



DIPLOMARBEIT

Entwicklung eines energiedispersiven Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometers zur Analyse leichter Elemente

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christina Streli

am
Atominstitut

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Physik

durch

Stephan Georg Smolek
0125633
Pramergasse 8-10/2/16, 1090 Wien

Wien, September 2014

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben:

- Bei Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christina Strelj, für ihre Betreuung der Diplomarbeit und die Freiheit, die ich während der Durchführung hatte.
- Bei Dipl.-Ing. Dr.techn. Norbert Zöger für seine Expertise und die Unterstützung in der Anfangsphase der Diplomarbeit.
- Bei Ao.Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Wobrauschek, der stets ein offenes Ohr für Probleme aller Art hat.
- Bei Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Kregsamer für die Einbringung seines umfangreichen Wissens.
- Bei Walter Drabek für die exzellente Fertigung der mechanischen Komponenten.
- Bei der gesamten Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima.

Besonders bedanken möchte ich mich außerdem noch bei:

- Meinen Freunden Angelika, Tina und Sato, ohne die das Studium nicht dasselbe gewesen wäre.
- Meinen Eltern Inge und Georg, die mir das Studium ermöglicht und mich stets unterstützt haben.

Diese Arbeit wurde von den „Innovativen Projekten“ der TU Wien sowie vom ANNA Projekt unterstützt.

Kurzfassung

Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) ist eine etablierte analytische Methode, um die räumliche Verteilung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente in einer Probe zu bestimmen. Die meisten Mikro-RFA-Spektrometer sind nicht in der Lage, leichte Elemente zu analysieren. Um den analytischen Bereich zu den leichten Elementen zu erweitern, wurde ein spezielles Mikro-RFA-Spektrometer entwickelt. Es bietet verbesserte Anregungs- und Detektionsbedingungen, welche für die Analyse leichter Elemente erforderlich sind. Die Komponenten des Spektrometers wurden sorgfältig ausgewählt, damit sie bei leichten Elementen die optimale Leistung liefern. Um die Absorption der niederenergetischen Strahlung zu vermeiden, arbeitet das System unter Vakuum. Der Messablauf geschieht automatisiert von einer für dieses Spektrometer speziell entwickelten Software. Das Design und der Aufbau des Spektrometers, sowie die Entwicklung der Software erfolgten vom Autor. Die mechanischen Komponenten wurden in der Werkstatt des Atominstuts gefertigt.

Das Spektrometer verwendet eine luftgekühlte Niederleistungs-Mikrofokus-Röntgenröhre mit Mo-Anode, welche die Mo-L Linien für eine besonders effiziente Anregung der leichten Elemente verwenden kann. Der kleine Anodenbrennfleck ($50\ \mu\text{m}$) ist ideal für die Fokussierung der Röntgenstrahlen mittels einer Polykapillaroptik auf die Probe. Die Probe kann mit einer motorisierten Probenbühne bewegt werden. Ein hochauflösendes Videomikroskop mit kleiner Schärfentiefe ($3,5\ \mu\text{m}$) wird verwendet, um die Probe exakt zu positionieren. Die Fluoreszenzstrahlung wird von einem Si(Li)-Detektor mit ultradünmem Polymerfenster ($340\ \text{nm}$) detektiert. Dieses spezielle Fenster erlaubt es, die niederenergetische Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente zu detektieren.

Verschiedene Proben wurden gemessen, um das Spektrometer zu testen und zu charakterisieren. Die Spotgröße wurde mittels eines Scans über einen $10\ \mu\text{m}$ Cu-Draht bestimmt und ergaben $31\ \mu\text{m}$ für Mo- $K\alpha$, $44\ \mu\text{m}$ an der Cu-K Kante und $71\ \mu\text{m}$ an der Cu-L Kante. Die unteren Nachweisgrenzen liegen im pg-Bereich pro Spot bzw. ppm-Bereich. Flächenscans von einem kleinen Laserausdruck und einem NaF-Tropfen zeigen die Fähigkeit, Elementverteilungen aufzunehmen und demonstrieren die Analyse leichter Elemente.

Teile dieser Arbeit wurden in *Review of Scientific Instruments* veröffentlicht [1].

Abstract

Micro X-Ray fluorescence (micro-XRF) is a well established analytical method to determine the spatial distribution of major, minor, and trace elements in a sample. Most micro-XRF spectrometers are not capable of analyzing light elements. A special micro-XRF spectrometer has been designed in order to extend the analytical range down to light elements. The new spectrometer offers improved excitation and detection conditions necessary for light element analysis. The components for the spectrometer have been carefully chosen for optimal performance when measuring light elements. In pursuance to eliminate absorption of the low energy radiation, the system operates under vacuum condition. Sample mapping is automated and controlled by specialized computer software developed for this spectrometer. The design and setup of the spectrometer, as well as the development of the software were done by the author. The mechanical components were manufactured in the Atominstitut workshop.

The system uses an air cooled low power microfocus X-Ray tube with Mo-anode. This allows the Mo-L lines to be used for particularly efficient excitation of light elements. The small spot (50 μm) is ideal to be used in conjunction with a polycapillary optic. The X-Ray optic focuses the exciting radiation onto the sample. The sample can be moved by a motorised sample stage. A high resolution video microscope with small depth of field (3.5 μm) is used to position the sample accurately. The fluorescence radiation is detected using a Si(Li) detector with ultra thin (340 nm) window. This special window allows the low energy fluorescence radiation of light elements to be detected.

Several different samples were measured to test and characterize the spectrometer. The spot size has been determined by scans across a 10 μm Cu wire, which yielded results of a spot size of 31 μm for Mo-K α , 44 μm at the Cu-K edge and 71 μm at the Cu-L edge. Lower limits of detection were obtained in the pg range for each spot as well as ppm. Area scans of a small laser print and a NaF droplet were performed to show mapping capabilities and light element analysis.

Part of this work was published in *Review of Scientific Instruments* [1].

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	3
2.1. Schalenmodell des Atoms	3
2.2. Röntgenstrahlung	9
2.3. Wechselwirkung mit Materie	13
3. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	22
3.1. Grundlagen	22
3.2. Intensität der Fluoreszenzstrahlung	26
3.3. Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse	28
4. Technische Komponenten eines Mikro-RFA-Spektrometers	34
4.1. Röntgenquellen	34
4.2. Röntgenoptiken	37
4.3. Halbleiterdetektoren	44
4.4. Lichtmikroskope	56
4.5. Mikropositionierung	57
5. Das Spektrometer	61
5.1. Anforderungen	61
5.2. Design des Spektrometers	61
5.3. Verwendete Komponenten	63
5.4. Die Vakuumkammer	77
5.5. Innenaufbauten	85
5.6. Außenaufbauten	87
5.7. Mögliche Erweiterungen	89
5.8. Steuer- und Messsoftware	90
5.9. Justieren der Polykapillare	100
5.10. Ablauf einer Messung	103
6. Auswerten und Verarbeiten der Messdaten	107
6.1. Auswerten der Spektren	107
6.2. Erstellen von Maps	111

7. Proben & Messungen	115
7.1. Charakterisierung des Spektrometers	115
7.2. Weitere Messbeispiele	121
8. Zusammenfassung und Ausblick	126
A. Literaturverzeichnis	127
B. Abbildungsverzeichnis	129
C. Tabellenverzeichnis	134
D. Technische Zeichnungen	135
E. Weitere Arbeiten	166

1. Einleitung

Die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA), ist eine Methode, die Verteilung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente einer Probe nahe der Oberfläche zu bestimmen (siehe 3.3). Die Eindringtiefe hängt dabei von der Energie der anregenden Strahlung sowie der Probenzusammensetzung ab. Die für die Analyse wichtigere Informationstiefe hängt zusätzlich noch von der Energie der analysierten Fluoreszenzlinie des untersuchten Elements ab (siehe 3.3.3). Die Methode ist im Allgemeinen zerstörungsfrei, benötigt kaum aufwendige Probenvorbereitungen und stellt auch an die Probe keine besonderen Anforderungen. Die Mikro-RFA überspannt einen weiten Elementbereich (normalerweise von Na bis U) und ist bei Verwendung eines energie-dispersiven Detektors (siehe 4.3) in der Lage, diese Elemente simultan zu bestimmen. Grundsätzlich kann diese Methode quantitative Ergebnisse zu liefern, auch wenn dies in der Mikroanalyse noch problematisch ist.

Um die Methode auf leichte Elemente zu erweitern, muss das Spektrometer für diese niederenergetische Röntgenstrahlung speziell ausgelegt sein (siehe 3.1.3). Dabei müssen einerseits die Anregung optimiert und andererseits die Absorption der Fluoreszenzstrahlung vermindert werden. Letzteres kann durch Evakuieren des Strahlengangs erreicht werden. Eine verbesserte Anregung erhält man durch die Verwendung spezieller Röntgenröhren.

Im Röntgenlabor des Atominstituts der TU Wien war ein Mikro-RFA-Spektrometer installiert, welches die grundsätzliche Möglichkeit der Analyse leichter Elemente demonstrieren konnte. Das Spektrometer war jedoch für Messungen in der Praxis schlecht geeignet. Aus den Erfahrungen mit dem Prototypen konnte ein neues, verbessertes Spektrometer entwickelt werden. Neben der Möglichkeit der Analyse leichter Elemente sollte das Spektrometer vor allem gut zu verwenden sein. Dies erforderte die Auswahl geeigneter Komponenten (hier soll vor allem das Mikroskop hervorgehoben werden) und die Entwicklung einer benutzerfreundlichen Software, für die Steuerung des Messvorgangs.

Durch die Möglichkeit an mehreren Strahlzeiten am *Strahl L* der Synchrotronstrahlungsquelle *DORIS III* des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors teilzunehmen, konnte ich neben einer Projektarbeit am alten Mikro-RFA-Spektrometer weitere Erfahrung in der Mikro-RFA sammeln. Diese floss in die Entwicklung des neuen Spektrometers ein. Außerdem war die Expertise von Dipl.-Ing. Dr.techn. Norbert Zöger in der Anfangsphase der Entwicklung eine große Hilfe.

In dieser Diplomarbeit soll, nach einer Einführung in die physikalischen Grundlagen der Röntgenphysik, die Konstruktion des Spektrometers sowie die Entwicklung der Software beschrieben werden, welche von mir durchgeführt wurden. Die mechani-

schen Komponenten wurden von Walter Drabek in der Werkstatt des Atominstututs gefertigt. Besonderer Stellenwert soll neben der Konstruktion der Vakuumkammer auch der Auswahl der Komponenten zukommen. Um die Beweggründe der Wahl zu verdeutlichen, sind auch grundlegende Informationen über die benötigten technischen Geräte in der Arbeit enthalten. Auf die Auswertung der Messdaten wird ebenfalls eingegangen, da hierfür von mir zusätzliche Software entwickelt wurde. Zuletzt wird das Spektrometer anhand verschiedener Proben charakterisiert und die Leistungsfähigkeit demonstriert.

2. Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen kurz die für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wichtigen physikalischen Grundlagen erläutert werden. Dabei wird zuerst das Schalenmodell des Atoms erklärt und warum die charakteristische Röntgenstrahlung vom chemischen Bindungszustand der Elements unabhängig ist. Danach werden die Eigenschaften von Röntgenstrahlung sowie Wechselwirkungen von Röntgenstrahlung mit Materie behandelt, welche wesentlich für das Verständnis von RFA und Mikro-RFA sowie der Interpretation von Röntgenspektren sind. Für die Ausarbeitung dieses Kapitels wurden die Unterlagen [2], [3], [4], [5], [6], [7] und [8] verwendet.

2.1. Schalenmodell des Atoms

2.1.1. Historische Entwicklung

Im Jahr 1897 entdeckte Joseph John Thompson das Elektron bei seinen Arbeiten mit Kathodenstrahlen. Er vermutete, dass die emittierten Elektronen bereits in der Kathode vorhanden sein mussten und stellte 1903 ein Atommodell auf, das die innere Struktur von Atomen erklärte. Er ging von einer gleichmäßig verteilten Masse und positiven Ladung aus, in der sich die Elektronen bewegen.

Durch Streuversuche von Hans Geiger und Ernest Marsden erkannte Ernest Rutherford, dass Atome eine innere Struktur haben müssen. Ein kleines, positiv geladenes Zentrum, der Atomkern, beinhaltet beinahe die gesamte Masse des Atoms. Die Neutralität wird durch die den Atomkern umgebende Hülle aus Elektronen erklärt.

Niels Bohr erweiterte 1913 dieses Modell, indem er den Elektronen diskrete konzentrische Kreisbahnen zuwies. Entgegen der klassischen Elektrodynamik, bei der ein geladenes Teilchen bei einer beschleunigten Bewegung Energie abstrahlt, nahm er diese Kreisbahnen jedoch als stabil an. Die Elektronen können spontan auf eine niederenergetischere Bahn wechseln und dadurch Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben. Damit konnte er das H-Spektrum erklären. Das Modell versagt jedoch bei Atomen mit mehr als einem Elektron. Außerdem kann der anomale Zeemaneffekt, der Lamb-Shift und die in der Radioastronomie wichtige „21 cm Linie“ nicht erklärt werden.

Louis de Broglie schlug 1924 vor, den Welle-Teilchen-Dualismus auf alle (subatomaren) Teilchen auszuweiten. Davon angeregt veröffentlichte Erwin Schrödinger 1926 eine Gleichung, mit der er das H-Spektrum elegant erklären konnte, indem er das Elektron durch eine Wellenfunktion beschrieb.

John Clarke Slater entwickelte einen Naherungsansatz fur die Berechnung eines N-Elektronen Systems über ein antisymmetrisiertes Produkt von N orthonormalen Einelektronenfunktionen (Slater-Determinante).

Eine Zentralfeldnaherung fur Mehrelektronenatome, die gleichzeitig die Schalenstruktur der Atome berucktigt, wurde 1927 von Douglas Rayner Hartree entwickelt und 1930 von Wladimir Alexandrowitsch Fock verbessert. Beim Hartree-Fock-Verfahren ist die Gesamtwellenfunktion eine N-Elektronen-Slaterdeterminante. Hartrees Idee war nun, einen Einteilchenoperator zu bestimmen, der neben der kinetischen Energie und dem Kernpotential ein mittleres Potential enthalt, das direkt aus der Wechselwirkung mit den restlichen Elektronen bestimmt wird. Fock verbesserte die Methode durch Einbeziehung des Paulisches¹ Ausschlieungsprinzips, welches besagt, dass keine Elektronen in einem Atom in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen.

2.1.2. Quantenmechanische Beschreibung

Der Hamiltonoperator eines Atoms mit N Elektronen und einem Atomkern der Masse m_K und der Ladungszahl Z lautet:

$$\hat{H}_A = \frac{\hat{\mathbf{p}}_K^2}{2m_K} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_{e,i}^2}{2m_e} - \frac{Z\alpha_f \hbar c}{|\hat{\mathbf{r}}_{e,i} - \hat{\mathbf{r}}_K|} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{\alpha_f \hbar c}{|\hat{\mathbf{r}}_{e,i} - \hat{\mathbf{r}}_{e,j}|}$$

Dabei ist $\hat{\mathbf{p}}_K$ und $\hat{\mathbf{r}}_K$ der Impuls- und der Ortsoperator des Kerns, $\hat{\mathbf{p}}_{e,i}$ und $\hat{\mathbf{r}}_{e,i}$ der Impuls- und der Ortsoperator des i-ten Elektrons und α_f die Sommerfeldsche² Feinstrukturkonstante:

$$\alpha_f = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137,0360}$$

Diesen Hamiltonoperator kann man in Schwerpunkt- und Relativkoordinaten zerlegen. Der Hamiltonoperator fur die innere Struktur des Atoms bekommt dann folgende Form:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2\mu} - \frac{Z\alpha_f \hbar c}{\underbrace{|\hat{\mathbf{r}}_i|}_{V_i^Z}} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{\alpha_f \hbar c}{\underbrace{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}_{W_{ij}}}$$

Dabei ist $\hat{\mathbf{p}}_i$ und $\hat{\mathbf{r}}_i$ der Impuls- und der Ortsoperator des i-ten Elektrons und μ die reduzierte Masse:

$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$$

¹Benannt nach Wolfgang Ernst Pauli.

²Benannt nach Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld.

Im „Modell Unabhängiger Teilchen“ nimmt man an, dass der Großteil der Zweiteilchenwechselwirkungen W_{ij} durch ein mittleres Potential $V(r)$ erfasst werden kann. In diesem bewegen sich die Teilchen unabhängig voneinander:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad \hat{h}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\hat{\mathbf{r}}_i) \quad (2.1)$$

Das gemittelte Potential wird meist zentralsymmetrisch angenommen. Es enthält neben dem Coulomb-Potential V_i^Z des Kerns auch gemittelte Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die verbleibende Restwechselwirkung soll möglichst klein sein. Das mittlere Potential kann in verschiedenen Näherungen berechnet werden.

Nach dem Pauliprinzip erster Art müssen sich zwei gleichartige Fermionen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Damit muss im Unabhängigen Teilchenmodell nur ein einziges der N Einelektronenprobleme gelöst werden und alle Elektronen nehmen trotzdem verschiedene Zustände ein. Die Eigenzustände des Einteilchenhamiltonoperators \hat{h}_i werden mit der stationären Schrödingergleichung bestimmt:

$$\hat{h}_i \psi_i(\hat{\mathbf{r}}) = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] \psi_i(\hat{\mathbf{r}}) = \epsilon_i \psi_i(\hat{\mathbf{r}})$$

Die Zustände können mit vier Quantenzahlen charakterisiert werden (siehe 2.1.3).

2.1.3. Charakterisierung der Zustände

Die Zustände eines Elektrons oder Atoms können mit Hilfe von Quantenzahlen charakterisiert werden. Um einen Zustand vollständig zu bestimmen, wird ein vollständiger Satz von Quantenzahlen benötigt. Für die Eigenzustände eines gebundenen Elektrons im Unabhängigen Teilchenmodell ist dies zum Beispiel $|n, l, m_l, m_s\rangle$ oder $|n, l, j, m\rangle$. Quantenzahlen eines Elektrons werden mit Kleinbuchstaben, Quantenzahlen des Atoms mit Großbuchstaben bezeichnet. Für die einfache Beschreibung eines Systems will man Quantenzahlen, die eine Erhaltungsgröße sind. Man spricht dann von *guten Quantenzahlen*. Für jedes Elektron können folgende Quantenzahlen angegeben werden:

- Die *Hauptquantenzahl* n ($n = 1, 2, 3, \dots$) hängt mit dem Radialanteil der Wellenfunktion zusammen, also mit der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. Sie gibt an, in welcher Schale sich das Elektron befindet. $n = 1$ bezeichnet die innerste Schale (K-Schale). Höhere Schalen bezeichnet man mit fortlaufenden Buchstaben (L-, M-, N-Schale)
- Die *Bahndrehimpulsquantenzahl* l ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$) beschreibt den Betrag des Bahndrehimpulses des Elektrons und (zusammen mit m_l) die Form des Orbitals. Sie wird auch mit den Buchstaben s, p, d, f, usw. angegeben. Die Bahndrehimpulsquantenzahl charakterisiert die Eigenwerte zu den Eigenzuständen von $\hat{\mathbf{l}}^2$. Die Eigenzustände sind die Kugelflächenfunktionen Y_{lm_l} :

$$\hat{l}^2 Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}$$

- Die *Magnetische Quantenzahl* m_l ($m_l = -l, -l+1, \dots, +l-1, +l$) beschreibt die räumliche Orientierung des Bahndrehimpulses des Elektrons. Sie entspricht der z-Komponente des Bahndrehimpulses, wobei die z-Achse frei wählbar ist. m_l charakterisiert die Eigenwerte zu den Eigenzuständen von \hat{l}_z . Die Eigenzustände sind ebenfalls die Kugelflächenfunktionen Y_{lm_l} :

$$\hat{l}_z Y_{lm_l} = m_l \hbar Y_{lm_l}$$

Die beiden Quantenzahlen l und m_l beschreiben im Wesentlichen die räumliche Verteilung der Elektronen in den sogenannten Unterschalen. Für ein bestimmtes l gibt es $2l+1$ mögliche Werte von m_l . Daraus folgt, dass die K-Schale keine Unterschalen besitzt, da für $n=1$, $l=0$ sein muss und somit auch nur $m_l=0$ sein kann. Führt man diese Überlegungen für $n=2$ (L-Schale) und $n=3$ (M-Schale) fort, so bekommt man für $n=2$ drei (L_I, L_{II}, L_{III}) und für $n=3$ fünf Unterschalen (M_I, \dots, M_V).

- Die *Magnetische Spinquantenzahl* m_s beschreibt die Orientierung des Eigendrehimpulses des Elektrons. Da der Elektronenspin $s = \frac{1}{2}$ ist, gibt es für m_s nur die Möglichkeiten $m_s = \pm \frac{1}{2}$
- Bahndrehimpuls \hat{l} und Spin \hat{s} eines Elektrons können zu einem Gesamtdrehimpuls \hat{j} gekoppelt werden:

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s} \tag{2.2}$$

Für ein Elektron mit $s = \frac{1}{2}$ kann die *Gesamtdrehimpulsquantenzahl* j somit die Werte $j = l \pm \frac{1}{2}$ annehmen, wobei $j > 0$ sein muss. Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl eines Elektrons ist jedoch nicht immer eine gute Quantenzahl (siehe 2.1.4).

- Zu j gibt es ebenfalls eine *Magnetische Quantenzahl* m_j welche die Werte $m_j = -j, -j+1, \dots, +j-1, +j$ annehmen kann.

Für den Drehimpuls eines Atoms können folgende Quantenzahlen angegeben werden:

- Die *Gesamtdrehimpulsquantenzahl* J eines N-Elektronen Systems ist eine gute Quantenzahl, der Gesamtdrehimpuls \hat{J} ist eine wichtige Erhaltungsgröße. Er setzt sich aus den Bahndrehimpulsen \hat{l}_i und den Spins \hat{s}_i der Elektronen des Systems zusammen (siehe 2.1.4).

- Die *Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl* L kann eine gute Quantenzahl sein. Der Gesamtbahndrehimpuls $\hat{\mathbf{L}}$ setzt sich aus den Einzeldrehimpulsen $\hat{\mathbf{l}}_i$ der Elektronen zusammen:

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i \quad (2.3)$$

- Die *Gesamtspinquantenzahl* S kann ebenfalls eine gute Quantenzahl sein. Der Gesamtspin $\hat{\mathbf{S}}$ setzt sich aus den Einzelspins $\hat{\mathbf{s}}_i$ der Elektronen zusammen:

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i \quad (2.4)$$

Sieht man sich für ein n alle möglichen Werte von l , m_l und m_s an, so findet man, dass jede Schale $2n^2$ Elektronen aufnehmen kann. Damit ergibt sich für die K-Schale zwei Elektronen, die L-Schale acht Elektronen und die M-Schale 18.

Abbildung 2.1 zeigt das Elektronenkonfigurationsschema des Elements Si. Die Elektronenkonfiguration ist $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Die K-Schale ist mit zwei Elektronen gefüllt ($1s_{1/2}$). Die L-Schale hat drei Unterschalen von denen die erste ($2s_{1/2}$) sowie die zweite ($2p_{1/2}$) auch mit zwei Elektronen besetzt ist. Die dritte L-Unterschale ($2p_{3/2}$) beinhaltet vier Elektronen. In der ersten ($3s_{1/2}$) und zweiten ($3p_{1/2}$) Unterschale der M-Schale sind nochmals je zwei Elektronen.

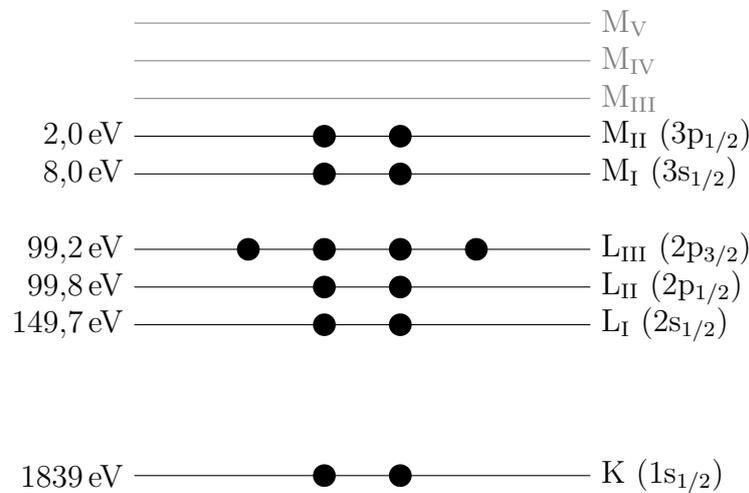


Abbildung 2.1.: Elektronenkonfiguration von Si im Grundzustand. Auf der linken Seite sind die Bindungsenergien der Elektronen in eV angegeben.

2.1.4. LS- und jj-Additionsschema

Ob die in Abschnitt 2.1.3 definierten Quantenzahlen L , S und j gute Quantenzahlen sind hängt von der relativen Stärke der verschiedenen Ein- und Zweiteilchenwechselwirkungen ab. Zwei Wechselwirkungen spielen dabei eine besondere Rolle:

- die Spin-Bahn-Wechselwirkung
- die elektrostatische Restwechselwirkung

Betrachtet man die beiden Fälle, wo jeweils eine der Wechselwirkungen dominiert, so führen diese auf das LS- bzw das jj-Additionsschema.

2.1.4.1. LS-Addition

Für leichte und mittelschwere Atome ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung von geringer Bedeutung. Man kann daher in nullter Näherung den Spin-Bahn-Term vernachlässigen. Die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L und die Gesamtspinquantenzahl S sind dann gute Quantenzahlen und berechnen sich nach Gleichung 2.3 bzw. Gleichung 2.4. Der Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ berechnet sich dann zu:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Zu berücksichtigen verbleibt dann die elektrostatische Restwechselwirkung. Der Hamiltonoperator der elektrostatische Restwechselwirkung \hat{H}_{esr} ist:

$$\hat{H}_{\text{esr}} = - \sum_{i=1}^N \frac{Z\alpha_f \hbar c}{\hat{r}_i} + \sum_{i<j}^N \frac{\alpha_f \hbar c}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} - \sum_{i=1}^N V(\hat{r}_i)$$

Mit der Definition des Hamiltonoperators \hat{H}_0 in Gleichung 2.1 ist der Gesamthamiltonoperator \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{esr}}$$

Da der Hamiltonoperator \hat{H} keine Abhängigkeit vom Spin besitzt, kommutiert er den Komponenten des Spinoperators \hat{S}_i . Daraus folgt die Vertauschbarkeit mit \hat{L}_i woraus wiederum die Vertauschbarkeit mit $\hat{\mathbf{L}}^2$ und $\hat{\mathbf{S}}^2$ folgt. Damit sind L und S neben J gute Quantenzahlen. Die meisten Grundzustände von Atomen lassen sich im Rahmen der LS-Addition klassifizieren, weil im Grundzustand nur die Valenzelektronen von Bedeutung sind für die die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine untergeordnete Rolle spielt.

2.1.4.2. jj-Addition

Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung groß gegen die elektrostatische Restwechselwirkung ist, kann man in nullter Näherung die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigen. Man erhält ein *Modell Unabhängiger Teilchen*. Jedes Elektron wird durch einen Einteilchenhamiltonoperator beschrieben, der die Spin-Bahn-Wechselwirkung enthält.

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\hat{r}_i) + \frac{1}{2m_e^2 c^2 \hat{r}_i} \frac{dV(\hat{r}_i)}{dr_i} \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_i \right]$$

Bahndrehimpuls $\hat{\mathbf{l}}$ und Spin $\hat{\mathbf{s}}$ jedes Elektrons werden also nach 2.2 zu einem Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{j}}$ addiert. Der Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ der Atomhülle ist dann:

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{j}}_i$$

Die Energieterme und Absorptionskanten der Röntgenspektren (siehe 2.3.2 und 2.3.3) sind eine Folge einer starken Spin-Bahn-Wechselwirkung. Hier kann man die elektrostatische Restwechselwirkung offenbar in erster Näherung vernachlässigen. Die an den Übergängen beteiligten inneren Elektronen können als unabhängig von den äußeren Valenzelektronen angesehen werden. *Damit sind die Energieterme unabhängig vom molekularen Bindungszustand des Atoms!* Ein wichtige Voraussetzung für die Röntgenfluoreszenzanalyse (siehe 3.1).

Das jj-Additionsschema tritt selten rein auf, meist liegt ein intermediäres Schema vor, zwischen LS- und jj-Addition.

2.2. Röntgenstrahlung

2.2.1. Historische Entwicklung

Wilhelm Conrad Röntgen entdeckte 1895 bei seinen Arbeiten mit einer Kathodenstrahlröhre, dass Bariumplatincyannür-Kristalle, die in der Nähe der Röhre lagen, zu leuchten begannen. Da weder Licht noch Kathodenstrahlen (Elektronen) aus der Röhre auf die Kristalle fallen konnte nahm er an, dass er es mit einer neuen Art von Strahlung zu tun hatte und begann diese zu untersuchen. Er stellte unter anderem fest, dass die Strahlung viele Materialien durchdringen konnte (Abbildung 2.2). Für diese Entdeckung erhielt er 1901 den ersten Nobelpreis.

Charles Glover Barkla zeigte 1906 bis 1911, dass Röntgenstrahlen polarisierbar sind und die Absorption einem Exponentialgesetz folgt wobei auch eine Kantenstruktur auftritt (siehe 2.3.1 und 2.3.2). Er fand, dass Elemente charakteristische Strahlung emittieren, wenn sie mit Röntgenstrahlen angeregt werden, und untersuchte die Streuung von Röntgenstrahlen.



Abbildung 2.2.: *Hand mit Ringen*: Eine der ersten Röntgenaufnahmen von Wilhelm Conrad Röntgen (22. Dezember 1895), der linken Hand seiner Frau Anna Bertha Ludwig. Adaptiert von [9].

Henry Gwyn-Jeffreys Moseley fand 1913/1914 das nach ihm benannte Gesetz (siehe 2.3.3), das einen Zusammenhang zwischen der Energie der charakteristischen Strahlung und der Ordnungszahl gibt. Damit konnte die Ordnungszahl der Elemente im Periodensystem messbar gemacht werden. Es ist außerdem die Grundlage der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Max Theodor Felix von Laue zeigte 1913, dass Röntgenstrahlen mit Kristallen gebeugt werden können. Damit war nachgewiesen, dass sich Röntgenstrahlung wie eine Welle ausbreitet. Er schuf damit auch die Basis der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen. William Henry Bragg und William Lawrence Bragg formulierten die nach ihnen benannte Gleichung (siehe 2.3.8) und bestimmten mit Röntgenstrahlen zahlreiche Kristallstrukturen.

Arthur Holly Compton entdeckte 1923 die inkohärente Streuung und erklärte sie theoretisch (siehe 2.3.7).

Ab 1932 wurde die Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse mit Röntgenfluoreszenz genauer untersucht.

2.2.2. Eigenschaften

Als Röntgenstrahlen bezeichnet man elektromagnetische Strahlung im Bereich von 100 eV bis einigen 100 keV. Der Übergang zur Gammastrahlung ist dabei nicht genau abgegrenzt. Man kann Röntgenstrahlung noch weiter unterteilen in:

- 100 eV bis 1 keV: weiche Röntgenstrahlung, zunehmend analytisch genutzt (Fluoreszenzstrahlungen niedriger Ordnungszahlen).
- 1 keV bis 25 keV: klassischer Bereich der Röntgenanalytik, Fluoreszenzstrahlungen.
- 25 keV bis 120 keV: auch für die Elementanalyse nutzbar, Strahlenschutz aufwendiger.
- 120 keV und mehr: harte Röntgenstrahlung, zum Beispiel für technische Radiographie.

Röntgenstrahlen sind unsichtbar, breiten sich geradlinig mit Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum) aus, sind durch elektrische und magnetische Felder nicht beeinflusst und werden beim Durchgang durch Materie (in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Dicke) teilweise absorbiert.

Röntgenstrahlen können reflektiert, gestreut, gebeugt, gebrochen und polarisiert werden. Sie sind ionisierend und werden in einem kontinuierlichen sowie einem charakteristischen Spektrum emittiert. Der Zusammenhang zwischen Energie E und Wellenlänge λ von Röntgenstrahlung ist wie für alle elektromagnetischen Wellen:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

2.2.3. Kontinuierliches Spektrum

Werden geladene Teilchen (für die Erzeugung von Röntgenstrahlen meist Elektronen) beschleunigt bewegt, so strahlen sie elektromagnetische Strahlung, sogenannte *Bremsstrahlung*, ab. Die Spektralverteilung dieser Strahlung ist kontinuierlich.

Die Ursache der Beschleunigung kann einerseits die Ablenkung des Elektrons im Coulombfeld eines Atomkerns in der Anode einer Röntgenröhre (siehe 4.1.1) oder aber die Ablenkung relativistischer Elektronen durch Magnetfelder in einem Speicherring (Synchrotronstrahlung, siehe 4.1.2).

Bei der Ablenkung des Elektrons im Coulombfeld eines Atomkerns ergibt sich für die Energie des Photons E_{Ph} :

$$E_{\text{Ph}} = E_a - E_e$$

Dabei ist E_a die Anfangsenergie des Elektrons und E_e die Energie des Elektrons nach der Emission. Die Masse des Atomkerns ist viel größer als jene des Elektrons, wodurch der Kern jeden beliebigen Impulsbetrag aufnimmt. Damit kann die gesamte Energie des Elektrons umgewandelt werden. Die maximale Photonenenergie ist bei totalem Energieverlust des Elektrons gleich der Anfangsenergie. Für eine Röntgenröhre an der die Spannung U anliegt, ist die maximale Photonenenergie daher (Duane-Huntsches-Verschiebungsgesetz):

$$E_{\text{Ph,max}} = e_0U$$

Das kontinuierliche Spektrum weist ein deutliches Maximum der Intensität auf. Die spektrale Verteilung wurde unter anderem von Helmuth Kulenkampff beschrieben:

$$I(\nu)d\nu = i[aZ(\nu_0 - \nu) + bZ^2]d\nu$$

Dabei ist i der Elektronenstrom, Z die Ordnungszahl des Anodenmaterials, ν_0 die untere Grenzfrequenz und a und b Konstanten.

2.2.4. Charakteristisches Spektrum

Das charakteristische Röntgenspektrum entsteht durch Elektronenübergänge zwischen den Schalen eines Atoms (siehe 2.3.3). Die Energie der Strahlung ist nach dem Gesetz von Moseley (Gleichung 2.5) eindeutig einem bestimmten Element zuzuordnen. Es überlagert bei Spektren von Röntgenröhren (siehe 4.1.1) das kontinuierliche Spektrum, wobei die Intensität der charakteristischen Peaks deutlich über jener der Bremsstrahlung liegt. Abbildung 2.3 zeigt das berechnete Spektrum einer Mo-Röntgenröhre, welches mit dem Wiederschwinger-Modell und den Parametern der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenröhre (siehe 5.3.1) berechnet wurde.

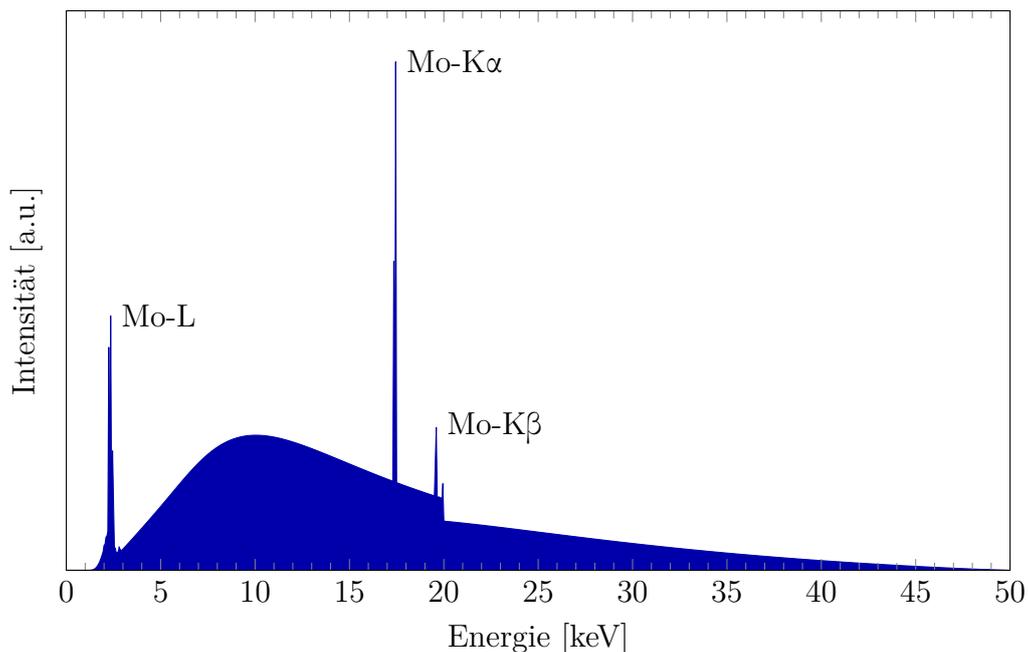


Abbildung 2.3.: Berechnetes Spektrum der verwendeten Mo-Röntgenröhre. Simuliert mit [10].

2.3. Wechselwirkung mit Materie

Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie kann sowohl auf makroskopischer als auch auf atomarer Ebene betrachtet werden.

2.3.1. Das Lambert-Beersche Gesetz

Das Lambert-Beersche Gesetz (benannt nach August Beer und Johann Heinrich Lambert) beschreibt die Schwächung von Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie. Der Intensitätsverlust hängt von der Dicke, der chemischen Zusammensetzung und der Dichte der Schicht sowie der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung ab. Zur Herleitung nimmt man an, dass ein Röntgenstrahl der Intensität I und Energie E eine dünne Schicht der Dicke dx durchquert. Die Änderung der Intensität innerhalb der Schicht ist proportional der Intensität und der Dicke der Schicht:

$$dI = -I\mu(E) dx$$

Durch Integration erhält man das *Lambert-Beersche Gesetz* für die Schwächung der Strahlung der Intensität I_0 und Energie E durch eine Schicht der Dicke x :

$$I(x) = I_0 e^{-\mu(E)x} = I_0 e^{-\frac{\mu(E)}{\rho} \frac{m}{F}}$$

Die Materialabhängigkeit wird durch den *linearen Schwächungskoeffizient* $\mu(E)$ [cm^{-1}] beschrieben. Dieser setzt sich aus folgenden drei Anteilen zusammen:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{\text{coh}}(E) + \sigma_{\text{inc}}(E)$$

Die einzelnen Beiträge sind:

- der *Photoabsorptionskoeffizient* $\tau(E)$ des Photoeffekts
- der *elastische Streukoeffizient* $\sigma_{\text{coh}}(E)$ der Rayleigh-Streuung
- der *inelastische Streukoeffizient* $\sigma_{\text{inc}}(E)$ der Compton-Streuung

Anstelle des linearen Schwächungskoeffizienten wird oft der *Massenschwächungskoeffizient* $\mu(E)/\rho$ [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$] angegeben. Für diesen gilt analog:

$$\frac{\mu(E)}{\rho} = \frac{\tau(E)}{\rho} + \frac{\sigma_{\text{coh}}(E)}{\rho} + \frac{\sigma_{\text{inc}}(E)}{\rho}$$

In Abbildung 2.4 sind die verschiedenen Koeffizienten für Pb aufgetragen. Die Schwächungskoeffizienten hängen von der Energie der einfallenden Strahlung, der chemischen Zusammensetzung sowie der Dichte des Materials ab. Im Folgenden werden die zugrundeliegenden physikalischen Effekte der einzelnen Anteile genauer betrachtet.

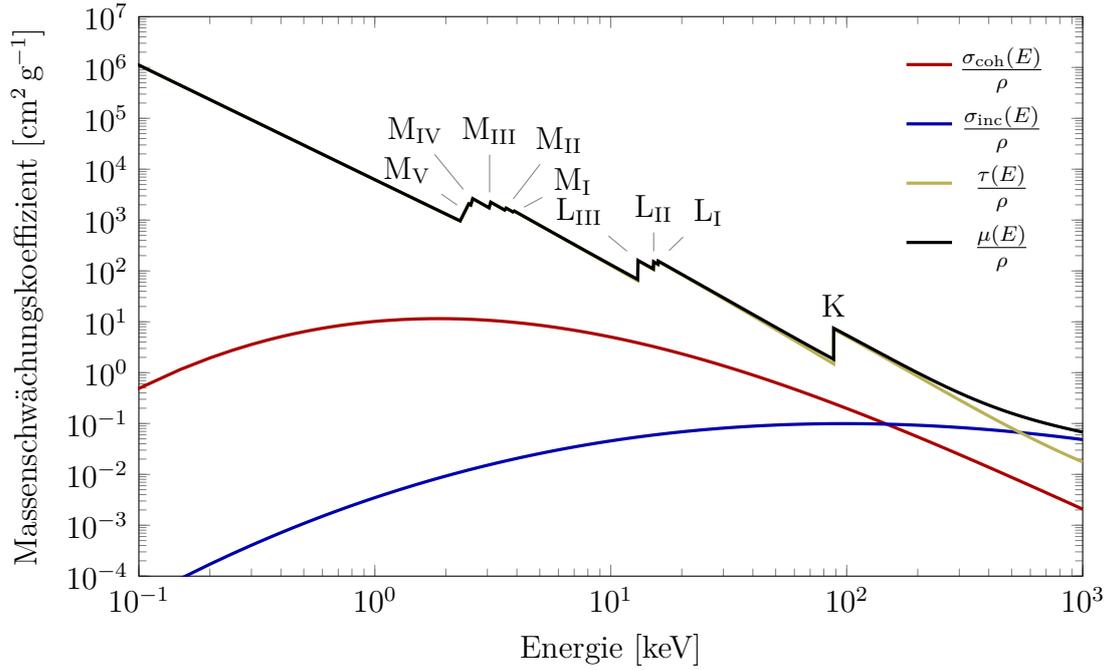


Abbildung 2.4.: Massenschwächungs-, Photoabsorptions- und Streukoeffizienten, sowie Absorptionskanten für Pb. Daten von [10].

2.3.2. Photoeffekt

Trifft ein Photon der Energie E auf ein im Atomverband gebundenes Elektron mit der Bindungsenergie E_B , so kann das Photon absorbiert und das Elektron aus dem gebundenen Zustand gelöst werden. Dieses Photoelektron hat nach dem Vorgang die Energie E_{kin} . Es ist verständlich, dass das Elektron das Atom nur verlassen kann, wenn die Energie des einfallenden Photons über der Bindungsenergie des Elektrons liegt:

$$E_{\text{kin}} = E - E_B, \quad E > E_B$$

Der Photoabsorptionskoeffizient zeigt im Bereich der Bindungsenergien der Elektronen in den Schalen eine ausgeprägte Kantenstruktur, die sogenannten *Absorptionskanten*. Knapp oberhalb der Kantenenergie ist der Wirkungsquerschnitt, also die Wahrscheinlichkeit für Photoabsorption, am höchsten. In der Nähe der Kanten besitzt der Photoabsorptionskoeffizient eine Feinstruktur, die sich analytisch zur Bestimmung der chemischen Bindung des Atoms nutzen lässt (Röntgenabsorptionsspektrometrie).

Nach der Emission eines Photoelektrons befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand. Der spontane Übergang auf einen Zustand niedriger Energie erfolgt durch Auffüllen der Schale mit Elektronen aus Schalen niedrigerer Bindungsenergie (unter Beachtung der quantenmechanischen Auswahlregeln). Dabei wird entweder charakteristische Röntgenstrahlung oder ein Auger-Elektron frei.

2.3.3. Emission charakteristischer Strahlung

Ein Atom, bei dem durch Ionisation ein inneres Elektron fehlt (eine Lücke), befindet sich in einem angeregten Zustand. *Charakteristische Röntgenstrahlung*, auch *Fluoreszenzstrahlung* genannt, entsteht nun beim Übergang eines Elektrons aus einer Schale mit höherer Energie E_i als die Lücke auf diese Schale niedrigerer Energie E_a . Die Energie E_{Ph} des emittierten Photons ergibt sich aus der Bindungsenergiedifferenz der beteiligten Elektronenschalen:

$$E_{\text{Ph}} = E_i - E_a$$

Wie in Abschnitt 2.1.4 besprochen kann man die Elektronen der an den Übergängen beteiligten inneren Schalen als unabhängig von den äußeren Valenzelektronen ansehen. Damit ist die emittierte Strahlung charakteristisch für das jeweilige Element, unabhängig vom molekularen Bindungszustand.

Für die K-Linien leichter Elemente sowie die L- oder M-Linien schwererer Elemente ist die Annahme, dass die Valenzelektronen keinen Effekt mehr auf die inneren Elektronen haben, nicht mehr ganz korrekt. Der Bindungszustand beeinflusst dann die charakteristische Röntgenstrahlung. Die Feinstruktur von Fluoreszenzspektren wird dadurch geändert. Die beobachteten Effekte sind dabei Änderungen der Energie, der Linienform und der Intensität.

Nicht alle möglichen Übergänge zwischen den Schalen sind erlaubt, sie müssen den *quantenmechanischen Auswahlregeln* für Hauptquantenzahl n , Bahndrehimpulsquantenzahl l und Gesamtdrehimpulsquantenzahl j folgen. Für elektrische Dipolstrahlung, welche am intensivsten ist, gilt:

$$\begin{aligned} \Delta n &\neq 0; & \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1; & j = 0 &\nrightarrow j = 0 \end{aligned}$$

Übergänge, die nach den elektrischen Dipolregeln verboten sind, können jedoch als höhere Multipolübergänge (elektrischer Quadrupol, magnetischer Dipol, ...) auftreten, für die andere Auswahlregeln gelten.

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Röntgenlinie emittiert wird, ist die *Emissionswahrscheinlichkeit* p_{ijk} . Diese bezieht sich auf die Wahrscheinlichkeit für das Element i , dass ein Loch in der Schale j durch den Übergang k aufgefüllt wird.

Der Zusammenhang zwischen Ordnungszahl des Elements und der charakteristischen Energie ist durch das *Gesetz von Moseley* gegeben:

$$E_{\text{Ph}} = K(Z - \sigma)^2 \quad (2.5)$$

K ist dabei eine Konstante abhängig von der betrachteten Linie, σ ist die mittlere Abschirmzahl für die Elektronen der am Übergang beteiligten Schalen.

Für die Bezeichnung der Emissionslinien gibt es zwei verschiedene Notationen. Moderner und besser verständlich ist die Notation nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

$$X_i^F - Y_j^I$$

Dabei ist X_i^F die Schale des fehlenden Elektrons (Endzustand), zum Beispiel K. Y_j^I ist die Schale des Elektrons, das die Lücke auffüllt (Anfangszustand), zum Beispiel L_3 . Damit ist der Übergang K- L_3 .

Immer noch in Verwendung und sehr gebräuchlich ist die Notation nach Karl Manne Georg Siegbahn. Sie basiert auf der relativen Intensität der Linien verschiedener Serien. Dabei steht zuerst ein lateinischer Buchstabe für die Schale des fehlenden Elektrons (K, L, M, ...). Danach kommt je nach Schale des auffüllenden Elektrons α , β oder γ . Eine danach tiefgestellte Zahl kann noch die genaue Unterschale des auffüllenden Elektrons angeben. Das obige Beispiel ist in dieser Notation $K\alpha_1$. Eine Übersicht über einige Emissionslinien in Siegbahn-Notation zeigt Abbildung 2.5.

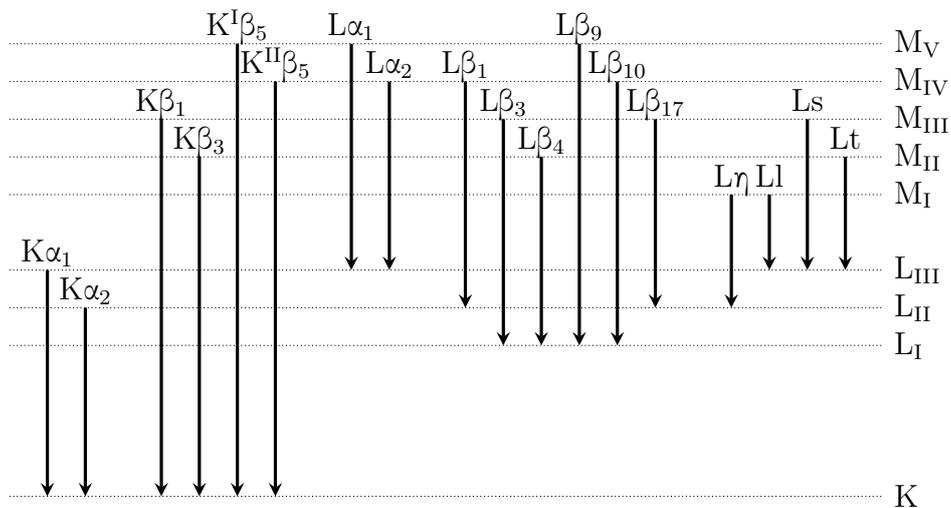


Abbildung 2.5.: Bezeichnungen der Emissionslinien in der Siegbahn-Nomenklatur für Übergänge der K-, L- und M-Schalen. Adaptiert von [6].

2.3.4. Auger-Effekt

Anstelle der Emission eines charakteristischen Röntgenquants kann das Atom auch die Energie auf ein weniger stark gebundenes Elektron übertragen und dieses emittieren. Dieser strahlungslose Übergang wird *Auger-Effekt*, das Elektron als *Auger-Elektron* bezeichnet. Auger-Elektronen besitzen ebenfalls eine charakteristische Energie und können zur spektrometrischen Untersuchung herangezogen werden.

2.3.5. Fluoreszenzausbeute

Das Verhältnis der Zahl der emittierten Röntgenphotonen I zur Zahl der freien Lücken n wird *Fluoreszenzausbeute* ω_{ij} genannt. Für die K-Schale ist sie einfach:

$$\omega_{iK} = \frac{I_{iK}}{n_{iK}}$$

Für Schalen oberhalb der K-Schale ist die Situation komplizierter, da sie mehr als eine Unterschale besitzen und außerdem Coster-Kronig-Übergänge zwischen den Unterschalen stattfinden können. Die Fluoreszenzausbeute variiert stark mit der Ordnungszahl Z und ist für leichte Elemente (niedriges Z) sehr gering. Das ist ein Grund, weshalb die Messung dieser Elemente mit Röntgenfluoreszenzanalyse schwierig ist. Abbildung 2.6 zeigt die Fluoreszenzausbeute als Funktion der Ordnungszahl für die K-Schale und L-Schalen.

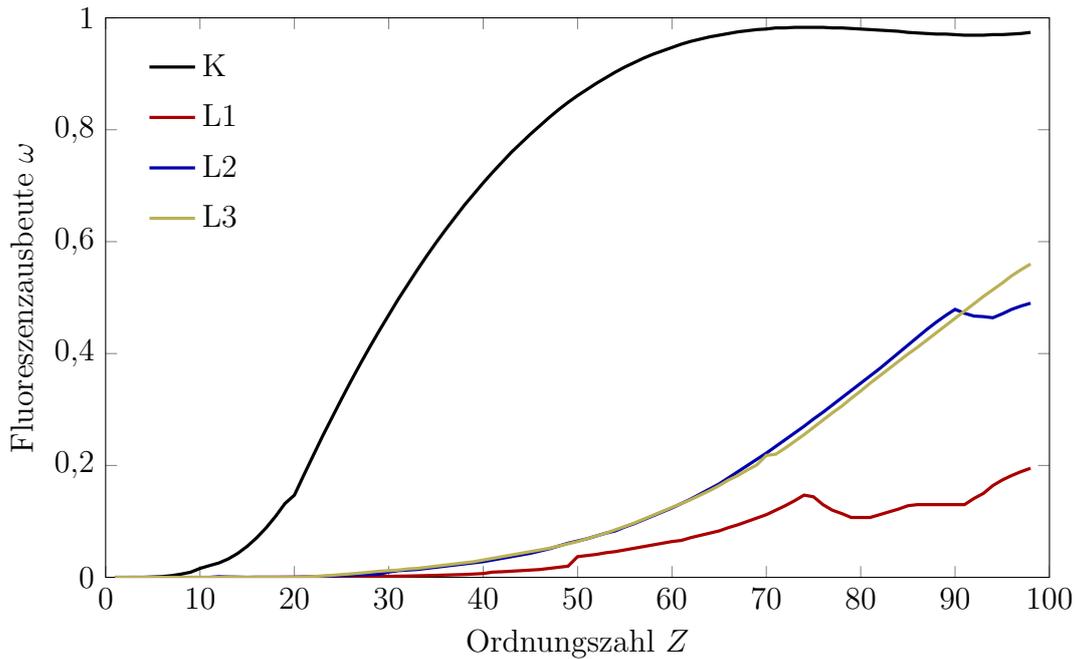


Abbildung 2.6.: Fluoreszenzausbeute der K-Schale und L-Schalen. Daten von [11].

2.3.6. Rayleigh-Streuung

Bei diesem auch elastische oder kohärente Streuung genannten Prozess wird ein Photon an den Elektronen eines Atoms ohne Energieverlust gestreut. Es findet nur eine Änderung der Ausbreitungsrichtung statt. Das Atom wird dabei weder ionisiert noch angeregt. Der differentielle Streuquerschnitt für unpolarisierte Photonen ergibt sich zu:

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2 \theta) |F(x, Z)|^2$$

Dabei ist r_0 der klassische Elektronenradius, θ der Streuwinkel und $F(x, Z)$ der Formfaktor, der sich aus der Integration über die Ladungsverteilung der Z Elektronen ergibt.

2.3.7. Compton-Streuung

Compton-Streuung wird auch als inelastische oder inkohärente Streuung bezeichnet. Im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung gibt das Photon dabei einen Teil seiner Energie an ein schwach gebundenes (quasifreies) Elektron ab. Wenn die Bindungsenergie des Elektrons geringer ist als die vom Photon übertragene Energie, kann dieses das Atom als Compton-Elektron verlassen. Das Photon ändert dabei seine Richtung und Energie. Bei dem gesamten Vorgang müssen Energie und Impuls erhalten bleiben. Für die Energie E des Photons nach der Streuung um den Streuwinkel θ folgt:

$$E(\theta) = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)}$$

Dabei ist E_0 die Primärenergie des Photons und $m_0 c^2$ die Ruheenergie des Elektrons (511 keV). Die kinetische Energie des Compton-Elektrons ist damit:

$$E_{El}(\theta) = E_0 - E(\theta)$$

Man erkennt, dass das Photon den maximalen Energieverlust bei einer Streuung von 180° erleidet, wobei bei einem Streuwinkel von 0° die Energie erhalten bleibt. Der Winkel zwischen Primärphoton und Compton-Elektron ergibt sich zu:

$$\tan(\varphi) = \frac{1}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2}} \cot \frac{\theta}{2}$$

Der differentielle inelastische Streuwirkungsquerschnitt für unpolarisierte Strahlung lautet (Klein-Nishina-Formel, mit $\alpha = \frac{E}{m_0 c^2}$):

$$\frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left\{ \frac{1}{(1 + \alpha(1 - \cos \theta))^2} \left[1 + \cos^2 \theta + \frac{\alpha^2 (1 - \cos \theta)^2}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right] \right\}$$

2.3.8. Beugung von Röntgenstrahlung

Wie alle Wellen können auch Röntgenstrahlen an regelmäßigen Strukturen gebeugt werden. Die Größe der Strukturen muss dabei in etwa der Wellenlänge der Strahlung entsprechen. Für Röntgenstrahlen sind das zum Beispiel die atomaren Abstände eines Kristalls. Wenn zwei parallele Röntgenstrahlen gleicher Energie an benachbarten Atomen gestreut werden, tritt für bestimmte Winkel θ positive Interferenz zwischen den Strahlen auf (Abbildung 2.7). Dieses Verhalten wird durch die *Bragg-Gleichung* beschrieben:

$$n \frac{hc}{E} = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

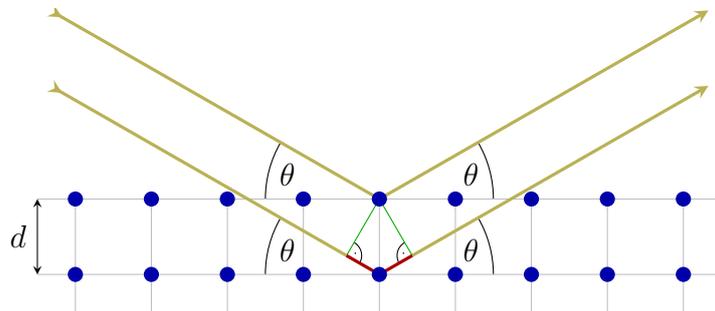


Abbildung 2.7.: Beugung von Röntgenstrahlung, Geometrie in der Bragg-Gleichung. Die unterschiedliche Weglänge ist rot gekennzeichnet. Adaptiert von [6].

Neben Kristallen können auch künstlich hergestellte Vielschichtsysteme oder Gitter zur Beugung von Röntgenstrahlen genutzt werden. Diese werden zur Monochromatisierung von Röntgenstrahlen verwendet (siehe 4.2.2).

