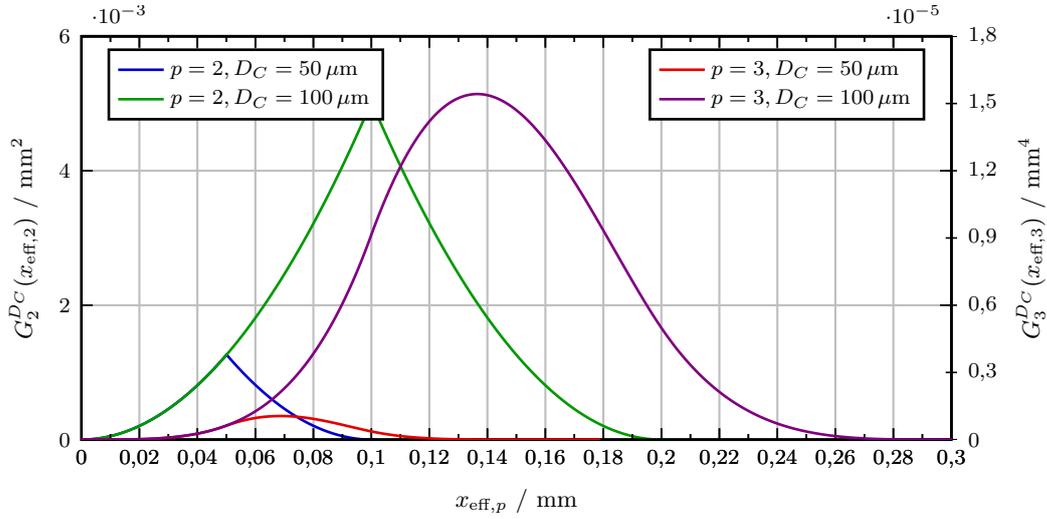
Beispielhaft soll nun die tiefenabhängige differenzielle Reflektivität für Kristalle mit  $D_C = 50 \mu\text{m}, 100 \mu\text{m}$ ,  $\gamma = 0,1^\circ$  für  $p \in \{1,2,3\}$ ,  $E = 8 \text{ keV}$  und  $\alpha = \alpha_B$  bestimmt werden. Die entsprechenden Gewichtungsfaktoren sind in Abb. 2.3 (a) und die tiefenabhängige differenzielle Reflektivität, aufgeteilt auf die verschiedenen Reflektionsanzahlen, in Abb. 2.3 (b), (c) illustriert. Diesen Abbildungen ist zu entnehmen, dass bei Einfachreflektion  $(I/I_0)'_1$  mit der Eindringtiefe exponentiell abfällt (entsprechend Gl. 2.18). Bei den dargestellten Profilen für Mehrfachdiffraktion ist festzustellen, dass die Maxima von  $(I/I_0)'_2$  und  $(I/I_0)'_3$  in der Tiefe des Kristalls liegen und damit eine signifikante Erhöhung des Summenprofils für effektive Eindringtiefen ab ca.  $25 \mu\text{m}$  induziert wird. Dieses Verhalten resultiert aus der Form der Gewichtungsfunktionen  $G_{2/3}^{D_C}(x_{\text{eff},2/3})$ . Diese näherungsweise symmetrischen Profile besitzen Maxima bei  $x_{\text{eff},2,\text{max}} = D_C$  und  $x_{\text{eff},3,\text{max}} \approx 1,37 \cdot D_C$ .

Die Reflektivität  $(I/I_0)_p$  sowie der Anteil an der Gesamtreflektivität  $T_p$  des Kristalls ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Dabei ist zu sehen, dass für  $D_C = 50 \mu\text{m}$  die ersten drei Reflektionsanzahlen 99,9% der Gesamtreflektivität ausmachen. Mit diesem

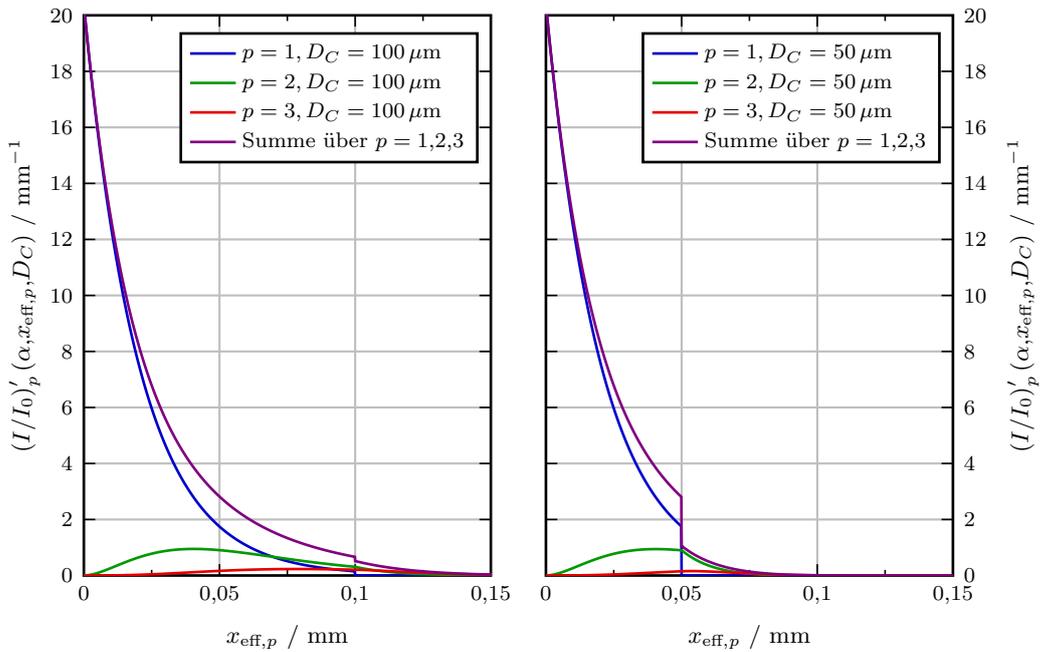
Modell ist es somit möglich, für die jeweilige Parameterkonfiguration des Kristalls abzuschätzen bis zu welchem  $p$  noch ein signifikanter Beitrag zur Gesamtrefektivität vorliegt. Dies kann dann für Ray-Tracing-Simulationen sowie für die in Kapitel 7 vorgestellte Spektrometerantwortfunktion genutzt werden.

$D_C$	50 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
$(I/I_0)_1$	37,9%	41,2%
$(I/I_0)_2$	4,1%	6,6%
$(I/I_0)_3$	0,7%	1,9%
$T_1$	88,8%	81,3%
$T_2$	9,5%	13,1%
$T_3$	1,6%	3,8%
$\sum_{p=1}^3 T_p$	99,9%	98,2%

**Tabelle 2.1:** Aufgeführt sind die Peakreflektivitäten  $(I/I_0)_p(\alpha_B)$ , sowie die Anteile  $T_p$  an der Gesamtrefektivität der verschiedenen Reflektionsanzahlen für die berechneten Konfigurationen. Die Summe der erwähnten Anteile ist ebenfalls aufgeführt.



(a) Gewichtungsfunktion  $G_p^{DC}$  für verschiedene Dicken und Reflektionsanzahlen



(b) tiefenabhängige differenzielle Reflektivität mit  $D_C = 100 \mu\text{m}$

(c) tiefenabhängige differenzielle Reflektivität mit  $D_C = 50 \mu\text{m}$

**Abbildung 2.3:** Dargestellt in (a) ist die Gewichtungsfunktion  $G_p^{DC}$  für  $D_C = 50 \mu\text{m}, 100 \mu\text{m}$  und  $p = 2, 3$ . In (b) und (c) ist die tiefenabhängige differenzielle Reflektivität  $(I/I_0)'_p$  aufgeteilt auf die Reflektionsanzahlen 1, 2, 3 ( $p = 1, 2, 3$ ) für  $D_C = 100 \mu\text{m}$  und  $D_C = 50 \mu\text{m}$  aufgezeigt. Die Summe der drei Profile ist ebenfalls dargestellt.



# 3 Experimentelles Konzept

## 3.1 Die Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie

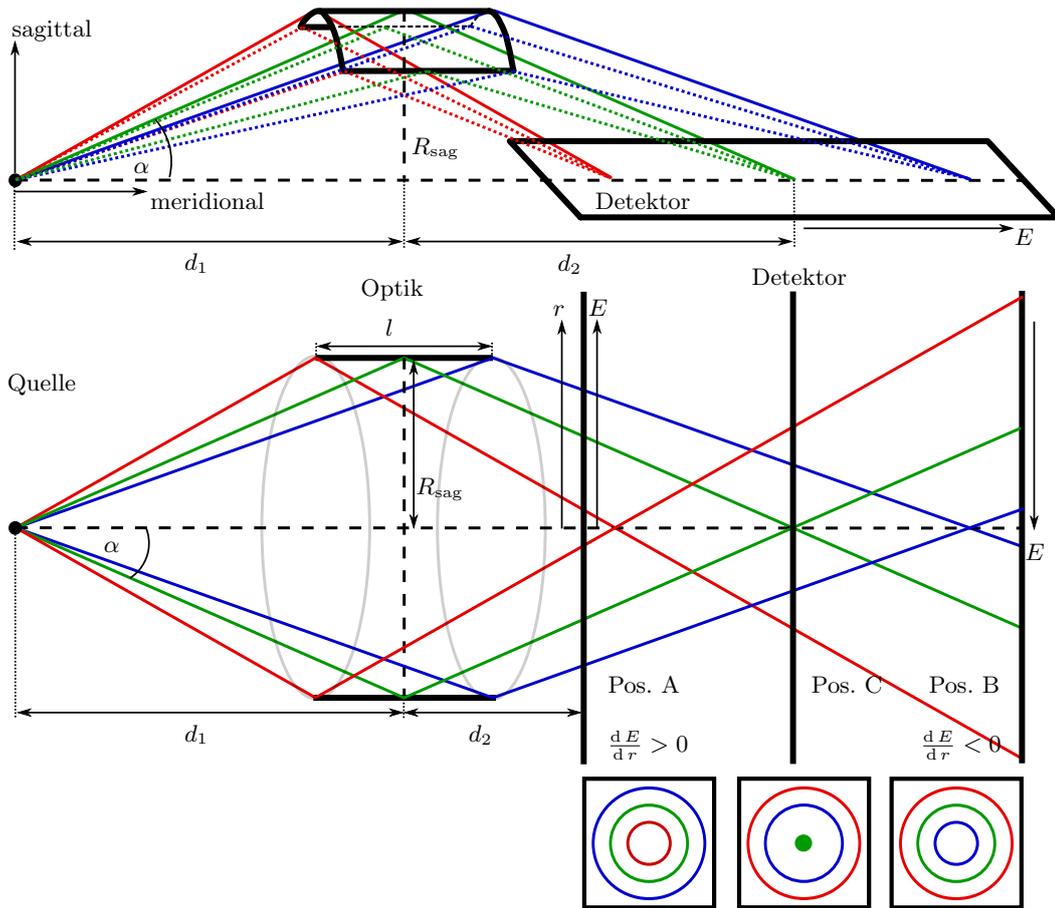
Die konventionelle Von-Hamos-Geometrie [12] wird für wellenlängendispersive Spektroskopie eingesetzt [13]. Hierbei werden die Quelle, sowie ein eindimensional-ortsauflösender Detektor auf der Achse eines zylindrisch sagittal gekrümmten wellenlängendispersiven Elements positioniert, sodass die Dispersion entlang der Zylinderachse verläuft (siehe Abb. 3.1). Die Abstände zwischen den Komponenten  $d_1$  und  $d_2$  werden entsprechend der sagittalen Fokussierungsbedingung aus Gleichung 3.1 in Abhängigkeit des Bragg-Winkels  $\alpha$  und des sagittalen Krümmungsradius  $R_{\text{sag}}$  angeordnet.

$$d_1 = d_2 = \frac{R_{\text{sag}}}{\tan \alpha} \quad (3.1)$$

Die Von-Hamos-Geometrie hat gegenüber Geometrien mit flachen dispersiven Elementen den Vorteil, dass, bei divergenter Quelle, die reflektierte Strahlung auf den Detektor fokussiert und somit der Detektionsraumwinkel, bei endlicher Detektorgröße, vergrößert wird. Eine weitere Eigenschaft der gezeigten Anordnung ist die Breitbandreflektion. Die von der Quelle divergent emittierte Strahlung trifft unter verschiedenen Einfallswinkeln, in Abhängigkeit der Zylinderhöhe  $l$ , auf das dispersive Element, sodass entsprechend der Bragg-Bedingung Photonen verschiedener Energien gleichzeitig, d. h. bei fester Komponentenanordnung, dispersiv auf die Detektorebene reflektiert werden.

Um den Effekt der Vergrößerung des Detektionsraumwinkels zu maximieren, wird für das vorgestellte Spektrometer eine neuartige Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie genutzt. Der Unterschied zur konventionellen Geometrie liegt darin, dass als Optik ein kompletter Zylinder anstelle eines Zylindersegments verwendet wird und dass ein zweidimensional-ortsauflösender Detektor senkrecht zur Zylinderachse positioniert wird (siehe Abb. 3.1). In diesem Detektionsschema werden Photonen gleicher Energie auf einem Kreis auf den Detektor abgebildet, sodass eine radiale Dispersion vorliegt.

Wie in der konventionellen Von-Hamos-Geometrie bestimmt auch hier der Abstand zwischen der Quelle und der Optik  $d_1$  den Haupteinfallswinkel  $\alpha$  und somit



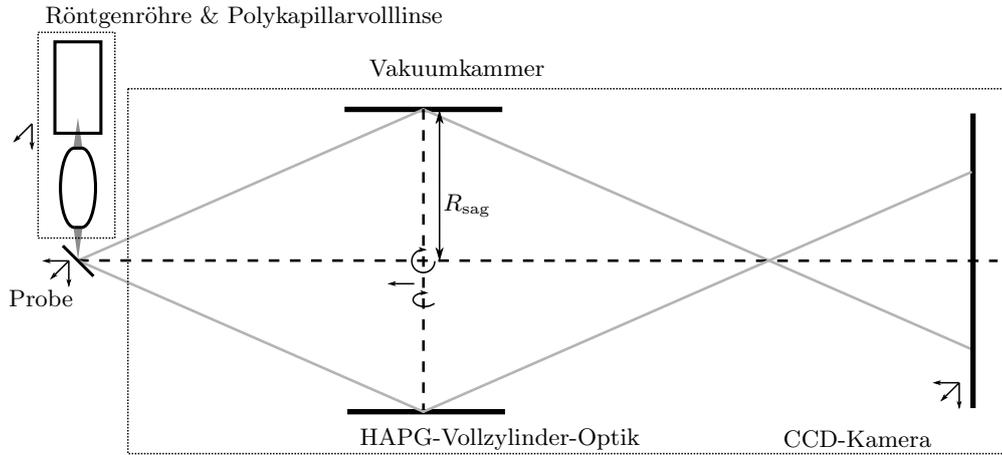
**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellungen der konventionellen (oben) und der neuartigen Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie (unten).

den reflektierten Energiebereich. Der Abstand zwischen der Optik und dem Detektor  $d_2$  bestimmt die Korrelation zwischen dem Radius der kreisförmigen Bragg-Reflexe in der Bildebene und der Energie. Positioniert man den Detektor vor die nominelle Fokusposition der kleinsten reflektierten Energie (vgl. Abb. 3.1 Pos. A), nimmt die Photonenenergie mit wachsendem Radius zu ( $dE/dr > 0$ ). Steht der Detektor hinter der nominellen Fokusposition der größten reflektierten Energie, nimmt die Energie mit wachsendem Radius ab ( $dE/dr < 0$ , vgl. Abb. 3.1 Pos. B). Zwischen den beiden Fokuspositionen der kleinsten und größten reflektierten Energie existiert keine eindeutige Korrelation zwischen dem Radius der kreisförmigen Bragg-Reflexe und der Energie.

Prinzipiell können Detektorpositionen in letzterem Bereich genutzt werden, um die vom Detektor abgedeckte Energiebandbreite zu erhöhen, da diese sonst aufgrund der kreisförmigen Abbildung durch die halbe Kantenlänge des Detektors limitiert ist. Man müsste dann entsprechend zwei Energieachsen mit entgegengesetzter Dispersionsrichtung definieren, die im Mittelpunkt der konzentrischen Kreise auf dem Kamerabild stetig ineinander übergehen. Eine Zuordnung der Emissionslinien zur jeweiligen Energieachse kann bei geeigneter Variation der Detektorposition erfolgen.

## 3.2 Experimenteller Aufbau

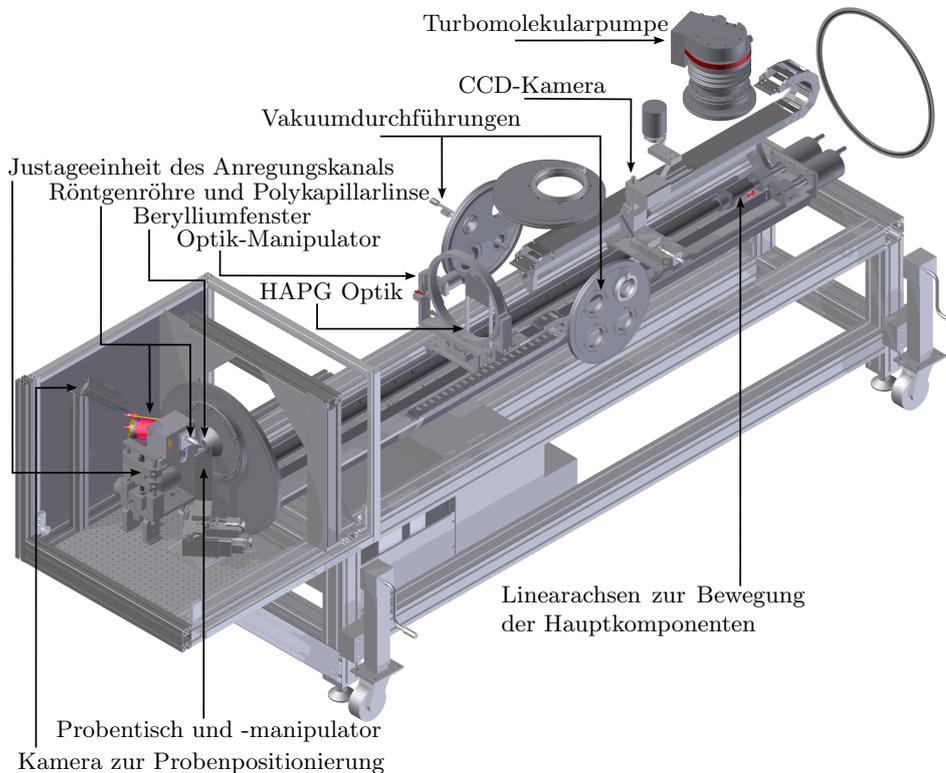
Das Spektrometer besteht aus drei Hauptkomponenten: Die Röntgenquelle, die HAPG-Optik und der zweidimensional-ortsauffösende Detektor. Als Quelle wird eine wassergekühlte Mikrofokus-Röntgenröhre mit Wolfram-Anode, einer Quellfleckgröße von  $50\ \mu\text{m}$  und einer Leistung von  $100\ \text{W}$  verwendet. Die von der Röntgenröhre emittierte divergente Strahlung wird mittels einer Polykapillarlinse mit einer Spotgröße von  $30\ \mu\text{m}$  zwischen  $7,5\ \text{keV}$  und  $10\ \text{keV}$  bei einem Gain von etwa  $5000$  auf die Probe konzentriert. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung der Probe passiert einen Luftweg von etwa  $1\ \text{cm}$  bis zu einer Vakuumkammer, in der die HAPG-Optik und der ortsauffösende Detektor eingebaut sind. Die HAPG-Optik besteht aus einem zylindrischen Aluminiumsubstrat mit einem nominellen Innenradius  $R_{\text{sag}} = 150\ \text{mm}$ , einer Dicke von  $15\ \text{mm}$ , einer Zylinderhöhe von  $40\ \text{mm}$  und ist mit einer HAPG-Folie mit einer nominellen Dicke von  $40\ \mu\text{m}$  und einer Breite von  $30\ \text{mm}$  adhäsiv beschichtet. Als ortsauffösender Detektor wird eine direkt detektierende Deep-Depletion-CCD-Kamera des Typs *Princeton Instruments PI-MTE* mit einer Fläche von  $1300 \times 1340$  Pixeln und einer Pixelgröße von  $20\ \mu\text{m}$  genutzt. Die Kamera kann mit wassergekühlten Peltier-Elementen auf eine Temperatur von  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt werden, was das Dunkelrauschen des Detektors reduziert. Die HAPG-Optik und die CCD-Kamera sind in die Vakuumkammer eingebaut, um die Abschwächung der Röntgenstrahlung auf den Pfaden an Luft zu reduzieren und um die gekühlte



**Abbildung 3.2:** Dargestellt ist der experimentelle Aufbau des Spektrometers, bei dem die HAPG-Optik und der Detektor in der Vakuummutter verbaut sind. Der Winkel zwischen der Probe und dem Anregungsstrahl bzw. der Probe und der Zylinderachse der HAPG-Optik beträgt  $45^\circ$ . Die kleinen Pfeile kennzeichnen die möglichen Bewegungsrichtungen der einzelnen Komponenten.

CCD-Kamera vor Kontamination bzw. Vereisung zu schützen. Als Vakuumfenster ist eine Berylliumscheibe mit einem freien Innendurchmesser von 35 mm und einer Dicke von  $250 \mu\text{m}$  verbaut.

In Abb. 3.2 ist der Aufbau des Spektrometers dargestellt. Die beiden Hauptmanipulatoren sind zwei Linearachsen, die die HAPG-Optik und die CCD-Kamera unabhängig voneinander, kollinear zur nominellen Zylinderachse bewegen und damit den zu messenden Energiebereich selektieren. Des Weiteren sind neun Manipulatoren installiert, welche Fertigungstoleranzen kompensieren und somit für die Justage des Spektrometers notwendig sind. Der gesamte Anregungskanal (Röntgenröhre und Polykapillarlinsen) kann in zwei Richtungen senkrecht zur Zylinderachse translatiert werden, um den Fokuspunkt der Polykapillarlinsen auf die Zylinderachse justieren zu können. Der Probenstisch kann in alle drei Raumrichtungen linear bewegt werden, um den zu messenden Probenpunkt in den Fokus der Polykapillarlinsen zu positionieren. Mit diesem Spektrometer ist also Mikroanalyse möglich. Die HAPG-Optik kann um beide Achsen senkrecht zur nominellen Zylinderachse rotiert werden, um die tatsächliche Zylinderachse kollinear zu dieser auszurichten. Dies wird anhand der Homogenität der Intensitätsverteilung der Bragg-Reflexe in der Bildebene überprüft. Schließlich existieren noch zwei Lineartische, die die CCD-Kamera senkrecht zur Zylinderachse bewegen können, um Fertigungstoleranzen der Hauptachsen so zu kompensieren, dass die konzentrischen Kreise zentral auf die CCD-Kamera ab-



**Abbildung 3.3:** Konstruktionszeichnung des Spektrometers

gebildet werden.

In der Konstruktionszeichnung (Abb. 3.3) ist die Realisierung des Aufbaus dargestellt. Der minimal einstellbare Abstand zwischen Probenfleck und der Optik entlang der Zylinderachse beträgt ca. 135 mm und der maximale Abstand zwischen Probenfleck und CCD-Kamera etwa 1200 mm, daraus ergibt sich mit  $R_{\text{sag}} = 150$  mm ein einstellbarer Energiebereich von ca. 2,5 keV bis 15 keV in (002)-Reflektion von HAPG. In (004)-Reflektion erreicht man 5 keV bis 30 keV.

### 3.3 HAPG – „highly annealed pyrolytic graphite“

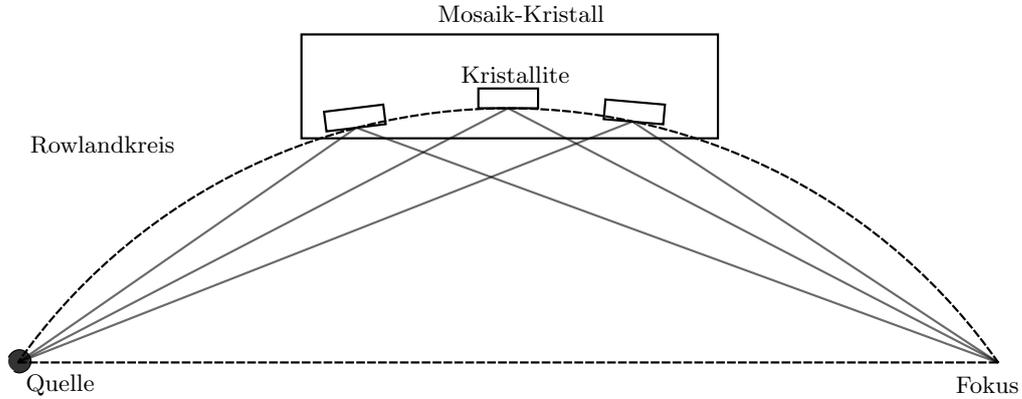
Als wellenlängendispersives Element für dieses Spektrometer wird eine HAPG-Folie verwendet. Ein Grund für die Wahl dieses Materials ist, dass die Folien auf Krümmungsradien von einigen zehn Millimetern gekrümmt werden können, ohne

dass die Energieauflösung signifikant degradiert wird [19]. Dies ist eine notwendige Bedingung für den Einsatz der Von-Hamos-Geometrie. Zum anderen besitzen diese Kristalle aufgrund ihrer Mosaik-Struktur die höchste integrale Reflektivität aller bekannten Kristalle, was für den Aufbau eines hocheffizienten Laborspektrometers ebenfalls zuträglich ist. Im Vergleich zu perfekten Kristallen (z. B. Si(111), siehe Abb. 3.5) ist die integrale Reflektivität von HAPG-Kristallen, je nach geometrischer Konstellation, um mehr als eine Größenordnung höher.

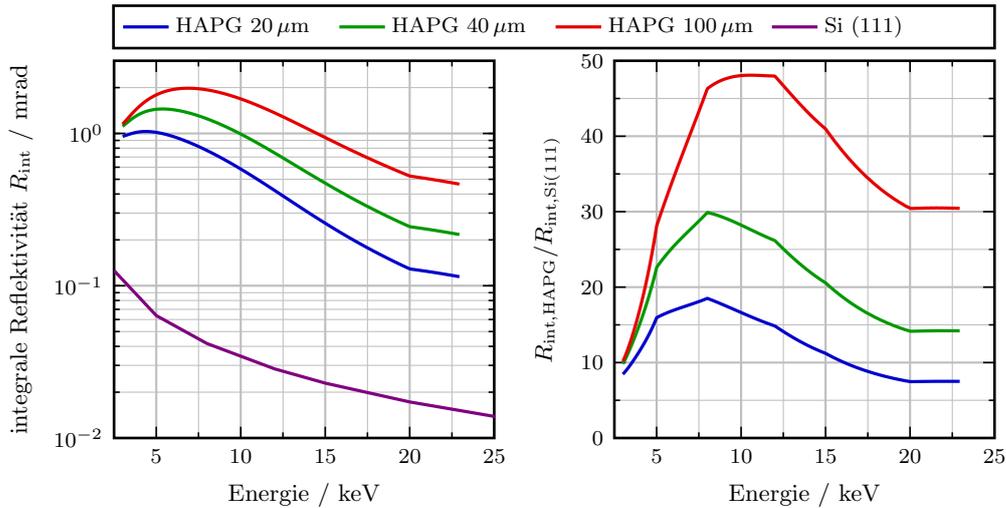
HAPG-Kristalle sind Mosaik-Kristalle. Sie bestehen aus vielen idealen Kristallen (die Kristallite) mit einer Größe von wenigen Mikrometern innerhalb von Mosaik-Blöcken, die bis zu einigen  $100\ \mu\text{m}$  groß sind [19]. Diese Kristallite sind gegenüber der Kristalloberfläche verkippt. Die entsprechenden Verkippungswinkel sind lorentzverteilt mit typischen Halbwertsbreiten von  $0,05^\circ$  bis  $0,4^\circ$ . Diese Halbwertsbreite wird Mosaic Spread genannt.

Diese Mosaik-Struktur ist der Grund für die hohe integrale Reflektivität der Kristalle, da Kristallite, die nicht parallel zur Kristalloberfläche orientiert sind und auf dem Rowlandkreis liegen, zur integralen Reflektivität beitragen, ohne das spektrale Auflösungsvermögen zu degradieren (Mosaik-Fokussierung [19], siehe Abb. 3.4). Bei Spektrometern mit perfekten Kristallen kann dieser Effekt nur durch geeignete Krümmungen und Schlitze erreicht werden (vgl. Johansson-Geometrie [15]). Dabei kann die Bragg-Bedingung jedoch immer nur für eine Energie erfüllt werden, was zu einer sequentiellen Messprozedur führt. In der hier gezeigten Anordnung mit HAPG-Kristallen liegt Breitbandreflektion vor (vgl. Kapitel 4.2.3).

Der Nachteil von HAPG-Kristallen gegenüber perfekten Kristallen liegt im reduzierten Auflösungsvermögen. Zum einen ist die intrinsische Breite von HAPG größer als die entsprechende Darwin-Breite bei perfekten Kristallen, zum anderen beeinflussen Fokussierungsfehler das Auflösungsvermögen. Diese treten dann auf, wenn Kristallite an der Bragg-Reflektion beteiligt sind, die nicht auf dem Rowlandkreis liegen. Dieser Effekt wird durch die Mosaik-Struktur und die damit verbundene, im Verhältnis zu perfekten Kristallen höhere, Eindringtiefe induziert. Detaillierte mathematische Beschreibungen dazu sind in Kapitel 4.2.1 und 7.1 aufgeführt und zeigen eine Modellierung für die Spektrometerantwortfunktion, wodurch bei der Spektrenentfaltung die Fokussierungsfehler teilweise kompensiert werden können. Es wurden bereits Energieauflösungen von  $E/\Delta E = 1800$  ( $100\ \mu\text{m}$  dicker HAPG, (002)-Reflektion [20]) und  $E/\Delta E > 4000$  ( $15\ \mu\text{m}$  dicker HAPG, (004)-Reflektion [19]) erreicht. Mit perfekten Kristallen sind spektrale Auflösungen von  $E/\Delta E > 5000$  möglich.



**Abbildung 3.4:** Dargestellt ist das Konzept der Mosaik-Fokussierung. Kristallite, die auf dem Rowlandkreis liegen und die Bragg-Bedingung erfüllen, tragen zur integralen Reflektivität bei, ohne die spektrale Auflösung zu reduzieren.



**Abbildung 3.5:** Dargestellt ist die berechnete integrale Reflektivität von verschiedenen dicken HAPG-Kristallen und eines Si(111)-Kristalls für eine typischen Spektrometergeometrie. Rechts ist das Verhältnis der integralen Reflektivitäten aufgetragen. Die Berechnungsparameter sind (002)-Reflektion,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $l = 30 \text{ mm}$  und  $d_{\text{PK}} = 600 \text{ mm}$ .

### 3.4 Zusammenfassung

Für die Konzeption eines gleichzeitig hocheffizienten und hochauflösenden Spektrometers wurde eine Kombination aus der neuartigen Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie und „highly annealed pyrolytic graphite“ als dispersivem Element gewählt. Die verwendete Detektionsgeometrie maximiert den Öffnungswinkel senkrecht zur Diffraktionsebene (sagittal) und die HAPG-Folie liefert die größte integrale Reflektivität aller bekannten Kristalle in der Diffraktionsebene (meridional). Der Anregungskanal des Spektrometers besteht aus einer 100-W-Mikrofokus-Röntgenröhre und einer Polykapillarovollinse. In der Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie wird der zu messende Energiebereich durch den Abstand  $d_1$  zwischen der Probe und der Von-Hamos-Optik selektiert. Die Korrelation zwischen der Energie und dem Radius der kreisförmigen Bragg-Reflexe in der Bildebene wird durch den Abstand  $d_2$  zwischen der Von-Hamos-Optik und der CCD-Kamera festgelegt.

## 4 Spektrometer-Design

Zur Festlegung der Konstruktionsparameter (Quellgröße  $S_{\text{size}}$ , Kristalldicke  $D_C$ , Mosaic Spread  $\gamma$ , Kristalllänge in Dispersionsebene  $l$ , sagittaler Krümmungsradius der Optik  $R_{\text{Sag}}$ ) beim Bau eines Spektrometers ist es notwendig, Anforderungen an die charakteristischen Größen des Instruments zu stellen. Diese sind die Energieauflösung, die Effizienz, die Energiebandbreite (bei fester Komponentenanzordnung) und der zugängliche Energiebereich (bei Änderung der Komponentenanzordnung). Die Anforderungen können im Allgemeinen anhand der angestrebten Applikationen spezifiziert werden. Um nun die entsprechenden Konstruktionsparameter zu bestimmen, bedarf es einer Modellierung, mit der die Konstruktionsparameter aus den charakteristischen Größen abzuleiten sind.

Für die Modellierung der Energieauflösung wird der Ansatz aus [14] verwendet. Die Effizienz (bzw. der effektive Raumwinkel) und die Energiebandbreite können mit der Diffraktionstheorie für Mosaik-Kristalle bestimmt werden [33], während der zugängliche Energiebereich über die grundlegenden geometrischen Relationen der Von-Hamos-Geometrie berechnet wird [12].

### 4.1 Anforderungen an das Spektrometer

Das Spektrometer wurde hauptsächlich für die chemische Speziation und die Analyse der elektronischen Struktur von 3d-Übergangsmetallen anhand der jeweiligen  $K\beta$ -Multipletts entwickelt. Vorexperimente sowie veröffentlichte Daten mit einem vergleichbaren Spektrometer [20] ergaben, dass eine Energieauflösung von  $E/\Delta E \approx 2000$  notwendig ist, um beispielsweise die  $K\beta'$ -Linie als Schulter der  $K\beta_{1,3}$ -Linie und die  $K\beta_{2,5}$ - bzw.  $K\beta''$ -Emissionslinie einzeln auflösen zu können.

Zur gleichzeitigen Messung des  $K\beta$ -Multipletts bei einer festen Komponentenanzordnung ist eine Bandbreite von mindestens 2% notwendig. Damit die integrale Reflektivität auf dem gewünschten Energieintervall näherungsweise konstant ist, wäre eine Bandbreite 5% besser geeignet. Dies ist in Abbildung 4.2 mit  $\Delta R_{\text{int}}/R_{\text{int,max}} \approx 3\%$  innerhalb eines Energieintervalls von etwa 2% dargestellt.

Da es sich bei diesem Spektrometer um eine Prototypenentwicklung handelt, soll der zugängliche Energiebereich möglichst groß sein, damit eine große Vielfalt

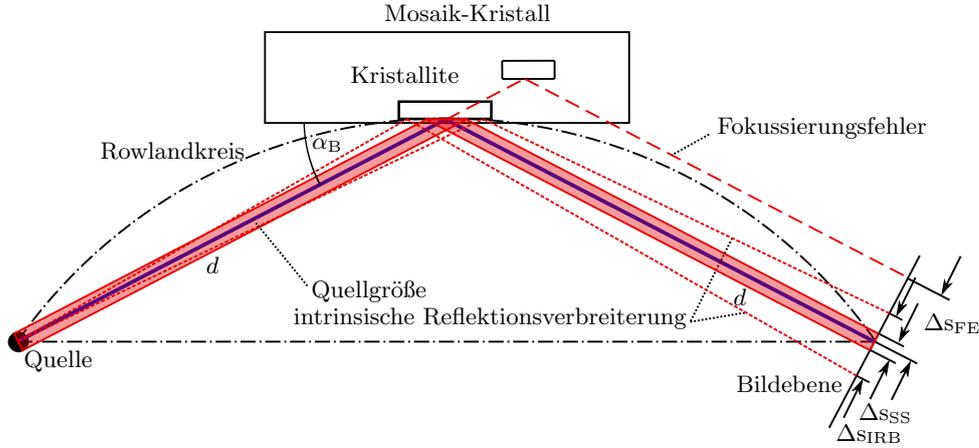
an potentiellen Anwendungen bearbeitet werden kann. Der Energiebereich soll mindestens die  $K\beta$ -Multipletts (und zur Justage die  $K\alpha$ -Emissionslinien) der 3d-Übergangsmetalle, d. h. den Bereich von etwa 4 keV bis 10 keV, abdecken. Zu niedrigen Energien wurde der Bereich für Calcium (etwa 3,5 keV) erweitert. Darunter ergeben sich aufgrund der großen Bragg-Winkel konstruktive Schwierigkeiten. Zu höheren Energien sollen noch die L-Emissionslinien schwererer Elemente zugänglich sein, allerdings beträgt die Quanteneffizienz der Deep-Depletion-CCD-Kamera lediglich etwa 12% bei 15 keV, weswegen diese die höchste zugängliche Energie in erster Reflektionsordnung sein soll. Damit sind die L-Emissionslinien bis Blei noch messbar.

Die Effizienz bzw. der effektive Raumwinkel des Spektrometers wird mit der Energieauflösung untergeordneter Priorität optimiert. Die Vollzylinder-Geometrie selbst trägt einer Maximierung des effektiven Raumwinkels bereits Rechnung. Ist eine Parameterkonfiguration für eine hinreichende Energieauflösung gefunden, kann berechnet werden, ob eine Erhöhung der Kristalllänge  $l$ , der Kristalldicke  $D_C$  und des Mosaic Spreads  $\gamma$  eine Vergrößerung des effektiven Raumwinkels erbringt, ohne die Energieauflösung signifikant zu degradieren.

## 4.2 Modellierung der charakteristischen Größen

### 4.2.1 Energieauflösung

Zur Abschätzung des erreichbaren spektralen Auflösungsvermögens wurden die Relationen aus [14] verwendet. Hierbei werden alle Mechanismen, die die Energieauflösung beeinflussen, einzeln in Abhängigkeit der Konstruktionsparameter beschrieben und daraus die spektrale Auflösung bestimmt. Letztere wird beeinflusst durch die Quellgröße, Fokussierungsfehler und die intrinsische Reflektionsverbreiterung (siehe Abb. 4.1). In der gezeigten Anordnung sind nur die Fokussierungsfehler, aufgeteilt in eine Komponente in der Dispersionsebene  $\Delta_{SFFE}$  („flat focusing error“, vgl. Gl. 4.2) und eine in die Tiefe der Kristalle in Richtung des einfallenden Photons  $\Delta_{SPE}$  („penetration error“, vgl. Gl. 4.3), charakteristisch für Mosaik-Kristalle. Allgemein treten Fokussierungsfehler genau dann auf, wenn Kristallite an der Bragg-Reflektion beteiligt sind, die nicht auf dem Rowlandkreis liegen. Einflüsse auf das Auflösungsvermögen bedingt durch die finite Quellgröße  $\Delta_{SSS}$  (vgl. Gl. 4.1) sowie die intrinsische Reflektionsverbreiterung  $\Delta E_{IRB}$  (vgl. Darwin-Breite bei perfekten Kristallen, Gl. 4.4) sind bei Spektrometern mit perfekten Kristallen ebenfalls präsent. Die genannten Effekte werden in Kapitel 7.1 detailliert erläutert.



**Abbildung 4.1:** Schematische Skizze zur Erläuterung der Abbildungsfehler des Mosaik-Kristall-Spektrometers

$$\Delta s_{SS} = S_{size} \quad (4.1)$$

$$\Delta s_{FFE} = 2d\Delta\alpha_{eff}^2 / \tan \alpha_B \quad (4.2)$$

$$\Delta s_{PE} = 2D_C \cos \alpha_B \quad (4.3)$$

$$\Delta E_{IRB} = E \cdot \Delta\alpha_{intr} \cot \alpha_B \quad (4.4)$$

$$\Delta s(\alpha) = 2d \tan(\alpha_B - \alpha) \quad (4.5)$$

Zu Gleichung 4.2 ist anzumerken, dass die rechte Seite um einen konstanten Faktor von vier von der Relation aus [14] abweicht. Dieser Rechenfehler wird in Kapitel 7.1 aufgezeigt. Die Größe  $\Delta\alpha_{eff}$  ist hierbei das Minimum der Hälfte des Mosaic Spreads und der Differenz zwischen maximalem bzw. minimalem Auftreffwinkel auf den Kristall und dem nominellen Bragg-Winkel. Damit wird berücksichtigt, dass der Flächenanteil an der Kristalloberfläche, innerhalb dessen Kristallite zur Reflektion beitragen, entweder durch den Mosaic Spread oder die Länge des Kristalls  $l$  limitiert ist. Die örtlichen Verschiebungen in der Bildebene  $\Delta s$  können mittels Gleichung 4.5 aus [20] und der Bragg-Bedingung in eine entsprechende Energieverbreiterung  $\Delta E$  umgerechnet werden. Die quadratische Summe aller Verbreiterungsmechanismen liefert dann nach [14] die spektrale Gesamtverbreiterung des Spektrometers.

Während die intrinsische Reflektionsverbreiterung die physikalische Limitierung für die erreichbare Energieauflösung bestimmt, können die anderen Effekte durch Änderung der Konstruktionsparameter beeinflusst werden. Der Eindringtieffenfehler

sowie der Quellgrößenfehler können zudem direkt durch die Komponentenabstände  $d$  (und damit durch den sagittalen Krümmungsradius der Optik  $R_{\text{sag}}$ ) manipuliert werden [20]. Aus den Gleichungen 4.1 und 4.3 geht hervor, dass die räumliche Verschiebung in der Bildebene unabhängig von  $d$  ist. Unter Berücksichtigung von Gleichung 4.5 ist direkt mit  $d(\Delta s)/d\alpha \sim d$  zu sehen, dass für zunehmende Abstände  $d$  die örtliche Verschmierung  $d(\Delta s)$  einem kleineren Energieintervall entspricht und somit der Einfluss auf die Energieauflösung abnimmt.

Die Modellierung mittels der gezeigten Relationen ist in dieser Form begrenzt auf eine symmetrische Komponentenordnung und flache Kristalle. Der Detektor ist hierbei senkrecht zum vom Kristall reflektierten Strahl angeordnet. Für die Vollzylinder-Geometrie wurden daher zusätzlich Ray-Tracing-Simulationen durchgeführt, um die mit diesem Ansatz gefundene Parameterkonfiguration zu überprüfen. Weiterhin ist die quadratische Addition aller Verbreiterungen mathematisch nur dann korrekt, wenn die jeweiligen Verbreiterungsprofile in der Bildebene gaußförmig sind. Außerdem ist die effektive Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Kristalle bzw. die tiefenabhängige Reflektionswahrscheinlichkeit nicht berücksichtigt. Dies wurde später von mir weiterentwickelt und ist in Kapitel 7.1 beschrieben. Für eine Optimierung des Spektrometers ist der in diesem Abschnitt vorgestellte Formelapparat allerdings ausreichend und nützlich.

### 4.2.2 Effizienz - effektiver Raumwinkel

Der effektive Raumwinkel  $\Omega_{\text{eff}}$  ist ein Maß für die Effizienz des Spektrometers und damit die Größe, die eine Abschätzung des mit dem Spektrometer detektierten Photonennflusses in Abhängigkeit der Emissionscharakteristik (Photonenfluss und Emissionsraumwinkel) der Quelle erlaubt. Er ist definiert als Produkt aus der Reflektivität des dispersiven Elements und des von ihm aufgespannten Raumwinkels und wird berechnet als das Produkt aus integraler Reflektivität  $R_{\text{int}}$  des Kristalls entlang der Dispersionsebene (meridional) mit dem Öffnungswinkel senkrecht dazu (sagittal). Die integrale Reflektivität  $R_{\text{int}}$  lässt sich mittels der Diffraktionstheorie für Mosaik-Kristalle (siehe Kapitel 2.2.1) und der sagittale Öffnungswinkel  $\Omega_{\text{sag}}$  aus geometrischen Überlegungen bestimmen. Dieser ist der Quotient aus der sagittalen Länge der Optik (Kreisumfang  $l_{\text{sag}} = 2\pi R_{\text{sag}}$ ) und dem Abstand der Kristallober-

fläche zur Quelle  $d = d_{\text{PK}} = R_{\text{sag}} / \sin \alpha_B$ .

$$\Omega_{\text{eff}} = R_{\text{int}} \Omega_{\text{sag}} \quad (4.6)$$

$$\Omega_{\text{sag}} = \frac{l_{\text{sag}}}{d_{\text{PK}}} = 2\pi \sin \alpha_B \quad (4.7)$$

$$R_{\text{int}}(E) = \int_{\alpha_l}^{\alpha_h} \frac{P_H(0)}{P_0(0)}(\alpha, E) d\alpha \quad (4.8)$$

Der Winkel  $\alpha_l$  bzw.  $\alpha_h$  ist der kleinste bzw. größte Einfallswinkel der Photonen auf den Kristall und hängt von  $d$  sowie der Länge des Kristalls in der Diffraktions-ebene  $l$  ab.

### 4.2.3 Energiebandbreite

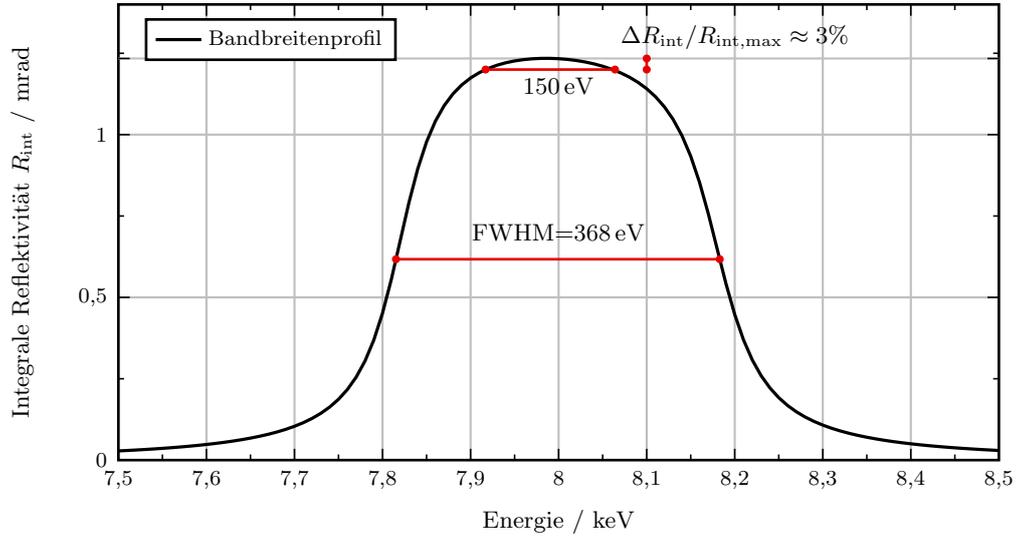
Die Energiebandbreite des Spektrometers bei fester Komponentenanzahl sollte im Idealfall so gewählt werden, dass alle Linien innerhalb eines zu messenden Emissionslinienmultipletts gleichzeitig messbar sind. Sie wird zum einen durch die Größe des Detektors und zum anderen durch die vom Kristall reflektierte Bandbreite abhängig von der Kristalllänge in der Dispersionsebene  $l$ , dem Abstand zwischen Probe und HAPG-Optik, sowie dem Mosaic Spread  $\gamma$  bestimmt. In der Vollzylinder-Geometrie wird, aufgrund der kreisförmigen Bragg-Reflexe, die von der CCD-Kamera aufgespannte Energiebandbreite durch die Hälfte der Detektorgröße bestimmt. Die dadurch begrenzte Bandbreite kann mit der in Kapitel 5.2 hergeleiteten Gleichung 4.9 berechnet werden.

$$\alpha(r) = \begin{cases} \arctan \left( \frac{r_0 - r}{d_1 + d_2} + \tan(\alpha_0) \right) & , \text{ für } d_1 > d_2 \\ \arctan \left( \frac{r - r_0}{d_1 + d_2} + \tan(\alpha_0) \right) & , \text{ für } d_1 < d_2 \end{cases} \quad (4.9)$$

Zur Bestimmung der vom Kristall reflektierten Bandbreite um die Zentralenergie  $E$  wird folgendes Verfahren gewählt. In Abhängigkeit der Parameter  $R_{\text{sag}}$ ,  $E$  und  $l$  werden  $d_1$ ,  $\alpha_l$  und  $\alpha_h$  berechnet. Für diese feste Geometrie wird nun die integrale Reflektivität  $R_{\text{int}}$  für verschiedene Energien um die Zentralenergie  $E$  berechnet. Dieses Bandbreitenprofil ist in Abb. 4.2 beispielhaft für  $E = 8 \text{ keV}$  gezeigt. Die Halbwertsbreite dieses Profils ergibt dann die vom Kristall reflektierte Energiebandbreite.

### 4.2.4 Energiebereich

Der mit dem Spektrometer zugängliche Energiebereich ist nach  $d_1 = R_{\text{sag}} / \tan \alpha_B$  (vgl. Gl. 3.1) über die einstellbaren Komponentenabstände bestimmt und damit



**Abbildung 4.2:** Dargestellt ist das Bandbreitenprofil des Kristalls bei 8 keV (Parameter: (002)-Reflektion,  $l = 30$  mm,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $D_C = 40 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{sag}} = 150$  mm).

vom sagittalen Krümmungsradius der HAPG-Optik abhängig. Die Größe des Spektrometers beeinflusst also direkt den Energiebereich des Spektrometers.

### 4.3 Festlegung der Konstruktionsparameter

Die Konstruktionsparameter müssen nun so definiert werden, dass die Anforderungen aus Kapitel 4.1 erfüllt werden. Die Strategie zur Bestimmung dieser, mit Hilfe der in Kapitel 4.2 vorgestellten Modelle, soll in diesem Abschnitt beschrieben werden.

Zunächst wird der sagittale Krümmungsradius der Optik  $R_{\text{sag}}$  festgelegt, da mit diesem näherungsweise die Energieauflösung festgelegt wird. Weiterhin beeinflusst dieser die nominellen Komponentenabstände und damit die Größe des Instruments, den von der Optik aufgespannten Raumwinkel und die zur Beschichtung der HAPG-Optik notwendige Kristallfläche, die wiederum den Preis der Optik festlegt. Aus Vorexperimenten, bei denen die geforderte Energieauflösung erzielt wurde, konnte ein sagittaler Krümmungsradius von  $R_{\text{sag}} = 150$  mm abgeleitet werden.

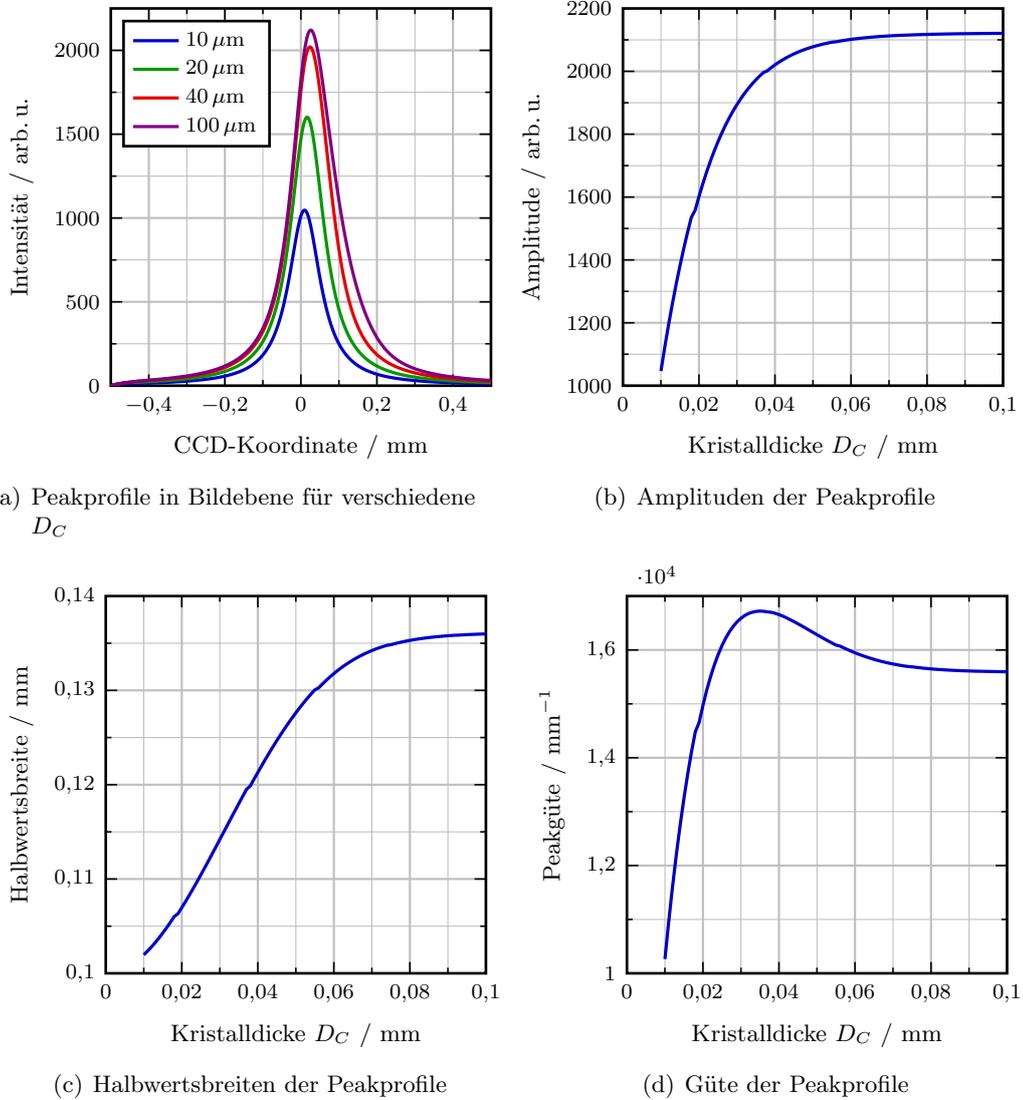
Der Mosaic Spread  $\gamma$  des HAPG-Materials beeinflusst das Auflösungsvermögen aufgrund der Fokussierungsfehler, die integrale Reflektivität und die Energiebandbreite des Spektrometers. Er kann vom Hersteller jedoch nicht beliebig manipu-

liert werden. Ein häufig reproduzierter Wert, zumindest bei HAPG-Beschichtung von Glassubstraten, war  $\gamma = 0,1^\circ$ . Dieser wurde daher als fester Wert für unsere HAPG-Optik angenommen.

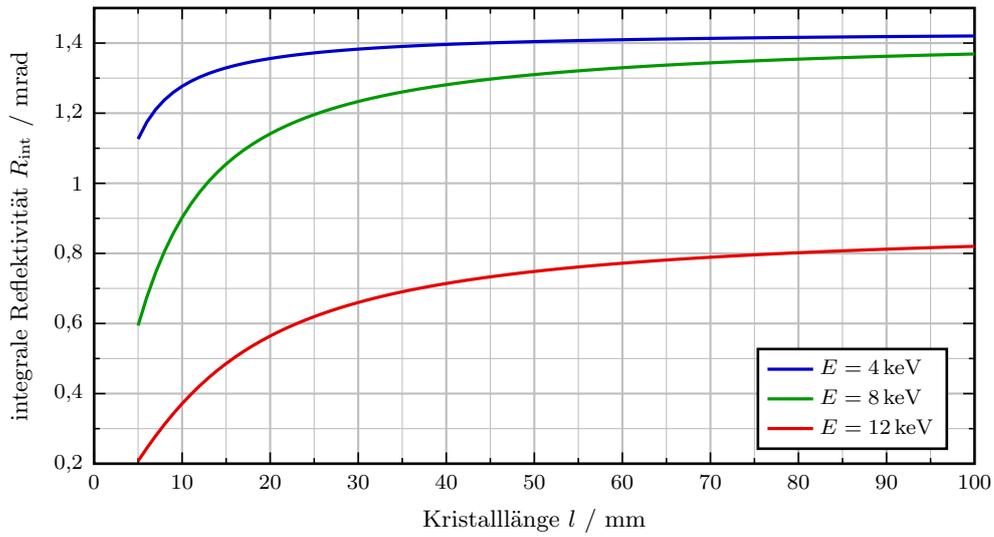
Die Kristalldicke  $D_C$  hat Einfluss auf die Reflektivität und damit auch auf die integrale Reflektivität der Kristalle. Bei zunehmender Dicke verschlechtert sich jedoch die Energieauflösung. Es muss also ein geeigneter Kompromiss gefunden werden, um die Anforderungen an das Spektrometer zu erfüllen. Hierzu wurde zusätzlich zur Modellierung aus Kapitel 4.2 das neu entwickelte Modell zur Diffraction an Mosaik-Kristallen aus Kapitel 2.2.2 verwendet. Hierbei wird das Tiefenreflektionsprofil bzw. die tiefenabhängige differenzielle Reflektivität bei festem Einfallswinkel entsprechend dem nominellen Bragg-Winkel für  $E = 8 \text{ keV}$  für verschiedene  $D_C$  berechnet, in die Bildebene transformiert (vgl. Gl. 4.3) und dort mit einem Lorentz-Profil gefaltet (siehe Abb. 4.3 (a)), dessen Halbwertsbreite einer natürlichen Linienbreite von  $2,5 \text{ eV}$  entspricht (vergleichbar mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Emissionslinien [6]). Mit dieser Prozedur kann festgestellt werden, wie die Amplitude (siehe Abb. 4.3 (b)) bzw. die Halbwertsbreite (siehe Abb. 4.3 (c)) des resultierenden Peaks von der Kristalldicke  $D_C$  abhängt. Diese Parameter sind dann ein Maß für die Effizienz bzw. das Auflösungsvermögen des Spektrometers. Um beide Größen abzuwägen wurde in Abb. 4.3 (d) die Peakgüte (Amplitude/Halbwertsbreite) dargestellt, um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass eine gemessene Emissionslinie idealerweise möglichst hoch (intensiv) und schmal ist. Das Optimum liegt hier bei  $D_C \approx 35 \mu\text{m}$  und es wurde eine Kristalldicke von  $D_C \approx 40 \mu\text{m}$  gewählt. Für größere Dicken wird der Peak im Verhältnis zu seiner Breite nur noch wenig höher, bis sich schließlich eine Sättigung bei  $D_C \approx 100 \mu\text{m}$  einstellt.

Als letzter freier Parameter bleibt die Kristalllänge  $l$  übrig. Dieser beeinflusst direkt den kleinsten ( $\alpha_l$ ) und größten ( $\alpha_h$ ) Einfallswinkel auf den Kristall und damit die vom Kristall reflektierte Energiebandbreite, sowie die integrale Reflektivität der HAPG-Optik. Er wird so gewählt, dass die Bandbreite ungefähr der angeforderten bzw. der von der CCD-Kamera abgedeckten Bandbreite entspricht (siehe Abb. 4.5). Die Kristalllänge sollte jedoch nicht zu groß sein, um keine Kristallfläche zu verschwenden und damit der Anteil der Fokussierungsfehler nicht unnötig wächst. Weiterhin muss der Einfluss von  $l$  auf die integrale Reflektivität und damit des effektiven Raumwinkels der Optik berechnet werden, um zu überprüfen, ob eine weitere Vergrößerung von  $l$  auch zu einer Vergrößerung von  $\Omega_{\text{eff}}$  führt (siehe Abb. 4.4). Ein guter Kompromiss wird durch  $l = 30 \text{ mm}$  erreicht.

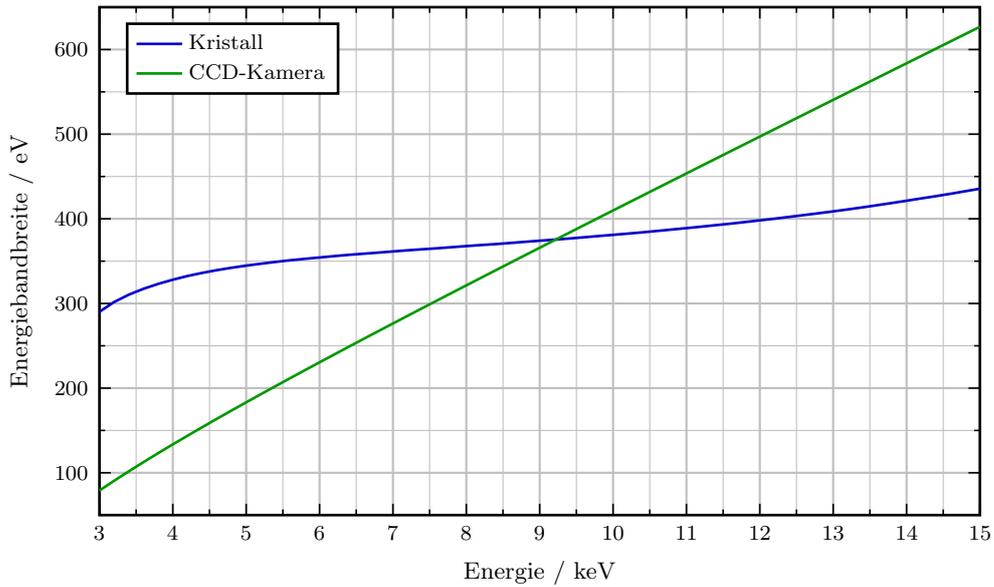
Für diese Parameterkonfiguration wurde mit den Relationen aus 4.2.1 die voraussichtliche Energieauflösung bestimmt (siehe Abb. 4.6, 4.7). Wie man sieht, wurde die Anforderung von  $E/\Delta E > 2000$  eingehalten. Mit einer während meiner



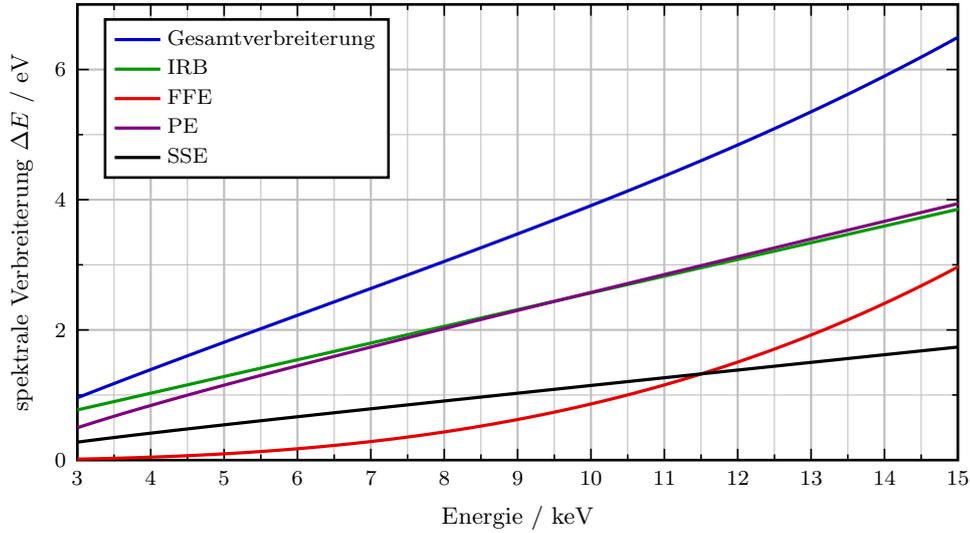
**Abbildung 4.3:** Dargestellt ist die Optimierungsberechnung für die Kristalldicke  $D_C$ . Tiefenreflektionsprofile für verschiedene Kristalldicken wurden in der Bildebene mit einer Lorentz-Funktion gefaltet, deren Halbwertsbreite einer natürlichen Linienbreite von 2,5 eV entspricht (a). Aus der kristalldickenabhängigen Amplitude (b) und Halbwertsbreite (c) der Peakprofile wird die Güte der Profile (Amplitude/FWHM, (d)) berechnet, um die ideale Kristalldicke zu bestimmen (Parameter: (002)-Reflektion,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $R_{\text{sag}} = 150 \text{ mm}$ ).



**Abbildung 4.4:** Dargestellt ist die integrale Reflektivität der HAPG-Optik für verschiedene Energien als Funktion der Kristalllänge  $l$  (Parameter: (002)-Reflektion,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $D_C = 40 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{sag}} = 150 \text{ mm}$ ).



**Abbildung 4.5:** Aufgetragen ist die Energiebandbreite, die von der HAPG-Optik reflektiert wird und die auf die CCD-Kamera abgebildet werden kann, in Abhängigkeit der Photonenenergie (Parameter: (002)-Reflektion,  $l = 30 \text{ mm}$ ,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $D_C = 40 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{sag}} = 150 \text{ mm}$ ).

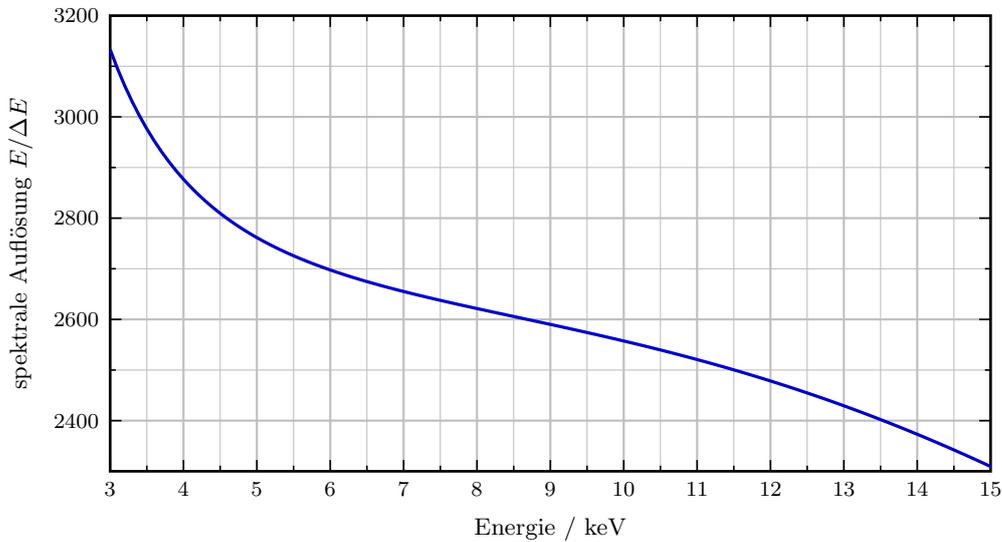


**Abbildung 4.6:** Zu sehen ist die spektrale Verbreiterung des Spektrometers aufgeteilt auf die einzelnen ausflösungsbegrenzenden Effekte sowie die quadratische Summe derer als Gesamtverbreiterung in Abhängigkeit der Energie. Die Abkürzungen sind: IRB: intrinsische Reflektionsverbreiterung; FFE: „flat focusing error“; PE: „penetration error“; SSE: Quellgrößenfehler. Parameterkonfiguration: (002)-Reflektion,  $l = 30$  mm,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $D_C = 40 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{sag}} = 150$  mm,  $S_{\text{size}} = 35 \mu\text{m}$

Diplomarbeit in Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt implementierten Ray-Tracing-Simulation (*Hochauflösende Röntgenemissionsspektroskopie mit einem HOPG-Spektrometer*, Technische Universität Berlin, 2010) konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Abschätzungen nach Ice & Sparks für die Vollzylinder-Geometrie um etwa 25% zu hoch liegen. Dies ist durch die asymmetrische Komponentenanzordnung und einen zusätzlichen Effekt, bedingt durch die Mosaik-Struktur der Kristalle, zu erklären (siehe Kapitel 7.4).

Der berechnete effektive Raumwinkel  $\Omega_{\text{eff}}$  für diese Parameterkonfiguration ist in Abb. 4.8 dargestellt und liegt im zugänglichen Energiebereich zwischen 0,5 msr und 4,5 msr. Dieser wird zusätzlich durch die Komponenten im Strahlengang zwischen Probe und Detektor moduliert. Hierzu gehören die Absorption der Röntgenstrahlen an Luft auf dem Pfad zwischen der Probe und dem Fenster zur Vakuumkammer, die Transmission des Berylliumfensters und die Quanteneffizienz der CCD-Kamera.

Um den angestrebten Energiebereich mit  $R_{\text{sag}} = 150$  mm von 2,5 keV bis 15 keV in (002)-Reflektion zugänglich zu machen, muss der minimale Abstand zwischen Probe und HAPG-Optik  $d_{1,\text{min}} \approx 135$  mm und der maximale Abstand zwischen



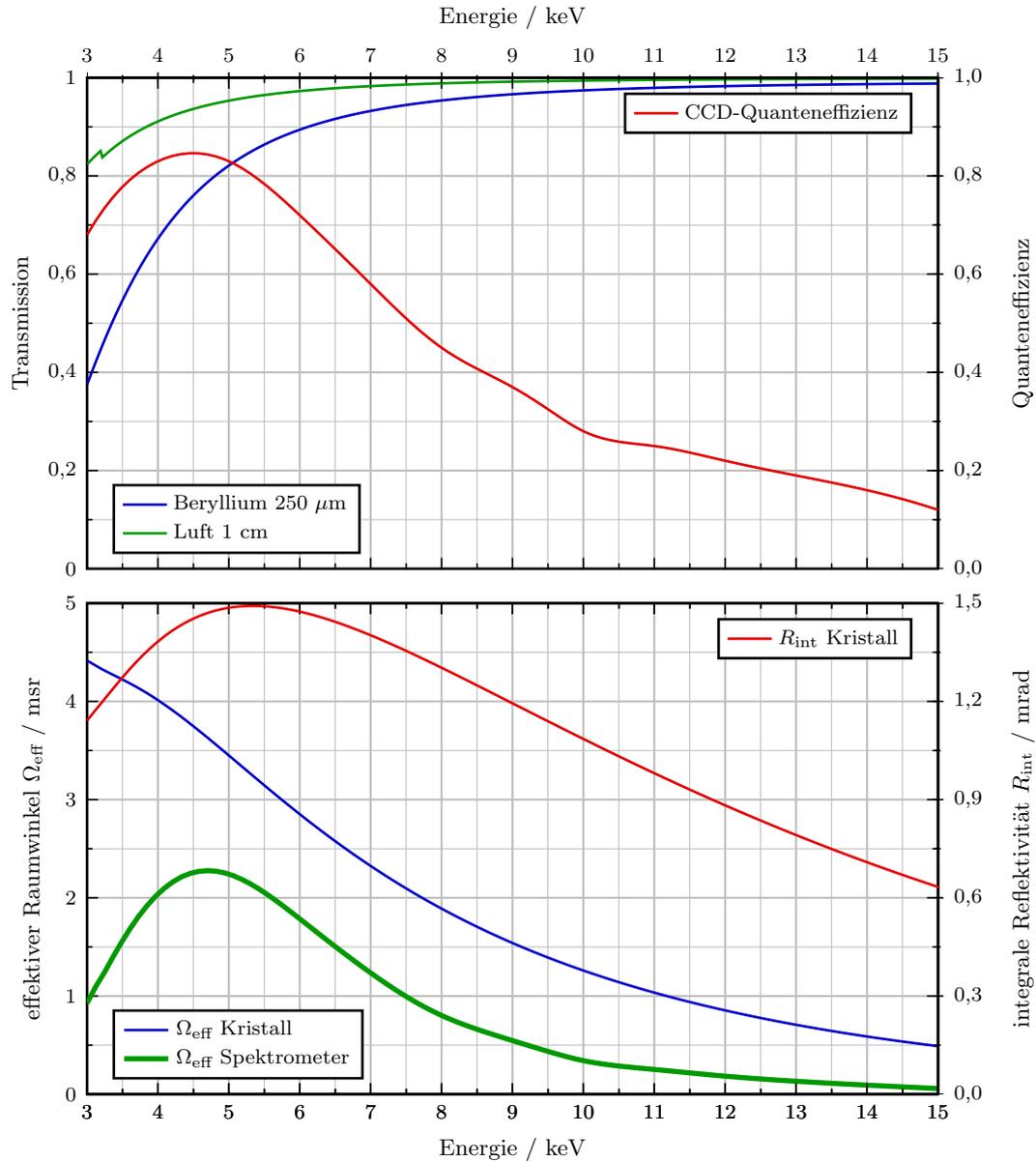
**Abbildung 4.7:** In diesem Graphen ist das spektrale Auflösungsvermögen als Funktion der Energie abgebildet. Die Parameterkonfiguration entspricht der aus Abb. 4.6.

Probe und Detektor  $d_{2\max} = 2d_{1\max} \approx 2400$  mm betragen.

## 4.4 Zusammenfassung

Als Konstruktionsparameter des Spektrometers wurde ein sagittaler Krümmungsradius der HAPG-Optik von  $R_{\text{sag}} = 150$  mm, eine Kristalldicke von  $D_C = 40$   $\mu\text{m}$ , ein Mosaic Spread von  $\gamma = 0,1^\circ$  und eine Kristalllänge in der Diffraktionsrichtung von  $l = 30$  mm gewählt. Damit ergibt sich nach [14] und [33] ein spektrales Auflösungsvermögen von  $E/\Delta E \approx 2600$ , ein effektiver Raumwinkel des Kristalls von  $\Omega_{\text{eff}} \approx 1,8$  msr und eine Bandbreite von 368 eV bei  $E = 8$  keV. Ray-Tracing-Simulationen haben ergeben, dass wegen weiterer auflösungsdegradierender Effekte in der Vollzylinder-Geometrie (vgl. Kapitel 7.4) mit einem angestrebten spektralen Auflösungsvermögen von  $E/\Delta E \approx 2000$  bei  $E = 8$  keV zu rechnen ist. Insgesamt ist ein Energiebereich von 2,5 keV bis 15 keV in (002)-Reflektion erreichbar.

Das Spektrometer wird damit für die Analyse der elektronischen Struktur von 3d-Übergangsmetallen anhand der jeweiligen  $K\beta$ -Multipletts nutzbar sein. Die spektrale Auflösung wird ausreichend sein, um beispielsweise die  $K\beta'$ -Linie als Schulter der  $K\beta_{1,3}$ -Linie und die  $K\beta_{2,5}$ - bzw.  $K\beta''$ -Emissionslinie einzeln auflösen zu können.