2.3.9. Brechung, Reflexion und Totalreflexion von Röntgenstrahlung

Elektromagnetische Wellen ändern beim Übergang zwischen zwei verschiedenen Medien ihre Ausbreitungsrichtung aufgrund unterschiedlicher Ausbreitungsgeschwindigkeiten. Dieses Verhalten wird durch den *Brechungsindex* n beschrieben. Für Röntgenstrahlung ist n eine komplexe Zahl:

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\delta = \frac{r_0 h^2 c^2 N_A}{2\pi} \frac{\rho}{E^2 A} f_1(E)$$

$$\beta = \frac{r_0 h^2 c^2 N_A}{2\pi} \frac{\rho}{E^2 A} f_2(E)$$

- f_i Atomstrefaktoren
- r_0 klassischer Elektronenradius
- E Energie des einfallenden Strahls [keV]
- N_A Avogadro-Konstante

- A Atomgewicht
- ρ Dichte in $[\text{g cm}^{-3}]$

δ ($\approx 10^{-6}$) beschreibt die *Dispersion*, β ($\approx 10^{-8}$) die *Absorption*, welche beide energieabhängig sind. Im Vakuum (und in etwa auch in Luft) ist $n = 1$. Für andere Medien ist $n < 1$.

Das *Snelliussche Brechungsgesetz* (nach Willebrord van Roijen Snell) setzt Ein- und Ausfallswinkel mit den Brechungsindizes in Beziehung. Mit der Definition der Winkel φ und φ' in Abbildung 2.8 gilt:

$$n \cos \varphi = n' \cos \varphi'$$

Für Röntgenstrahlen bedeutet das eine Brechung vom Lot beim Übergang ins Medium. Für den reflektierten Strahl gilt $\varphi = \varphi''$.

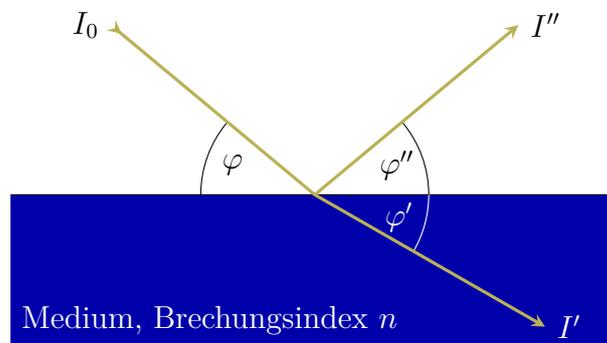


Abbildung 2.8.: Brechung und Reflexion von Röntgenstrahlung an der Oberfläche eines Mediums. Adaptiert von [8].

Die Verhältnisse von einfallendem und reflektiertem Strahl, die *Reflektivität* R , sowie von einfallendem und transmittiertem Strahl, die *Transmission* T , können durch Verwendung der *Fresnel-Formeln* berechnet werden:

$$R = \left| \frac{I''}{I_0} \right| = \frac{4\Psi^2(X - \Psi)^2 + Y^2}{4\Psi^2(X + \Psi)^2 + Y^2}$$

$$T = \left| \frac{I'}{I_0} \right| = \frac{16X^3}{4\Psi^2(X + \Psi)^2 + Y^2}$$

Dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Strahls, I' die des gebrochenen (transmittierten) Strahls und I'' die des reflektierten Strahls (Abbildung 2.8). Die dabei verwendeten Abkürzungen sind:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(X^2 - 1)^2 + Y^2} + X^2 - 1}; \quad X = \frac{\sin \varphi}{\sqrt{2\delta}}; \quad Y = \frac{\beta}{\delta}$$

Trifft ein Röntgenstrahl unter einem sehr flachen Winkel $\varphi \leq \varphi_{\text{crit}}$ auf die glatte Oberfläche eines Mediums, so kann er, wegen der Brechung vom Lot, nicht mehr in das Medium eindringen. Dieser Effekt wird als *Totalreflexion* bezeichnet, da der Strahl komplett an der Oberfläche reflektiert wird. Der *kritische Winkel* φ_{crit} unter dem Totalreflexion Auftritt ist:

$$\varphi_{\text{crit}} = \arccos(1 - \delta)$$

Der kritische Winkel hängt vom Medium und von der Energie der einfallenden Strahlung ab. Er ist typischerweise in der Größenordnung von einigen mrad.

Brechung und Totalreflexion ermöglichen die Konstruktion von Optiken, welche die Spektralverteilung der einfallenden Strahlung ändert (siehe 4.2.1) und auch von Optiken, welche die Ausbreitungsrichtung von Röntgenstrahlen ändert und so den Strahl fokussiert (siehe 4.2.3). Totalreflexion spielt für die Röntgenfluoreszenzanalyse auch in Form der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse eine wichtige Rolle (siehe 3.1.2).

3. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

In diesem Kapitel soll nun genauer auf die Methoden der energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse und speziell die Mikro-RFA eingegangen werden. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung wird berechnet und die Probleme der RFA bei leichten Elementen werden diskutiert. Außerdem wird der Begriff der Informationstiefe behandelt, welche für die Mikro-RFA zu Problemen führen kann. Es wurden folgende Unterlagen zur Ausarbeitung herangezogen: [6], [8] sowie [12].

3.1. Grundlagen

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA; Englisch: X-Ray fluorescence analysis, XRF) ist eine spektroskopische Methode, um die *elementare chemische Zusammensetzung* einer Probe qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Sie überspannt einen weiten Bereich an Elementen (standardmäßig von Na bis U) und einen weiten Bereich an Konzentrationen (von ppb bis zu Prozent). Die Analysemethode ist zerstörungsfrei und auch dazu geeignet, unbekannte Proben zu bestimmen. Oftmals kann auf eine aufwendige Probenvorbereitung verzichtet werden. Portable Geräte ermöglichen außerdem in-situ Messungen.

Man unterscheidet zwei Verfahren für die Bestimmung der Energie (Wellenlänge) der Fluoreszenzstrahlung. *Energiedispersive RFA* verwendet einen Detektor, der die Energie der Strahlung direkt bestimmt. *Wellenlängendispersive RFA* verwendet zur Bestimmung der Energie einen Analysatorkristall, welcher über Bragg-Beugung (siehe 2.3.8) die gewünschte Wellenlänge selektiert. Diese wird dann mit einem einfachen Zähler gemessen. Die Vorteile der wellenlängendispersiven Methode sind die bessere Auflösung und ein geringerer Hintergrund. Energiedispersive RFA kann hingegen alle Elemente einer Probe simultan messen. Außerdem erfasst der Detektor einen größeren Raumwinkel und man benötigt kein mechanisch aufwendiges Goniometer. Da bei dieser Diplomarbeit ein energiedispersives System zum Einsatz kommt, werden wellenlängendispersive Systeme nicht weiter behandelt.

3.1.1. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse gehört heute zu den wichtigsten Standardmethoden für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Pro-

be. Sie wird routinemäßig mit kommerziell erhältlichen Geräten in Forschung und Industrie eingesetzt. Ein einfaches Spektrometer ist in Abbildung 3.1 skizziert. Es besteht aus einer Quelle (meist eine Röntgenröhre, siehe 4.1.1), der zu messenden Probe und einem energiedispersiven Halbleiterdetektor (siehe 4.3). Einfallender Strahl und Detektor stehen in einem Winkel von 90° zueinander, um den Anteil der in den Detektor gestreuten Strahlung zu minimieren. Die Probe ist meist ein Festkörper, zum Beispiel ein gepresstes Pellet oder ein Schmelzaufschluss. Sie sollte möglichst homogen und dick genug (mm-Bereich, siehe 3.2 und 3.3.3) sein. Mit dieser Methode sind untere Nachweisgrenzen im ppm-Bereich möglich.

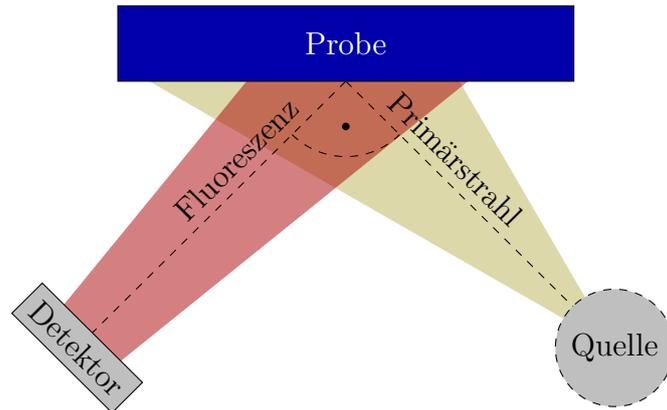


Abbildung 3.1.: Einfaches energiedispersives RFA-Spektrometer in 90° -Geometrie. Adaptiert von [8].

3.1.2. Spezielle Methoden

Die Ziele spezieller Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse sind es, entweder die unteren Nachweisgrenzen und Genauigkeit der RFA zu verbessern oder sie für spezielle Einsatzzwecke zu verändern.

Zu den ersteren zählt zum Beispiel die Verwendung von *Sekundärtargets*. Dabei fällt die Strahlung der Röntgenröhre nicht direkt auf die Probe, sondern zuerst auf ein anderes Material (meist ein Reinmetall). Die Fluoreszenzstrahlung dieses Sekundärtargets wird dann verwendet, um die Probe anzuregen. Dies dient der Reduktion des Hintergrunds des Fluoreszenzspektrums der Probe, da die Anregung quasimonochromatisch ist. Außerdem kann durch die Wahl eines geeigneten Sekundärtargets die Anregungsbedingung für bestimmte Elemente einfach verbessert werden. Anstatt eines Sekundärtargets kann auch ein *Polarisator* (meist aus Kunststoff) oder ein *Bar-kla-Streuer* (zum Beispiel Al_2O_3) verwendet werden.

Um den Aufwand eines Röntgenerators zu sparen, kann zur Anregung der Probe auch eine *radioaktive Quelle* (zum Beispiel ^{55}Fe , siehe 4.1.3) verwendet werden. Dies ist vor allem für in-situ Messungen mit portablen Geräten interessant, wo das Gewicht und die Versorgung eines Generators problematisch sein können.

Eine sehr viel bessere Anregung als mit einer Radioisotopenquelle oder Röntgenröhre erreicht man mit der Hilfe von *Synchrotronstrahlung* (siehe 4.1.2). Die hohe Brillanz und die natürliche lineare Polarisierung in der Bahnebene sind die Hauptgründe dafür. Für Standard-RFA werden Synchrotronstrahlungsquellen jedoch kaum verwendet, meist sind es Spezialmethoden wie Mikroanalyse oder TRFA.

Eine Spezialmethode, die am Atominstitut von Peter Wobrauschek entwickelt wurde, ist die *Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse* (TRFA; Englisch: total reflection X-Ray fluorescence analysis, TXRF). Damit können geringste Probenmengen auf einem Reflektor analysiert werden. Da die unter einem sehr flachen Winkel auf den Reflektor fallende Primärstrahlung an diesem totalreflektiert wird (siehe 2.3.9), ist einerseits der Hintergrund des Fluoreszenzspektrums sehr gering, andererseits wird die Probe doppelt angeregt (primärer und reflektierter Strahl). Auch die Analyse des Reflektors selbst ist möglich, diese wird in der Halbleiterindustrie verwendet, um Verunreinigungen auf Waferoberflächen zu bestimmen. Die Nachweisgrenzen liegen im ppb-Bereich.

Mikroanalyse ist ebenfalls eine Spezialanwendung der RFA, bei der die Elementverteilung in einer Probe bestimmt wird. Dazu mehr in Abschnitt 3.3.

3.1.3. Erweiterung auf Elemente niedriger Ordnungszahl

Über einen weiten Elementbereich funktioniert RFA sehr gut. Je kleiner die Ordnungszahl wird, desto schwieriger ist es aber, diese Elemente zu untersuchen. Dabei treten gleich mehrere Probleme auf:

- Die Energie der anregenden Strahlung (zum Beispiel Mo-K α) liegt meist weit über der Absorptionskante des zu untersuchenden Elements, wodurch der Photoabsorptionskoeffizient $\tau_{ij}(E)$ (siehe 2.3.1) sehr klein wird und die Anregung schlecht ist (siehe Abbildung 3.2).
- Die Fluoreszenzausbeute ω_{ij} (siehe 2.3.5) ist für diese Elemente gering, wodurch wenig Fluoreszenzstrahlung entsteht.
- Diese Fluoreszenzstrahlung ist außerdem noch extrem niederenergetisch, was mehrere Probleme mit sich bringt:
 - Sie kann aufgrund der Selbstabsorption nur aus der obersten Schicht der Probe entweichen. Bei Anwesenheit von schweren Elementen in der Probe verstärkt sich dieser Effekt noch.
 - Die Fluoreszenzstrahlung wird schon in Luft so stark absorbiert, dass sie nach wenigen Millimetern nicht mehr zu detektieren ist.
 - Das Be-Fenster, welches normalerweise vor dem Detektorkristall ist (siehe 4.3.6), absorbiert Strahlung in diesem Energiebereich.
 - Der Strahlung muss durch die Totschicht (siehe 4.3) bis in das sensitive Volumen des Detektors vordringen.

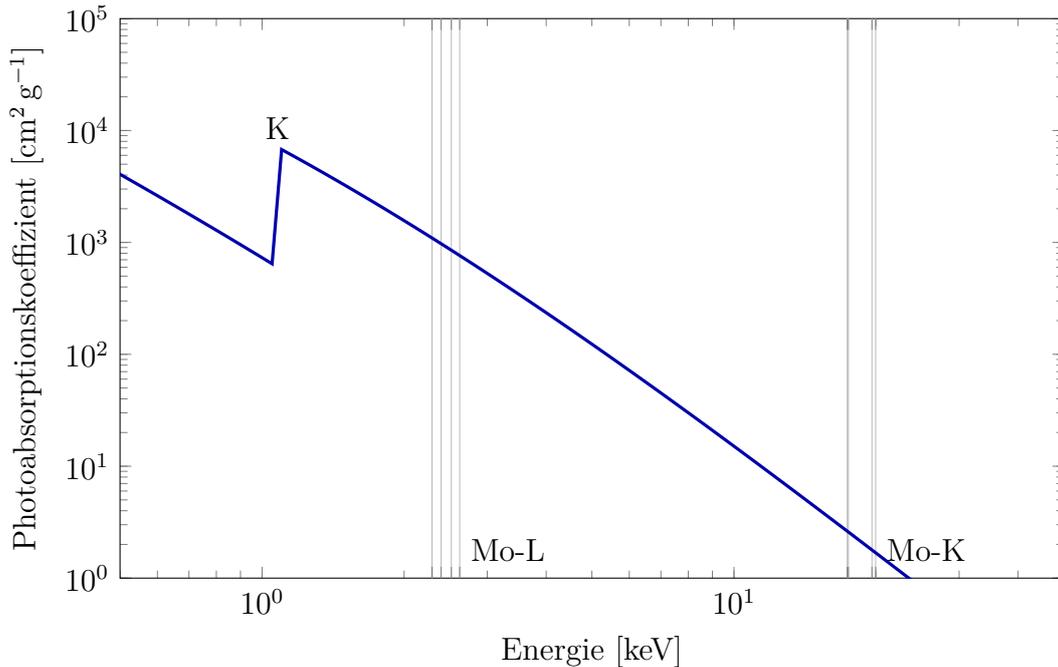


Abbildung 3.2.: Photoabsorptionskoeffizient und K Absorptionskante für Na mit Markierungen der Mo-L- und Mo-K-Linien. Daten von [10].

Manche dieser Probleme kann man lösen, andere bleiben weiterhin problematisch.

- Für die Optimierung der Anregung kann man spezielle Röntgenröhren verwenden. Diese haben ein dünneres Be-Fenster, wodurch man zum Beispiel auch die Mo-L oder W-M Linien verwenden kann. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung geeigneter Sekundärtargets.
- Um die Absorption in Luft zu vermeiden, kann man die Strecke Probe-Detektor ins Vakuum bringen oder mit He spülen.
- Für die Detektion der Fluoreszenzstrahlung verwendet man einen Detektor mit ultradünnem Fenster (siehe 4.3.6) und dünner Totschicht vor dem sensitiven Volumen.

Die Probleme der Selbstabsorption in der Probe sowie der schlechten Fluoreszenzausbeute bleiben bestehen. Ein weiteres Problem ist, dass der Hintergrund des Spektrums im niederenergetischen Bereich aufgrund von Streuung an der Probe und der Compton-Kante (siehe 4.3.13) erhöht ist. Außerdem überlappen L-Linien von Elementen höherer Ordnungszahlen die K-Linien der leichten Elemente. Damit wird die Interpretation und Dekonvolution des Spektrums kompliziert.

3.1.4. Grenzen der Röntgenfluoreszenzanalyse

Nicht alle Elemente können mit RFA untersucht werden. Für H und He ist dies mangels einer L-Schale physikalisch unmöglich. Auch Li, Be und B sind praktisch nicht zu erfassen. Selbst für C ist RFA nur mit erheblichem Aufwand möglich.

Die Nachweisgrenzen liegen für die Standard-RFA im ppm-, absolut im pg-Bereich. Mit manchen Methoden, vor allem der TRFA und der Verwendung von Synchrotronstrahlung, sind Nachweisgrenzen bis ppb und fg möglich.

3.2. Intensität der Fluoreszenzstrahlung

Abbildung 3.3 zeigt die Geometrie für die Berechnung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Aus einer Röntgenquelle emittierte Photonen treffen unter dem Winkel ψ_1 auf die Probe. Bis zur Tiefe x wird die Primärstrahlung geschwächt. Dabei wird auch Fluoreszenzstrahlung erzeugt. Diese wird bei ihrem Weg aus der Probe unter dem Winkel ψ_2 wieder geschwächt, bevor sie auf den Detektor trifft. Es wird eine homogene Probe mit ebener Oberfläche und keine Absorption zwischen Quelle und Probe sowie Probe und Detektor angenommen. Zu berücksichtigen ist, dass die emittierte Strahlung immer über den gesamten Raumwinkel verteilt ist, auf die Probe aber nur der Anteil $d\Omega_1/4\pi$ fällt und der Detektor nur die Strahlung mit dem Verhältnis $d\Omega_2/4\pi$ erfasst. Man kann auch die *Sekundäranregung* berücksichtigen. Unter

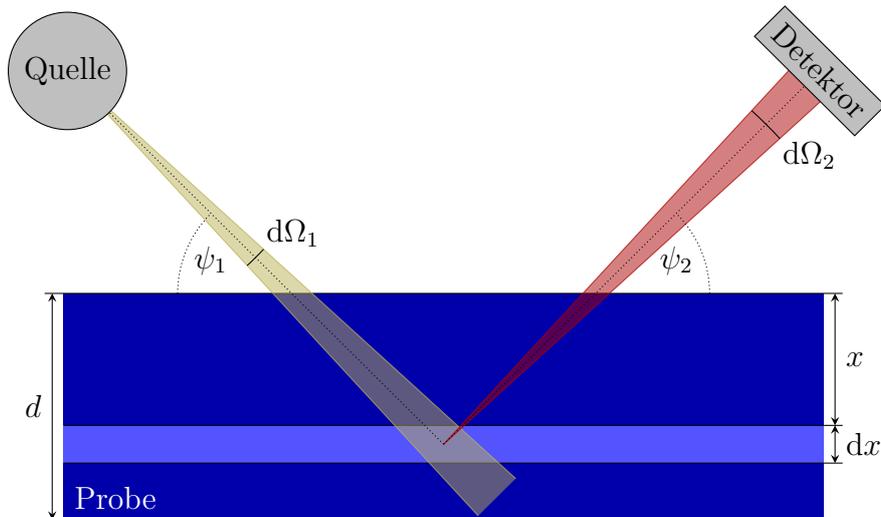


Abbildung 3.3.: Geometrie in der Ableitung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Adaptiert von [8].

Sekundäranregung versteht man die Anregung von Elementen in der Probe durch die Fluoreszenzstrahlung eines anderen Elements der Probe. Dieser längere Ausdruck wird hier jedoch vernachlässigt. Letztendlich gehen in die Gleichung noch die Detektor-Effizienz (siehe 4.3.11) und die Konzentration des Elements i in der Probe ein.

Die Konzentrationen aller Elemente in der Probe gehen auch in den Absorptionsfaktor ein. Dadurch es nicht möglich einen geschlossenen Ausdruck für die Konzentration eines Elements anzugeben. Die Bestimmung der Konzentration aus den Intensitäten muss daher iterativ durch anpassen der Konzentrationen und Vergleich der Intensitäten mit den Messwerten erfolgen. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ergibt sich zu:

$$I(E_{ijk}) = \int_{E_{\text{abs}}}^{E_{\text{max}}} I_0(E_0) \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi} \frac{\rho d}{\sin \psi_1} S_{ijk} A(E_0, E_{ijk}) c_i V_i(E_0) dE_0 \quad (3.1)$$

Dabei ist $A(E_0, E_{ijk})$ der *Absorptionsfaktor*

$$A(E_0, E_{ijk}) = \frac{1 - e^{-\chi(E_0, E_{ijk}) d}}{\chi(E_0, E_{ijk}) d}; \quad \chi(E_0, E_{ijk}) = \frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_{ijk})}{\sin \psi_2}$$

und S_{ijk} der *Sensitivitäts-Faktor*

$$S_{ijk} = \frac{\tau_{ij}(E_0)}{\rho} \omega_{ij} p_{ijk} \frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}} \epsilon(E_{ijk}).$$

Dabei ist:

- i Index für das Element
- j Index für die Schale, $j = K, L, M, \dots$
- k Index für den Übergang $k = \alpha, \beta, \gamma, \dots$
- E_{ijk} Energie der ijk -Strahlung,
- E_{abs} Energie der Absorptionskante
- E_{max} maximale Energie des anregenden Spektrums
- $I_0(E_0) dE_0$ Spektralverteilung des anregenden Spektrums
- $d\Omega_1, d\Omega_2$ Raumwinkel der anregenden Strahlung und der Fluoreszenzstrahlung, siehe Abbildung 3.3
- ρ Dichte der Probe
- d Dicke der Probe, siehe Abbildung 3.3
- ψ_1, ψ_2 Winkel zwischen anregender Strahlung bzw. Fluoreszenzstrahlung und Probe, siehe Abbildung 3.3
- c_i Konzentration des Elements i
- V_i Berücksichtigung der Sekundäranregung

- $\mu(E)$ Schwächungskoeffizient der Probe bei der Energie E (siehe 2.3.1)
- $\tau_{ij}(E)$ Photoabsorptionskoeffizient bei der Energie E (siehe 2.3.2)
- ω_{ij} Fluoreszenzausbeute (siehe 2.3.5)
- p_{ijk} Emissionswahrscheinlichkeit einer bestimmten Röntgenlinie (siehe 2.3.3)
- r_{ij} Absorptionskantensprung
- $\epsilon(E)$ Detektor-Effizienz für die Energie E

3.2.1. Sonderfälle

Man kann Gleichung 3.1 für verschiedene Sonderfälle noch weiter vereinfachen. Einer ist die *Monoenergetische Anregung*, bei der die Integration über die Energie wegfällt. Man erhält:

$$I(E_{ijk}) = I_0(E_0) \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi} \frac{\rho d}{\sin \psi_1} S_{ijk} A(E_0, E_{ijk}) c_i V_i(E_0) dE_0$$

Ein anderer wichtiger Sonderfall ist die *unendlich dicke Probe*. Für endlich dicke Proben ist diese Näherung nur zulässig, wenn eine Zunahme der Probendicke nicht zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität führt. Dabei wird d als unendlich angenommen und der Absorptionsfaktor vereinfacht sich zu:

$$A(E_0, E_{ijk}) = \frac{1}{\chi(E_0, E_{ijk})}$$

Für sehr dünne Proben ($d \rightarrow 0$) gilt die *Dünnschichtnäherung* und für den Absorptionsfaktor ergibt sich:

$$A(E_0, E_{ijk}) = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{1 - e^{-\chi(E_0, E_{ijk}) d}}{\chi(E_0, E_{ijk}) d} = 1$$

In diesem Fall können sowohl Absorption als auch Sekundäranregung vernachlässigt werden und die Beziehung zwischen Konzentration und Fluoreszenzintensität ist linear. Mit der Probenmasse m ergibt sich:

$$I_{ijk} = S_{ijk} c_i m$$

3.3. Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA; Englisch: micro X-Ray fluorescent analysis, μ XRF) beruht auf denselben Prinzipien wie die Standard RFA, verwendet jedoch zur Anregung der Probe einen Strahl mit mikroskopisch kleinem Querschnitt.

Dieser regt die Probe nur lokal an, wodurch auch nur in diesem Gebiet Fluoreszenzstrahlung entsteht. Mit einem energiedispersiven Detektorsystem wird die emittierte Strahlung analysiert. Indem die Probe lateral zum Strahl verschoben und an jedem Punkt ein Spektrum aufgenommen wird, kann die zweidimensionale Verteilung der in einer Probe vorhandenen Elemente bestimmt werden. Dieser Vorgang des Abrastens der Probe wird als scannen bezeichnet. Man unterscheidet dabei eindimensionale Linienscans (Englisch: linescans) und zweidimensionale Flächenscans (Englisch: areascans). Der Ablauf dieser Messungen ist computergesteuert und automatisiert. Um die Probe zum Strahl justieren zu können, ist ein Lichtmikroskop an der Strahlposition normal auf die Probenoberfläche gerichtet. Um die Probe in allen drei Dimensionen exakt justieren zu können, muss das Mikroskop eine gute Auflösung und vor allem auch eine geringe Schärfentiefe besitzen (siehe 4.4). Der prinzipielle Aufbau eines Mikro-RFA-Spektrometers ist in Abbildung 3.4 skizziert.

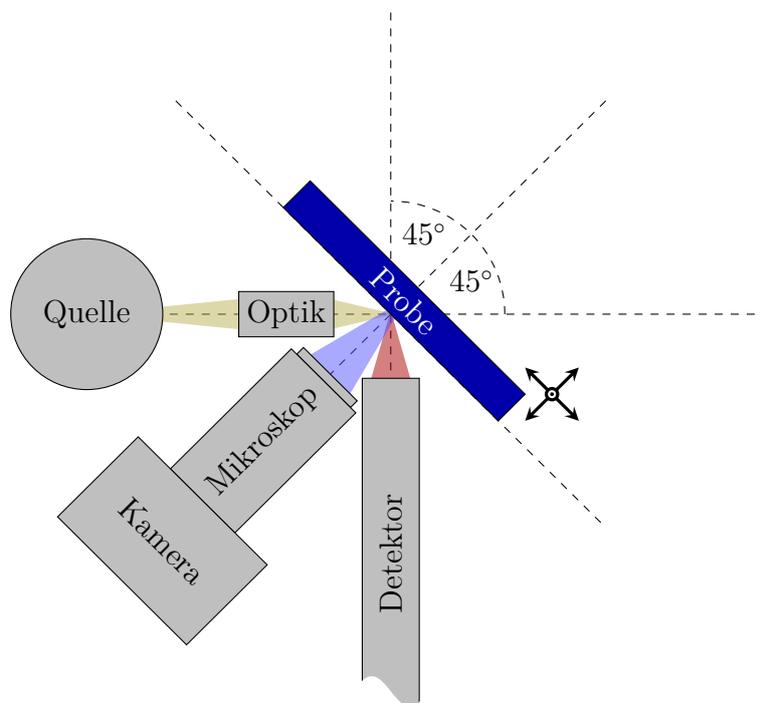


Abbildung 3.4.: Prinzipieller Aufbau und Geometrie eines Mikro-RFA-Spektrometers.

Ein sehr wichtiger Teil eines Mikro-RFA-Spektrometers ist die Röntgenoptik, die den Mikrostrahl erzeugt. Einfache Spektrometer verwenden eine Lochblende. Der auf die Probe treffende Fluss ist jedoch sehr gering. Strahlen mit kleinem Durchmesser und hohem Fluss erreicht man mit modernen Röntgenoptiken. Die Entwicklung leistungsfähiger Mikro-RFA-Spektrometer ist eng mit der Entwicklung der Röntgenoptiken verknüpft, die in Kapitel 4.2.3 noch näher behandelt werden.

Mikro-RFA wird als Analysemethode in vielen Bereichen der Wissenschaft eingesetzt, unter anderem Biologie, Geologie und Medizin. Sie ist aber selbstverständlich

nicht die einzige Möglichkeit, um räumliche Elementverteilungen zu bestimmen. Ein Vergleich mit anderen Mikroanalysetechniken findet sich in Tabelle 3.1. Mikro-RFA ist zerstörungsfrei, hat eine mäßige laterale Auflösung und Nachweisgrenzen im ppm-Bereich (Absolut: pg-Bereich). Die Messung ist an Luft möglich und stellt an die Probe keine besonderen Anforderungen (leitfähig, hochvakuumfest, ...).

Tabelle 3.1.: Vergleich verschiedener Mikroanalysetechniken. Adaptiert von [13].

Methode	Sonde	Energie [keV]	Strahlgröße [µm]	Eindringtiefe [µm]	LLD ¹ [ppm]	Zerstörend?
EPXMA ²	e ⁻	5–50	< 0,1	1–10	1000	Nein
PIXE ³	p ⁺	2–3000	0,3–5	5..100	1..100	Ja/Nein
µSRXRF ⁴	X	2–80	0,7–10	100–1000	0,1–100	Nein
SIMS ⁵	M ⁺ , N ⁻	10–30	0,5..10	< 0,1	< 1	Ja
LA-ICP-MS ⁶	–	$h\nu$	20	10	0,5–5	Ja

¹ untere Nachweisgrenzen (lower limits of detection)

² electron probe X-Ray micro-analysis

³ proton induced X-Ray emission

⁴ synchrotron radiation induced micro X-Ray fluorescence analysis

⁵ secondary ion mass spectrometry

⁶ laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry

3.3.1. Labor Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Laborgeräte verwenden als Strahlungsquelle eine Röntgenröhre (siehe 4.1.1). Für Mikro-RFA eignen sich vor allem Mikrofokus-Röntgenröhren. Bei diesen ist der Brennfleck sehr klein. Dadurch kann die Auflösung des Spektrometers verbessert werden und die erzeugte Röntgenstrahlung wird effektiv eingesetzt. Die verwendeten Röntgenoptiken sind vor allem Lochblenden, Monokapillare und Polykapillare. Monochromatisierung und Fokussierung erreicht man mit einem „doubly curved crystal“ (DCC, siehe 4.2.4), wobei jedoch sehr viele Primärphotonen durch die Monochromatisierung verloren gehen. Bei polychromatischer Anregung kann die Spektralverteilung der Primärstrahlung durch Filter beeinflusst werden. Andere Monochromatoren werden in Verbindung mit Röntgenröhren normalerweise nicht eingesetzt. Die erreichten Strahlgrößen variieren je nach Röntgenoptik und reichen von mm bis zu wenigen µm, kommen jedoch nicht in den Bereich von SR-Mikro-RFA. Die Messzeit pro Punkt ist im Vergleich ebenfalls verhältnismäßig lang. Es gibt Mikro-RFA-Spektrometer für verschiedene Anwendungen auch fertig zu kaufen, jedoch keines für die Analyse leichter Elemente.

3.3.2. Synchrotron-Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Synchrotronstrahlungsinduzierte Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (SR Mikro-RFA, Englisch: synchrotron radiation induced micro X-Ray fluorescence analysis μ SRXRF) nutzt die hervorragenden Eigenschaften dieser Strahlung, um die Mikroanalyse so leistungsfähig wie nur möglich zu machen (siehe 4.1.2). Der quasiparallele Strahl erlaubt die einfache Monochromatisierung, Kollimation und Fokussierung. Strahlgrößen von wenigen μm können an Mikroanalyse-Beamlines heute leicht erreicht werden. Auch Durchmesser im nm-Bereich sind heute bereits möglich. Durch die lineare Polarisierung der Strahlung ist der Anteil an Streustrahlung, welche in den Detektor gelangt, gering, wenn sich dieser in der Orbitalebene des Speicherrings befindet. Die hohe Brillanz ermöglicht sehr kurze Messzeiten pro Punkt. Die über einen weiten Energiebereich verfügbare Strahlung ermöglicht einerseits optimale Anregungsbedingungen für alle Elemente, andererseits eröffnet sie die Möglichkeit von Untersuchungen mit Röntgenabsorptionsspektrometrie (Englisch: X-Ray absorption spectroscopy, XAS: extended X-Ray absorption fine structure, EXAFS und X-Ray absorption near edge structure, XANES) im Fluoreszenzmodus. Diese Methoden liefern Information über den chemischen Bindungszustand eines Elements.

3.3.3. Informationstiefe

Röntgenstrahlung wird beim Durchgang durch Materie geschwächt (siehe 2.3.1). Die Tiefe, in der die Intensität der Strahlung auf einen Faktor e^{-1} abgefallen ist, wird als *Eindringtiefe* bezeichnet. Die Eindringtiefe ist stark energie- und elementabhängig und liegt im Bereich weniger μm bis einiger mm. Für leichte Elemente und hohe Energien kann sie auch im cm-Bereich liegen. Da die Energie der anregenden Strahlung immer über jener der Fluoreszenzstrahlung liegt, bestimmt hauptsächlich letztere die Informationstiefe. Diese zeigt dadurch eine starke Elementabhängigkeit sowie eine Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung (Matrix).

Eine Möglichkeit zur Definition der *Informationstiefe* (nach [6]) ist die Berechnung der Tiefe, aus der 99% der Fluoreszenzstrahlung einer unendlich dicken Probe tritt. Im Falle monoenergetischer Anregung gilt:

$$\begin{aligned} R_{99\%,i} &= \int_0^{d_{99\%,i}} dR_i = 0,99 \cdot R_{\infty,i} = 0,99 \cdot \int_0^{\infty} dR_i \\ \Rightarrow \int_0^{d_{99\%,i}} e^{-\chi(E_0, E_{ijk}) \rho z} dz &= 0,99 \cdot \int_0^{\infty} e^{-\chi(E_0, E_{ijk}) \rho z} dz \end{aligned}$$

Für die Informationstiefe folgt daraus:

$$d_{99\%,ijk} = -\frac{\ln(0,01)}{\rho \chi(E_0, E_{ijk})}$$

Für polychromatische Anregung muss diese Gleichung noch über das Anregungsspektrum (numerisch) integriert werden. Tabelle 3.2 listet für verschiedene Materiali-

en Informationstiefen auf, wobei monochromatische Anregung mit Mo-K α -Strahlung angenommen wird.

Tabelle 3.2.: Informationstiefe verschiedener Elemente in verschiedenen Materialien. Adaptiert von [6].

Matrix	Dichte [g cm ⁻³]	$d_{99\%}$ [μm] bei $E_0 = 17,44$ keV (Mo-K α) für				
		Ca-K α	Fe-K α	Pb-L α	Sr-K α	Mo-K α
Polypropylen	0,95	830	4300	16 000	26 000	33 000
Kalknatronglas	2,5	43	150	540	1000	1500
Ca-Hydroxyapatit	3,2	42	60	200	400	550
Malachit	4	24	90	60	100	150
Messing	8,5	8	25	15	27	37
Pb	11,3	6	5	12	11	12

Ein besonderes Problem ist die Elementabhängigkeit der Informationstiefe bei heterogenen Proben. Abbildung 3.5 zeigt, dass durch die 45°-Geometrie die Fluoreszenzstrahlung einer Inhomogenität mit höherem Z aus tieferen Schichten scheinbar an einer verschobenen Oberflächenposition erscheint. Dies tritt vor allem in Proben mit einer Matrix aus Elementen mit niedriger Ordnungszahl auf. Dieser Effekt kann durch Beschränkung auf sehr dünne Proben vermieden werden. Eine andere Lösung ist die konfokale Mikroanalyse (siehe 3.3.4).

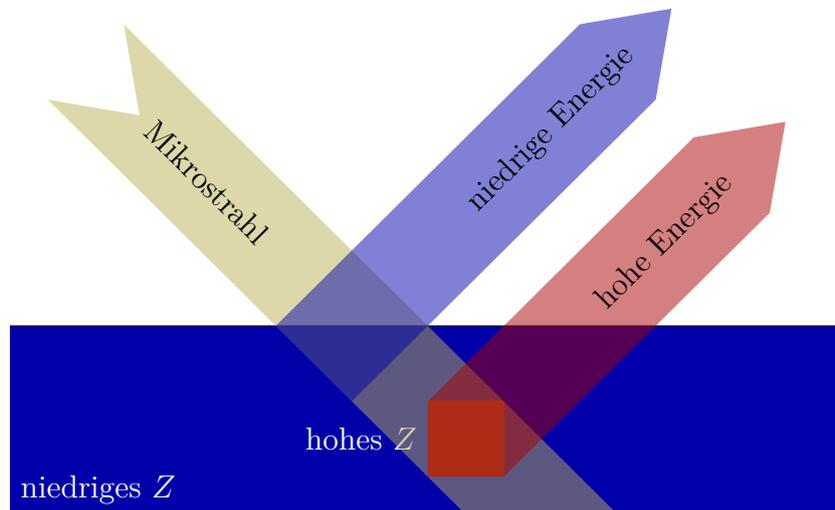


Abbildung 3.5.: Das Informationstiefenproblem in der Mikro-RFA. Adaptiert von [8].

3.3.4. Konfokale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei *konfokaler Mikroanalyse* wird vor den Detektor eine weitere Röntgenoptik so platziert, dass sich die Fokuspunkte der Primärstrahloptik und der Detektoroptik decken. Da Primärstrahl und Detektorachse zueinander einen Winkel von 90° aufweisen, entsteht durch beide Optiken ein genau definiertes *Messvolumen* (Abbildung 3.6). Damit löst man einerseits das Problem der Informationstiefe (siehe 3.3.3), andererseits ermöglicht es dreidimensional zu messen, indem man das untersuchte Volumen in verschiedene Tiefen legt.

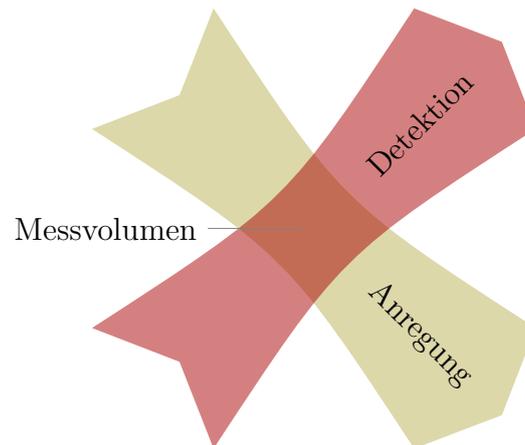


Abbildung 3.6.: Definition des Messvolumens in der konfokalen Mikro-RFA. Adaptiert von [8].

3.3.5. Tomographie

Tomographie ist ebenfalls ein Verfahren, bei welchem dreidimensionale Informationen über eine Probe gesammelt werden können. Dabei wird die Probe einerseits lateral verschoben, andererseits auch um die eigene Achse gedreht. Die Messreihen bei unterschiedlichen Winkeln (Sinogramme) können über einen Rückprojektionsalgorithmus in Schnittbilder der Probe gewandelt werden. Tomographie kann einerseits über Absorptionmessungen Information über die lokale Dichte der Probe geben, andererseits über Fluoreszenzmessungen auch Information über die elementare chemische Zusammensetzung.

4. Technische Komponenten eines Mikro-RFA-Spektrometers

In diesem Kapitel soll nun ein Überblick über die Nutzung der vorgestellten physikalischen Effekte in technischen Komponenten für die Verwendung in der Mikro-RFA gegeben werden. Dies sind verschiedene Röntgenquellen, die Möglichkeit die Spektralverteilung und Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung zu beeinflussen sowie energiedispersive Detektoren. Außerdem werden optische Mikroskope und die automatische Positionierung behandelt, da beide für ein Mikro-RFA-Spektrometer von essentieller Bedeutung sind. Für die Ausarbeitung wurden Informationen aus [6], [8], [14], [15], [16], [12], [17] und [18] verwendet.

4.1. Röntgenquellen

4.1.1. Röntgenröhren

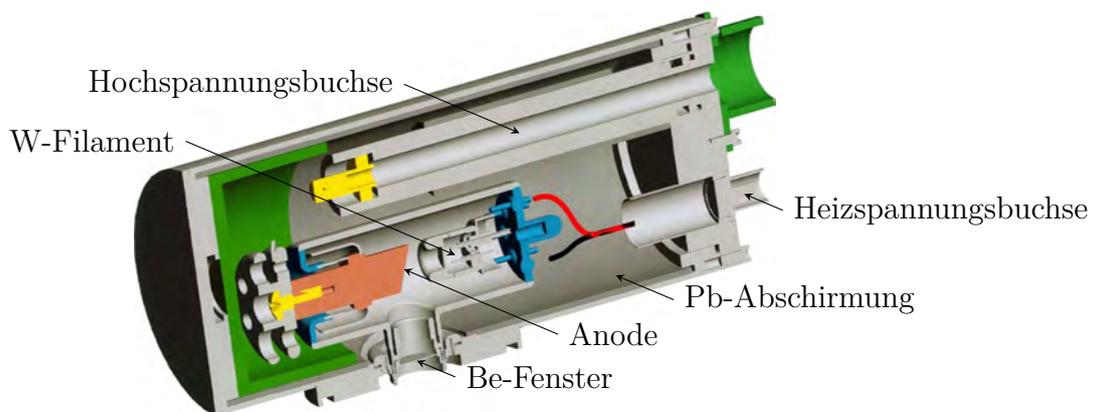


Abbildung 4.1.: CAD-Querschnitt einer Niederleistungs-Röntgenröhre XTF5011 von Oxford Instruments X-Ray Technology, Inc. Adaptiert von [19].

Die gängigste Methode für die Erzeugung von Röntgenstrahlung ist die Verwendung einer Röntgenröhre. Moderne Röntgenröhren unterscheiden sich im Funktionsprinzip nicht von der Bauweise, die von W. D. Coolidge 1913 vorgeschlagen wurde. Abbildung 4.1 zeigt den Aufbau einer modernen Röntgenröhre. Sie besteht aus einem hochevakuierten Gefäß (meist ein Glaszylinder), das gegenüberliegend eine Kathode und eine

Anode enthält. Die Glühkathode (das Filament) ist üblicherweise eine W-Wendel, welche als Elektronenquelle dient. Andere Kathodenformen werden für unterschiedliche Brennfleckgrößen und Formen (Mikrofokus, Linienfokus, ...) verwendet. Die Elektronen werden mittels einer Hochspannung im kV-Bereich, die zwischen Kathode und Anode anliegt, Richtung Anode beschleunigt. Ein Wehneltzylinder bündelt den Elektronenstrom auf einen Punkt der Anode, den Anodenbrennfleck. Der Strom liegt im Bereich von μA bis mA. Die Anode ist üblicherweise ein Cu-Block (gute Strom- und Wärmeleitfähigkeit), der mit dem gewünschten Anodenmaterial beschichtet ist. Das Anodenmaterial bestimmt die Energie der charakteristischen Strahlung (siehe 2.3.3) der Röntgenröhre. Übliche Materialien sind Cr, Fe, Co, Cu, Mo, Rh, Ag oder W. Neben der charakteristischen Strahlung entsteht durch das schnelle Abbremsen der Elektronen in der Anode auch Bremsstrahlung (siehe 2.2.3). Weiters beeinflussen der Winkel, unter dem die Röntgenstrahlung von der Anode abgenommen wird (take-off angle), das Röntgenspektrum. Die Leistung einer Röntgenröhre berechnet sich nach:

$$P = UI$$

Es gibt Röntgenröhren mit Leistungen von mW bis einige kW. Da der Wirkungsgrad einer Röntgenröhre unter 1% liegt, wird der Großteil der investierten Energie als Wärme abgeführt, was eine Kühlung der Anode nötig macht. Dieses geschieht bei Hochleistungs-Röntgenröhren mit Wasser, bei Niederleistungs-Röntgenröhren auch mit Luft. Die höchsten Leistungen erreicht man mit Rotationsanoden, da die thermische Belastung über eine größere Fläche verteilt wird. Die Röntgenstrahlung verlässt die Röntgenröhre normalerweise durch ein Fenster aus Be mit einer Dicke von 100 μm bis 300 μm .

Die Intensität der Röntgenröhre sowie die Größe des Anodenbrennflecks bestimmen ihre Brillanz. Diese ist definiert als:

$$\Phi(E, \psi, \theta, x, z) = \frac{\text{photons}}{\text{s} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0,1\% \cdot \frac{\Delta E}{E}}$$

Die Brillanz des Bremsspektrums einer Röntgenröhre liegt im Bereich von 10^3 bis 10^7 , die charakteristischen Linien im Bereich von 10^6 bis 10^{10} [8].

Durch den fortlaufenden Elektronenbeschuss entsteht am Anodenbrennfleck eine kleine Vertiefung, wodurch die Intensität der Strahlung im Lauf der Zeit abnimmt. Das begrenzt die Lebensdauer einer Röntgenröhre. Neben der konventionellen Bauweise mit Seitenfenster gibt es auch Endfensterröntgenröhren.

4.1.2. Synchrotronstrahlung

Eine Röntgenquelle mit sehr hoher Brillanz ist eine Synchrotronstrahlungsquelle. In dieser werden geladene Teilchen (leichte Elektronen oder Positronen) durch hochfrequente elektromagnetische Wechselfelder in einer Hochvakuumröhre auf nahezu

Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Ablenkmagnete zwingen den Strahl auf eine geschlossene Bahn. An diesen Magneten erfahren die Teilchen eine starke Beschleunigung (Richtungsänderung), wodurch, nach den Regeln der relativistischen Elektrodynamik, elektromagnetische Strahlung entsteht. Der Energieverlust der Teilchen wird durch Beschleunigungsstrecken wieder ausgeglichen und der Strahl durch magnetische Linsen (Quadrupol- und Sextupollinsen) fokussiert. Der Teilchenstrahl kann so für lange Zeit in diesem sogenannten Speicherring gehalten werden.

Die erzeugte Strahlung hat eine sehr hohe Brillanz, welche bis zu zehn Größenordnungen über Röntgenröhren liegt. Die Strahlung erstreckt sich über einen weiten Energiebereich, ist stark in Richtung der Teilchenflugbahn kollimiert (quasi-parallel) und in der Ebene der Teilchenbahn linear polarisiert.

4.1.3. Radioisotopenquellen

Bestimmte Radioisotope emittieren Röntgenstrahlung. Diese haben den Vorteil, dass sie keinerlei Energieversorgung benötigen und sehr robust sind, was sie interessant für portable Geräte macht. Das Radioisotop wird von einem Gehäuse umschlossen, sodass kein Material freigesetzt werden kann. Aus Strahlenschutzgründen nachteilig ist es, dass diese Quellen immer Strahlung emittieren. Ein weiteres Problem ist, dass durch den radioaktiven Zerfall des Quellenmaterials die Intensität der Quelle im Lauf der Zeit exponentiell abnimmt. Radioisotopenquellen haben also eine begrenzte Lebensdauer, unabhängig davon, ob sie in dieser Zeit eingesetzt werden oder nicht. Typische Vertreter sind zum Beispiel ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{238}Pu , ^{241}Am oder ^{244}Cm .

^{55}Fe hat eine Halbwertszeit von 2,73 Jahren und zerfällt über Elektroneneinfang. Dabei fängt der Kern ein Elektron aus einer inneren Schale ein. Das entstandene Tochterelement ^{55}Mn ist damit in einem angeregten Zustand und emittiert charakteristische Röntgenstrahlung. Mn-K α -Strahlung dient als Referenzenergie zur Bestimmung der Detektorauflösung (siehe 4.3.10). Abbildung 4.2 zeigt eine Quelle für diesen Zweck.



Abbildung 4.2.: ^{55}Fe -Quelle zur Detektorkalibration.

4.2. Röntgenoptiken

4.2.1. Möglichkeiten der Spektralmodifikation

4.2.1.1. Filter

Filter sind Absorber, welche zwischen Röntgenquelle und Probe platziert werden. Sie werden verwendet, um die Spektralverteilung des Primärstrahls zu verändern. Filter reduzieren den Bremsstrahlungshintergrund (durch Streustrahlung) im niederenergetischen Bereich des Spektrums bei polychromatischer Anregung. Gleichzeitig wird dabei jedoch auch die Anregung leichter Elemente reduziert.

Wenn ein Spektrometer darauf ausgelegt ist, auch die L-Linien (oder auch M-Linien) des Anodenmaterials zu nutzen, werden auch diese durch den Filter absorbiert. Dies kann erwünscht sein, wenn die Fluoreszenzstrahlung der Elemente, die analysiert werden sollen, mit den L-Linien des Anodenmaterials überlagern. Für Mo-L ist das zum Beispiel S.

Nimmt man als Filtermaterial das Anodenmaterial der Röntgenröhre, so werden einerseits die charakteristischen Linien (welche knapp unter der Absorptionskante liegen) gut transmittiert, während oberhalb und unterhalb dieser das Filtermaterial stark absorbierend wirkt. Diese Art Filter wird auch als regenerativer monochromatisierender Filter (RMF) bezeichnet.

Eine weitere Möglichkeit ist, das Filtermaterial so zu wählen, dass die Absorptionskante zwischen den α - und β -Linien des Anodenmaterials liegt. Dadurch wird die β -Linie stärker absorbiert als die α -Linie. In diesem Fall spricht man von einem Betafilter.

Filter werden durch ihr Material (und damit ihre Absorptionskurve) und ihre Dicke charakterisiert. Meist sind es dünne Reinstmetallfolien mit einer Dicke von 10 μm bis 500 μm . Abbildung 4.3 zeigt die Änderung des berechneten Spektrums der verwendeten Mo-Röntgenröhre durch verschiedene Filter.

4.2.1.2. Cutoff-Spiegel

Cutoff-Spiegel schneiden den hochenergetischen Teil des Spektrums eines kollimierten Röntgenstrahls ab. Da der komplexe Brechungsindex (siehe 2.3.9) energieabhängig ist, tritt Totalreflexion am Spiegel nur bis zu einer maximalen Energie auf. Darüber tritt der Strahl in den Spiegel ein und wird von diesem oder einer dahinterstehenden Blende absorbiert. Durch Variation des Winkels kann die Grenzenergie eingestellt werden.

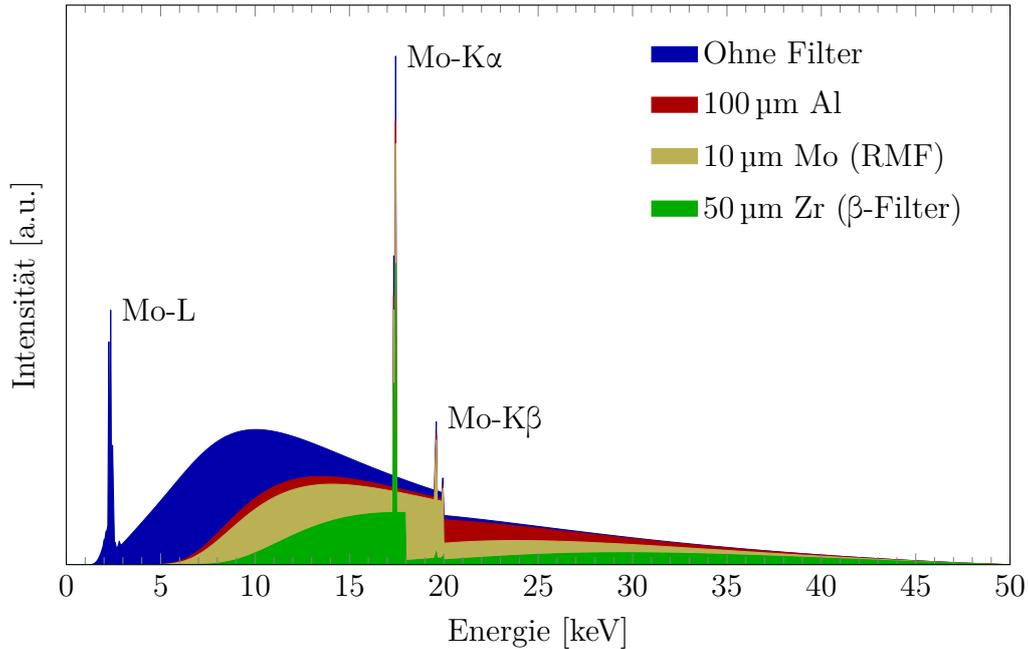


Abbildung 4.3.: Wirkung verschiedener Filter auf das Spektrum einer Mo-Röntgenröhre. Daten von [10].

4.2.2. Röntgenoptiken zur Monochromatisierung

4.2.2.1. Einkristalle

Einkristalle monochromatisieren Röntgenstrahlung über Beugung, was mit der Bragg-Gleichung (siehe 2.6) beschrieben wird. Eine wichtige Eigenschaft ist die Energieauflösung, welche man durch Differentiation der Bragg-Gleichung erhält:

$$\frac{\Delta E}{E} = \Delta\theta \cot\theta$$

Diese ist für Kristallmonochromatoren sehr gut ($\Delta E/E \approx 10^{-5}$), weshalb sie zum Herausschneiden einer möglichst genau definierten Energie aus dem Spektrum einer Röntgenquelle verwendet werden.

4.2.2.2. Multilayer

Multilayer sind künstlich hergestellte Vielschichtsysteme, welche aus einer periodischen Abfolge zweier Schichtmaterialien mit konstanter Doppelschichtdicke $d = d_a + d_b$ bestehen.

Durch die geringe Anzahl zur Reflexion beitragender Lagen (Anzahl der Perioden: 10 bis 200), im Vergleich mit der hohen Anzahl der beitragenden Ebenen in einem Kristall, besitzen Multilayer eine geringe Energieauflösung. Dies erlaubt den Aufbau

von breitbandigen Monochromatoren ($\Delta E/E \approx 2\%$), die einen hohen Strahlungsdurchsatz zulassen. Dies ist zum Beispiel für SR Mikro-RFA (siehe 3.3.2) interessant.

4.2.3. Röntgenoptiken zur Kollimation und Fokussierung

4.2.3.1. Schneiden, Kollimatoren, Blenden und Lochblenden

Schneiden, Kollimatoren und Blenden funktionieren nach einem sehr einfachen Prinzip: Ungewünschte Teile des Strahls werden absorbiert, der Rest bleibt unbeeinflusst. Damit kann dem Strahl leicht die gewünschte Form gegeben werden. Der Absorber muss so gewählt werden, dass das gesamte Spektrum komplett absorbiert wird. Dazu nimmt man meist Reinmetalle mit hohem Z (zum Beispiel Ta, Cd, Zr, ...). Außerdem ist es möglich, verschiedene Materialien zu kombinieren, um auch mögliche Fluoreszenzstrahlungen vom Absorber zu vermeiden.

Blenden zum Erzeugen kleiner, punktförmiger Strahlen nennt man Lochblenden (Englisch: pinhole). Damit sind bereits Strahlgrößen bis zu unter einem mm möglich. Es zeigen sich jedoch schnell zwei Nachteile. Erstens wird ein Großteil des Strahls ausgeblendet, wodurch nur wenige Photonen die kleine Öffnung passieren können. Zweitens bleibt die Divergenz des Strahls nach der Blende erhalten, wodurch diese möglichst nah an das Objekt gebracht werden muss.

4.2.3.2. Monokapillare

Monokapillare Röntgenoptiken sind dünne Glaskapillare, die über Totalreflexion der Röntgenstrahlung an der Innenseite der Wände diese von einem Ende zum anderen weiterleiten. Da am Ausgang der Kapillaren der Strahl divergent ist, muss die Öffnung nahe an die Probe herangebracht werden. Der Eingang muss ebenfalls sehr nahe an der Quelle sein, um eine möglichst hohe Zahl an Photonen sammeln zu können. Die Effizienz hängt stark von der Anzahl der Reflexionen in der Kapillare ab. Die Verstärkung der Röntgenoptik (Englisch: gain factor) ist definiert als das Verhältnis zwischen dem effektiven Raumwinkel $\Delta\Omega_{\text{eff}}$ der von der Röntgenquelle gesehen wird und dem Raumwinkel, wenn keine Reflexionen stattfinden $\Delta\Omega$. Letzterer ist durch Länge l und Durchmesser d der Kapillare definiert. Die Geometrie ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

$$I_g = \frac{\Delta\Omega_{\text{eff}}}{\Delta\Omega}$$

Durch die Totalreflexion wirken Monokapillare wie ein Cutoff-Spiegel (siehe 4.2.1.2). Die Verstärkung ist zwischen den zwei Grenzenenergien E_{min} und E_{max} proportional zu E^{-2} . Die untere Grenzenergie E_{min} ist entweder über die Eingangsöffnung oder durch den größten kritischen Winkel bestimmt. Die Maximalenergie E_{max} ist durch den Ausgang der Röntgenoptik bestimmt. Abbildung 4.5 zeigt die energieabhängige Verstärkung einer Monokapillare.

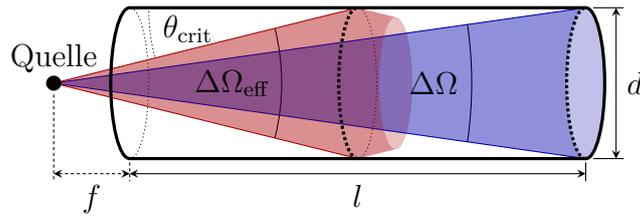


Abbildung 4.4.: Geometrie für die Verstärkung einer Monokapillaren Röntgenoptik. Adaptiert von [8].