**Abbildung 4.8:** Oben dargestellt ist die Transmission für das genutzte Berylliumfenster, für die Luftstrecke zwischen der nominellen Probenposition und dem Berylliumfenster sowie die Quanteneffizienz der verwendeten CCD-Kamera (Herstellerausgabe) für den vom Spektrometer abgedeckten Energiebereich [11]. Im unteren Graphen sind der effektive Raumwinkel des Vollzylinder-Kristalls sowie der effektive Raumwinkel des Spektrometers (inkl. genannter Abschwächungen) dargestellt. Die integrale Reflektivität des Kristalls entlang der Dispersionsebene ist auf der rechten Ordinate illustriert. Die Parameter für die Berechnung sind: (002)-Reflektion,  $R_{\text{sag}} = 150$  mm, HAPG-Dicke  $D_C = 40$  μm, Mosaic Spread  $\gamma = 0.1^\circ$ , Kristalllänge  $l = 30$  mm.

# 5 Vom Bild zum Spektrum

## 5.1 Auswertung der CCD-Bilder

Bei diesem Spektrometer werden die untersuchten Emissionslinien in Form von kreisförmigen Bragg-Reflexen auf den 2D-Detektor abgebildet. Das entsprechende Kamerabild muss nun so ausgewertet werden, dass man schließlich ein Spektrum, d. h. die gemessene Intensität als Funktion der Photonenenergie, erhält. In diesem Kapitel soll das Konzept der Bildauswertung und die Methode zur Kalibrierung der Energieachse für eine Messreihe beschrieben werden.

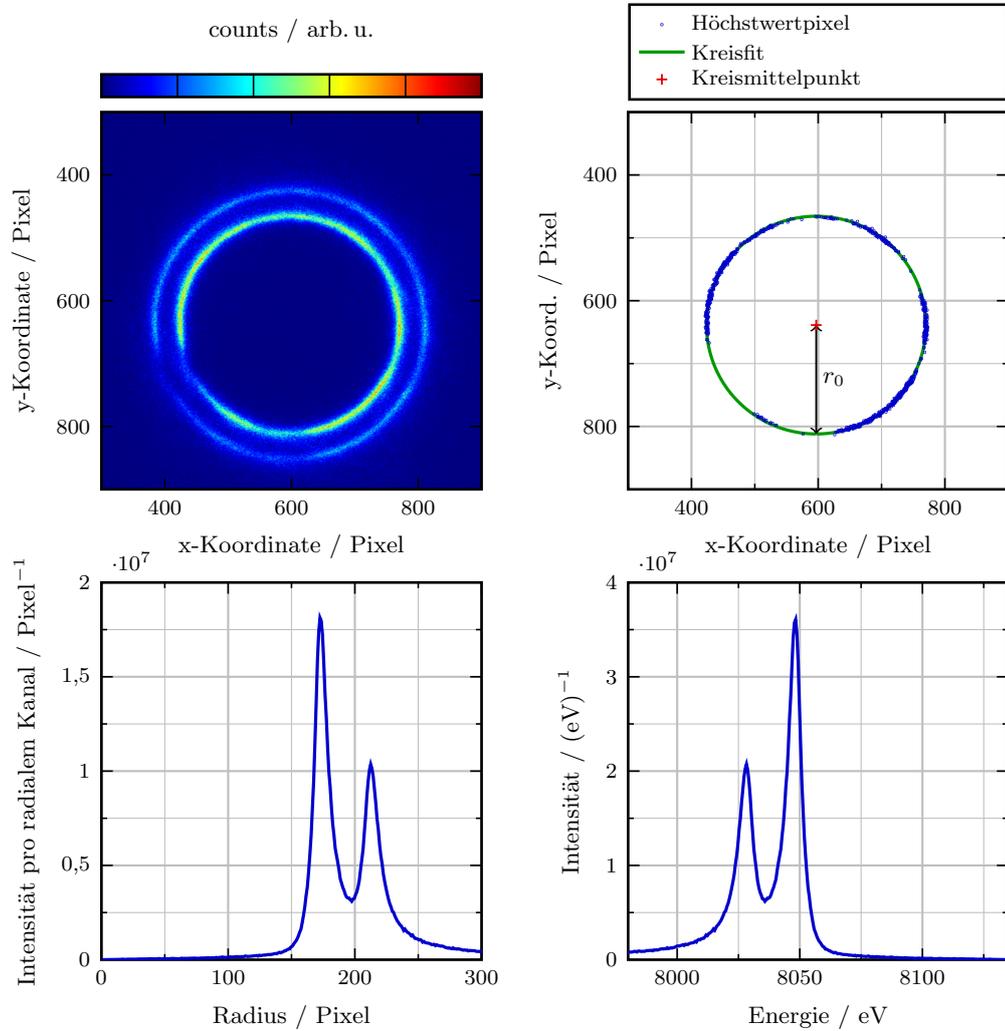
### 5.1.1 Konzept der Bildauswertung

Der erste Schritt bei der Auswertung eines mit diesem Spektrometer aufgenommenen CCD-Bildes ist die Bestimmung des Mittelpunkts der konzentrischen Kreise auf dem Bild (siehe Abb. 5.1). Ist dieser bekannt, kann zu jedem Pixel auf dem Bild der Abstand zum Mittelpunkt berechnet werden und damit eine Einteilung aller Pixel in radiale Kanäle erfolgen. Letztere sind Kanäle, welche die summierte Intensität aller Pixel innerhalb eines Rings mit dem Innenradius  $r$  und der Dicke  $\Delta r$  um den vorher bestimmten Mittelpunkt enthalten. Nach der Einteilung aller Pixel in die radialen Kanäle muss noch die Umrechnung der Radien in die jeweilige Photonenenergie erfolgen, um das Spektrum zu erhalten.

Für diese Energieachsenkalibrierung ist zusätzlich zum Mittelpunkt der Radius zu einer Referenzemissionslinie mit bekannter Energie zu ermitteln. Dies kann bei Messung einer bekannten Probe mit bekannten Emissionslinienenergien erfolgen. Hierbei wird der Radius zur Referenzlinie mittels eines Kreisfits bestimmt (s. u.). Innerhalb einer Messreihe, d. h. bei der Untersuchung verschiedener Proben bei gleicher Spektrometerkonfiguration, kann die für die Energieachsenkalibrierung nötige Referenzmessung genutzt werden.

### 5.1.2 Bestimmung des Kreismittelpunktes

Um den Mittelpunkt der konzentrischen Kreise zu bestimmen, werden zunächst mittels einer Schwellwertbedingung die Pixel im Bild mit der höchsten Intensität ausgewählt. Die Anzahl dieser Höchstwertpixel wird so gewählt, dass die entspre-



**Abbildung 5.1:** Illustration des Bildauswertungskonzeptes: Im aufgenommenen CCD-Bild (links oben) werden die Pixel oberhalb eines festgelegten Intensitätswertes selektiert und mit einer Kreisfunktion angefitet (rechts oben). Nach der Zuordnung aller Pixel in radiale Kanäle (links unten) wird die Energieachse kalibriert, sodass man das Spektrum erhält (rechts unten).

chenden Pixel genau einer Emissionslinie zugeordnet werden können. Diese Punktmenge wird nun durch einen Kreis angefitet, welcher den Mittelpunkt des Kreises und dessen Radius liefert.

Dieser Algorithmus wurde wie folgt implementiert: Die in kartesischen Koordinaten  $(x_{P_i}, y_{P_i})$  angegebenen Höchstwertpixel werden durch eine Kreisfunktion angefitet, die von den kartesischen Mittelpunktskoordinaten  $(x_M, y_M)$ , dem Radius  $r$  und dem Polarwinkel  $\alpha$  parametrisiert ist:

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_M + r \cos \alpha_i \\ y_M + r \sin \alpha_i \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Die im Fit zu minimierende Größe  $R^*$  ist die Summe der Abstandsquadrate der Messpunkte  $(x_{P_i}, y_{P_i})$  zu den durch die Modellfunktion 5.1 beschriebenen Punkten  $(x_i, y_i)$ :

$$R^* = \sum_i \left[ (x_{P_i} - x_i)^2 + (y_{P_i} - y_i)^2 \right] \quad (5.2)$$

Die Zuordnung zwischen Messpunkt  $(x_{P_i}, y_{P_i})$  und Modellpunkt  $(x_i, y_i)$  erfolgt über den Parameter  $\alpha_i$ : Hierbei wird in jedem Iterationsschritt der Fitprozedur, also zum aktuellen Fitparametervektor  $(x_M, y_M, r)$ , der entsprechende Polarwinkel für jeden Messpunkt berechnet. Dies geschieht mit Hilfe der bivariaten Arkustangens Funktion  $\arctan_b(\cdot, \cdot)$ . Diese liefert zu jedem Dupel  $(x_{P_i} - x_M, y_{P_i} - y_M)$  den Polarwinkel  $\alpha_i$  unter Berücksichtigung der jeweiligen Quadrantenkonstellation. Am Ende der Fitprozedur erhält man den Mittelpunkt  $(x_M, y_M)$  und den Radius des angefiteten Kreises  $r$ .

### 5.1.3 Transformation der Bilder in ein Spektrum

Ist der Mittelpunkt der konzentrischen Kreise auf dem CCD-Bild bekannt, kann die Einteilung in radiale Kanäle erfolgen. Zuerst wird von jedem Pixel  $(x, y)$  der Abstand  $d_k(x, y)$  zum Mittelpunkt berechnet:

$$d_k(x, y) = \sqrt{(x - x_M)^2 + (y - y_M)^2} \quad (5.3)$$

Nun erfolgt die Unterteilung in Kanäle: Ein Kanal entspricht einem Ring um den Mittelpunkt  $(x_M, y_M)$  mit dem Innenradius  $r$  und dem Außenradius  $r + \Delta r$ . Alle Pixel innerhalb eines Rings werden dem entsprechenden Kanal zugewiesen, welcher den Index  $r_{\text{eff}}$  (Mittelwert aus Innen- und Außenradius) erhält. Daraus ergibt sich

die Intensitätsverteilung  $I(r_{\text{eff}})$ , die die summierten Intensitätswerte  $I(x,y)$  der Pixel aus gleichen radialen Kanälen pro Kanalbreite  $\Delta r$  enthält. In der Implementierung werden für alle Berechnungen als Ortskoordinaten der Pixel die entsprechenden Mittelpunktskoordinaten jedes Pixels auf dem Detektor unter Berücksichtigung der Pixelgröße der Kamera genutzt.

$$I(r_{\text{eff}}) = \frac{\sum_{x,y} I(x,y)}{\Delta r}, \quad \text{mit } r \leq d_k(x,y) < r + \Delta r \text{ und } r_{\text{eff}} = r + \Delta r/2 \quad (5.4)$$

Aufgrund des diskreten Aufbaus eines Bildes mit endlicher Pixelgröße ist die Gesamtfläche der Pixel, die einem radialen Kanal zugeordnet wurden, nicht gleich der Fläche des Rings, der diesen Kanal repräsentiert. Daher muss die radiale Intensitätsverteilung korrigiert werden, indem man  $I(r_{\text{eff}})$  auf die Fläche des jeweiligen Rings normiert.

$$I_{\text{norm}}(r_{\text{eff}}) = I(r_{\text{eff}}) \cdot \frac{((r + \Delta r)^2 - r^2)\pi}{A(r_{\text{eff}})} \quad (5.5)$$

Hierbei ist  $A(r_{\text{eff}})$  die summierte Fläche der Pixel innerhalb des radialen Kanals  $r_{\text{eff}}$ . Als Kanalbreite wurde  $\Delta r = 1$  Pixel gewählt.

## 5.2 Energieachsenkalibrierung

Die radiale Intensitätsverteilung muss nun in ein energieabhängiges Spektrum umgerechnet werden. Geometrische Betrachtungen ergeben hierbei (siehe Abb. (5.2)):

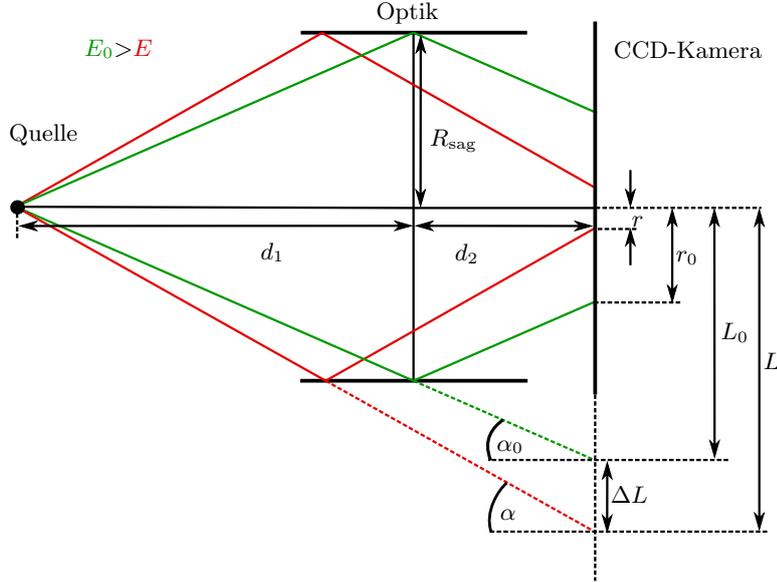
$$\tan(\alpha) = \frac{L}{d_1 + d_2} \quad (5.6)$$

$$r_0 - r = \Delta L = L - L_0, \text{ für } d_1 > d_2 \quad (5.7)$$

$$\Rightarrow \alpha(r) = \begin{cases} \arctan\left(\frac{r_0 - r}{d_1 + d_2} + \tan(\alpha_0)\right) & , \text{ für } d_1 > d_2 \\ \arctan\left(\frac{r - r_0}{d_1 + d_2} + \tan(\alpha_0)\right) & , \text{ für } d_1 < d_2 \end{cases} \quad (5.8)$$

Man kann also bei bekannter Summe der Abstände  $d_1 + d_2$  mit Hilfe einer bekannten Referenzlinie, bei der man den Radius  $r_0$  und den entsprechenden Bragg-Winkel  $\alpha_0$  kennt, für jeden anderen Radius  $r$  den zugehörigen Bragg-Winkel  $\alpha$  bestimmen. Mit Hilfe der Bragg-Bedingung kann der Winkel dann in die Photonenenergie überführt werden.

$$E(\alpha, n) = \frac{chn}{2d_{\text{latt}} \sin(\alpha)e} \quad (5.9)$$



**Abbildung 5.2:** Skizze der Vollzylinder-Geometrie in asymmetrischer Anordnung zur analytischen Beschreibung der Energieachsenkalibrierung.

Hierbei ist  $\alpha$  der Einfallswinkel,  $n$  die Reflektionsordnung,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $d_{\text{latt}}$  die Gitterkonstante und  $e$  die Elementarladung. Zu berücksichtigen ist, dass  $I_{\text{norm}}(r_{\text{eff}})$  die Intensität pro radialem Kanal ist. Bei der Kalibrierung der Energieachse wird die Intensität auf die Breite eines Energiekanals normiert. Hierzu wird die Ableitung der Bragg-Bedingung nach dem Radius genutzt, sodass man ein Spektrum, also die Intensität pro Energieeinheit in Abhängigkeit der Photonenenergie, erhält.

$$I'_{\text{norm}}(E) = I_{\text{norm}}(r_{\text{eff}}(E)) \cdot \left(\frac{dE}{dr}\right)^{-1} \quad (5.10)$$

$$\frac{dE}{dr} = \frac{chn \cdot (d_1 + d_2)}{2d_{\text{latt}}e(r_0 - r + (d_1 + d_2) \tan(\alpha_0))^2 \sqrt{1 + \left(\frac{r_0 - r}{d_1 + d_2} + \tan(\alpha_0)\right)^2}}, \text{ für } d_1 > d_2 \quad (5.11)$$

$$\frac{dE}{dr} = \frac{-chn \cdot (d_1 + d_2)}{2d_{\text{latt}}e(r - r_0 + (d_1 + d_2) \tan(\alpha_0))^2 \sqrt{1 + \left(\frac{r - r_0}{d_1 + d_2} + \tan(\alpha_0)\right)^2}}, \text{ für } d_1 < d_2 \quad (5.12)$$

Innerhalb einer Messreihe wird die Energieachse mittels einer bekannten Referenzprobe (bekanntes  $\alpha_0$ ) kalibriert. Dabei erhält man den Referenzradius  $r_0$  auf dem Kamerabild aus der obigen Fitprozedur. Die für die Kalibrierung notwendige Summe der Komponentenabstände  $d_1 + d_2$  kann entweder bei Kenntnis zweier Referenzlinien oder aus geometrischen Betrachtungen bei nur einer bekannten Referenzlinie und dem sagittalen Krümmungsradius der HAPG-Optik bestimmt werden.

$$d_2 = \left( -\frac{r_0}{R_{\text{sag}}} + 1 \right) d_1, \text{ für } d_1 > d_2 \quad (5.13)$$

$$\Rightarrow d_1 + d_2 = \left( -\frac{r_0}{R_{\text{sag}}} + 2 \right) \frac{R_{\text{sag}}}{\tan(\alpha_0)} \quad (5.14)$$

$$d_2 = \left( \frac{r_0}{R_{\text{sag}}} + 1 \right) d_1, \text{ für } d_1 < d_2 \quad (5.15)$$

$$\Rightarrow d_1 + d_2 = \left( \frac{r_0}{R_{\text{sag}}} + 2 \right) \frac{R_{\text{sag}}}{\tan(\alpha_0)} \quad (5.16)$$

Hierbei sei darauf hingewiesen, dass  $d_1$  nicht zwingend der Abstand zwischen Quelle und der Mitte der Optik sein muss, sondern der Abstand, bei dem die sagittale Fokussierungsbedingung  $d_1 = R_{\text{sag}}/\tan(\alpha_0)$  für die Referenzlinie erfüllt ist. Die Summe der Komponentenabstände  $d_1 + d_2$  kann also bei Kenntnis von  $R_{\text{sag}}$  und einer Referenzlinie mit Gl. (5.14) bzw. (5.16) bestimmt werden. Die Unterscheidung der Fälle  $d_1 < d_2$  und  $d_1 > d_2$  kann durch Beobachtung der Änderung von  $r_0$  bei Variation von  $d_2$  getroffen werden. Damit ist die Energiekalibrierung eindeutig definiert. Bei serieller Messung mehrerer Proben innerhalb einer Messreihe kann diese Energieachsenkalibrierung für jede Probe übernommen werden. Es muss lediglich der Mittelpunkt der kreisförmigen Bragg-Reflexe auf dem Kamerabild für jede Probe neu bestimmt werden.

# 6 Charakterisierung des Spektrometers

In diesem Abschnitt sollen alle zur Charakterisierung des Spektrometers notwendigen Parameter beschrieben und diskutiert werden. Die zwei maßgeblichen Größen sind hierbei die erreichte spektrale Auflösung sowie der effektive Raumwinkel (Raumwinkel  $\times$  Reflektivität der Optik) des Spektrometers. Hierzu werden Messungen der Kupfer- $K\alpha$ -Linien zur Bestimmung des Auflösungsvermögens sowie Untersuchungen verschieden dicker Eisenproben zur Messung der typischen massenbelegungsabhängigen Messzeiten gezeigt. Weiterhin wird der Mosaic Spread der HAPG-Optik experimentell bestimmt, um den effektiven Raumwinkel theoretisch berechnen zu können. Zusätzlich wird die Stabilität der Energieskala anhand von Wiederholungsmessungen dokumentiert.

## 6.1 Bestimmung des Auflösungsvermögens

Wie bereits in [14] beschrieben wurde, wird das Auflösungsvermögen eines Spektrometers mit PG-Kristallen durch Fokussierungs- und Eindringtiefefehler sowie durch die Quellfleckgröße und die im Vergleich zu perfekten Kristallen höhere intrinsische Breite beeinflusst. In der Literatur wurde für hochauflösende Spektrometer von Energieauflösungen von  $E/\Delta E = 1800$  (100  $\mu\text{m}$  dicker HAPG, (002)-Reflektion [20]) und  $E/\Delta E > 4000$  (15  $\mu\text{m}$  dicker HAPG, (004)-Reflektion [19]) berichtet.

Zu untersuchen ist nun, ob das Auflösungsvermögen durch die asymmetrische Vollzylinder-Geometrie, welche eine gegenüber der klassischen Von-Hamos-Geometrie veränderte Detektoranordnung impliziert, beeinflusst wird. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, existieren bei der Messung eines Emissionsspektrums zwei Positionsbereiche für den Detektor, innerhalb derer eine eindeutige Korrelation zwischen dem Radius der kreisförmigen Bragg-Reflexe auf der CCD-Kamera und der jeweiligen Photonenenergie besteht. Für mehrere Detektorpositionen innerhalb der beiden Bereiche soll nun das Auflösungsvermögen bestimmt werden, um die Position der optimalen Auflösung zu erhalten.

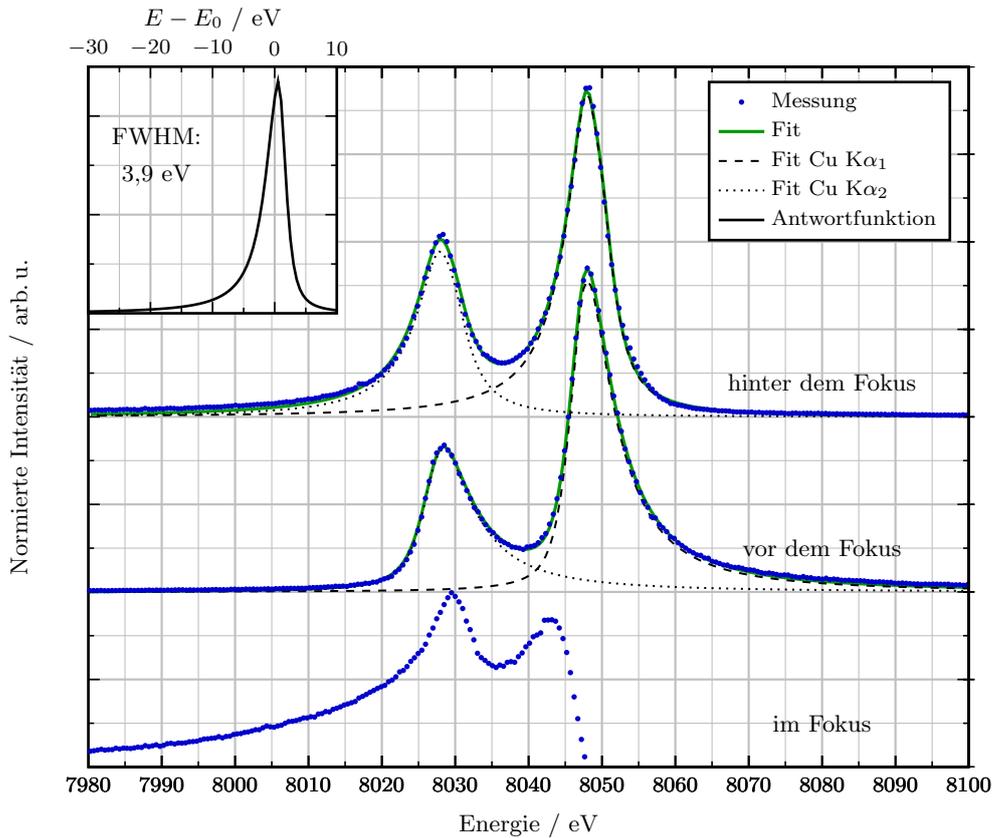
Innerhalb dieser Messreihe wurden die charakteristischen  $K\alpha$ -Emissionslinien einer 2  $\mu\text{m}$  dicken Kupferfolie gemessen. Diese sind deshalb besonders gut geeignet,

weil deren Energie etwa in der Mitte des vom Spektrometer zugänglichen Energiebereichs liegt und weil die jeweiligen natürlichen Linienbreiten ( $s_{\text{CuK}\alpha 1} = 2,29 \text{ eV}$ ,  $s_{\text{CuK}\alpha 2} = 3,34 \text{ eV}$ , [6]) kleiner als die zu erwartende Spektrometerverbreiterung ist. Der Abstand zwischen Probe und Kristall wurde auf maximale Reflektivität des  $\text{K}\alpha$ -Dupletts justiert und entspricht damit nominell  $d_1 \approx 636,1 \text{ mm}$ .

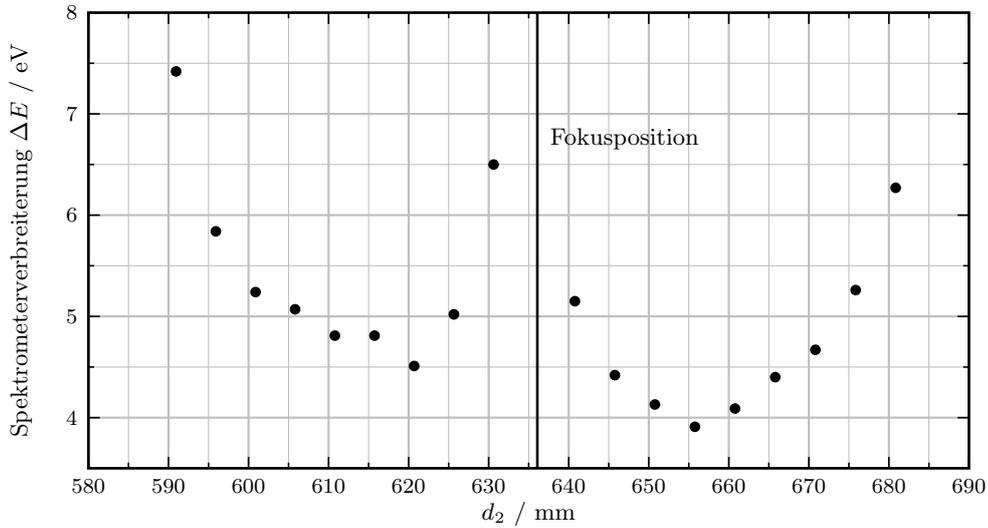
Jedes CCD-Bild zur jeweiligen Detektorposition wurde entsprechend der Prozedur aus Kapitel 5.1 in ein Spektrum überführt. Die so erhaltenen Spektren wurden mit einer Faltung aus der Summe zweier Lorentz-Profile mit den festen natürlichen Linienbreiten und einer empirischen Spektrometerantwortfunktion (Faltung aus asymmetrischem Gauß- und Lorentz-Profil mit jeweils verschiedenen Breiten für die linke und rechte Flanke des Profils) angefitet (siehe Abb. 6.1). Als Spektrometerverbreiterung  $\Delta E$  wird die Halbwertsbreite der Spektrometerantwortfunktion genutzt.

In Abb. 6.2 ist die Spektrometerverbreiterung  $\Delta E$  als Funktion der Detektorposition dargestellt. Für Positionen nahe der nominellen Fokusposition ( $|d_2 - d_1| \rightarrow 0$ ) der  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Linie nimmt  $\Delta E$  zu. Vergrößert man den Betrag der Abstandsdifferenz  $|d_2 - d_1|$ , durchläuft  $\Delta E$  zunächst ein Minimum (bei  $d_2 = 620,8 \text{ mm}$  bzw.  $d_2 = 655,8 \text{ mm}$ ) und steigt dann wieder an. Dieser Verlauf ist durch die Kombination zweier Effekte zu erklären, welche ausführlich in Kapitel 7.4 erläutert werden. Der erste Effekt resultiert aus der Reflektion an sagittal verkippten Kristalliten. Zusammenfassend werden hierbei die auf die Kameraebene abgebildeten Emissionslinien zu höheren Radien durch einen Tailingeffekt verbreitert. In Abb. 6.1 ist zu sehen, dass in der Kameraposition hinter dem Fokus das Tailing zur niederenergetischen Seite und in der Position vor dem Fokus zur höherenergetischen Seite geht. Dies entspricht auf den jeweiligen CCD-Bildern einer Verbreiterung zu höheren Radien. Dieser Anteil an der Gesamtverbreiterung nimmt für kleine Radien der Kreise in der Bildebene ( $|d_2 - d_1| \rightarrow 0$ ) zu, was die Erhöhung der Verbreiterung zur Fokusposition erklärt. Der zweite Effekt, welcher den Anstieg der Spektrometerverbreiterung für  $|d_2 - d_1| > 20 \text{ mm}$  hervorruft, ist durch die Fokussierungsfehler begründet. Für wachsende  $|d_2 - d_1|$  steigt die Breite des Fokussierungsfehlerprofils in der Bildebene und damit ihr Anteil an der Gesamtverbreiterung der Emissionslinien in der Bildebene. Die Kombination beider Effekte erklärt schließlich den Verlauf in Abb. 6.2.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in beiden Bereichen mit eindeutiger Radius-Energie-Korrelation jeweils ein lokales Auflösungsoptimum vorliegt und dass die detektierten Peaks immer ein Tailing zu höheren Radien auf dem Detektor aufweisen. Für Messungen mit diesem Spektrometer bedeutet dies, dass man bei Spektren mit mehreren Linien, welche eine um Größenordnungen unterschiedliche



**Abbildung 6.1:** Gemessene Cu-K $\alpha$ -Spektren zur Bestimmung des spektralen Auflösungsvermögens in einer Detektorposition vor ( $d_2 = 620,8$  mm), hinter ( $d_2 = 655,8$  mm) und im ( $d_2 \approx 636$  mm) Fokus der Cu-K $\alpha_1$ -Linie. Die Messzeit betrug 100 s pro Spektrum. In der Ecke oben links wird die empirische Spektrometerantwortfunktion für die Position hinter dem Fokus gezeigt. *Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus [2]. Copyright 2014, AIP Publishing LLC*



**Abbildung 6.2:** Dargestellt sind die Halbwertsbreiten der Spektrometerantwortfunktion in Abhängigkeit des Abstandes zwischen der Optik und dem Detektor  $d_2$ . Die lokalen Minima der Spektrometerverbreiterung liegen bei  $d_2 = 655,8$  mm mit  $\Delta E = 3,9$  eV und bei  $d_2 \approx 620,8$  mm mit  $\Delta E = 4,5$  eV. *Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus [2]. Copyright 2014, AIP Publishing LLC*

Intensität aufweisen, die Detektorposition so wählt, dass das Tailing der intensiveren Linie nicht als Untergrund mit den intensitätsschwächeren Linien interferiert. Die serielle Messung an beiden Idealpositionen ermöglicht es, durch Kombination beider Spektren den Tailingeffekt weiter zu reduzieren. Die in dieser Messreihe beste erreichte spektrale Auflösung lag bei  $d_2 = 655,8$  mm mit  $\Delta E = 3,9$  eV  $\Rightarrow E/\Delta E \approx 2000$ .

Im nächsten Kapitel wird gezeigt, dass der Mosaic Spread der verwendeten Optik um einen Faktor von zwei größer ist, als er für das Spektrometer geplant war. Da dieser Parameter die beiden genannten auflösungsverschlechternden Effekte in der Vollzylinder-Geometrie maßgeblich beeinflusst, würde eine Reduktion des Mosaic Spreads vor allem den Tailingeffekt reduzieren. Dies wurde auch mittels Ray-Tracing-Simulationen überprüft.

## 6.2 Bestimmung der Mosaizität

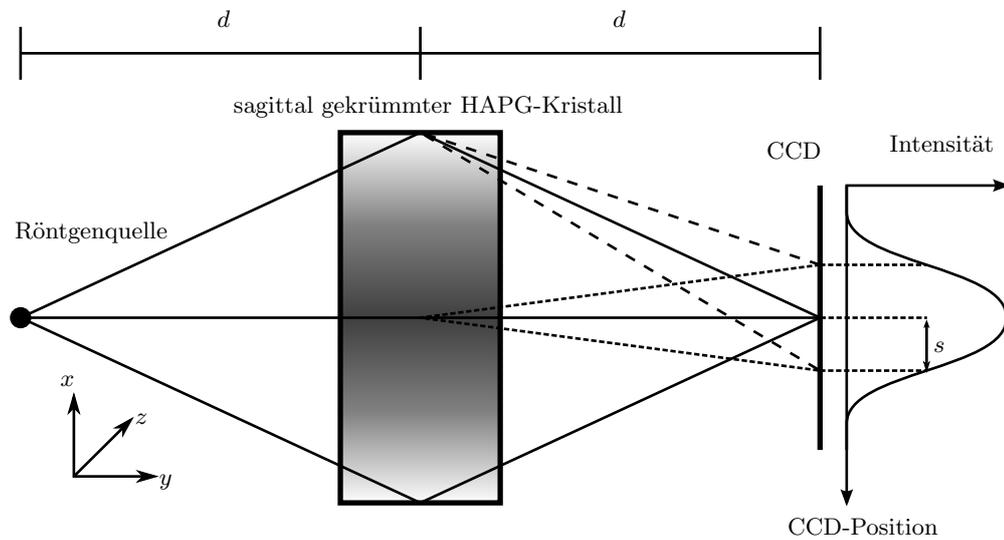
Der Mosaic Spread des HAPG-Kristalls geht in die Berechnung des Auflösungsvermögens, des effektiven Raumwinkels und der Energiebandbreite ein und ist daher ein wichtiger Parameter, um die Optik zu charakterisieren. Flache Kristalle

können mit paralleler monochromatischer Strahlung mit einem  $\Theta$ -Scan in einem Diffraktometer analysiert werden. Um die Kristalle jedoch auf dem gekrümmten Substrat zu analysieren, wie es in diesem Fall erforderlich ist, ist diese Methode nicht zielführend, da Photonen auf verschiedenen Orten auf dem Kristall unter verschiedenen Einfallswinkeln auftreffen würden. Deswegen wurde eine Methode entwickelt den Mosaic Spread des Kristalls auf dem Aluminiumsubstrat in der Von-Hamos-Geometrie zu bestimmen. Bei dieser Methode wird der Kristall stückweise entlang des Polarwinkels vermessen.

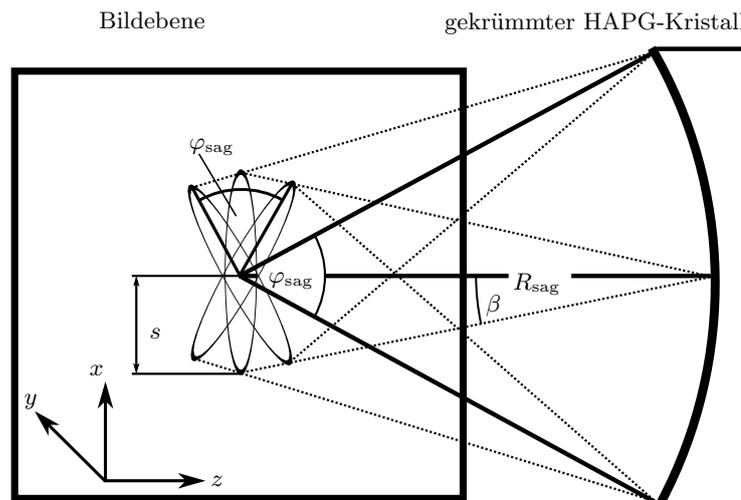
### 6.2.1 Methode zur Bestimmung der Mosaizität in der Von-Hamos-Geometrie

In dem zur Bestimmung des Mosaic Spreads verwendeten experimentellen Aufbau wird eine charakteristische Emissionslinie einer Mikrofokus-Röntgenröhre von einem HAPG-Kristall in der Von-Hamos-Geometrie auf einen ortsauflösenden Detektor reflektiert. Aufgrund der Mosaik-Struktur des Kristalls existieren Kristallite, die sagittal gegenüber die Zylinderinnenfläche verkippt sind und für die die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Entsprechend reflektierte Photonen treffen nicht in der nominalen sagittalen Fokusposition in der Bildebene auf die CCD-Kamera auf, sondern induzieren eine Verschmierung in sagittaler Richtung (siehe Abb. 6.3). Aus dieser räumlichen Verschmierung kann die Winkelverteilung der Kristallite und damit der Mosaic Spread bestimmt werden (siehe Gl. 6.6). Mit dieser Methode können große Kristallflächen innerhalb einer Messung charakterisiert werden. Dass eine lokale Analyse der Mosaizität keine repräsentative Aussage über den gesamten Kristall zulässt, haben Messungen in Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt und der Firma Optigraph gezeigt, die die lateral inhomogene Verteilung des Mosaic Spread illustrieren. In der Literatur ist dies ebenfalls bekannt [34]. Die analysierte Fläche ist bei dieser Methode durch die sagittale Länge sowie durch die meridionale Länge bzw. den Mosaic Spread des Kristalls bestimmt.

Die zweidimensionale räumliche Verteilung in der Bildebene kann als Superposition von gegeneinander verkippten Lorentz-Verteilungen interpretiert werden (siehe Abb. 6.3). Der Mosaic Spread beeinflusst die Breite der Verteilung und der sagittalen Öffnungswinkel  $\Omega_{\text{sag}}$  des Zylindersegments bestimmt die maximale Verkipfung der Lorentz-Verteilungen zueinander. Für kleine sagittale Öffnungswinkel  $\Omega_{\text{sag}}$  kann die zweidimensionale Intensitätsverteilung näherungsweise über eine Projektion auf die vertikale Achse ( $y$ -Achse) durch eine eindimensionale Intensitätsverteilung repräsentiert werden, woraus der Mosaic Spread bestimmt wird.



(a) Ansicht auf die Kristalloberfläche



(b) Ansicht aus der Perspektive der Röntgenquelle entlang der Zylinderachse auf die Bildebene

**Abbildung 6.3:** Dargestellt ist der experimentelle Aufbau zur Bestimmung des Mosaic Spreads eines HAPG-Kristalls in der Von-Hamos-Geometrie. Die Reflexion an sagittal verkippten Kristalliten induziert eine Verschmierung in der Bildebene. Anhand dieser Verschmierung kann die Winkelverteilung der Kristallite bestimmt werden.