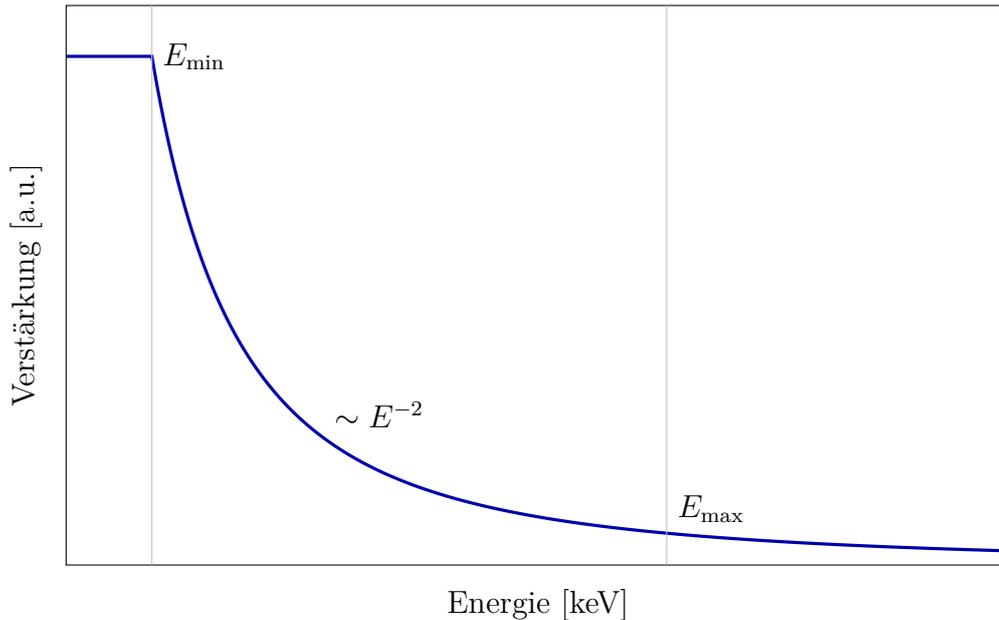


Abbildung 4.5.: Energieabhängige Verstärkung einer Monokapillaren Röntgenoptik. Adaptiert von [8].

Während gerade Kapillare den Strahl einfach weiterleiten, kann man durch eine konische Form den Ausgangsstrahl noch kleiner machen. Auch die Intensität steigt dabei. Jedoch nimmt der Winkel, unter dem die Röntgenstrahlen auf die Innenseite der Wand treffen, laufend zu, wodurch die Reflektivität abnimmt. Kapillare können auch in eine elliptische Form gebracht werden, wodurch erreicht werden soll, dass der Röntgenstrahl nur einmal reflektiert (single bounce) und auf den Brennpunkt der Ellipse fokussiert wird. Die Quelle befindet sich dabei im anderen Brennpunkt der Ellipse. Die verschiedenen Typen sind in Abbildung 4.6 skizziert.

4.2.3.3. Polykapillare

Wenn man viele Kapillaroptiken bündelt und so verformt, dass alle Einzelkapillare auf zwei Punkte gerichtet sind (Ein- und Austrittsfokus) so kann diese Optik Röntgen-

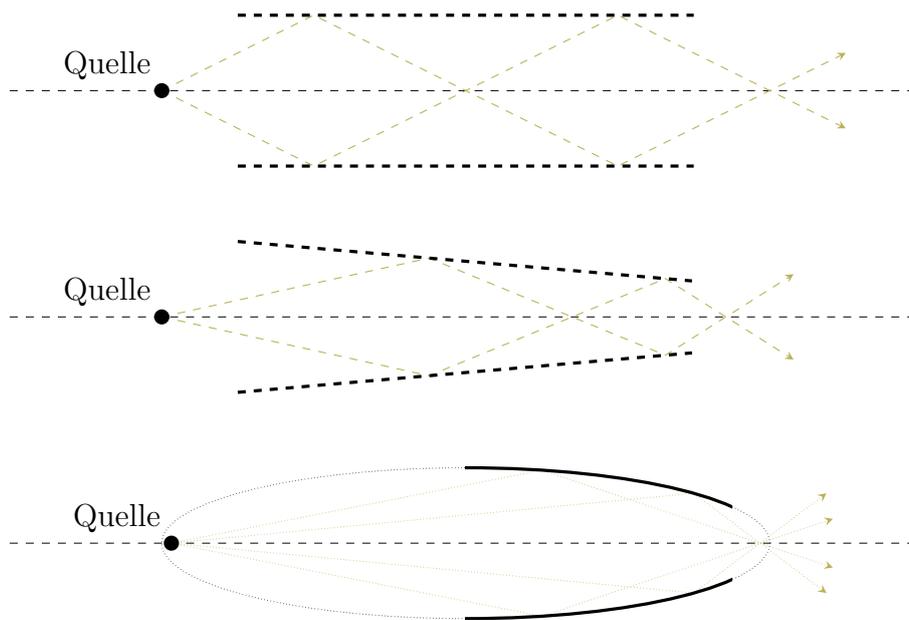


Abbildung 4.6.: Verschiedene Typen von Monokapillaren Röntgenoptiken. Oben: gerade. Mitte: konisch. Unten: elliptisch. Adaptiert von [8].

strahlung, welche von einer Röntgenröhre emittiert wird, aufnehmen und wieder in einen Punkt fokussieren. Abbildung 4.7 zeigt das Schema einer Polykapillaren Volllinse der Länge l . Die Strahlung der Quelle Q (Größe s_1) im Eintrittsfokus (Brennweite f_1) wird in den Austrittsfokus F (Brennweite f_2 , Spotgröße s_2) gebündelt. Die Optik wirkt dabei als Flusskonzentrator. Der Winkel, unter dem Röntgenstrahlung gesammelt wird, kann bis zu 20° betragen. Während die ersten Polykapillaren noch von Hand aus einzelnen Monokapillaren zusammengesetzt wurden, fertigt man heute solche Optiken aus einem monolithischen Bündel von bis zu mehreren 100 000 Kapillaren. Der Durchmesser der einzelnen Kanäle liegt dabei im μm -Bereich.

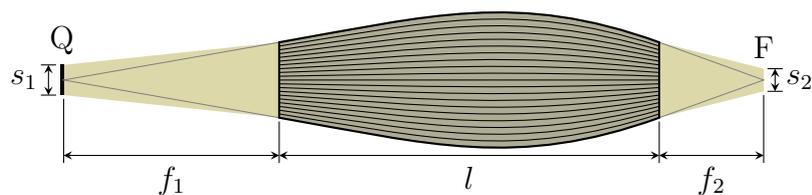


Abbildung 4.7.: Schema einer Polykapillaren Volllinse mit den wichtigsten Parametern.

Man unterscheidet verschiedene Typen von Polykapillarlinen. Der erste ist die Volllinse (Englisch: full lens). Sie ist die bereits beschriebene Punkt-zu-Punkt-Optik. Wenn nur eine Seite der Linse auf einen Punkt gerichtet ist, spricht man von ei-

ner Halblinse (Englisch: half lens). Damit kann entweder ein Parallelstrahl auf einen Punkt fokussiert werden (zum Beispiel die Fokussierung von Synchrotronstrahlung) oder aber ausgehend von einem Punkt ein Parallelstrahl erzeugt werden. Eine Halblinse kann man zum Beispiel bei konfokaler Mikro-RFA (siehe 3.3.4) als Detektoroptik einsetzen. Das Schema einer Halblinse ist in Abbildung 4.8 zu sehen.

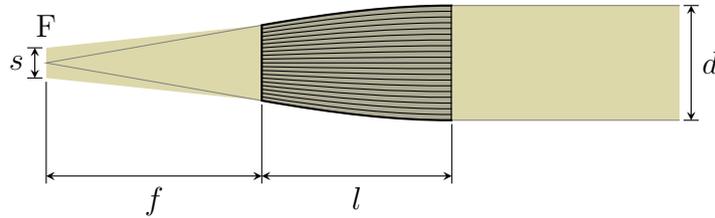


Abbildung 4.8.: Schema einer Polykapillaren Halblinse mit den wichtigsten Parametern.

Der wichtigste Parameter für die Verwendung einer Polykapillaren Röntgenoptik in der Mikro-RFA ist die Größe der bestrahlten Fläche im Austrittsfokus, die Spotgröße (Englisch: spot size). Dieser liegt je nach Ausführung der Linse zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$ (für Mo-K α -Strahlung). Die Spotgröße hängt auch direkt mit dem Arbeitsabstand der Linse zusammen. Da die Funktionsweise von Polykapillaroptiken auf der Totalreflexion von Röntgenstrahlung beruht und der kritische Winkel, unter dem Totalreflexion auftritt, energieabhängig ist, ist auch die Spotgröße für verschiedene Energien unterschiedlich. Je höher die Energie der Strahlung ist, desto kleiner ist der kritische Winkel und desto geringer die Spotgröße.

Polykapillaroptiken sind normalerweise in einem Hüllrohr eingebaut. Dieses ermöglicht eine einfache Handhabung und Befestigung der Linse. Um Absorption an Luft im Inneren der Optik zu vermeiden, können diese auch mit He gefüllt sein. Dann müssen jedoch auch die Enden des Hüllrohrs verschlossen werden. Dies geschieht wie bei Röntgenröhren und Detektoren mit Be-Fenstern. Wenn die Optik im Vakuum betrieben wird, ist das jedoch nicht sinnvoll, da dadurch nur zusätzliche Absorption verursacht wird.

Der Intensitätsgewinn einer Polykapillaren wird Beispielsweise im Vergleich mit einem Pinhole angegeben und kann ein Faktor 100 bis 10 000 sein (auch hier ist ein indirekter Zusammenhang mit der Spotgröße). Hier ist jedoch zu beachten, dass wie die Strahlgröße auch der Intensitätsgewinn eine Funktion der Energie ist. Die Optik ändert also die Spektralverteilung der Röntgenstrahlung. Dies kann mit einer energieabhängigen Transferfunktion beschrieben werden. Abbildung 4.9 zeigt eine gemessene Transferfunktion einer Polykapillaroptik [20]. Dabei wurde die Streustrahlung einer Schmelztablette gemessen. Um die Daten¹ zu glätten wurde ein LOESS-Filter verwendet.

¹Die Messdaten wurden von Dariusz Wegrzynek (IAEA NSAL, Seibersdorf) zur Verfügung gestellt.

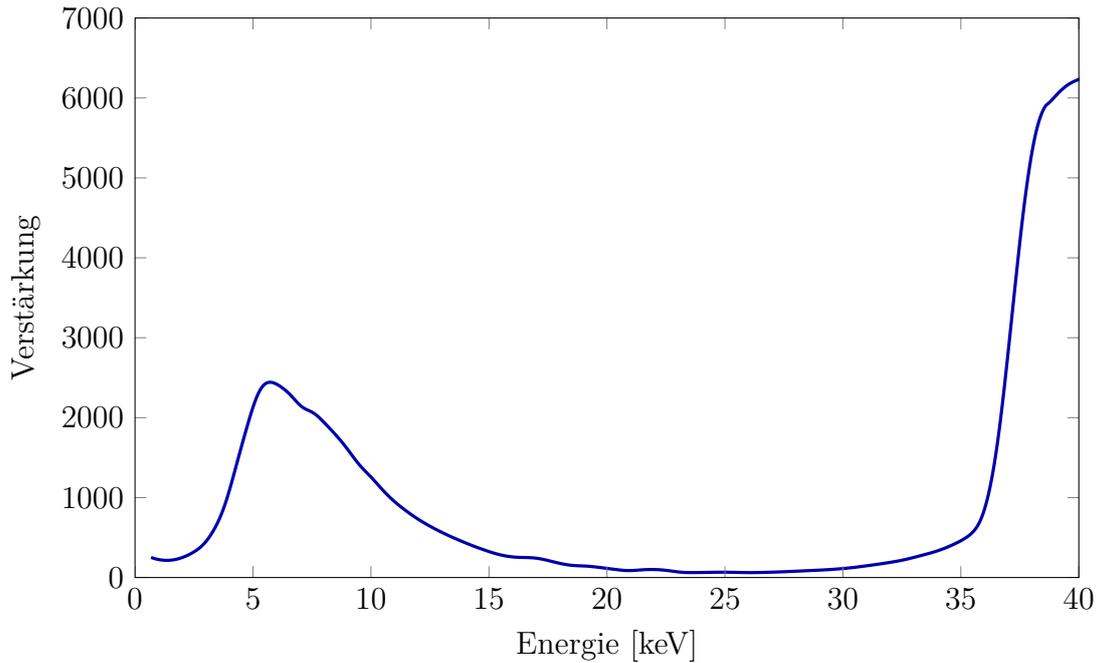


Abbildung 4.9.: Transferfunktion einer Polykapillaren Röntgenoptik. Daten von [20].

Für Energien über 30 keV verlieren polykapillare Röntgenoptiken ihre Wirkung. Die Linse wird für die hochenergetischen Photonen durchlässig (transparent). Dies macht sich durch einen „Halo“ bemerkbar.

4.2.3.4. Röntgenspiegel

Auch bei Spiegeln wird das Prinzip der Totalreflexion genutzt. Indem man den Spiegeln eine gewisse Krümmung gibt, können Röntgenstrahlen fokussiert werden. Spiegel mit einer Krümmung in eine Richtung erzeugen einen in einer Dimension fokussierten Strahl. Ein System aus zwei aufeinander normal stehender gekrümmter Spiegel kann den Strahl dann auf einen Punkt fokussieren. Diese Anordnung ist als Kirkpatrick-Baez System bekannt. Man kann Spiegel auch in zwei Richtungen krümmen und so mit einem Spiegel den Strahl fokussieren. Röntgenspiegel werden häufig an Synchrotronstrahlungsquellen verwendet.

4.2.3.5. Compound-Refractive Optiken

Refraktive Röntgenoptiken sind schwer zu konstruieren, da der Brechungsindex für Röntgenstrahlung sehr nahe an 1 ist. Außerdem wird Röntgenstrahlung in Materialien mit einem in Frage kommenden Brechungsindex stark absorbiert. Durch Hintereinanderreihen vieler schwach fokussierender Linsen ist es aber möglich, so eine Linse zu

konstruieren. Auch diese Optiken werden an Synchrotronstrahlungsquellen verwendet, um Mikrostrahlen zu erzeugen.

4.2.3.6. Zonenplatten

Zonenplatten sind spezielle kreisförmige Beugungsgitter, bei denen die Kreisringe genau jene Anordnung haben, um im Fokuspunkt konstruktive Interferenz zu erreichen. Damit können sehr kleine Strahldurchmesser bis in den nm-Bereich erzielt werden.

4.2.4. Fokussierende und monochromatisierende Optiken

Wie in Abschnitt 4.2.3.4 beschrieben, kann man Röntgenstrahlung mit Hilfe gekrümmter Spiegel fokussieren. Nimmt man nun an Stelle des Spiegels einen Monochromator wie einen Einkristall oder Multilayer, so kann man durch Krümmung dieser Monochromatoren den Röntgenstrahl gleichzeitig fokussieren. Eine besonders interessante Optik sind doppelt gekrümmte Kristalle (Englisch: doubly curved crystal, DCC), mit denen auch im Labor mit einer Röntgenröhre ein fokussierter monochromatischer Mikrostrahl erzeugt werden kann.

4.3. Halbleiterdetektoren

4.3.1. Grundlagen

Halbleiterdetektoren haben die Aufgabe, Röntgenquanten zu detektieren und dabei gleichzeitig ihre Energie zu bestimmen. Die grundlegende Funktionsweise ist wie folgt: Photonen erzeugen im Detektorkristall Elektron-Loch-Paare. Diese werden durch eine anliegende Hochspannung zu den Elektroden hin abgesaugt und der dadurch entstehende Ladungsimpuls gemessen. Die Höhe des Impulses ist ein Maß für die Energie des Photons. Impulse ähnlicher Energie werden aufsummiert und die Energieverteilung als Histogramm (Spektrum) dargestellt.

Grundlage für diese Detektoren bilden Ge- und Si-Einkristalle hoher Reinheit. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, können Fremdatome in den Kristall eingebracht werden (Dotierung). Dabei unterscheidet man n-dotierte Halbleiter, bei denen das eingebrachte Fremdatom ein überzähliges Elektron hat (Donator) und p-dotierte Halbleiter, bei denen das Fremdatom ein Elektron zu wenig besitzt (Akzeptor).

Bringt man einen p-dotierten Halbleiter in Kontakt mit einem n-dotierten Halbleiter desselben Grundgitters, so entsteht ein p-n Übergang. An der Kontaktschicht diffundieren Elektronen ins p-Gebiet und Löcher ins n-Gebiet bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Dadurch entsteht eine nicht leitfähige Sperrschicht, die frei von beweglichen Ladungsträgern ist. Legt man nun eine Spannung an, so werden die Diffusionsströme entweder behindert (Sperrrichtung) oder unterstützt (Durchlassrichtung). Strom kann also nur in eine Richtung fließen. Ein solches elektronisches Bauteil ist als Diode

bekannt. Alle Halbleiterdetektoren sind im Prinzip Dioden, welche in Sperrrichtung betrieben werden.

4.3.2. Der Kristalldetektor

Bei einem Kristalldetektor handelt es sich im Wesentlichen um einen hochreinen Si- oder Ge-Einkristall. An zwei gegenüberliegenden Seiten sind Metallelektroden aufgedampft. Bei Raumtemperatur fließt nach Anlegen einer Spannung Strom, der sogenannte Leckstrom. Dieser ist bei Detektoren unerwünscht, weshalb der Kristall zur Reduzierung des Leckstroms gekühlt werden muss. Dies geschieht üblicherweise mit flüssigem N_2 (77 K).

Im Kristall absorbierte Strahlung erzeugt eine der Energie proportionale Anzahl von n Ladungsträgerpaaren:

$$n = \frac{E}{E_g}$$

Die für die Erzeugung eines Ladungsträgerpaars benötigte Energie E_g beträgt für Si in etwa 3,7 eV und für Ge etwa 2,96 eV. Damit ergeben sich für Ca-K α -Strahlung etwa 1000 Ladungsträgerpaare (für Si).

Die Ladungsträger rekombinieren schon nach kurzer Zeit (im Bereich von μs). Diese Zeit reicht allerdings für die meisten Elektronen aus, um zu den Elektroden zu gelangen. Die Sammelzeit für die Ladungen, die umgekehrt proportional zur angelegten äußeren Spannung ist, hat meist einen vergleichbaren Wert.

4.3.3. Der Sperrschichtdetektor

Die Sperrschicht einer in Sperrrichtung betriebenen Halbleiterdiode kann als Detektor verwendet werden. Das funktioniert im Prinzip gleich wie beim Kristalldetektor. Über die Sperrschicht fließt normalerweise nur ein sehr kleiner Leckstrom, da sie nahezu keine freien Ladungsträger mehr enthält. Eindringende, geladene Teilchen heben Elektronen ins Leitungsband, welche dann zusammen mit den Löchern als kurzer Stromimpuls nachgewiesen werden können.

Im Unterschied zum Kristalldetektor hat die empfindliche Schicht eine geringere Dicke und einen höheren spezifischen Widerstand. Dadurch gewinnt man den Vorteil kleinerer Ladungssammlungszeiten, weil die Driftstrecken der Ladungsträger kürzer sind und wegen des geringeren Widerstands höhere Spannungen angelegt werden können. Kürzere Driftzeiten wiederum ermöglichen eine bessere Energieauflösung (siehe 4.3.10). Andererseits hat man aufgrund des kleineren empfindlichen Volumens den Nachteil, dass Strahlung mit höherer Energie die Sperrschicht durchdringen kann, ohne ihre gesamte Energie abzugeben. Dadurch entzieht sie sich einer Energiebestimmung.

Einer Vergrößerung der Sperrschicht durch Erhöhung der Sperrspannung ist durch einen möglichen Diodendurchbruch eine physikalische Grenze gesetzt. Daher sind zur

Herstellung von Detektoren mit größerem strahlensensitiven Volumen andere Methoden notwendig.

4.3.4. Der Li-Drift-Detektor

Der Li-gedriftete Si-Detektor (Si(Li)-Detektor) ist im Grunde eine PIN-Diode. Ausgangsmaterial bei der Herstellung ist ein schwach p-dotierter Si-Kristall, an dessen einem Ende eine Li-Schicht aufgedampft wird. Das als Donator wirkende Li wird mittels Diffusionsverfahren eindiffundiert (bei Temperaturen von 300 °C bis 600 °C). Die Li-Konzentration nimmt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche ab und es bildet sich ein p-n-Übergang im Kristall. An der Oberfläche selbst entsteht eine dünne (μm), n-leitende Zone. Man hat also einen Sperrschichtdetektor mit eindiffundiertem p-n-Übergang hergestellt.

Da die Li-Atome im Si nicht fest ins Gitter eingebaut werden, sondern sich auf Zwischengitterplätzen befinden, haben sie eine hohe Beweglichkeit. Bei deutlich niedrigeren Temperaturen (100 °C bis 200 °C) als bei der Diffusion wird an die zuvor hergestellte Halbleiterdiode eine äußere Spannung in Sperrichtung angelegt. Das erzeugte Feld zwingt die Li-Ionen zu einer Driftbewegung in das p-Gebiet. So bildet sich zwischen n- und p-Gebiet eine eigenleitende Zone, in der die Konzentration der Li-Donatoren gerade die gleiche ist, wie jene der Akzeptoren. Der Kristall wird auf Raumtemperatur abgekühlt, sobald der Driftprozess beendet ist, wodurch die Li-Ionen ihre hohe Beweglichkeit verlieren.

Die Vergrößerung des empfindlichen Volumens bei Li-gedrifteten Detektoren führt zu einer Verlängerung der Driftstrecken, weshalb sich die Zeitauflösung im Vergleich zu Sperrschichtdetektoren verschlechtert.

Abbildung 4.10 zeigt die Funktionsweise eines Si(Li)-Detektorkristalls. Die zu messende Strahlung muss durch die ca. 0,02 μm dicke Metallelektrode. Die Metallschicht stellt gemeinsam mit dem p-Gebiet, welches nach dem Driftprozess auf eine Dicke von ungefähr 0,1 μm abgeschliffen wird, die sogenannte Totschicht des Detektors für einfallende Photonen dar. Hinter der eigenleitenden Schicht, in der die Ladungsträgerpaare erzeugt werden, folgt das n-dotierte Gebiet und die zweite Metallelektrode.

Die aktive Fläche von Si(Li)-Detektoren liegt normalerweise in der Größenordnung von 10 mm^2 bis 80 mm^2 und die Kristalldicken betragen 3 mm bis 5 mm. Die in Sperrichtung angelegte Spannung liegt bei Werten von -500 V bis -1000 V . Zur Vermeidung von Verunreinigungen wird der Kristall in ein Vakuumsystem eingebaut. Die Kühlung erfolgt durch Cu-Stäbe, die in Kontakt mit flüssigem N_2 sind. Geeignete Eintrittsfenster (siehe 4.3.6) zum Abschluss des Vakuumsystems sorgen dafür, dass möglichst wenig der einfallenden Strahlung absorbiert wird. Zur Abschwächung des elektronischen Rauschens befindet sich auch dessen erste Stufe, der an die Anode gekoppelte Feld-Effekt-Transistor (FET), direkt hinter dem Kristall im gekühlten Bereich. Abbildung 4.11 zeigt den Aufbau einen Si(Li)-Detektors.

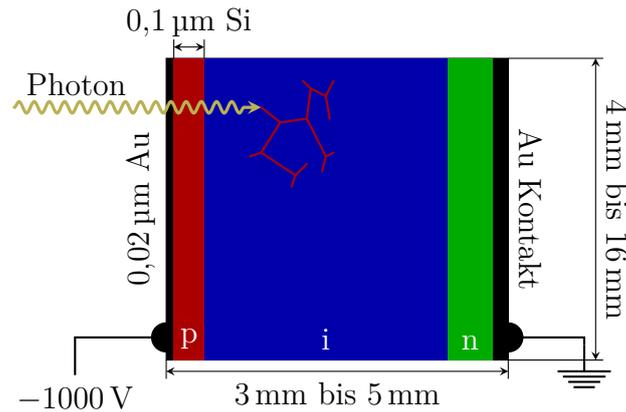


Abbildung 4.10.: Funktionsweise eines Si(Li)-Detektors. Adaptiert von [21].

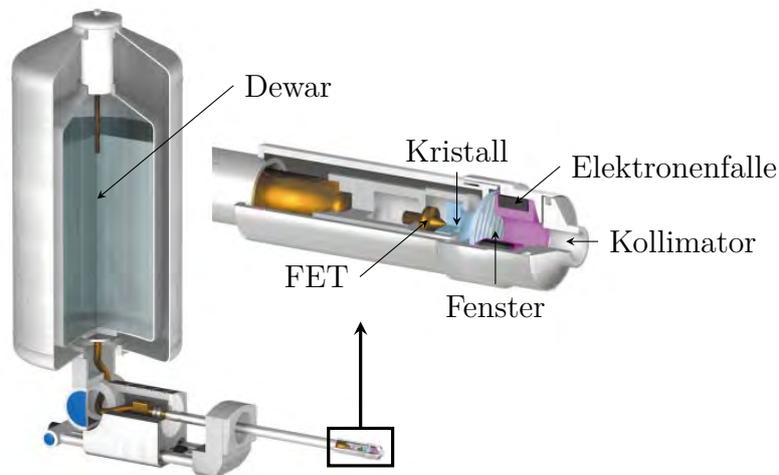


Abbildung 4.11.: Schnittbild eines Si(Li)-Detektors. Adaptiert von [16].

4.3.5. Der Si-Drift-Detektor

Der Si-Drift-Detektor (SDD) ist ein moderner Halbleiterdetektor, dessen spezielle Eigenschaften eine hohe Energieauflösung und einfache Handhabung ermöglichen. Er beruht auf einer PSN-Diode und wird aus hochreinen Si-Wafern mit Dicken von einigen 100 μm hergestellt.

Bei einem SDD wird parallel zur Waferoberfläche ein zusätzliches elektrisches Feld angelegt, um die Elektronen zur Anode abzutransportieren. Erzeugt wird dieses Driftfeld durch ringförmige Implantationen auf der Waferoberseite. Am innersten Ring liegt die geringste Spannung (0 V bis -5 V) an, am äußersten Ring die höchste (≈ -100 V).

Wird ein Röntgenquant im sensitiven Volumen absorbiert, entstehen Elektron-Loch-Paare. Während sich die Löcher zum Rückkontakt oder zu den Ringen an der

Oberfläche bewegen, driften die Signalelektronen in die Richtung des niedrigsten Elektronenpotentials, also in Richtung Anode.

Die Anodengröße ist, anders als bei herkömmlichen Halbleiterdetektoren, vom strahlungsempfindlichen Volumen unabhängig. Eine kleinere Anodenfläche bedeutet aber geringere Kapazität der Anode und damit geringeres Rauschen (siehe 4.3.9). Ein weiterer Vorteil des SDDs gegenüber herkömmlichen Halbleiterdetektoren ergibt sich durch die geringere Depletionsspannung, da der Leckstrom von dieser abhängt. Damit kann man auf die aufwendige Kühlung mit flüssigem N_2 verzichten, da nicht so tiefe Temperaturen erreicht werden müssen. Bei Raumtemperatur kann die Betriebstemperatur eines SDD ($\approx -15^\circ\text{C}$) mit thermoelektrischer Peltierkühlung erreicht werden, was die Handhabung und den Betrieb vereinfacht.

4.3.6. Eintrittsfenstermaterialien

Die gekühlten Detektorkristalle müssen im Vakuum betrieben werden, um zu verhindern, dass sich Verschmutzungen auf dem Kristall absetzen und aufgrund der Luftfeuchtigkeit auf ihrer Oberfläche eine Eisschicht bildet. Dadurch ergibt sich aber das Problem, dass man ein geeignetes Eintrittsfenster für die Röntgenstrahlung benötigt. Dieses sollte folgende Eigenschaften erfüllen:

- Luftundurchlässig
- Mechanisch stabil genug um der Belastung der Druckdifferenz zu widerstehen
- Durchlässig für Röntgenstrahlen
- Lichtundurchlässig

Für die meisten Anwendungen werden dünne ($7\ \mu\text{m}$ bis $25\ \mu\text{m}$) Be-Fenster verwendet. Diese haben unter $1\ \text{keV}$ jedoch eine geringe Transmission. Für die Messung von Fluoreszenzstrahlung von Elementen niedriger Ordnungszahl benötigt man andere Fenstermaterialien. Hier haben sich spezielle ultradünne beschichtete Kunststoffolien als eine Möglichkeit erwiesen, die von *Moxtek* entwickelt wurden. Diese sind jedoch nicht mehr frei tragend und müssen daher mechanisch unterstützt werden. Dies wird üblicherweise mit einem Si-Gitter hinter der Folie gemacht. Die Dicke des Gitters liegt dabei in Abhängigkeit von der Größe der zu überspannenden Fläche zwischen $300\ \mu\text{m}$ und $1\ \text{mm}$. Das Gitter ist in der rechten Seite von Abbildung 4.12 deutlich als senkrechte Streifen im Detektorfenster zu sehen. Das Si-Gitter verkleinert jedoch den Raumwinkel des Detektors um 20% bis 25% . Diese Raumwinkelverkleinerung ist jedoch auch energieabhängig, da Photonen mit höherer Energie das Gitter teilweise durchdringen können. Bei einem Gitter mit $380\ \mu\text{m}$ Dicke sind das für $15\ \text{keV}$ etwa 40% . Dadurch sind Be-Fenster für höhere Energien transparenter, wenn man die offene Fläche der ultradünnen Fenster berücksichtigt. Abbildung 4.13 zeigt den Vergleich

der Transmission im unteren Energiebereich zwischen einem Moxtek AP1.4 Fenster und einem 8 μm Be-Fenster. Ab Al ist die Transmission für das 8 μm Be-Fenster höher.

Ein weiteres Problem ist, dass die Elemente, aus denen das Fenster besteht sowie das Si, vom Gitter ein Fluoreszenzsignal erzeugen können, die das Messergebnis verfälschen. Ultradünne Fenster sind außerdem nicht mehr vollständig lichtundurchlässig. Da der Detektorkristall auch auf sichtbares Licht reagiert und dadurch gesättigt wird, ist es nötig, den Detektor in absoluter Dunkelheit zu betreiben. Weil diese Fenster sehr dünn sind, können Gasmoleküle teilweise durch das Fenster diffundieren. Moxtek garantiert eine Leckrate von weniger als 10^{-9} mbar L s^{-1} für He bei einem AP1 Fenster. Trotzdem ist es vorteilhaft, das Detektorfenster im Vakuum zu belassen, auch wenn der Detektor gerade nicht in Betrieb.

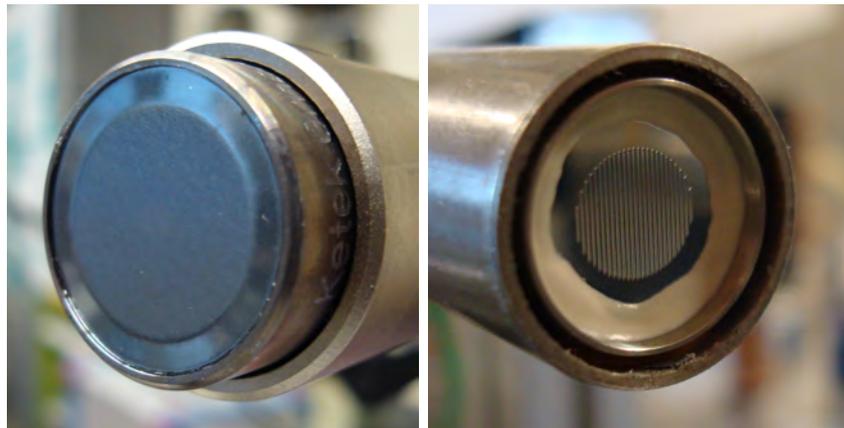


Abbildung 4.12.: Detektorfenster im Vergleich. Links: Be-Fenster. Rechts: ultradünnes Fenster AP11.4 des verwendeten Detektors.

4.3.7. Signalverarbeitung

Der durch die Absorption eines Röntgenquants im Detektorkristall erzeugte sehr kleine Ladungsimpuls (10^{-12} C bis 10^{-16} C) muss nun genau gemessen werden, um die Energie der Strahlung zu bestimmen. Der erste Schritt der Verarbeitung wird von dem noch im gekühlten Bereich (geringeres thermisches Rauschen) hinter dem Kristall sitzenden Feldeffekttransistor (FET) erledigt. Der Ladungsimpuls am Gate des FET erzeugt ein Spannungssignal, das im Vorverstärker noch weiter erhöht wird. Am Rückkopplungskondensator sammelt sich dabei laufend Ladung von den zu messenden Ladungen und vom Leckstrom des Kristalls. Das Ausgangssignal wächst dadurch stetig an, wobei die absorbierten Röntgenquanten als Stufen im Signal aufscheinen. Diese immer größer werdende Ladung muss periodisch zurückgesetzt werden, um eine Sättigung zu verhindern. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten: Widerstandsrückkopplung, Puls-optische Rückkopplung und spezielle FETs, in die direkt Ladung injiziert werden kann.

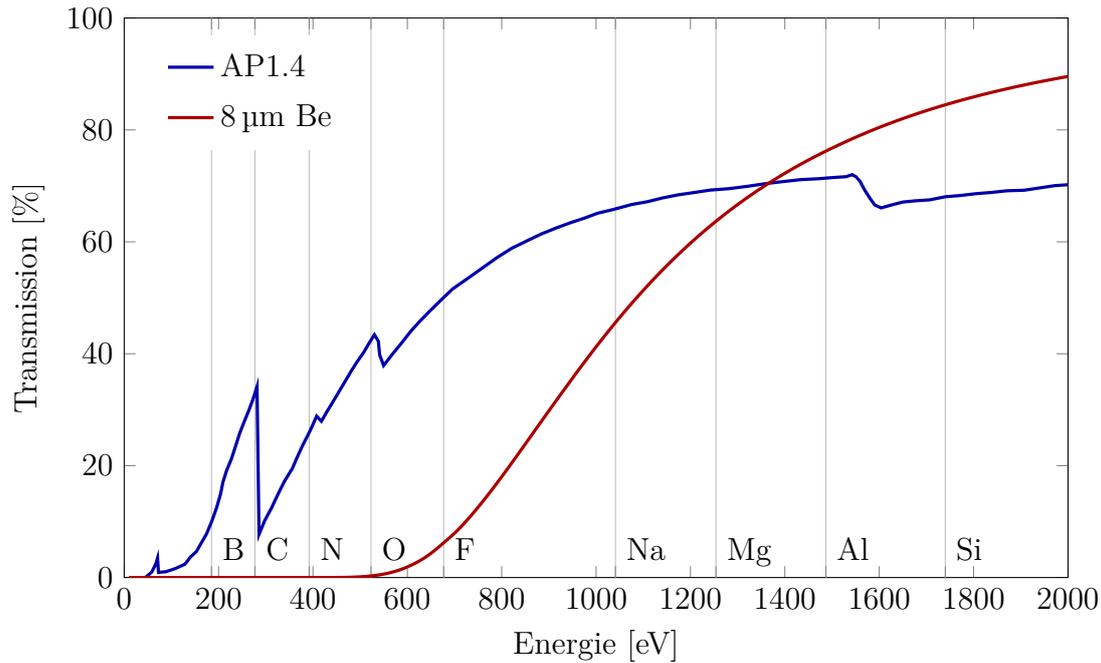


Abbildung 4.13.: Energieabhängige Transmissionskurven für Moxtek AP1.4 [22] und 8 µm Be [10].

Nach dem Vorverstärker folgt der Hauptverstärker, welcher meistens mit dem Pulsprozessor (oder auch Pulsformer) eine Einheit bildet. Im Hauptverstärker werden außerdem zusätzlich Hoch- und Tiefpassfilter eingesetzt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Im Pulsprozessor werden die Stufen des Signals in (Semi-)Gauß-Peaks umgewandelt. Die Transferfunktion des Pulsprozessors wird durch die Shaping Time beeinflusst. Diese ist durch den Anwender wählbar, um so das System an die gestellte Aufgabe anpassen zu können. Eine kurze Shaping Time erlaubt höhere Zählraten, dabei wird jedoch die Energieauflösung schlechter. Umgekehrt sorgt eine längere Shaping Time für bessere Energieauflösung, jedoch können nicht so hohe Zählraten verarbeitet werden. Zur zeitlichen Markierung eines Ereignisses hat der Pulsprozessor einen zweiten, schnellen Kanal mit einer sehr kurzen Shaping Time. Daraus wird mittels eines Diskriminators ein Signal, welches für jedes Ereignis einen kurzen Impuls liefert.

Der Grund für die begrenzte Zählrate ist, dass der Pulsprozessor für die Verarbeitung jedes Ereignisses ein gewisse Zeit benötigt. In diesem Zeitintervall kann kein anderes Signal verarbeitet werden. Die Messzeit, die der Detektor dadurch verliert, wird die Totzeit des Detektors genannt. Wenn im Zeitintervall der Verarbeitung eines Ereignisses ein weiteres in den Pulsprozessor kommt, so kann keines der beiden Signale brauchbar ausgewertet werden. Dieses als Pileup bezeichnetes Ereignis wird vom Pulsprozessor mit Hilfe des schnellen Kanals erkannt und die weitere Verarbeitung wird durch den Pileup-Rejector verhindert. Auch der Pileup trägt zur Totzeit

bei. Ein weiterer Beitrag zur Totzeit ist das Zurücksetzen des Vorverstärkers. Erwünscht sind damit also eine möglichst kurze Pulsanstiegszeit, Pulsabfallszeit und auch ein möglichst kurzer Rücksetzvorgang des Vorverstärkers sowie kurze Ladungssammelzeiten im Kristall. Ein Diskriminator lässt außerdem nur Signale einer gewissen Mindesthöhe passieren, wodurch störendes Rauschen entfernt wird.

Moderne Digitaltechnik ermöglicht heute die direkte digitale Verarbeitung des Vorverstärkersignals. Diese digitalen Pulsprozessoren sind meist zusammen mit Vielkanalanalysatoren in einem Gerät integriert. Vor allem in Verbindung mit Si-Drift-Dektoren (siehe 4.3.5) wird diese Technik eingesetzt.

Der Vielkanalanalysator (Englisch: multichannel analyzer, MCA) misst nun die Amplituden der Signale und ordnet sie entsprechend der Höhe in verschiedene Kanäle. Um die Amplitude des Gauß-Peaks als Maß für den Spannungspuls verwenden zu können (eigentlich steckt diese Information in der Fläche) muss der Puls genügend kurz im Vergleich zur Netzwerktransferfunktion des Pulsprozessors und Verstärkers sein. Wird ein Signal der Energie E gemessen, so wird der Kanal i für den $E_i \leq E < E_i + \Delta E$ gilt um eins hochgezählt. Die Werte für E_i und ΔE hängen von der Verstärkung des Systems sowie der Anzahl der Kanäle ab. Typischerweise wird die Zahl der Kanäle in Vielfachen von Potenzen von 2 angegeben und liegt dabei meist zwischen 1024 und 16384. Für eine Verstärkung, bei der eine Maximalenergie von etwa 20 keV gemessen werden kann, und 1024 Kanäle ergibt sich ΔE zu ungefähr 20 eV.

Die Speicherung und weitere Verarbeitung eines Spektrums erfolgt mit Hilfe eines PC. Abbildung 4.14 zeigt schematisch den Ablauf der Signalverarbeitung mit den dazugehörigen Signalformen.

4.3.8. Totzeitkorrektur

Die Totzeit (die Zeit, in welcher der Detektor keine Pulse verarbeiten kann) muss bei Messungen kompensiert werden. Bei den meisten Systemen kann dies durch eine automatische Verlängerung der realen Messzeit, Realtime genannt, erfolgen. Es wird dann die Zeit vorgegeben, in welcher der Detektor auch tatsächlich messen kann. Diese Zeit wird als Livetime bezeichnet. Die Totzeit wird meist in Prozent angegeben. Bei bekannter Realtime t_R und Livetime t_L ergibt sich für die Totzeit $t_T[\%]$ in Prozent:

$$t_T[\%] = \frac{t_R - t_L}{t_R} \times 100$$

In der Mikro-RFA kann es sinnvoll sein, die Realtime als Messzeit vorzugeben, da Schwankungen in der Totzeit die tatsächliche Messzeit sehr unberechenbar machen können. Dies kann zum Beispiel bei metallischen Einschlüssen in der Probe der Fall sein. Die Totzeit kann dabei unter Umständen auf sehr hohe Werte steigen. Bei 80 % Totzeit wird die vorgegebene Livetime erst nach der fünffachen Realtime erreicht. Für Messungen, in denen die Realtime vorgegeben wird, kann die Totzeit durch Hochrechnen der Nettopeakflächen N_N korrigiert werden:

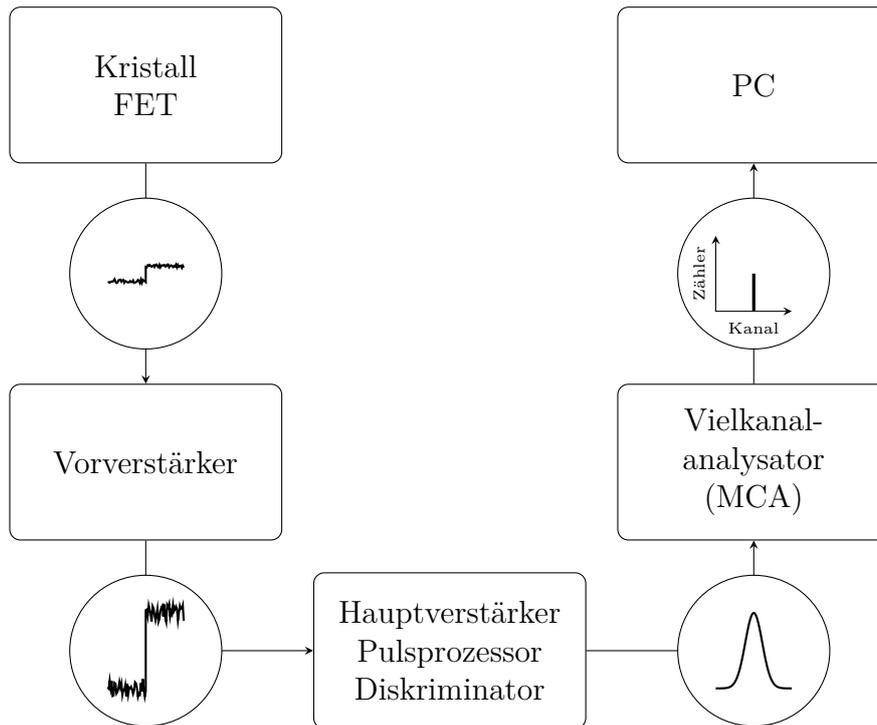


Abbildung 4.14.: Ablauf der Signalverarbeitung in einem energiedispersiven Detektorsystem. In den Kreisen sind die zwischen den Komponenten übertragenen Signalformen dargestellt. Adaptiert von [14].

$$N_{N_{\text{kor.}}} = N_N \left(1 - \frac{t_T[\%]}{100}\right)^{-1} \quad (4.1)$$

Dadurch erhöht sich jedoch auch der statistische Fehler der Messung. Diese Korrektur sollte also nur bei moderaten Totzeiten durchgeführt werden.

4.3.9. Rauschen

Im Detektorsystem gibt es verschiedene Rauschquellen, wobei man zwischen inhärenten Quellen im Detektor und elektronischen Quellen unterscheiden kann. Wichtig sind hierbei das Fanorauschen (inhärent) sowie das thermische Rauschen, das Schrot- oder Leckstromrauschen und das $1/f$ Rauschen (elektronisch). Die natürliche Linienbreite wäre auch ein Rauschbeitrag, sie ist jedoch so schmal, dass sie vernachlässigt werden kann.

Das *Fanorauschen* entsteht aufgrund der Schwankung der Zahl erzeugter Ladungsträger pro einfallendem Photon bei gleicher Energie. Der Energieverlust eines Photons im Detektorkristall setzt sich aus Einzelereignissen zusammen, welche nicht komplett unabhängig voneinander sind. Dadurch gibt es Abweichungen von der Poissonverteilung und die Varianz ist nicht mehr \sqrt{n} . Dies wird mit Hilfe des Fanofaktors beschrie-

ben. Der Fanofaktor liegt für Si im Bereich von 0,12. Mit der beobachteten Varianz der Ladungsträgerverteilung σ_b^2 und der Varianz σ_P^2 , die man bei einer Poissonverteilung erwarten würde, gilt:

$$F = \frac{\sigma_b^2}{\sigma_P^2} \quad (4.2)$$

Das *thermische Rauschen* entsteht aufgrund der thermischen Bewegung der Ladungsträger in elektrischen Schaltkreisen. Zur Minimierung dieses Rauschens liegt die erste Verstärkerstufe (FET) noch im gekühlten Bereich hinter dem Kristall. Das thermische Rauschen ist proportional $\propto \tau^{-1/2}$, wobei τ die Shaping Time ist.

Elektrisches *Schrot- oder Leckstromrauschen* tritt immer dann auf, wenn ein elektrischer Strom eine Potentialbarriere überwinden muss. Das Überqueren der Barriere geschieht nicht gleichmäßig, sondern ist ein stochastischer Prozess. Es sind auch auf makroskopischer Ebene Schwankungen des Stromflusses zu beobachten. Das Schrot-rauschen ist proportional $\propto \tau^{1/2}$.

Die Hauptquellen für das *1/f Rauschen* in elektronischen Schaltungen sind fast immer langsame Schwankungen der Eigenschaften kondensierter Materie. Bei Detektoren geht vor allem die Kapazität der Anode ein. Das 1/f Rauschen ist unabhängig von der Shaping Time.

4.3.10. Energieauflösung

Die Energieauflösung eines energiedispersiven Detektors beschreibt seine Fähigkeit charakteristische Fluoreszenzlinien unterscheiden zu können. Allgemein gilt, dass das Auflösungsvermögen umso besser ist, je kleiner der Kristall ist.

Die Energieauflösung wird als „Breite der Linie an der Stelle der halben Höhe“ (Englisch: full width at half maximum, FWHM) angegeben und ist energieabhängig. Üblich ist die Angabe bei der Energie der Mn-K α -Linie (5,9 keV). Die Auflösung für Halbleiterdetektoren beträgt dort zwischen 130 eV und 200 eV. Diese Linie kann leicht mit Hilfe von ^{55}Fe -Quellen erzeugt werden (siehe 4.1.3). Außerdem ist sie so niederenergetisch, dass sowohl die Aufspaltung in K α_1 und K α_2 , als auch die natürliche Linienbreite vernachlässigt werden kann.

Die Energieauflösung eines Halbleiterdetektors ist eine Funktion des Detektorbeitrags und des Beitrags der elektronischen Signalverarbeitung:

$$(\Delta E_{\text{tot}})^2 = (\Delta E_{\text{det}})^2 + (\Delta E_{\text{ele}})^2$$

Mit dem Fanofaktor (Gleichung 4.2) ist der Detektorbeitrag für ein Photon der Energie E_γ :

$$(\Delta E_{\text{det}})^2 = 2\sqrt{2 \ln 2} E_\gamma E_g F$$

E_g ist dabei die benötigte Energie zur Erzeugung eines Ladungsträgerpaars.

4.3.11. Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad (Englisch: efficiency) eines Detektors ist das Verhältnis der Anzahl von gezählten Photonen zu denjenigen, die zu zählen sind. Zwei Beiträge gehen in den Wirkungsgrad ein: der Raumwinkel Ω im Bezug auf die Probe und die Effizienz des Detektors $\epsilon(E)$ selbst. Die Effizienz kann durch ein einfaches Modell beschrieben werden, welches die Wahrscheinlichkeit photoelektrischer Absorption im aktiven Volumen angibt:

$$\epsilon(E) = e^{-\mu(E) d_{\text{abs}}} (1 - e^{-\tau(E) d_{\text{det}}})$$

Dabei ist d_{abs} die Dicke und $\mu(E)$ der lineare Schwächungskoeffizient der absorbierenden Schicht vor dem Kristall sowie d_{det} die Dicke und $\tau(E)$ der Photoabsorptionskoeffizient des aktiven Volumens des Detektors. Für niederenergetische Photonen sind die Absorptionseffekte vor dem aktiven Volumen dominant (siehe auch 4.3.6) während die Dicke des Kristalls für hochenergetische Photonen wichtig ist. An den Absorptionskanten des Detektormaterials sind Unstetigkeiten im Verlauf des Wirkungsgrades zu beobachten.

4.3.12. Hintergrund

Unter den an einem EDRFA-Spektrum interessanten charakteristischen Linien einer Probe befindet sich ein spektraler Hintergrund (Englisch: background) welcher sich aus mehreren Anteilen zusammensetzt. Ein großer Beitrag bei polychromatischer Anregung ist das (elastisch sowie inelastisch) gestreute Bremsspektrum. Besonders stark streuen Proben mit einer Matrix aus Elementen niedriger Ordnungszahl. Dieser Beitrag kann durch spezielle Verfahren (siehe 3.1.2) reduziert werden.

Ein weiterer Beitrag entsteht aufgrund unvollständiger Ladungssammlung (Englisch: incomplete charge collection) im Detektor. Dieser entsteht vor allem wenn Photonen an den Grenzschichten und Randzonen des aktiven Detektorvolumens absorbiert werden. Dabei rekombiniert ein Teil der entstehenden Ladungsträger, was zu einem zu niedrigeren Energien verschobenen Signal mit kleinerer Amplitude führt. Dieser Effekt ist besonders stark für niederenergetische Photonen, die nicht tief in den Kristall eindringen. Dies zeigt sich an Peaks, welche zu niederenergetischen Energien hin einen erhöhten Hintergrund aufweisen (low energy tailing). Dieser Effekt kann durch einen Kollimator verringert werden. Im niederenergetischen Bereich des Spektrums ist außerdem noch die Compton-Kante (siehe 4.3.13.3).

Im Falle polychromatischer Anregung können bei kristallinen Proben außerdem Bragg-Peaks auftreten (siehe 2.3.8), die meist an einer größeren Halbwertsbreite zu erkennen sind.

4.3.13. Detektorartefakte

Detektorartefakte entstehen durch unerwünschte Effekte im Detektor oder in der Signalverarbeitung. Bei der Auswertung eines Spektrums müssen diese richtig erkannt werden, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Die wichtigsten Detektorartefakte sind Escape-Peaks, Summenpeaks und die Compton-Kante.

4.3.13.1. Escape-Peaks

Escape-Peaks entstehen, wenn das Detektormaterial über den Photoeffekt zur Emission charakteristischer Strahlung angeregt wird und das dabei entstehende Photon nicht wieder im Detektorkristall absorbiert wird. Dabei entsteht ein Peak, der um die Energie des emittierten Photons zu niedriger Energie verschoben ist. Dieser Effekt ist für Energien knapp über der Absorptionskante des Detektormaterials am Größten. Deutlich sichtbar sind Escape-Peaks für intensive Fluoreszenzlinien. Hierbei kann es zu Überlappungen und dadurch zu Fehlinterpretationen kommen. Ein typisches Beispiel ist der Ca-K α Escape-Peak eines Si-basierten Detektors, welcher mit der P-K α Linie zusammenfällt.

4.3.13.2. Summenpeaks

Wenn zwei Photonen zeitlich so knapp hintereinander im Detektorkristall absorbiert werden, dass selbst der schnelle Kanal (siehe 4.3.7) diese nicht mehr unterscheiden kann, versagt der Pileup-Rejector. Das Signal wird als Einzelereignis akzeptiert und ausgewertet. Dadurch entsteht ein Peak, dessen Energie sich aus der Summe der Energien der beiden Photonen ergibt. Dieser Effekt tritt vor allem bei sehr hohen Zählraten auf.

4.3.13.3. Compton-Kante

Die Compton-Kante entsteht durch hochenergetische Photonen, die an der Vorderseite des Detektorkristalls unter einem Winkel von 180° inkohärent gestreut werden. Das Compton-Elektron dringt in den Detektorkristall ein und gibt dort seine Energie ab. Dies erhöht im niederenergetischen Bereich des Spektrums den Hintergrund.

4.3.14. Definition der unteren Nachweisgrenze

Die Intensität des Fluoreszenzsignals I ist mit der Probenmasse m über die Empfindlichkeit k korreliert:

$$I = k \cdot m$$

Aus dem Spektrum folgt die Intensität eines Elements aus der Zählrate:

$$I = \frac{N_N}{t} = \frac{N_G - N_B}{t}$$

Dabei ist N_N die Nettopeakfläche (Net Counts), N_G die Gesamtpeakfläche (Gross Counts), N_B der Hintergrund (Background Counts) und t die Messzeit. Je geringer die Probenmenge ist, desto geringer wird auch die Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Ab einer gewissen Grenze wird es schwierig, das Fluoreszenzsignal vom Hintergrund zu unterscheiden.

Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) schlägt vor, die 3σ -Regel zu verwenden, die eine Vertrauensgrenze von 95,4 % fordert. Dies entspricht einer Gesamtschwankung von 2σ in der Normalverteilung. Die Zählstatistik bei der Messung des Fluoreszenzsignals ist aber poissonverteilt. Für die Zählrate N gilt der Fehler:

$$\sigma_N = \sqrt{N}$$

Es folgt mit $N_N = N_G - N_B$ und der Näherung, dass im Bereich der Nachweisgrenze $\sigma_G \approx \sigma_B$ gilt:

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_G^2 + \sigma_B^2} = \sqrt{2} \sigma_B$$

Mit der 2σ -Forderung ergibt sich:

$$N_{\min} = 2\sigma_N = 2\sqrt{2}\sigma_B \approx 3\sigma_B = 3\sqrt{N_B}$$

Die Berechnung der kleinsten nachweisbaren Probenmenge m_{\min} mit einer Probe der Masse m ergibt sich damit zu:

$$m_{\min} = \frac{I_{\min}}{k} = \frac{N_{\min}}{kt} = \frac{3}{kt} \sqrt{N_B} = \frac{3m}{It} \sqrt{N_B} = m \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N}$$

Typischerweise wird die Bestimmung der unteren Nachweisgrenze eine Messzeit von $t_0 = 1000$ s normiert. Bei Messungen mit unterschiedlichem Röntgenröhrenstrom I kann man auch auf einen Strom I_0 normieren. Statt einer Absolutmasse kann auch die Konzentration c des Elements in der Probe genommen werden. Damit ergibt sich für die Bestimmung der unteren Nachweisgrenze:

$$m_{\text{LLD}} = m \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} \sqrt{\frac{It}{I_0 t_0}}; \quad c_{\text{LLD}} = c \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} \sqrt{\frac{It}{I_0 t_0}} \quad (4.3)$$

4.4. Lichtmikroskope

Lichtmikroskope sind optische Geräte, die stark vergrößerte Bilder von kleinen Strukturen und Objekten erzeugen. Es gibt verschiedene Bauweisen von Mikroskopen, in dieser Arbeit wurde mit einem Auflicht-Computermikroskop gearbeitet. Bei einem

Auflichtmikroskop wird das Licht von der Beobachtungsseite eingestrahlt. Computermikroskope verwenden eine Kamera, deren Signal direkt an einen PC geschickt wird. Manche können auch Parameter wie Vergrößerung oder Position über den PC einstellen.

Zur *Vergrößerung* wird ein System aus mindestens zwei Linsen verwendet, dem Objektiv und dem Okular. Das Objektiv erzeugt vom Objekt ein reelles Zwischenbild. Dieses wird durch das Okular, welches wie eine Lupe wirkt, vergrößert betrachtet. Die Gesamtvergrößerung ergibt sich aus dem Produkt der Vergrößerungen des Objektivs und des Okulars. Moderne Mikroskope verwenden ein System aus Linsen in Objektiv und Okular. Bei Videomikroskopen wird anstelle des Okulars ein Bildsensor eingesetzt.

Die *Auflösung* eines Mikroskops wird definiert als der Mindestabstand zweier Strukturen, die noch getrennt wahrgenommen werden können. Geeignete Teststrukturen sind Punkte oder Linien eines optischen Gitters. Die Beugung setzt in der klassischen Lichtmikroskopie der erreichbaren Auflösung fundamental eine Grenze (Auflösungsgrenze, Abbe-Limit)

Moderne *Videomikroskope* verwenden oft unendlich korrigierte Objektive. Das sind Mikroskopobjektive, die eine Abbildung im Unendlichen erzeugen. Diese Mikroskope haben den Vorteil großer Arbeitsabstände (Abstand zur Probe). Für die Konstruktion eines Videomikroskops benötigen unendlich korrigierte Objektive eine zweite Linse (die Tubuslinse) im Strahlengang, die das gesammelte Licht der Probe auf den Sensor fokussiert. Zwischen Objektiv und Tubuslinse ist das Licht praktisch parallel. Dadurch können dort Filter, Strahlteiler für die Inline-Beleuchtung oder andere optische Komponenten eingefügt werden, ohne die Korrektur der Abbildungsfehler zu stören oder das Bild anderweitig negativ zu beeinflussen.

4.4.1. Schärfentiefe

Die Schärfentiefe (auch Tiefenschärfe, Englisch: depth of field) ist ein Maß für den Bereich, in dem ein Objekt scharf abgebildet wird. Eine große Schärfentiefe bedeutet einen großen Bereich, in dem das Objekt scharf erscheint und vice versa. Abbildung 4.15 zeigt den Effekt einer geringen Schärfentiefe in der Fotografie. Nur der Text im richtigen Abstand zur Kamera erscheint scharf. In der Mikroskopie sind Schärfentiefen im μm -Bereich möglich. Objekte müssen sehr exakt im Fokus (Arbeitsabstand) des Objektivs platziert werden, um scharf zu erscheinen. Dies ermöglicht bei fixem Mikroskop eine exakte Positionierung eines Objekts oder einer Struktur in drei Dimensionen.