Es sei:

$$\tan \beta = \frac{s}{R_{\text{sag}}} \quad (6.1)$$

$$\mathbf{k} = (0, \cos \alpha, \sin \alpha), \quad \mathbf{n} = (\sin \gamma', 0, -\cos \gamma') \quad (6.2)$$

$$\mathbf{l} = \mathbf{k} - 2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})\mathbf{n} = \mathbf{k} + 2 \sin \alpha \cos \gamma' \mathbf{n} \quad (6.3)$$

$$\tan \beta = \frac{l_x}{-l_z} = \frac{\sin \alpha \sin 2\gamma'}{-\sin \alpha + 2 \sin \alpha \cos^2 \gamma'} = \frac{\sin 2\gamma'}{-1 + 2 \cos^2 \gamma'} \quad (6.4)$$

$$\Rightarrow s = R_{\text{sag}} \frac{\sin 2\gamma'}{-1 + 2 \cos^2 \gamma'} \quad (6.5)$$

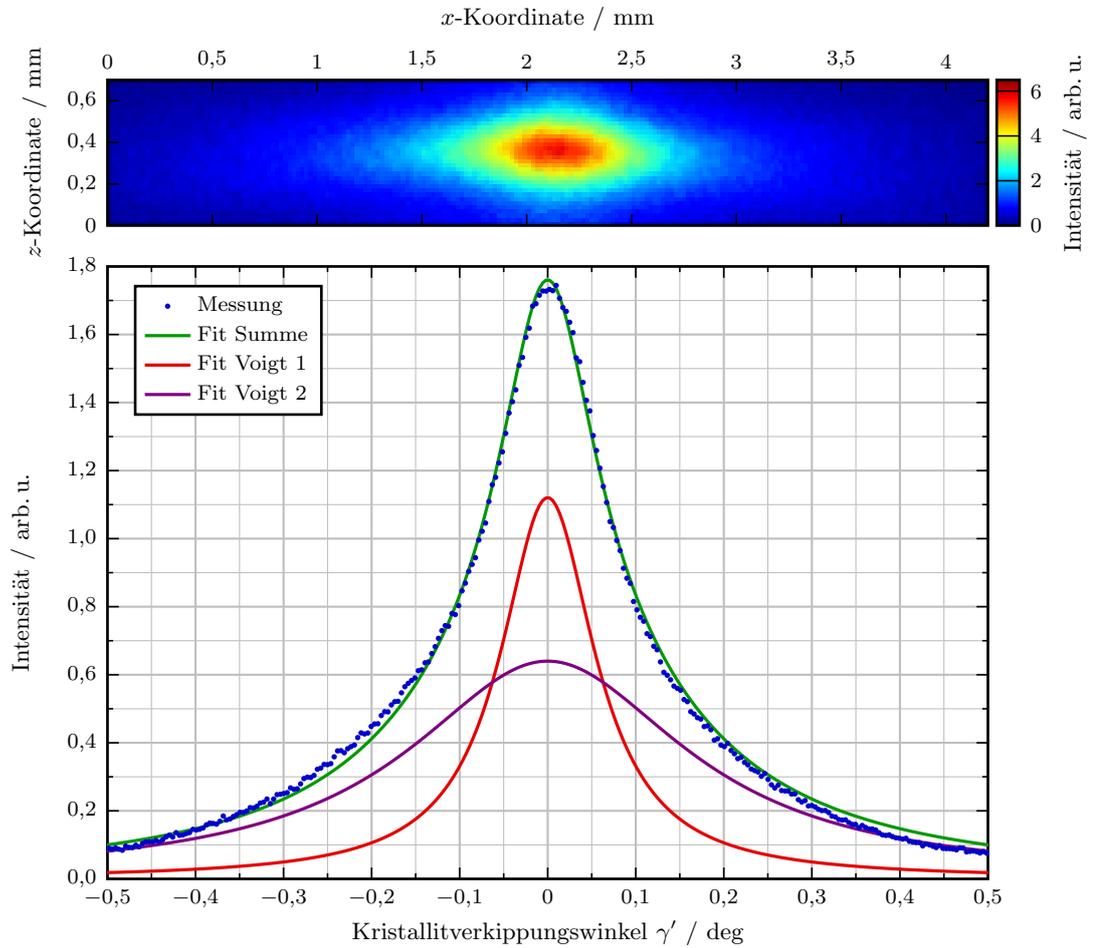
$$\Leftrightarrow \gamma'(s) = \arccos \left( \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{R_{\text{sag}}}{\sqrt{R_{\text{sag}}^2 + s^2}} \right)} \right) \quad (6.6)$$

Hierbei ist  $\gamma'$  der sagittale Verkippungswinkel eines Kristallits gegenüber der Kristalloberfläche,  $\mathbf{k}$  der Richtungsvektor der auf den Kristall einfallenden Photontrajektorie,  $\mathbf{n}$  der Normalenvektor des reflektierenden Kristallits,  $\mathbf{l}$  der Richtungsvektor des reflektierten Photons, welcher aus dem Reflektionsgesetz bestimmt werden kann und  $\alpha$  der Einfall- und Bragg-Winkel des einfallenden Photons auf den Kristall. Es kann also mit Gleichung 6.6 in Abhängigkeit der räumlichen Halbwertsbreite des Lorentz-Profiles in der Bildebene die entsprechende Halbwertsbreite der Verkippungswinkel  $\gamma$  (Mosaic Spread) berechnet werden. In diese Gleichung geht nur der sagittale Krümmungsradius  $R_{\text{sag}}$  als Parameter ein. Damit ist diese Gleichung unabhängig von der Photonenenergie.

### 6.2.2 Sequentielle Bestimmung des Mosaic Spreads der Vollzylinder-HAPG-Optik

Die im vorigen Kapitel vorgestellte Methode zur Bestimmung des Mosaic Spreads wurde genutzt, um den im Vollzylinder-Spektrometer eingesetzten Kristall zu charakterisieren. Dazu wurden sequentiell Zylindersegmente des Kristalls mit einer Bogenlänge von etwa 52 mm ( $\Rightarrow \Omega_{\text{sag}} = 20^\circ$ ) vermessen. Als Quelle wurde eine Mikrofokus-Röntgenröhre mit Wolfram-Anode mit einer Quellfleckgröße von 50  $\mu\text{m}$  verwendet und die charakteristische  $L\alpha_1$ -Emissionslinie bei 8397,6 eV [29] genutzt. Das gemessene CCD-Bild ist in Abb. 6.4 (oben) dargestellt.

Bei der Auswertung des Kamerabildes wurde die Projektion auf die  $x$ -Achse berechnet und somit die eindimensionale Intensitätsverteilung, aus der der Mosaic



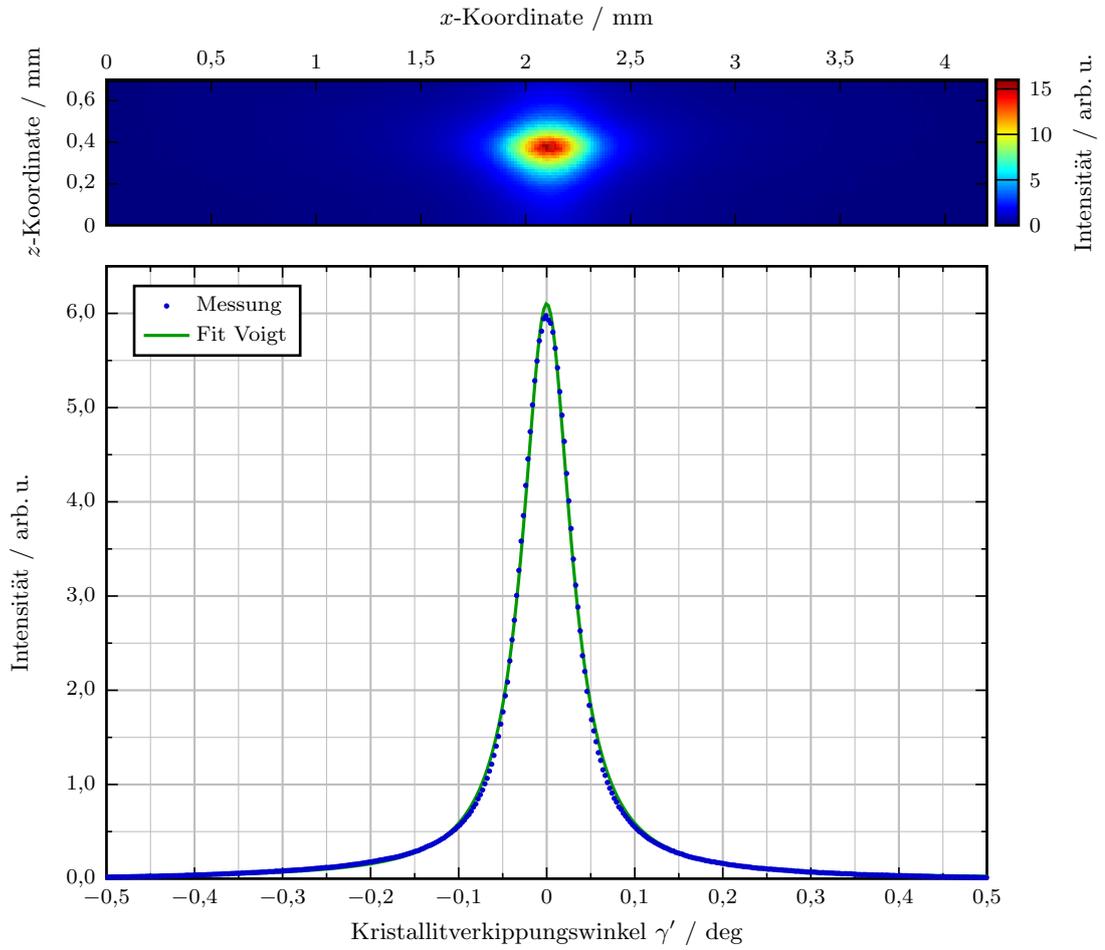
**Abbildung 6.4:** Dargestellt ist die Auswertung des eindimensionalen sagittalen Intensitätsprofils für ein exemplarisches HAPG-Zylindersegment (Nr. 5). Oben ist das gemessene CCD-Bild und unten die Projektion auf die  $x$ -Achse dargestellt. Die  $z$ -Achse im CCD-Bild entspricht der Dispersionsrichtung. Die Halbwertsbreiten der Lorentz-Anteile an den Voigt-Profilen sind: Voigt 1:  $0,13^\circ$ , Voigt 2:  $0,38^\circ$ , Summe:  $0,19^\circ$

Spread bestimmt werden soll, extrahiert. Der Fehler, der bei Auswertung der eindimensionalen gegenüber der zweidimensionalen Verteilung gemacht wird, kann aus dem sagittalen Öffnungswinkel  $\Omega_{\text{sag}}$  bestimmt werden. Er beträgt hier etwa  $20^\circ$ , wodurch die maximale Verkippung der Lorentz-Profile gegenüber der Hauptrichtung ( $x$ -Richtung)  $10^\circ$  entspricht, was in der Projektion auf die  $x$ -Achse eine Reduktion der Profildbreite von etwa 1,5% bedeutet.

In der Auswertung der Profile wird ein Fit mit einem Voigt-Profil durchgeführt. Der Lorentz-Anteil repräsentiert die Mosaik-Verteilung der Kristallite und der Gauß-Anteil die Quellgröße der Röntgenröhre mit fester Breite, da die Quelle mit einem Abbildungsverhältnis von 1:1 auf die Bildebene abgebildet wird. Es hat sich gezeigt, dass ein adäquater Fit nur mit der Summe zweier Voigt-Profile möglich ist (siehe Abb. 6.4). Hierbei werden als Parameter die Halbwertsbreiten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sowie die relativen Flächenanteile beider Lorentz-Profile  $A_1$ ,  $A_2$  bestimmt. Von der Summe beider Lorentz-Profile wird ebenfalls die Halbwertsbreite  $\gamma_{\text{sum}}$  angegeben (siehe Tabelle 6.1). Als Gesamtprofil wird schließlich die Summe aller Profile der Kristallsegmente ausgewertet. Insgesamt ergibt sich also eine Halbwertsbreite des Mosaizitätsprofils von  $\gamma_{\text{sum}} \approx 0,2^\circ$ , aufgeteilt auf zwei Lorentz-Profile mit den Halbwertsbreiten  $0,1^\circ$  bzw.  $0,4^\circ$  und Flächenanteilen von 20% bzw. 80%.

Die Ursache für die Doppelstruktur des Mosaizitätsprofils bei der Vollzylinder-HAPG-Optik auf dem Aluminiumsubstrat kann in diesem Rahmen nicht abschließend geklärt werden. Eine mögliche Ursache ist die laterale oder tiefenabhängige Inhomogenität des Kristallmaterials. Es könnten also verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Mosaic Spreads existieren. Die Annäherung durch die Summe zweier Lorentz-Profile ist hierbei nur eine empirische Modellierung und bedeutet nicht, dass genau zwei Bereiche mit entsprechendem Mosaic Spread vorliegen. Allgemein ist festzustellen, dass sich die Doppelstruktur aus einem Profil mit ca.  $0,1^\circ \pm 0,02^\circ$  und einem mit etwa  $0,4^\circ \pm 0,1^\circ$  Halbwertsbreite zusammensetzt, die jeweiligen Anteile jedoch zwischen 0% und 50% bzw. 100% und 50% schwanken und damit eine starke laterale Inhomogenität zwischen den verschiedenen Segmenten vorliegt. Diese laterale Inhomogenität beeinflusst schließlich die Modellierbarkeit des Spektrometers, da in den Modellen von einer örtlich homogen verteilten Mosaik-Struktur der Kristalle ausgegangen wird.

Zum Vergleich bzgl. der möglichen erreichbaren Qualität von HAPG-Kristallen soll ein sagittales Intensitätsprofil eines  $20 \mu\text{m}$  dicken HAPG-Kristalls auf einem gekrümmten Glassubstrat gezeigt werden, bei dem die Intensitätsverteilung durch ein einfaches Voigt-Profil repräsentiert werden kann, wobei die Halbwertsbreite des Lorentz-Anteils  $\gamma = 0,065^\circ$  beträgt (Abb. 6.5). Die Messung wurde mit der  $\text{Cu } K\alpha_1$  ( $E=8048 \text{ eV}$  [29]) Emissionslinie durchgeführt. In der Literatur konnte die Mosa-



**Abbildung 6.5:** Dargestellt ist die Auswertung des eindimensionalen sagittalen Intensitätsprofil für einen  $20\ \mu\text{m}$  dicken Kristall, aufgebracht auf einem Glassubstrat. Die eindimensionale Intensitätsverteilung kann mit einem Voigt-Profil hinreichend gut angefitet werden. Es ergibt sich eine Halbwertsbreite von  $\gamma = 0,065^\circ$ .

Kristallsegment	$\gamma_1 / ^\circ$	$\gamma_2 / ^\circ$	$A_1$	$A_2$	$\gamma_{\text{sum}} / ^\circ$
1	0,11	0,40	53%	47%	0,13
2	0,09	0,30	17%	83%	0,19
3	0,11	0,35	17%	83%	0,23
4	0,12	0,36	33%	67%	0,18
5	0,13	0,38	38%	63%	0,19
6	0,08	0,29	12%	88%	0,20
7	0,09	0,32	21%	79%	0,17
8	0,10	0,50	44%	56%	0,13
9	0,08	0,30	12%	88%	0,20
10	0,07	0,43	3%	97%	0,36
11	0,06	0,42	3%	97%	0,34
12		0,35	0%	100%	0,35
13a	0,07	0,30	9%	91%	0,21
13b	0,09	0,38	28%	72%	0,15
14	0,09	0,27	10%	90%	0,21
15	0,11	0,43	42%	58%	0,15
16	0,13	0,35	50%	50%	0,17
17	0,12	0,50	23%	77%	0,22
Gesamt	0,1	0,4	20%	80%	0,20

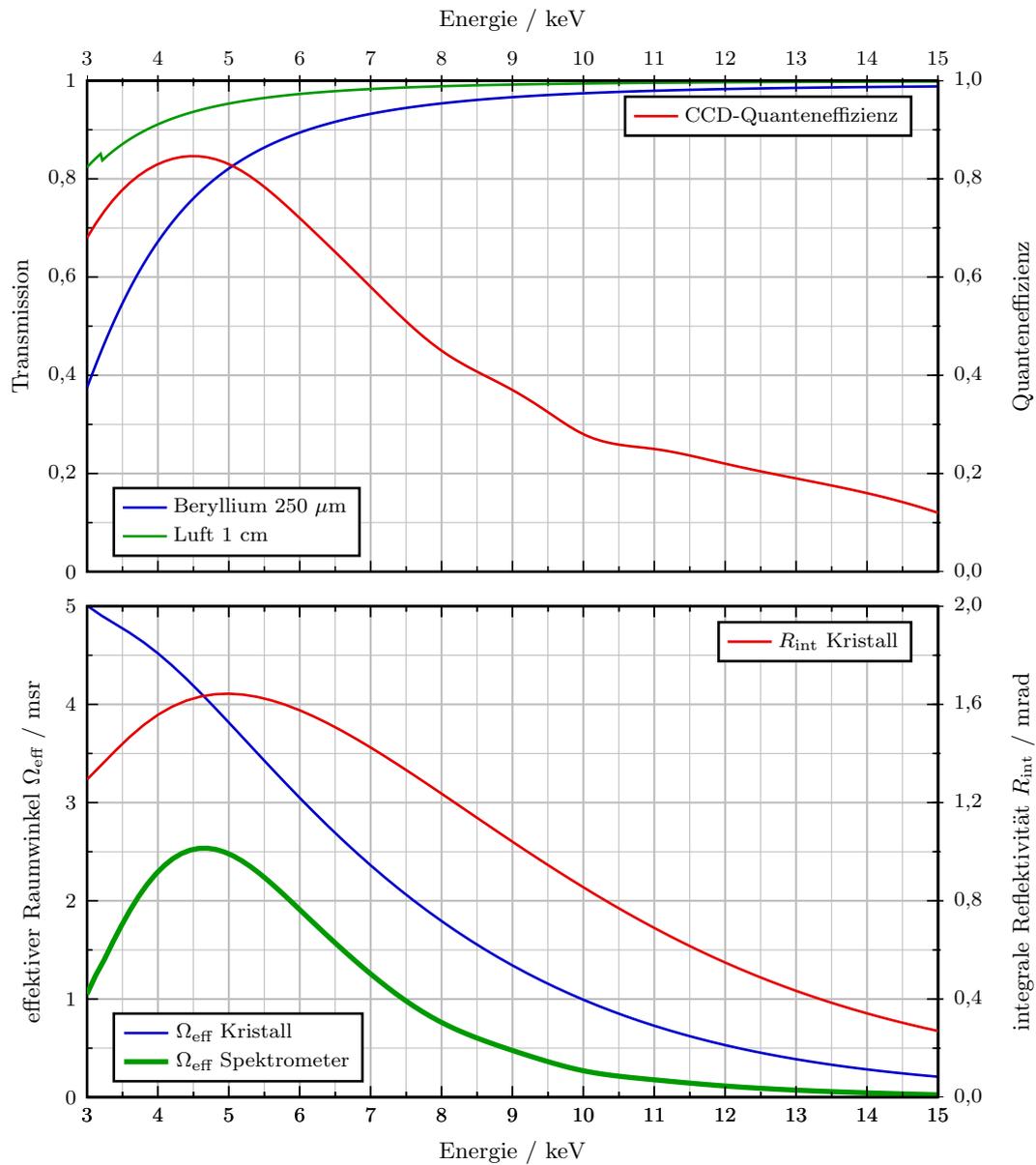
**Tabelle 6.1:** Aufgeführt sind die Werte zur Charakterisierung des Mosaic Spreads der HAPG-Optik.

izitätsverteilung bei planen, dünnen HAPG-Schichten von  $D_C = 15 \mu\text{m}$  ebenfalls durch ein einfaches Lorentz-Profil beschrieben werden [19]. Der Mosaic Spread betrug dabei  $\gamma \approx 0,05^\circ$ .

### 6.3 Effektiver Raumwinkel

Der effektive Raumwinkel des Spektrometers wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht direkt gemessen. Im nächsten Abschnitt werden typische Messzeiten mit diesem Spektrometer demonstriert, die ein Maß für die Effizienz des Spektrometers darstellen. Aufgrund der Charakterisierung der Mosaizität des Kristalls aus dem vorigen Abschnitt kann jedoch eine Berechnung des effektiven Raumwinkels des Spektrometers durchgeführt werden. Die theoretischen Grundlagen dafür sind in Kapitel 4.2.2 vorgestellt.

In Abb. 6.6 ist eine theoretische Berechnung des effektiven Raumwinkels sowie der integralen Reflektivität für die genutzte HAPG-Optik gezeigt. Als Profil der



**Abbildung 6.6:** Oben dargestellt ist die Transmission für das genutzte Berylliumfenster, für die Luftstrecke zwischen der nominellen Probenposition und dem Berylliumfenster sowie die Quanteneffizienz der verwendeten CCD-Kamera (Herstellerangabe) für den vom Spektrometer abgedeckten Energiebereich [11]. Im unteren Graphen ist der effektive Raumwinkel des Vollzylinder-Kristalls, sowie der effektive Raumwinkel des Spektrometers (inkl. genannter Abschwächungen) dargestellt. Die integrale Reflektivität des Kristalls entlang der Dispersionsebene ist auf der rechten Ordinate illustriert. Die Parameter für die Berechnung sind: (002)-Reflektion,  $R_{\text{sag}} = 150$  mm, HAPG-Dicke  $D_C = 40$  μm, Mosaic Spread  $\gamma = 0,2^\circ$ , Kristalllänge  $l = 30$  mm.

Mosaizität wurde näherungsweise ein einfaches Lorentz-Profil mit einer Halbwertsbreite von  $\gamma = 0,2^\circ$  genutzt. Der effektive Raumwinkel des Spektrometers wird zusätzlich durch die Komponenten im Strahlengang zwischen Probe und Detektor moduliert (siehe Abb. 4.8). Hierzu gehören die Absorption der Röntgenstrahlen an Luft zwischen der Probe und dem Fenster zur Vakuumkammer, die Transmission des Berylliumfensters und die Quanteneffizienz der CCD-Kamera. Der entsprechend modulierte effektive Raumwinkel des Spektrometers wird in dieser Abbildung ebenfalls gezeigt.

Im Vergleich zu Spektrometern mit perfekten Kristallen ist die integrale Reflektivität des HAPG-Spektrometers um mindestens eine Größenordnung höher (vgl. Abb. 3.5). Eine Vergleichsabschätzung bzgl. des sagittalen Öffnungswinkels  $\Omega_{\text{sag}}$  (senkrecht zur Dispersionsebene) mit anderen wellenlängendispersiven Spektrometern kann mit typischen Größen (Kristallhöhe 5 cm, Kristallabstand zur Probe 30 cm) gemacht werden. Hierbei ergibt sich ein Unterschied von ebenfalls einer Größenordnung, sodass der effektive Raumwinkel des hier gezeigten Spektrometers um zwei Größenordnungen höher ist als ein typisches Vergleichsspektrometer mit perfekten Kristallen.

## 6.4 Typische Messzeiten

Alternativ zur abstrakten Größe des effektiven Raumwinkels, berechnet in Kapitel 6.3, sollen in diesem Abschnitt beispielhaft die typischen Messzeiten mit diesem Spektrometer für hochauflösende Spektren von  $K\beta$ -Multipletts diskutiert werden. Hierbei wurde ein Satz von Eisenproben mit verschiedenen Dicken von 300 nm (Massenbelegung:  $0,16 \text{ mg/cm}^2$ ) bis zu massiven Proben untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Hierbei wurden die Messzeiten  $t$  so angepasst, dass die Anzahl der detektierten Photonen im Maximum der Fe- $K\beta_{1,3}$ -Emissionslinie in den Spektren aller Proben ungefähr übereinstimmt. Die Proben waren eine sättigungsdicke Eisenprobe ( $t = 10 \text{ min}$ ), eine  $5,8 \mu\text{m}$  dicke Fe-Folie ( $t = 15 \text{ min}$ ), eine  $2 \mu\text{m}$  dicke Eisenpulverschicht auf Klebeband (ca.  $100 \mu\text{m}$  dick,  $t = 30 \text{ min}$ ) und eine  $0,3 \mu\text{m}$  dicke  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulverschicht auf Klebeband ( $t = 180 \text{ min}$  mit detektorrauschunterdrückender Akquisitionsprozedur). Anzumerken ist, dass die relative Intensität der Fe- $K\beta_5$ -Linie für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufgrund der entsprechend kleineren Übergangswahrscheinlichkeit geringer als bei Fe ist und daher die Intensität bei den gemessenen Spektren kleiner ist. Dies ist also kein Artefakt der Detektionsprozedur, welche im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Vergleicht man die Verhältnisse der Nettopeakflächen der  $K\beta_5$ - und  $K\beta_{1,3}$ -Emissionslinien für die drei elementaren Eisenproben, so stellt man fest, dass sie im Rahmen der Unsicherheiten, bedingt durch die Zählstatistik, übereinstimmen. Die Spektren in Abb. 6.7 wurden

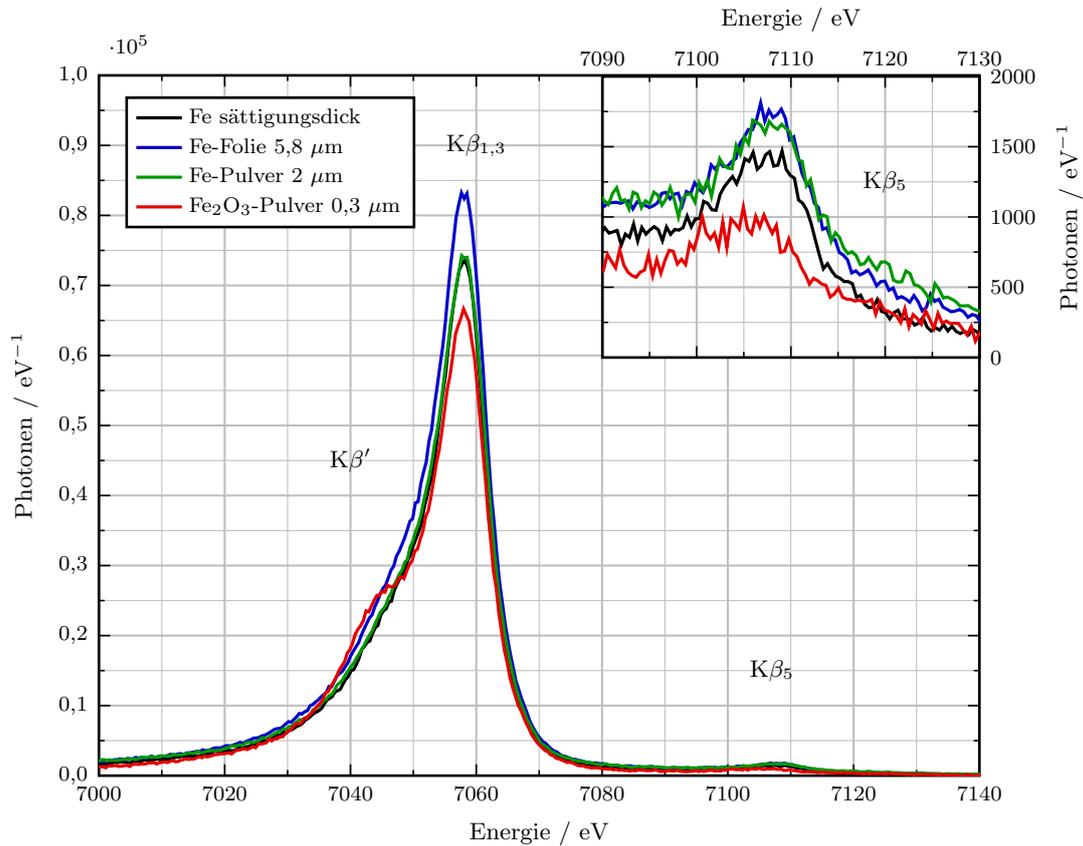
unnormiert und ohne Untergrundkorrektur dargestellt, um die absoluten Photonenzahlen zu präsentieren. Die Nettopeakfläche der  $K\beta_5$ -Linie der sättigungsdicken Eisenprobe beträgt ca. 7000 Photonen, während integral in der  $K\beta_{1,3}$ - und  $K\beta'$ -Linie etwa  $1,2 \cdot 10^6$  Photonen detektiert wurden. Es ist schließlich herauszustellen, dass die hohen Messzeiten im Vergleich zu energiedispersiven Systemen zur Elementanalyse von Proben vor allem durch die geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der zu untersuchenden Emissionslinien diktiert werden.

### 6.4.1 Detektorrauschunterdrückende Akquisitionsprozedur

Für hinreichend dünne Proben und damit geringe Fluoreszenzintensitäten kann es vorkommen, dass der Rauschanteil, hervorgerufen durch die CCD-Kamera (Dunkel- und Ausleserauschen), das zu messende Signal übersteigt bzw. eine ähnliche Amplitude besitzt. Dies ist ein Nachteil dieser Detektionsanordnung, bei der die CCD-Kamera nicht an der nominellen Fokusposition der gemessenen Strahlung ist. Die vom Kristall reflektierte Strahlung wird also nicht auf die CCD-Kamera fokussiert und damit das Signal auf möglichst wenige Pixel konzentriert, sondern auf einer entsprechend größeren Anzahl von Pixeln verteilt. Das kumulative Rauschen aller Pixel degradiert also das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gegenüber einer fokussierenden Anordnung.

Eine mögliche Lösung dieses Sachverhalts kann durch eine (detektor-)rauschunterdrückende Akquisitionsprozedur für direkt detektierende CCD-Kameras erzielt werden. Bei diesem CCD-Typ werden Photonen direkt im Detektions-Halbleiternmaterial absorbiert, sodass die Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare (bei vollständiger Speicherung der Ladungsträgerwolke in einem Pixel) proportional zur Energie des einfallenden Photons ist. Im Bereich der harten Röntgenstrahlung ist die entsprechend generierte Countzahl um Größenordnungen höher als die Rauschamplitude eines Pixels bei einer Akquisitionszeit von einigen Sekunden. Wählt man die Messzeit eines Bildes entsprechend, kann also die Detektion eines Photons vom Rauschen des Detektors diskriminiert werden, sodass man bei serieller Messung und Addition mehrerer Bilder, die mit dieser Prozedur nachbearbeitet wurden, ein Bild erhält, bei dem das Detektorrauschen unterdrückt wurde.

Diese Prozedur wurde für die Messung der  $0,3 \mu\text{m}$  dicken  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Probe genutzt (siehe Abb. 6.7), um die  $\text{Fe-K}\beta_5$ -Emissionslinie vom Detektorrauschen diskriminieren zu können. Allgemein ist dieses Prinzip für Proben mit geringen Konzentrationen des Analyten oder Proben bzw. Probenzellen, die leichte Elemente mit gegenüber schweren Elementen hohen Streuquerschnitten beinhalten, geeignet. Mittels eines geeigneten Streukörpers anstelle der Probe kann der Anteil der Streustrahlung am ursprünglichen Spektrum separat gemessen und anschließend von diesem



**Abbildung 6.7:** Dargestellt sind Eisen-K $\beta$ -Multiplett-Spektren von Proben mit unterschiedlicher Dicke mit entsprechender Messzeit  $t$ . Schwarz: Fe sättigungsdick,  $t = 10$  min; blau: Fe-Folie  $5,8 \mu\text{m}$ ,  $t = 15$  min; grün: Fe-Pulver  $2 \mu\text{m}$ ,  $t = 30$  min; rot:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulver  $0,3 \mu\text{m}$ ,  $t = 180$  min mit detektorrauschunterdrückender Akquisitionssprozedur; Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus [2]. Copyright 2014, AIP Publishing LLC

subtrahiert werden, falls eine Untergrundkorrektur, z. B. zur Analyse von Nettopeakflächen, der Emissionslinien von Interesse ist.

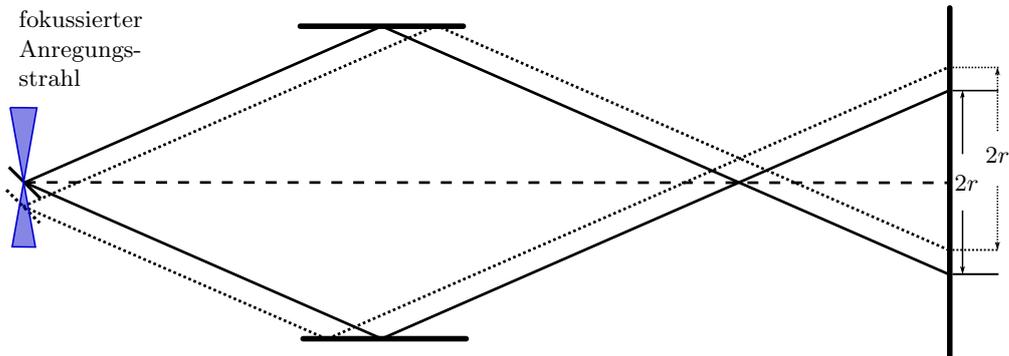
## 6.5 Stabilität der Energiekalibrierung

Ein weiterer Vorteil der Vollzylinder-Geometrie ist die Stabilität der Energiekalibrierung. Diese hängt nicht direkt von der Position, sondern vom Radius der kreisförmigen Bragg-Reflexe in der Bildebene ab (siehe Abb. 6.8). Dies führt zu einer stabilen Energieskala, da für variierende effektive Quellvolumina der Emissionsstrahlung (z. B. Probenverschiebung beim Probenwechsel oder bei gegenüber dem Polykapillarlinsenspot große Eindringtiefen in die Probe (z. B. leichte Matrizen)) nur die Position und nicht der Radius der Reflexe auf dem CCD-Kamerabild beeinflusst wird und damit auch nicht die Energiekalibrierung. Man kann also anhand des Kamerabildes die Probenposition auf ihre nominelle Position reproduzierbar justieren. Daraus folgt, dass Spektren verschiedener Proben innerhalb einer Messreihe direkt auf der gleichen absoluten Energieskala verglichen werden können.

Ein Wiederholungsexperiment wurde durchgeführt, um die Stabilität der Energieskala quantitativ beschreiben zu können. Es wurde eine sättigungsdicke Kupferprobe zehnmal anhand des Kamerabildes auf eine Referenzposition justiert und anschließend ein Cu-K $\alpha$ -Spektrum aufgenommen. Als Referenzmessung für die Probenposition und die Energiekalibrierung wurde die erste der zehn Messungen genutzt. Anhand der in Kapitel 5.1 vorgestellten Prozedur wurde mittels der bekannten Cu K $\alpha_1$ -Referenzemissionslinie, dem Radius  $r_0$  des entsprechenden Bragg-Reflexes in der Bildebene und dem Krümmungsradius der HAPG-Optik die Energieachse kalibriert. Bei den folgenden Iterationen wurde bei der Bildauswertung lediglich der Kreismittelpunkt auf den CCD-Bildern angepasst, sodass die Energiekalibrierung der Referenzmessung auf alle anderen Messungen übertragen wurde. Die Standardabweichung der Peakposition der CuK $\alpha_1$ -Linie über alle Messungen beträgt 0,03 eV.

## 6.6 Diskussion und Ausblick

Die Energieauflösung des Spektrometers wurde mittels Cu-K $\alpha$ -Strahlung bestimmt ( $E/\Delta E \approx 2000$ ). Aufgrund eines komplexen Effektes, der durch die Mosaik-Struktur der Kristalle hervorgerufen wird, existiert ein Tailing der Spektrometerantwortfunktion zu hohen Radien in der Bildebene. Bei entsprechender Positionierung der CCD-Kamera korrespondiert dieser Tailingeffekt zur hochenergetischen respektive niederenergetischen Seite eines Bragg-Reflexes. Für beide Detektorpositionsbereiche mit eindeutiger Energie-Radius-Korrelation existiert jeweils ein Auflösungsop-



**Abbildung 6.8:** Eine effektive Verschiebung des Quellvolumens der Fluoreszenzstrahlung in Richtung des Anregungsstrahls, z. B. durch räumliche Probenverschiebungen oder Eindringtiefeeffekte in die Probe, beeinflussen nicht die Energiekalibrierung des Spektrometers. Lediglich die Lage der entsprechenden Bragg-Reflexe in der Bildebene wird dabei verschoben, während die jeweiligen Radien der kreisförmigen Bragg-Reflexe unbeeinflusst bleiben. Bei zu starker Verschiebung der Probe kann die Bragg-Bedingung unerfüllt sein, weshalb kein Reflex mehr auf der CCD-Kamera sichtbar wäre.

timum. Dieser Sachverhalt sollte bei der Messstrategie berücksichtigt werden, so dass jeweils das ideale Auflösungsvermögen bzw. die weniger störende Richtung des Tailings gewählt wird. Um das Spektrometer über den gesamten erreichbaren Energiebereich zu charakterisieren, kann die vorgestellte Charakterisierungsprozedur bei anderen Energien durchgeführt werden.

Letztgenanntes Experiment kann auch für die Bestimmung des effektiven Raumwinkels des Spektrometers genutzt werden, um die theoretisch berechneten Werte zu überprüfen. Diese liegen zwischen etwa 0,03 msr und 2,5 msr für Energien zwischen 3 keV und 15 keV. Für die experimentelle Überprüfung wäre ein energiedispersiver Referenzdetektor nötig, um den von der Probe emittierten Photonfluss (Zahl emittierter Photonen pro Zeit und Raumwinkel) für die jeweilige Energie und Probe zu bestimmen. Multipliziert mit dem effektiven Raumwinkel ergäbe sich die messbare Photonenzahl pro Sekunde auf der CCD-Kamera. Eine Kenntnis des effektiven Raumwinkels ist für die Vorhersage von Messzeiten bei bekannter Probenemissionscharakteristik notwendig.

Mittels verschieden dicker Eisenproben wurden typische Messzeiten für das Spektrometer bestimmt. Sie reichen von zehn Minuten für sättigungsdicke Proben bis zu einigen Stunden für Reinelementproben unter  $1\ \mu\text{m}$  Dicke. Eine Verbesserung der Messzeit könnte beispielsweise durch eine Erhöhung der Anregungsintensität er-

folgen. Kommerziell erhältliche Mikrofokus-Drehanoden-Röntgenröhren mit einer Leistung von über einem Kilowatt könnten die Anregungsintensität um etwa eine Größenordnung gegenüber dem genutzten Aufbau erhöhen. Damit könnten Reinelementproben mit einer Schichtdicke von 100 nm innerhalb von etwa einer Stunde untersucht werden.

Aufgrund seiner Geometrie besitzt das Spektrometer eine probenpositionsunabhängige Energiekalibrierung bzw. können die Proben anhand der CCD-Bilder positioniert werden. Verschiedene Proben können somit auf der gleichen absoluten Energieskala verglichen werden.

# 7 Analytische Beschreibung der Spektrometerantwortfunktion

Je nach Fragestellung bei der Untersuchung einer Probenreihe ergibt sich nach Abschluss der Messungen und der zugehörigen Spektrenaufbereitung (siehe Abschnitt 5.1) die Aufgabe der Spektrenauswertung und Spektreninterpretation. Hierzu gehört beispielsweise die Betrachtung charakteristischer Merkmale der Spektren zur Unterscheidung verschiedener chemischer Verbindungen. Dabei werden mittels einfacher Fitprozeduren die charakteristischen Parameter der Spektren, wie z. B. Emissionslinienenergien, bestimmt und anschließend verglichen. Für eine genauere Auswertung der Spektren, bei der zwischen Spektrometerartefakten und Signalen bestmöglich unterschieden werden soll, sowie für die exakte Bestimmung von Linienenergien und Linienintensitäten, ist die komplette Beschreibung der Spektrometerantwortfunktion notwendig. Außerdem lässt sich damit der Nachteil der Mosaik-Kristalle, die im Vergleich zu perfekten Kristallen geringere spektrale Auflösung und die komplexe asymmetrische Peakform der Antwortfunktion, teilweise kompensieren. Die Spektrometerantwortfunktion entspricht der gemessenen spektralen Verteilung bei der Messung monochromatischer Strahlung mit dem entsprechenden Spektrometer. Sie beschreibt also die spektrale Verbreiterung eines gemessenen Signals.

In diesem Abschnitt wird die analytische Entwicklung der Spektrometerantwortfunktion für ein wellenlängendispersives Spektrometer mit Mosaik-Kristallen beschrieben. Hierbei wird sie zuerst für den Fall von flachen Kristallen und symmetrischer Komponentenordnung entwickelt und im zweiten Schritt für sagittal zylindrisch gekrümmte Optiken in asymmetrischer Anordnung erweitert. Schließlich werden erste Tests und Anwendungen der Antwortfunktion demonstriert.

## 7.1 Konzept der Spektrometerantwortfunktion

Die analytische Beschreibung der Antwortfunktion baut auf einem existierenden Konzept [14] auf, sie in einzelne Mechanismen, die das Auflösungsvermögen des Spektrometers beeinflussen, zu zerlegen. Hierzu gehören der Einfluss der Quellgröße, die intrinsische Reflektionsverbreiterung (auch Darwin-Breite genannt) sowie Fokussierungsfehler (vgl. Kapitel 4.2.1). Letztere entstehen bei Reflektion an Kris-

talliten, die nicht auf dem Rowlandkreis liegen, während Kristallite, die auf dem Rowlandkreis liegen bei Reflektion die integrale Reflektivität des Kristalls erhöhen, ohne dass die Auflösung degradiert wird (vgl. Mosaik-Fokussierung, Abb.3.4). Das Konzept besteht nun darin die durch die verschiedenen Anteile hervorgerufenen Verbreiterungsprofile in der Bildebene zu berechnen und anschließend mittels Faltung in die Antwortfunktion zu überführen. Die Neuerung gegenüber dem Konzept aus [14] ist die Kombination des „flat focusing error“ und „penetration error“ auf Grundlage der in Kapitel 2.2.2 berechneten tiefenabhängigen differentiellen Reflektivität innerhalb eines Mosaik-Kristalls. Außerdem wurden nach [14] die repräsentativen Werte der einzelnen Verbreiterungsmechanismen quadratisch addiert, um die Gesamtverbreiterung zu erhalten, was mathematisch nicht korrekt ist, wenn die entsprechenden Verbreiterungsprofile nicht gaußförmig sind.

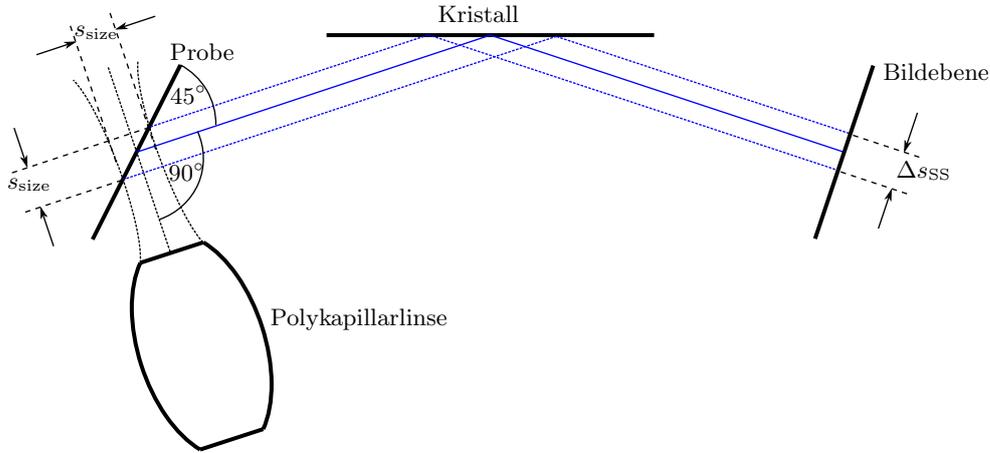
## 7.2 Beschreibung der auflösungsbegrenzenden Effekte

### 7.2.1 Quellgrößenfehler

Die räumliche Verbreiterung in der Bildebene durch die endliche Quellgröße hängt maßgeblich von der strahlformenden Optik im Anregungskanal ab. Im Falle einer Polykapillaroptik kann hierbei eine zweidimensionale Gauß-Verteilung angenommen werden [9], [27]. Je nach Orientierung der Probe zum Kristall und zur Anregungsoptik bzw. des Detektors zum Kristall müssen noch die jeweiligen Projektionen berücksichtigt werden. Weiterhin wird hier die Näherung gemacht, dass die Fluoreszenz in der Probe nur an der Oberfläche entsteht. Dies gilt für Proben, deren Dicke klein gegenüber der Quellfleckgröße der Anregungsoptik ist, bzw. für hinreichend schwere Matrizen. In Abb. 7.1 ist der Effekt für eine Beispielkonfiguration illustriert, hierbei wird der Quellfleck auf der Probe mit einem Größenverhältnis von 1:1 auf die Kamera abgebildet.

### 7.2.2 Intrinsische Reflektionsverbreiterung

Analog zur Darwin-Breite bei perfekten Kristallen ist die intrinsische Breite eines Kristallits in Mosaik-Kristallen ein Maß für die Unschärfe der Bragg-Bedingung bei der konstruktiven Interferenz von elastisch gestreuter Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle der Gitteratome im Kristallit. Dabei ist die intrinsische Breite die Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion  $P_H/P_0$ , die die Reflektionswahrscheinlichkeit von Röntgenstrahlung mit der Energie  $E$  am Kristallit in Abhängigkeit der Abweichung des Einfallswinkels der einfallenden Strahlung vom nominellen Bragg-Winkel  $\alpha_B$  beschreibt. Daraus ergibt sich, bei divergenter Quelle, ein reflektierter Strahlenfächer in der Dispersionsebene (siehe Abb. 7.3), dessen Breite die obere



**Abbildung 7.1:** Abbildung der Quellfleckgröße auf die Bildebene, wobei die Probe in  $45^\circ$ -Geometrie orientiert ist und der Detektor senkrecht zum am Kristall reflektierten Strahl steht (modifizierte Von-Hamos-Geometrie).

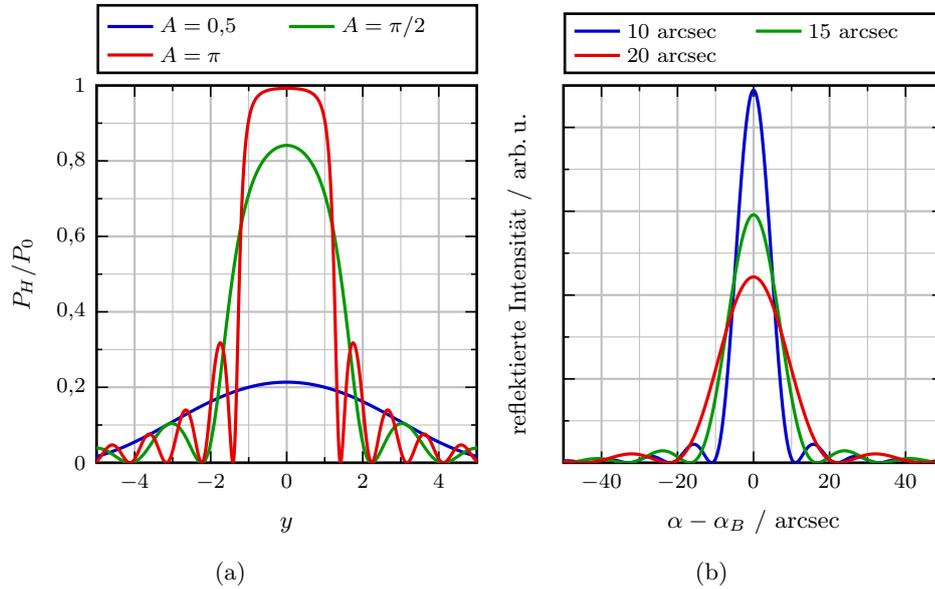
Auflösungsgrenze eines Kristall-Spektrometers bestimmt (siehe Gl. (7.1), [14]).

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{\tan \alpha_B}{\Delta \alpha_{\text{intr}}} \quad (7.1)$$

Hierbei ist  $\Delta E$  die Halbwertsbreite der Spektrometerantwortfunktion. Um den Einfluss dieses Effekts in die Spektrometerantwortfunktion zu integrieren, müssen die Verteilungsfunktion  $P_H/P_0$  und deren Halbwertsbreite  $\Delta \alpha_{\text{intr}}$  bekannt sein. Die Verteilungsfunktion  $P_H/P_0$  wird durch die Diffraktionstheorie für ideale Kristalle beschrieben (siehe Kapitel 2.2.1) [33]. Man erhält:

$$\frac{P_H}{P_0} = \frac{1}{y^2 + (1 - y^2) \coth^2 \left( A \sqrt{1 - y^2} \right)} \quad (7.2)$$

Hierbei ist  $y$  linear abhängig vom Einfallswinkel  $\alpha$  und  $A$  beschreibt die Breite der Verteilungsfunktion, welche u. a. abhängig von der Kristallitdicke ist. In der Implementierung wird  $y$  durch  $\alpha - \alpha_B$  dargestellt und der Parameter  $A$  in die Halbwertsbreite  $\Delta \alpha_{\text{intr}}$  überführt (siehe Abb. (7.2)). Letztere Relation ist nicht analytisch zu erhalten und wird deshalb mit numerischen Methoden bestimmt. Um das Diffraktionsprofil in die Bildebene zu transformieren, wird folgende Vorschrift



**Abbildung 7.2:** Beugungsmuster bei Bragg-Reflektion an Kristalliten des Mosaik-Kristalls. (a): Reflektierte Intensität als Funktion von  $y$ ; (b): Flächennormierte, reflektierte Intensität als Funktion der Abweichung des Einfallswinkels vom nominellen Bragg-Winkel für verschiedene Halbwertsbreiten  $\Delta\alpha_{\text{intr}}$

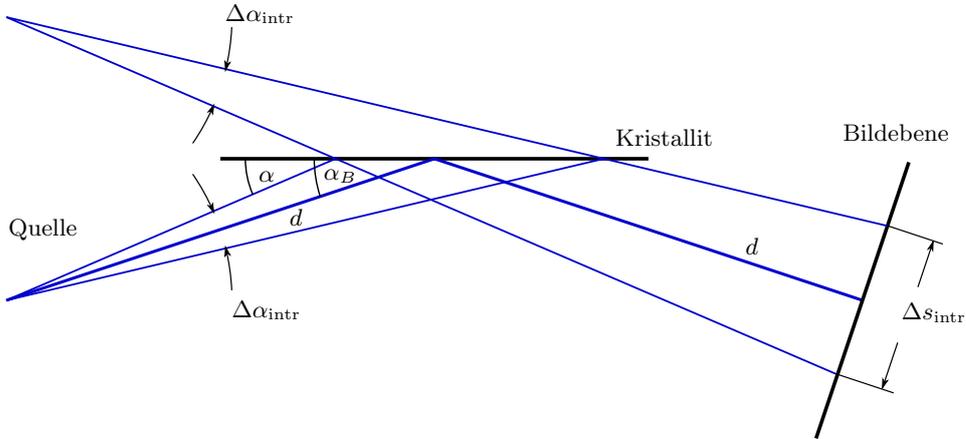
genutzt (vgl. Abb. 7.3):

$$\tan\left(\frac{\Delta\alpha_{\text{intr}}}{2}\right) = \frac{\Delta s_{\text{intr}}}{4d} \quad (7.3)$$

### 7.2.3 Fokussierungsfehler

#### Konzept zur Beschreibung der Fokussierungsfehler

Um das Abbildungsverhalten von HAPG-Kristallen beschreiben zu können, muss grundlegend untersucht werden, wie die Bragg-Reflektion an den Kristallen durch die Mosaik-Struktur beeinflusst wird. Die hierbei auftretenden Fokussierungsfehler können in zwei Komponenten zerlegt werden: In Richtung des auf den Kristall einfallenden Photons kann eine Reflektion mit tiefenabhängiger Wahrscheinlichkeit stattfinden („penetration error“). In der Ebene der Kristalloberfläche hängt der Einfallswinkel des einfallenden Photons vom Auftreffpunkt auf die Kristalloberfläche ab („flat focusing error“, siehe Abb. 7.5). Dies beeinflusst ebenfalls die Reflektionswahrscheinlichkeit und den Auftreffort des reflektierten Photons in der Bildebene.

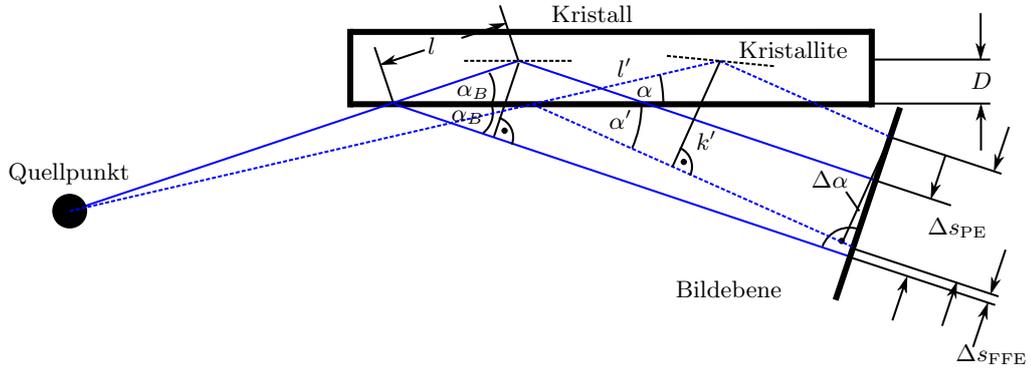


**Abbildung 7.3:** Skizze zur Erläuterung der intrinsischen Reflektionsverbreiterung: Durch die Unschärfe der Bragg-Bedingung können bei divergenter, monochromatischer Quelle auch Strahlen mit  $\alpha \neq \alpha_B$  mit endlicher Wahrscheinlichkeit reflektiert werden. Dadurch erhält man einen reflektierten Strahlenfächer, welcher eine Verschmierung  $\Delta s_{\text{intr}}$  in der Bildebene induziert. Hierbei ist  $d$  der Abstand zwischen Probe und Kristall, sowie zwischen Kristall und Detektor.

Ziel ist es nun, für beide Effekte eine geometrische Transformationsschrift für die Abbildung in die Bildebene zu bestimmen. Es muss also berechnet werden, wo ein Photon der Energie  $E$ , das unter dem Winkel  $\alpha$  in den Kristall eintritt und in der Tiefe  $D$  im Kristall reflektiert wird, relativ zu einem Photon, das unter dem nominellen Bragg-Winkel  $\alpha_B$  an der Oberfläche reflektiert wird, auf die Bildebene trifft. Dies wird mit dem in Kapitel 2.2.2 neu entwickelten Reflektionsmodell so kombiniert, dass die entsprechenden Reflektions- und Absorptionswahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden. Das liefert eine analytische Beschreibung der Fokussierungsfehler in Abhängigkeit der Spektrometergeometrie und der grundlegenden Kristallparameter wie der Kristalldicke  $D_C$ , des Mosaic Spread  $\gamma$  und der Streu- bzw. Absorptionsquerschnitte von Graphit.

### Penetration Error

Um die tiefenabhängige differentielle Reflektivität eines Kristalls der Dicke  $D_C$  zu bestimmen, wurde das neue Modell zur Diffraktion an Mosaik-Kristallen in Kapitel 2.2.2 entwickelt. Hierbei wird die Reflektivität nach der Anzahl der Reflektionen innerhalb des Kristalls zerlegt und dabei auch für jede Reflektionsanzahl die tiefenabhängige differentielle Reflektivität bestimmt. Zur Vereinfachung der mathematischen Darstellung betrachten wir nur Einfachreflektion innerhalb der Kristalle. Außerdem ist bei einem Kristall mit  $D_C = 50 \mu\text{m}$ ,  $\gamma = 0,1^\circ$  und  $E = 8 \text{keV}$  der



**Abbildung 7.4:** Diese Skizze zeigt den räumlichen Versatz in der Bildebene von Photonen, die in der Tiefe  $D$  des Kristalls reflektiert werden gegenüber Photonen, die an der Kristalloberfläche reflektiert werden, für Strahlen, die den Kristall unter dem Bragg-Winkel (durchgezogen) oder nicht unter dem Bragg-Winkel treffen (gestrichelt).

Anteil von Einfachreflektion an der Gesamtreflektivität etwa 88,8%, sodass mit dieser Näherung der dominante Anteil erfasst wird. Die tiefenabhängige differentielle Reflektivität  $P$  für ein Photon der Energie  $E$ , welches unter dem Winkel  $\alpha$  auf die Oberfläche trifft, als Funktion der Tiefe  $D \in [0, D_C]$  im Kristall mit dem Mosaic Spread  $\gamma$  ist dann (vgl. Gleichung 2.18):

$$P(D, \alpha, \alpha_B, \gamma) = \sigma \cdot e^{-\mu_{\text{eff}} \cdot D}, \quad (7.4)$$

mit dem linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu$ , der Kristallitreflektivität pro Schichtdicke  $\sigma$  und:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu \cdot \left( \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \alpha_{\text{diff}}} \right) + 2\sigma \quad (7.5)$$

$$\alpha_{\text{diff}} = 2\alpha_B - \alpha \quad (7.6)$$

Die Tiefenkoordinate  $D$  muss nun in die Bildebenenkoordinate  $\Delta s_{\text{PE}}$  transfor-

miert werden. Entsprechend Abb. 7.4 ergibt sich:

$$\sin \alpha = \frac{D}{l'}, \quad \sin(\alpha + \alpha') = \sin(2\alpha_B) = \frac{k'}{l'} \quad (7.7)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_B - \alpha, \quad \cos(\Delta\alpha) = \frac{k'}{\Delta s_{\text{PE}}} \quad (7.8)$$

$$\Rightarrow \Delta s_{\text{PE}}(\alpha, \alpha_B, D) = D \frac{\sin(2\alpha_B)}{\sin \alpha \cos(\Delta\alpha)} \quad (7.9)$$

$$\Rightarrow \frac{d(\Delta s_{\text{PE}})}{dD} = \frac{\sin(2\alpha_B)}{\sin \alpha \cos(\Delta\alpha)} \quad (7.10)$$

Für  $\Delta\alpha = 0$  geht Gleichung 7.9 in die Relation aus [14] über:

$$\Delta s_{\text{PE}}(\alpha_B, \alpha_B, D) = 2D \cos \alpha_B \quad (7.11)$$

### Flat Focusing Error

Nun wird die Transformationsvorschrift für den „flat focusing error“ bestimmt. Geometrische Überlegungen ergeben (vgl. Abb. 7.5):

$$d_{\text{PK}}^* = \frac{d_{\text{PK}}}{\sin \alpha} \sin(\pi - \alpha_B), \quad \cos(\Delta\alpha) = \frac{d_{\text{PK}} + d_{\text{KC}}}{d_{\text{PK}}^* + d_{\text{KC}}^*} \quad (7.12)$$

$$L' = \tan(\Delta\alpha)(d_{\text{PK}} + d_{\text{KC}}), \quad \beta_2 = \frac{\pi}{2} - \Delta\alpha, \quad \beta_3 = 2\Delta\alpha \quad (7.13)$$

$$\beta_1 = \pi - \beta_2 - \beta_3, \quad L = \frac{d_{\text{KC}}^*}{\sin \beta_1} \cdot \sin \beta_3, \quad \Delta s_{\text{FFEasy}} = L' - L \quad (7.14)$$

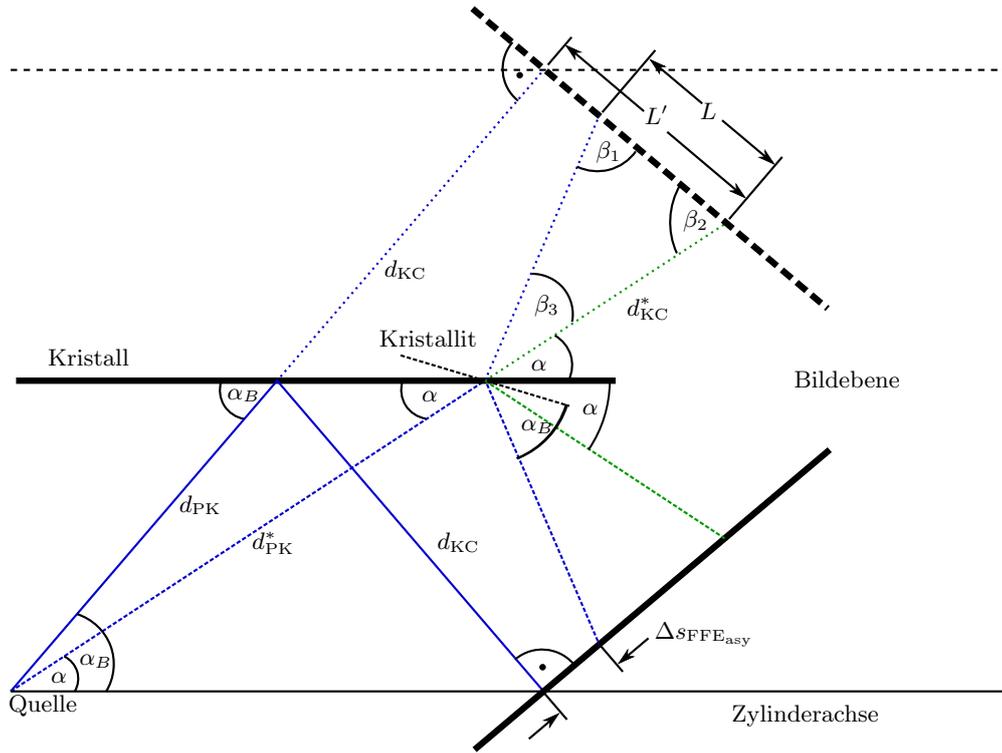
$$\Rightarrow \Delta s_{\text{FFEasy}}(\alpha, \alpha_B, d_{\text{PK}}, d_{\text{KC}}) = \left( d_{\text{KC}} + d_{\text{PK}} \frac{\sin(\alpha - 2\alpha_B)}{\sin \alpha} \right) \tan(\alpha - \alpha_B) \quad (7.15)$$

Für den symmetrischen Fall  $d = d_{\text{PK}} = d_{\text{KC}}$  gilt:

$$\Delta s_{\text{FFE}}(\alpha, \alpha_B, d) = 2d \cdot \frac{\cos \alpha_B \sin(\Delta\alpha) \tan(\Delta\alpha)}{\sin \alpha} \quad (7.16)$$

Approximiert man letztere Gleichung durch ein Taylor Polynom zweiter Ordnung für kleine  $\Delta\alpha$ , erhält man einen sich um den Faktor von 4 gegenüber der Relation aus [14] unterscheidenden Ausdruck, sodass man bei angegebener Quelle von einem Rechenfehler ausgehen kann.

$$\Delta s_{\text{FFE}}(\alpha, \alpha_B, d) \approx 2d \cdot \frac{\Delta\alpha^2}{\tan \alpha} \quad (7.17)$$



**Abbildung 7.5:** Dargestellt ist eine Skizze zur Beschreibung des „flat focusing error“. Die durchgezogene blaue Linie entspricht dem Referenzstrahl, der unter dem Bragg-Winkel auf den Kristall trifft. Der blaue gestrichelte Strahl trifft unter einem anderen Winkel auf den Kristall und wird von einem geeignet orientierten Kristallit reflektiert. Der in Bildebene auftretende Versatz entspricht dem „flat focusing error“.

### Kombination der Fokussierungsfehler

Zur Kombination der Fokussierungsfehler werden in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\alpha$  die Profile der tiefenabhängigen differentiellen Reflektivität  $P$  (im Folgenden auch Tiefenreflektionsprofile genannt, Gl. 7.4) berechnet und mit der Transformationsvorschrift (Gl. 7.9) in die Bildebene überführt. Jedes dieser Tiefenreflektionsprofile ist durch den „flat focusing error“ in der Bildebene um  $\Delta s_{\text{FFE}}$  (Gl. 7.16) gegenüber dem Referenzpunkt (Reflektion unter nominellem Bragg-Winkel  $\alpha = \alpha_B$  an der Oberfläche  $D = 0$ ) verschoben (siehe Abb. 7.6 (a) und (b)). Eine Integration der Tiefenreflektionsprofile über alle Einfallswinkel  $\alpha \in [\alpha_l, \alpha_h]$  liefert dann das gesamte Verbreiterungsprofil in der Bildebene.

Transformation des Tiefenreflektionsprofils  $P$  in die Bildebene und Verschiebung des Profils um  $\Delta s_{\text{FFE}}$  führt zu  $P_C$  (siehe Abb. 7.6):

$$P_C(\Delta s_{\text{PE}}^*, \alpha, \alpha_B, \gamma, D_C) = P \left( (\Delta s_{\text{PE}}^* - \Delta s_{\text{FFE}}) \frac{\sin \alpha \cos \Delta \alpha}{\sin 2\alpha_B}, \alpha, \alpha_B, \gamma \right) \times \left( \frac{d(\Delta s_{\text{PE}})}{dD} \right)^{-1}, \quad (7.18)$$

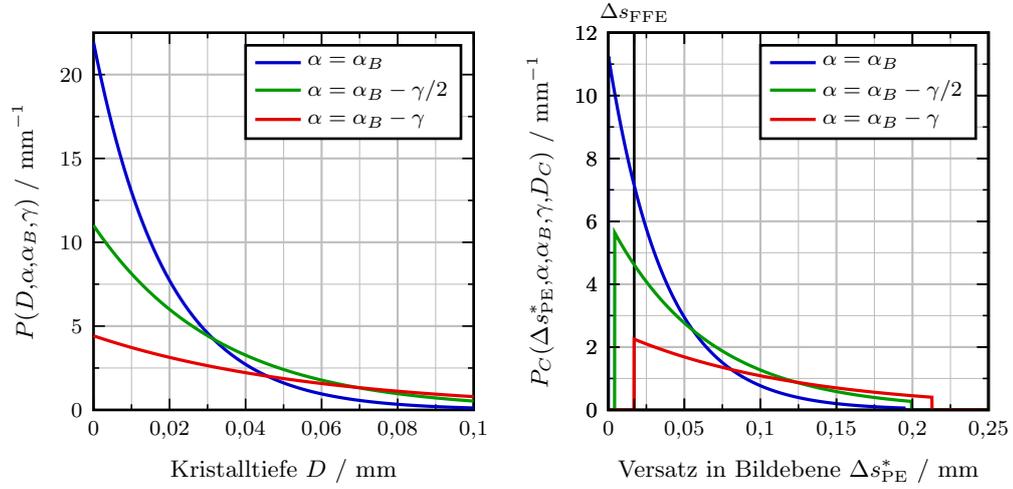
für  $\Delta s_{\text{PE}}^* \in [\Delta s_{\text{FFE}}, \Delta s_{\text{PE}}(\alpha, \alpha_B, D_C) + \Delta s_{\text{FFE}}]$ , sonst:  $P_C = 0$ . Hierbei ist  $\Delta s_{\text{PE}}^*$  die räumliche Koordinate, die aus der Transformation der Kristalltiefenkoordinate  $D$  in die Bildebene resultiert. Nun folgt die Integration über alle Einfallswinkel  $\alpha \in [\alpha_l, \alpha_h]$ , wobei  $\alpha_l$  ( $\alpha_h$ ) der kleinste (größte) Einfallswinkel der Strahlung auf den Kristall ist.

$$P_C^{\text{int}}(\Delta s_{\text{PE}}^*, \alpha_B, \gamma, D_C, \alpha_l, \alpha_h) = \int_{\alpha_l}^{\alpha_h} P_C(\Delta s_{\text{PE}}^*, \alpha, \alpha_B, \gamma, D_C) d\alpha \quad (7.19)$$

Diese Funktion beschreibt schließlich die räumliche Verteilung der am Kristall reflektierten Strahlung in der Bildebene hervorgerufen durch die Fokussierungsfehler (siehe Abb. (7.7)). Das Integral ist analytisch nicht lösbar und wird daher in der Implementierung numerisch berechnet.

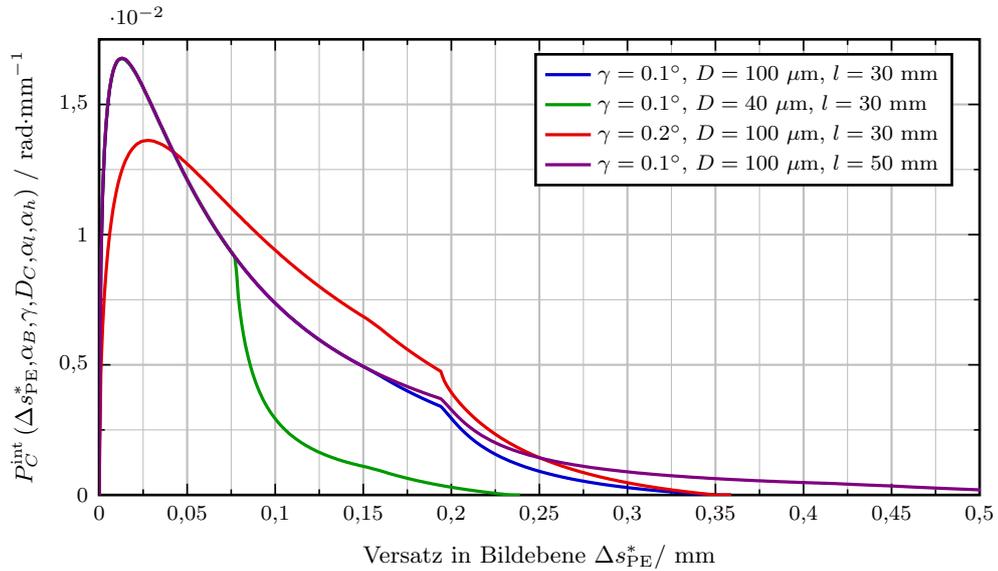
## 7.3 Spektrometerantwortfunktion für flache Mosaik-Kristalle

Nachdem die einzelnen Anteile (Quellgrößenfehler, intrinsische Reflektionsverbreiterung und Fokussierungsfehler) zur Spektrometerantwortfunktion für flache Mosaik-Kristalle in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden, kann nun durch

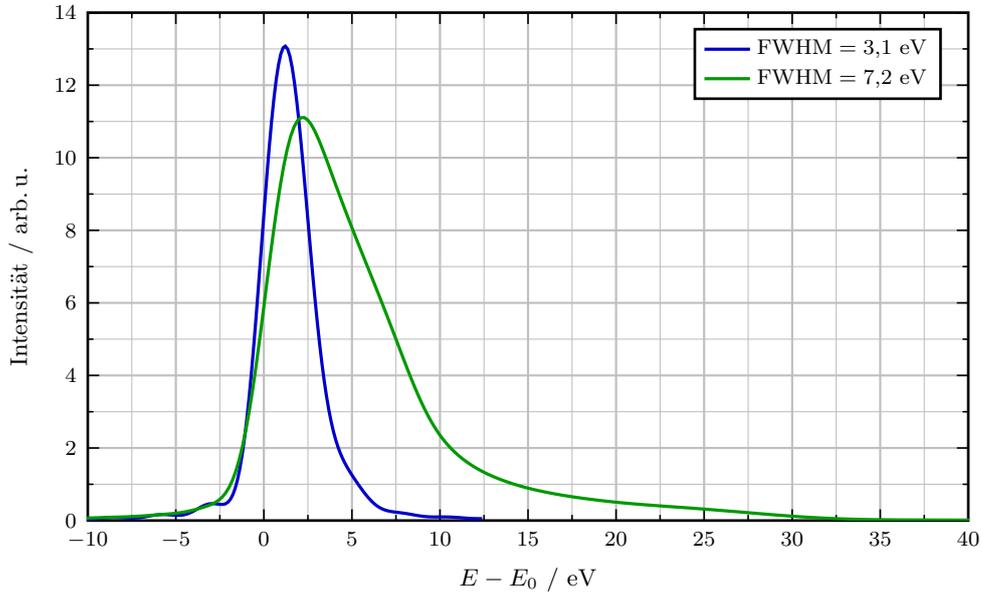


(a) Tiefenreflektionsprofile (tiefenabhängige differentielle Reflektivität) (b) in die Bildebene transformierte Tiefenreflektionsprofile

**Abbildung 7.6:** Tiefenreflektionsprofile für drei verschiedene Einfallswinkel  $\alpha$ ,  $E = 8000$  eV,  $\gamma = 0,1^\circ$  und  $D_C = 100 \mu\text{m}$ . Die Startpunkte der Profile entsprechen dem „flat focusing error“ für den jeweiligen Einfallswinkel.



**Abbildung 7.7:** Fokussierungsfehlerprofile in der Bildebene für verschiedene Kristallparameter mit  $E = 8000$  eV und  $R_{\text{sag}} = 150$  mm. Man sieht die abnehmende Maximalreflektivität für wachsende Mosaic Spreads und die zunehmende Verbreiterung für dickere bzw. längere Kristalle.



**Abbildung 7.8:** Berechnete Spektrometerantwortfunktionen für  $E_0 = 8000 \text{ eV}$ ,  $\Delta\alpha_{\text{int}} = 15 \text{ arcsec}$  in zwei Parameterkonfigurationen: blau:  $R_{\text{sag}} = 150 \text{ mm}$ ,  $d = 650 \text{ mm}$ ,  $\gamma = 0.1^\circ$ ,  $D_C = 40 \mu\text{m}$ ,  $l = 30 \text{ mm}$ ,  $S_{\text{size}} = 30 \mu\text{m}$ ; grün:  $R_{\text{sag}} = 100 \text{ mm}$ ,  $d = 433 \text{ mm}$ ,  $\gamma = 0.2^\circ$ ,  $D_C = 100 \mu\text{m}$ ,  $l = 50 \text{ mm}$ ,  $S_{\text{size}} = 50 \mu\text{m}$ . Die relativen Intensitätsverhältnisse entsprechen den Vorhersagen des neuen Modells zur Diffraktion an Mosaik-Kristallen für Einfachreflektion.

numerische Faltung der einzelnen Verbreiterungsprofile das resultierende Profil berechnet werden. Für zwei Beispielkonfigurationen ist dies in Abb. 7.8 illustriert. Die Erweiterung der Spektrometerantwortfunktion auf die Vollzylinder-Geometrie erfolgt im nächsten Kapitel.