4.5. Mikropositionierung

Mikropositioniersysteme sind (meist motorgetriebene) Stelltische mit Stellwegen von einigen mm bis einigen 100 mm. Durch den Einsatz mechanischer, reibungsbehafteter

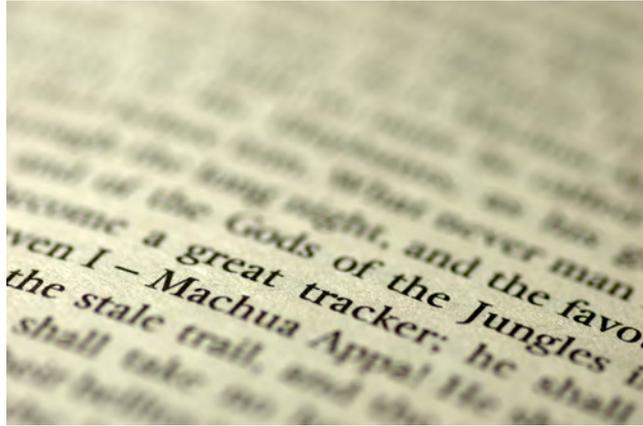


Abbildung 4.15.: Beispiel für Schärfentiefe in der Fotografie: Nur der Text im richtigen Abstand zur Kamera erscheint scharf [23].

Führungen (meist Kreuzrollenlager oder Kugellager) wird die Positionsauflösung und Wiederholbarkeit auf Werte von typischerweise $0,1\ \mu\text{m}$ begrenzt. Das Führungsprinzip bedingt außerdem Führungsfehler, die meist im μm liegen. Das sind Abweichungen der Stellplattform von der gewünschten Bahn. Bei Einachslinartischen sind das zum Beispiel unerwünschte Bewegungen in allen anderen fünf Freiheitsgraden, die zusätzlich zur gewünschten Bewegung auftreten. Führungsfehler können auch durch die Montage des Positioniertisches (Verspannungen) und die Last (Drehmomente) verursacht werden.

Die kleinste Bewegung, die wiederholbar durchgeführt werden kann, wird *kleinste Schrittweite* genannt. Sie muss durch Messungen ermittelt werden, da sie sich meist stark von der rechnerischen Auflösung unterscheidet, die wesentlich kleiner ausfallen kann. Als rechnerische Auflösung gilt die theoretisch kleinste Bewegung, die ein Positioniersystem durchführen kann. Sie wird durch Ermittlung von Werten wie Spindelsteigung, Getriebeuntersetzung, Auflösung des Motors oder Encoders, ... ermittelt. Unter anderem begrenzt der Stick-Slip-Effekt die kleinste Schrittweite. Er tritt beim Übergang von der Haftreibung zur Gleitreibung auf und bewirkt einen Bewegungssprung.

Die *absolute Genauigkeit* eines Systems ist die maximale Differenz zwischen der Sollposition und Istposition. Sie wird durch Umkehrspiel, Hysterese, Drift, ... begrenzt. Die höchste Genauigkeit kann mit Direktmetrologie-Messsystemen erreicht werden. Dabei wird die Position der Stellplattform direkt gemessen. Systeme mit indirekter Metrologie (Rotationsencoder, ...) oder unregelmäßig, schrittmotorgetriebene Tische bieten deutlich schlechtere Absolutgenauigkeiten. Die Genauigkeit, mit der jede Position aus der gleichen Richtung wieder angefahren werden kann, wird *unidirektionale Wiederholbarkeit* genannt. Hysterese und Umkehrspiel haben dabei nur einen geringen Einfluss, sie ist daher meist deutlich besser als die *bidirektionale Wiederholbarkeit*. Diese gibt die Genauigkeit an, mit der jede Position nach einer beliebigen Positions-

änderung erneut angefahren werden kann. Effekte wie Hysterese und Umkehrspiel wirken sich dabei direkt aus.

Die *Hysterese* ist ein Positionsfehler, der beim Umkehren der Stellrichtung auftritt. Sie kann durch reibungsbedingte Ver- und Entspannungen verursacht werden. Die Hysterese eines Positioniersystems ändert sich meist mit der Belastung, Beschleunigung und Geschwindigkeit. Bei einer Richtungsänderung tritt außerdem ein Positionierfehler namens *Umkehrlose* oder *Umkehrspiel* auf. Er entsteht durch Spiel im Antriebsstrang (in Lagern oder Getrieben) und durch Reibung der Führungen.

4.5.1. Antriebe und Motoren

Mit *Gewindespindeln* können sehr hohe Auflösungen und ein gleichmäßiger Lauf erreicht werden. Ein Gewindespindeltrieb besteht aus einer motorgetriebenen Spindel, deren Mutter mit dem Schlitten des Verstelltisches verbunden ist. Durch Federvorspannung der Mutter kann das Umkehrspiel minimiert werden. Gewindespindeln sind selbsthemmend, weisen aber höhere Reibung als Kugelumlaufspindeln auf, was sich auf die Geschwindigkeit, Antriebsleistung und Lebensdauer auswirkt.

Kugelumlaufspindeln sind deutlich reibungsärmer als Gewindespindeln, weil hier statt der Gleitreibung die wesentlich geringere Rollreibung genutzt wird. Ein Kugelspindeltrieb besteht aus einer motorgetriebenen Spindel deren Mutter mit dem Schlitten des Verstelltisches verbunden ist. Zwischen der Mutter (Kugelgehäuse) und der Spindel laufen Kugeln in einem geschlossenen Kreislauf. Durch geeignetes Abstimmen von Kugeldurchmesser und Profil der Gewindegänge zwischen Spindel und Mutter kann das Umkehrspiel eliminiert werden. Kugelumlaufspindeln sind nicht selbsthemmend, aber sehr effizient und ermöglichen hohe Geschwindigkeiten und Standzeiten im Dauerbetrieb.

Ein *Schrittmotor* ist ein Elektromotor, der diskrete Winkelstellungen einnehmen kann. Dazu ist kein geschlossener Regelkreis notwendig. Vorteile von Schrittmotoren liegen in der hohen Lebensdauer und im geringen Steuerungsaufwand. 2- und 4-Phasenmotoren sind am weitesten verbreitet und sehr kostengünstig. 3- und 5-Phasenmotoren bieten bessere Eigenschaften wie Dynamik, Drehmoment, Steifigkeit, Auflösung und Laufruhe, sind aber aufwendiger in der Herstellung.

Die *manuelle Positionierung* von Stelltischen ist oft kostengünstiger und kleiner ausführbar als elektrische Antriebe. Man verliert jedoch den Komfort, die einfache Wiederholbarkeit sowie Automatisierbarkeit. Auch im Hinblick auf den Strahlenschutz kann die Verwendung manueller Positionierer problematisch sein. Für die manuelle Positionierung können Mikrometerschrauben verwendet werden. Diese haben eine Skala, womit Verfahrswege und Positionen genau angefahren werden können. Statt Mikrometerschrauben können auch noch einfachere Rändelschrauben verwendet werden. Dabei gibt es jedoch keine Information über die Position mehr. Diese Tische können aber äußerst kompakt ausfallen.

4.5.2. Führungssysteme

Spielfreiheit und Ablaufebenheit sind besonders wichtige Voraussetzungen für die Mikropositionierung. *Linearkugellager* haben Kugeln, welche in einem Messingkäfig laufen und gegenüber den gehärteten Präzisionsführungswellen vorgespannt sind. Um Spielfreiheit und geringe Reibung zu ermöglichen, müssen exakte Toleranzen zwischen Führung und Lager eingehalten werden.

Kugelumlauflager zeichnen sich bei entsprechend sorgfältiger Montage durch eine vorteilhafte Kombination aus hoher Belastbarkeit, Lebensdauer, Wartungsfreiheit und Führungsgenauigkeit aus. Der bewegliche Teil der Tische wird von vier vorgespannten Kugelumlaufschuhen, die auf zwei Führungsschienen laufen, getragen. Jeder Lagerstuhl beinhaltet zwei unabhängige Reihen umlaufender Kugeln. Kugelumlauflager sind unempfindlich gegen das Wandern der Wälzlager, das bei Kreuzrollenlagern auftreten kann, wenn kleine Bereiche häufig abgescannt werden.

Bei *Kreuzrollenlagern* wird der Punktkontakt der Kugeln in Kugellagern durch den Linienkontakt gehärteter Rollen ersetzt. Sie sind dadurch wesentlich steifer und kommen mit geringerer Vorspannung aus, was die Reibung reduziert und einen gleichmäßigeren Lauf ermöglicht. Kreuzrollenlager zeichnen sich darüber hinaus durch hohe Führungsgenauigkeit und Tragfähigkeit aus. Sie sind allerdings gegenüber Verschmutzungen etwas empfindlicher als Kugellager.

4.5.3. Ansteuerung über PC

Moderne motorgetriebene Positioniersysteme werden mittels eines *Controllers* über den PC angesteuert. Der Controller setzt einfache Fahrbefehle in die benötigten Signale für den Motor um, speichert die aktuelle Position und ermöglicht Einstellungen wie Geschwindigkeit und Beschleunigung des Positionierers. Die Verbindung zum PC wird meist über eine seriellen Schnittstelle (RS-232 oder USB) hergestellt.

5. Das Spektrometer

In diesem Kapitel soll nun das im Rahmen der Diplomarbeit gebaute Spektrometer behandelt werden. Neben den Überlegungen in der Planungsphase sowie der Beschreibung der verwendeten und konstruierten Komponenten, wird hier auch auf die für das Spektrometer eigens entwickelte Steuer- und Messsoftware eingegangen. Des Weiteren wird der Vorgang des Justierens des Spektrometers erläutert sowie der typische Ablauf einer Messung beschrieben.

5.1. Anforderungen

Das alte Mikro-RFA-Spektrometer war ein Prototyp, um zu zeigen, dass die Mikroanalyse leichter Elemente grundsätzlich möglich ist. Es war jedoch in mehrerlei Hinsicht nicht optimal: Die polykapillare Röntgenoptik war schlecht zu justieren. Die Positionierer und der Controller (ORIEL Encoder MikeTM) waren nicht einfach über PC ansteuerbar. Die Positionierer waren verhältnismäßig groß. Da die Vakuumkammer nicht für diesen Zweck entworfen wurde, war sie falsch dimensioniert. Das Mikroskop war für die exakte Positionierung der Probe unbrauchbar.

Das neue Spektrometer sollte die Schwachstellen des alten beseitigen. Die Röntgenoptik sollte gut justierbar sein. Das neue Mikroskop sollte gut geeignet dafür sein, die Probe exakt im Strahl zu platzieren, also eine geringe Schärfentiefe haben. Außerdem sollte es exakt und einfach auf den Fokuspunkt justiert werden können. Die Probe sollte beim Verfahren nicht an die Wände der Vakuumkammer stoßen können. Der gesamte Messablauf sowie das Justieren der Probe sollte automatisiert ablaufen. Zusammenfassend war also die Aufgabe, ein einfach benutzbares Mikro-RFA-Spektrometer zu entwickeln, das speziell für die Analyse leichter Elemente ausgelegt ist.

Auch wenn viele neue Komponenten in das Spektrometer eingebaut wurden, sollten doch manche Teile wiederverwendet werden, wie beispielsweise die polykapillare Röntgenoptik. Außerdem waren bereits zwei der neuen Positionierer im alten Spektrometer getestet worden und sollten daher auch im neuen Gerät verbaut werden.

5.2. Design des Spektrometers

Das Design des Spektrometers erfolgte mit Hilfe der 3D-CAD (computer-aided design) Software *SolidWorks* von *Dassault Systèmes*. Damit konnte das Spektrometer bereits virtuell vollständig zusammengesetzt werden, noch bevor ein einziger Teil in

der Werkstatt gefertigt wurde. Abbildung 5.1 zeigt ein in SolidWorks mit *PhotoView 360* gerendertes Bild des virtuellen Modells. Diese Methode ermöglichte ein präzises Planen aller Komponenten, wodurch Nacharbeiten an Teilen größtenteils vermieden werden konnten.

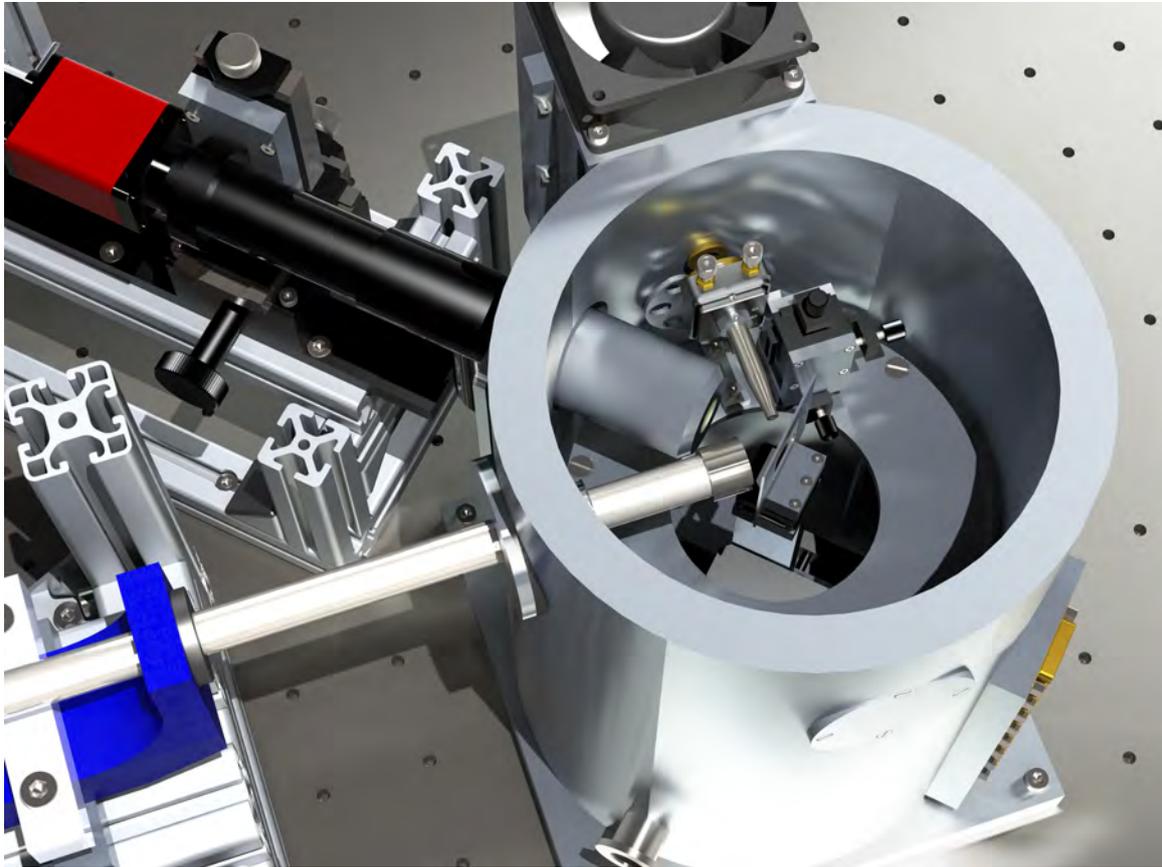


Abbildung 5.1.: Mit *PhotoView 360* gerendertes Bild des SolidWorks-Modells.

Die Planung begann am Fokuspunkt der Polykapillaren Röntgenoptik auf der Probenoberfläche. Das Mikroskop musste in einem genau definierten Abstand normal auf die Probenoberfläche platziert werden. Der Detektor sollte dabei am Mikroskop vorbei so nahe wie möglich an die Probe herangebracht werden, damit der erfasste Raumwinkel maximal wird. Alle drei Komponenten konzentrieren sich dabei auf den Fokuspunkt. Diese Geometrie führte sehr schnell auf die Idee, die Vakuumkammer als Hohlzylinder auszuführen, wobei sich der Messpunkt auf der zentralen Achse befindet. Die Flansche für Röntgenröhre, Mikroskop und Detektor liegen dann tangential an der Vakuumkammer. Da die Polykapillare eine definierte Fokusslänge hat, war diese die ausschlaggebende Größe für den gewählten Durchmesser der Vakuumkammer.

Das gewählte Mikroskop und die Kamera sind nicht dafür ausgelegt, im Vakuum zu arbeiten. Deshalb ist ein Fenster zwischen Mikroskop und der Probe in der

Vakuumkammer notwendig. Aufgrund des genau definierten Abstands von der Probenoberfläche war es nötig, das Mikroskop in einen „Topf“ zu stecken, an dessen Ende sich das Fenster befindet. Dadurch wurde es aber zum Detektor hin so eng, dass es nicht mehr möglich war, einen Detektor mit einem Finger (das Metallrohr an dessen Ende der Detektorkristall ist) von 20 mm zu verwenden. Es blieb nur die Option, einen Detektor mit dünnerem Finger (16 mm) zu nehmen.

Da die Röntgenoptik einen deutlich kleineren Durchmesser als der Detektorfinger hat, ist auf dieser Seite des Mikroskops etwas mehr Platz. Hier war die Schwierigkeit, die manuellen Positionierer zur Justierung der Optik so zu platzieren, dass diese gut erreichbar sind. Zwischen Optik und Röntgenröhre befindet sich in der Vakuumkammer noch das Filterrad, auf dem mehrere Filter montiert werden können. Da beim händischen Justieren der Strahlenschutz berücksichtigt werden muss, war hier eine Lösung zu finden, bei der zum Justieren eine durchgehende Verbindung von der Röntgenröhre bis zur Optik besteht. Dies wurde durch einen herausziehbaren Einsatz in der Wand der Vakuumkammer erreicht. Dadurch musste das Filterrad jedoch eine spezielle Form haben, die es ermöglichte, diese Verbindung auch herzustellen.

Die Positionierer für die Probe sind so montiert, dass sich diese in einem Winkel von 45° , also normal auf die Mikroskopachse, bewegen. Um die Probe einfach wechseln zu können, wurde ein System aus magnetischen Verbindern verwendet. Als Probenträger dienen dünne Rahmen aus Al. Die freie Fläche des Rahmens entspricht dem Stellweg der Positionierer ($25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$). Die Planung erfolgte so, dass sich der Mittelpunkt des Probenrahmens im Fokuspunkt der Polykapillaren Röntgenoptik befindet, wenn die Positionierer sich ebenfalls in ihrer Mittelstellung befinden. Das ermöglicht maximale Verfahrenswege der Probe in alle Richtungen.

Im Inneren der Röntgenröhre wird die entstehende Hitze mit natürlich konvektierendem Öl an die Außenwand transportiert. Dieser Mechanismus funktioniert jedoch nur bei senkrecht stehender Röntgenröhre. Darum muss auch die Probe im Spektrometer senkrecht stehen.

5.3. Verwendete Komponenten

5.3.1. Röntgenröhre und Kühlsystem

Im Zusammenspiel mit Polykapillaren Röntgenoptiken sind Röntgenröhren mit einem kleinen Anodenbrennfleck (Mikrofokus-Röntgenröhren) ideal. Die Optik kann nur Strahlung, die im Eintrittsfokus entsteht, aufnehmen. Durch den kleinen Brennfleck ist die Gesamtleistung der Röntgenröhre durch die Leistungsdichte begrenzt, welche das Anodenmaterial verkräftet. Aus diesem Grund sind Niederleistungs-Röntgenröhren mit Mikrofokus sehr gut für die Mikroanalyse geeignet.

Die Wahl fiel auf eine *XTG5011A „Apogee“* von *Oxford Instruments X-Ray Technology, Inc.* mit Mo-Anode. Die Röntgenröhre hat eine Maximalleistung vom 50 W bei einer maximalen Spannung von 50 kV und einem maximalen Strom von 1 mA. Das Be-

Fenster ist relativ dünn mit $127\ \mu\text{m}$. Die Röntgenstrahlung verlässt die Röntgenröhre in einem Kegel mit 22° Öffnungswinkel. Die Röntgenröhre legt die Hochspannung an der Anode an und hält die Kathode auf Erdpotential. Die Größe des Anodenbrennflecks beträgt etwa $50\ \mu\text{m}$.

Die eigentliche Glasröhre ist dauerhaft in einem zylinderförmigen Metallgehäuse eingebaut. An diesem Gehäuse sind der Hochspannungsstecker sowie der Heizstromstecker angebracht. An der Innenseite des Gehäuses ist außerdem ein Pb-Mantel angebracht, um zu verhindern, dass Röntgenstrahlung die Röntgenröhre in alle Richtungen verlässt. Der Raum zwischen Glasröhre und Gehäusewand ist mit Öl gefüllt, das die Wärme von der Röntgenröhre mittels natürlicher Konvektion an die Außenwand transportiert. Abbildung 4.1 zeigt den Schnitt durch eine ähnliche Niederleistungs-röntgenröhre desselben Herstellers. Die Konvektion funktioniert jedoch nur bei aufrecht stehender Röntgenröhre adäquat.



Abbildung 5.2.: Foto der Röntgenröhre XTG5011A „Apogee“, mit Blick auf das Strahlaustrittsfenster und den Montageflansch.

Das Austrittsfenster liegt im Zentrum des Montageflansches, an dem mit vier Schrauben die Röntgenröhre befestigt werden kann. Außerdem gibt es die Möglichkeit, einen O-Ring in eine Nut am Flansch zu legen und so die Verbindung vakuumdicht zu machen. Dies wurde bei der Konstruktion des Spektrometers genutzt. Die Röntgenröhre ist direkt an die Vakuumkammer geschraubt und dichtet diese ab. Dadurch gibt es zwischen Röntgenröhre und Vakuumkammer keinerlei Luftweg, den die Strahlung durchqueren müsste. Abbildung 5.2 zeigt ein Foto der verwendeten Röntgenröhre.

Während das in der Röntgenröhre befindliche Öl die Wärme an die Außenwand bringt, muss die Außenwand ebenfalls gekühlt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines Luftstroms, der an der Stirnseite auftreffend über die Röntgenröhre streicht. Zu diesem Zweck wurde eine Haube entworfen, welche über der Röntgenröhre sitzt und den Luftstrom entlangführt. Als Lüfter kommt ein 80 mm Gleichstrom-Axiallüfter *ebm-papst 8212JN* zum Einsatz. Dieser Lüfter hat einen hohen Volumenstrom von $132\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$ und ist für hohen Gegendruck ausgelegt. Über dem Lüfter befindet sich ein

Schutzgitter (*ebm-papst LZ32-3*). Gespeist wird der Lüfter über ein 12 V, 2 A Stecker-Schaltnetzteil *SNG 24-24W-A* von *Voltcraft*. Um die Drehzahl des Lüfters steuern zu können, wird die Spannung mittels eines *Kemo #M015N* Gleichspannungswandlers geregelt. Die Spannung (und damit die Drehzahl) kann mittels eines Potentiometers leicht eingestellt werden. Abbildung 5.3 zeigt den Blick von oben auf die Kühlhaube, den Lüfter und die darunterliegende Röntgenröhre sowie den einstellbaren Gleichspannungswandler.

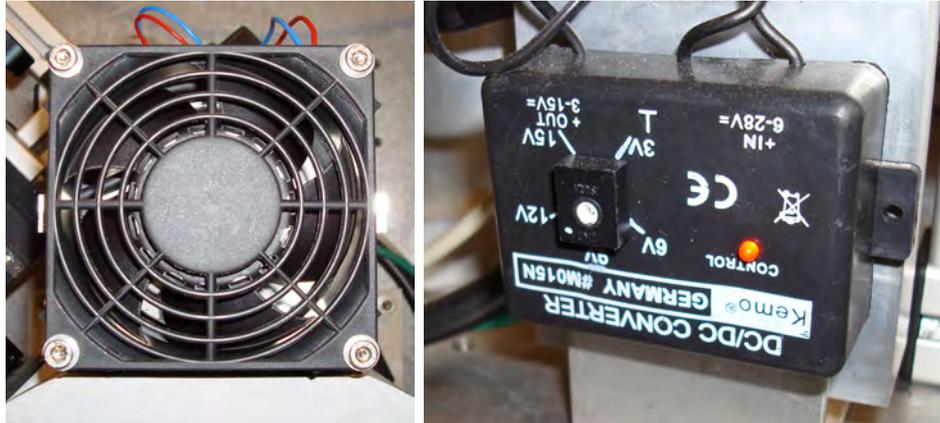


Abbildung 5.3.: Teile der Kühlung der Röntgenröhre. Links: Kühlhaube und Lüfter. Rechts: Einstellbarer Gleichspannungswandler.

Zur Kontrolle der Außentemperatur der Röntgenröhre ist an ihr ein PT-100 Folien-Tempersensord #90.00055524 von *Jumo* angebracht. Die geringe Dicke und die Flexibilität sind ideal, um ihn an der gekrümmten Außenwand der Röntgenröhre gegenüberliegend des Flansches anzubringen. Die Verarbeitung des Messsignals wird in Abschnitt 5.3.2 behandelt.

5.3.2. Röntgeneratord und Ansteuerung über PC

Der Röntgeneratord *XR-505-50-01-OX* von *Matsusada Precision Inc.* wurde zusammen mit der Röntgenröhre als Set gekauft. Abbildung 5.4 zeigt die Anschlüsse des Generators. Links befinden sich die Anschlüsse für die Versorgung und Steuerung sowie der Ausgang der Filamentversorgung. Rechts sind die Hochspannungsbuchse und der Erdungspunkt zu erkennen. Der Hersteller der Röntgenröhre (*Oxford Instruments X-Ray Technology, Inc.*) konnte damit den Filamentstrom und die Gitterspannung so einstellen, dass der Anodenspot möglichst klein wird. Der Generator hat eine maximale Leistung von 50 W bei 50 kV und 1 mA, was auch den maximalen Betriebsparametern der Röntgenröhre entspricht. Spannung und Stromstärke des Generators können mittels eines Spannungssignals, welche zwischen 0 V und 10 V liegt, gewählt werden. Die tatsächlichen Werte können als Signal, welches ebenfalls zwischen 0 V und 10 V liegt, ausgelesen werden. Außerdem besitzt der Generator ein Interlock-System,

das den Betrieb der Röntgenröhre nur bei geschlossenem Interlockkreis sowie Vorhandensein einer Warnlampe zulässt. Der Generator hat außerdem einen Überspannungs- und Überstromschutz.



Abbildung 5.4.: Foto des Röntgenerators XR-505-50-01-OX von Matsusada Precision Inc.

Der Interlockkreis ist für die Sicherheit von großer Wichtigkeit. Er verhindert das Einschalten der Röntgenstrahlung bei offenem Deckel und zeigt über eine Warnlampe den Betrieb an. Beide Sicherheitseinrichtungen sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Am Deckel der Vakuumkammer ist ein justierbarer Kunststoffstift angebracht. Dieser drückt auf einen sich an der Vakuumkammer in einem kleinen Gehäuse befindlichen Mikroschalter. Bei Aufsetzen des Deckels wird der Interlockkreis geschlossen und die Röntgenstrahlung kann eingeschaltet werden. Die Warnlampe ist ein roter Signalgeber mit Dauerlicht, *QBS-0060* von *Klaxon*. Sie wurde für eine gute Sichtbarkeit erhöht angebracht. Im Interlockkreis befindet sich außerdem ein Relais, das die computergesteuerte Inbetriebnahme des Generators erlaubt.

Um den Röntgenerators via PC anzusteuern, war ein Steuermodul nötig, das idealerweise gleich die benötigten Spannungssignale zwischen 0 V und 10 V liefert und selbige auch digitalisieren kann. Außerdem sollten einige digitale Ausgänge verfügbar sein. Die Aufgaben des Steuermoduls würden wie folgt sein:

- Setzen der Spannung der Röntgenröhre (0 V bis 10 V Analogausgang).
- Setzen des Stroms der Röntgenröhre (0 V bis 10 V Analogausgang).
- Schalten des Interlockrelais (Digitalausgang).
- Auslesen der tatsächlichen Spannung der Röntgenröhre (0 V bis 10 V Analogeingang).



Abbildung 5.5.: Sicherheitseinrichtungen im Interlockkreis des Generators. Links: Sicherheitsschalter am Deckel der Vakuumkammer. Rechts: Warnlampe.

- Auslesen des tatsächlichen Stroms der Röntgenröhre (0 V bis 10 V Analogeingang).
- Auslesen des PT-100-Temperaturfühlers (0 V bis 10 V).
- Schalten des Lüfters zur Kühlung der Röntgenröhre (Digitalausgang).

Eine einfache und kostengünstige Möglichkeit wurde mit der „*Erweiterten USB Schnittstellenkarte*“ *K8061* von *Velleman* gefunden. Sie erfüllte alle Anforderungen. Die benötigten 10 V Ausgänge wurden mittels zusätzlicher Widerstände noch auf den genau gewünschten Wert feinjustiert. Für das Auslesen des PT-100-Temperatursensors wurde eine zusätzliche kleine Schaltung benötigt. Diese wurde von der Elektronikabteilung des Atominstututs entworfen und auf einer Lochstreifenplatine realisiert. Das Interlockrelais sowie das Relais für den Lüfter zur Kühlung der Röntgenröhre sitzen ebenfalls auf kleinen Zusatzplatinen.

Die Controllerplatine sowie die Zusatzplatinen wurden in ein Metallgehäuse eingebaut, das in der Werkstatt der Atominstututs speziell für diesen Zweck entworfen wurde. Weiters befinden sich in dem Gehäuse ein 12 V, 0,9 A (10 W) Netzteil *TOF 10-12S* von *Traco*[®] *Power* für die Versorgung der Controllerplatine und ein 24 V, 4,3 A (100 W) Netzteil *TXL 100-24S* desselben Herstellers für die Versorgung des Röntgengenerators. Der Netzspannungsanschluss ist seitlich über einen Kaltgerätestecker ausgeführt. Auf der Frontplatte links befindet sich der Hauptschalter, rechts die Status-Leuchtdioden (LEDs), die den Verbindungszustand des Controllerboards sowie den Betriebszustand der Röntgenröhre anzeigen. Dafür wurden zwei weitere Digitalausgänge der Controllerplatine verwendet. Auf der rechten Seite des Gehäuses ist der USB-Anschluss (USB Typ-B Buchse) und die Verbindungen zur Warnlampe, zum Interlockschalter und zum Temperaturfühler. Alle drei sind als 3,5 mm Klinkenstecker ausgeführt. Auf dem Deckel des Gehäuses befindet sich eine Schuko-Steckdose, welche der Versorgung des Lüfters dient. Die Software schaltet den Lüfter automatisch ab einer Schwellentemperatur ein (siehe 5.8.4) Alle verwechselbaren Anschlüsse und die LEDs sind beschriftet. Abbildung 5.6 zeigt die Frontplatte und Seite der Generatorbox, sowie die Rückseite mit Kabelanschluss zum Generator.



Abbildung 5.6.: Controllerbox des Röntgengenerators. Links: Die Frontplatte und rechte Seite der Controllerbox. Oben auf der Box steht sich der Controller der Positionierer für der Probe (siehe 5.3.4). Rechts: Rückseite der Controllerbox.

Das Gehäuse wurde so gebaut, dass hinten auf der verlängerten Bodenplatte Platz für den Röntgengenerator ist. Dieser wurde dort mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Die Verbindungen zum Generator werden über einen 9-poligen Sub-D-Stecker aus dem Gehäuse geführt. Das Hochspannungskabel sowie das Kabel für die Versorgung des Filaments führen direkt aus dem Generator zur Röntgenröhre. Der Erdungsanschluss des Generators ist mit einem Erdungsterminal im Labor verbunden. Tabelle 5.1 listet die Verbindungen in der Generatorbox sowie zum Generator auf.

5.3.3. Polykapillare Röntgenoptik und Justiereinheit

Zur Fokussierung der Röntgenstrahlung auf die Probe wird eine polykapillare Röntgenoptik von *X-Ray Optical Systems, XOS*[®], Seriennummer *1203-01* verwendet (Abbildung 5.7). Die Optik hat für Mo-K α eine nominelle Spotgröße von 32 μm und im Vergleich mit einer 50 μm Lochblende einen Intensitätsgewinn um den Faktor 39. Abbildung 5.8 zeigt die Abmessungen des Hüllrohrs sowie Brennweiten der Röntgenoptik.

Der Eintrittsfokus der Röntgenoptik muss exakt auf den Anodenbrennfleck der Röntgenröhre justiert werden. Dafür wurde eine manuelle Justiereinheit entworfen. Wegen der engen Vakuumkammer musste diese vor allem sehr kompakt ausgeführt werden. Für die transversalen Bewegungen wurden zwei manuelle Positionierer von *Melles Griot* verwendet: Einer mit zentral angebrachter Rändelschraube *07 TMC 501* und ein kombinierter x/y Positionierer mit zentral angebrachten Rändelschrauben *07 TMC 511*. Alle Achsen haben 6 mm Stellweg.

Um zusätzlich noch den Winkel der Optik justieren zu können, wurde ein *Thorlabs* „Vertical Drive Kinematic Mount“ *VM05/M* verwendet. Mit diesem lassen sich der Polarwinkel und der Azimutwinkel in einem Bereich von jeweils $\pm 3^\circ$ einstellen. Die

Tabelle 5.1.: Verbindungen der Generatorbox.

Bezeichnung	Generatorbox		Generator		Board	Kommentar
	Stecker	Pin	Stecker	Pin		
Masse	Sub-D	1	J2	2	–	Nur ein Masse nötig
+24 V	Sub-D	2	J2	1	–	Versorgung Generator
mA Monitor	Sub-D	3	J4	3	AD1	0 V bis 10 V Signal
kV Monitor	Sub-D	4	J4	2	AD2	0 V bis 10 V Signal
mA setzen	Sub-D	5	J5	6	DA1	0 V bis 10 V Signal
kV setzen	Sub-D	6	J5	3	DA2	0 V bis 10 V Signal
+10 V Referenz	Sub-D	7	J5	1	DA3	Vergleich Signale
Interlock	Sub-D	8	J4	4	D1	Relais Sicherheitskreis ¹
Warnlampe	„Lamp“	–	–	–	–	Lampe Sicherheitskreis ¹
Sicherheitsschalter	„Switch“	–	–	–	–	Sicherheitskreis ¹
PT-100	„Temp“	–	–	–	AD5	über PT-100 Schaltung
Verbunden	–	–	–	–	D2	LED „Connected“
Interlock ein	–	–	–	–	D3	LED „Interlock“
Lüfter	Schuko	–	–	–	D4	Relais 230 V

¹ Der komplette Sicherheitskreis muss gegen Masse geschlossen sein, um den Interlock zu schalten.



Abbildung 5.7.: Fotos der Polykapillaren Röntgenoptik. Links: Hüllrohr mit sich konisch verjüngender Austrittsseite. Rechts: Blick auf die Austrittsseite, wo im Inneren die Polykapillare zu erkennen ist.

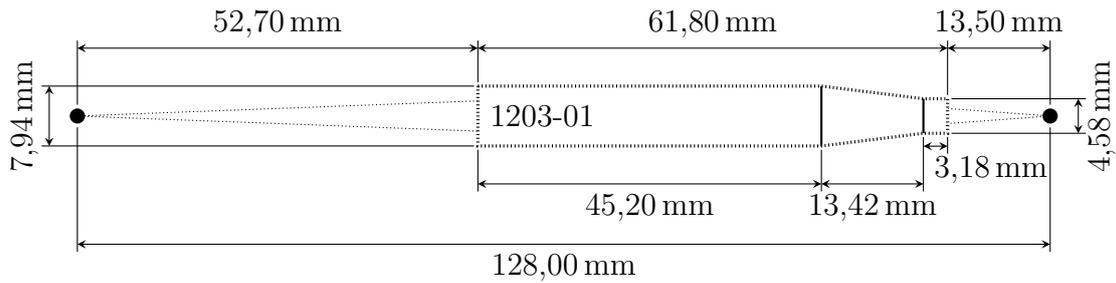


Abbildung 5.8.: Abmessungen des Hüllrohrs der Polykapillaren Röntgenoptik und Brennweiten des Eintrittsfokus (links) und des Austrittsfokus (rechts).

Zentrale Öffnung ist mit einem Durchmesser von 11 mm groß genug, um die Polykapillare aufnehmen zu können.

Die Verbindung der beiden Translatoreinheiten wurde mit einem 90° Winkel ausgeführt. Dabei wird der x/y Positionierer senkrecht montiert. Ein kurzer Verbindungsarm hält den Winkelversteller. In diesem war noch ein Zwischenring nötig, der dann die Polykapillare aufnimmt. Diese wird von einer Wurmschraube gehalten. Die fertig aufgebaute Halterung ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

An der Strahleintrittsseite der Polykapillaren Röntgenoptik wurde ein Schild montiert, das die am Hüllrohr vorbeigehende Röntgenstrahlung absorbiert. Das Schild ist ein Hohlzylinder aus Messing mit einem Innendurchmesser von 8 mm, einem Außendurchmesser von 28 mm und einer Dicke von 4 mm. An der Eintrittsseite ragt der Außenrand 1 mm vor, um eine überlappende Verbindung mit dem Strahlenschutzinsatz herstellen zu können, der in der Öffnung für den Strahleintritt steckt (siehe 5.4.8). Das an der Röntgenoptik montierte Schild ist in Abbildung 5.22 rechts zu sehen.

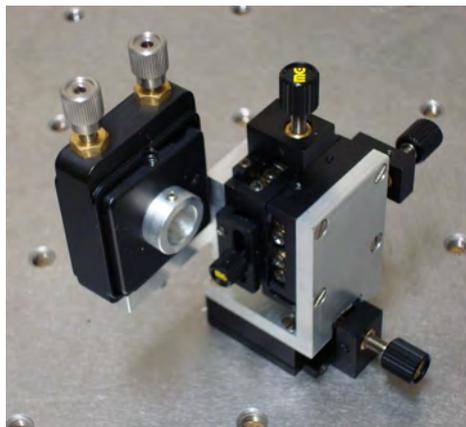


Abbildung 5.9.: Fertig aufgebaute Halterung der Polykapillaroptik.

5.3.4. Positionierer für die Probe und Probenwechselsystem

Um Elementverteilungen bestimmen zu können ist es notwendig, die Probe automatisiert im μm -Bereich exakt in drei Dimensionen positionieren zu können. Da das Spektrometer unter Vakuum arbeitet, müssen diese außerdem vakuumfest und kompakt ausgeführt sein. Der Verstellweg sollte im cm -Bereich liegen.

Diese Anforderungen werden von den *M-112.12S* Mikrostelltischen der *Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG* erfüllt. Die Positionierer haben einen Stellweg von 25 mm und eine unidirektionale Wiederholbarkeit von 0,1 μm . Der Antrieb erfolgt mittels eines 2-Phasen-Schrittmotors (maximal 0,25 A pro Phase, 1200 Mikroschritte mit einem geeigneten Controller) und eines Getriebes mit einer Getriebeuntersetzung von 28,44 : 1 über eine Gewindespindel mit 0,4 mm Spindelsteigung. Das Umkehrspiel beträgt 2 μm . Die Führung erfolgt mittels Linearkugellager. Die maximale Geschwindigkeit ist 1 mm s^{-1} . Der Positionierer verfügt über zwei Hall-Effekt-Endschalter, welche auch als Referenzschalter dienen. Der Anschluss erfolgt mittels 15-poligen Sub-D-Steckern.

Drei Positionierer wurden mittels eines speziell konstruierten 90°-Winkels zu einem x/y/z System kombiniert. Auf dem System ist ein senkrechter Arm montiert, der als Probenstisch dient. Dieser Arm ist notwendig, weil die Positionierer unterhalb der Strahlebene montiert sind (siehe 5.5). Um die Proben schnell und einfach wechseln zu können, wurde auf dem Arm eine Basis einer *Kinematic Base M-BK-1A* von *Newport* montiert. Dieser Magnethalter gibt eine stabile Verbindung, die mit hoher Reproduzierbarkeit wiederhergestellt werden kann. Mehrere Deckplatten bieten außerdem die Möglichkeit, mehrere Probenträger zu haben und diese schnell austauschen zu können. Auf der Deckplatte ist ein Block montiert, an den speziell gefertigte Al-Rahmen geschraubt werden können. Diese Rahmen haben eine lichte Fläche von 20 mm \times 20 mm. Dadurch vermeidet man (vor allem bei dünnen Proben) ein Fluoreszenzsignal vom Probenträger. Der Aufbau der Positionierer mit Probenarm und Kinematic Base (die Probenbühne) ist links in Abbildung 5.10 zu sehen. Auf der rechten Seite sieht man den an der Deckplatte der Kinematic Base montierten Probenträger. Beides wird als Einheit auf die Basis aufgesetzt. Die Probe wird über der lichten Fläche befestigt.

Die Ansteuerung der Positionierer erfolgte mit Hilfe des *C-630.32* „Apollo“ 3-Achsen-Schrittmotorcontrollers von *Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG*. Der Controller ist ideal im Zusammenspiel mit den verwendeten Positionierern. Die Steuerung des Controllers erfolgt über eine RS-232 Schnittstelle mit einem PC. Die komplette Versorgung der Positionierer erfolgt über den Controller. An der Vorderseite befinden sich neben der RS-232 Schnittstelle (9-polige Sub-D-Buchse) zwei Status-LEDs, DIP-Schalter zum Einstellen der Adresse des Controllers und eine zweite 9-polige Sub-D-Buchse über die weitere Controller in einer „Daisy chain“ angesteuert werden können. An der Rückseite sind drei 15-polige Sub-D-Buchsen, über welche die Verbindung zu den Positionierern hergestellt wird, sowie die Buchse für die Versorgungsspannung, an die das mitgelieferte Netzteil angeschlossen wird. An diesem befindet sich auch der

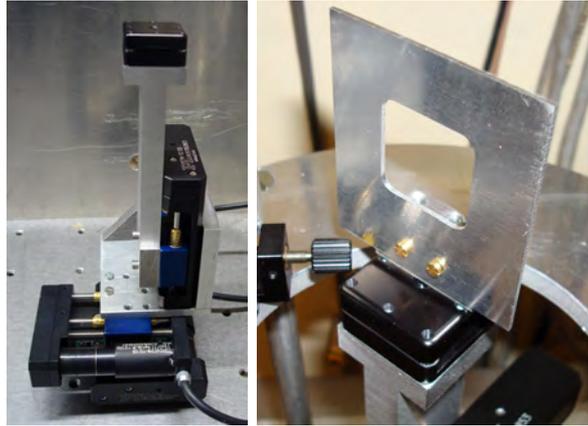


Abbildung 5.10.: Probenbühne und Probenhalterung. Links: Probenbühne. Rechts: auf der Probenbühne montierte Probenhalterung.

Aus- und Einschalter für das Gerät. Der Controller ist in Abbildung 5.6 oben auf der Controllerbox des Röntgengenerators stehend zu sehen.

5.3.5. Mikroskopsystem

Im Allgemeinen arbeitet man bei der Mikro-RFA mit heterogenen Proben, da man ja an Elementverteilungen interessiert ist. Zur exakten Festlegung des Analysegebiets muss die Probenoberfläche in geeigneter Vergrößerung zu sehen sein. So kann der Röntgenstrahl exakt positioniert werden. Da der Röntgenstrahl unter 45° auf die Probenoberfläche trifft, ist die exakte Positionierung in allen drei Dimensionen wichtig. Während die Positionierung normal auf die Blickrichtung des Mikroskops trivial ist, stellt die Achse entlang der Blickrichtung eine größere Herausforderung dar. Die Verwendung eines Mikroskops mit geringer Schärfentiefe (siehe 4.4.1) ist eine Möglichkeit der Lösung des Problems. Dadurch erscheint die Probenoberfläche nur dann scharf, wenn sie sich exakt im Fokus des Mikroskops befindet. Der Fokus muss zuvor genau auf den Austrittsfokus der Polykapillaroptik justiert sein (siehe 5.9.2). Um die Röntgenoptik und vor allem den Detektor nahe genug an die Probe zu bringen, ist außerdem ein großer Arbeitsabstand nötig.

Das Objektiv *Plan Apo unendlich korrigiertes Objektiv mit großem Arbeitsabstand* von *Mitutoyo*, mit 10-facher Vergrößerung erfüllt diese Anforderungen. Die 10-fache Vergrößerung ist ein gut passender Wert, wenn man bedenkt, dass die Strahlgröße im Bereich einiger $10\ \mu\text{m}$ liegt. Die Auflösung des Objektivs beträgt $1\ \mu\text{m}$. Die Schärfentiefe ist $3,5\ \mu\text{m}$, was etwa eine Größenordnung unter der Strahlgröße liegt. Damit ist die Positionierung in Blickrichtung des Mikroskops exakt genug. Der Arbeitsabstand beträgt $33,5\ \text{mm}$, was eine ausreichende Distanz von der Probenoberfläche bedeutet. Der maximale Durchmesser des Objektivs beträgt $34\ \text{mm}$.

Das Objektiv ist an einem Inline-Aufbau *InfinitubeTM Standard mit Inlinebeleuch-*

ung befestigt. Dieser verbindet das Objektiv mit der Kamera. Darin ist auch die Einkopplung der Inlinebeleuchtung enthalten, welche über einen flexiblen Lichtleiter aus einer *Highlight 3100* Kaltlichtquelle von *Olympus* kommt. Abbildung 5.11 zeigt die Frontplatte mit den Kontrollen. Auf der rechten Seite ist der Lichtleiter zu sehen, welcher zum Mikroskop führt. Zur Ankopplung des Lichtleiters an die Lichtquelle war ein Zwischenstück notwendig, das in der Werkstatt angefertigt wurde.



Abbildung 5.11.: Frontplatte der Kaltlichtquelle *Highlight 3100* von *Olympus*.

Die Kamera ist eine *Marlin F-201C* von *Allied Vision Technologies*. Sie hat einen CCD-Farbsensor *ICX274AL/AQ* Typ 1/1,8 von *Sony* mit einer Größe von $8,5\text{ mm} \times 6,8\text{ mm}$ und einer Auflösung von 1628×1236 Pixeln (UXGA) bei einer Bildwiederholrate von $12,5\text{ s}^{-1}$. Die Kamera kann das Bild bereits vorverarbeiten (Verstärkung, Belichtung, Weißabgleich, teilweise auch automatisch). Sie ist mittels IEEE 1394 (FireWire) IIDC V1.3 mit dem PC verbunden.

Um das Mikroskop justieren zu können, ist es am Inline-Aufbau mittels einer „C-Clamp“ über eine Zwischenplatte an einem x/y/z System aus drei mittels Gewindeschrauben manuell verstellbaren Positionierern mit 15 mm Stellweg befestigt. Der gesamte Aufbau befindet sich auf einer Bühne, die entlang einer 250 mm langen Schwalbenschwanzschiene in Blickrichtung des Mikroskops verfahrbar ist. Die Verstellung erfolgt über einen Drehknopf an der Bühne. Der Drehknopf ist mit einem Zahnrad verbunden, das in eine Messingzahnstange greift und die Bühne entlang der Schiene bewegt. Dieses System ist schwergängig genug, ein versehentliches Verstellen zu unterbinden. Der gesamte Mikroskopaufbau ist in Abbildung 5.12 zu sehen.

5.3.6. Detektorsystem

Der verwendete energiedispersive Detektor ist ein Si(Li)-Detektor (Siehe 4.3.4) von *Gresham*, welcher in Abbildung 5.13 zu sehen ist. Wie in Abschnitt 5.2 erklärt, war es notwendig, einen Detektor mit einem kleineren Fingerdurchmesser von 16 mm zu nehmen. Der Kristall hat eine Fläche von 30 mm^2 . Der Vorverstärker ist in dem mit -800 V beschrifteten Gehäuse untergebracht. In dieses führt auch das Signal- und

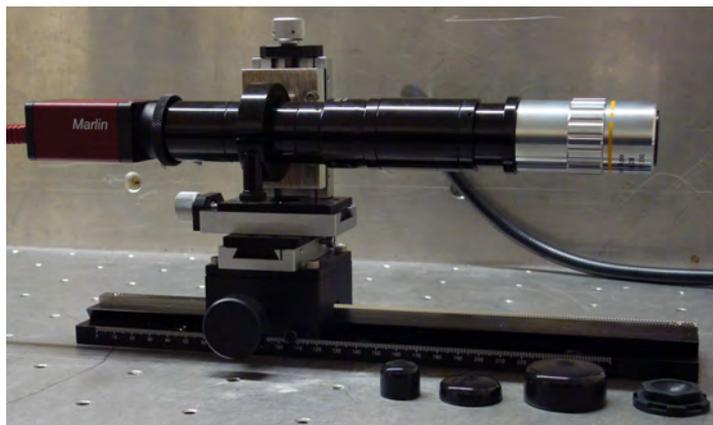


Abbildung 5.12.: Vollständiger Mikroskopaufbau.

Versorgungskabel. Der Dewar für den flüssigen N_2 ist unter einem Winkel von 45° montiert. Der Detektor sitzt auf einem kurbelbetriebenen Schlitten, mit dem er in Längsrichtung einige cm bewegt werden kann. Der Detektor ist in Abbildung 5.13 zu sehen.



Abbildung 5.13.: Foto des verwendeten Si(Li)-Detektors von *Gresham*.

Ein ultradünnes *AP1.4* Polymerfenster von *Moatek* (siehe 4.3.6) ermöglicht die Messung leichter Elemente. Das Fenster hat eine Dicke von 340 nm, wobei 300 nm aus einem Polymer bestehen und 40 nm die Al-Beschichtung ist. Um dem Atmosphärendruck zu widerstehen, ist das Fenster mit einem 380 μm dicken Si-Gitter verstärkt. Die freie Fläche beträgt 75%. Abbildung 4.12 zeigt das Fenster des Detektors im Vergleich mit einem Be-Fenster. Die Transmissionskurve eines AP1.4-Fensters ist in Abbildung 4.13 zu sehen.

Der Detektor hat einen eingebauten Vorverstärker. Das Signal des Vorverstärkers wird über das Versorgungs- und Signalkabel des Detektors zum Pulsprozessor geführt. Dieser ist ein *TX1255* von *Tracor Northern*. Der Pulsprozessor bietet eine lineare

Verstärkung, einen Rauschfilter, Pileup-Unterdrückung und Livetime-Korrektur. Er verwendet zeitvariante Filterung, um das Rauschen zu reduzieren. Die Shaping Time kann über einen „Count Rate Range“-Schalter an der Frontplatte beeinflusst werden. Es sind drei Einstellungen für die Zählrate möglich: low, medium und high. Die Shaping Time ist für die Einstellung low am höchsten und gibt die beste Energieauflösung. Weiters sind an der Frontplatte ein Schalter zur Einstellung der Verstärkung (1, 2 oder 4), zwei Schraubpotentiometer zur genauen Einstellung der Verstärkung (um das Spektrum zu kalibrieren) und Schraubpotentiometer für die Einstellung des schnellen Diskriminators, des langsamen Diskriminators und des Nullpunkts angebracht. Eine Status-LED zeigt durch kurzes Aufblitzen an, wann der Detektor den Vorverstärker zurücksetzt. Die Wiederholrate ist proportional zur Zahl der detektierten Photonen und gibt so eine visuelle Rückmeldung, dass der Detektor arbeitet. Eine zweite LED zeigt an, wann das System eine zu hohe Totzeit hat. Dies ist dann der Fall, wenn die Eingangszählrate oberhalb des Werts für die maximale Ausgangszählrate liegt. Der Pulsprozessor ist als „Nuclear Instrument Module“ (NIM) ausgeführt und ist in ein *Canberra Model 1000 Portable NIM Bin with Power Supply* eingebaut. Er ist auf der linken Seite in Abbildung 5.15 zu sehen.

Der Detektor benötigt eine Hochspannungsversorgung von -800 V , die von einer *TC 953A* Doppelhochspannungsversorgung von *Tennelec* geliefert wird. Die untere der beiden Hochspannungsquellen ist an das Mikro-RFA-Spektrometer angeschlossen. Die Hochspannung wird durch den Pulsprozessor über das Versorgungs- und Signalkabel des Detektors geleitet. Sie wird über ein Multiturn-Potentiometer eingestellt. Das Einschalten der Hochspannung sollte nicht plötzlich erfolgen, sondern die Spannung sollte langsam hochgedreht werden. Die Hochspannungsversorgung ist neben dem Pulsprozessor im NIM-Modul eingebaut und ebenfalls auf der linken Seite in Abbildung 5.15 zu sehen.

Die Ausgangssignale des Pulsprozessors werden von einem *MCA8000A* Vielkanalanalysator (MCA) von *Amptek* weiterverarbeitet. Dabei muss sowohl der „Output“-Ausgang des Pulsprozessors mit dem „Input“-Eingang des MCAs sowie der „L Time“-Ausgang des Pulsprozessors mit dem „Gate 1“-Eingang des MCAs verbunden werden. Der sehr kompakte MCA kann bis zu 16 384 Kanäle verwalten und eine Zählrate von über $200\,000\text{ s}^{-1}$ verarbeiten. Pro Kanal können maximal $4,29 \times 10^9$ counts gespeichert werden (4 Byte). Die Messzeit kann sowohl via Realtime als auch über Livetime vorgegeben werden. Der maximale Vorgabewert beträgt 16 777 215 s. Die Verbindung mit dem PC wird über eine serielle RS-232 Schnittstelle hergestellt. Der MCA ist auf der rechten Seite der Abbildung 5.15 zu sehen. Er wird über einen kleinen roten Taster auf der Vorderseite ein- und ausgeschaltet. Eine rote Status-LED leuchtet bei eingeschaltetem MCA und blinkt während der Messung. Außerdem gibt der MCA beim Einschalten und nach der Messung eine akustische Rückmeldung.

Die Energieauflösung des Detektorsystems wurde mit Hilfe einer ^{55}Fe -Quelle bestimmt und ergibt sich zu 164 eV . Diese ist größer als die für den Detektor angegebenen $\leq 150\text{ eV}$. Abbildung 5.14 zeigt das aufgenommene Spektrum.

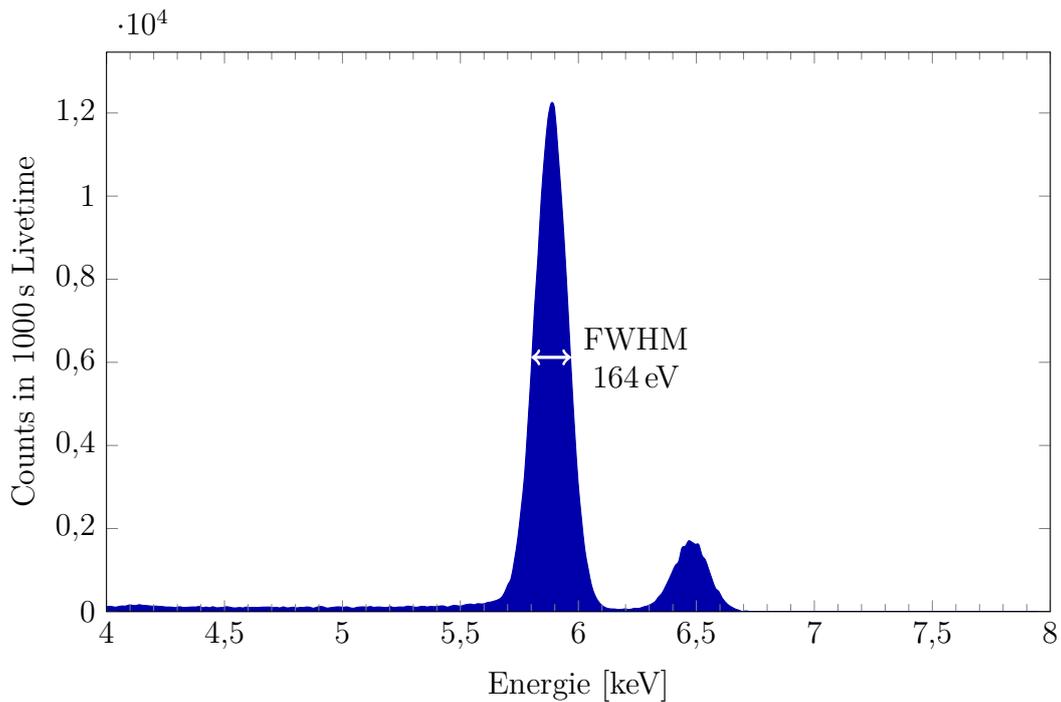


Abbildung 5.14.: Spektrum der ^{55}Fe -Quelle zur Bestimmung der Energieauflösung.



Abbildung 5.15.: Komponenten zur Signalverarbeitung und Versorgung des Detektors. Links: Pulsprozessor und Hochspannungsquelle. Rechts: Vielkanalanalysator (MCA).

5.3.7. Vakuumkomponenten

Das Spektrometer arbeitet unter Vakuumbedingung, um die Analyse leichter Elemente zu ermöglichen (siehe 3.1.3). Wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, kann die Vakuumkammer über einen Kleinflansch ISO-KF 16 an ein Evakuierensystem angeschlossen

werden. Direkt an den Flansch an der Vakuumkammer ist ein Vier-Wege-Kreuz angeschlossen. An diesem ist auf einer Seite ein Rohrfedermanometer von *Wika* montiert, mit dem das Erreichen eines ausreichenden Vakuums bestimmt werden kann. Für exakte Messungen ist es jedoch zu ungenau. Weiters ist an dem Kreuz ein *Federbalg-Eckventil mit Drehknopf* von *Oerlikon Leybold Vakuum GmbH* angebracht, über das die Vakuumkammer belüftet werden kann. Der letzte Anschluss des Vier-Wege-Kreuzes führt über einen Schlauch zur Vakuumpumpe.