Diese Modellierung kann zur Entfaltung von Spektren genutzt werden und um Vorhersagen über das Auflösungsvermögen eines Spektrometers für bestimmte Parameterkonfigurationen zu machen (ähnlich wie in Kapitel 4.2.1). In Kombination mit der Berechnung des jeweiligen effektiven Raumwinkels (vgl. Kap. 4.2.2) kann somit die Optimierung einer Spektrometerkonfiguration für bestimmte Fragestellungen erfolgen.

Eine erste Anwendung der Spektrometerantwortfunktion für die Entfaltung von gemessenen Spektren ist in Kapitel 7.5 beschrieben. Dort wird sie genutzt, um den Wert der intrinsischen Breite von HAPG zu bestimmen. Für die Entfaltung von Spektren mit mehreren Emissionslinien, deren Energiedifferenzen nicht klein

gegenüber der Energiebandbreite des Spektrometers ist, ist die Antwortfunktion noch dahingehend zu erweitern, dass für diejenigen Emissionslinien, für die das Spektrometer nicht ideal justiert ist (Photonen treffen unter ihrem nominellen Bragg-Winkel nicht zentral auf den Kristall) eine jeweils eigene Antwortfunktion zu berechnen ist. Dies wirkt sich auf die Berechnung der Fokussierungsfehler aus, da für Energien, die von der zentralen Energie abweichen, die Pfadlängen der Photonen zwischen Probe und Kristall sowie Kristall und Detektor nicht mehr gleich sind.

## 7.4 Erweiterung der Spektrometerantwortfunktion auf die Vollzylinder-Geometrie

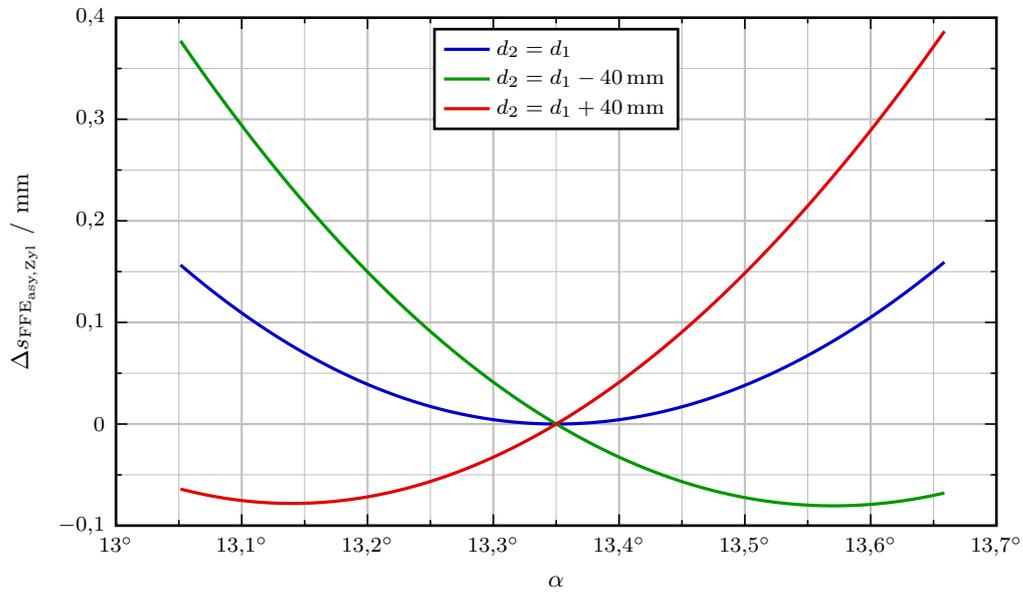
Um die analytische Beschreibung der Spektrometerantwortfunktion auf die Vollzylinder-Geometrie zu erweitern, müssen zwei weitere Effekte in Betracht gezogen werden. Zum einen sind die Komponentenabstände im Allgemeinen nicht mehr gleich  $d_{PK} \neq d_{KC}$  bzw.  $d_1 \neq d_2$ , was einen Einfluss auf die Fokussierungsfehler hat und zum anderen resultiert aus der Kombination der sagittal gekrümmten Optik und der Mosaik-Struktur der Kristalle ein Tailingeffekt zu höheren Radien der Bragg-Reflexe in der Bildebene. In diesem Abschnitt sollen beide Effekte detailliert hergeleitet und diskutiert werden.

### 7.4.1 Asymmetrie der Komponentenabstände

Die Asymmetrie der Komponentenabstände ist implizit in Gleichung 7.15 bei der Beschreibung des „flat focusing error“ einbezogen. Im symmetrischen Fall erhält man die parabelähnliche Relation 7.16. Die Vollzylinder-Geometrie wird in Abhängigkeit des sagittalen Krümmungsradius der Optik  $R_{\text{sag}}$  und der beiden Komponentenabstände entlang der Zylinderachse  $d_1, d_2$  parametrisiert. Weiterhin ist die Bildebene senkrecht zur Zylinderachse orientiert, sodass man mit einer zu den Gleichungen 7.13–7.15 analogen Herleitung die folgende Relation zur Beschreibung des „flat focusing error“ in der Vollzylinder-Geometrie erhält.

$$\Delta_{\text{SFFE}_{\text{asy,Zyl}}}(\alpha, \alpha_B, d_1, d_2) = \frac{\sin(\alpha - \alpha_B)}{\cos \alpha_B} \cdot \left( d_2 \cdot \frac{1}{\cos(\alpha - 2\alpha_B)} + d_1 \cdot \frac{\tan(\alpha - 2\alpha_B)}{\sin \alpha} \right) \quad (7.20)$$

Hierbei kann der Bragg-Winkel  $\alpha_B$  über die Relation  $R_{\text{sag}} = d_1 \tan \alpha_B$  beschrieben werden. In Abb. 7.9 ist der „flat focusing error“ in der Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie für verschiedene Detektorpositionen, d. h. auch für den asymmetrischen Fall der Komponentenanordnung, dargestellt. Man sieht, dass die Differenz zwischen maximaler und minimaler Abweichung vom Nullpunkt mit  $\alpha = \alpha_B$  und



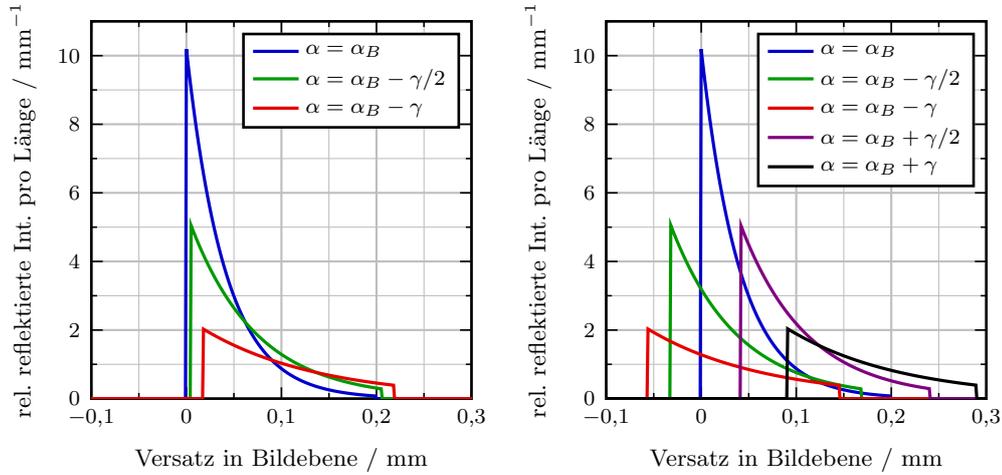
**Abbildung 7.9:** Gezeigt ist die räumliche Verbreiterung in der Bildebene hervorgerufen durch den „flat focusing error“ in der Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie für verschiedene Detektorpositionen als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$ . Die Parameterkonfiguration ist:  $E = 8000$  eV,  $d_1 = 632,08$  mm,  $R_{\text{sag}} = 150$  mm,  $l = 30$  mm.

damit die räumliche Verbreiterung in der Bildebene für den asymmetrischen Fall größer ist als für den symmetrischen (hier mehr als doppelt so groß) und dass bei gleichen Abweichungen des Einfallswinkels vom Bragg-Winkel die Verbreiterung in der Bildebene in asymmetrischer Anordnung größer ist als in symmetrischer. Daher vergrößert sich auch die gesamte spektrale Spektrometerverbreiterung für wachsende Abstandsdifferenzen  $|d_1 - d_2|$ .

Um nun das gesamte Fokussierungsfehlerprofil in der Vollzylinder-Geometrie zu berechnen, ist eine Herleitung analog zu Kapitel 7.2.3 notwendig. Der Eindringtieffenfehler entspricht in der Detektoranordnung senkrecht zur Zylinderachse folgender Relation.

$$\Delta s_{\text{PE,Zyl}}(\alpha, \alpha_B, D) = D \frac{\sin(2\alpha_B)}{\sin \alpha \cos(2\alpha_B - \alpha)} \quad (7.21)$$

Eine Kombination der Relationen 7.20 und 7.21 analog zu 7.18 ergibt die in die Bildebene transformierten Profile der tiefenabhängigen differentiellen Reflektivität eines Kristalls für verschiedene Einfallswinkel  $\alpha$ . In Abb. 7.10 sind beispielhafte Profile dargestellt. Diese Profile sind entsprechend des „flat focusing error“ (vgl.



(a) Symmetrische Komponentenordnung:  $d_2 = d_1$       (b) Asymmetrische Komponentenordnung:  $d_2 = d_1 + 40 \text{ mm}$

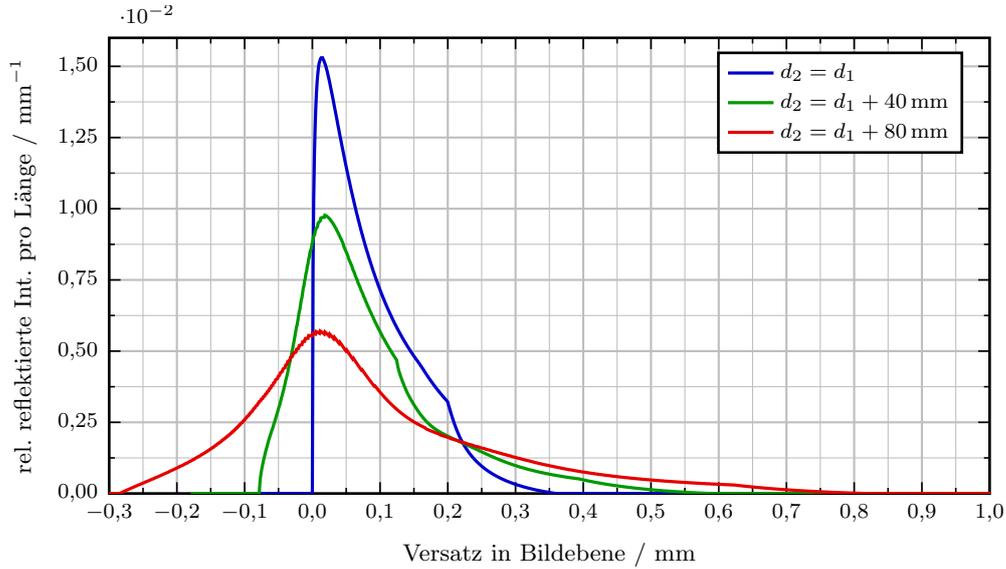
**Abbildung 7.10:** Dargestellt sind in die Bildebene transformierte Tiefenreflexionsprofile in der Vollzylinder-Geometrie für verschiedene Einfallswinkel  $\alpha$  in symmetrischer und asymmetrischer Komponentenordnung. Die Startpunkte der Profile entsprechen dem „flat focusing error“ für den jeweiligen Einfallswinkel. Die Parameterkonfiguration ist:  $E = 8000 \text{ eV}$ ,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $D_C = 100 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{sag}} = 150 \text{ mm}$  und  $d_1 = 632,07 \text{ mm}$ .

Abb. 7.9) in der Bildebene versetzt und für symmetrische (vgl. Abb. 7.10 (a)) und asymmetrische (vgl. Abb. 7.10 (b)) Komponentenordnung gezeigt.

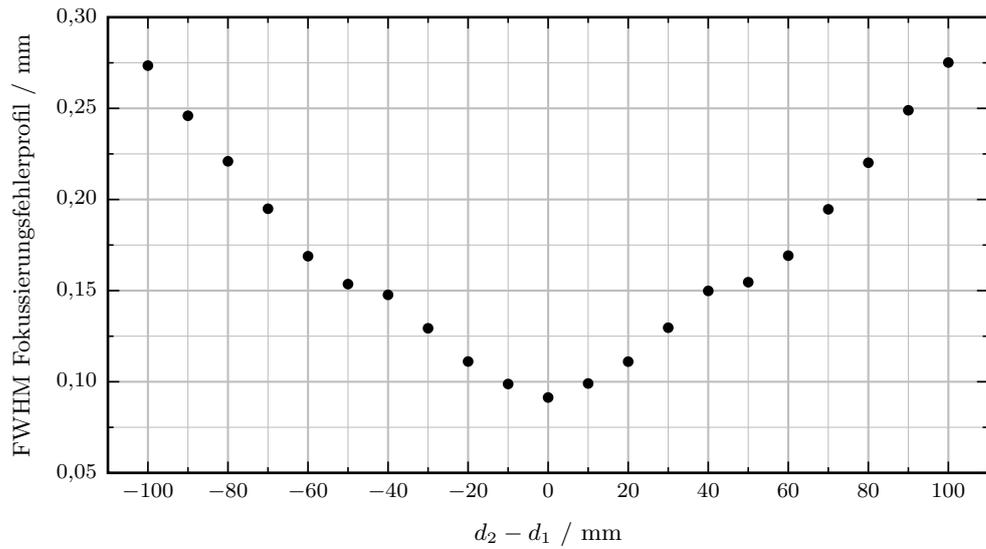
Integriert man diese Profile über alle Einfallswinkel  $\alpha$  analog zu Gleichung 7.19, so erhält man das gesamte Fokussierungsfehlerprofil in der Bildebene. Exemplarisch sind einige dieser Profile in Abb. 7.11 (a) gezeigt. Die Halbwertsbreite dieser Profile ist in Abb. 7.11 (b) abhängig von der Detektorposition  $d_2$  dargestellt. Man sieht, dass die Verbreiterung für den symmetrischen Fall minimal ist und mit  $|d_2 - d_1|$  wächst. Dies ist die Erklärung für den entsprechenden Verlauf der experimentell bestimmten Energieauflösung des genutzten Spektrometers in Kapitel 6.1.

#### 7.4.2 Spektrenverbreiterung induziert durch sagittal verkippte Kristallite

Im Kapitel 6.2 über die Charakterisierung der HAPG-Optik wurde ein Verfahren zur Bestimmung des Mosaic Spreads in der Von-Hamos-Geometrie vorgestellt. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Bragg-Reflektion an sagittal gegenüber der Kristal-



(a) Fokussierungsfehlerprofile



(b) Breite der Fokussierungsfehlerprofile

**Abbildung 7.11:** Dargestellt sind Fokussierungsfehlerprofile in der Bildebene für die Vollzylinder-Geometrie. In (a) sind exemplarische Profile für symmetrische und asymmetrische Komponentenarrangierungen abgebildet. Die Halbwertsbreiten dieser Profile sind in Abhängigkeit der Detektorposition in (b) gezeigt. Die Parameterkonfiguration ist:  $E = 8000$  eV,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $D_C = 100 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{sag}} = 150$  mm und  $d_1 = 632,07$  mm.

oberfläche verkippten Kristalliten einen senkrecht zur Diffraktionsebene verbreiterten Reflex in der Bildebene induziert. Für eine asymmetrische Komponenten-anordnung mit  $d_1 \neq d_2$  ist die räumliche Verbreiterung jeweils tangential an den kreisförmigen Bragg-Reflexen in der Bildebene orientiert, da die Diffraktionsrichtung radial verläuft. Um den Einfluss dieses Effekts, der im Folgenden auch als Tangentialeffekt bezeichnet wird, auf die spektrale Spektrometerauflösung zu bestimmen, muss die räumliche Breite dieser tangentialen Profile, abhängig vom Mosaic Spread, bestimmt werden und die Profile für jeden Punkt auf dem Kreisbogen der Bragg-Reflexe geometrisch überlagert werden. Das aus der Überlagerung resultierende Profil entlang einer Zentralen des kreisförmigen Bragg-Reflexes (Diffraktionsrichtung) liefert dann das gesuchte räumliche Verbreiterungsprofil in der Bildebene.

### Bestimmung der Breite der örtlichen sagittalen Verbreiterung

Diese räumliche Verbreiterung  $s$  wurde in Abschnitt 6.2 in Abhängigkeit der Geometrie und des Mosaic Spreads  $\gamma$  der Optik für den symmetrischen Fall  $d_1 = d_2$  berechnet. Für asymmetrische Anordnungen gilt analog:

$$s = r \frac{\sin 2\varphi}{-1 + 2 \cos^2 \varphi} \quad (7.22)$$

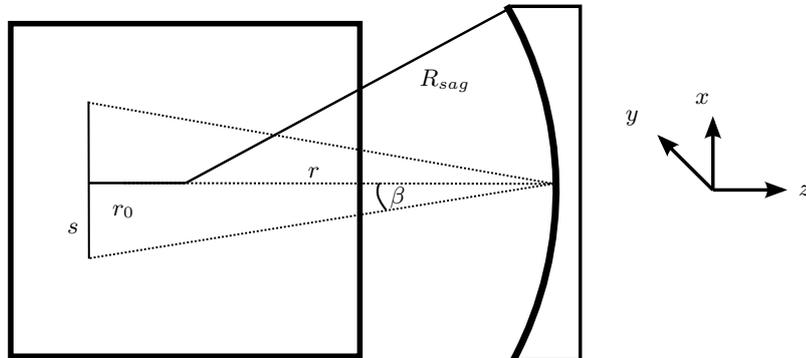
$$\Rightarrow \varphi(s) = \arccos \left[ \frac{\sqrt{1 + \frac{r}{\sqrt{r^2 + s^2}}}}{\sqrt{2}} \right] \quad (7.23)$$

$$\Rightarrow \frac{d\varphi}{ds}(s) = \frac{r}{2(r^2 + s^2)} \quad , \text{ mit} \quad (7.24)$$

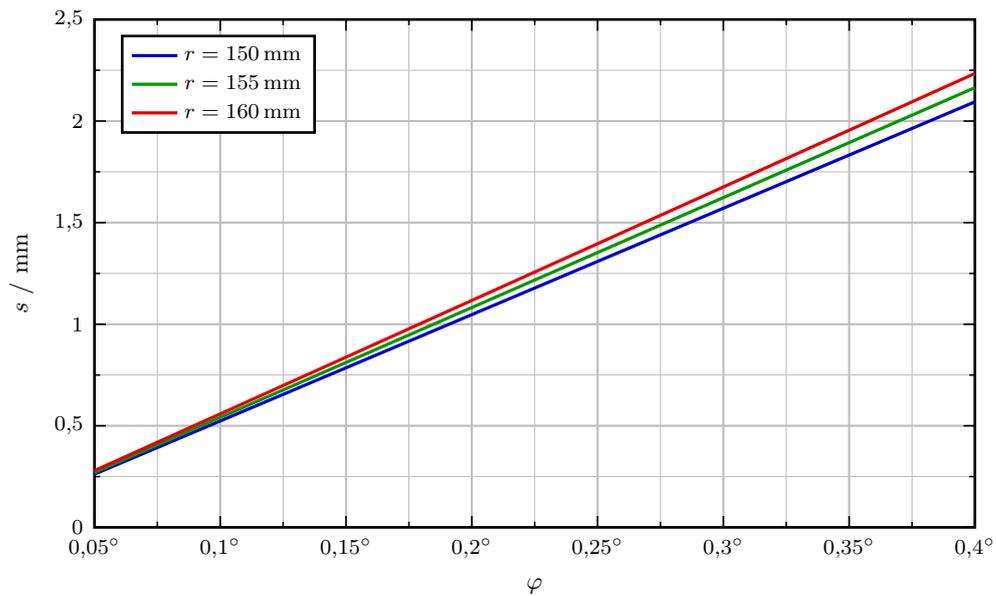
$$r = r_0 + R_{sag} \quad (7.25)$$

$$r_0 = \left| \frac{R_{sag}}{d_1} (d_2 - d_1) \right| \quad (7.26)$$

Hierbei ist  $r_0$  der Radius der betrachteten Emissionslinie auf dem Detektor und  $\varphi$  der sagittale Verkippungswinkel der Kristallite. Die geometrische Konstellation ist Abb. 7.12 zu entnehmen. In Abb. 7.13 ist die Abhängigkeit der räumlichen Verbreiterung in der Bildebene  $s$  als Funktion von  $r$  und  $\varphi$  dargestellt. Man erkennt, dass die Änderung der Verbreiterung mit  $r$  innerhalb des Definitionsbereichs (bestimmt durch sagittalen Krümmungsradius  $R_{sag}$  und Detektorgröße) klein gegenüber der Variation von  $\varphi$  innerhalb typischerweise auftretender Werte des Mosaic Spreads  $\gamma$  ist.



**Abbildung 7.12:** Illustriert ist die geometrische Konstellation zur räumlichen Verbreiterung durch Bragg-Reflexe an sagittal verkippten Kristalliten in der Vollzylinder-Geometrie.



**Abbildung 7.13:** Dargestellt ist die räumliche Verbreiterung in der Bildebene senkrecht zur Diffraktionsebene induziert durch Bragg-Reflexion an sagittal gegen die Kristalloberfläche verkippten Kristalliten für verschiedene  $r$  in Abhängigkeit des sagittalen Verkippfungswinkels  $\varphi$ .

### Geometrische Überlagerung der Tangenten

Eine detektierte Emissionslinie entspricht einem Kreis mit dem Radius  $r_0$  auf der CCD-Kamera. Betrachtet man einen Punkt  $\mathbf{G}$  auf einer Zentrale des Kreises, der außerhalb des Kreises liegt, so existieren genau zwei Tangenten mit den Berührungspunkten  $\mathbf{B}_{1,2}$ , die durch den Punkt  $\mathbf{G}$  verlaufen (siehe Abb. 7.14). Über den Abstand  $s$  zwischen  $\mathbf{G}$  und  $\mathbf{B}_{1,2}$  kann mit Gl. 7.23 der entsprechende sagittale Verkippungswinkel eines Kristalliten bestimmt werden. Über die lorentz-förmige Mosaizitätsverteilungsfunktion kann damit die entsprechende Gewichtung an diesem Punkt durch die tangentielle Verbreiterung ausgerechnet werden.

Eine Tangente an einem Kreis mit dem Radius  $r_0$  ist parametrisiert über den Berührungspunkt  $\mathbf{B} = (x_B, y_B)$  und den Mittelpunkt des Kreises  $\mathbf{M} = (x_M, y_M)$ :

$$r_0^2 = (x_B - x_M)(x - x_M) + (y_B - y_M)(y - y_M) \quad (7.27)$$

$$\Leftrightarrow y = \frac{r_0^2 + (x - x_M)(-x_B + x_M)}{(y_B - y_M)} + y_M \quad (7.28)$$

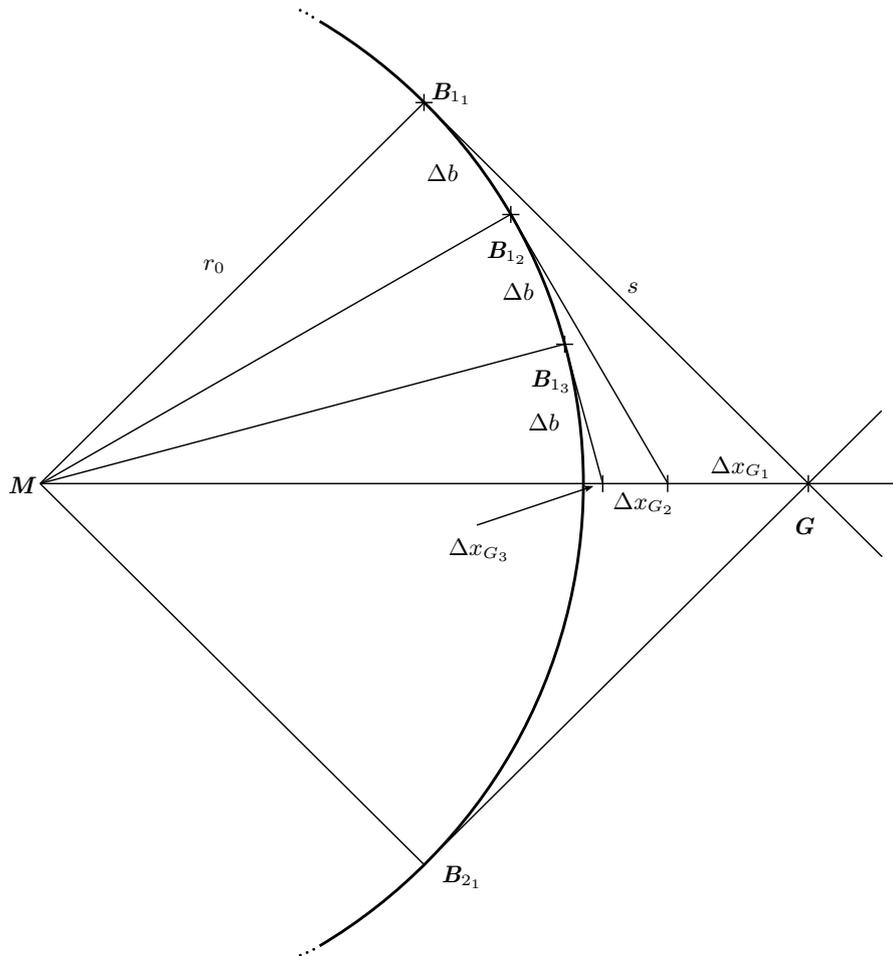
Aufgrund der Kreissymmetrie wird im Folgenden die Berechnung auf die Horizontale mit  $y_G = y_M$  reduziert. Außerdem wird der Mittelpunkt  $\mathbf{M} = 0$  o. B. d. A. in den Koordinatenursprung gesetzt. Mit  $y = y_G$  erhält man die Berührungspunkte  $\mathbf{B}_{1,2}$ .

$$x_B = \frac{r_0^2}{x_G} \quad , \text{ mit } x_G \geq r_0 \quad (7.29)$$

$$y_B = \pm r_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{x_G^2}} \quad (7.30)$$

Nun sind zu jedem Punkt  $\mathbf{G}$  die Punkte  $\mathbf{B}_{1,2}$  gefunden und es kann  $s$  als Abstand zwischen den Punkten bestimmt werden. Mit Gleichung 7.23 kann  $s$  in den entsprechenden sagittalen Verkippungswinkel eines Kristalliten umgerechnet werden, der wiederum eingesetzt in die Mosaizitätsverteilung das Gewicht des Verbreiterungsprofils für den Punkt  $\mathbf{G}$  ergibt.

Für die analytisch kontinuierliche Berechnung dieses Effekts muss weiterhin beachtet werden, dass für verschiedene Berührungspunkte  $B_{1_i}$  bzw.  $B_{2_i}$  die äquidistant auf dem Kreisbogen mit dem Abstand  $\Delta b$  angeordnet sind, die entsprechenden Abstände  $\Delta x_{G_i}$  der Punkte  $\mathbf{G}_i$  auf der Horizontalen nicht gleich sind (siehe Abb. 7.14). Die Tangenten liegen dabei mit wachsendem  $x_G$  weniger dicht (siehe Abb.



**Abbildung 7.14:** Schematische Darstellung zur Konstruktion der Tangenten und den daraus hervorgehenden Größen.

7.14). Ein Maß für diese Dichte der Tangenten liefert die Ableitung  $\frac{db}{dx_G}$ .

$$b = r_0 \cdot \arctan\left(\frac{y_B}{x_B}\right) \quad (7.31)$$

Einsetzen von Gl. 7.29 und 7.30 in Gl. 7.31 und Ableiten nach  $x_G$  ergibt:

$$\frac{db}{dx_G}(x_G) = \frac{r_0^2}{\sqrt{-r_0^2 x_G^2 + x_G^4}} \quad (7.32)$$

Wir erhalten also die folgende Gleichung für das Gewicht der tangentialen Verbreiterung  $I_{\text{tang}}(x_G)$  in Abhängigkeit der Position auf der Horizontalen:

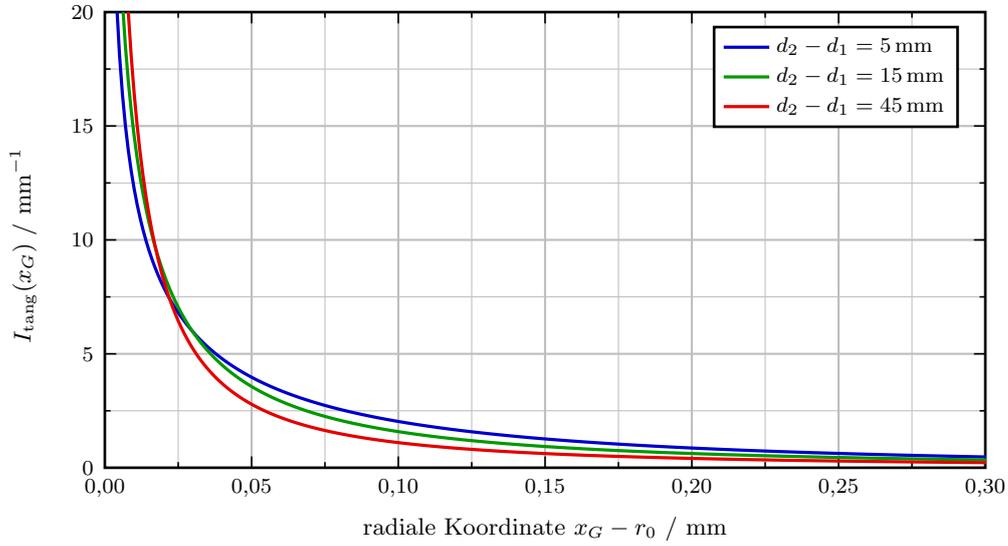
$$I_{\text{tang}}(x_G) = L(1,0,\gamma,\varphi) \cdot \frac{d\varphi}{ds} \cdot \frac{db}{dx_G}(x_G) \quad (7.33)$$

Die Funktion  $L(1,0,\gamma,\varphi)$  ist dabei eine Lorentz-Verteilung mit der Fläche 1, die mit der Halbwertsbreite  $\gamma$  um 0 verteilt ist und die Winkelverteilung der Kristallite repräsentiert. Sie hat die Dimension  $[\text{Winkel}]^{-1}$ . Der Faktor  $\frac{d\varphi}{ds}(s)$  muss aufgrund der Koordinatentransformation  $\varphi \rightarrow s$  hinzugefügt werden, sodass die Funktion  $I_{\text{tang}}(x_G)$  eine Wahrscheinlichkeitsdichte mit der Dimension  $[\text{Länge}]^{-1}$  besitzt.

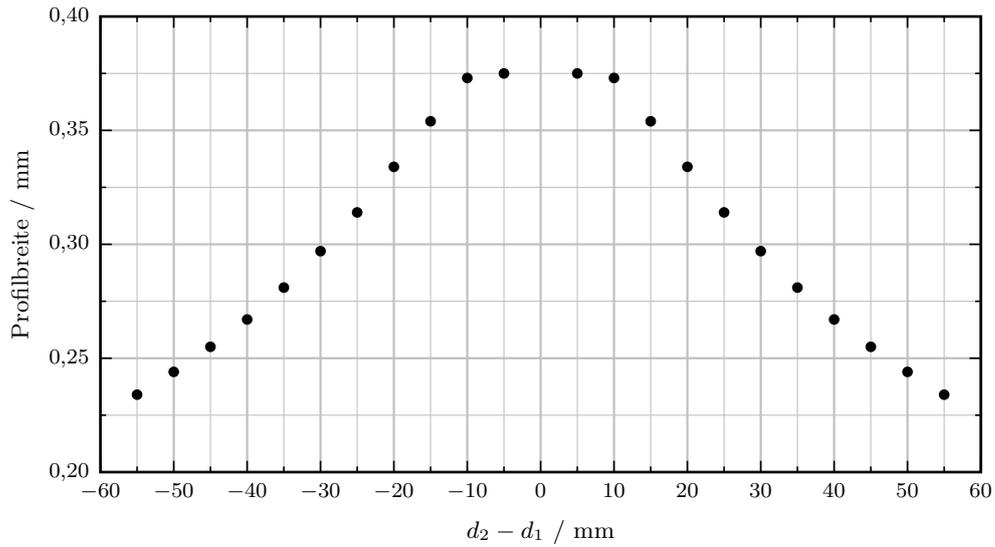
In Abb. 7.15 (a) sind beispielhafte Verbreiterungsprofile entsprechend Gleichung 7.33 für verschiedene asymmetrische Komponentenarrangements dargestellt. Diese bei  $x_G = r_0$  divergierenden Funktionen werden schmaler, je größer die Differenz der Komponentenabstände  $|d_2 - d_1|$  ist. In Abb. 7.15 (b) sind die entsprechenden Profilbreiten in Abhängigkeit der Komponentenabstandsdifferenz illustriert. Die Breite entspricht hierbei der Koordinate  $x_{G_{90\%}} - r_0$ , bei der der Flächeninhalt unter dem Graphen der Funktion zwischen  $x_G - r_0 = 0$  und  $x_G - r_0 = x_{G_{90\%}} - r_0$  90% des gesamten Flächeninhalts entspricht.

### 7.4.3 Kombination beider Effekte

Da die detektorpositionsabhängigen Verbreiterungsprofile der Fokussierungsfehler und des Tangentialeffekts in der Vollzylinder-Geometrie nun analytisch als Funktionen der Kristallparameter und Spektrometergeometrie bestimmt werden können, wird die Kombination beider Effekte mittels einer Faltung der jeweiligen Profile untersucht. Die Halbwertsbreiten dieser gefalteten Profile sind als Funktion der Komponentenabstandsdifferenz  $d_2 - d_1$  und des Mosaic Spreads  $\gamma$  in Abb. 7.16 gezeigt. Die Berechnung stimmt mit dem qualitativen Verlauf der experimentell bestimmten Spektrenverbreiterung aus Kapitel 6.1 in Abb. 6.2 überein. Für den Fall von  $\gamma = 0,3^\circ$  erhält man beispielsweise für  $d_2 - d_1 = \pm 15$  mm lokale Minima



(a) Verbreiterungsprofile



(b) Breite der Verbreiterungsprofile

**Abbildung 7.15:** Dargestellt sind Verbreiterungsprofile in der Bildebene, hervorgerufen durch Reflektion an sagittal verkippten Kristalliten, für die Vollzylinder-Geometrie. In (a) sind exemplarische Profile für verschiedene asymmetrische Komponentenarrangements abgebildet. Die Breiten dieser Profile sind in Abhängigkeit der Detektorposition in (b) gezeigt. Die Parameterkonfiguration ist:  $E = 8000 \text{ eV}$ ,  $\gamma = 0,1^\circ$ ,  $R_{\text{sag}} = 150 \text{ mm}$  und  $d_1 = 632,07 \text{ mm}$ .

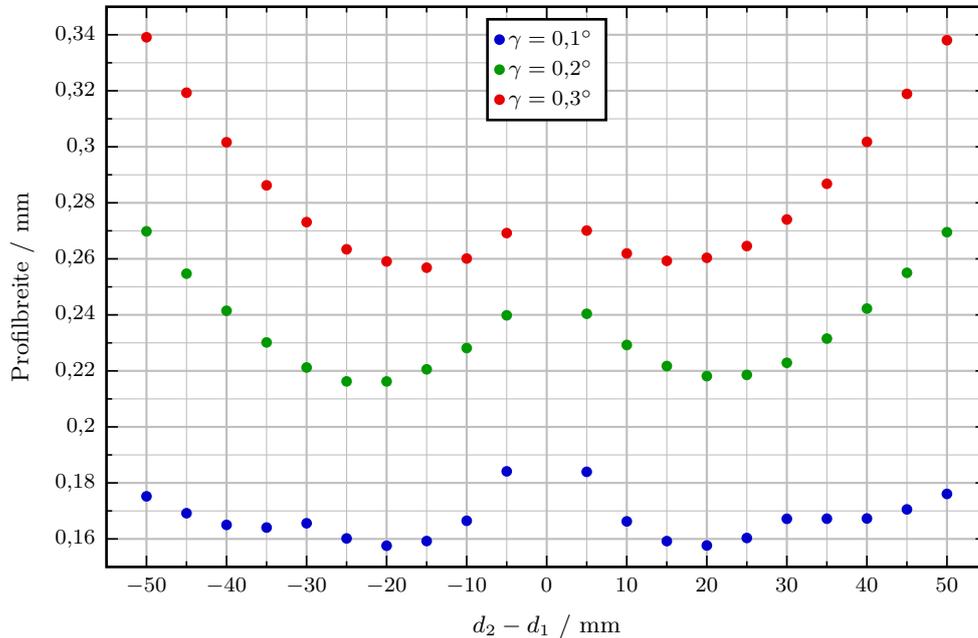
der Spektrenverbreiterung. Für größere  $|d_2 - d_1|$  erhöht sich die Spektrenverbreiterung aufgrund der wachsenden Fokussierungsfehler, während für kleinere  $|d_2 - d_1|$  der Tangentialeffekt die Spektrenverbreiterung erhöht. Zusätzlich muss bei der Aufnahme von Spektren beachtet werden, dass der Tangentialeffekt immer eine Verbreiterung in Form eines Tailings zur Seite von höheren Radien der Bragg-Reflexe in der Bildebene induziert. Für  $\gamma = 0,1^\circ$  existieren bei  $d_2 - d_1 = \pm 30 \text{ mm}$  lokale Maxima, die bislang nicht experimentell beobachtet werden konnten, da keine Optik mit hinreichend kleinem Mosaic Spread vorlag.