Die Vakuumpumpe ist eine dreistufige, ölfreie, trocken verdichtende Membranpumpe *MD 1* von *Vacuubrand*. Durch die Verwendung einer ölfreien Pumpe wird die Kontamination der Vakuumkammer durch Öldämpfe vermieden. Das maximale Saugvermögen der Pumpe beträgt $1,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Das erreichbare Endvakuum ist mit 1,5 mbar ausreichend. Abbildung 5.16 zeigt die verwendeten Komponenten.

Während einer Messung läuft die Vakuumpumpe durchgehend, um ein möglichst gutes und konstantes Vakuum zu ermöglichen. Wenn das Spektrometer nicht in Verwendung ist, sollte das Vakuum trotzdem erhalten bleiben, damit das Detektorfenster im Vakuum bleibt (siehe 4.3.6 und 5.3.6). Um dies zu garantieren, wird die Vakuumpumpe automatisch über eine Zeitschaltuhr mehrmals täglich eingeschaltet.



Abbildung 5.16.: Die verwendeten Vakuumpumpe. Links: An der Vakuumkammer angebrachte Komponenten. Rechts: Membranpumpe MD 1.

5.4. Die Vakuumkammer

Um auch leichte Elemente messen zu können (siehe 3.1.3), arbeitet das Spektrometer unter Vakuum. Die Vakuumkammer wurde speziell für dieses Spektrometer in der Werkstatt des Atom Instituts angefertigt. Mehrere Flansche ermöglichen die Durchführung des Detektorfingers und elektrischer Leitungen, den Anschluss des Evakuierungssystems, den Anschluss der Röntgenröhre und die Einführung des Mikroskops. Der Zugang zur Vakuumkammer erfolgt über den abnehmbaren Deckel. Die technischen Zeichnungen der angefertigten Komponenten befinden sich im Anhang D.

5.4.1. Hohlzylinder

Wie in Abschnitt 5.2 besprochen ist die Vakuumkammer als Hohlzylinder ausgeführt. Das Al-Rohr, aus dem der Hohlzylinder gefertigt wurde, hatte einen nominellen Außendurchmesser von 210 mm und eine Wandstärke von 20 mm. Durch den Herstellungsprozess des Hohlzylinders sind diese Angaben aber nicht genau. Die wahren Maße des Hohlzylinders sind ein Außendurchmesser von 208,56 mm und ein Innendurchmesser von 170,40 mm. Der Hohlzylinder für die Vakuumkammer wurde auf eine Höhe von 300 mm gekürzt. Die Endflächen des Rohres sind eben abgefräst und glattpoliert, um eine gute Dichtung zu garantieren. Im unteren Ende der Wand des Hohlzylinders befinden sich 12 Sacklöcher mit M5-Gewinde in einem Durchmesser von 198 mm, um die Vakuumkammer mit der Grundplatte zu verbinden. Für die Durchführungen sind mehrere Öffnungen und Abfräsungen an der Außenwand der Vakuumkammer durchgeführt worden. Die Bohrungen für den Strahleintritt der Röntgenröhre, das Mikroskop und den Detektor befinden sich alle auf einer Höhe von 232,69 mm, gemessen vom unteren Ende des Hohlzylinders. Diese Höhe definiert die Strahlebene.

Die Röntgenröhre muss in einer radial exakt definierten Position an der Außenwand der Vakuumkammer montiert werden. Diese ist so definiert, dass der Abstand des Anodenbrennflecks der Röntgenröhre von der Zentralachse der Vakuumkammer genau der Brennweite der Polykapillaren Röntgenoptik entspricht. Beide Punkte liegen hierbei in der Strahlebene. Um das zu erreichen, wurde der Hohlzylinder 7,02 mm tief eingefräst. Dies garantiert außerdem eine glatte und ebene Dichtfläche. Die Höhe der Einfräsung beträgt 180 mm, von der Oberseite der Vakuumkammer beginnend. Die Breite der Einfräsung wird durch die Schnittgerade mit der Außenwand des Hohlzylinders definiert. Die Röntgenstrahlung tritt durch eine radiale Bohrung mit einem Durchmesser von 14 mm in der Höhe der Strahlebene ein. Um die Bohrung sind vier Sacklöcher mit M3-Gewinde, an denen die Röntgenröhre befestigt wird. Um die Kühllhaube zu montieren, gibt es vier Sacklöcher mit M4-Gewinde nahe der äußeren Ecken der Einfräsung.

Das Mikroskop muss, obwohl es nicht vakuumfest ist, relativ nahe an die Probe gebracht werden. Dafür ragt es in einem Topf in die Vakuumkammer hinein (siehe 5.4.4). Die radiale Bohrung für den Mikroskoptopf hat einen Durchmesser von 45 mm und ist ebenfalls auf der Höhe der Strahlebene. Um eine Dichtfläche zu bekommen, wurde eine quadratische Einfräsung mit einer Tiefe von 9,28 mm in die Vakuumkammer gemacht, sodass die Bohrung in der Mitte des Quadrats liegt. Die Seitenlängen des Quadrats betragen 80 mm. Nahe der Ecken befinden sich vier Sacklöcher mit M5-Gewinde. Daran wird eine Klammer befestigt, die den Topf gegen die Vakuumkammer drückt und damit dichtet.

Um den Detektorfinger in die Vakuumkammer zu führen, wurde eine radiale Bohrung mit 24 mm Durchmesser in Höhe der Strahlebene gebohrt. Als Dichtfläche dient eine kreisförmige Einfräsung mit 60 mm Durchmesser und 5,28 mm Tiefe. Der Flansch kann mittels vier Sacklöchern mit M3-Gewinde befestigt werden. In Strahlrichtung

befindet sich noch eine zusätzliche Öffnung für einen weiteren Detektor, welche identisch ausgeführt ist.

Gegenüber der Seite, an der das Mikroskop angebracht ist (also auf der “Rückseite“), befindet sich die Öffnung für den Steckerflansch. Diese rechteckige Öffnung beginnt 24 mm vom unteren Ende des Hohlzylinders entfernt, hat eine Höhe von 142 mm und eine Breite von 32 mm. Die Einfräsung für die Dichtfläche beginnt 10 mm vom unteren Ende des Hohlzylinders entfernt und hat eine Höhe von 170 mm. Die Breite der Einfräsung wird durch die Schnittgerade mit der Außenwand des Hohlzylinders definiert. Die Tiefe der Einfräsung beträgt 5,28 mm. Um den Steckerflansch zu befestigen, gibt es vier Sacklöcher mit M4-Gewinde nahe der Ecken und vier weitere entlang der langen Seite der Einfräsung.

Oberhalb der Öffnung für den Steckerflansch ist am oberen Ende des Hohlzylinders eine kleine 25 mm × 25 mm große Einfräsung (0,75 mm tief) für den Sicherheitsschalter und zwei Sacklöcher mit M2,5-Gewinde.

Zwischen den beiden Öffnungen für die Detektoren und in 50 mm Abstand vom unteren Ende des Hohlzylinders befindet sich eine radiale Bohrung mit 20 mm Durchmesser für den Vakuumflansch.

5.4.2. Grundplatte

Die Grundplatte ist eine 20 mm dicke, quadratische Al-Platte mit einer Kantenlänge von 220 mm. Auf der Oberseite ist eine ringförmige O-Ring-Nut mit einem Außendurchmesser von 188 mm, einem Innendurchmesser von 178 mm und einer Tiefe von 2,4 mm eingefräst. Auf einem Kreis mit 198 mm Durchmesser liegen 12 Durchlöcher für M5-Schrauben, welche von der Unterseite gesenkt sind, sodass die Köpfe der Zylinderschrauben nicht über die Platte hinausragen. Durch diese gehen die Schrauben, welche die Grundplatte mit dem Hohlzylinder verbinden. Von der Oberseite her sind weiters drei Sacklöcher mit M5-Gewinde gebohrt, die auf einem Kreis mit 150 mm Durchmesser liegen. An diesen wird die leicht angehobene Bodenplatte montiert. Alle Kreise sind konzentrisch und deren Mittelpunkt befindet sich in der Mitte der Grundplatte. Nahe der Ecken sind in einem Relativabstand von 200 mm vier Durchlöcher für M6-Schrauben mit deren Hilfe die Grundplatte auf dem optischen Tisch festgeschraubt werden kann. Abbildung 5.17 links zeigt die fertig aufgebaute Vakuumkammer.

5.4.3. Deckel

Der Deckel ist eine Runde Al-Platte mit einem Durchmesser von 210 mm und einer Dicke von 20 mm. An der Unterseite wurde von außen 20 mm mit einer Tiefe von 2 mm abgefräzt, damit der Deckel auf dem Hohlzylinder hält und eine gute Dichtfläche entsteht. In dieser befindet sich eine O-Ring-Nut mit einem Innendurchmesser von 178 mm, einem Außendurchmesser von 188 mm und einer Tiefe von 2,4 mm. An der Seite, wo sich die Röntgenröhre befindet, muss der Deckel etwas gekürzt werden, da an dieser Stelle der Lüfter für die Kühlung ist. Diese wurde gleich wie beim Hohlzylinder

ausgeführt. Ebenfalls ist an der gleichen Stelle, wo am Hohlzylinder die Abfräsung für den Sicherheitsschalter ist, am Deckel eine Abfräsung und zwei Sacklöcher mit M2,5-Gewinde für das Gegenstück.

Um auch bei geschlossenem Deckel in die Vakuumkammer schauen zu können, ist im Deckel ein Fenster eingebaut. Dieses sitzt in einer kreisförmigen 10 mm tiefen Einfräsung mit einem Durchmesser von 80 mm. Die Öffnung des Fensters hat einen Durchmesser von 50 mm. Die Glasscheibe des Fensters ist 10 mm dick. Der Deckel hat zwei Griffe, die seitlich an der Oberseite montiert sind, um ihn leicht abnehmen und aufsetzen zu können.

Um das Fenster abdecken zu können, gibt es einen zweiten Deckel. Dieser sitzt in einer 5 mm tiefen Nut im eigentlichen Deckel. Die Nut hat einen Außendurchmesser von 115 mm und einen Innendurchmesser von 100 mm. Der zweite Deckel hat einen Durchmesser von 112,5 mm und eine Dicke von 10 mm. Von der Unterseite her wurde 7 mm tief ein Kreis mit Durchmesser 102,5 mm ausgefräst. Damit passt der Deckel genau in die Nut des ersten Deckels. Zum einfachen Abnehmen und Aufsetzen des Deckels hat er in der Mitte einen Knauf. In Abbildung 5.17 sieht man links den auf dem Hohlzylinder aufgesetzten Deckel mit dem zweiten Deckel zur Abdunkelung, während rechts das Fenster zu sehen ist.

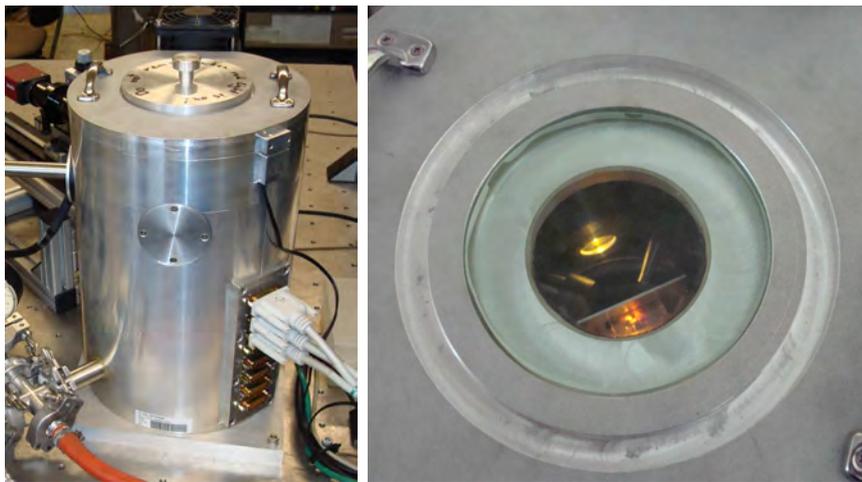


Abbildung 5.17.: Die Vakuumkammer von außen. Links: Vollständig aufgebaute und verschlossene Vakuumkammer. Rechts: Blick durch das Fenster in die Vakuumkammer.

5.4.4. Mikroskoptopf

Wie in Abschnitt 5.3.5 besprochen wird die Probe unter anderem über die Schärfentiefe des Mikroskops justiert. Der Fokus des Mikroskops muss sich deshalb an derselben Stelle wie der Austrittsfokus der Polykapillaren Röntgenoptik befinden. Dies ist in

der Planung der Schnittpunkt der Strahlebene mit der Zentralachse des Hohlzylinders (siehe 5.4.1). Damit ist die Position des Mikroskops genau definiert. Und damit ergibt sich auch die Länge des Mikroskoptopfs (mit etwas Spielraum) zu 64,5 mm.

Der Innendurchmesser des Topfs beträgt 36 mm. Dies ist groß genug, um das Mikroskop im Topf noch feinjustieren zu können. Der Außendurchmesser ist 38 mm. Das ist kleiner als die Öffnung im Hohlzylinder. Damit sind Mikroskop und Topf $\pm 3,5$ mm lateral verschiebbar, um das Mikroskop grob zu justieren. Am inneren Ende des Topfs verjüngt er sich konisch für 4 mm unter 45° . Dadurch kann der Detektorfinger am Topf vorbei nahe zur Probe gebracht werden. Trotzdem ist zwischen dem Topf und dem Detektor nur sehr wenig Platz.

Der Topf benötigt am Ende ein Fenster, damit das Mikroskop die Probe erfassen kann. Die Öffnung hat einen Durchmesser von 14 mm. Das Fenstermaterial ist eine 8 μ m dicke Kaptonfolie, welche an der Innenseite des Topfs dicht verklebt ist. Der Hauptgrund für diese Lösung war, dass das Fenster damit sehr dünn ist und wenig Platz benötigt.

Um den Flansch nach Abschluss des Justiervorgangs zu dichten, ist am äußeren Ende des Topfs ein 4 mm starker Rand, bei dem sich der Außendurchmesser auf 70 mm erhöht. In diesem Rand ist eine O-Ring-Nut mit einem Außendurchmesser von 66 mm, einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Tiefe von 1,5 mm eingefräßt. Diese dichtet den Flansch ab. Der verschiebbare Topf wird hierbei mit Hilfe einer Klammer gegen die glatt polierte Abfräsung um die Öffnung im Hohlzylinder gepresst. Die Klammer wird mit vier M5-Schrauben an der Vakuumkammer festgezogen.

Um zu verhindern, dass Licht durch den schmalen Spalt zwischen Mikroskop und Topf fällt und dann durch das Fenster seinen Weg in die Vakuumkammer findet, ist vor dem Flansch eine schwarze Gummiabdeckung angebracht. Abbildung 5.18 zeigt den Flansch mit Gummiabdeckung von außen sowie den Mikroskoptopf im Inneren der Vakuumkammer.

Falls das Mikroskop für Versuche in der Vakuumkammer nicht benötigt wird, kann die Öffnung mit einem Blindflansch verschlossen werden.

5.4.5. Detektorflansch

Die Durchführung des Detektors in die Vakuumkammer wird durch den zweiteiligen Detektorflansch abgedichtet. Der erste Teil besteht aus Plexiglas, damit der Detektor zur Vakuumkammer isoliert ist. Es ist ein kleiner Hohlzylinder, welcher durch die Wand der Vakuumkammer führt. Der Außendurchmesser beträgt 24,5 mm, der Innendurchmesser 16 mm und die Länge ist 30 mm. Auf den letzten 5 mm an der Außenseite ist der Außendurchmesser 60 mm. Außerdem erweitert sich der Innendurchmesser auf der Außenseite für ein paar mm konisch. An der Innenseite dieses Randes ist eine O-Ring-Nut mit einem Innendurchmesser von 36 mm, einem Außendurchmesser von 41,20 mm und einer Tiefe von 1,5 mm. In dem Rand sind außerhalb der O-Ring-Nut vier Durchlöcher für M3-Schrauben, um den Teil an der Vakuumkammer zu befestigen. Diese Bohrungen sind gesenkt, damit die verwendeten Senkschrauben nicht

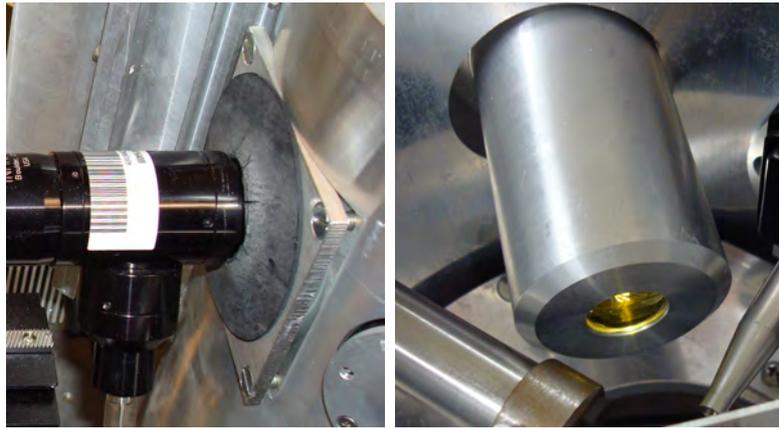


Abbildung 5.18.: Mikroskopkopf und Flansch. Links: Blick seitlich auf den Mikroskopflansch. Rechts: Der Mikroskopkopf im Inneren der Vakuumkammer.

über die Vorderfläche hinausragen. Weiters sind auf demselben Kreis, auf dem sich die Bohrungen befinden, um 45° versetzt vier Durchlöcher mit M3-Gewinde um einen Al-Teil mit gleichem Durchmesser und einem 16 mm Durchloch im Zentrum an dem Plexiglasteil befestigen zu können. Die Aufgabe des Al-Teils ist es, einen O-Ring zwischen Detektorfinger und der angeschrägten Fläche des Plexiglasteils zu quetschen. Dieser dichtet die Detektordurchführung ab. Um das Eindringen von Licht durch das Plexiglas zu verhindern, ist die Außenkante des Randes schwarz lackiert. Beide Teile waren von einer vorherigen Vakuumkammer bereits vorhanden und konnten deshalb wiederverwendet werden. Auf der linken Seite von Abbildung 5.19 ist der eingebaute Detektorflansch zu sehen.

Die zweite Detektoröffnung in Strahlrichtung wird von einem Blindflansch verschlossen. Dieser ist identisch mit dem Plexiglasteil, bis auf die Tatsache, dass es ein Vollzylinder ist und die Gewindebohrungen, da sie nicht notwendig sind, weggelassen wurden. Der Blindflansch ist in Abbildung 5.19 auf der rechten Seite zu sehen.



Abbildung 5.19.: Links: Zweiteiliger Detektorflansch. Rechts: Blindflansch für die zweite Durchführung.

5.4.6. Steckerflansch

Der Steckerflansch ist eine rechteckige Al-Platte mit einer Länge von 170 mm, einer Breite von 60 mm und einer Dicke von 15 mm. In der Nähe der Ecken und an der langen Kante befinden sich insgesamt acht gesenkte Durchlöcher für M4-Zylinderkopfschrauben. Innerhalb der Bohrungen befindet sich eine O-Ring-Nut zur Dichtung. Im Steckerflansch sind 8 Öffnungen, die genau passend für 15-polige Sub-D-Stecker sind. An der Außenseite sind männliche Stecker, an der Innenseite weibliche. Die Verbindung der Stecker mit Flachbandkabel lässt die Pinbelegung unverändert. Es wurden zwar für die drei Positionierer nur drei der Durchführungen benötigt, aber so sind für zukünftige Erweiterungen schon Durchführungen vorbereitet.

Die Stecker der Außenseite sind mit Schraubbolzen am Steckerflansch angeschraubt, welche selber wieder eine Gewindebohrung haben. In dem Gewinde der Bolzen können die angeschlossenen Stecker fixiert werden. Um die Öffnungen der Stecker zu dichten, wurden diese, nachdem alle elektrischen Verbindungen verlötet und getestet waren, mit *UHU plus endfest 300* 2-Komponenten Epoxidharzkleber ausgegossen. Der Kleber wurde für diesen Zweck leicht erhitzt, um bessere Fließeigenschaften zu erreichen. An der Innenseite haben die Kabel noch einige cm Länge, um die Stecker am Rand der Vakuumkammer unterbringen zu können. Abbildung 5.20 zeigt den Steckerflansch an der Vakuumkammer montiert und mit den Verbindungen für die drei Positionierer angeschlossen.



Abbildung 5.20.: Der Steckerflansch für die Kabeldurchführung der Positionierer.

5.4.7. Vakuumflansch

Um die Verbindung zum Evakuiersystem herstellen zu können, wurde in der für den Vakuumflansch vorgesehenen Bohrung im Hohlzylinder ein *Kleinflansch mit langem*

Rohransatz ISO-KF 16 aus Edelstahl mit einer Länge von 70 mm und einem Durchmesser von 20 mm eingeklebt.

5.4.8. Röntgenröhre und Kühlhaube

Der Flansch der Röntgenröhre dichtet die Vakuumkammer direkt ab und ermöglicht so, dass die Röntgenstrahlung keinerlei Luftweg zurücklegen muss. Der Flansch an der Röntgenröhre hat vier Durchlöcher mit M4-Gewinde. Diese Gewinde sind aber für die Montage der Röntgenröhre nicht hilfreich. Deshalb wurden diese Löcher als einfache Durchlöcher verwendet. In die M3-Gewinde in der Abfräsung des Hohlzylinders wurden längere Wurmschrauben gedreht, an welchen die Röntgenröhre aufgehängt ist. Sie wird mittels M3-Muttern fixiert.

In der Öffnung für den Strahleintritt steckt ein kleiner Hohlzylinder aus Messing mit einer Länge von 15 mm, einem Innendurchmesser von 8 mm und einem Außendurchmesser von 14 mm. An einem Ende hat der Hohlzylinder an der Außenseite einen kleinen Rand von 1 mm. Dieser Strahlenschutz einsatz hat die Aufgabe, die Röntgenstrahlung in Richtung der Polykapillaren Röntgenoptik zu kollimieren. Außerdem kann beim manuellen Justieren der Einsatz bis zur Röntgenoptik gezogen werden, um so die an der Luft entstehende Streustrahlung zu absorbieren. Dort überlappt das an der Röntgenoptik montiert Schild mit dem Einsatz (siehe 5.3.3). Der Einsatz ist in Abbildung 5.22 rechts zu sehen.

Die Kühlhaube kann im ganzen über die Röntgenröhre geschoben werden. Zuerst schraubt man vier M4-Sechskantschrauben ein wenig in die Gewinde, hängt Kühlhaube an diese Schrauben und zieht die Schrauben fest.

5.4.9. Sicherheitsschalter

Der Sicherheitsschalter und sein Gegenstück wurden von der alten Vakuumkammer des Mikro-RFA-Spektrometer-Prototypen übernommen. Deshalb existieren keine technischen Zeichnungen für diese Bauteile. Ihre Funktionsweise ist jedoch einfach. Ein Mikroschalter wird über eine Kunststoffschraube betätigt. Die Kunststoffschraube ist im Gegenstück eingeschraubt und justierbar. Der Mikroschalter ist in einem kleinen Al-Gehäuse eingebaut. Zwei M2,5-Schrauben befestigen Gehäuse und Mikroschalter an der Vakuumkammer. Das Gegenstück ist mit zwei M2,5-Schrauben am Deckel befestigt. Auf der linken Seite von Abbildung 5.5 sind beide Teile zu sehen.

5.4.10. O-Ringe

Um die Dichtheit der Vakuumkammer herzustellen, wurden O-Ringe verschiedener Dimensionen aus NBR 70 verwendet. Tabelle 5.2 listet die verwendeten O-Ringe auf. Zusätzlich wurden die O-Ringe noch mit Hochvakuumfett von *Dow Corning*[®] eingefettet. Da es sich hier nur um Vakuum im mbar-Bereich handelt, ist die Verwendung von diesen O-Ringen und Vakuumfett unproblematisch.

Tabelle 5.2.: Liste der verwendeten O-Ringe.

Bezeichnung	Größe [mm]	Durchmesser Nut [mm]		Tiefe Nut [mm]
		Innen	Außen	
Grundplatte	178 × 3	178	188	2,5
Deckel	178 × 3	178	188	2,5
Röntgenröhre	41 × 2,5 ¹	40,89	47,4	2
Steckerflansch	114,2 × 2	114,15	119,13	1,5
Detektorflansch	36 × 2	36	41,2	1,5
Detektor	15,9 × 2,2	–	–	–
Mikroskopflansch	60 × 2	60	66	1,5

¹ Laut Hersteller ist ein O-Ring vom Typ *AS568A-139* zu verwenden.

5.5. Innenaufbauten

5.5.1. Bodenplatte

Die Bodenplatte ist eine kreisförmige Al-Platte mit einem Durchmesser von 160 mm und einer Dicke von 5 mm. Am Rand der Platte sind sechs gesenkte Durchlöcher für M5-Senkkopfschrauben. Drei der Bohrungen sind von oben, die anderen drei von unten gesenkt. Mit den von oben gesenkten Bohrungen wird die Bodenplatte an der Grundplatte befestigt. Zwischen Boden- und Grundplatte sind um die Befestigungsschrauben M5-Beilagscheiben gelegt. Dadurch haben die Platten einen kleinen Abstand zueinander. Die Bodenplatte und der kleine Abstand verhindern, dass falls sich die Grundplatte durch das Vakuum leicht biegt, diese Verformung sich auf den Innenaufbau nicht auswirkt.

An den von unten gesenkten Bohrungen sind drei Stangen befestigt, welche den Ringaufsatz tragen (siehe 5.5.2). Die Stangen haben eine Länge von 170 mm und einen Durchmesser von 10 mm. An beiden Enden sind zentrisch Sacklöcher mit M5-Gewinde gebohrt.

In der Bodenplatte sind außerdem zwei M2-Gewindebohrungen, an denen der unterste Positionierer der Probenbühne montiert ist. Diese sind so platziert, dass bei Mittelstellung der Positionierer die Mitte der Probenoberfläche exakt im Zentrum der Hohlzylinders ist und das Mikroskop normal auf diese Ebene steht.

5.5.2. Ringaufsatz

Am oberen Ende der Stangen, die an der Bodenplatte befestigt sind, befindet sich der Ringaufsatz. Dieser hat die Aufgabe, Komponenten wie die Justiereinheit der Po-

lykapillaren Röntgenoptik (siehe 5.3.3) und das Filterradd (siehe 5.5.3), welche nahe der Strahlebene montiert sein müssen, zu halten. Der Ringaufsatz ist eine kreisringförmige Al-Platte mit einem Innendurchmesser von 80 mm, einem Außendurchmesser von 160 mm und einer Dicke von 5 mm. An der Außenseite befinden sich drei gesenkte Durchlöcher für M5-Senkkopfschrauben, mit denen der Ringaufsatz an den Stangen befestigt ist. An der Stelle, wo der Röntgenstrahl in die Vakuumkammer eintritt, ist der Ringaufsatz abgeflacht.

Um die beiden am Ringaufsatz befestigten Komponenten zu montieren, wurden vier M2- und drei M3-Gewindebohrungen an den richtigen Positionen gebohrt. An dem Ringaufsatz ist auch noch genügend Platz, um weitere Komponenten befestigen zu können (siehe 5.7). Abbildung 5.21 zeigt den unfertigen Innenaufbau mit Bodenplatte, Stangen und Ringaufsatz sowie der Justiereinheit der Polykapillaren Röntgenoptik auf der Bodenplatte montiert.

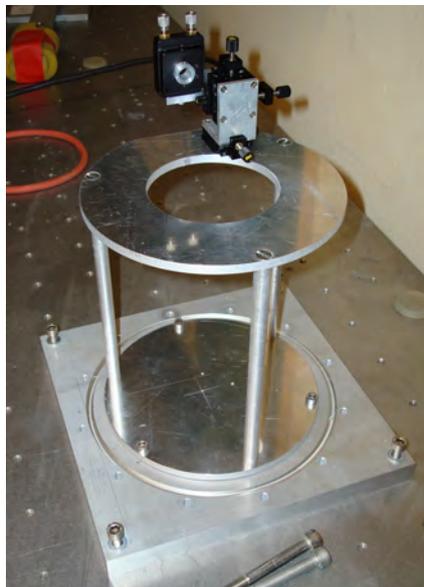


Abbildung 5.21.: Teilweiser Innenaufbau des Spektrometers.

5.5.3. Filterradd

Das manuell drehbare Filterradd hat die Aufgabe, Filter (siehe 4.2.1.1) in den Strahlengang zu bringen und dort zu halten. Es befindet sich zwischen der Wand der Vakuumkammer und der Polykapillaren Röntgenoptik. Es ist mit einem kleinen Winkel am Ringaufsatz befestigt. In dem Winkel ist außerdem eine Kugelraste, welche die Positionen des Filterradd beim Drehen fühlbar unterteilt. Das Filterradd hat einen Durchmesser von 52 mm mit sieben Positionen, um Filter zu montieren. Diese Öffnungen haben einen Durchmesser von 9 mm. Die achte Position des Filterradd ist in einem

Radius von 9 mm weggefräst. An dieser Position kann der Strahlenschutz einsatz, welcher in der Öffnung für den Strahleintritt steckt (siehe 5.4.8), bis zum Schild an der Polykapillaren Röntgenoptik (siehe 5.3.3) gezogen werden. Dies ist beim manuellen Justieren der Röntgenoptik sehr wichtig. Abbildung 5.22 zeigt links das Filtrerrad noch ohne Filter. Rechts in der Abbildung ist das Filtrerrad eingebaut und der Strahlenschutz einsatz (Messingzylinder) ist bis zum Schild geschoben.



Abbildung 5.22.: Links: Nahaufnahme des Filtrerrads ohne Filter. Rechts: Eingebautes Filtrerrad.

Abbildung 5.23 zeigt den fertigen Innenaufbau des Spektrometers mit eingesetzter Probe.

5.6. Außenaufbauten

5.6.1. Detektorhalterung

Um den Detektorfinger durch den Detektorflansch nahe an die Probe bringen zu können, muss der Detektor außerhalb der Vakuumkammer genau in der richtigen Höhe montiert werden. Zu diesem Zweck wurde eine Konstruktion aus *Item*-Profilen Typ 8 (40 mm × 40 mm) angefertigt. Diese kann an durch die Profile gebohrten Durchlöchern am optischen Tisch montiert werden. Die Profile sind aneinander (direkt oder mit Hilfe von Winkeln) mit Nutensteinen, welche in den Nuten der Profile verschiebbar sind, befestigt. Die Schrauben, welche in die Nutensteine geschraubt sind, gehen durch einfache Durchlöcher in den Profilen.

Wegen der bei gelockerten Schrauben verschiebbaren Nutensteine ist es einfach, den Detektor richtig zu positionieren. Um die Höhe des Detektors zu justieren, wurden unter die Profile zwei „Laborboys“ gestellt. Mit diesen ist das Einstellen der Höhe einfach und genau möglich. Wenn die richtige Position erreicht ist, können die Schrauben wieder festgezogen werden. Die Konstruktion wird dann sehr stabil.

Der Schlitten, auf dem der Detektor montiert ist (siehe 5.3.6), wurde mittels Al-Klammern an den Profilen befestigt. Der Schlitten bleibt damit funktionstüchtig. Für

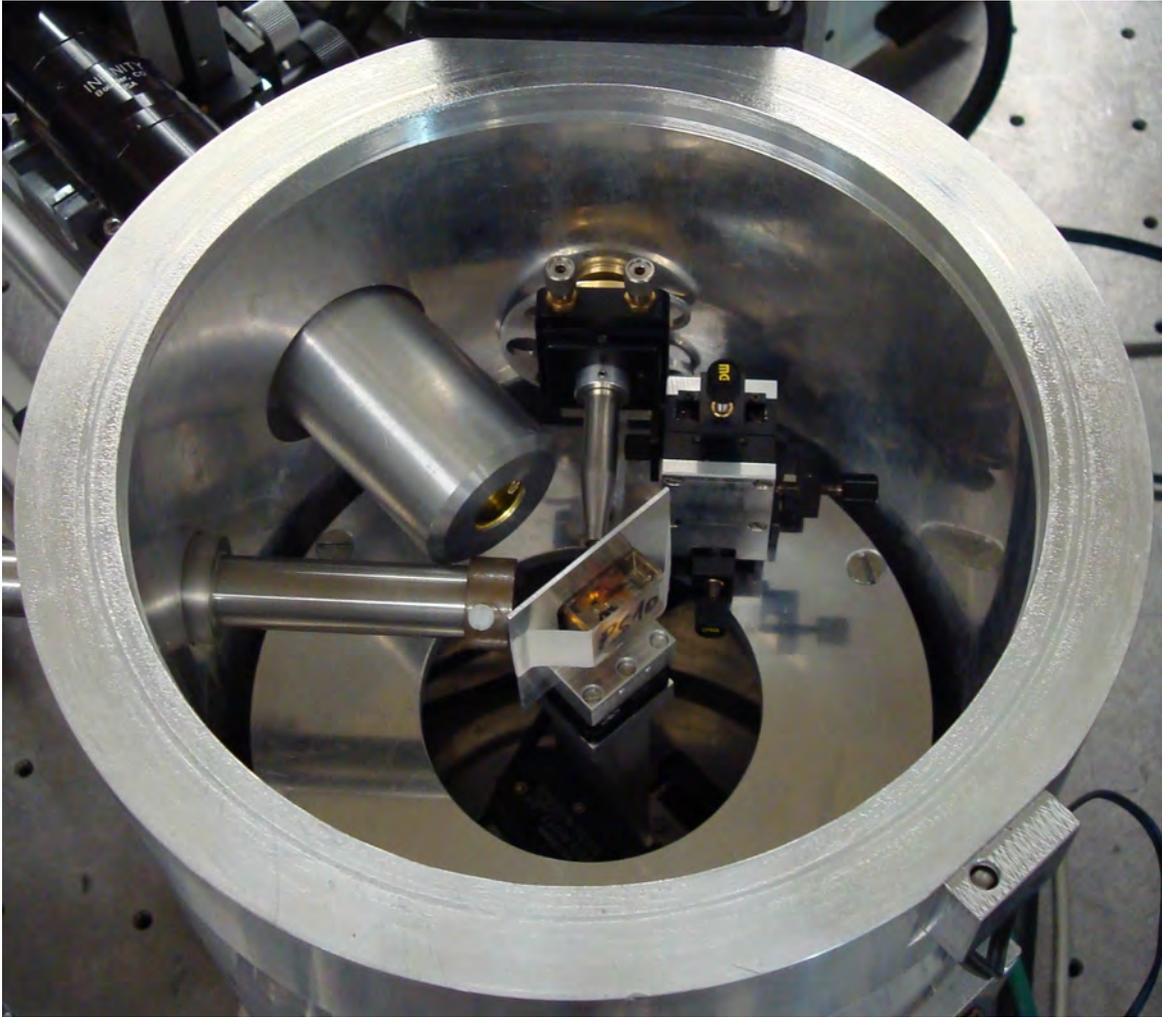


Abbildung 5.23.: Der vollständige Innenaufbau des Spektrometers.

die grobe Positionierung in Längsrichtung kann der Detektor auch in den Nuten der Profile verschoben werden.

5.6.2. Mikroskophalterung

Das Mikroskop muss ebenfalls in die richtige Höhe gebracht werden. Dies ist jedoch nicht so genau notwendig, da das Mikroskop selbst auf manuellen Positionierern montiert ist (siehe 5.3.5). Es wurden für die Konstruktion Profile vom Typ 6 (30 mm × 30 mm) verwendet. Die Konstruktion kann unter 45° auf dem optischen Tisch festgeschraubt werden.

5.6.3. Sonstige Außenaufbauten

Der Gleichspannungswandler zur Drehzahlregelung der Röntgenröhrenkühlung (siehe 5.3.1) ist ebenfalls auf dem optischen Tisch mit einem Winkel festgeschraubt. Zur Kühlung ist an dem Wandler auch ein Kühlkörper befestigt, der sich im Luftstrom der Röhrenkühlung befindet. Abbildung 5.24 zeigt den fertigen Aufbau aller Komponenten auf dem optischen Tisch.



Abbildung 5.24.: Der vollständige Außenaufbau des Spektrometers am optischen Tisch.

Durch die Gewindebohrungen in dem optischen Tisch ist es einfach möglich, Kabel mittels Kabelbindern an Schrauben zu befestigen, die in den Tisch geschraubt sind. Dadurch werden diese Kabel zugentlastet.

Die meisten Geräte zur Versorgung stehen unter dem optischen Tisch auf einer Ablage. Einzige Ausnahme ist die Kaltlichtquelle, da man diese vom Arbeitsplatz aus gut erreichen muss.

5.7. Mögliche Erweiterungen

Obwohl das Spektrometer ein vollständiges und funktionierendes Mikro-RFA-Spektrometer ist, gibt es natürlich viele Möglichkeiten, es zu erweitern oder zu verbessern.

Eine sinnvolle Erweiterung wäre das automatische Justieren der Polykapillaren Röntgenoptik. Dafür wären drei automatisierte Positionierer mit äußerst kompakten Ausmaßen nötig. Der Stellweg dieser Positionierer sollte vergleichbar mit dem der manuellen Positionierer sein (siehe 5.3.3). Der Steckerflansch (siehe 5.4.6) hätte

dafür noch mehrere Durchführungen übrig. Eine automatische Justierung wäre genauer und reproduzierbarer. Außerdem wäre das Justieren im Vakuum (also unter Messbedingungen) möglich.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Erweiterung zu einem konfokalen Spektrometer (siehe 3.3.4). Dafür wäre eine zweite Röntgenoptik, eine polykapillare Halblinse (siehe 4.2.3.3), sowie eine zweite Justiereinheit notwendig. Diese sollte wenn möglich auch automatisiert sein.

Eine andere Idee wäre es, einen kleinen motorisierten Rotator in den Probenstisch zu integrieren. Dadurch wäre die Durchführung von Tomographien (siehe 3.3.5) mit dem Spektrometer möglich. Ein weiterer Detektor in Strahlrichtung könnte dabei die Transmission der Probe messen.

5.8. Steuer- und Messsoftware

Für automatisierte Messungen ist eine spezielle Steuer- und Messsoftware notwendig. Diese hat die Aufgabe, die verschiedenen Hardwarekomponenten anzusprechen und die gemessenen Daten abzuspeichern. Da eine solche Software nicht verfügbar war, wurde eine Software speziell für dieses Spektrometer entwickelt. Die Programmierung erfolgte in C#. Eine kleine DLL-Bibliothek musste in C++ geschrieben werden. Als Programmierumgebung kam *Microsoft Visual Studio 2005* zum Einsatz. Die Software läuft auf einem *Microsoft Windows XP* (32 Bit) System¹.

5.8.1. Überlegungen zum Design

Die Steuer- und Messsoftware sollte einige wichtige Eigenschaften aufweisen. In erster Linie war es das Ziel, eine gut verwendbare Software zu entwerfen, die den Messvorgang unterstützt und dem Anwender die Arbeit erleichtert. Die Software sollte klar und möglichst intuitiv zu bedienen sein. Falsche Benutzereingaben sollten wenn möglich erkannt und dadurch entstehender Schaden verhindert werden. Wo Abläufe automatisiert werden können sollen diese automatisch ablaufen. Trotzdem sollte die Software möglichst flexibel sein und nicht zu viele Einschränkungen bieten.

Vor allem bei lange andauernden Messungen ist es wichtig, bereits während der Messung Informationen darüber zu bekommen, ob diese erfolgreich sein kann. Deshalb war es neben der Möglichkeit die Spektren, während der Messung zu sehen, wichtig, eine Live-Vorschau der gemessenen Elementverteilungen zu bekommen. Dafür war eine einfache Auswertung der gemessenen Spektren notwendig (siehe 6.1.2). Selbstverständlich können Messungen unterbrochen, abgebrochen und auch wieder fortgesetzt werden.

Die Speicherung der Messdaten sollte in einem einfachen Format geschehen. Bis auf die automatisch generierten Bilder der Elementverteilungen werden deshalb ausschließlich Textdateien angelegt. In diesen sind alle möglichen Informationen über die

¹Die Screenshots wurden auf einem *Microsoft Windows 7* (64 Bit) System aufgenommen.

Messung enthalten. Selbstverständlich werden auch alle Spektren abgespeichert. Dies geschieht sogar in zwei Formaten: ein Textformat, bei dem das Spektrum einfach eine Zahlenkolonne ist und das SPE-Format von AXIL (siehe 6.1.3). Aus dem Textformat ist es einfach, ein Spektrum in einem Programm wie *Microsoft Excel* darzustellen.

Neben den SPE-Spektren wird auch eine Batchdatei generiert, welche das automatische Fitten der Spektren in AXIL ermöglicht. Mehr dazu jedoch in Abschnitt 6.1.3.

Da die Software auch den Röntgenerators steuert, ist es bei langen Messungen, welche unter Umständen in der Nacht oder am Wochenende abgeschlossen sind, möglich, die Röntgenröhre automatisch auszuschalten.

Die Probe steht im Spektrometer senkrecht. Da Scans meistens in der Ebene der Probenoberfläche durchgeführt werden, wurde dieser Ebene die Koordinatenachsen x und y zugeordnet. Die Achse des Mikroskops wird als z -Achse bezeichnet.

Die Software ist modular aufgebaut. Das Scanprogramm „MicroScan“ bindet alle anderen Programme wie Bibliotheken ein und öffnet deren Hauptfenster. Dadurch hat das Scanprogramm die Möglichkeit, die Unterprogramme fernzusteuern und Daten anzufordern. Die Unterprogramme sind auch einzeln lauffähig. Damit sollte jedoch vorsichtig umgegangen werden, vor allem beim Programm zur Steuerung der Positionierer. Der Grund dafür ist, dass alle Programme in ihrem Verzeichnis Daten ablegen, die für den Betrieb der Komponenten wichtig sind. Beim Positioniererprogramm sind dies zum Beispiel die letzten Positionen der Positionierer. Durch falsche Daten in dieser Datei kann nicht mehr garantiert werden, dass die gesetzten Grenzen der erlaubten Positionen eingehalten werden! Dies gilt auch für die Programme, welche von den Herstellern mitgeliefert wurden. Im schlimmsten Fall kann dadurch die Hardware Schaden nehmen! Es sollte deshalb immer nur das Hauptprogramm „MicroScan“ gestartet werden! Alle Programme sind so programmiert, dass jeweils nur eine Instanz ausgeführt werden kann. Im Fall des Hauptprogramms „MicroScan“ gilt das auch für die anderen Komponenten.

Die Ansteuerung der Komponenten (mit Ausnahme des Mikroskops) erfolgt über eine generalisierte Schnittstelle (implementiert mit Interfaces) für jeden Typ (Positionierer, MCA, Generator). Dadurch können auch andere Komponenten mit minimalem Programmieraufwand in die Software eingebunden werden.

5.8.2. Messprogramm „X-Spect“

Die Aufgabe des Programms „X-Spect“ ist die Ansteuerung des Detektorsystems sowie die Speicherung und Auswertung der Spektren. Im Hauptfenster (Abbildung 5.25) wird auf der linken Seite das Spektrum dargestellt. Einstellungen zur Darstellung (linear oder logarithmisch, ...) können im Menü `Display` getroffen werden. Neben der Möglichkeit, einen Zoom aus dem Menü zu starten, kann mit einem Doppelklick auf die außenliegenden Achsenbeschriftungen die Minimal- bzw. Maximalwerte direkt eingegeben werden. Im Spektrum gibt es einen Cursor, den man mittels Klicken setzen

kann. Außerdem kann er bei gedrückter Steuerungstaste **Ctrl** mittels den Cursortasten **←** und **→** verschoben werden.

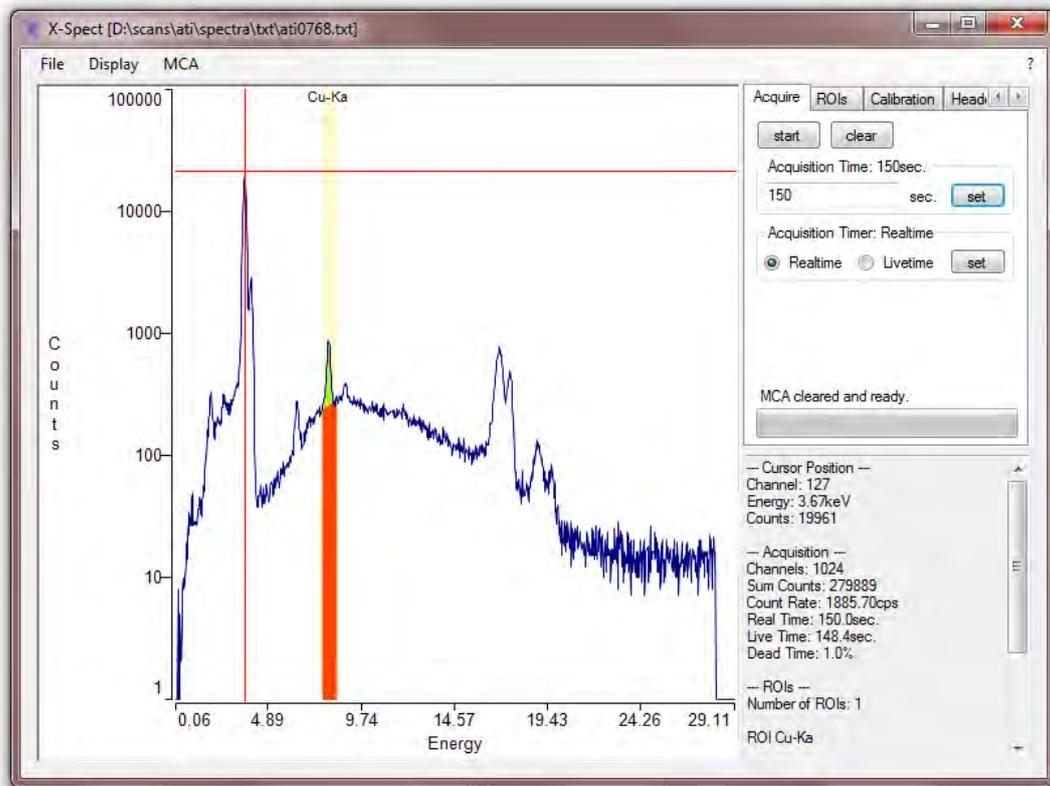


Abbildung 5.25.: Hauptfenster des Messprogramms „X-Spect“.

Auf der rechten oberen Seite des Hauptfensters befinden sich die Steuerungskarten. In der Karte „ROIs“ können ROIs gesetzt (siehe 6.1.2). Mit der Schaltfläche **new** wird eine neue ROI zur Liste hinzugefügt. Für die ROI muss ein Name, ein Anfangskanal und ein Endkanal angegeben werden. Während sich der Eingabefokus in einer der beiden Textfelder für die Kanaleingabe befindet (die Hintergrundfarbe des Textfelds wird blau), kann mit dem Cursor im Spektrum ein Kanal ausgewählt werden. Soll der Kanal, bei dem sich der Cursor gerade befindet, gewählt werden, so kann dies mit der Tastenkombination **Ctrl**+**Enter** erreicht werden. Die Schaltfläche **delete** löscht die derzeit ausgewählte ROI. ROIs können auch gespeichert und geladen werden (Schaltflächen **load** und **save**).

Unter der Karte „Calibration“ kann das Spektrum energiekalibriert werden. Mit der Schaltfläche **add** wird ein neuer Kalibrationspunkt hinzugefügt. Jeder Punkt benötigt als Information einen Kanal (welcher wie bei den ROIs auch über das Spektrum ausgewählt werden kann) und die korrespondierende Energie. Es müssen mindestens zwei Punkte angegeben werden und eine Kalibration durchführen zu können. Bei mehr als zwei Punkten wird eine Regressionsgerade durch die Punkte gelegt. Die

Schaltfläche **remove** löscht den ausgewählten Punkt. Kalibrationen können ebenfalls gespeichert und geladen werden (Schaltflächen **load** und **save**). Der berechnete Gain und Offset werden ebenfalls angezeigt und in den Kalibrationsdateien gespeichert.

Das Programm speichert beim Beenden die aktuelle Kalibration und die definierten ROIs und lädt diese automatisch beim nächsten Programmstart. Außerdem werden für jeden Scan die definierten ROIs sowie die Kalibration gespeichert.

Unter der Karte „Header“ können Zusatzinformationen in den Dateikopf des Spektrums geschrieben werden. Die Karte „Options“ beinhaltet Einstellungen, die festlegen, wie während eines Scans die Daten gespeichert werden. Normalerweise ist die Voreinstellung sinnvoll und muss nicht geändert werden.

Unterhalb der Karten befindet sich ein Textfeld, in welchem Informationen zum Spektrum (Realtime, Livetime, Totzeit, Gesamtzählrate, ...), dem Cursor (Position, Energie und Counts) und den gesetzten ROIs (Name, Gesamtfläche, Nettopeakfläche, ...) angezeigt werden. Diese werden für Scans auch abgespeichert.

Im Menü **File** können Spektren geladen und gespeichert werden. Es stehen zwei Formate zur Verfügung: ein selbstdefiniertes Textformat und das AXIL (siehe 6.1.3) SPE Format. Das Textformat ist einfach zu lesen und in andere Programme einzulesen. Außerdem gibt es die Möglichkeit Spektren zu Konvertieren und Summenspektren zu erstellen. In dem Menü kann auch das aktuelle Spektrum mit **New** gelöscht werden.

Über **MCA** **Connect** kann die Verbindung zum Detektorsystem hergestellt werden. Davor muss der richtige MCA unter **MCA** **Select MCA** ausgewählt werden. Für den verwendeten MCA 8000A (siehe 5.3.6) muss der Port der RS-232-Schnittstelle (COM-Port) angegeben werden. Nachdem die Verbindung hergestellt ist, kann über **MCA** **Settings** das Einstellungsfenster des MCA geöffnet werden. Außerdem erscheint die Karte „Acquire“ als erste Karte im rechten oberen Teil des Fensters. Über diese Karte wird der Messvorgang gesteuert. Es kann die vorgegebene Messzeit eingestellt werden und ob diese Messzeit Livetime oder Realtime sein soll. Die Werte müssen mit der jeweiligen Schaltfläche **set** gesetzt werden. Der Messvorgang kann über die Schaltfläche **start** gestartet werden. Wenn eine Messung läuft, ändert sich die Schaltfläche zu **stop**, womit die Messung abgebrochen werden kann. Die Schaltfläche **clear** löscht das aktuelle Spektrum. Der Status des MCA ist oberhalb des Fortschrittsbalkens der Messung angegeben.

5.8.3. Positionierer-Steuerprogramm „XYZ-Stage“

Das Programm „XYZ-Stage“ ermöglicht die einfache Steuerung der Positionierer. Über das Menü **Motors** **Select Controller** wählt man den richtigen Controller aus. Danach kann man über **Motors** **Connect** die Verbindung zum Controller herstellen. Erst bei erfolgreich hergestellter Verbindung werden die Steuerelemente des Hauptfensters (Abbildung 5.26) freigeschaltet. Der Großteil des Fensters wird von elf Schaltflächen eingenommen mit denen die Positionierer gesteuert werden. Die x- und y-Achse liegen in der Probenebene, also jene Ebene, die man auch am Mikroskopbild sieht. Die Bewegung der Probe in dieser Ebene erfolgt einfach über die acht Schaltflächen ,


 in die angedeutete Richtung. In der Mitte ist die Schaltfläche , welche die Bewegung aller Positionierer stoppt. Die Bewegung kann auch durch erneutes Klicken derselben Richtungsschaltfläche gestoppt werden. Welche Richtungsbewegung gerade ausgeführt wird, ist durch die blaue Hintergrundfarbe der Schaltfläche zu erkennen. Rechts daneben befinden sich die beiden Schaltflächen  und , mit denen die Probe in z-Richtung verfahren werden kann. Die Probe kann gleichzeitig nur entweder in der Probenebene oder der z-Richtung verschoben werden.

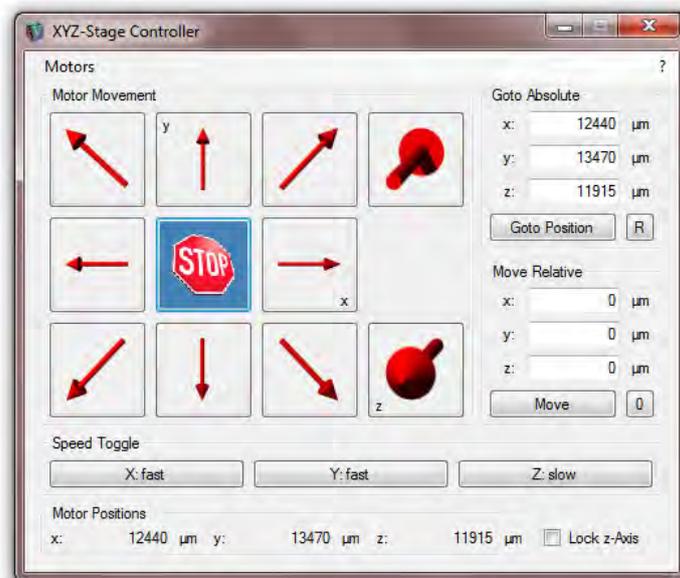


Abbildung 5.26.: Hauptfenster des Positionierer-Steuerprogramms „XYZ-Stage“.

Unterhalb der Richtungskontrolle befinden sich die Schaltflächen für die Einstellung der Geschwindigkeit. Für jede Achse kann hier zwischen einer schnellen und einer langsamen Geschwindigkeit umgeschaltet werden. Unterhalb der Geschwindigkeitskontrolle sind die aktuellen Motorpositionen angegeben.

Auf der rechten Seite befinden sich die Kontrollen über die exakt Koordinaten oder Schrittweiten zur Bewegung eingegeben werden können. Oben können absolute Positionen angefahren werden. Die Bewegung wird nach einem Klick auf **Goto Position** ausgeführt. Die Schaltfläche **R** setzt die eingegebenen Koordinaten auf die aktuelle Position zurück. Unter der absoluten Positionierung können relative Bewegungen durchgeführt werden. Diese werden über **Move** ausgeführt. Ein Klick auf **0** setzt die Felder auf 0 zurück.

Unter dem Menü **Motors >> Options...** können für die Positionierer die Grenzen des anfahrbaren Bereichs definiert werden. Dies soll vor allem verhindern, dass der Benutzer aus Versehen in andere Komponenten (hauptsächlich den Detektor) fährt. Diese Grenzen werden auch bei automatischen Fahrten vor einem Scan überprüft.

Unter **Motors >> Settings...** können die Einstellungen des Controllers verändert wer-

den. Dies sind zum Beispiel die Werte für die langsame und die schnelle Geschwindigkeit. Außerdem können in diesem Menü Referenzfahrten und manuelle Korrekturen der Position vorgenommen werden. Diese Funktionen sollten mit äußerster Vorsicht verwendet werden, um keine Komponenten zu beschädigen!

Wie in Abschnitt 4.5 besprochen weisen Positionierer eine Hysterese auf. Die exakte Position, welche angefahren wird, hängt von der Richtung der Bewegung ab. Um diesen Effekt zu korrigieren, wurde in dem Programm eine Korrektur der Hysterese implementiert. Für Bewegungen in negativer Richtung fährt das Programm zuerst 20 µm über das Ziel hinaus, um die Position dann in positiver Richtung anzufahren.

5.8.4. Generator-Steuerprogramm „TubeTune“

Die Ansteuerung des Röntgenerators erfolgt über die Generatorbox (siehe 5.3.2) mit dem Programm „TubeTune“. Auch dieses Programm kann erst nachdem über **Tube** » **Select Tube** ein Generator ausgewählt und über dieser über **Tube** » **Connect** verbunden ist, verwendet werden, da damit die Steuerelemente freigegeben werden. Wenn die Röntgenröhre an dem Tag noch nicht in Betrieb war, sollte über **Tube** » **Warmup** die Aufwärmprozedur gestartet werden². In dieser werden Spannung und Strom langsam und schrittweise erhöht. Die Prozedur dauert 6 min. Nach Abschluss der Prozedur wird die Röntgenröhre mit maximaler Leistung betrieben.

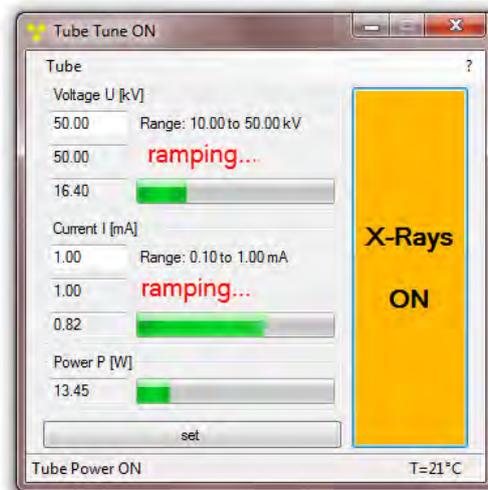


Abbildung 5.27.: Hauptfenster des Generator-Steuerprogramms „TubeTune“.

Die Bedienung des Programms ist sehr einfach. Abbildung 5.27 zeigt das Hauptfenster. Spannung und Strom können auf der linken Seite eingestellt werden. Die Werte werden nach einem Klick auf die Schaltfläche **set** übernommen. Auf der linken Seite

²Bei einer neuen Röntgenröhre sollte eine langsamere Einfahrprozedur manuell durchgeführt werden.

werden außerdem die gesetzten Werte, die tatsächlichen Werte und die derzeitige Leistung angezeigt. Tatsächliche Werte und Leistung werden zusätzlich in Balkenanzeigen gezeigt. Während sich Spannung und Strom ändern wird über den Balken „ramping ...“ angezeigt.