Ein quantitativer Vergleich mit der experimentell bestimmten Spektrenverbreiterung kann mit diesen Berechnungen genau dann durchgeführt werden, wenn die beiden weiteren Effekte (Quellgrößenfehler und intrinsische Reflektionsverbreiterung) für die entsprechende Detektororientierung in der Vollzylinder-Geometrie beschrieben werden, was durch einfache geometrische Überlegungen möglich ist. Eine Kombination aller Effekte liefert dann die Spektrometerantwortfunktion für Mosaik-Kristalle in der Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie und kann für charakterisierte Optiken beispielsweise zur Entfaltung von Spektren herangezogen werden.

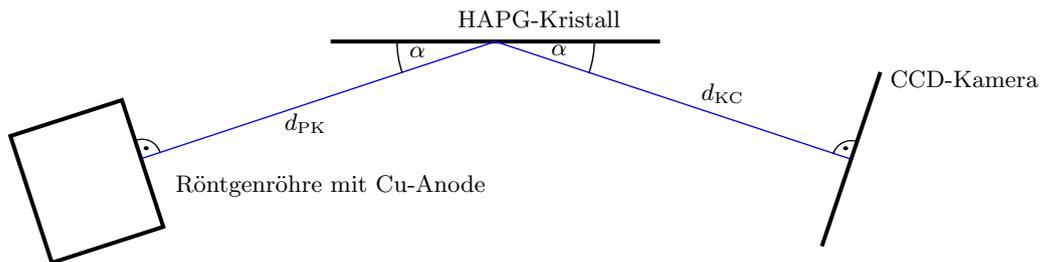
## 7.5 Entfaltung von Spektren zur Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG

Als erste Anwendung des in Kapitel 7 eingeführten Modells für die Spektrometerantwortfunktion für flache Mosaik-Kristalle wird nun ein Experiment zur Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG vorgestellt. Hierzu wurden zwei charakterisierte HAPG-Kristalle mit bekanntem Mosaic Spread und bekannter Kristalldicke in der modifizierten Von-Hamos-Geometrie mittels Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung untersucht (Aufbau siehe Abb. 7.17). Dabei werden mit dem Spektrometer die charakteristischen Cu-K $\alpha$ -Emissionslinien einer Röntgenröhre mit Cu-Anode analysiert und das erhaltene Spektrum angefitet (siehe Abb. 7.18 (a)). Die Fitfunktion ist eine Faltung aus einer Summe von Lorentz-Profilen mit festen natürlichen Linienbreiten (vgl. [6]), welche die emittierten Cu-K $\alpha$ -Linien repräsentieren, und der Spektrometerantwortfunktion (Abb. 7.18 (b)). Aufgrund der charakterisierten Kristalle und der bekannten Quellgröße von  $50 \mu\text{m}$  ist die Spektrometerantwortfunktion bis auf die zu bestimmende intrinsische Breite  $\Delta\alpha_{\text{intr}}$  vollständig bestimmt.

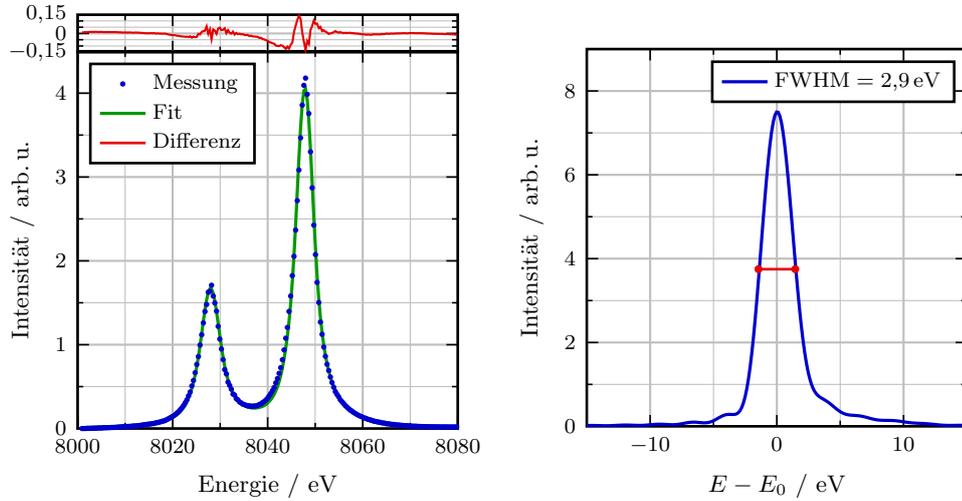
Bei der Auswertung des Kamerabildes darf nur ein in sagittaler Richtung hinreichend schmaler Streifen ausgewertet werden, damit das entsprechende Spektrum nicht durch sagittale Verschmierungseffekte, hervorgerufen durch die Mosaik-Struktur der Kristalle, beeinflusst wird und somit dem eines flachen Kristalls ent-



**Abbildung 7.16:** In dieser Abbildung wird die berechnete Abhängigkeit der Spektrenverbreiterung bei asymmetrischer Komponentenordnung illustriert. Hierzu wurde das Fokussierungsfehlerprofil (siehe 7.11 (a)) mit dem Verbreiterungsprofil (siehe 7.15 (a)), das von der Reflexion an sagittal verkippten Kristalliten induziert wird, gefaltet und die Halbwertsbreite des resultierenden Profils bestimmt. Diese wurde für verschiedene Detektorpositionen  $d_2$  und Mosaic Spreads  $\gamma$  dargestellt. Die Parameterkonfiguration ist:  $E = 8000 \text{ eV}$ ,  $D_C = 100 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{sag}} = 150 \text{ mm}$  und  $d_1 = 632,07 \text{ mm}$ .



**Abbildung 7.17:** Schematische Skizze zum experimentellen Aufbau zur Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG. Die emittierte Strahlung einer Mikrofokus-Röntgenröhre mit Cu Anode wird vom HAPG-Kristall auf die CCD-Kamera reflektiert.



(a) Gemessenes Cu-K $\alpha$ -Duplett mit entsprechendem Fit

(b) Spektrometerantwortfunkt. zum Fit in (a)

**Abbildung 7.18:** Das mit Kristall 1 gemessene Cu-K $\alpha$ -Spektrum und der damit sehr gut übereinstimmende Graph der entsprechenden Fitfunktion ist in (a) dargestellt. Die absolute Differenz ist in rot eingezeichnet. Der von der Röntgenröhre emittierte Bremsstrahlungsuntergrund wird innerhalb des dargestellten Intervalls als konstant angenommen und vor dem Fit von den Daten subtrahiert. Die durch den Fit angepasste intrinsische Breite beträgt  $\Delta\alpha_{\text{intr}} = 14$  arcsec, woraus sich eine Spektrometerverbreiterung von  $\Delta E = 2,9$  eV (Halbwertsbreite der Spektrometerantwortfunktion) ergibt. Die erreichte spektrale Auflösung ist damit  $E/\Delta E \approx 2800$ .

spricht. Für die Justage wird zunächst der Kristallwinkel  $\alpha$  so eingestellt, dass die charakteristischen Cu-K $\alpha$ -Linien in der Diffraktionsebene auf dem Kamerabild in der Mitte des reflektierten Bremsstrahlungsuntergrunds der Röntgenröhre liegen. Dadurch wird gewährleistet, dass Strahlung unter dem nominellen Bragg-Winkel der Cu-K $\alpha$ -Linien mittig auf dem Kristall reflektiert wird, was wiederum die Fokussierungsfehler minimiert. Die Komponentenabstände werden so eingestellt, dass die sagittale Fokussierungsbedingung erfüllt wird und beide Abstände gleich sind. Dabei wird der Gesamtabstand zwischen Quelle und Detektor so eingestellt, dass die sagittale Ausdehnung des Bragg-Reflexes der Cu-K $\alpha$ -Linien auf dem Detektor minimal ist. Anschließend wird die Symmetrie der Anordnung überprüft, indem bei konstanter Summe der Abstände  $d_{PK} + d_{KC}$  die Komponentenabstände variiert werden. Die Abstände sind dann gleich, wenn die Breite des meridionalen Profils auf der Kamera minimal ist. Diese Breite hängt implizit durch die Fokussierungsfehler von der Abstandsymmetrie ab.

Kristall	$R/\text{mm}$	$D_C/\mu\text{m}$	$\gamma/^\circ$	$l/\text{mm}$	$\Delta\alpha_{\text{intr}} / \text{arcsec}$
1	150	20	0,065	51	14
2	150	40	0,086	51	13

**Tabelle 7.1:** Aufgelistet sind die Parameter der untersuchten Kristalle und die jeweils bestimmte intrinsische Breite.

### 7.5.1 Diskussion der Ergebnisse

Der größte Einfluss auf die Unsicherheit der bestimmten intrinsischen Breite besteht in der Unsicherheit der vom Kristallhersteller angegebenen Kristalldicke von  $\Delta D_C = 5 \mu\text{m}$  und der Inhomogenität der Kristalle. Daraus lässt sich mittels der Fitprozedur die Unsicherheit der bestimmten intrinsischen Breite von  $\Delta(\Delta\alpha_{\text{intr}}) = 1 \text{ arcsec}$  abschätzen. Die erhaltenen Werte für die intrinsische Breite der verschiedenen Kristalle stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen überein (siehe Tab. 7.1). Der Mittelwert beider Ergebnisse  $\Delta\alpha_{\text{intr}} = (13,5 \pm 2) \text{ arcsec}$  koinzidiert mit dem Literaturwert  $\Delta\alpha_{\text{intr,IS}} = 12,5 \text{ arcsec}$  aus [14]. Allerdings wurde dieser für HOPG mittels eines  $\Theta - 2\Theta$ -Scans mit einem hochauflösenden Diffraktometer für eine Photonenenergie von 10 keV bestimmt und zum Vergleich auf  $E = 8 \text{ keV}$  umgerechnet. Aufgrund der verschiedenen Herstellungsprozesse von HAPG und HOPG ist jedoch nicht zwingend eine Übereinstimmung zu erwarten. Ein weiterer Literaturwert von  $\Delta\alpha_{\text{intr,L}} = 27 \text{ arcsec}$  bei einer Energie von 8 keV aus [19] würde einer maximalen theoretischen Energieauflösung von  $E/\Delta E \approx 1800$  entsprechen, womit dieser Wert im Widerspruch zu den hier gezeigten Messungen steht. Insgesamt ist zu resümieren, dass der Wert der intrinsischen Breite von HAPG und HOPG in der Literatur nicht gut bekannt ist und daher eine systematische Untersuchung mit einer größeren Anzahl von Kristallen für eine größere statistische Sicherheit zuträglich wäre. Hierbei wäre auch aufzuklären, ob sich der Unterschied zwischen HOPG und dem für hochauflösende Spektroskopie optimierten HAPG nur im Mosaic Spread oder auch in der intrinsischen Breite zeigt.

Zusätzlich zur Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG wurden diese Experimente für die Validierung des vorgestellten Modells der Spektrometerantwortfunktion genutzt. Für den gezeigten Fall von dünnen Kristallen, kleinen Mosaic Spreads und großen Komponentenabständen konnte das Modell verifiziert werden, was insbesondere die sehr gute Übereinstimmung des Fits mit dem entsprechenden Spektrum zeigt (siehe Abb. 7.18 (a)). Zusätzlich könnte man die Modellierung der Fokussierungsfehler bei kleineren Komponentenabständen, dickeren Kristallen und größeren Mosaic Spreads überprüfen, da der Anteil der Fokussierungsfehler an der Gesamtverbreiterung hierbei steigt.

## 7.6 Zusammenfassung

Das Konzept zur mathematischen Formulierung der Spektrometerantwortfunktion besteht darin alle Mechanismen, die das Auflösungsvermögen des Spektrometers beeinflussen, einzeln zu beschreiben und anschließend zur Spektrometerantwortfunktion zusammenzufügen. Dies wird umgesetzt, indem für jeden Effekt das räumliche Verbreiterungsprofil in der Bildebene beschrieben wird und schließlich alle Profile mittels mathematischer Faltung in die Antwortfunktion überführt werden. Die auflösungsdegradierenden Mechanismen werden in zwei Stufen beschrieben: Für flache Mosaik-Kristalle wird der Quellgrößenfehler, die Fokussierungsfehler und die intrinsische Reflektionsverbreiterung berücksichtigt. In der Erweiterung für die Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie muss für die Fokussierungsfehler zusätzlich die Komponentenabstandsasymmetrie einbezogen werden. Des Weiteren wird der Einfluss auf das spektrale Auflösungsvermögen durch Diffraktion an sagittal gegenüber der Kristalloberfläche verkippten Kristalliten beschrieben. Zur mathematischen Formulierung des Verbreiterungsprofils der Fokussierungsfehler war die Entwicklung des neuen Reflektionsmodells für Mosaik-Kristalle (siehe Kapitel 2.2.2) notwendig.

Eine erste Anwendung der Spektrometerantwortfunktion konnte bei der Bestimmung der intrinsischen Breite von HAPG durch Entfaltung eines Cu-K $\alpha$ -Duplett-Spektrums gezeigt werden. Weiterhin ist es möglich, die Modellierung für theoretische Vorhersagen des spektralen Auflösungsvermögens eines Von-Hamos-Spektrometers mit Mosaik-Kristallen bei der Spektrometer-Konzeption zu nutzen. Die Hauptanwendung soll jedoch in der Entfaltung von Spektren liegen, um Spektrenartefakte, wie die Fokussierungsfehler oder das einseitige Tailing der Peaks, zumindest teilweise zu kompensieren und somit Peakflächen und -positionen möglichst genau bestimmen zu können.

# 8 Anwendungen

## 8.1 Chemische Speziation von Titanverbindungen

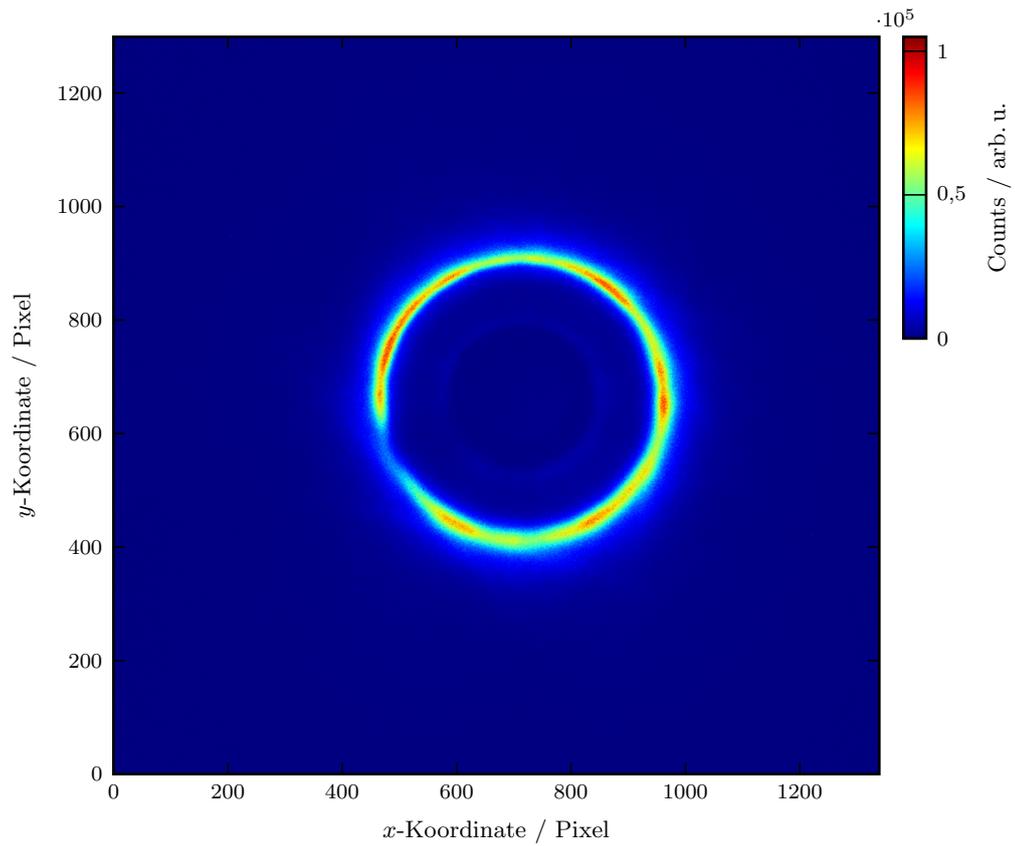
Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Spektrometers bzgl. chemischer Speziation wurden vier verschiedene sättigungsdicke Titanverbindungen anhand von Emissionsspektren des chemisch sensitiven Ti-K $\beta$ -Multipletts untersucht. Diese von B. Beckhoff (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) zur Verfügung gestellten Festkörperproben sind Ti, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>. Die Messzeit betrug 20 min pro Probe.

### 8.1.1 Experiment

Der Messablauf begann mit der Einstellung des Spektrometers auf die Energie der Ti-K $\beta_{1,3}$ -Diagrammlinie (etwa 4932 eV [29]). Hierzu wurde die Ti-Probe auf die nominelle Fokusposition der Polykapillarlinse platziert und der HAPG-Kristall auf den der genannten Energie entsprechenden nominellen Abstand von  $d_1 \approx 371,3$  mm eingestellt. Die CCD-Kamera wurde mit  $d_2 \approx 383,6$  mm hinter der Fokusposition der größten reflektierten Energie (Ti-K $\beta$ L: 4980 eV) platziert, damit eine eindeutige Korrelation zwischen Energie und Radius der Kreise auf dem Detektor vorliegt (vgl. Abb. 3.1 Pos. B) und das vom Spektrometer verursachte Tailing der Emissionslinien (zu höheren Radien) zu niedrigen Energien verläuft. Dies hat den Vorteil, dass das Tailing der K $\beta_{1,3}$ -Emissionslinie nicht als Untergrund mit den um mehr als eine Größenordnung weniger intensiven Satellitenlinien interferiert (vgl. Abb. 6.1). Mit dieser Konfiguration erhält man das CCD-Bild in Abb. 8.1.

Zur Positionierung der Proben beim Wechsel derselben wurde die folgende Strategie gewählt. Da die Position einer Probe direkt über die Position des entsprechenden Bragg-Reflexes auf der CCD-Kamera abgebildet wird, können weitere Proben anhand des Referenzkamerabildes der elementaren Titan-Probe positioniert werden (vgl. Abb. 6.8). Die Positioniergenauigkeit kann grob durch die Pixelgröße des Detektors abgeschätzt werden. Innerhalb dieser ist keine signifikante Änderung der Reflektivität des Kristalls oder der Energieauflösung zu beobachten.

Für die Kalibrierung der Energieachse wurde ebenfalls die Ti-Referenzprobe genutzt. Anhand der in Kapitel 5.1 vorgestellten Prozedur kann mittels einer bekannten Referenzemissionslinie (Ti-K $\beta_{1,3}$ : 4932 eV), dem Radius  $r_0$  des entsprechenden



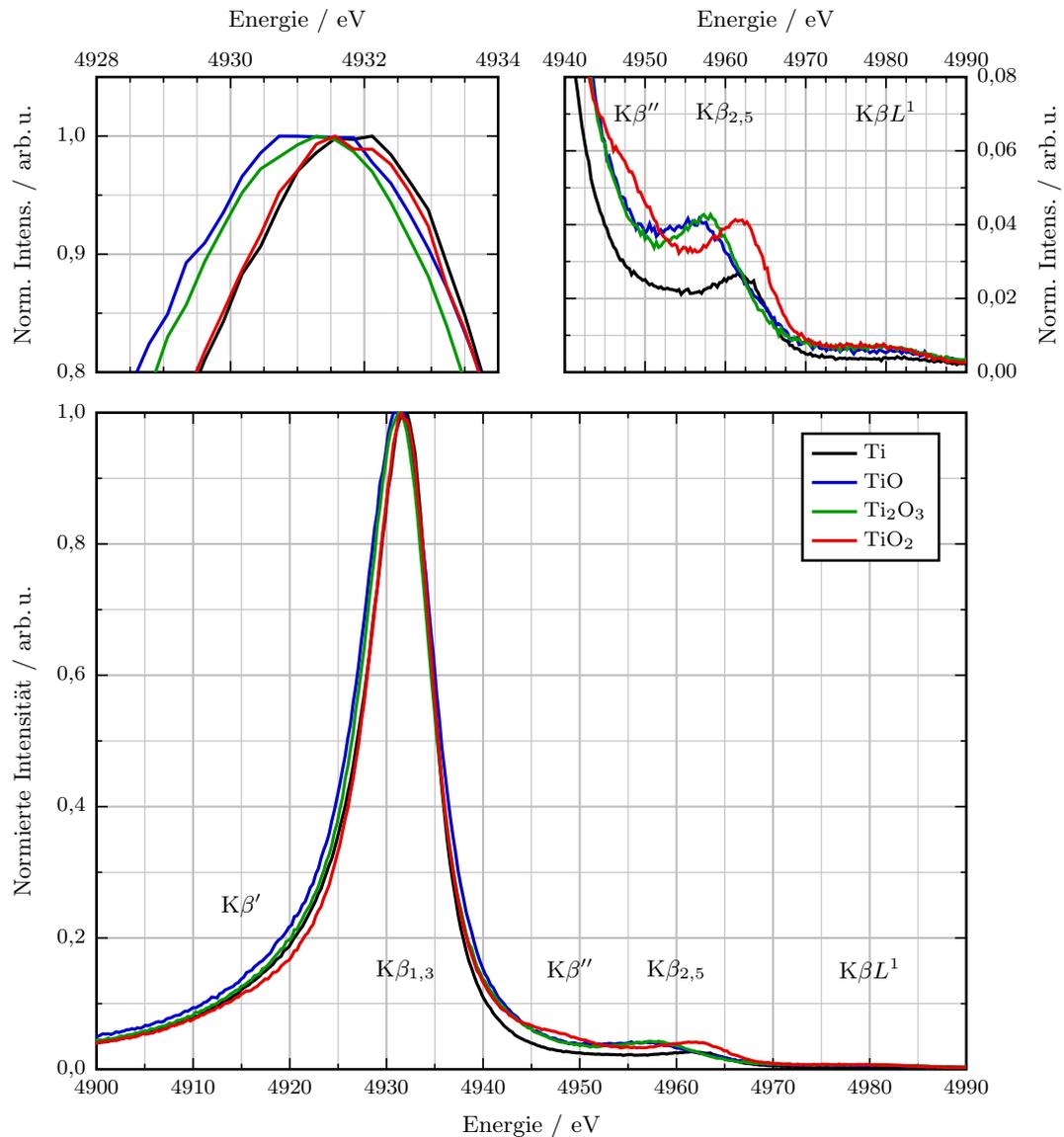
**Abbildung 8.1:** CCD-Bild des  $K\beta$ -Spektrums der Ti-Probe. Der Intensitätseinbruch an der unteren linken Ecke des Reflexes entsteht aufgrund einer Lücke in der Graphitbeschichtung der HAPG-Optik. *Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus [2]. Copyright 2014, AIP Publishing LLC*

Bragg-Reflexes in der Bildebene und dem Krümmungsradius der HAPG-Optik die Energieachse kalibriert werden. Für die anderen Proben wird bei der Bildauswertung lediglich der Kreismittelpunkt auf den CCD-Bildern bestimmt. Für die Kalibrierung der Energieachse wird  $r_0$  und die Emissionslinienenergie der Referenzprobe genutzt, sodass chemische Energieverschiebungen der  $K\beta_{1,3}$ -Linie der Titanverbindungen gegenüber dem elementaren Titan detektierbar sind (siehe Abb. 8.2 rechts oben).

### 8.1.2 Diskussion

Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Ein qualitativer Vergleich wurde mit Referenzspektren aus [22] (2 MeV-Protonenanregung (PIXE), wellenlängendispersives Spektrometer mit LiF(110) Kristall,  $E/\Delta E \approx 1400$ ) und [30] (Röntgenröhrenanregung (2,5 kW, Wolfram-Anode), Doppelkristallspektrometer mit Quarz Kristallen,  $E/\Delta E > 10000$ ) vorgenommen. Dieser zeigt sehr gute Übereinstimmungen in den chemischen Energieverschiebungen und den Änderungen der relativen Intensität (bzgl. der  $K\beta_{1,3}$ -Emissionslinie) der Satellitenlinien für die verschiedenen chemischen Verbindungen. Die  $K\beta_{2,5}$ -Emissionslinie von Ti und  $TiO_2$  ist in etwa bei der gleichen Energie, aber die relative Intensität unterscheidet sich etwa um einen Faktor von 1,6. Des Weiteren ist, in Übereinstimmung mit den Vergleichsspektren, die  $K\beta''$ -Linie bei  $TiO_2$  als Schulter auf der hochenergetischen Seite der  $K\beta_{1,3}$ -Linie zu beobachten. Die  $K\beta_{2,5}$ -Linie im  $Ti_2O_3$ -Spektrum zeigt eine Verschiebung von etwa 1 eV im Vergleich zum TiO-Spektrum, während die  $K\beta_{2,5}$ -Linie im Ti und  $TiO_2$  Spektrum um etwa 5 eV gegenüber dem TiO-Spektrum verschoben ist, ebenfalls übereinstimmend mit den Messungen aus [22].

Im Vergleich zu den Referenzspektren aus [22] ist die Intensität der  $K\beta L^1$  sehr schwach. Dies liegt an Selbstabsorptionseffekten aufgrund der hohen Probendicke, da diese Linie bereits oberhalb der Ti-K-Absorptionskante liegt. Diese Emissionslinie kann als  $K\beta_{1,3}$ -Linie bei gleichzeitiger L-Schalen-Vakanz angesehen werden. Sie kann also nur bei Doppelionisation des Ti-Atoms entstehen, weswegen die verschiedenen Anregungsmechanismen (Ionisation durch Photon bzw. Proton) die entsprechende Linienintensität aufgrund verschiedener Verhältnisse der Doppelionisationswechselwirkungsquerschnitte  $\sigma_{KL}$  zu einfacher Ionisation  $\sigma_K$  modulieren könnten. Des Weiteren kann die  $K\beta'$ -Linie nicht klar identifiziert werden, da sie stark durch das vom Spektrometer verursachten niederenergetischen Tailing der  $K\beta_{1,3}$ -Linie überlagert wird. Dies könnte genauer untersucht werden, indem ein zusätzliches Spektrum bei anderen CCD-Kamera-Positionen aufgenommen wird (vgl. Abb. 3.1 Pos. A) und somit das Tailing zur hochenergetischen Seite verlagert wird. Schließlich bleibt zu bemerken, dass die Verschiebung der  $K\beta_{1,3}$ -Linie von etwa 0,5 eV zwischen Ti/ $Ti_2O_3$  und Ti/ $TiO_2$  bei den Referenzspektren aufgrund der jeweiligen Spektrometergeometrie nicht detektiert werden konnte. Bezugnehmend auf Kapitel



**Abbildung 8.2:** Dargestellt sind die gemessenen Ti-K $\beta$ -Spektren der verschiedenen Titanverbindungen, normiert auf maximale Intensität. Die Messzeit beträgt jeweils 20 min. Links oben kann die Energieverschiebung der K $\beta_{1,3}$ -Emissionslinie zwischen den verschiedenen Proben gesehen werden, da die Energiekalibrierung einen Vergleich der Spektren mit der selben absoluten Energieskala ermöglicht. Rechts oben sind die K $\beta$ -Satellitenlinien auf der hochenergetischen Seite der K $\beta_{1,3}$ -Linie dargestellt. *Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus [2]. Copyright 2014, AIP Publishing LLC*

6.5, wo die Standardabweichung der Wiederholungsmessung für Peakpositionsbestimmung als 0,03 eV bestimmt wurde, kann die genannte Verschiebung als real existent angenommen werden, da sie um einen Faktor von fünf größer als die dreifache Standardabweichung der Peakpositionsbestimmung ist.

Es ist zu konstatieren, dass die chemische Speziation der verschiedenen Titanverbindungen anhand der gemessenen Ti-K $\beta$ -Multiplett-Spektren möglich ist. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist hinreichend zur Analyse der chemischen Verschiebungen bzgl. relativer Linienintensität respektive Linienenergien für die Titanverbindungen. Damit können sowohl die auf Liganden sensitiven Satellitenlinien (K $\beta_{2,5}$ , K $\beta''$ ) als auch energetische Verschiebungen der auf die Oxidationszahl empfindlichen K $\beta_{1,3}$ -Diagrammlinie untersucht werden. Letztere sind im Vergleich zu vielen anderen wellenlängendispersiven Spektrometern aufgrund der für alle Proben der Messreihe selben absoluten Energieskala, die durch die kreissymmetrische Optik vorliegt, zugänglich. Die Messzeiten betragen jeweils lediglich 20 Minuten, womit die Zielstellung dieser Arbeit, chemische Speziation von sättigungsdicken Proben innerhalb einer Messzeit von unter einer Stunde, erfüllt werden konnte.

## 8.2 Untersuchung von Vanadiumverbindungen

Als Anwendung im Bereich der Katalyse wurden verschiedene Vanadium-Komplexe, zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. Serena DeBeer, Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, untersucht. Diese waren Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (Natriumorthovanadat) und V(O)(OEP) (Vanadium-Oxid-Oktaethyl-Porphyrin). Ersteres ist als Katalysator relevant und Letzteres wurde gewählt, da es in der Rohölaufbereitung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann und daher ein näheres Verständnis notwendig ist. Weiterhin kann damit die Empfindlichkeit des Spektrometers getestet werden, da Vanadium stark verdünnt in den Proben vorliegt. Zu beantworten ist die Frage, ob die Empfindlichkeit des Spektrometers hinreichend zur Detektion der chemisch sensitiven Satellitenlinien ist und ob mit der erreichbaren spektralen Auflösung eine Analyse der elektronischen Struktur der Proben möglich ist.

### 8.2.1 Experiment

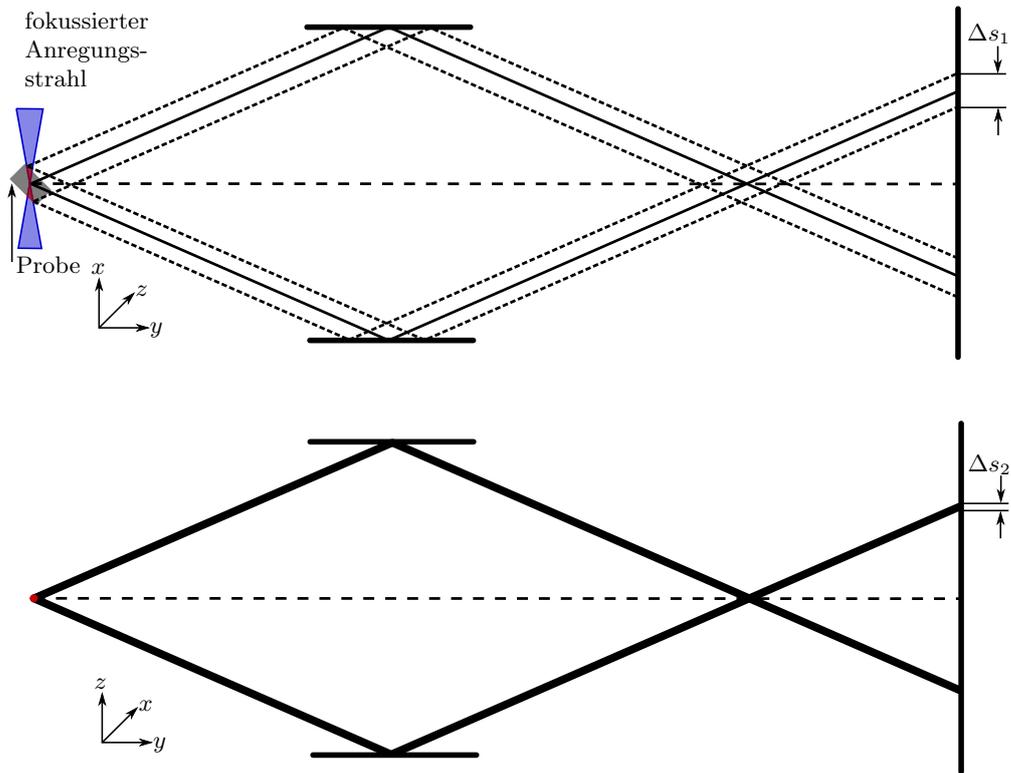
Die Pulverproben wurden zwischen zwei 25  $\mu$ m dicken Kaptonfolien präpariert, sodass man in der Anregungsstrahlebene auf der CCD-Kamera keine signifikante Spektrenverbreiterung gegenüber der dazu senkrechten Ebene erkennen konnte. Erklärend dazu sei erwähnt, dass das Quellvolumen der Emissionsstrahlung senkrecht zur Anregungsstrahlrichtung näherungsweise durch den Fokus der Polykapillarlinse definiert wird (siehe Abb. 8.3). In Anregungsstrahlrichtung wird das Quellvolumen durch die Schwächung des Anregungsstrahls und des emittierten Strahls in der

Probe bestimmt. Bei leichter Matrix kann die Eindringtiefe in Anregungsstrahlrichtung erheblich größer als der Polykapillarlinsenspot werden, sodass die Projektion des Quellvolumens auf verschiedene Kristallzylindersegmente unterschiedlich groß ist. Wie in Kapitel 7.2.1 eingeführt, beeinflusst die Quellgröße das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers, sodass dieser Effekt direkt auf dem Kamerabild in Form von Spektrenverbreiterung zu sehen ist. Damit ist anhand des Bildes schnell festzustellen, ob die Probe dünner präpariert werden muss, um eine optimale spektrale Auflösung zu erhalten. Bei geringerer Probendicke wird die integrale Fluoreszenzintensität der Probe jedoch reduziert und die Messzeit somit erhöht. Die Vanadium-Massenbelegung der nach diesen Kriterien präparierten Proben betragen  $(0,3 \pm 0,05) \text{ mg/cm}^2$  (Natriumorthovanadat) bzw.  $(0,4 \pm 0,05) \text{ mg/cm}^2$  (Vanadium-Oxid-Oktaethyl-Porphyrin). Dies entspricht einer reinen Vanadium-Schichtdicke etwa  $0,9 \mu\text{m}$  bzw.  $1,2 \mu\text{m}$  und wurde mit einem RFA-Gerät der Firma Helmut-Fischer bestimmt.

Zur Aufnahme der Spektren wurde der Abstand zwischen der Probe und der HAPG-Optik auf maximale Intensität der V-K $\beta_{1,3}$ -Linie ( $E = 5427,29 \text{ eV}$  [29]) justiert. Aus dem entsprechenden Bragg-Winkel, dem Krümmungsradius der HAPG-Optik und dem Radius des Bragg-Reflexes der Referenzlinie auf der CCD-Kamera ergibt sich  $d_1 = 414,4 \text{ mm}$ . Die Energieachse wurde anhand der Natriumorthovanadat-Probe mit der genannten Energie der K $\beta_{1,3}$ -Linie kalibriert. Die CCD-Kamera wurde für die Messungen in die Position mit optimaler spektraler Auflösung hinter dem Fokus der höchsten reflektierten Energie positioniert ( $d_2 = 426,7 \text{ mm}$ ), sodass das Tailing der V-K $\beta_{1,3}$ -Emissionslinie zu kleinen Energien orientiert ist und damit nicht die K $\beta''$ - und K $\beta_5$ -Satellitenlinien überlagert. Zur Demonstration dieses Effekts wurde die V(O)(OEP) Probe auch in der entsprechenden Position vor dem Fokus der kleinsten reflektierten Energie positioniert ( $d_2 = 401,6 \text{ mm}$ ). Die Messzeiten betragen  $t = 12 \text{ h}$  für die Messungen von Natriumorthovanadat und V(O)(OEP) hinter dem Fokus der größten reflektierten Energie und  $t = 2 \text{ h}$  für die Messung von V(O)(OEP) vor dem Fokus der kleinsten reflektierten Energie, jeweils mit der detektorrauschunterdrückenden Akquisitionsprozedur.