Auf der rechten Seite des Fensters befindet sich die Schaltfläche **X-Rays** zum Ein- und Ausschalten der Röntgenröhre. Farbe und Text der Schaltfläche zeigen außerdem den Betriebszustand der Röntgenröhre an. Falls die Röntgenröhre aktiv ist, schaltet ein Klick auf diesen Button die Röntgenstrahlung auch während eines Scans ab (welcher dann abgebrochen wird).

In der Statuszeile des Programms ist auf der linken Seite das letzte Ereignis zu lesen. Auf der rechten Seite befindet sich die Anzeige der Röntgenröhrentemperatur.

Werden nach dem Einschalten die gesetzten Parameter der Röntgenröhre nicht erreicht oder fallen während des Betriebs ab, wird der Generator nach kurzer Zeit automatisch ausgeschaltet (und laufende Scans gestoppt). Dabei wird eine Fehlermeldung angezeigt. Dieser Fehler tritt auch bei nicht geschlossenem Sicherheitskreis auf, da der Generator dann nicht eingeschaltet werden kann.

Der Lüfter, welcher die Röntgenröhre kühlt, wird ab einer Außentemperatur der Röntgenröhre von 36 °C automatisch eingeschaltet. Wenn der Lüfter läuft, muss die Temperatur unter 29 °C fallen, damit er wieder ausgeschaltet wird. Sollte die Außentemperatur der Röntgenröhre den vorgegebenen Maximalwert von 55 °C überschreiten, wird der Generator ausgeschaltet, um die Beschädigung der Röntgenröhre zu verhindern.

Das Programm erstellt automatisch die Datei tubelog.txt in welcher jedes Kommando, welches an den Generator gesendet wird, mitgeloggt wird.

5.8.5. Mikroskopprogramm „MicroscopusAVT“

Das Programm „MicroscopusAVT“ ist auf die Verwendung mit der Marlin-Kamera zugeschnitten. Das Hauptfenster (Abbildung 5.28) ist sehr einfach gehalten und beinhaltet nur das Mikroskopbild. Die Steuerung erfolgt mittels der Funktionstasten. **F1** ruft ein kleines Hilfe-Fenster auf, in dem die Belegung der Funktionstasten gezeigt wird. Das Livebild kann mit **F2** ein- und ausgeschaltet werden. **F3** öffnet die Kameraoptionen. Die Auflösung des Bildes sollte jedoch nicht verändert werden. Mit **F4** startet und beendet man den Modus, in dem das Fadenkreuz, das den Auftreffpunkt des Röntgenstrahls markiert, geändert werden kann. Dies wird durch einen roten Rahmen um das Bild angezeigt. Der Mittelpunkt des Fadenkreuzes kann einfach mit der Maus verschoben werden. Die Größe der Markierungsellipse kann durch Ziehen an der Ellipse verändert werden. Mit **F5** kann ein Screenshot aufgenommen werden.

Wenn das Fenster vom Scanprogramm geöffnet wurde und die Positionierer der Probenbühne verbunden sind, kann man mit einem Klick auf eine Stelle des Mikroskopbilds während **Ctrl** gedrückt ist, automatisch an diese Stelle fahren. Dieses Feature ist jedoch eher als experimentell zu betrachten.



Abbildung 5.28.: Hauptfenster des Mikroskopprogramms „MicroscopusAVT“.

5.8.6. Scanprogramm „MicroScan“ und „ROIImage“

„MicroScan“ ist das Hauptprogramm, das alle anderen Programme einbindet und den Scanablauf steuert. Es ist das Programm, welches gestartet wird. Im Hauptfenster (Abbildung 5.29) ist auf der linken Seite die Liste der Scans. Diese ist in fertige und unfertige Scans unterteilt. Zusätzlich beinhaltet sie einen Eintrag für die Scanübersicht. Durch einen Doppelklick wird ein Element ausgewählt. Der Name des derzeit gewählten Elements ist unterstrichen. In der Scanübersicht sieht man, wie viele Scans noch zu messen sind, die geschätzte Zeit, die noch bis zum Ende der Scans gebraucht wird sowie einige weitere Informationen über die Scans. Außerdem befindet sich in dieser Ansicht die Kontrollbox, welche entscheidet, ob die Röntgenröhre abgeschaltet wird, wenn alle Scans abgeschlossen sind. Das ist auch die Ansicht, die während des Messvorgangs zu sehen ist.

Unter **Scan** » **Options...** findet sich das Optionsfenster. Dort kann das Verzeichnis, in welchem die Scans gespeichert werden, eingestellt werden. Außerdem gibt es die Möglichkeit, für die Berechnung der Scandauer eine zusätzliche Zeit anzugeben, die bei jedem Punkt addiert wird. Diese Zeit sollte so gewählt sein, dass sie etwa die Zeit die die Positionierer zum Verfahren benötigen als auch die Zeit, die der MCA zum Auslesen braucht, abschätzt. Außerdem gibt es die Möglichkeit, die Achsen für die Scans zu invertieren.

Unter dem Menüpunkt **Scan** » **New Scan...** kann ein neuer Scan hinzugefügt werden. Das Programmieren von Scans wird in Abschnitt 5.10.2 genauer behandelt. Unter

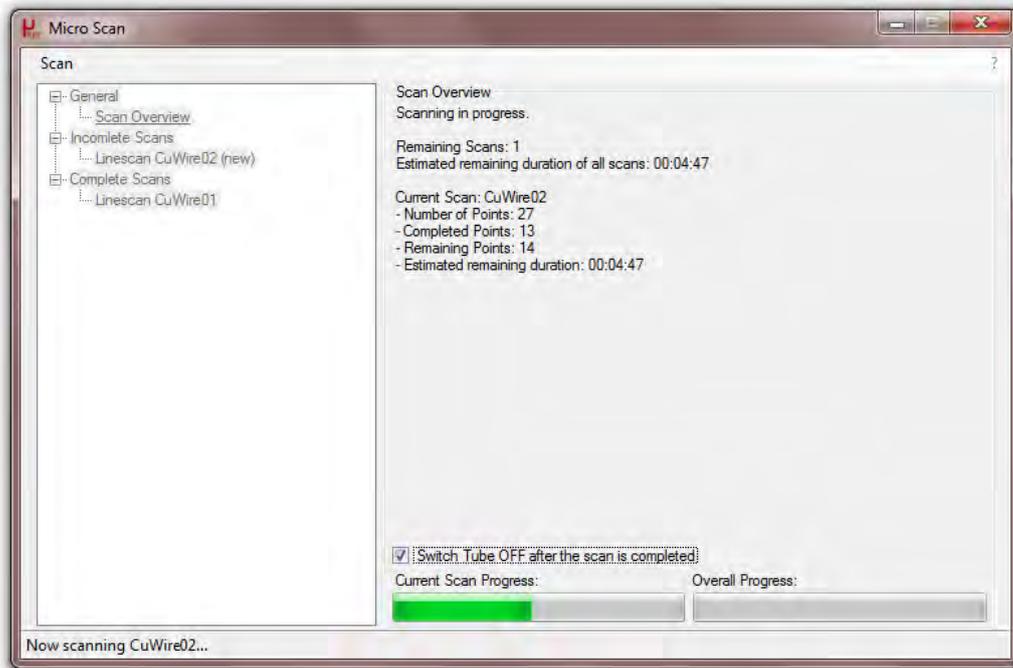


Abbildung 5.29.: Hauptfenster des Scanprogramms „MicroScan“.

Scan » **Open Scan...** können Scans wieder geladen werden. Dafür müssen sie sich im Scanverzeichnis befinden. Es können fertige sowie unfertige Scans geladen werden. Unfertige Scans können danach auch fortgesetzt werden.

Wenn ein fertiger Scan ausgewählt ist, gibt es unter **Scan** » **Replay Complete Scan** die Möglichkeit, einen fertigen Scan neu auszuwerten. Dafür sollten im Programm X-Spect (siehe 5.8.2) die ROIs wie gewünscht geändert werden, nachdem der Scan ausgewählt ist.

Ausgewählte Scans können mit **Scan** » **Remove Scan from List** aus der Liste entfernt werden oder mit **Scan** » **Delete Scan from Disk** auch gleich komplett gelöscht werden. Diese Aktion löscht alle Dateien des Scans! In diesem Menü kann außerdem mit **Scan** » **Start scanning** der Scanvorgang gestartet werden.

Das Programm legt für jeden Scan im Scanverzeichnis ein Struktur aus Unterverzeichnissen und Dateien an. Wenn im Programm X-Spect (siehe 5.8.2) die Einstellungen für die Speicherung der Spektren nicht verändert wurden, hat die Struktur die Form wie sie in Abbildung 5.30 zu sehen ist. Alle Dateien sind einfache Textdateien, die mit jedem Editor gelesen werden können. Die Verzeichnis- und Dateinamen dürfen nicht geändert werden, da das Scanprogramm diese sonst nicht mehr laden kann. Für die Auswertung mit AXIL (siehe 6.1.3) empfiehlt es sich, eine Kopie des gesamten Scans in einem eigenen Auswertverzeichnis zu erstellen.

Das Fenster „ROIImage“ (Abbildung 5.31) zeigt die ROIs des ausgewählten Scans, welche im Programm X-Spect (siehe 5.8.2) definiert sind, als Bild (für Flächenscans)

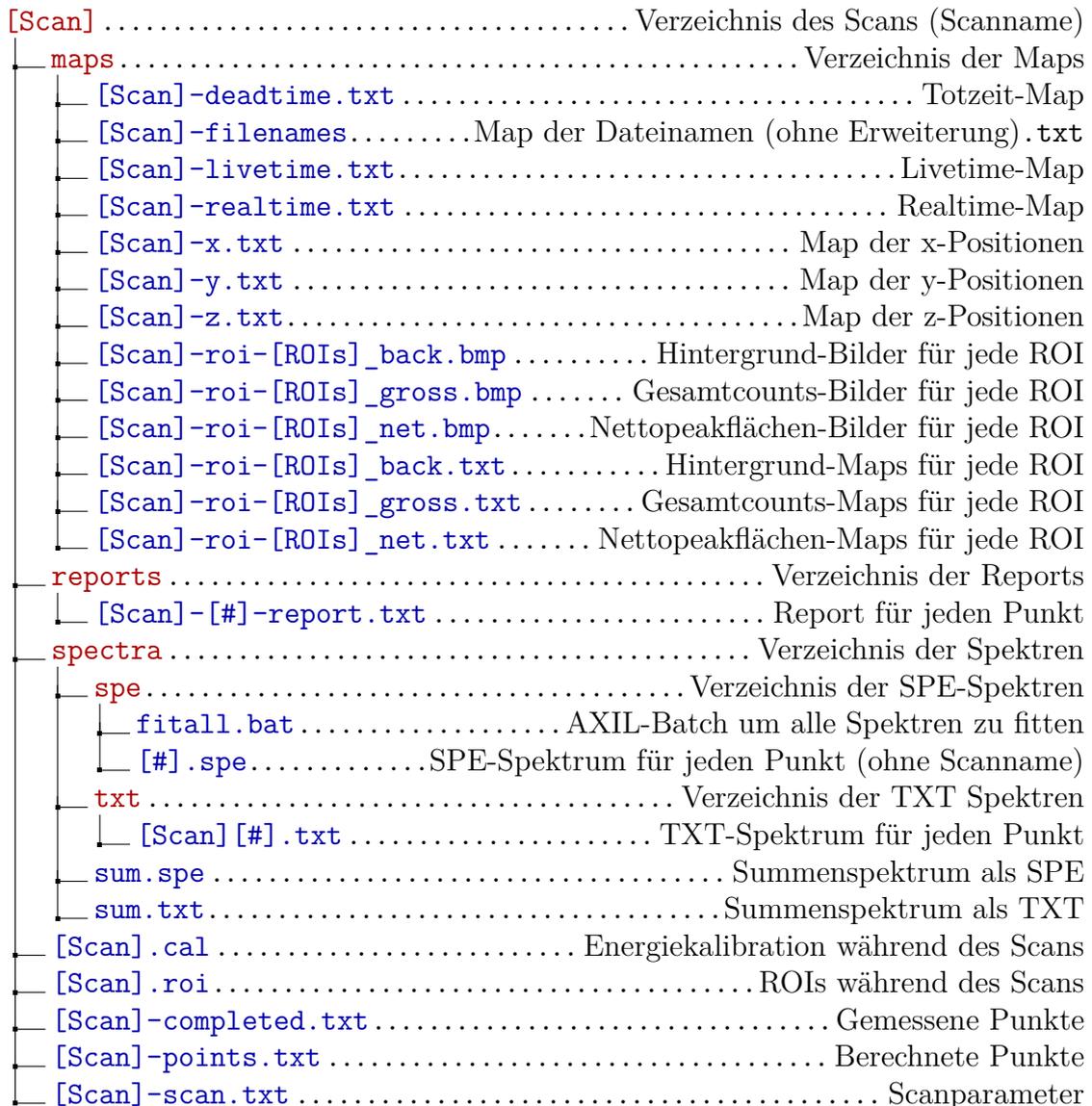


Abbildung 5.30.: Verzeichnis- und Dateistruktur eines Scans.

bzw. als Messkurve (für Linienscans) an. Dabei kann man zwischen Gesamtcounts, Hintergrund oder Nettopeakfläche wählen. Es kann jeweils nur eine ROI angezeigt werden, welche im Menü **ROIs** ausgewählt wird. Neben den ROIs kann man sich auch die Realtime, Livetime oder Totzeit anzeigen lassen. Bei Flächenscans kann man im Menü **Display** zwischen Graustufen- oder Wärmeskalierung umschalten. Wenn man mit dem Mauszeiger über das Bild (oder die Messpunkte bei Linienscans) fährt, sieht man die Position des Punkts sowie den Messwert der derzeit gewählten Daten.

Während eines Scans zeigt „ROIImage“ immer den gerade laufenden Scan. Die Anzeige wird während des Scans nach jedem Punkt aktualisiert. Damit sieht man in



Abbildung 5.31.: Fenster „ROImage“ mit dem fertigen Flächenscan der „ATI“ Probe (siehe 7.2.1).

dem Fenster eine Live-Vorschau der Messung! Aufgrund dieser Vorschau kann der Anwender abschätzen, ob der Scan erfolgreich sein kann, oder besser abgebrochen wird.

5.9. Justieren der Polykapillare

Das Justieren der Röntgenoptik erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird der Eintrittsfokus auf den Anodenbrennfleck justiert. Dabei wird ein Röntgenschirm verwendet, mit dem der Strahl sichtbar wird. Wenn dieser Vorgang abgeschlossen ist, kann die Probe auf den Austrittsfokus justiert werden. Dabei wird auf den minimalen Strahldurchmesser justiert. Dies kann zum Beispiel mit Hilfe eines dünnen Drahts geschehen. Wenn die Probe in der optimalen Position ist, wird das Mikroskop auf die Probe justiert.

5.9.1. Justieren des Eintrittsfokus auf den Anodenbrennfleck

Da die polykapillare Röntgenoptik manuell justiert wird, muss man für diesen Vorgang den Röntgenerators bei geöffnetem Deckel betreiben. Dafür gibt es einen Kurzschlussstecker, der in die Buchse des Sicherheitsschalters an der Seite der Generatorbox (siehe 5.3.2) gesteckt wird. Der nächste Schritt ist es, das Filtrerrad (siehe 5.5.3) in die Stellung zu drehen, wo der Strahlenschutzinsatz (siehe 5.4.8) bis zum an der Optik befestigten Schild gezogen werden kann. Den Strahlenschutzinsatz zieht man am besten mit einer Pinzette bis zum Schild. Es ist äußerst wichtig, dass der Einsatz mit dem Schild direkt abschließt! Danach kann der Röntgenerators eingeschaltet werden. Die Spannung der Röntgenröhre darf beim Justieren nicht auf 50 kV gesetzt werden, da der Strahlenschutzinsatz nicht dick genug ist, um die hochenergetischen Photonen zu absorbieren. Zum Justieren sind 20 kV ausreichend. Der Strom kann ebenfalls auf einen Wert unter 1 mA gesetzt werden. Im Sinne des Strahlen-

schutzes empfiehlt es sich, mit einem Strahlenmonitor zu überprüfen, dass keine zu hohe Strahlenbelastung vorliegt.

Während des Justiervorgangs muss das Labor abgedunkelt werden, damit man den Röntgenstrahl am Schirm auch gut sehen kann. Der Röntgenschild ist ein grün leuchtender *OG 8* von *CAWO*, welcher Gd verwendet, um den Strahl sichtbar zu machen. Die genaue Position des Schirms ist bei diesem Vorgang noch nicht wichtig, solange er vom Röntgenstrahl getroffen wird. Bei abgedunkeltem Labor ist der Röntgenstrahl auf dem Schirm gut zu erkennen, wie in Abbildung 5.32 zu sehen ist.



Abbildung 5.32.: Der Röntgenstrahl wird durch den Röntgenschild sichtbar.

Vor dem Justieren sollte man sicher stellen, dass die Röntgenoptik etwa im richtigen Abstand montiert ist. Am Einfachsten stellt man das sicher, indem die Probenbühne in Mittelstellung gebracht wird. Der Abstand des Endes des Hüllrohres zum Mittelpunkt der Probe sollte dann 13,5 mm betragen (siehe 5.3.3). Außerdem sollte die Optik möglichst gerade auf den Mittelpunkt des Schirms zeigen. Am schwierigsten ist der Justiervorgang, solange kein Strahl am Schirm zu erkennen ist. In diesem Fall versucht man durch Bewegungen in der Normalebene des Röntgenstrahls eine Position zu finden, in der der Strahl durch die Röntgenoptik auf den Schirm fällt. Für diesen Teil gibt es nicht wirklich einen guten Algorithmus, außer komplettes Abfahren der Fläche. Dies ist manuell jedoch nicht wirklich sinnvoll durchzuführen. Bei einer guten Voreinstellung der Positionierer (Mittelstellung) ist der Röntgenstrahl jedoch meist in der Nähe dieser Position zu finden.

Sobald man den Röntgenstrahl auf dem Schirm sieht, ist der schwierigste Teil des Justiervorgangs bereits geschafft. Ab diesem Zeitpunkt geht es darum, den maximalen Fluss durch die Optik zu bekommen. Die Grobeinstellung kann einfach nach der Helligkeit des Röntgenstrahls am Schirm erfolgen. Im Maximum sind feine Unterschiede jedoch schwer zu erkennen. Zur Feineinstellung nimmt man am besten die Zählrate

des Si(Li)-Detektors. Über dem Finger muss in diesem Fall ein Kollimator mit dünner Al-Folie sein, um den Detektor vor Licht zu schützen. Der Vorgang ist wie folgt: Ein Positionierer wird um ein kleines Stück verfahren (zum Beispiel eine Vierteldrehung der Rändelschraube). Danach wird eine kurze (10 s) Messung durchgeführt. Die Gesamtzählrate wird notiert. Der Vorgang wird wiederholt, solange die Zählrate ansteigt. Nach Überschreiten des Maximums wird der Positionierer wieder auf die Position mit maximaler Zählrate zurückgestellt. Danach wird der Vorgang mit einer anderen der drei Achsen wiederholt, bis keine Erhöhung der Zählrate mehr erreicht werden kann. In dieser Position ist die Röntgenoptik optimal justiert.

5.9.2. Justieren der Probe und des Mikroskops auf den Austrittsfokus

Nachdem der Eintrittsfokus der Röntgenoptik optimal auf den Anodenbrennfleck justiert wurde, muss die Probenoberfläche exakt in den Austrittsfokus gelegt werden. Dieser Schritt ist weniger aufwendig, da die Probe automatisch durch den Fokus gescannt werden kann. Damit kann der Vorgang auch unter Vakuum erfolgen.

Zum Justieren eignet sich entweder eine scharfe Kante (eine Schneide) oder ein dünner Draht. Hier wird der Justiervorgang mittels eines Cu-Drahtes mit 10 μm Durchmesser beschrieben. Um den Draht einfach und exakt in den Röntgenstrahl zu bringen, kann dieser auch auf einem Röntgenschirm montiert werden.

Die Grobeinstellung kann mit Hilfe des Mikroskops und des Röntgenschirms erfolgen. Wenn der Schirm weit außerhalb des Fokuspunkts ist, ist der Größenunterschied mit dem Mikroskop leicht erkennbar. Durch Verschieben der Probe entlang der z-Achse kann die Probe schon in die Nähe des Fokuspunkts gebracht werden. Wichtig dabei ist es, das Mikroskop immer wieder auf die Oberfläche scharf zu stellen, da ein unscharfer Spot größer erscheint und so das Ergebnis verfälscht.

Für die Feineinstellung scannt man mit dem Scanprogramm „MicroScan“ (siehe 5.8.6) in mehreren Entfernungen über den Draht. Wenn der Draht horizontal liegt, programmiert man (siehe 5.10.2) einen Flächenscan in y- und z-Richtung. Die Bewegung in y-Richtung rastert den Draht ab. Die Bewegung in z-Richtung (die Richtung entlang der Mikroskopachse, siehe 5.8.3) schiebt die Probe durch den Fokuspunkt. Die Schrittweite in z-Richtung kann, vor allem beim ersten Scan, mit Beispielsweise 100 μm deutlich größer sein als die Schrittweite in y-Richtung (zum Beispiel 5 μm). In z-Richtung kann der Scan damit leicht einen Bereich von 1 mm überspannen, während in y-Richtung typischerweise nur 200 μm abgefahren werden. Die Messzeit pro Punkt kann sehr kurz (zum Beispiel 10 s) sein. Vor der Messung sollte eine Cu-ROI gesetzt werden.

Wenn der Scan den Draht gut getroffen hat, sieht man schon an den ROI Bildern der Cu-Verteilung in etwa wo der Fokuspunkt liegt. Dieser zeichnet sich durch ein schmales Scanprofil (kleine Halbwertsbreite) und eine hohe Amplitude aus. Abbildung 5.33 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. Um den Fokus genauer zu bestimmen,

kann man den Scan in einzelne Gauß-Kurven zerlegen und mit einem Programm wie *Origin* fitten. Dadurch erhält man ein genaues Ergebnis für die Halbwertsbreite. Sollte das Ergebnis noch nicht eindeutig oder genau genug sein kann man den Scan mit anderen Parametern wiederholen.

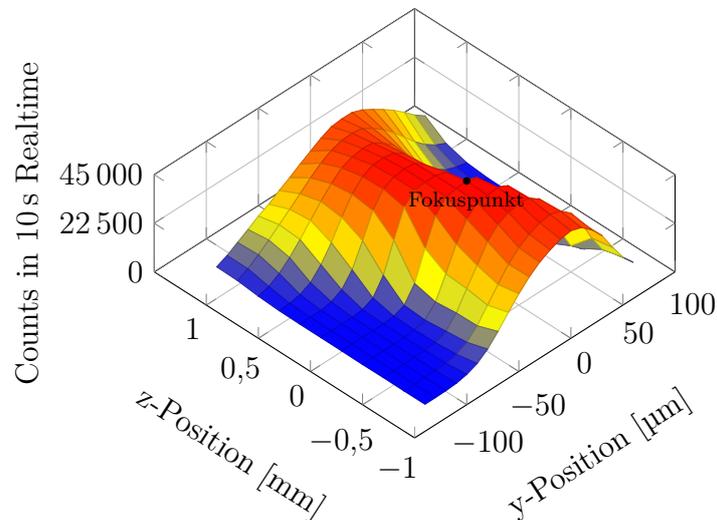


Abbildung 5.33.: Scan zur Justierung der Probe auf den Austrittsfokus.

Der letzte Schritt ist es, das Mikroskop auf den Fokuspunkt zu justieren. Dazu verschiebt man die Probe in die z-Position des optimalen Fokus. Nun kann das Mikroskop scharf gestellt werden. Falls eine laterale Verschiebung des Mikroskops nötig ist, so belüftet man die Vakuumkammer und löst die Schrauben vom Mikroskopflansch etwas. Danach kann der Topf, in dem sich das Mikroskop befindet, verschoben und das Mikroskop grob justiert werden. Die Feineinstellung sollte wieder im Vakuum erfolgen. Das Fadenkreuz über dem Mikroskopbild lässt sich über die Software feinjustieren (siehe 5.8.5).

5.10. Ablauf einer Messung

Hier soll nun der typische Ablauf einer Messung beschrieben werden. Der erste Schritt ist die Montage der Probe an einem Probenträger. Dafür eignen sich meistens Klebeband oder doppelseitiges Klebeband. Die Probe muss fest am Probenträger montiert sein und darf sich auch nicht nach längerer Zeit lösen.

5.10.1. Messgebiet suchen

Nachdem die Probe in das Spektrometer eingebaut wurde, stellt man das Bild des Mikroskops durch Verfahren der Probe in z-Richtung scharf. Für die Feineinstellung empfiehlt es sich, die Geschwindigkeit der z-Achse auf „slow“ zu stellen. Bei Proben

mit deutlich sichtbarer Struktur kann das Messgebiet einfach nach dem Mikroskopbild ausgesucht werden. Falls die Probe keine eindeutig erkennbare Struktur hat, kann man sich mit Markierungen am Rand der Probe behelfen.

5.10.2. Scan programmieren

Ist ein Messgebiet gewählt, so ist der nächste Schritt die Programmierung eines Scans. Dazu wählt man im Menü **Scan** » **New Scan...**. Im erscheinenden Dialogfeld wählt man einen Scannamen und Scantyp. Beides kann im Nachhinein nicht mehr geändert werden. Der Scannamen muss einzigartig sein und darf keine Zeichen enthalten, die nicht in Verzeichnis- oder Dateinamen sein dürfen. Für die Zusammenarbeit mit AXIL (siehe 6.1.3) empfiehlt es sich, einen DOS-kompatiblen Dateinamen zu wählen. Die Eingabemaske sieht je nach gewähltem Scantyp unterschiedlich aus.

5.10.2.1. Linienscans

Linienscans werden einfach zwischen zwei beliebigen Punkten gefahren. Abbildung 5.34 zeigt die Eingabemaske. Dabei müssen neben dem Anfangs- und Endpunkt noch die Anzahl der Schritte oder die Schrittweite angegeben werden. Je nach Eingabe wird der andere Parameter automatisch angepasst. Falls die Angaben nicht zu ganzzahligen Ergebnissen führen, werden die Schrittweiten gerundet. Dies wird durch einen Hinweis „rounded!“ neben den Scanparametern angezeigt. Weitere nötige Angaben sind die Parameter der Röntgenröhre, die Messzeit und ob Realtime oder Livetime vorgegeben werden sollen. Während sich die Eingaben ändern werden die Zahl der Punkte und die geschätzte Dauer des Scans laufend angepasst. Nachdem alle Eingaben getroffen sind kann der Scan mit der Schaltfläche **Calculate Points & Save** gespeichert und die Messpunkte berechnet werden.

5.10.2.2. Flächenscans

Flächenscans werden immer entlang zweier Achsen gelegt, sie können also nicht frei gedreht werden. Für den Scan werden die Eckpunkte eines Rechtecks angegeben (siehe Abbildung 5.35). Durch die Einschränkung sind nicht alle Angaben unabhängig voneinander. Bei Eingabe einer Größe werden die abhängigen Größen automatisch angepasst. Die Koordinate, über die nicht gescannt wird, kann jedoch für jede Ecke frei gewählt werden. Der Scan muss damit nicht mehr unbedingt in einer Ebene liegen, das Rechteck kann in die freie Richtung verzerrt sein. Dadurch kann der Scan an Probenoberflächen, die nicht exakt in der Probenebene liegen, angepasst werden. Für die beiden Scanrichtungen müssen wiederum die Zahl der Schritte oder die Schrittweite gewählt werden. Weiters sind auch die Röhrenparameter und Messparameter erforderlich. Nach einem Klick auf die Schaltfläche **Calculate Points & Save** werden die Messpunkte berechnet und der Scan gespeichert.

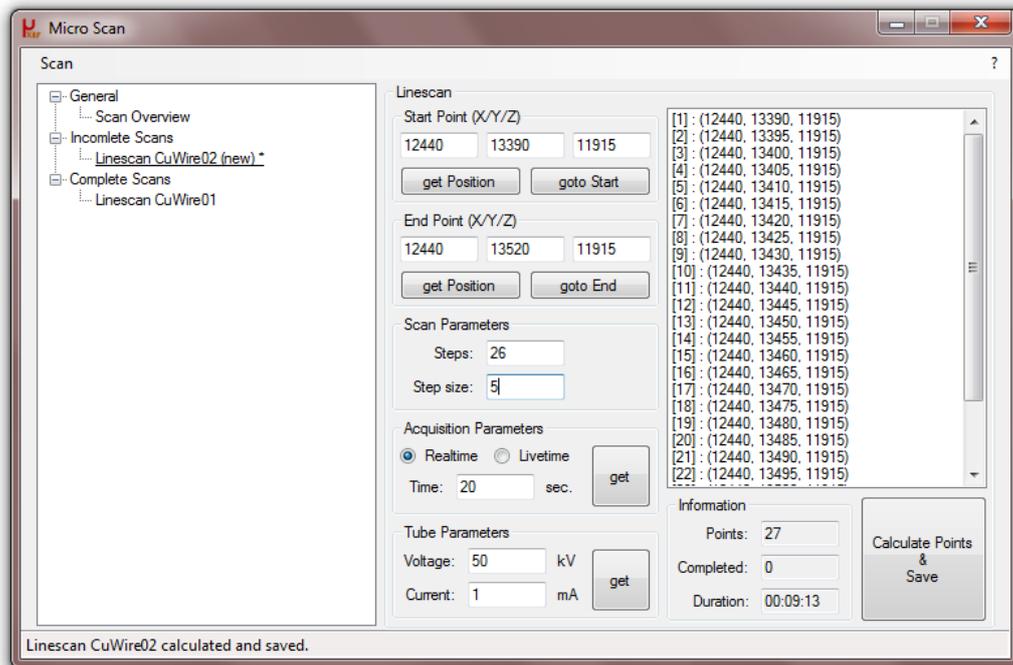


Abbildung 5.34.: Hauptfenster des Scanprogramms „MicroScan“ bei der Programmierung von Linienscans.

5.10.3. Messung durchführen

Nachdem alle programmierten Scans berechnet und gespeichert sind, kann der Scanprozess über das Menü **Scan** » **Start scanning** begonnen werden. Falls manche Einstellungen nicht korrekt sind oder eines der Programme nicht für die Messung bereit ist, wird dies über eine Fehlermeldung angezeigt. Ansonsten beginnt der Scanvorgang. Über das Menü **Scan** » **Stop scanning** kann der Scanvorgang unterbrochen werden. Ob die Röntgenröhre nach dem Ende der Scans abgeschaltet wird, legt die Kontrollbox in der Scanübersicht fest.

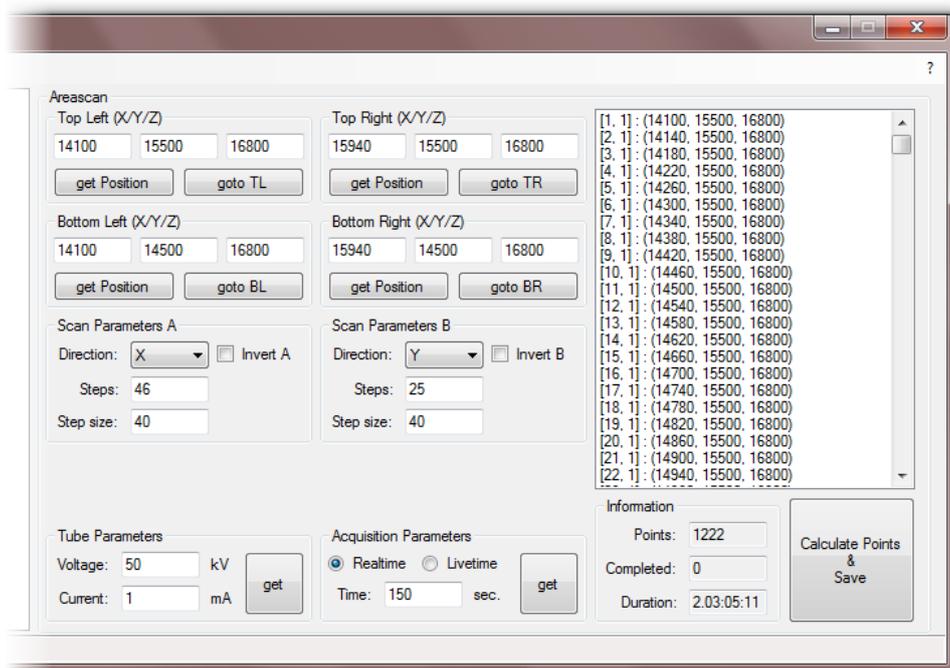


Abbildung 5.35.: Hauptfenster des Scanprogramms „MicroScan“ bei der Programmierung von Flächenscans. Die Liste der Scans (links) ist aus Platzgründen abgeschnitten.

6. Auswerten und Verarbeiten der Messdaten

In diesem Kapitel wird nun darauf eingegangen, wie man die vom Spektrometer gesammelten Daten weiter analysiert. Die Peakflächen der einzelnen Elemente im Spektrum können entweder mittels Region-of-Interest (ROI) Auswertung oder bei Überlagerung zwischen Elementen durch Dekonvolution bestimmt werden. Aus diesen Daten lassen sich dann Falschfarbenbilder (Maps) der Elementverteilung erstellen. Für die Grundlagen wurde [6] verwendet.

6.1. Auswerten der Spektren

6.1.1. Grundlagen

Das Ziel der Auswertung ist die analytisch relevante Information aus den Spektren zu extrahieren. Diese Information ist einerseits qualitativ (Identifikation der Peaks im Spektrum), andererseits auch quantitativ (Peakfläche der identifizierten Peaks). Diese Informationen zu erhalten ist nicht trivial, da die Spektren Störanteile enthalten. Einerseits stört der statistische Zählprozess die Amplitude des Spektrums. Dieser ist poissonverteilt mit einer Standardabweichung von $\sigma_N = \sqrt{N}$, wobei N die Anzahl der Zählereignisse (counts) ist. Längere Zählzeiten können damit die Statistik verbessern. Andererseits ist die Energieauflösung (siehe 4.3.10) des Detektors im Vergleich zu der natürlichen Linienbreite (ca. 5 eV bis 10 eV) groß, wodurch die Linien viel breiter erscheinen und die Information in mehr als nur einem Kanal des MCA vorhanden ist (siehe 4.3.7). Im Spektrum befinden sich außerdem verschiedene Artefakte (siehe 4.3.13), welche die Auswertung noch weiter erschweren.

Bei der Auswertung eines Spektrums kann keine neue Information erzeugt werden, die Qualität des Ergebnisses hängt rein von den Eingabewerten ab. Die Verarbeitung kann als mathematische Prozedur angesehen werden, welche die Information des Spektrums in eine nützlichere (besser zugängliche) Form bringt. Dafür ist im Allgemeinen Zusatzinformation notwendig. Je nach der verwendeten Prozedur und dem verwendeten Modell kann diese Zusatzinformation relativ einfach oder hochkomplex sein. Wichtig ist, dass das Modell das Spektrum akkurat beschreibt.

6.1.2. Region of Interest Auswertung

Bei der Region of Interest (ROI) Auswertung summiert man den Inhalt der Kanäle des MCAs $C(K)$ (die Counts im Kanal) unter dem Peak auf, um die Peakfläche N_G zu erhalten. Als Zusatzinformation in diesem sehr einfachen Modell werden der Anfangskanal K_i und Endkanal K_f der Summe benötigt. Die Gesamt-Peakfläche ergibt sich damit zu:

$$N_G = \sum_{K=K_i}^{K_f} C(K)$$

Um den Hintergrund des Spektrums vom Peak abzuziehen, kann man die sogenannte Trapezregel verwenden. Abbildung 6.1 zeigt die grundlegende Idee. Der Hintergrund wird durch ein Trapez angenähert, wobei die Counts des Anfangs- und Endkanals die Ecken des Trapezes definieren. Damit berechnet sich der Hintergrund N_B zu:

$$N_B = [C(K_i) + C(K_f)] \times (K_f - K_i)$$

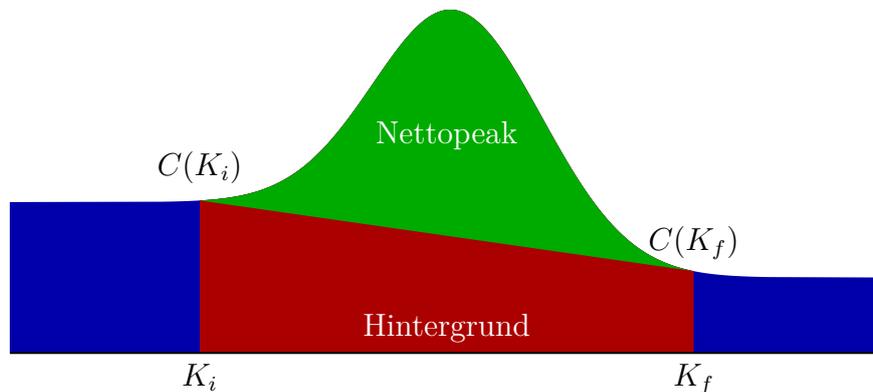


Abbildung 6.1.: Bestimmung der Nettopeakfläche mit Trapezregel bei der ROI-Auswertung.

Die Nettopeakfläche erhält man durch Subtraktion des Hintergrunds von der Gesamtfläche:

$$N_N = N_G - N_B$$

Um Schwankungen des Hintergrunds auszugleichen, kann man auch über einige Kanäle mitteln, um die Ecken des Trapezes zu definieren.

Eine ROI-Auswertung ist nur möglich, solange es keine Überlagerungen von Peaks gibt. Damit ist sie nur für sehr wenige Proben anwendbar. Generell werden komplexere Modelle benötigt, bei denen Überlagerungen berücksichtigt werden können.

6.1.3. Dekonvolution mit AXIL

Falls in einer Probe viele Elemente enthalten sind, ist die Wahrscheinlichkeit von Überlagerungen verschiedener Peaks groß. Bei starken Überlagerungen erscheinen diese im Spektrum als ein Peak (Abbildung 6.2). In diesem Fall ist es nötig, die überlagerten Peaks wieder zu trennen. Dieser Prozess wird Entfaltung oder Dekonvolution genannt. Ein Programm, das speziell für die Behandlung von energiedispersiven RFA-Spektren entwickelt wurde, ist *AXIL* (*Analysis of X-Ray spectra by iterative least squares*), das im Paket *QXAS* (*Quantitative X-Ray analysis system*) der *International Atomic Energy Agency* (IAEA) frei verfügbar ist.

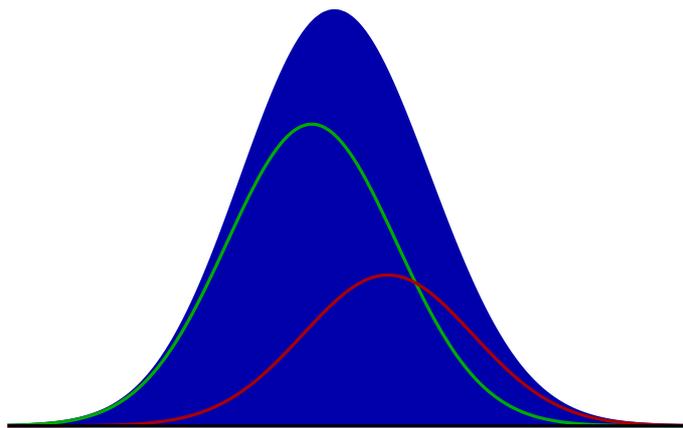


Abbildung 6.2.: Überlagerung zweier Peaks.

AXIL verwendet fundamentale physikalische Parameter der Elemente, um ein mathematisches Modell der Probe zu erstellen. Die Aufgabe des Anwenders ist es, die im Spektrum enthaltenen Peaks zu identifizieren, diese dem Modell hinzuzufügen, Parameter für die Approximierung des Hintergrunds einzustellen und unter Umständen andere Parameter wie Detektorauflösung und Anregung anzupassen. Das Programm nimmt nun die eingestellten Parameter und gewisse Anfangswerte für die Peaks und errechnet aus ihnen ein Spektrum. Danach wird das Ergebnis mit dem gemessenen Spektrum verglichen und der Unterschied berechnet. Dadurch werden die Werte, welche anfangs für die Peaks angenommen wurden, modifiziert. Mit den neuen Werten wird wieder ein Spektrum berechnet. Dieser Prozess wird so lange fortgesetzt bis keine signifikante Änderung der berechneten Peakflächen mehr auftritt (oder die maximale Anzahl an Iterationen erreicht ist). Abbildung 6.3 zeigt das Programm während eines Fits.

Ob der Fit das gemessene Spektrum gut beschreibt kann, man einerseits durch einen visuellen Vergleich beider im Programm sehen, andererseits beschreibt das X^2 die Güte des Fits. Ziel ist es, ein möglichst kleines X^2 zu erreichen.

Da man es in der Mikroanalyse mit vielen Spektren zu tun hat, ist die manuelle Auswertung jedes einzelnen Spektrums nicht mehr sinnvoll durchführbar. AXIL bietet

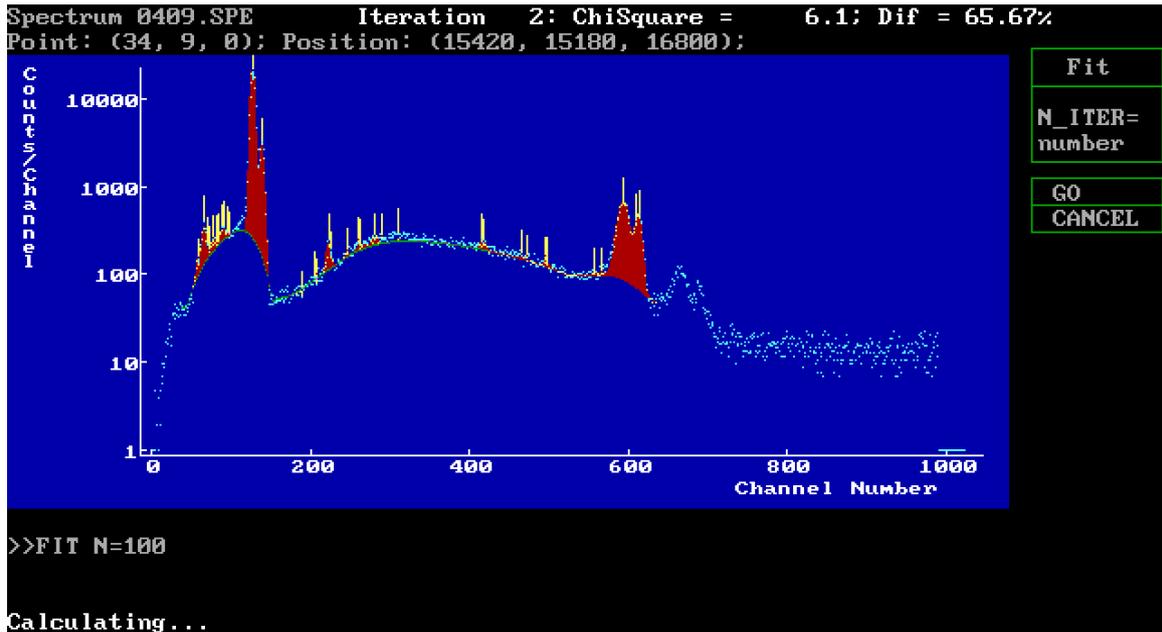


Abbildung 6.3.: Das Programm AXIL während des Fitprozesses.

jedoch die Möglichkeit, Stapelverarbeitungsdateien (Batch-Files) abzuarbeiten. Damit können viele Spektren mit dem selben Modell automatisch gefittet werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass das Modell jedes Spektrum gut beschreibt. Um keine Elemente zu vergessen, auch wenn diese nur an wenigen Stellen der Elementverteilung auftreten, hat es sich als sinnvoll herausgestellt, das Summenspektrum für die Modellerstellung heranzuziehen. Für das Einstellen der Hintergrundparameter sollten jedoch auch exemplarisch Einzelspektren betrachtet werden, da diese ja nachher auch gefittet werden sollen.

AXIL hat verschiedene Methoden der Approximation des Hintergrunds eingebaut. Für die automatische Analyse vieler Spektren hat sich die Filtermethode als sehr robust herausgestellt. Leider ist diese in der von der IAEA zur Verfügung gestellten Version fehlerhaft. Es konnte jedoch eine korrigierte Version der `AXFIT.EXE` und `AXFITV.EXE` Dateien beschafft werden, bei denen der Filterhintergrund funktioniert¹.

Nach dem Fitprozess hat man für jedes Spektrum eine ASR-Datei, in welcher die Nettopeakflächen der Elemente enthalten sind. Der nächste Schritt ist es, aus diesen Daten Maps der Elementverteilung zu erzeugen (siehe 6.2.2).

6.1.3.1. Praktische Hinweise zur Verwendung von AXIL

Da AXIL noch ein DOS Programm ist, kommt es nicht mit Datei- und Verzeichnisnamen mit mehr als 8 Zeichen zurecht. Es empfiehlt sich, die Scannamen gleich

¹Vielen Dank an Dariusz Wegrzynek (IAEA NSAL, Seibersdorf), der die Dateien zur Verfügung gestellt hat.

mit diesem Wissen zu wählen. Außerdem ist es empfehlenswert, für die Auswertung die Scans in ein eigenes Auswerteverzeichnis zu kopieren. Die Verzeichnis- oder Dateinamen im Scanverzeichnis des „MicroScan“-Programms (siehe 5.8.6) sollten nicht geändert werden.

Auf modernen 64-Bit Betriebssystemen kann AXIL nicht mehr einfach gestartet werden. Die Verwendung eines DOS-Emulators wie DOSBox bietet die Möglichkeit, dieses Problem zu lösen. Der Emulator wurde ursprünglich entwickelt, um alte PC-Spiele auf modernen Betriebssystemen auszuführen. Er ist jedoch auch für diesen Zweck sehr gut geeignet. Die Konfiguration des Emulators sollte auf maximale Geschwindigkeit optimiert werden. Außerdem kann es hilfreich sein, das Fenster in dreifacher Größe anzeigen zu lassen.

Das Arbeitsverzeichnis von AXIL sollte beim Start in das Verzeichnis der SPE-Spektren gesetzt werden (Unterverzeichnis `\spectra\spe`). Das Summenspektrum lässt sich einfach über den Befehl `LOAD DIR` und manueller Navigation ins übergeordnete Verzeichnis oder direkt über den Befehl `LOAD S=.\SUM` laden. Für die Speicherung des Modells empfiehlt es sich den Scannamen als Dateinamen zu verwenden und alle Modelle in einem eigenen Verzeichnis zu speichern. Danach kann mittels `@BATCH FITALL.BAT` die Stapelverarbeitung aller Spektren gestartet werden.

6.2. Erstellen von Maps

Um das Ergebnis einer Messung der Elementverteilung zu visualisieren, bieten sich Falschfarbenbilder an. Für jedes Element kann so ein Bild der Verteilung (eine Map) erstellt werden. Theoretisch ist auch eine Farbmischung und so die Darstellung mehrerer Elemente in einem Bild möglich.

6.2.1. Automatische ROI-Maps

Das Programm „MicroScan“ (siehe 5.8.6) kann automatisch von den Messungen Maps erzeugen und diese schon während der Messung (unfertig) darstellen. Dafür werden die Daten der ROI Auswertung des Programms „X-Spect“ (siehe 5.8.2) verwendet. Für die Live-Vorschau müssen vor der Messung bereits ROIs gesetzt sein. Das Programm kann auch fertige Scans nochmals auswerten (siehe 5.8.6).

6.2.2. Maps aus AXIL-Daten, Programm „ASRmaps“

Um aus den ASR-Dateien Maps zu erstellen, wurde ein spezielles Programm entwickelt. Dieses ist sehr flexibel und kann auch für Messungen aus anderen Quellen (zum Beispiel SR Mikro-RFA) verwendet werden, solange die Daten im ASR Format vorliegen.

Das Programm (Abbildung 6.4) ist einfach zu bedienen. Man wählt zuerst die Eingabedaten aus. Dies kann entweder ein ganzer Ordner (Schaltfläche `dir`) oder einzel-

ne Dateien (Schaltfläche `files`) sein. Breite und Höhe des Scans (in Punkten) müssen ebenfalls angegeben werden. Das Programm überprüft, ob die Anzahl der Dateien mit diesen Angaben zusammenpasst. Weitere Parameter sind der Startpunkt und welche Richtung zuerst abgerastert wurde. Weitere Möglichkeiten sind die Wahl, ob die erstellten Maps auf Totzeit korrigiert werden sollen (nach Formel 4.1 in Abschnitt 4.3.8) und ob neben den Maps auch Bilder erzeugt werden sollen. Dabei kann noch angegeben werden, wie viele Pixel für einen Messpunkt verwendet und in welcher Farbskala das Bild erzeugt werden soll. Zusätzlich kann noch ein Scannamen (Präfix) angegeben werden.

Wenn alle Einstellungen getroffen sind, kann mit einem Klick auf `Start!` die Operation begonnen werden. Das Programm erzeugt in dem Verzeichnis der Eingabedateien ein neues Verzeichnis namens „ASRmaps“. In dieses werden alle erstellten Dateien gespeichert. Für jedes Element wird eine Map und optional ein Bild erstellt.

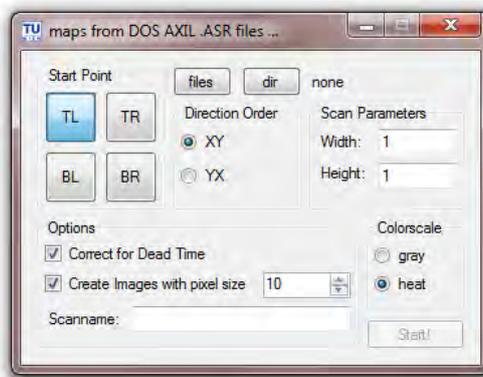


Abbildung 6.4.: Hauptfenster des Programms „ASRmaps“.

6.2.3. Übersichtsdarstellung, Programm „MatrixMapJob“

Um mehrere Maps übersichtlich mit einigen wichtigen Zusatzinformationen darzustellen, wurde das Programm „MatrixMapJob“ entwickelt. Das Hauptfenster des Programms (siehe 6.5) ist sehr einfach. Neben den Eingabedateien (`Input files`) und einem Ausgabeverzeichnis (`Output dir`) bekommt das Programm die benötigten Anweisungen über eine Steuerdatei, ein „Job file“ (`Job file`). Folgendes Beispiel erzeugt die Übersicht in Abbildung 7.7 (Abschnitt 7.2.1):

```
1 create overview
2 pixelsize 30
3 colorscale heat
4 space 400 20
5 overviewsize 2 1
6 overviewadd Ca-K 0 0
```

```
7 overviewadd Cu-K 1 0
8 showelementnames 80 255 35 57 147
9 showscales 60
10 scaleslabels 58 255 0 0 0
11 addspace 430
12 paramshow 56
13 comment Acquisition time: 150 s realtime / pixel
14 comment 50 kV / 1 mA Mo-anode
15 comment AXIL fit , dead time corrected
```



Abbildung 6.5.: Hauptfenster des Programms „MatrixMapJob“.

Neben den Übersichtsbildern kann das Programm auch einfach für jede Map ein Bild erstellen. Tabelle 6.1 listet den Befehlssatz auf, welcher in den Jobfiles zur Verfügung steht. Größenangaben sind in Pixel bzw. in Schriftgröße.

Tabelle 6.1.: Befehlssatz des das Programms „MatrixMapJob“.

Befehl	Beschreibung
<code>create maps/overview</code>	Erstelle Einzelmaps (maps) oder eine Übersicht (overview).
<code>pixelsize [Größe]</code>	Setze Messpunktgröße. (≥ 1).
<code>colorscale gray/heat</code>	Wähle diese Farbskala.
<code>overviewsize [Breite] [Höhe]</code>	Setze die Anzahl der Maps der Übersicht.
<code>overviewadd [Map] [x] [y]</code>	Füge die Map [Map] zur Übersicht hinzu. [Map] muss nicht der ganze Name sein. Um alle Ca-Ka-Maps verschiedener Scans an diese Position zu setzen, genügt es „Ca-Ka“ zu schreiben (muss Teil des Dateinamens sein).
<code>overviewlabel [Beschriftung] [x] [y]</code>	Füge nur eine Beschriftung in einen leeren Platzhalter ein (zum Beispiel für eine Mikroskopaufnahme in der Übersicht).
<code>space [x] [y]</code>	Lasse diesen Platz zwischen den Maps.
<code>showelementnames [Größe] [Alpha] [Rot] [Grün] [Blau]</code>	Zeige Elementnamen in der Größe [Größe] und der Farbe [Alpha] [Rot] [Grün] [Blau].
<code>showscales [Breite]</code>	Zeige neben den Maps eine Farbskala der Breite [Breite].
<code>scaleslabels [Größe] [Alpha] [Rot] [Grün] [Blau]</code>	Zeige Minimum und Maximum der Skala in der Größe [Größe] und der Farbe [Alpha] [Rot] [Grün] [Blau] neben der Skala an.
<code>addspace [Höhe]</code>	Füge leeren Raum der Höhe [Höhe] am Ende ein.
<code>paramshow [Größe]</code>	Zeige Scanparameter in der Schriftgröße [Größe].
<code>comment [Text]</code>	Füge eine zusätzliche Kommentarzeile ein. Funktioniert nur wenn paramshow aktiviert ist.

7. Proben & Messungen

In diesem Kapitel wird das Spektrometer nun anhand verschiedener Proben charakterisiert. Es werden die elementabhängige Ortsauflösung und die unteren Nachweisgrenzen bestimmt. Außerdem werden noch andere Messbeispiele gegeben.

7.1. Charakterisierung des Spektrometers

7.1.1. Stromlinearität, Totzeitkorrektur des Detektorsystems

Wie im Abschnitt 4.3.8 besprochen hat der Detektor eine gewisse zählratenabhängige Totzeit. Die Elektronik muss diese Zeit richtig berücksichtigen. Dies kann getestet werden, indem man dieselbe Probe bei verschiedenem Strom der Röntgenröhre misst. Die Probe sollte dabei so gewählt sein, dass der Detektor auch in einen hohen Totzeitbereich kommt.

Bei diesem Test wurde eine mehrere mm dicke Ti-Scheibe verwendet. Diese lieferte beim maximalen Strom von 1 mA eine Totzeit von 79,5 %. Es wurde pro StromEinstellung eine Messung mit 10 s Livetime durchgeführt. Abbildung 7.1 zeigt die Nettopeakfläche der Ti ROI sowie die Totzeit gegen den Strom aufgetragen.

7.1.2. Bestimmung der energieabhängigen Strahlgröße

Eine der wichtigsten Charakteristika einer orts aufgelösten Messung ist die erreichte Auflösung. Bei der Mikro-RFA ist diese durch den Strahldurchmesser bestimmt. Dieser hängt wiederum von der verwendeten Röntgenoptik und deren Justierung ab. Wie in Abschnitt 5.9.2 besprochen verwendet man zum Justieren des Fokuspunkts der Polykapillaren Röntgenoptik zum Beispiel einen dünnen Cu-Draht.

Die Güte der erreichten Fokussierung ist energieabhängig (siehe 4.2.3.3). Da bei diesem Spektrometer mit polychromatischer Röntgenstrahlung angeregt wird, ist es sinnvoll für verschiedene Energien den Strahldurchmesser zu bestimmen. Dies kann durch Messen verschiedener Drähte unterschiedlicher Elemente geschehen. Die Herstellung sehr dünner Drähte ist jedoch nicht bei allen Elementen leicht durchführbar. Außerdem sind diese Drähte verhältnismäßig teuer. Auch ein Draht, welcher aus einer geeigneten Mischung verschiedener Elemente besteht, müsste für diesen Zweck speziell hergestellt werden.

Eine einfachere Möglichkeit ergibt sich durch die Tatsache, dass dieses Spektrometer für niedrige Ordnungszahlen optimiert ist. Dadurch kann neben der Cu-K auch die

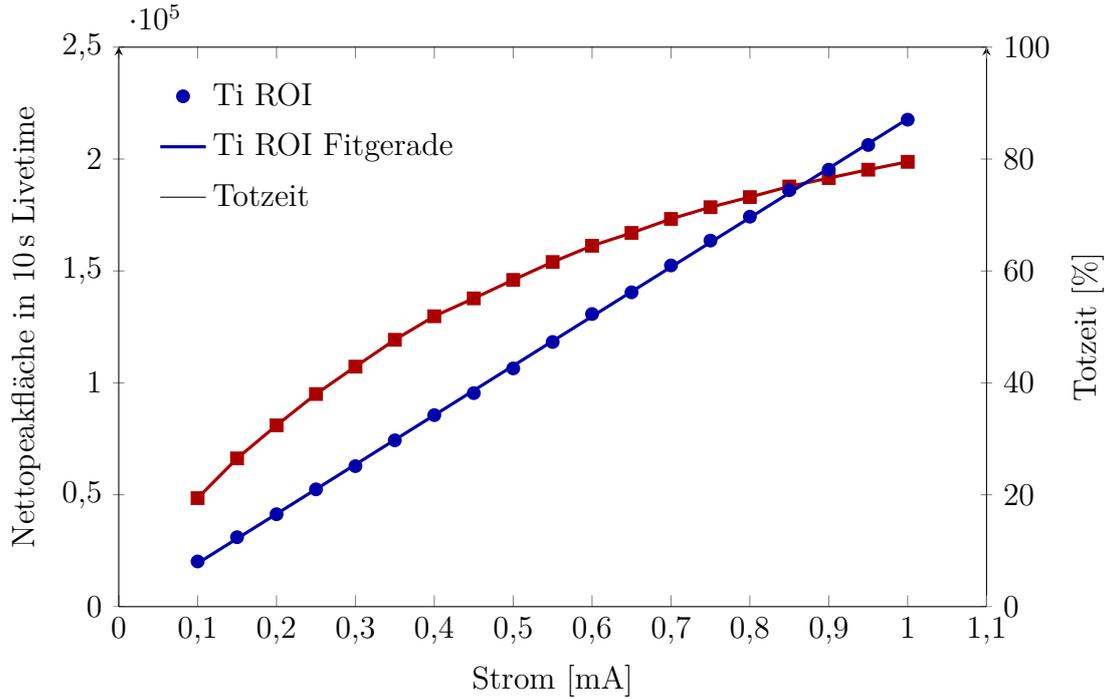


Abbildung 7.1.: Stromlinearität und Totzeit des Detektorsystems.

niederenergetische Cu-L-Strahlung detektiert werden. Die Fluoreszenzlinien bestimmen den effektiven Strahldurchmesser der jeweiligen Kantenenergie. Um den hochenergetischen Bereich abzudecken, kann die Mo-K Streustrahlung herangezogen werden. Damit hat man drei Messwerte, welche über einen weiten Energiebereich verteilt liegen.

Für diese Messung wurde ein Cu-Draht mit einem Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ verwendet. Ein Linienscan wurde über den Draht gefahren. Um den Faktor $\sqrt{2}$ durch die 45° -Geometrie zu vermeiden, wurde der Draht horizontal gespannt und vertikal abgescannt. Eine ausreichende Intensität der Cu-L Linien und des Streupeaks wurde mit einer Messzeit pro Punkt von 500 s Realtime erreicht. Der Scan hatte insgesamt 151 Punkte mit einer Schrittweite von $2\ \mu\text{m}$ zwischen den Punkten.

Für die Auswertung wurden die Nettopeakflächen über ROI bestimmt und totzeitkorrigiert. Wegen der großen Unterschiede in den Zählraten wurden die Daten jeweils auf 1 normiert. Abbildung 7.2 zeigt die gemessenen Kurven.

Zur Berechnung des Strahldurchmessers wurde die Halbwertsbreite von den gemessenen Kurven benötigt. Dafür wurde an die Daten mit Hilfe von *Origin* Gaußkurven gefittet. Um den eigentlichen Strahldurchmesser d_{Strahl} zu erhalten, muss bei der Halbwertsbreite der Messkurve h noch der Drahtdurchmesser d_{Draht} berücksichtigt werden. Dieser ergibt sich zu:

$$d_{\text{Strahl}} = \sqrt{h^2 - d_{\text{Draht}}^2} \quad (7.1)$$

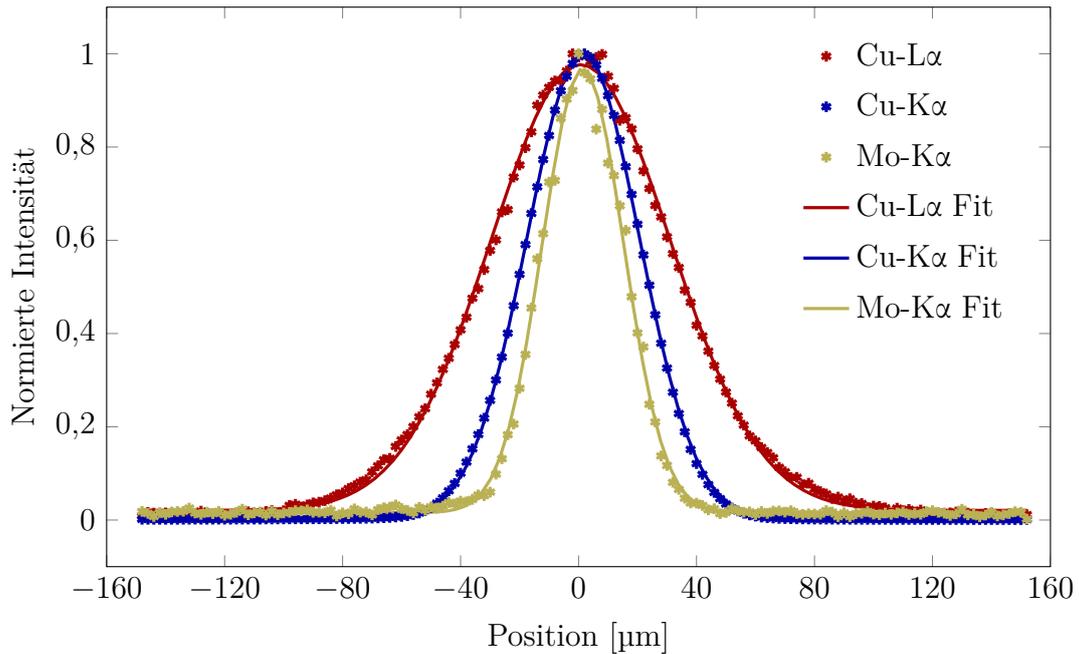


Abbildung 7.2.: Scans und Fits des Cu-Drahtes zur Bestimmung der Strahlgröße.

Die resultierenden Strahlgrößen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst und in Abbildung 7.3 dargestellt. Die nominelle Strahlgröße für Mo-K α ist 32 μm (siehe 5.3.3), was in guter Übereinstimmung mit dem Messergebnis ist.

Tabelle 7.1.: Strahldurchmesser für verschiedene Energien.

Linie / Kante	Energie [keV]	Strahlgröße [μm]
Cu-L Kante	1,1	71
Cu-K Kante	8,98	44
Mo-K α Linie	17,44	31

7.1.3. Stabilität der Strahlgröße bei Verschiebung entlang der Mikroskopachse

Aus den Scans, welche bei der Justierung der Probe auf den Austrittsfokus durchgeführt wurden (siehe 5.9.2), kann man eine weitere wichtige Information extrahieren: Wie stark ändert sich die Strahlgröße in der Nähe des optimalen Fokus bei einer Verschiebung der Probe entlang der Mikroskopachse? Diese Information zeigt, wie exakt die Probe im Fokus positioniert werden muss und ob das Mikroskop diese Anforderung wirklich erfüllt. Dafür wurde für jede z-Position die Messkurve mit Origin gefittet

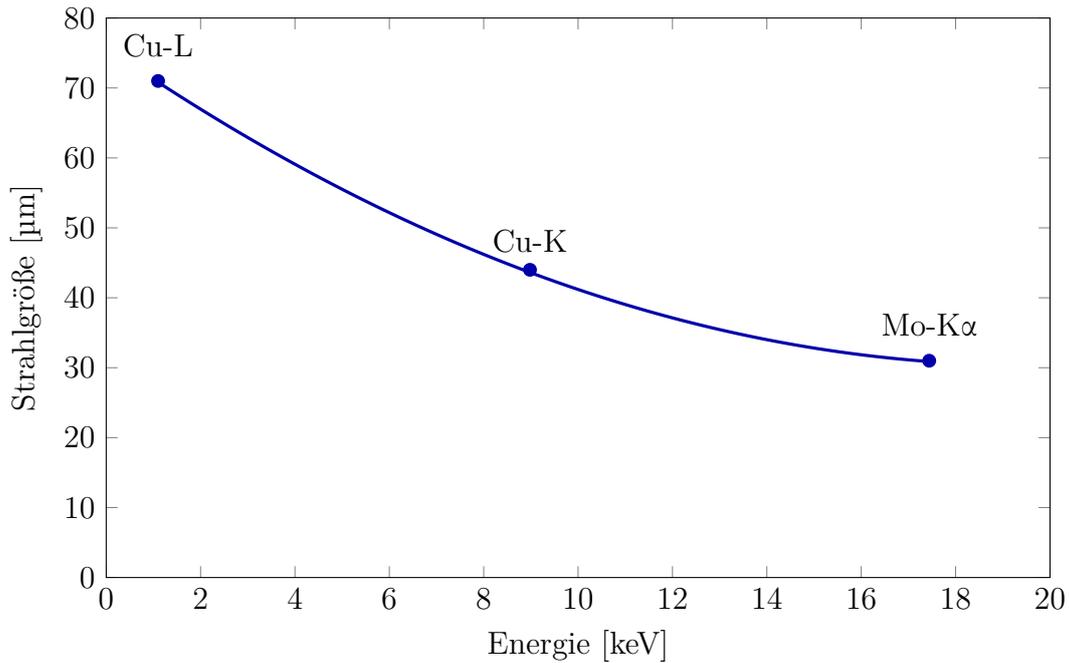


Abbildung 7.3.: Strahldurchmesser und Fitkurve für die Energien zwischen Cu-K-Kante und Mo-K α -Linie.

(Gauß-Fit), und aus der Halbwertsbreite mit Formel 7.1 die Strahlgröße berechnet. Abbildung 7.4 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Der Strahldurchmesser bleibt über einen Bereich von $\pm 100 \mu\text{m}$ um den Fokuspunkt sehr konstant (unter $45 \mu\text{m}$).

7.1.4. Bestimmung der absoluten unteren Nachweisgrenzen mittels dünner Folien

Die Idee der Methode ist es, eine genau definierte Probenmasse in den Strahl zu bekommen und so die unteren Nachweisgrenzen zu bestimmen. Bei bekannter Strahlgröße sind dünne Folien (wenige μm) dafür gut geeignet. Es ergibt sich dabei ein definiertes Anregungsvolumen. Da die Folie dünn ist, können Absorption von Primär- und Fluoreszenzstrahlung näherungsweise vernachlässigt werden. Die berechnete Nachweisgrenze bezieht sich hierbei auf die absolute Probenmasse, die sich im Strahl befindet.

Der einfallende Strahl, welcher zylindrisch angenommen wird, bildet aufgrund des Einfallswinkels von 45° auf der Oberfläche der Probe eine Ellipse. Die Halbachsen a und b sind in Abhängigkeit des Strahldurchmessers d :

$$a = \frac{d\sqrt{2}}{2}; \quad b = \frac{d}{2}$$

Damit ergibt sich für den Flächeninhalt der Ellipse:

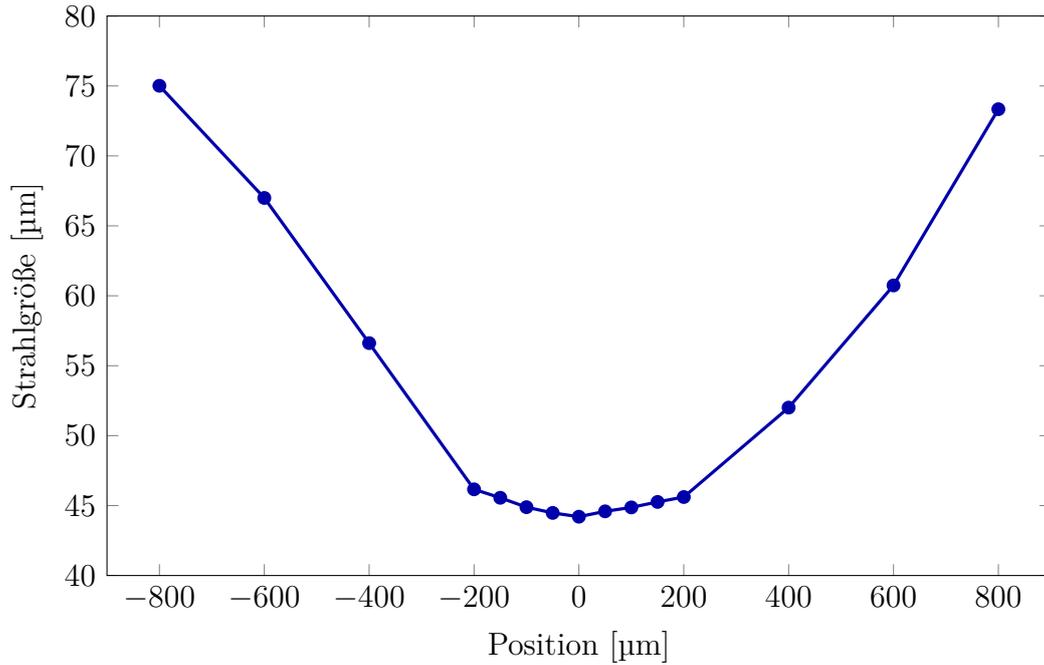


Abbildung 7.4.: Strahlgröße in Abhängigkeit des Abstands von der optimalen Position.

$$A = ab\pi = \frac{\pi\sqrt{2}}{4}d^2$$

Da der Strahl unter 45° einfällt, ist die Länge des Strahls in der Probe der Dicke x :

$$l = \sqrt{2}x$$

Damit ergibt sich für das (schiefe) zylindrische Volumen:

$$V = Al = \frac{\pi}{2}d^2x$$

Und für die Masse im Strahl:

$$m = V\rho = \frac{\pi}{2}d^2x\rho$$

Mit der Definition der unteren Nachweisgrenze m_{LLD} in Gleichung 4.3 ergibt sich im Fall einer dünnen Folie daher:

$$m_{LLD} = \frac{3\pi d^2x\rho\sqrt{N_B}}{2 N_N} \sqrt{\frac{It}{I_0t_0}}$$

Es wurden Messungen mit mehreren verschiedenen Folien durchgeführt: $4\mu\text{m}$ Ni, $4\mu\text{m}$ Zn, $0,8\mu\text{m}$ Al und $1\mu\text{m}$ Au. Alle fanden unter Vakuum und mit einer Zählzeit

von 1000 s Livetime statt. Ein 100 μm Al-Filter wurde bei manchen Messungen verwendet, um den Hintergrund zu reduzieren. Für die Rechnung wurden Daten einer ROI-Auswertung mit Trapezregel zur Hintergrundsubtraktion verwendet. Die Ergebnisse wurden auf 1 mA Röntgenröhrenstrom normiert.

Die erste Probe, eine 4 μm Ni-Folie, wurde bei verschiedenen Röntgenröhrenströmen (und damit Detektortotzeiten) mit Al-Filter gemessen. Die Strahlgröße ist für diese Energie etwa 44 μm . Das bestrahlte Volumen ist 12 164 μm^3 , die angeregte Masse daher 108,4 ng. Die Transmission von Ni-K α -Strahlung durch 4 μm Ni unter 45°, also 5,66 μm , ist 74,8 %.

Die zweite Probe war eine 4 μm Zn-Folie, welche ebenfalls mit Filter gemessen wurde. Die Strahlgröße ist für diese Energie etwa 44 μm . Das angeregte Volumen ist 12 164 μm^3 und die angeregte Masse 86,9 ng. Die Transmission von Zn-K α -Strahlung durch die Zn-Folie unter 45° ist 83,0 %.

Um die Nachweisgrenzen für niedrigere Ordnungszahlen zu bestimmen, wurde eine 0,8 μm Al-Folie gemessen. Bei diesem Element kommt außerdem die gute Anregung durch die Mo-L-Linien zu tragen. Um dies zu zeigen, wurden Messungen mit und ohne Filter durchgeführt. Außerdem wurde einmal mit 50 kV und einmal mit 20 kV gemessen. Die Strahlgröße ist für diese niedrige Energie mit etwa 70 μm deutlich größer als für höhere Energien. Das angeregte Volumen in der Folie ist 6157,5 μm^3 , die angeregte Masse daher 16,6 ng. Die Transmission von Al-K α -Strahlung durch 0,8 μm unter 45° ist 88,4 %.

Außerdem wurde eine 1 μm Au-Folie gemessen, da hier nur die L-Linien angeregt werden. Die Strahlgröße ist für diese Energie etwa 35 μm . Das angeregte Volumen ist 1924 μm^3 und die angeregte Masse 37,1 ng. Die Transmission von Au-L α -Strahlung durch die Au-Folie unter 45° ist 71,1 %.

Tabelle 7.2 fasst die Ergebnisse der Messungen zusammen. Man sieht, dass die untere Nachweisgrenze im Bereich von Ni und Zn bei etwa 15 pg pro Spot liegt. Für Al ist die Nachweisgrenze stark unterschiedlich, je nachdem, ob mit oder ohne Filter gemessen wird. Für Anregung mit Filter liegt die Grenze im Bereich von 100 pg pro Spot, bei Mo-L-Anregung im Bereich von 10 pg pro Spot. Für Au, welches über die L-Linien gemessen wird, ist die Grenze etwa 20 pg pro Spot.

7.1.5. Bestimmung der relativen unteren Nachweisgrenzen mit NIST 621

Die Bestimmung der unteren Nachweisgrenzen für Konzentrationen erfolgten mit dem *National Bureau of Standards (NIST) Standardreferenzmaterial (SRM) 621 Soda-Lime Container Glass*. Es wurden je eine Messung mit und ohne 100 μm Al-Filter durchgeführt. Die Röntgenröhre wurde in beiden Fällen mit der maximalen Leistung von 50 W betrieben. Die Messungen wurden unter Vakuum durchgeführt.

Da die analysierte Fläche bei nur einer Punktmessung sehr klein ist und deshalb Inhomogenitäten sich sehr stark auswirken können, wurde je ein Flächenscan mit

Tabelle 7.2.: Absolute unteren Nachweisgrenzen pro Spot.

Folie	Röntgenröhre		Filter	Totzeit	Peakfläche		m_{LLD} [pg]
	U [kV]	I [mA]			Netto	Hintergrund	
4,0 μm Ni	50	0,1	100 μm Al	26 %	2 722 750	79 924	11
4,0 μm Ni	50	0,4	100 μm Al	63 %	10 579 248	468 052	13
4,0 μm Ni	50	1,0	100 μm Al	89 %	27 664 591	1 468 207	14
4,0 μm Zn	50	0,4	100 μm Al	67 %	12 102 764	526 829	10
0,8 μm Al	50	1,0	100 μm Al	11 %	38 310	6084	102
0,8 μm Al	50	1,0	keiner	28 %	1 729 480	72 540	8
0,8 μm Al	20	1,0	keiner	25 %	2 006 377	72 250	7
1,0 μm Au	50	0,4	100 μm Al	34 %	1 445 853	152 982	19

10 \times 10 Punkten durchgeführt, bei dem an jedem Punkt für 10 s Livetime ein Spektrum aufgenommen wurde. Ausgewertet wurde dann jeweils das Summenspektrum welches einer 1000 s Livetime Messung entspricht (Abbildung 7.5). Aus den Flächen-scans war auch zu erkennen, dass das SRM sehr homogen ist.

Die beiden Summenspektren wurden mit AXIL ausgewertet und aus den Nettopeakflächen und dem Hintergrund wurden die unteren Nachweisgrenzen mit Formel 4.3 bestimmt. Die Ergebnisse für die Messung ohne Filter sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst, die Ergebnisse mit Filter in Tabelle 7.4.

7.2. Weitere Messbeispiele

7.2.1. Laserausdruck „ATI“

Um die Fähigkeit des Spektrometers, eine Elementverteilung aufzunehmen zu demonstrieren, wurde eine Methode benötigt, gezielt eine definierte Verteilung herzustellen. Als einfache Möglichkeit stellte sich ein handelsüblicher Laser-Farbdrucker heraus. In dem cyanfarbenen Toner dieses Druckers befindet sich ein Anteil Cu. Als Testdruck wurde der Schriftzug „ATI“ (Abkürzung für Atominstitut) verwendet. Abbildung 7.6 zeigt den Ausdruck im Vergleich zu einer Eurocent-Münze.

Die Messung des Ausdrucks erfolgte bei maximaler Leistung der Röntgenröhre (50 W) mit einer Messzeit von 150 s Realtime pro Punkt. Die Scangröße war 47 \times 26 Pixel mit einer Schrittweite von 40 μm in jede Richtung. Die Messdaten wurden mit AXIL gefittet (siehe 6.1.3) und mit ASRmaps zu Maps zusammengestellt und totzeitkorrigiert (siehe 6.2.2). Aus den erstellten Maps wurde ein Übersichtsbild erstellt (siehe 6.2.3) welches in Abbildung 7.7 zu sehen ist. Der Schriftzug „ATI“ ist deutlich

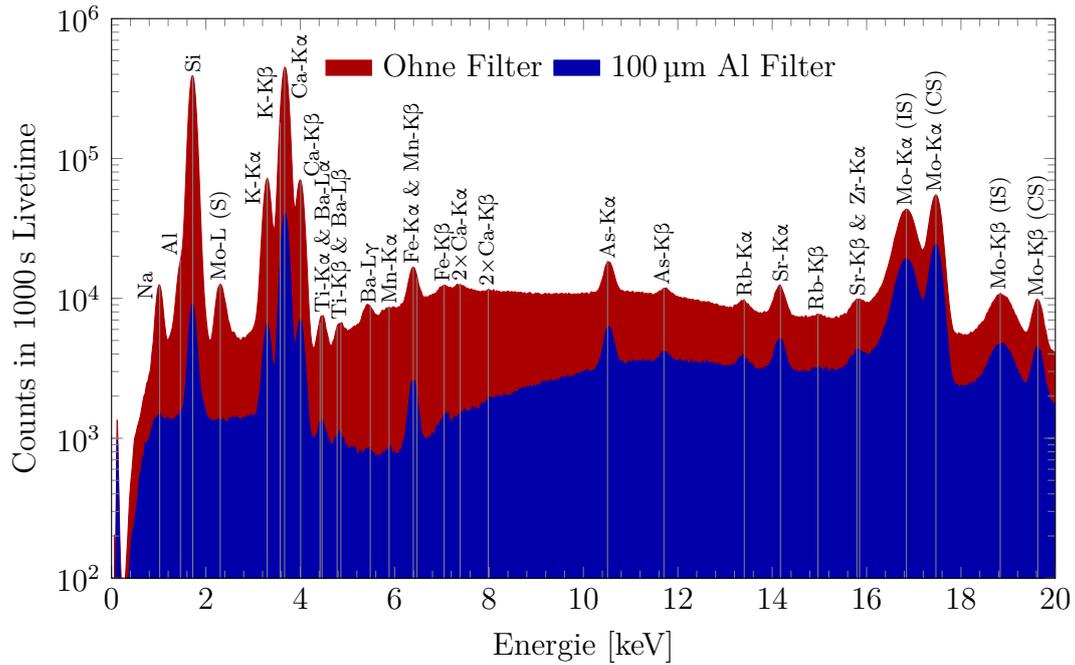


Abbildung 7.5.: Spektren des SRM NIST 621 zur Bestimmung der relativen unteren Nachweisgrenzen.

Tabelle 7.3.: Relative unteren Nachweisgrenzen ohne Filter.

Element	c [%]	Peakfläche		c_{LLD} [ppm]
		Netto	Hintergrund	
Na	9,45	57 768	32 001	878
Al	1,46	87 388	52 787	115
Si	33,22	2 536 890	58 519	95
K	1,67	537 570	56 319	22
Ca	7,66	3 580 203	52 323	15
Ti	0,0084	7835	66 459	8
Fe	0,028	67 339	140 884	5
As	0,023	78 506	172 770	4
Zr	0,0052	32 972	124 053	2
Ba	0,11	13 579	52 544	54

Tabelle 7.4.: Relative unteren Nachweisgrenzen mit 100 μm Al Filter.

Element	c [%]	Peakfläche		c_{LLD} [ppm]
		Netto	Hintergrund	
Na	9,45	885	12 910	36 409
Al	1,46	1126	15 857	4898
Si	33,22	49 951	15 870	2513
K	1,67	41 381	15 057	148
Ca	7,66	319 403	12 597	81
Ti	0,0084	1559	11 366	17
Fe	0,028	15 857	14 361	6
As	0,023	32 054	53 617	5
Zr	0,0052	10 335	57 609	4
Ba	0,11	2403	11 684	145

in der Cu-Map zu erkennen. Die Ca-Map (Ca ist oft in Zusatzstoffen bei der Papierherstellung) zeigt keine erkennbare Struktur. Abbildung 7.8 zeigt zwei Spektren des Scans: einmal im bedruckten Bereich (Schrift), einmal daneben (Papier).



Abbildung 7.6.: Vergleich der „ATI“ Probe mit einer Eurocent-Münze

7.2.2. NaF auf Kapton

Um die Leistungsfähigkeit des Systems bei der Analyse leichter Elemente zu demonstrieren, wurde 10 μl einer 100 ppm NaF-Lösung auf eine Kapton Folie pipettiert. Der Tropfen wurde getrocknet und der Rückstand analysiert. Die Messung erfolgte mit einer Röntgenröhrenspannung von 20 kV und einem Strom von 1 mA mit einer Messzeit

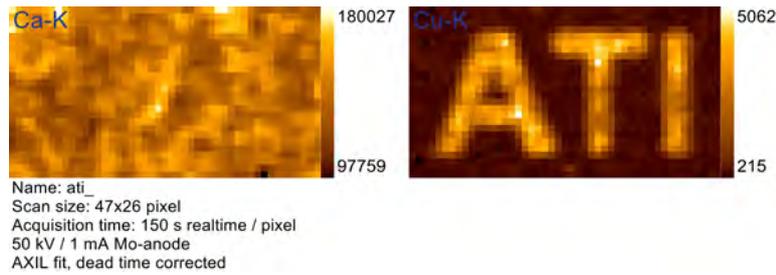


Abbildung 7.7.: Übersicht der Elementverteilung von Ca und Cu in der „ATI“ Probe erstellt mit dem Programm „MatrixMapJob“ (siehe 6.2.3).

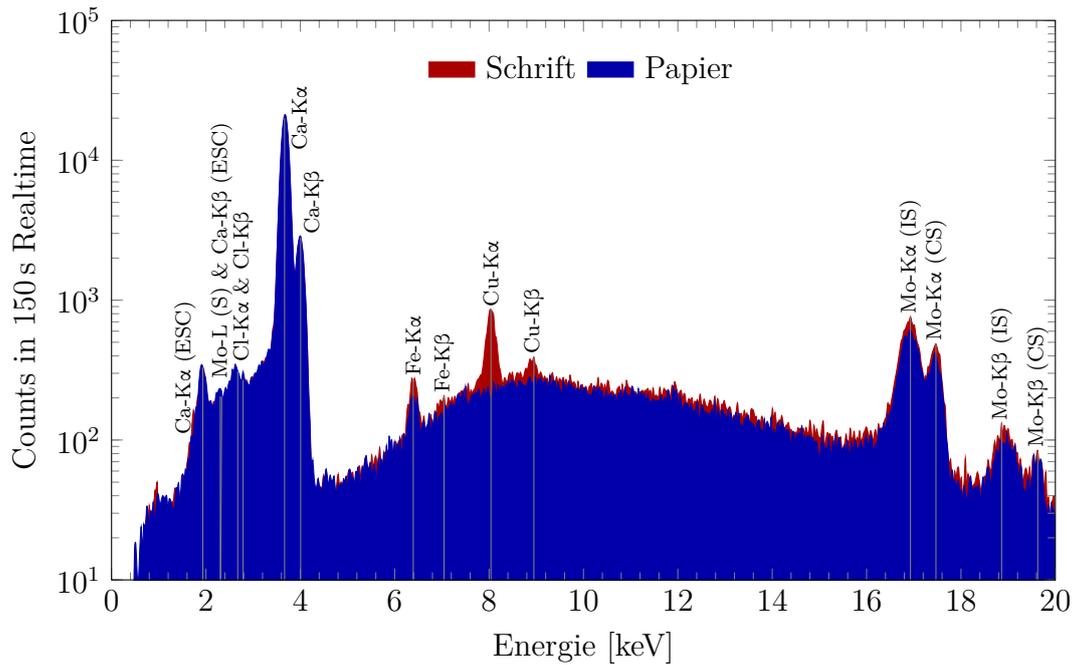


Abbildung 7.8.: Spektren der „ATI“-Probe.

von 100 s Realtime pro Punkt. Der Scan hatte 21×21 Punkte bei einer Schrittweite von $40 \mu\text{m}$ in beide Richtungen. Die Daten wurden mit AXIL ausgewertet (siehe 6.1.3) und mit ASRmaps zu Maps zusammengestellt und totzeitkorrigiert (siehe 6.2.2). Abbildung 7.9 zeigt die Na- und F-Maps, wo deutlich ein Teil einer typischen Ringstruktur zu sehen ist, welche beim Trocknungsprozess entsteht. Der umrandete Pixel markiert die Position des in Abbildung 7.10 zu sehenden Spektrums.

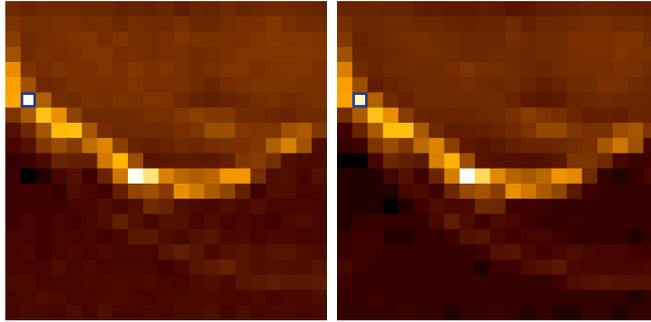


Abbildung 7.9.: Maps der NaF-Probe. Links: Na-Verteilung. Rechts: F-Verteilung. Das Spektrum in Abbildung 7.10 ist blau markiert.

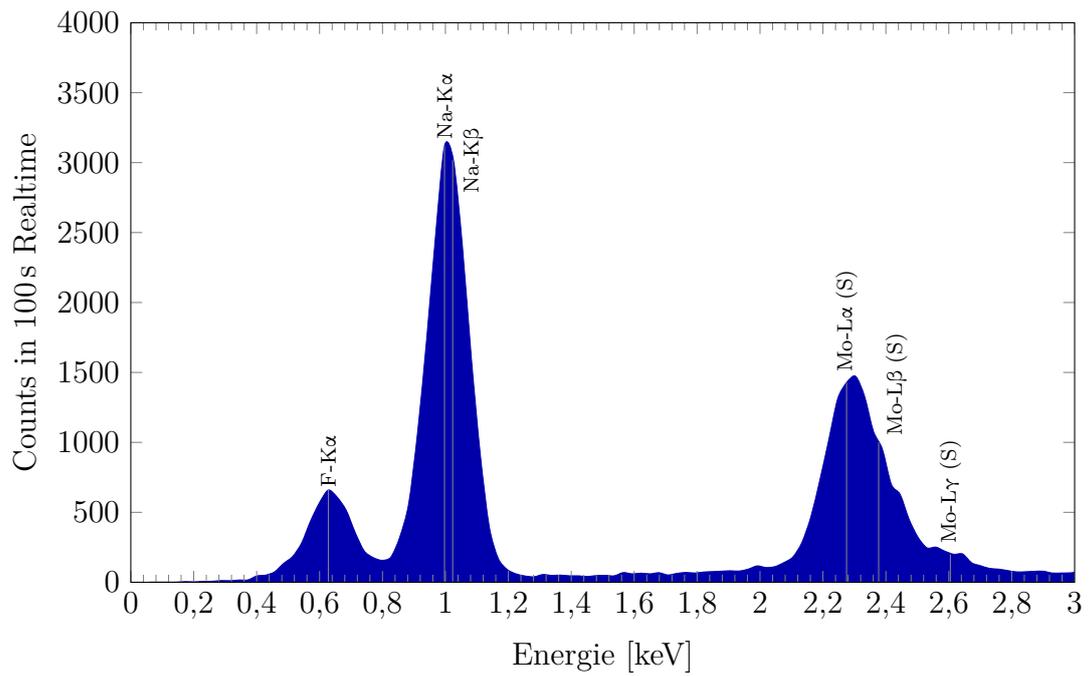


Abbildung 7.10.: Spektrum der NaF-Probe des in Abbildung 7.9 markierten Punkts.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines verbesserten Mikro-RFA-Spektrometers. Es arbeitet unter Vakuum und verwendet sorgfältig aufeinander abgestimmte Komponenten für die optimale Anregung und Detektion leichter Elemente. Einige Komponenten konnten von einem Prototypen wiederverwertet werden. Das Spektrometer verwendet eine Niederleistungs-Mikrofokus-Röntgenröhre mit Mo-Anode und einer maximalen Leistung von 50 W. Die Röntgenstrahlung wird mittels einer Polykapillaren Röntgenoptik auf die Probe fokussiert. Die Probe kann mittels einer automatisierten Probenbühne in drei Dimensionen verschoben werden, um die Elementverteilung zu bestimmen. Ein Mikroskop mit großem Arbeitsabstand und geringer Schärfentiefe ist normal auf die Probenoberfläche gerichtet. Die Fluoreszenzstrahlung wird von einem Si(Li)-Detektor detektiert.

Für die automatische Durchführung der Messungen wurde eine spezielle Steuerungssoftware entwickelt. Diese ist einfach zu bedienen und unterstützt den Anwender bei der Messung. Die Messsoftware bindet den Röntgengenerator, die Probenbühne, das Detektorsystem und die Kamera des Mikroskops ein. Sie kann Linien- und Flächenscans durchführen und eine Live-Vorschau des Scanfortschritts anzeigen (ROI-Auswertung). Für die Auswertung mit AXIL werden alle Spektren gespeichert. Um die Daten der AXIL-Auswertung zu Maps und Maps zu Übersichtsbildern zusammenzustellen, wurden außerdem zwei kleine Hilfsprogramme entwickelt.

Das Spektrometer hat eine Ortsauflösung, welche je nach Energie zwischen 30 μm bis 80 μm liegt. Die unteren Nachweisgrenzen liegen im pg bzw. ppm-Bereich. Anhand einer NaF-Probe wurde die Fähigkeit der Analyse leichter Elemente erfolgreich demonstriert.

Das Spektrometer ist mit der Möglichkeit, es erweitern zu können, konstruiert. Am Interessantesten wäre die Erweiterung auf ein konfokales Spektrometer. Dafür würde auf jeden Fall eine zweite Röntgenoptik benötigt werden. Um das Justieren des Spektrometers zu vereinfachen und zu verbessern, sollten außerdem automatische Positionierer eingebunden werden. Eine Erweiterung des Spektrometers für Tomographieaufnahmen wäre ebenfalls eine Option. Dafür würde ein kleiner automatisierter Rotator benötigt werden. Außerdem wäre dann auch ein Detektor in Strahlrichtung sinnvoll.

Anhang A.

Literaturverzeichnis

- [1] Smolek, Stephan, Christina Streli, Norbert Zoeger und Peter Wobrauschek: *Improved micro x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis*. Review of Scientific Instruments, 81(5):–, 2010. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/81/5/10.1063/1.3428739>.
- [2] Demtröder, Wolfgang: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder. Springer, 2000.
- [3] Tipler, Paul A.: *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1994.
- [4] Faber, Manfred und Leeb, Helmut: *Atom- und Molekülphysik*. Vorlesungsskriptum, 2006.
- [5] Messiah, Albert: *Quantum Mechanics*. Dover books on physics. Dover Publications, 1999.
- [6] Van Grieken, René und Andrzej Markowicz: *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*. Practical Spectroscopy. Taylor & Francis, 2001.
- [7] Mantler, Michael: *Physikalische Analytik: Photonenspektrometrie*. Vorlesungsskriptum.
- [8] Streli, Christina und Poljanc, Karin: *Strahlenphysik*. Vorlesungsskriptum, 2014.
- [9] Röntgen, Wilhelm Conrad: *Hand mit Ringen*, December 1895. Wellcome Library, London, no. 32971i.
- [10] Großmayer, Bernhard: *Softwarepaket zur quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse mittels fundamentaler Parameter unter Verwendung von Röntgenoptiken*. Diplomarbeit, Atominstitut TU Wien, 2009.
- [11] Schoonjans, Tom, Antonio Brunetti, Bruno Golosio, Manuel Sanchez del Rio, Vicente Armando Solé, Claudio Ferrero und Laszlo Vincze: *The xraylib library for X-ray-matter interactions. Recent developments*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 66(11–12):776 – 784, 2011, ISSN 0584-8547. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854711001984>.

- [12] Wobrauschek, Peter: *Methods of quantitative X-ray fluorescence analysis*. Vorlesungsskriptum.
- [13] Janssens, Koen, Freddy Adams und Anders Rindby: *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*. John Wiley & Sons, 2000.
- [14] Meirer, Florian: *Integration eines Silizium-Drift-Detektors in einen vollautomatischen Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Waferanalysator*. Diplomarbeit, Atominstitut TU Wien, 2005.
- [15] Westphal, Georg P.: *Fundamentals and state-of-the-art of radiation detectors and instrumentation*. Vorlesungsskriptum.
- [16] Oxford Instruments Analytical: *Energy Dispersive X-ray Microanalysis Hardware explained*. Technical Briefing.
- [17] www.edmundoptics.de: *Anwendungshinweise*, Juli 2014.
- [18] www.physikinstrumente.de: *Grundlagen der Mikropositionierung*, Juli 2014.
- [19] X-Ray Technologies, Inc.: *Series 5000 Packaged X-Ray tubes*. Technical Data Sheet.
- [20] Wegrzynek, D., R. Mroczka, A. Markowicz, E. Chinea-Cano und S. Bamford: *Experimental evaluation of X-ray optics applied for microanalysis*. X-Ray Spectrometry, 37(6):635–641, 2008, ISSN 1097-4539. <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1113>.
- [21] Jenkins, Ron, R. W. Gould und Dale Gedcke: *Quantitative X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker, Inc., 1981.
- [22] MOXTEK, Inc.: *AP1 Ultrathin Polymer Windows*, 2001.
- [23] Calimo: *Close-up photo of a paragraph of The Jungle Book by Rudyard Kipling, taken at f/2.8*. [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Text_DoF_\(F2.8\).jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Text_DoF_(F2.8).jpg) (29.07.2014). Wikimedia Commons.

Anhang B.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Elektronenkonfiguration von Si im Grundzustand. Auf der linken Seite sind die Bindungsenergien der Elektronen in eV angegeben.	7
2.2. <i>Hand mit Ringen</i> : Eine der ersten Röntgenaufnahmen von Wilhelm Conrad Röntgen (22. Dezember 1895), der linken Hand seiner Frau Anna Bertha Ludwig. Adaptiert von [9].	10
2.3. Berechnetes Spektrum der verwendeten Mo-Röntgenröhre. Simuliert mit [10].	12
2.4. Massenschwächungs-, Photoabsorptions- und Streukoeffizienten, sowie Absorptionskanten für Pb. Daten von [10].	14
2.5. Bezeichnungen der Emissionslinien in der Siegbahn-Nomenklatur für Übergänge der K-, L- und M-Schalen. Adaptiert von [6].	16
2.6. Fluoreszenzausbeute der K-Schale und L-Schalen. Daten von [11]. . .	17
2.7. Beugung von Röntgenstrahlung, Geometrie in der Bragg-Gleichung. Die unterschiedliche Weglänge ist rot gekennzeichnet. Adaptiert von [6].	19
2.8. Brechung und Reflexion von Röntgenstrahlung an der Oberfläche eines Mediums. Adaptiert von [8].	20
3.1. Einfaches energiedispersives RFA-Spektrometer in 90°-Geometrie. Adaptiert von [8].	23
3.2. Photoabsorptionskoeffizient und K Absorptionskante für Na mit Markierungen der Mo-L- und Mo-K-Linien. Daten von [10].	25
3.3. Geometrie in der Ableitung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Adaptiert von [8].	26
3.4. Prinzipieller Aufbau und Geometrie eines Mikro-RFA-Spektrometers.	29
3.5. Das Informationstiefenproblem in der Mikro-RFA. Adaptiert von [8].	32
3.6. Definition des Messvolumens in der konfokalen Mikro-RFA. Adaptiert von [8].	33
4.1. CAD-Querschnitt einer Niederleistungs-Röntgenröhre XTF5011 von Oxford Instruments X-Ray Technology, Inc. Adaptiert von [19]. . . .	34
4.2. ⁵⁵ Fe-Quelle zur Detektorkalibration.	36

4.3.	Wirkung verschiedener Filter auf das Spektrum einer Mo-Röntgenröhre. Daten von [10].	38
4.4.	Geometrie für die Verstärkung einer Monokapillaren Röntgenoptik. Adaptiert von [8].	40
4.5.	Energieabhängige Verstärkung einer Monokapillaren Röntgenoptik. Adaptiert von [8].	40
4.6.	Verschiedene Typen von Monokapillaren Röntgenoptiken. Oben: gerade. Mitte: konisch. Unten: elliptisch. Adaptiert von [8].	41
4.7.	Schema einer Polykapillaren Volllinse mit den wichtigsten Parametern.	41
4.8.	Schema einer Polykapillaren Halblinse mit den wichtigsten Parametern.	42
4.9.	Transferfunktion einer Polykapillaren Röntgenoptik. Daten von [20]. .	43
4.10.	Funktionsweise eines Si(Li)-Detektors. Adaptiert von [21].	47
4.11.	Schnittbild eines Si(Li)-Detektors. Adaptiert von [16].	47
4.12.	Detektorfenster im Vergleich. Links: Be-Fenster. Rechts: ultradünnes Fenster AP11.4 des verwendeten Detektors.	49
4.13.	Energieabhängige Transmissionskurven für Moxtek AP1.4 [22] und 8 μm Be [10].	50
4.14.	Ablauf der Signalverarbeitung in einem energiedispersiven Detektorsystem. In den Kreisen sind die zwischen den Komponenten übertragenen Signalformen dargestellt. Adaptiert von [14].	52
4.15.	Beispiel für Schärfentiefe in der Fotografie: Nur der Text im richtigen Abstand zur Kamera erscheint scharf [23].	58
5.1.	Mit <i>PhotoView 360</i> gerendertes Bild des SolidWorks-Modells.	62
5.2.	Foto der Röntgenröhre XTG5011A „Apogee“, mit Blick auf das Strahlaustrittsfenster und den Montageflansch.	64
5.3.	Teile der Kühlung der Röntgenröhre. Links: Kühlhaube und Lüfter. Rechts: Einstellbarer Gleichspannungswandler.	65
5.4.	Foto des Röntgengenerators XR-505-50-01-OX von Matsusada Precision Inc.	66
5.5.	Sicherheitseinrichtungen im Interlockkreis des Generators. Links: Sicherheitsschalter am Deckel der Vakuumkammer. Rechts: Warnlampe.	67
5.6.	Controllerbox des Röntgengenerators. Links: Die Frontplatte und rechte Seite der Controllerbox. Oben auf der Box steht sich der Controller der Positionierer für der Probe (siehe 5.3.4). Rechts: Rückseite der Controllerbox.	68
5.7.	Fotos der Polykapillaren Röntgenoptik. Links: Hüllrohr mit sich konisch verjüngender Austrittsseite. Rechts: Blick auf die Austrittsseite, wo im Inneren die Polykapillare zu erkennen ist.	69
5.8.	Abmessungen des Hüllrohrs der Polykapillaren Röntgenoptik und Brennweiten des Eintrittsfokus (links) und des Austrittsfokus (rechts).	70
5.9.	Fertig aufgebaute Halterung der Polykapillaroptik.	70

5.10. Probenbühne und Probenhalterung. Links: Probenbühne. Rechts: auf der Probenbühne montierte Probenhalterung.	72
5.11. Frontplatte der Kaltlichtquelle <i>Highlight 3100</i> von <i>Olympus</i>	73
5.12. Vollständiger Mikroskopaufbau.	74
5.13. Foto des verwendeten Si(Li)-Detektors von <i>Gresham</i>	74
5.14. Spektrum der ⁵⁵ Fe-Quelle zur Bestimmung der Energieauflösung. . . .	76
5.15. Komponenten zur Signalverarbeitung und Versorgung des Detektors. Links: Pulsprozessor und Hochspannungsquelle. Rechts: Vielkanalanalysator (MCA).	76
5.16. Die verwendeten Vakuumkomponenten. Links: An der Vakuumkammer angebrachte Komponenten. Rechts: Membranpumpe MD 1.	77
5.17. Die Vakuumkammer von außen. Links: Vollständig aufgebaute und verschlossene Vakuumkammer. Rechts: Blick durch das Fenster in die Vakuumkammer.	80
5.18. Mikroskoptopf und Flansch. Links: Blick seitlich auf den Mikroskopflansch. Rechts: Der Mikroskoptopf im Inneren der Vakuumkammer. .	82
5.19. Links: Zweiteiliger Detektorflansch. Rechts: Blindflansch für die zweite Durchführung.	82
5.20. Der Steckerflansch für die Kabeldurchführung der Positionierer. . . .	83
5.21. Teilweiser Innenaufbau des Spektrometers.	86
5.22. Links: Nahaufnahme des Filterrads ohne Filter. Rechts: Eingebautes Filterrad.	87
5.23. Der vollständige Innenaufbau des Spektrometers.	88
5.24. Der vollständige Außenaufbau des Spektrometers am optischen Tisch. .	89
5.25. Hauptfenster des Messprogramms „X-Spect“.	92
5.26. Hauptfenster des Positionierer-Steuerprogramms „XYZ-Stage“.	94
5.27. Hauptfenster des Generator-Steuerprogramms „TubeTune“.	95
5.28. Hauptfenster des Mikroskopprogramms „MicroscopusAVT“.	97
5.29. Hauptfenster des Scanprogramms „MicroScan“.	98
5.30. Verzeichnis- und Dateistruktur eines Scans.	99
5.31. Fenster „ROIImage“ mit dem fertigen Flächenscan der „ATI“ Probe (siehe 7.2.1).	100
5.32. Der Röntgenstrahl wird durch den Röntgenschirm sichtbar.	101
5.33. Scan zur Justierung der Probe auf den Austrittsfokus.	103
5.34. Hauptfenster des Scanprogramms „MicroScan“ bei der Programmierung von Linienscans.	105
5.35. Hauptfenster des Scanprogramms „MicroScan“ bei der Programmierung von Flächenscans. Die Liste der Scans (links) ist aus Platzgründen abgeschnitten.	106
6.1. Bestimmung der Nettopeakfläche mit Trapezregel bei der ROI-Auswertung.	108
6.2. Überlagerung zweier Peaks.	109

6.3.	Das Programm AXIL während des Fitprozesses.	110
6.4.	Hauptfenster des Programms „ASRmaps“.	112
6.5.	Hauptfenster des Programms „MatrixMapJob“.	113
7.1.	Stromlinearität und Totzeit des Detektorsystems.	116
7.2.	Scans und Fits des Cu-Drahtes zur Bestimmung der Strahlgröße. . . .	117
7.3.	Strahldurchmesser und Fitkurve für die Energien zwischen Cu-K-Kante und Mo-K α -Linie.	118
7.4.	Strahlgröße in Abhängigkeit des Abstands von der optimalen Position. .	119
7.5.	Spektren des SRM NIST 621 zur Bestimmung der relativen unteren Nachweisgrenzen.	122
7.6.	Vergleich der „ATI“ Probe mit einer Eurocent-Münze	123
7.7.	Übersicht der Elementverteilung von Ca und Cu in der „ATI“ Probe erstellt mit dem Programm „MatrixMapJob“ (siehe 6.2.3).	124
7.8.	Spektren der „ATI“-Probe.	124
7.9.	Maps der NaF-Probe. Links: Na-Verteilung. Rechts: F-Verteilung. Das Spektrum in Abbildung 7.10 ist blau markiert.	125
7.10.	Spektrum der NaF-Probe des in Abbildung 7.9 markierten Punkts. .	125
D.1.	Schaltplan des PT-100 Messverstärkers.	135
D.2.	Technische Zeichnung der Grundplatte der Vakuumkammer.	136
D.3.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Detektorflanschseite. .	137
D.4.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Röntgenröhrenseite. .	138
D.5.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Detektorflanschseite in Strahlrichtung.	139
D.6.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Mikroskopseite. . . .	140
D.7.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Seite des Vakuumsys- temanschlusses.	141
D.8.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Steckerflanschseite. .	142
D.9.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre, Ansicht von oben.	143
D.10.	Technische Zeichnung der Vakuumröhre, Ansicht von unten.	144
D.11.	Technische Zeichnung des Deckels der Vakuumkammer.	145
D.12.	Technische Zeichnung des Deckels zur Abdeckung des Fensters.	146
D.13.	Technische Zeichnung des Blindflanschs für Detektorflansch in Strahl- richtung.	147
D.14.	Technische Zeichnung des Strahlenschutzsatzes. Aus Messing gefertigt. .	147
D.15.	Technische Zeichnung des Steckerflanschs.	148
D.16.	Technische Zeichnung des Detektorflanschs. Aus Plexiglas gefertigt. .	149
D.17.	Technische Zeichnung des Detektorflansch-Gegenstücks.	150
D.18.	Technische Zeichnung des Mikroskoptopfs.	150
D.19.	Technische Zeichnung der Klammer über dem Mikroskoptopf.	151
D.20.	Technische Zeichnung der Kühlhaube der Röntgenröhre.	152
D.21.	Technische Zeichnung der Bodenplatte.	153

D.22. Technische Zeichnung der Stangen zwischen Bodenplatte und Ringaufsatz.	153
D.23. Technische Zeichnung des Ringaufsatzes.	154
D.24. Technische Zeichnung des Winkels der Probenbühne.	155
D.25. Technische Zeichnung des Winkels der Polykapillarhalterung.	156
D.26. Technische Zeichnung des Arms der Polykapillarhalterung.	157
D.27. Technische Zeichnung des Zwischenrings der Polykapillarhalterung.	158
D.28. Technische Zeichnung des Strahlenschildes.	159
D.29. Technische Zeichnung des Filterrads.	160
D.30. Technische Zeichnung des Probentischs.	161
D.31. Technische Zeichnung der Probenhalterung.	162
D.32. Technische Zeichnung des Probenträgers.	163
D.33. Technische Zeichnung der Detektorhalterung.	163
D.34. Technische Zeichnung der Mikroskophalterung.	164
D.35. Technische Zeichnung der Zwischenplatte des Mikroskops.	164
D.36. Technische Zeichnung des Zwischenrings der Beleuchtung.	165

Anhang C.

Tabellenverzeichnis

3.1. Vergleich verschiedener Mikroanalysetechniken. Adaptiert von [13]. . .	30
3.2. Informationstiefe verschiedener Elemente in verschiedenen Materialien. Adaptiert von [6].	32
5.1. Verbindungen der Generatorbox.	69
5.2. Liste der verwendeten O-Ringe.	85
6.1. Befehlssatz des das Programms „MatrixMapJob“.	114
7.1. Strahldurchmesser für verschiedene Energien.	117
7.2. Absolute unteren Nachweisgrenzen pro Spot.	121
7.3. Relative unteren Nachweisgrenzen ohne Filter.	122
7.4. Relative unteren Nachweisgrenzen mit 100 µm Al Filter.	123

Anhang D.

Technische Zeichnungen

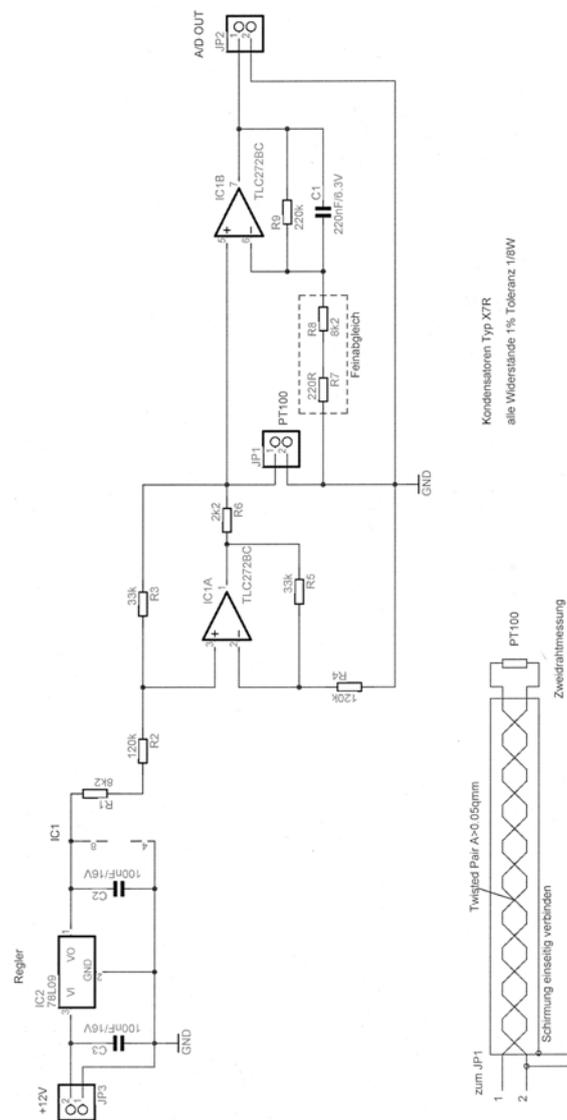


Abbildung D.1.: Schaltplan des PT-100 Messverstärkers.

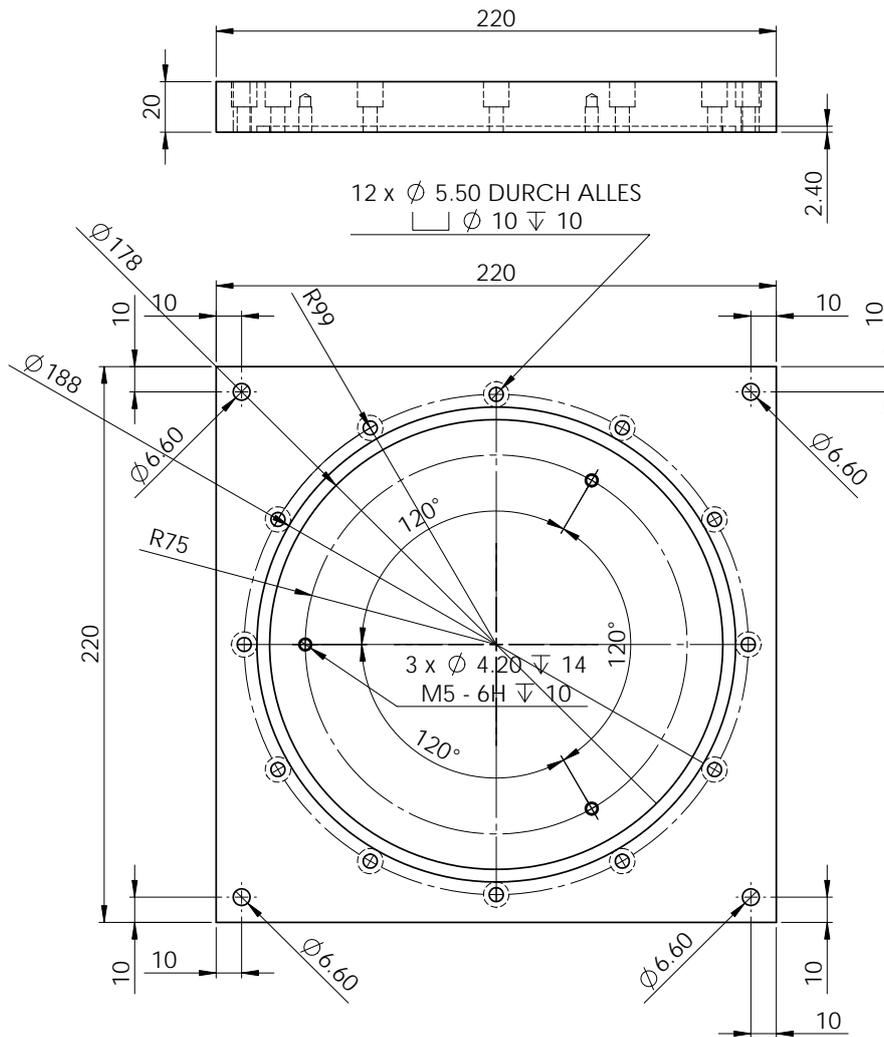


Abbildung D.2.: Technische Zeichnung der Grundplatte der Vakuumkammer.

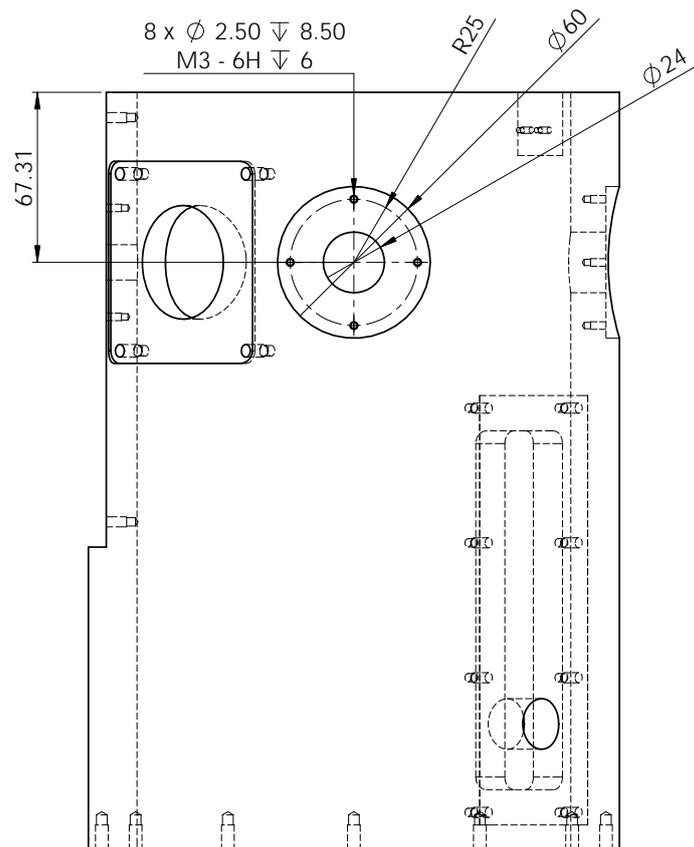


Abbildung D.3.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Detektorflanschseite.