### 8.2.2 Diskussion

Die gemessenen Spektren in Abb. 8.4 zeigen, dass mit diesem Spektrometer eine Messung des chemisch sensitiven K $\beta$ -Multipletts vom Vanadium-Zentralatom in den Komplexen möglich ist. Die Herausforderung des geringen Vanadium-Massenteils in den Proben und des damit einhergehenden geringen Fluoreszenzsignals kann mittels des hocheffizienten Detektionskonzepts und der detektorrauschunterdrückenden Akquisitionsprozedur überwunden werden. Die Messzeit fällt dann entsprechend höher aus, was aber bei diesen exemplarischen Proben zur Grundlagen-



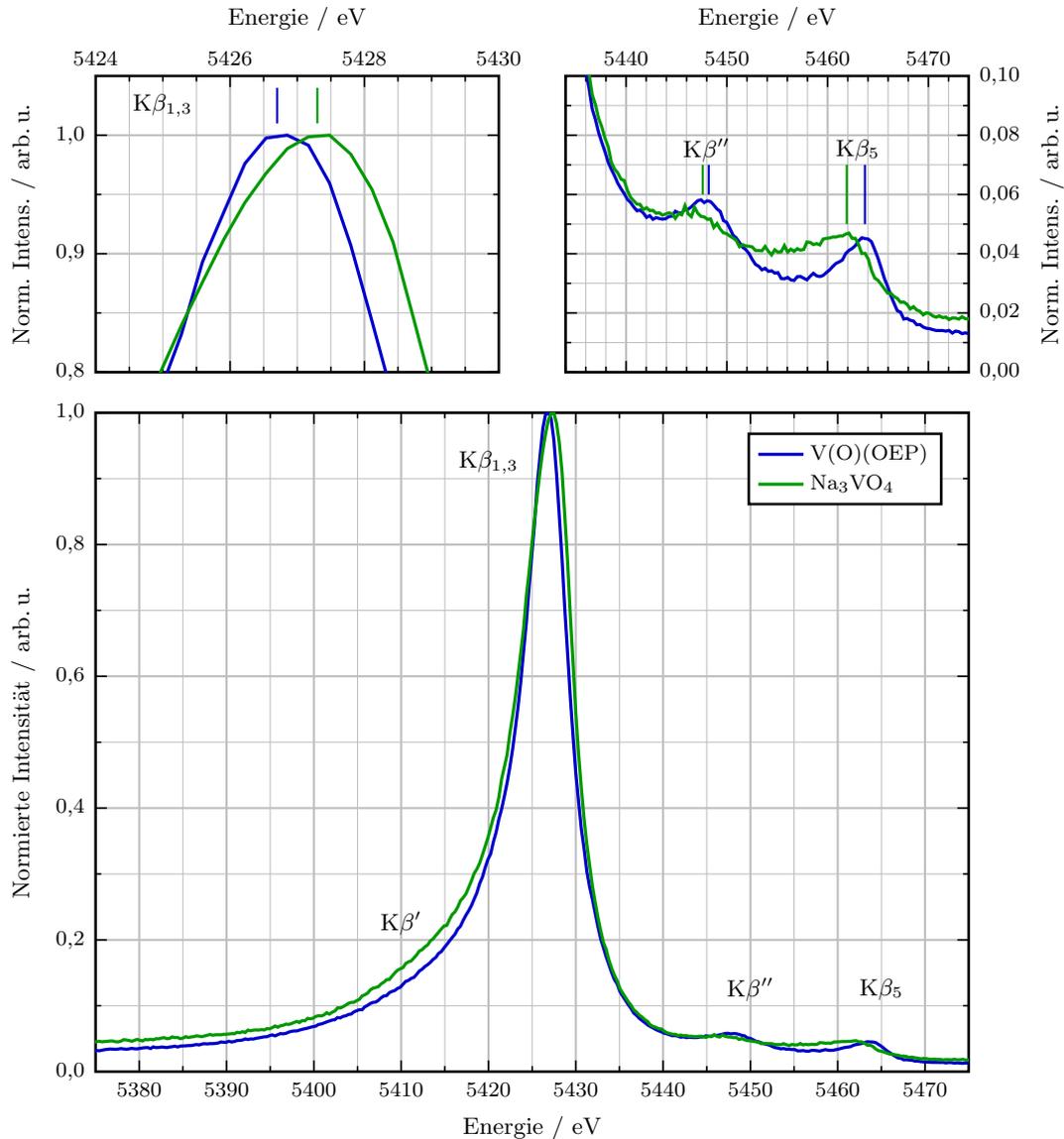
**Abbildung 8.3:** Diese Abbildung zeigt die Verbreiterung in der Bildebene bei großem Quellvolumen (rot eingezeichnet) der Fluoreszenzstrahlung, bei z. B. dicken Proben mit dünner Matrix. In einer Ebene (oben) ist die Quellgröße durch die Eindringtiefe der anregenden Strahlung bzw. durch die Schwächung der emittierten Strahlung definiert. Senkrecht dazu (unten) wird die Quellgröße durch die Spotgröße der Polycapillarlinsen bestimmt. Falls beide Größen  $\Delta s_1$  und  $\Delta s_2$  signifikant voneinander abweichen, kann dies anhand von Spektrenverbreiterung für die jeweiligen Zylindersegmente in der Bildebene erkannt werden.

forschung an Katalysatoren akzeptabel ist bzw. durch eine leistungsstärkere Röntgenquelle kompensierbar wäre.

In Abb. 8.4 ist zu sehen, dass die spektrale Auflösung ausreicht, um die chemischen Verschiebungen der  $K\beta''$ - und  $K\beta_5$ -Emissionslinien zwischen beiden gemessenen Komplexen detektieren zu können. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass die Spektren aller Proben auf derselben absoluten Energieskala verglichen werden können, sodass auch die Lage der Diagrammlinien offengelegt werden kann. Das einseitige Tailing in den Spektren, verursacht durch die Mosaik-Struktur der Kristalle, erschwert in der genutzten Detektorposition die Analyse der spin-sensitiven  $K\beta'$ -Emissionslinie.

Da zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Schrift die Spektrenentfaltung mit der in Kapitel 7 eingeführten Spektrometerantwortfunktion noch nicht implementiert war, wurde zur Auswertung der Spektren folgendes Vorgehen gewählt. Zunächst wurde der Untergrund im Bereich der  $K\beta''$ - und  $K\beta_5$ -Linie zwischen 5440 eV und 5470 eV durch eine lineare Funktion approximiert. Nach der Subtraktion des Untergrunds vom Spektrum wurden beide Peaks angefitet. Für die  $K\beta''$ -Linie wurde eine Gauß-Verteilung gewählt, um die Nettopeakfläche und den Zentroid des Peaks zu bestimmen. Bei der  $K\beta_5$ -Linie ist die Summe zweier Gauß-Profile als Fitfunktion gewählt worden, um der Asymmetrie der Peaks Rechnung zu tragen. Die charakteristischen Parameter für diese Linie sind die Peakfläche als Summe der Flächen der beiden Gauß-Profile sowie die Peakposition als Maximum des Summenprofils der Gauß-Profile. Aufgrund des niederenergetischen Tailings der Peaks ist eine Entfaltung der  $K\beta_{1,3}$ - und  $K\beta'$ -Linie ohne die Kenntnis der Spektrometerantwortfunktion nur unzureichend möglich. Zur Bestimmung der Peakposition der  $K\beta_{1,3}$ -Linie wurde ein ausgewählter Bereich um das Zentrum des Peaks mit einem Gauß-Profil angefitet und die entsprechende Zentroidposition übernommen. Als Fläche wurde das gesamte Spektrum über den von der CCD-Kamera abgedeckten Energiebereich integriert und davon die Flächen der  $K\beta''$ - und  $K\beta_5$ -Linie abgezogen, sodass man näherungsweise die Summe der Peakflächen der  $K\beta'$ - und  $K\beta_{1,3}$ -Peaks erhält. Die bestimmten Werte für die Spektren von beiden untersuchten Proben in Abb. 8.4 sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Als Unsicherheit wurden Einflüsse der Untergrundsubtraktion sowie der Unsicherheit der Fitprozedur, u. a. beruhend auf der Zählstatistik, abgeschätzt.

Anhand dieser Auswertung sieht man, dass sich die Zentroidposition der  $K\beta_{1,3}$ -Linie zwischen den Spektren beider Proben um  $-0,6$  eV verschiebt. Bei der  $K\beta''$ - bzw.  $K\beta_5$ -Linie sind es  $0,6$  eV respektive  $1,8$  eV. Eine signifikante Änderung der Nettopeakfläche ist vor allem bei der  $K\beta''$ -Linie erkennbar, die bei  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  etwa



**Abbildung 8.4:** Gezeigt sind die gemessenen Vanadium-K $\beta$ -Spektren von V(O)(OEP) und Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Zentroidpositionen der jeweiligen Peaks, welche in Tabelle 8.1 aufgeführt sind. Die Messzeiten betragen jeweils  $t = 12$  h.

	$K\beta_{1,3}$	$K\beta_{1,3} + K\beta'$	$K\beta''$	$K\beta''$	$K\beta_5$	$K\beta_5$
Parameter	Zentroid	rel. Fl.	Zentroid	rel. Fl.	Max.	rel. Fl.
Einheit	eV	1	eV	1	eV	1
Unsicherheit	$\pm 0,1$	$\pm 1\%$	$\pm 0,1$	$\pm 0,05\%$	$\pm 0,1$	$\pm 0,05\%$
V(O)(OEP)	5426,7	99%	5448,2	0,45%	5463,7	0,75%
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	5427,3	99%	5447,6	0,11%	5461,9	0,6%

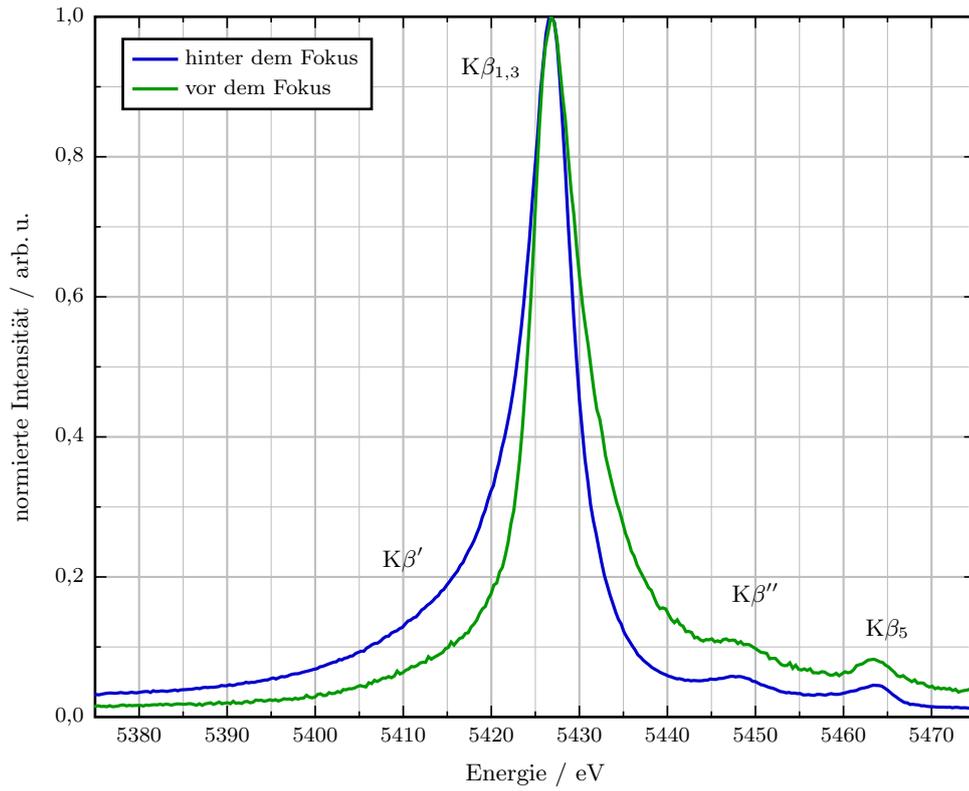
**Tabelle 8.1:** Aufgeführt sind die Werte, die bei der Auswertung der Spektren bestimmt wurden. Hierbei steht „rel. Fl.“ für den „relativen Flächenanteil“ an der Gesamtfläche der  $K\beta$ -Spektren. Die Unsicherheiten sind absolut angegeben

um einen Faktor von vier kleiner ist als beim Spektrum von V(O)(OEP). Diese Daten könnten nun genutzt werden, um einen Vergleich mit theoretisch berechneten Spektren zur Analyse der elektronischen Konfiguration in den Komplexen anzustellen.

Möglichkeiten der Verbesserung der Datenqualität bestehen zum einen in der Spektrenentfaltung mittels der Spektrometerantwortfunktion und zum anderen in der Erhöhung der spektralen Auflösung. Letzteres würde vor allem die Entfaltung der  $K\beta'$ - und  $K\beta_{1,3}$ -Linie verbessern, da sich beide Linien stark überlappen. Dies wäre durch den Einsatz einer HAPG-Optik mit geringerem Mosaic Spread (Reduzierung des Tailings der Peaks) und durch Optimierung des Spektrometers auf eine höhere Reflektionsordnung möglich ( $E/\Delta E \approx 4000$  in (004)-Reflektion [20]).

Die Spektrenentfaltung mit der Spektrometerantwortfunktion wäre mit folgender Prozedur denkbar: Zusätzlich zu den gezeigten Messungen, bei denen der Detektor in einer Position hinter dem Fokus der größten reflektierten Energie positioniert wurde, könnte eine weitere Messung der Proben bei einer Detektorposition vor dem Fokus der kleinsten reflektierten Energie stattfinden. Der Vergleich zwischen den Messungen der V(O)(OEP)-Probe, mit den Detektorpositionen hinter dem Fokus der größten und vor dem Fokus der kleinsten reflektierten Energie (siehe Abb. 8.5), zeigt hierbei die Auswirkungen des Tailingeffekts zu höheren Radian der Bragg-Reflexe in der Bildebene, welcher detailliert in Kapitel 7.4.2 beschrieben wird. Man sieht bei der Messung vor dem Fokus, dass die niederenergetische Flanke der  $K\beta_{1,3}$ -Linie schneller abfällt als bei der Messung hinter dem Fokus. Entsprechend Umgekehrtes ist auf der hochenergetischen Flanke erkennbar. Um beide Spektren für eine Auswertung möglichst ideal zu kombinieren, könnte die in Kapitel 7.4 vorgestellte Spektrometerantwortfunktion für Mosaik-Kristalle in der Vollzylinder-Geometrie für die Entfaltung der Spektren in beiden Detektorpositionen genutzt werden. Implementiert man dies in einen Algorithmus, welcher bei-

de Spektren mit den zwei entsprechenden Antwortfunktionen gleichzeitig entfaltet und dabei die Fitparameter (Energie, Halbwertsbreite und Fläche der angefitteten Emissionslinien) für beide Spektren fest koppelt, extrahiert man den maximalen Informationsgehalt beider Spektren und kompensiert somit teilweise den Tailingeffekt und die Fokussierungsfehler. In dem hier gezeigten Fall würde dies die Entfaltung der  $K\beta'$ - und  $K\beta_{1,3}$ -Linie ermöglichen, sodass die Nettopeakflächen und Lagen beider Linien zugänglich würden. Außerdem könnte damit gezeigt werden, ob z. B. die  $K\beta_5$ -Linie tatsächlich asymmetrisch ist oder ob es sich dabei um ein Spektrometerartefakt handelt. Die Unsicherheiten der bestimmten Parameter könnten damit ebenfalls reduziert werden, da empirische Verfahren wie die oben genannte Untergrundsubtraktion nicht mehr nötig wären. An dieser Stelle sei wiederholt, dass der Einfluss der energieabhängigen Reflektivität der Kristalle für die hier genutzte Bandbreite (vgl. Abb. 4.2) in erster Näherung vernachlässigbar ist und damit in der Entfaltung nicht berücksichtigt werden müsste.



**Abbildung 8.5:** Dargestellt ist der Vergleich zweier Spektren der V(O)(OEP) Probe. Ein Spektrum ist in der Detektorposition hinter dem Fokus der größten und das andere in der Position vor dem Fokus der kleinsten reflektierten Energie gemessen worden. Man erkennt dabei den Einfluss des Tailings zu hohen Radian der Bragg-Reflexe in der Bildebene. Messzeiten: hinter dem Fokus:  $t = 12$  h, vor dem Fokus:  $t = 2$  h

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein Laborspektrometer auf Basis einer Kleinleistungsröntgenröhre zu entwickeln und in Betrieb zu nehmen, welches die chemische Speziation von für Röntgenstrahlung unendlich dicken Festkörperproben mittels Röntgenemissionsspektroskopie mit Messzeiten von weniger als einer Stunde ermöglicht. Dieses Ziel konnte erfüllt werden.

Die Schlüsselkomponente des Spektrometers ist eine HAPG-Optik in der neuentwickelten Vollzylinder-von-Hamos-Geometrie, welche die hohe integrale Reflektivität der Mosaik-Kristalle mit dem hohen Akzeptanzwinkel der Detektionsgeometrie kombiniert, sodass man einen berechneten effektiven Raumwinkel der Optik von über einem msr zwischen Energien von 2,5 keV und 10 keV erhält. Im Anregungskanal wurde eine 100-W-Mikrofokus-Röntgenröhre in Kombination mit einer Polykapillarvolllinse verwendet. Mit diesem Konzept kann die chemische Spezies bzw. die elektronische Struktur von sättigungsdicken Proben im Bereich von 10 min respektive von dünnen Schichten unter 1  $\mu\text{m}$  im Bereich von Stunden anhand der chemisch sensitiven Emissionslinien des  $K\beta$ -Multipletts untersucht werden. Es konnte ebenfalls anhand der Messungen von Vanadium-Komplexen gezeigt werden, dass die Analyse stark verdünnter Proben mit der detektorrauschunterdrückenden Akquisitionszprozedur möglich ist. Bei der Untersuchung verschiedener Titanverbindungen wurde festgestellt, dass das spektrale Auflösungsvermögen hinreichend zur Bestimmung der entsprechenden chemischen Spezies ist.

Das Auflösungsvermögen wurde experimentell mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Emissionslinien bestimmt. Aufgrund eines komplexen Effekts der Mosaik-Struktur der Kristalle ist die spektrale Auflösung abhängig von der Position des zweidimensional-ortsauflösenden Detektors. Hierbei existieren zwei Positionsbereiche mit eindeutiger Korrelation zwischen den Radien der kreisförmigen Bragg-Reflexe in der Bildebene und den entsprechenden Energien. In beiden Bereichen existiert ein Optimum der spektralen Auflösung, wobei das globale Maximum bei den  $\text{Cu-K}\alpha$ -Emissionslinien  $E/\Delta E \approx 2000$  entspricht. Allerdings konnte aufgrund von Schwierigkeiten bei der Fertigung der Optik nicht der Mosaic Spread erzielt werden, der aus Vormessungen mit HAPG-beschichteten Glassubstraten erwartet wurde. Statt eines Mosaic Spreads von  $\gamma = 0,1^\circ$  wurde nur  $\gamma = 0,2^\circ$  erreicht, wobei die Mosaizitätsverteilung eine komplexere Form als die erwartete Lorentz-Funktion besitzt.

Allgemein ist auch die Form der Spektrometerantwortfunktion aufgrund der Mosaik-Struktur der Kristalle komplex. Sie besitzt ein Tailing der Peaks zu hohen Radien auf dem Detektor, welches je nach Detektorposition zu hohen oder niedrigen Energien ausläuft. Gleichzeitig degradieren Fokussierungsfehler, hervorgerufen durch Diffraktion an Kristalliten, die nicht auf dem Rowlandkreis liegen, das spektrale Auflösungsvermögen des Instruments. Erstgenanntem Sachverhalt kann Rechnung getragen werden, indem die Detektorposition so gewählt wird, dass das Tailing von intensiven Emissionslinien nicht als Untergrund von weniger intensiven Linien fungiert. Für eine, zumindest partielle, Kompensation beider Effekte wurde eine vollständig analytische Beschreibung der Spektrometerantwortfunktion zur Entfaltung der Spektren entwickelt.

Diese wurde zunächst für flache Mosaik-Kristalle eingeführt und schließlich entsprechend der Vollzylinder-Geometrie erweitert. In Abhängigkeit der Kristallparameter und der Spektrometergeometrie ist es möglich, diese Funktion zu berechnen. Notwendig für diese Modellierung war die Entwicklung einer theoretischen Beschreibung der Diffraktion an Mosaik-Kristallen aufgeteilt auf die Anzahl der Reflektionen innerhalb des Kristalls. Damit ist es u. a. möglich, für jede Reflektionsanzahl die tiefenabhängige differenzielle Reflektivität der Kristalle zu bestimmen, was erforderlich für die mathematische Modellierung von Fokussierungsfehlern in Mosaik-Kristallen ist. Bisher genutzt wurde diese Spektrometerantwortfunktion, um den in der Literatur nicht gut bekannten Wert der intrinsischen Breite von HAPG aus Messungen der Cu-K $\alpha$ -Emissionslinien zu extrahieren. Dieser stimmt innerhalb der Unsicherheiten gut mit dem einzigen plausiblen Wert aus der Literatur überein. Dabei konnte die Modellierung mindestens für dünne Kristallite mit kleinen Mosaic Spreads und großen Komponentenabständen validiert werden. Der Hauptzweck der Spektrometerantwortfunktion wird in der Entfaltung von Spektren liegen.

In unmittelbarer Zukunft soll dieses Spektrometer zur Beantwortung für konkrete wissenschaftliche Fragestellungen aus der Geologie und Katalyse genutzt werden. Hierbei ist auch die Untersuchung kleiner Probendicken im Bereich von 100 nm aufgrund der entwickelten detektorrauschunterdrückenden Akquisitionsprozedur möglich. Die Untersuchung von flüssigen Proben ist bei Nutzung geeigneter Probenzellen ebenfalls möglich, wobei beachtet werden muss, dass bei dünnen Matrizen das Quellvolumen der Fluoreszenzstrahlung nicht zu groß wird, weil dadurch das spektrale Auflösungsvermögen verschlechtert wird. Generell ist aufgrund der Polypillarenlinse im Anregungskanal eine Mikroanalyse von Proben möglich. Als technische Verbesserung soll die HAPG-Optik durch eine mit geringerem Mosaic Spread ausgetauscht werden, sodass der Tailingeffekt reduziert wird.

---

Um die Messzeiten weiter zu reduzieren, was speziell für die Untersuchung von Elementen mit geringem Massenanteil in der Probe von Vorteil ist, kann die Spektrometereffizienz durch Einsatz einer Polykapillarlinse auf aktuellem Stand der Technik um etwa einen Faktor von zwei im vom Spektrometer abgedeckten Energiebereich erhöht werden. Der Einsatz einer intensiveren Laborquelle (z. B. Drehanodenröntgenröhre) kann nochmals eine Steigerung der Effizienz um eine Größenordnung bewirken.

Eine anderweitige Nutzung dieses Detektionskonzepts könnte darin bestehen, das Instrument in Bezug auf spektrale Auflösung und Größe so herunterzukalibrieren, dass man in den Bereich von wellenlängendispersiver Spektroskopie zur Elementanalyse ( $E/\Delta E < 1000$ ) kommt [28]. Ein Vorteil dieser Anordnung gegenüber existierenden Systemen könnte in der höheren Effizienz und der damit besseren Nachweisgrenze von Elementen liegen. Ein Nachteil bestünde in der aufwendigen Umsetzung der Mechanik zur Selektion der Energie. Eine Entwicklung in die entgegengesetzte Richtung, d. h. zu höheren spektralen Auflösungsvermögen, kann durch eine Optimierung des Instruments für die zweite Reflektionsordnung von HAPG erfolgen. Hiermit könnte das Spektrometer wertvoll für Methoden wie RIXS sein, da dort eine Vielzahl von Emissionsspektren in Abhängigkeit der Energie der Anregungsstrahlung aufgenommen werden und somit sehr lange Messzeiten vorkommen können. Eine zweite Methode, bei der ebenfalls eine physikalische Größe variiert wird, ist zeitaufgelöste XES zur Untersuchung dynamischer Prozesse. Hierbei ist aufgrund der mehrfachen seriellen Messung von Spektren eine hohe Detektionseffizienz ebenfalls von Vorteil.

Zuletzt sei erwähnt, dass zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Schrift eine Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion anlieft. Hierbei soll ein mit dieser Arbeit vergleichbares Spektrometer konzipiert, konstruiert und aufgebaut werden, welches als Laborinstrument für die Analyse von funktionalen Materialien im Forschungsbereich der Katalyse fungieren soll. Anpassungen des vorliegenden Spektrometerkonzepts an die entsprechenden Anforderungen können mit den in dieser Arbeit entwickelten Werkzeugen erfolgen.



# Literaturverzeichnis

- [1] ABRÀMOFF, Michael D. ; MAGALHÃES, Paulo J. ; RAM, Sunanda J.: Image processing with ImageJ. In: *Biophotonics international* 11 (2004), Nr. 7, S. 36–42
- [2] ANKLAMM, Lars ; SCHLESIGER, Christopher ; MALZER, Wolfgang ; GRÖTZSCH, Daniel ; NEITZEL, Michael ; KANNGIESSER, Birgit: A novel von Hamos spectrometer for efficient X-ray emission spectroscopy in the laboratory. In: *Review of Scientific Instruments* 85 (2014), Nr. 5, S. 053110
- [3] BERGMANN, U ; HORNE, CR ; COLLINS, TJ ; WORKMAN, JM ; CRAMER, SP: Chemical dependence of interatomic X-ray transition energies and intensities—a study of Mn  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  spectra. In: *Chemical physics letters* 302 (1999), Nr. 1, S. 119–124
- [4] BERGMANN, Uwe ; GLATZEL, Pieter: X-ray emission spectroscopy. In: *Photosynthesis research* 102 (2009), Nr. 2-3, S. 255–266
- [5] BERGMANN, Uwe ; GRUSH, Melissa M. ; HORNE, Craig R. ; DEMARROIS, Pamela ; PENNER-HAHN, James E. ; YOCUM, Charles F. ; WRIGHT, DW ; DUBÉ, Chris E. ; ARMSTRONG, William H. ; CHRISTOU, George u. a.: Characterization of the Mn oxidation states in photosystem II by  $K\beta$  X-ray fluorescence spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 42, S. 8350–8352
- [6] DEUTSCH, M. ; HÖLZER, G. ; HÄRTWIG, J. ; WOLF, J. ; FRITSCH, M. ; FÖRSTER, E.:  $K\alpha$  and  $K\beta$  x-ray emission spectra of copper. In: *Physical Review A* 51 (1995), Nr. 1, S. 283
- [7] FINKELSHTEIN, AL ; CHUBAROV, VM: X-ray fluorescence determination of the FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tot ratio in igneous rocks. In: *X-Ray Spectrometry* 39 (2010), Nr. 1, S. 17–21
- [8] GLATZEL, Pieter ; BERGMANN, Uwe: High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information. In: *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005), Nr. 1-2, S. 65 – 95. — Synchrotron Radiation in Inorganic and Bioinorganic Chemistry

- [9] GORMLEY, Jerome ; JACH, Terrence ; STEEL, Eric ; XIAO, Qi-Fan: Characterization of X-ray optic performance. In: *Adv. X-Ray Anal* 41 (1997), S. 239–242
- [10] GRETARSSON, H. ; LUPASCU, A. ; KIM, Jungho ; CASA, D. ; GOG, T. ; WU, W. ; JULIAN, S. R. ; XU, Z. J. ; WEN, J. S. ; GU, G. D. ; YUAN, R. H. ; CHEN, Z. G. ; WANG, N.-L. ; KHIM, S. ; KIM, K. H. ; ISHIKADO, M. ; JARRIGE, I. ; SHAMOTO, S. ; CHU, J.-H. ; FISHER, I. R. ; KIM, Young-June: Revealing the dual nature of magnetism in iron pnictides and iron chalcogenides using x-ray emission spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 84 (2011), Sep, 100509. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.100509>. – DOI 10.1103/PhysRevB.84.100509
- [11] HENKE, Burton L. ; GULLIKSON, EM ; DAVIS, John C.: X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50 - 30000$  eV,  $Z = 1 - 92$ . In: *Atomic data and nuclear data tables* 54 (1993), Nr. 2, S. 181–342
- [12] HÁMOS, L. v.: Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Kristallreflektoren. In: *Naturwissenschaften* 20 (1932), S. 705–706
- [13] HOSZOWSKA, J ; DOUSSE, J-Cl ; KERN, J ; RHÊME, Ch: High-resolution von Hamos crystal X-ray spectrometer. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 376 (1996), Nr. 1, S. 129–138
- [14] ICE, G.E. ; SPARKS, C.J.: Mosaic crystal x-ray spectrometer to resolve inelastic background from anomalous scattering experiments. In: *Nuclear Instruments & Methods in physics research section A-accelerators spectrometers detectots and associated equipment* 291 (1990), may 20, Nr. 1-2, S. 110–116. – ISSN 0168–9002
- [15] JOHANSSON, Tryggve: Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer. In: *Zeitschrift für Physik* 82 (1933), Nr. 7-8, 507-528. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01342254>. – DOI 10.1007/BF01342254. – ISSN 0044–3328
- [16] KALLITHRAKAS-KONTOS, N ; MOSHOHORITOU, R: Vanadium speciation by EDXRF. In: *X-Ray Spectrometry* 27 (1998), Nr. 3, S. 173–176
- [17] KAYSER, Y. ; BLACHUCKI, W. ; DOUSSE, J.-Cl. ; HOSZOWSKA, J. ; NEFF, M. ; ROMANO, V.: Laboratory-based micro-X-ray fluorescence setup using a von Hamos crystal spectrometer and a focused beam X-ray tube. In: *Review of Scientific Instruments* 85 (2014), Nr. 4, -. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4869340>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.4869340>

- [18] LANCASTER, Kyle M. ; ROEMELT, Michael ; ETTENHUBER, Patrick ; HU, Yilin ; RIBBE, Markus W. ; NEESE, Frank ; BERGMANN, Uwe ; DEBEER, Serena: X-ray emission spectroscopy evidences a central carbon in the nitrogenase iron-molybdenum cofactor. In: *Science* 334 (2011), Nr. 6058, S. 974–977
- [19] LEGALL, H. ; STIEL, H. ; ANTONOV, A. ; GRIGORIEVA, I. ; ARKADIEV, V.: A New Generation Of X-Ray Optics Based On Pyrolytic Graphite. In: *Proceedings of FEL 2006, BESSY, Berlin, Germany* (2006), S. 798–801
- [20] LEGALL, Herbert ; STIEL, Holger ; SCHNÜRER, Matthias ; PAGELS, Marcel ; KANNGIESSER, Birgit ; MÜLLER, Matthias ; BECKHOFF, Burkhard ; GRIGORIEVA, Inna ; ANTONOV, Alexander ; ARKADIEV, Vladimir ; BJEOMIKHOV, Aniouar: An efficient X-ray spectrometer based on thin mosaic crystal films and its application in various fields of X-ray spectroscopy. In: *Journal of Applied Crystallography* 42 (2009), Aug, Nr. 4, S. 572–579
- [21] LIN, Jung-Fu ; WATSON, Heather ; VANKÓ, György ; ALP, Esen E. ; PRAKAPENKA, Vitali B. ; DERA, Przemek ; STRUZHNIKIN, Viktor V. ; KUBO, Atsushi ; ZHAO, Jiyong ; MCCAMMON, Catherine u. a.: Intermediate-spin ferrous iron in lowermost mantle post-perovskite and perovskite. In: *Nature geoscience* 1 (2008), Nr. 10, S. 688–691
- [22] MANDIĆ, Luka ; FAZINIĆ, Stjepko ; JAKŠIĆ, Milko: Chemical effects on the  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  x-ray lines of titanium and its compounds. In: *Physical Review A* 80 (2009), Nr. 4, S. 042519
- [23] MANDIĆ, Luka ; FAZINIĆ, Stjepko ; JAKŠIĆ, Milko: Chemical effects on the  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  x-ray lines of titanium and its compounds. In: *Phys. Rev. A* 80 (2009), Oct, Nr. 4, S. 042519
- [24] MEISEL, Armin ; LEONHARDT, Gunter ; SZARGAN, Rüdiger ; KÄLLNE, Elisabeth: *X-ray spectra and chemical binding*. Springer, 1989
- [25] MUKOYAMA, Takeshi ; TANIGUCHI, Kazuo ; ADACHI, Hirohiko: Variation of  $K\beta/K\alpha$  x-ray intensity ratios in 3d elements. In: *X-Ray Spectrometry* 29 (2000), Nr. 6, S. 426–429
- [26] ÖZ, E ; BAYDAŞ, E ; ŞAHİN, Y: Chemical shifts of  $K\alpha$  and  $K\beta_1$ , 3 X-ray emission spectra for oxygen compounds of Ti, Cr, Fe, Co, Cu with WDXRF. In: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 279 (2009), Nr. 2, S. 529–537
- [27] PROOST, K ; VINCZE, Laszlo ; JANSSENS, K ; GAO, N ; BULSKA, E ; SCHREINER, M ; FALKENBERG, G: Characterization of a polycapillary lens for use

- in micro-XANES experiments. In: *X-Ray Spectrometry* 32 (2003), Nr. 3, S. 215–222
- [28] SHEVELKO, AP ; KASYANOV, Yu S. ; YAKUSHEV, OF ; KNIGHT, LV: Compact focusing von Hamos spectrometer for quantitative x-ray spectroscopy. In: *Review of scientific instruments* 73 (2002), Nr. 10, S. 3458–3463
- [29] THOMPSON, A.C. ; SOURCE, A.L.: *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001 <http://xdb.lbl.gov/>
- [30] TSUTSUMI, K ; AITA, O ; ICHIKAWA, K: X-ray Ti K spectra and band structures of oxides of titanium. In: *Physical Review B* 15 (1977), Nr. 10, S. 4638
- [31] TSUTSUMI, Kenjiro: The X-ray Non-diagram Lines K  $\beta$ ' of Some Compounds of the Iron Group. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 14 (1959), Nr. 12, S. 1696–1706
- [32] VANKÓ, György ; BORDAGE, Amélie ; GLATZEL, Pieter ; GALLO, Erik ; ROVEZZI, Mauro ; GAWELDA, Wojciech ; GALLER, Andreas ; BRESSLER, Christian ; DOUMY, Gilles ; MARCH, Anne M. ; KANTER, Elliot P. ; YOUNG, Linda ; SOUTHWORTH, Stephen H. ; CANTON, Sophie E. ; UHLIG, Jens ; SMOLENTSEV, Grigory ; SUNDSTRÖM, Villy ; HALDRUP, Kristoffer ; DRIEL, Tim B. ; NIELSEN, Martin M. ; KJAER, Kasper S. ; LEMKE, Henrik T.: Spin-state studies with XES and RIXS: From static to ultrafast. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 188 (2013), Nr. 0, 166 - 171. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2012.09.012>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2012.09.012>. – ISSN 0368–2048. – Progress in Resonant Inelastic X-Ray Scattering
- [33] ZACHARIASEN, William H.: *Theory of X-ray diffraction in crystals*. Dover Publications, New York, 1967
- [34] ZASTRAU, U ; WOLDEGEORGIS, A ; FÖRSTER, E ; LOETZSCH, R ; MARSCHNER, H ; USCHMANN, I: Characterization of strongly-bent HAPG crystals for von-Hámos x-ray spectrographs. In: *Journal of Instrumentation* 8 (2013), Nr. 10, S. P10006

# Danksagung

Mein erster Dank gilt meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Analytische Röntgenphysik. Dabei möchte ich vor allem Birgit Kanngießer danken, die meine Arbeit fachlich betreut hat und die ersten Ideen für dieses Projekt hatte. Den größten Teil der sehr fruchtbaren fachlichen Diskussionen hatte ich mit Wolfgang Malzer, von dem ich sehr viel über systematisches Vorgehen und wissenschaftliches Arbeiten gelernt habe. Deshalb gehört ihm ein ganz besonderer Dank, da sowohl seine Bürotür als auch sein Ohr stets für mich offen waren. Christopher Schlesiger hatte ebenfalls einen großen Anteil an der Arbeit, da er bei vielen Diskussionen und Implementierungen von Algorithmen involviert war. Daniel Grötzsch und Michael Neitzel haben das ingenieurtechnische Know-How für das Projekt beigesteuert, ohne das die Arbeit einen starken Schwerpunkt auf Ray-Tracing-Simulationen hätte. Sebastian Schuh, Johannes Stark und Theo Bidu möchte ich für ihre Beteiligung an einigen Experimenten danken.

Außerhalb der Arbeitsgruppe möchte, ich stellvertretend für die PTB, Burkhard Beckhoff für die Bereitstellung der Titanproben und für einige kontroverse Diskussionen danken. Serena DeBeer vom MPI sei für die Vanadiumproben und das nötige Hintergrundwissen über diese gedankt. Inna Grigorieva und Alexander Antonov möchte ich für fruchtbare Diskussionen über HAPG und für die Zusammenarbeit bzgl. der HAPG-Optik danken.

Verantwortlich für das tolle Klima in der Arbeitsgruppe war für mich vor allem mein Büronachbar Christian Seim, mit dem man auch sehr gut über nicht physikalisch relevante Themen mit großem Unterhaltungswert wie Traumpässe von Mesut, Postmoves vom Diggler und ideale Versionen von DMB Songs etc. fachsimpeln kann. Die gemeinsamen langen Abende im Büro, wo wir das Zusammenschreiben unserer Arbeiten durch eine paar Folgen des nasengewandten „Bachelors“ bei einer Pizza versüßt haben, haben alles sehr viel leichter gemacht.

Für die Finanzierung der Arbeit sowie meiner Konferenzbesuche und die Bereitstellung einiger Geräte möchte ich der Helmut Fischer Stiftung ganz herzlich danken.

Ich danke Sebastian „Schweini“ Schweinfurth für die qualvolle Sprachkorrektur

## *Danksagung*

---

meiner Arbeit. Für die vielen Bindestriche ist er verantwortlich!

Ina ist übrigens die aller, aller coolste auf der ganzen Welt (wollte sie gerne so drinstehen haben, ist sie aber auch wirklich)!!!