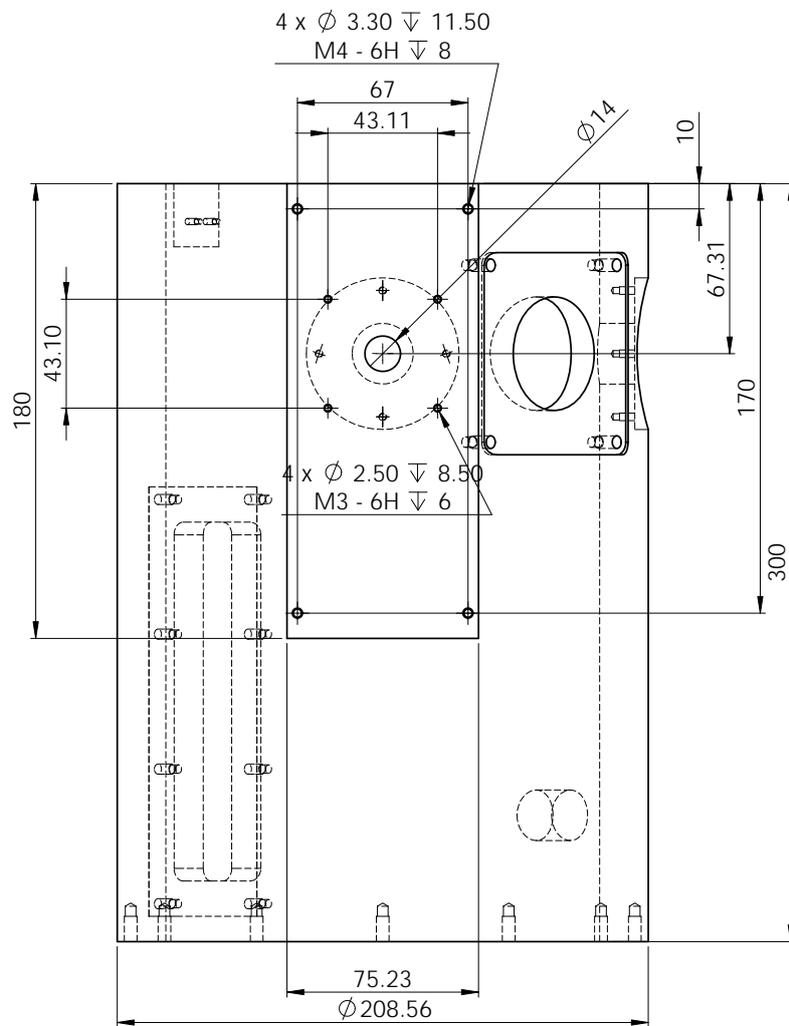


Abbildung D.4.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Röntgenröhrenseite.

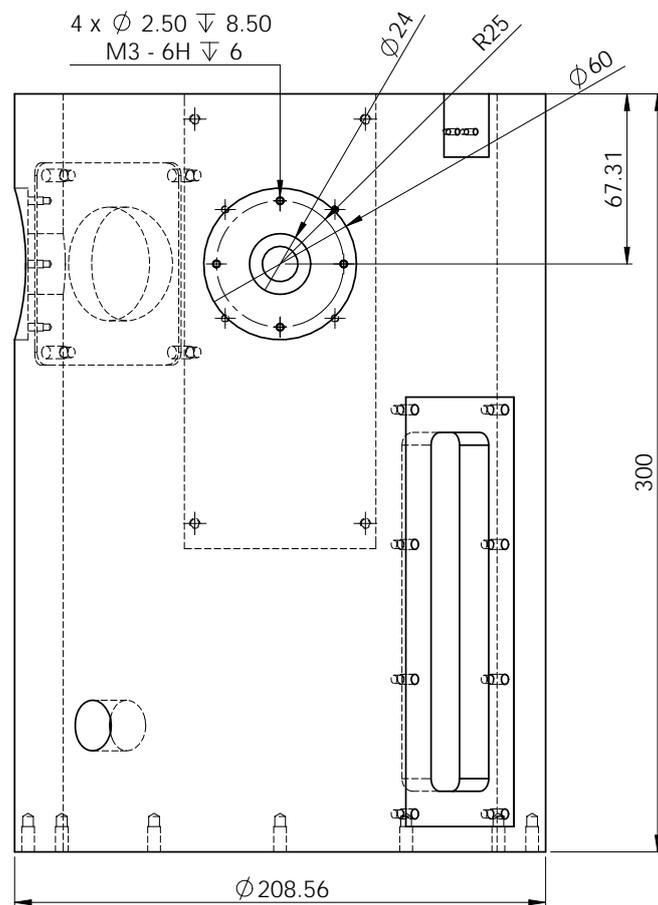


Abbildung D.5.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Detektorflanschseite in Strahlrichtung.

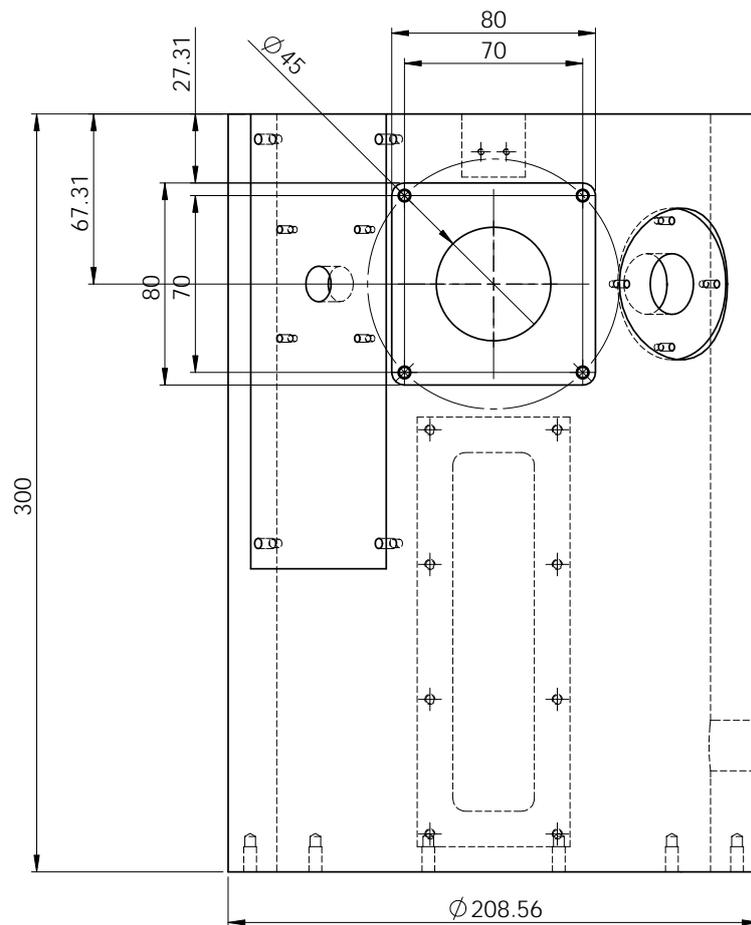


Abbildung D.6.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Mikroskopseite.

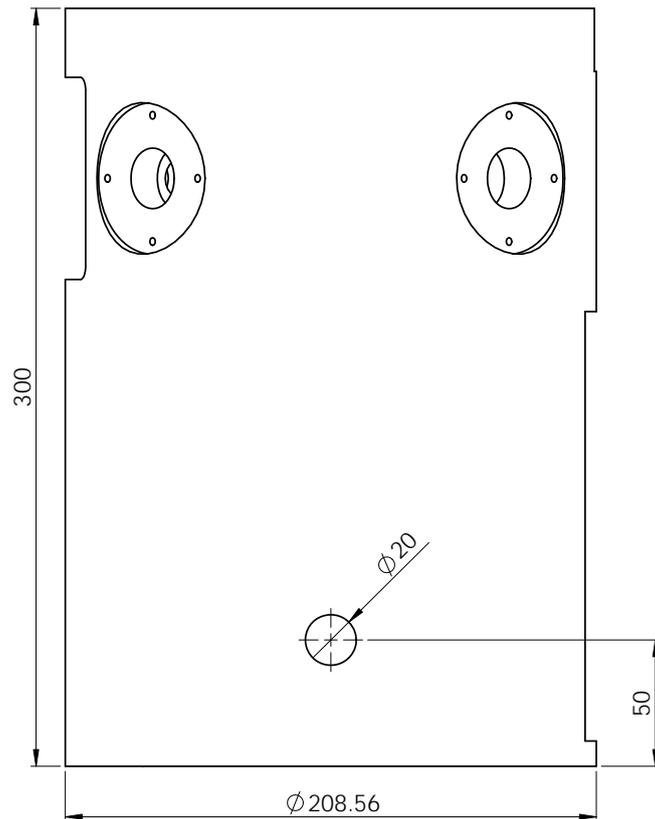


Abbildung D.7.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Seite des Vakuumsystemanschlusses.

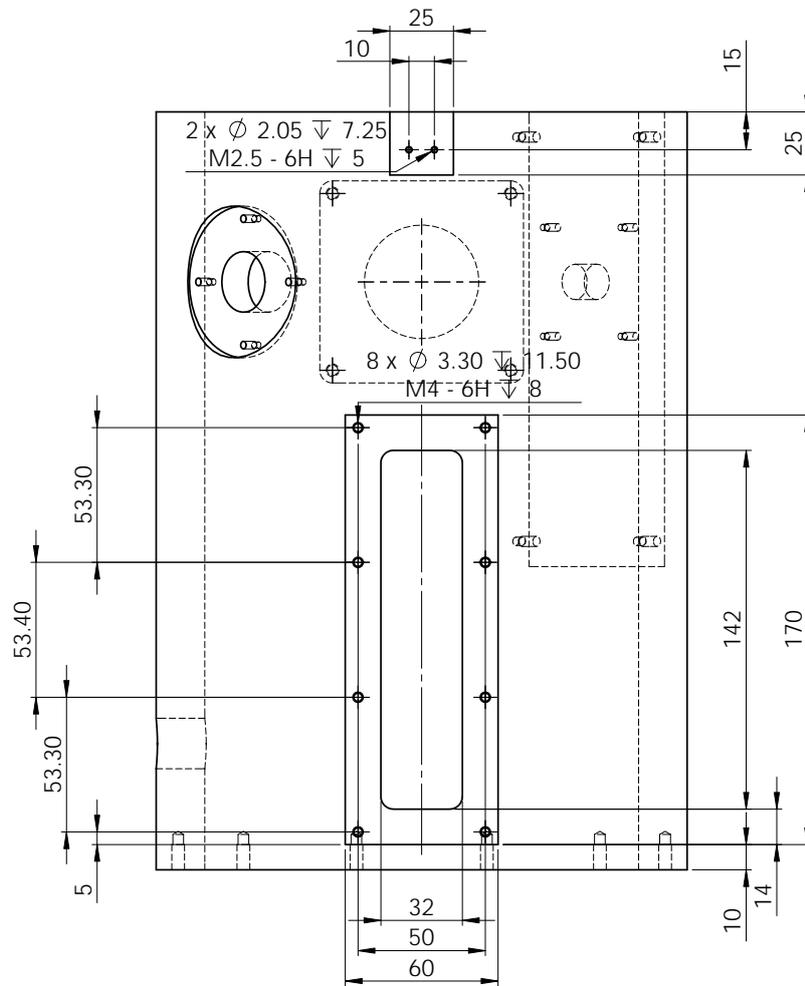


Abbildung D.8.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre auf der Steckerflanschseite.

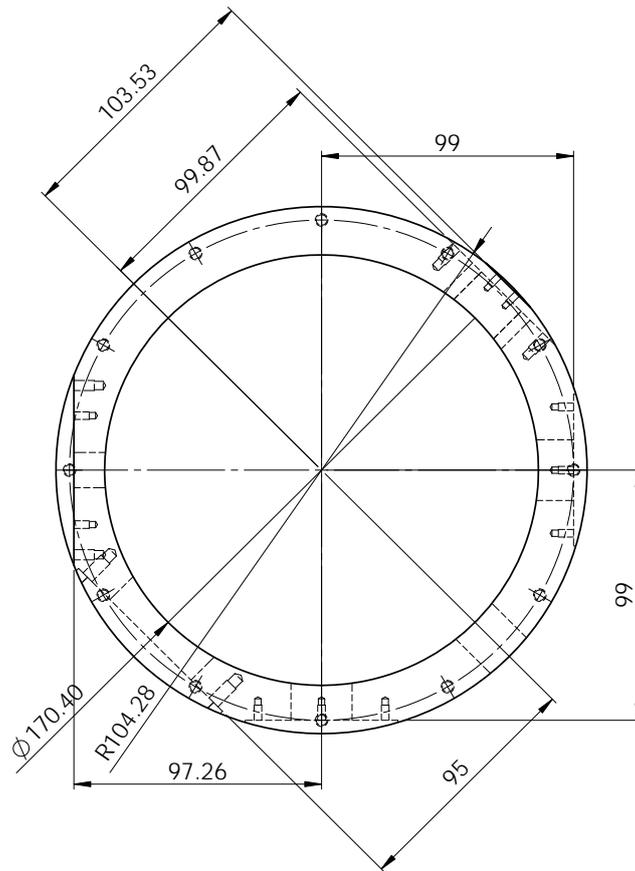


Abbildung D.9.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre, Ansicht von oben.

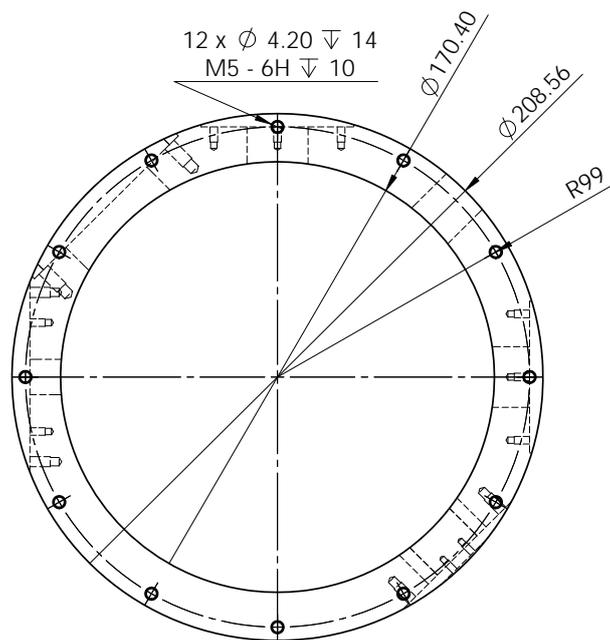


Abbildung D.10.: Technische Zeichnung der Vakuumröhre, Ansicht von unten.

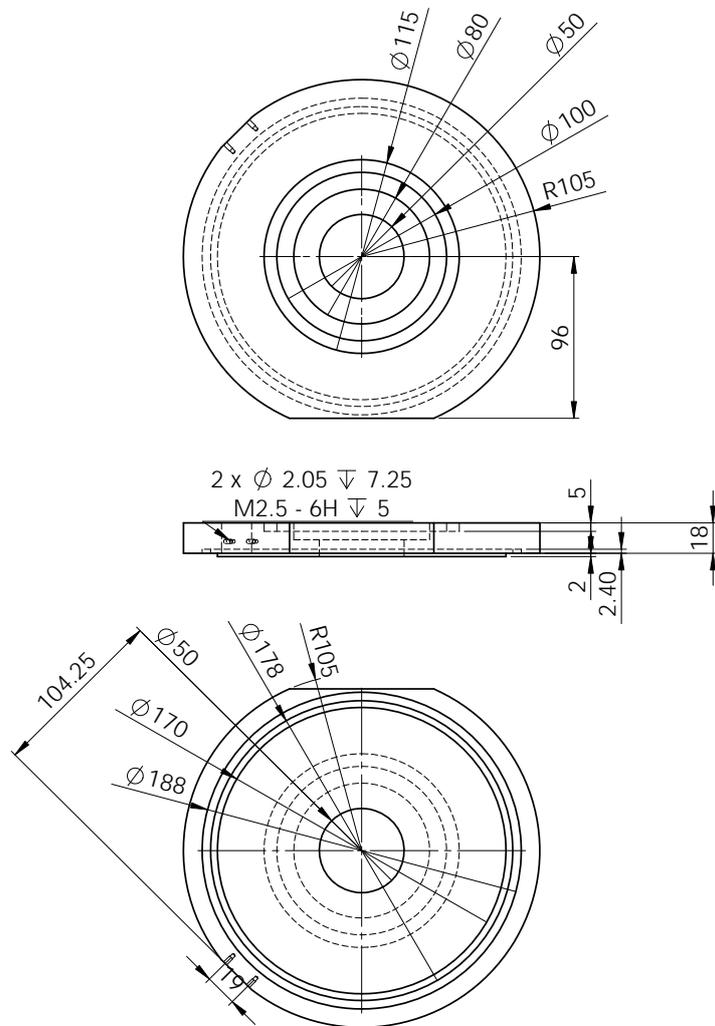


Abbildung D.11.: Technische Zeichnung des Deckels der Vakuumkammer.

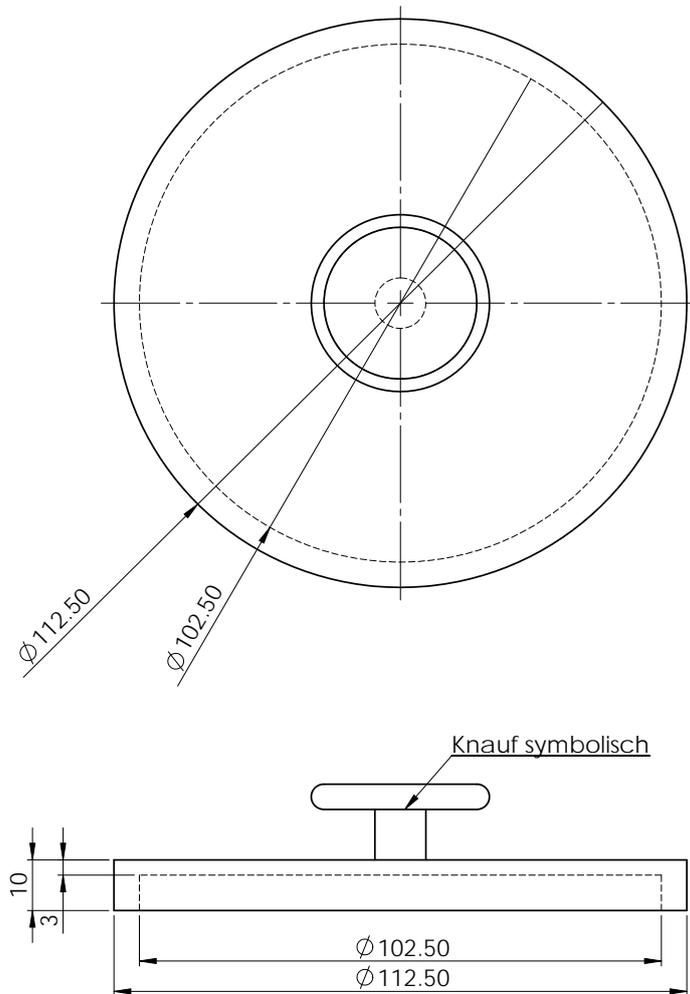


Abbildung D.12.: Technische Zeichnung des Deckels zur Abdeckung des Fensters.

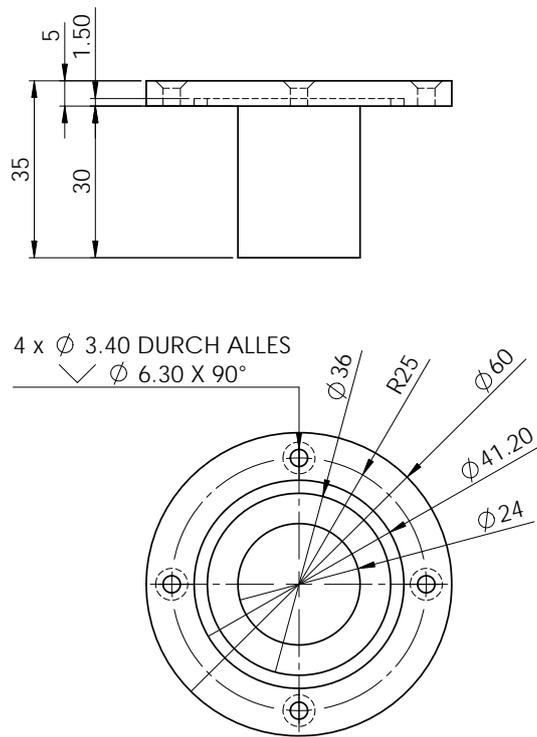


Abbildung D.13.: Technische Zeichnung des Blindflanschs für Detektorflansch in Strahlrichtung.

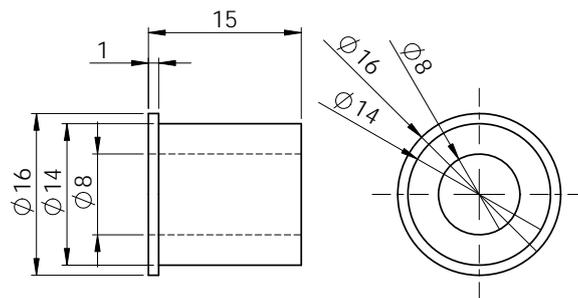


Abbildung D.14.: Technische Zeichnung des Strahlenschutzinsertes. Aus Messing gefertigt.

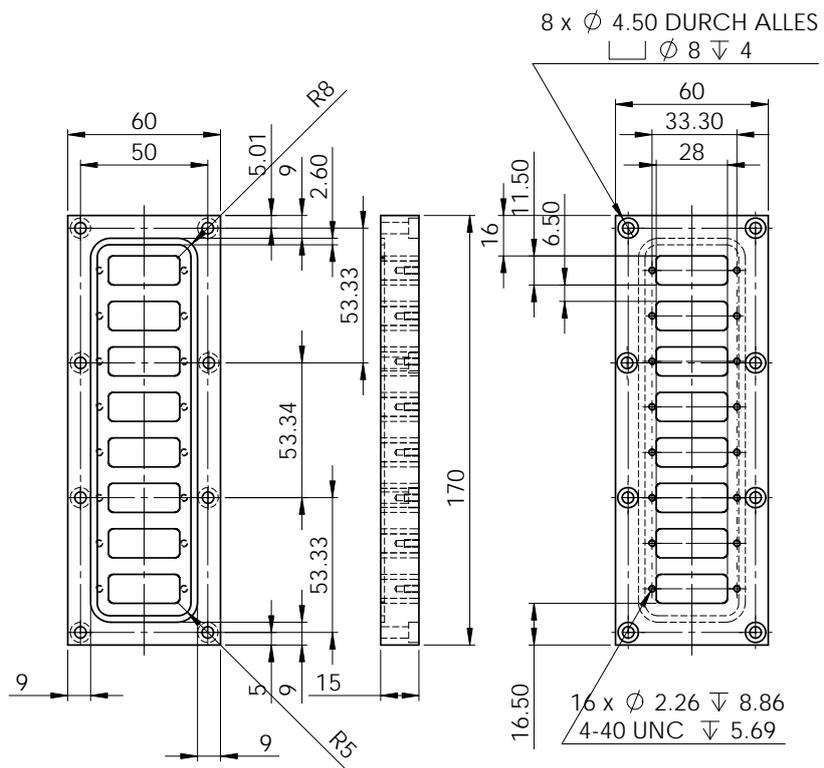


Abbildung D.15.: Technische Zeichnung des Steckerflanschs.

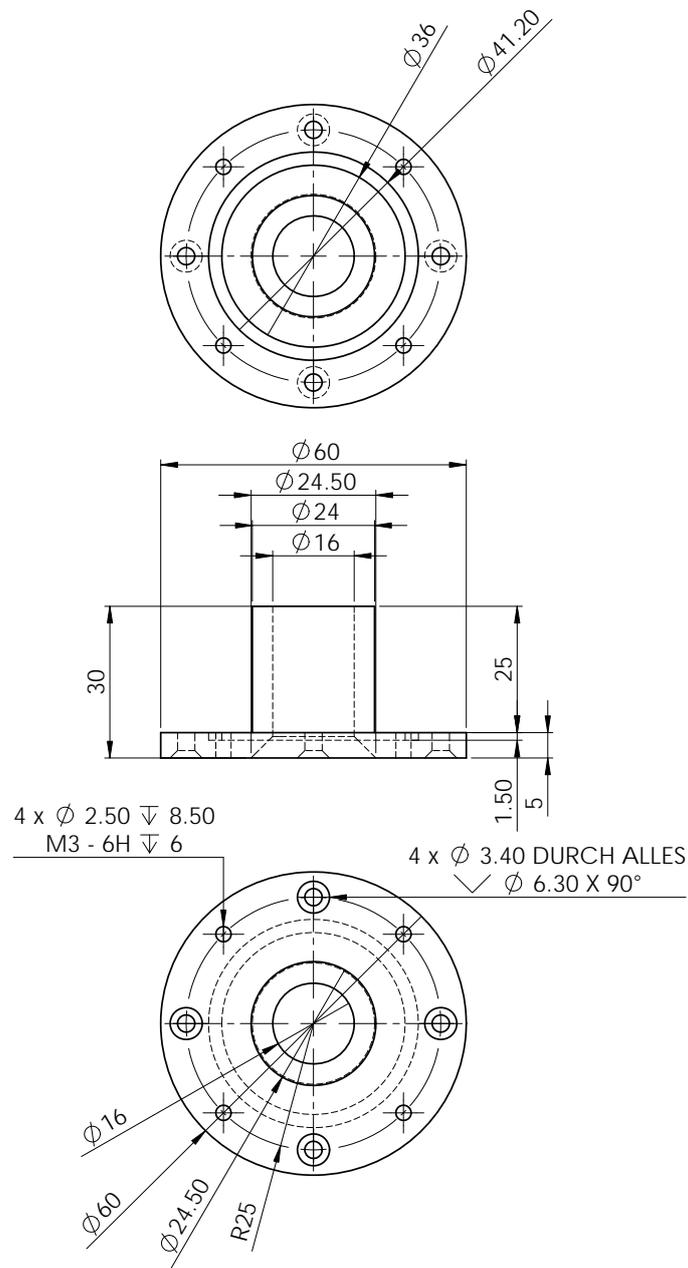


Abbildung D.16.: Technische Zeichnung des Detektorflanschs. Aus Plexiglas gefertigt.

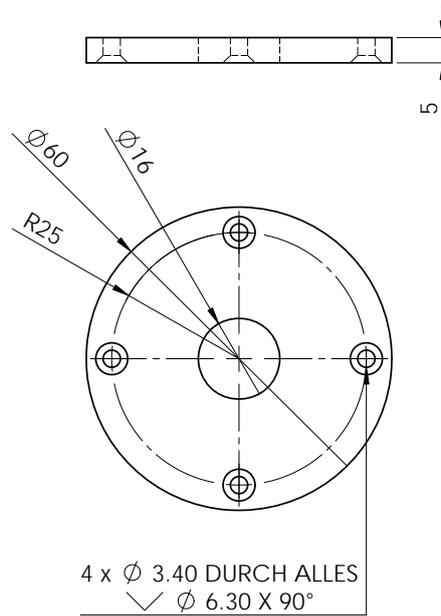


Abbildung D.17.: Technische Zeichnung des Detektorflansch-Gegenstücks.

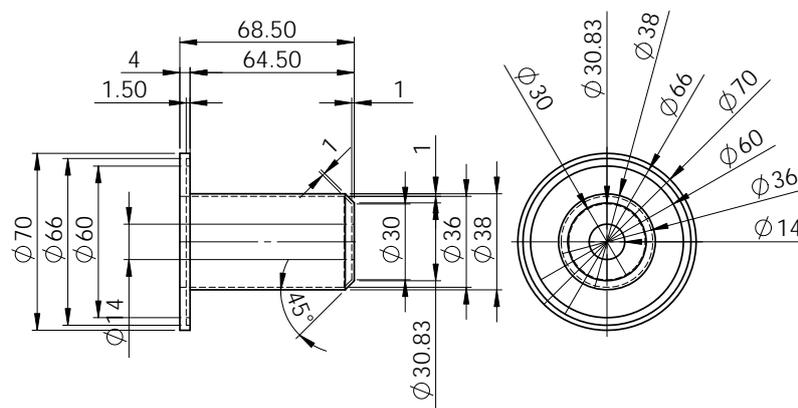


Abbildung D.18.: Technische Zeichnung des Mikroskoptopfs.

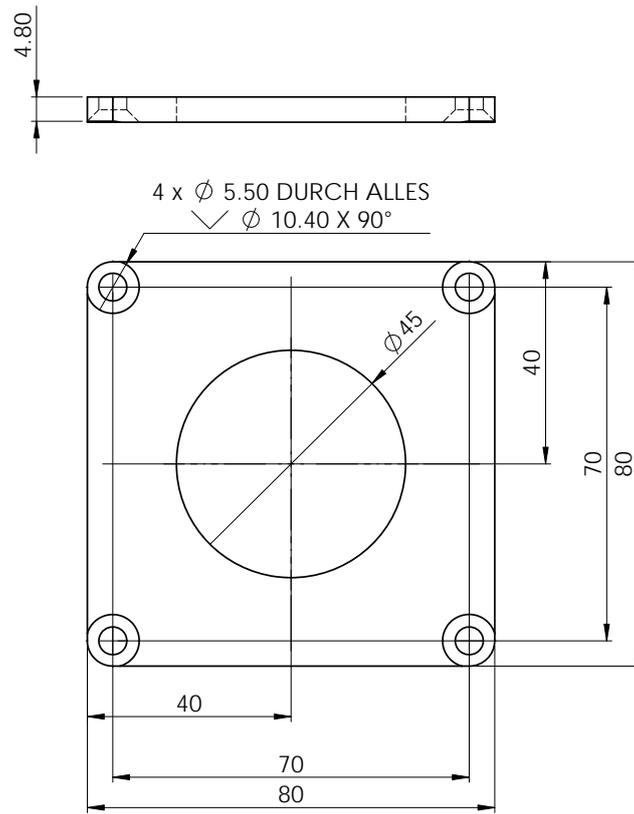


Abbildung D.19.: Technische Zeichnung der Klammer über dem Mikroskoptopf.

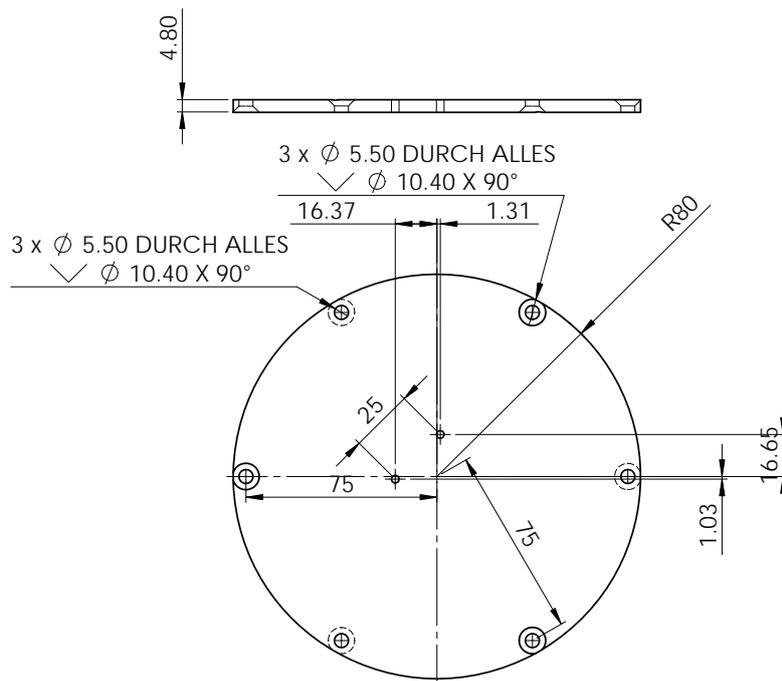


Abbildung D.21.: Technische Zeichnung der Bodenplatte.

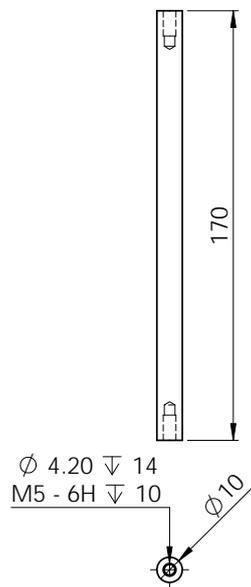


Abbildung D.22.: Technische Zeichnung der Stangen zwischen Bodenplatte und Ringaufsatz.

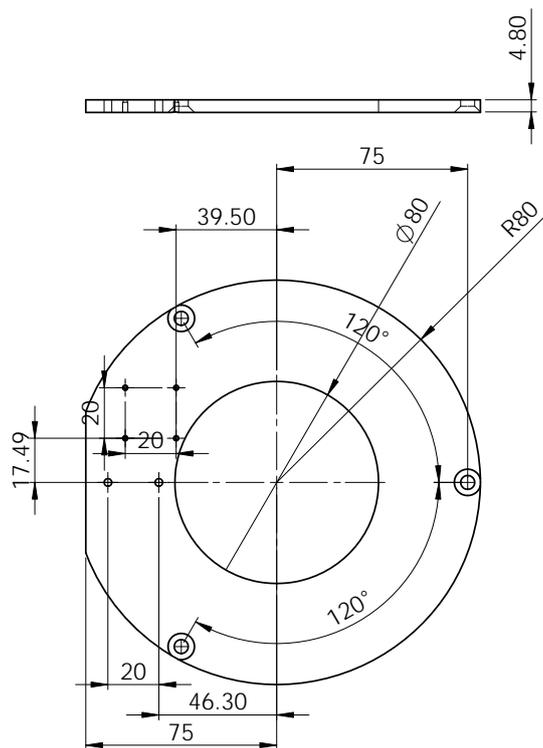


Abbildung D.23.: Technische Zeichnung des Ringaufsatzes.

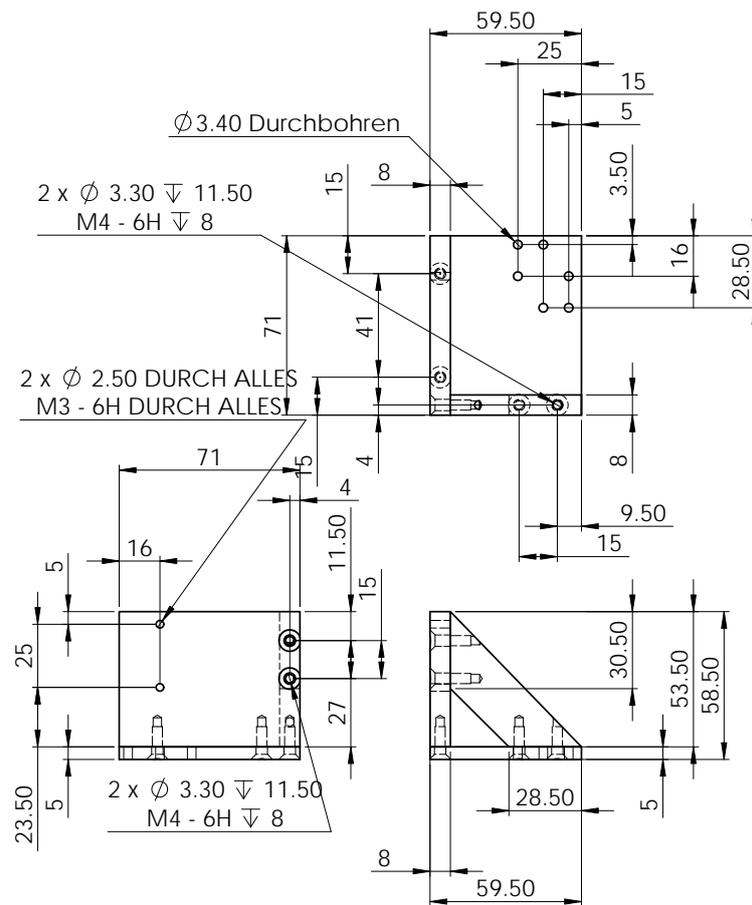


Abbildung D.24.: Technische Zeichnung des Winkels der Probenbühne.

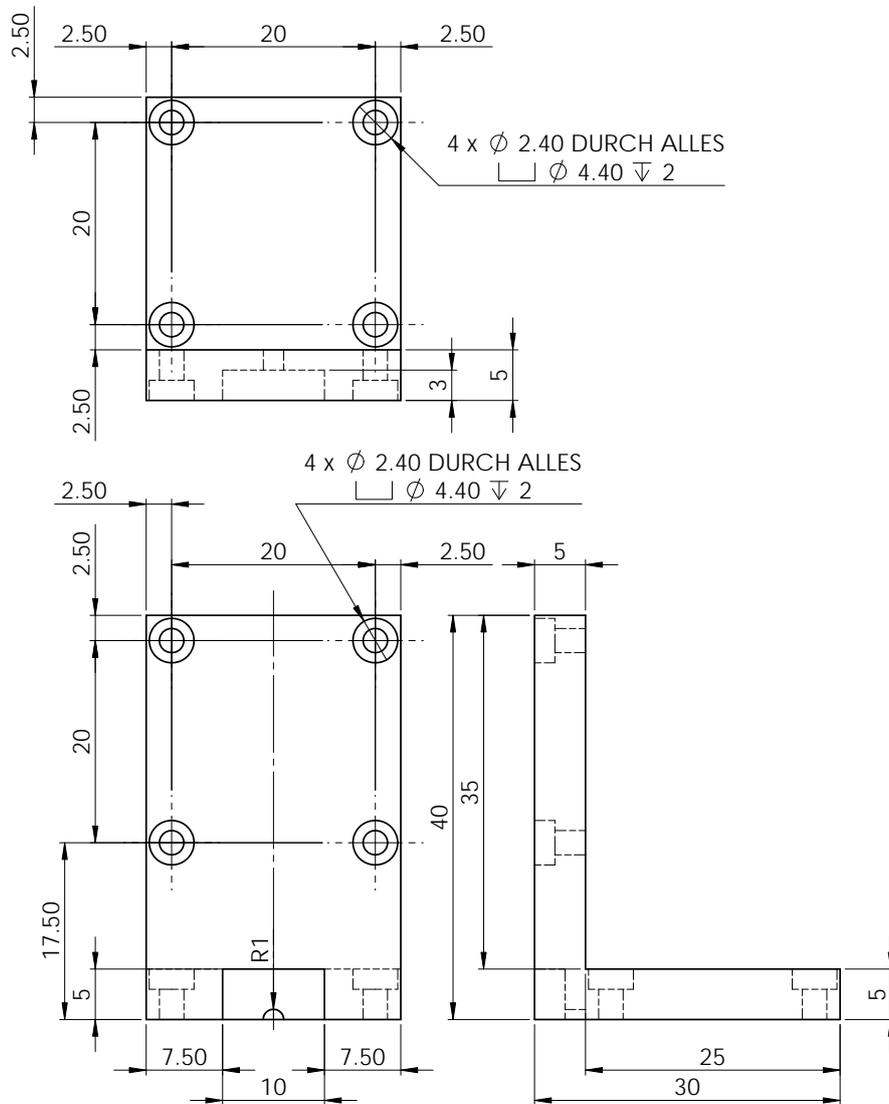


Abbildung D.25.: Technische Zeichnung des Winkels der Polykapillarhalterung.

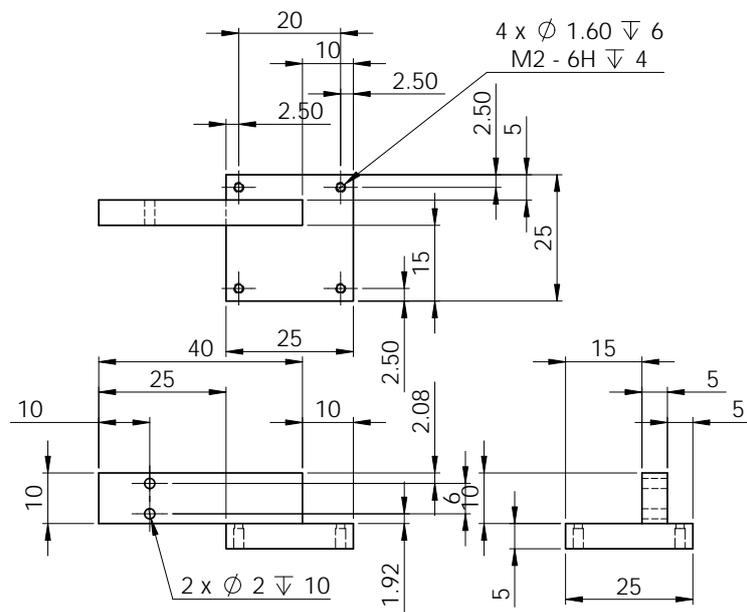


Abbildung D.26.: Technische Zeichnung des Arms der Polykapillarhalterung.

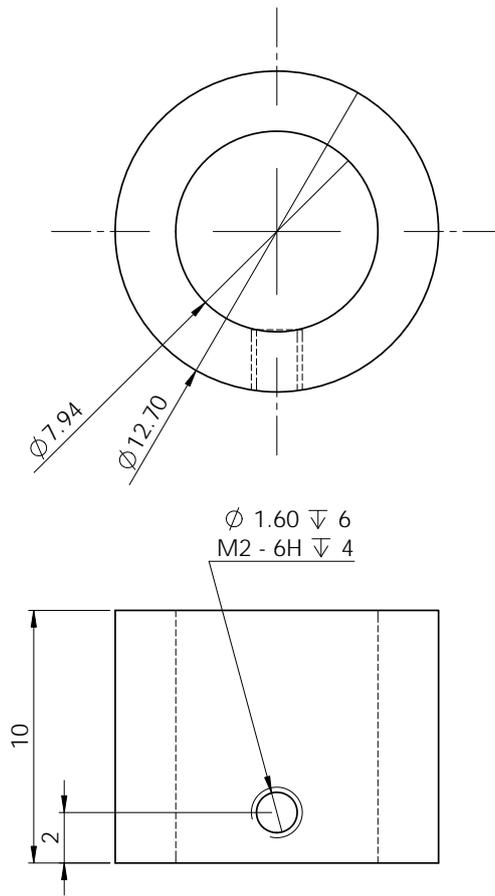


Abbildung D.27.: Technische Zeichnung des Zwischenrings der Polykapillarhalterung.

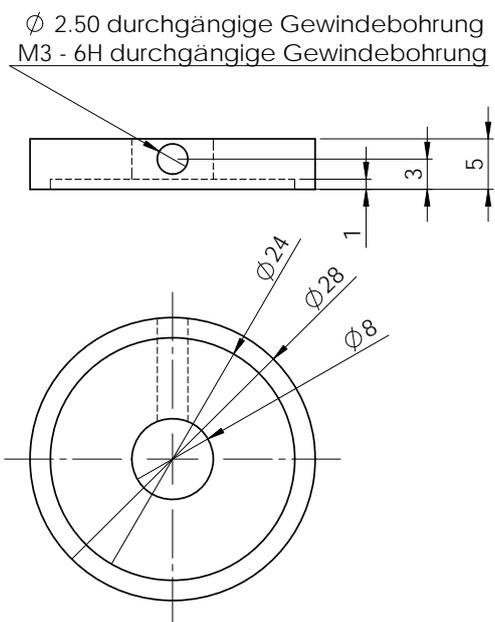


Abbildung D.28.: Technische Zeichnung des Strahlenschilds.

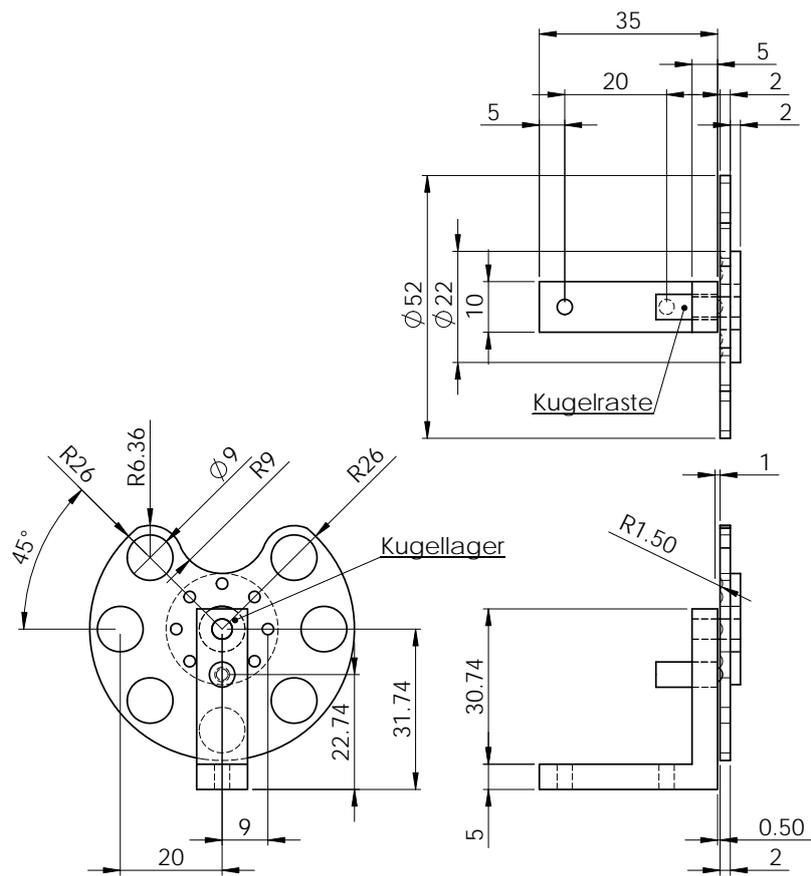


Abbildung D.29.: Technische Zeichnung des Filterrads.

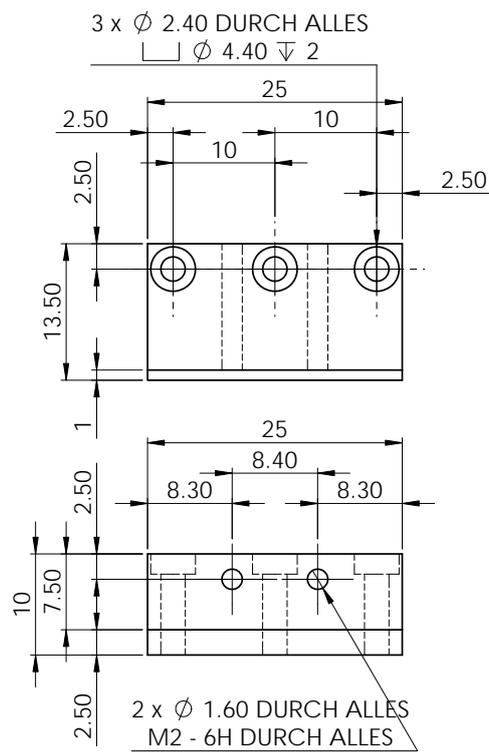


Abbildung D.31.: Technische Zeichnung der Probenhalterung.

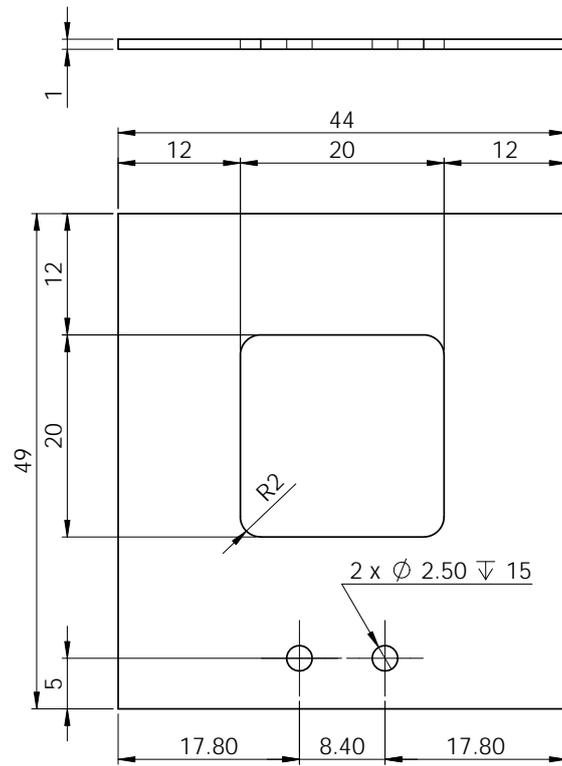


Abbildung D.32.: Technische Zeichnung des Probenträgers.

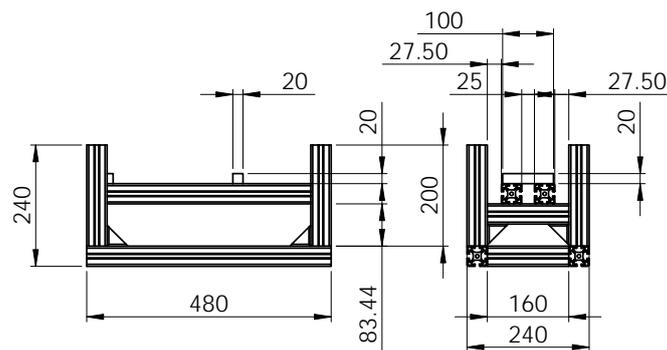


Abbildung D.33.: Technische Zeichnung der Detektorhalterung.

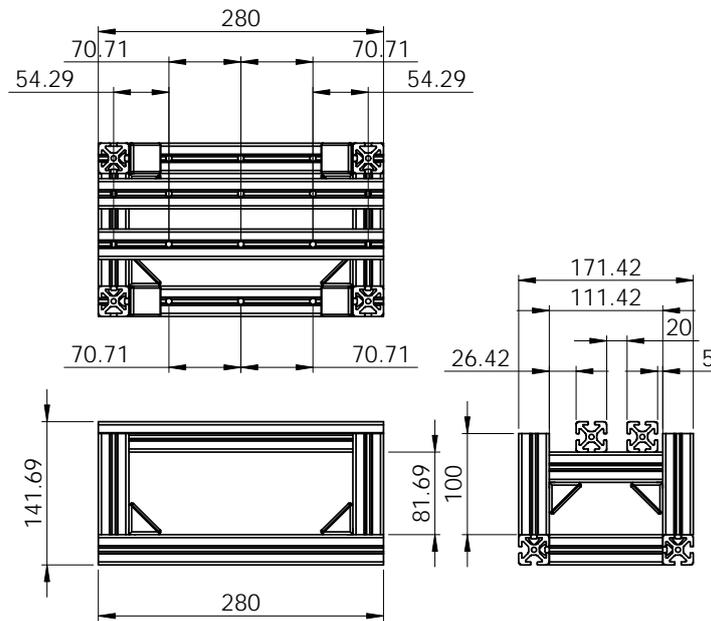


Abbildung D.34.: Technische Zeichnung der Mikroskophalterung.

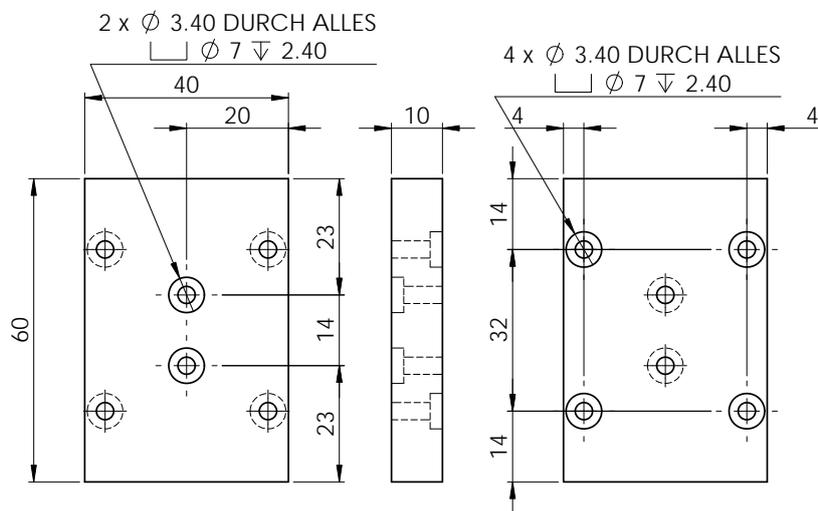


Abbildung D.35.: Technische Zeichnung der Zwischenplatte des Mikroskops.

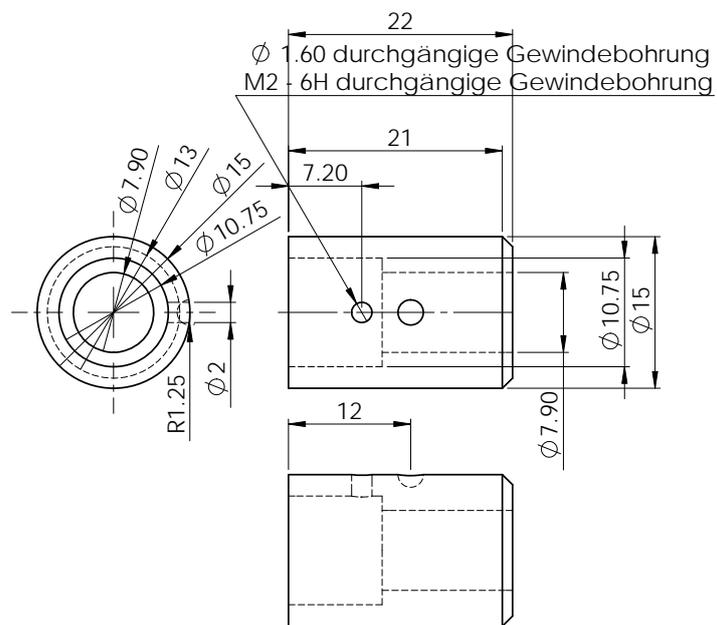


Abbildung D.36.: Technische Zeichnung des Zwischenrings der Beleuchtung.

Anhang E.

Weitere Arbeiten

Im Zuge meiner Diplomarbeit (und den beiden vorhergehenden Projektarbeiten) hatte ich die Möglichkeit, an weiteren Forschungsthemen der Arbeitsgruppe Röntgenphysik mitzuarbeiten. Daraus ergaben sich folgende Veröffentlichungen:

Wissenschaftliche Arbeiten

- A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek: *Feasibility study of total reflection X-Ray fluorescence analysis using a liquid metal jet X-Ray tube*. Spectrochimica Acta Part B, 99, pp. 67-69, 2014.
- C. Huber, S. Smolek, C. Strel, *Simulation of layer measurement with confocal micro-XRF*. X-Ray Spectrometry, 43 (3), pp. 175-179, 2014.
- S. Smolek, T. Nakazawa, A. Tabe, K. Nakano, K. Tsuji, C. Strel, P. Wobrauschek: *Comparison of two confocal micro-XRF spectrometers with different design aspects*. X-Ray Spectrometry, 43 (2), pp. 93-101, 2013.
- S. Smolek, B. Pemmer, M. Foelser, C. Strel, and P. Wobrauschek: *Confocal micro-XRF spectrometer for light element analysis*. Review of Scientific Instruments, 83, 083703, 2012.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel: *Influence of the excitation energy on absorption effects in Total Reflection X-ray Fluorescence analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27, pp. 340-345, 2012.
- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, R. Simon, P. Kregsamer, C. Strel: *Investigation of element distribution and homogeneity of TXRF samples using SR-micro-XRF to validate the use of an internal standard and improve external standard quantification*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 400 (8), pp 2649-2654, 2011.
- B. Pemmer, J. G. Hofstaetter, F. Meirer, S. Smolek, P. Wobrauschek, R. Simon, R. K. Fuchs, M. R. Allen, K. W. Condon, S. Reinwald, R. J. Phipps, D. B. Burr,

E. P. Paschalis, K. Klaushofer, C. Strel, P. Roschger: *Increased strontium uptake in trabecular bone of ovariectomized calcium-deficient rats treated with strontium ranelate or strontium chloride*. Journal of Synchrotron Radiation, 18, pp. 835-841, 2011.

- S. Smolek, C. Strel, N. Zoeger, P. Wobrauschek: *Improved micro x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis*. Review of Scientific Instruments, 81, 053707, 2010.

Vorträge

- C. Vanhoof, K. Tirez, J. Peters, P. Berghmans, C. Cornelis, E. Adriaensens, E. Roekens, F. Meirer, S. Smolek, A. Maderitsch, C. Strel, R. Steiniger, J. Göttlicher: *Total element determination and speciation of arsenic in airborne particulate matter by combining ED/WDXRF, HPLC- ICP-MS and XANES analyses*. EXRS 2014.
- B. Pemmer, S. Smolek, C. Weixelbaumer, M. Foelser, M. Rauwolf, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strel, A. Roschger, P. Roschger, K. Klaushofer, R. Simon, R. Windhager, S. Lang, J. Hofstaetter: *Differential accumulation of S, Ca, Fe and Zn in human osteosarcoma tissue*. ICXOM, Hamburg, 2013.
- C. Strel, S. Smolek, C. Huber, P. Wobrauschek: *Confocal Micro-XRF in vacuum: setup and applications*. Denver X-ray Conference, Westminster, 2013.
- B. Pemmer, S. Smolek, C. Weixelbaumer, M. Fölser, M. Rauwolf, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strel, A. Roschger, P. Roschger, K. Klaushofer, R. Simon, R. Windhager, S. Lang, J. Hofstätter: *Distribution of S, Ca, Fe And Zn in Human Osteosarcoma Tissue Determined with Synchrotron and Laboratory micro-XRF Analysis*. NESY Winter School, Planneralm, 2013.
- B. Pemmer, P. Wobrauschek, S. Smolek, C. Strel: *2D and 3D elemental imaging using X-ray sepctrometry*. Imaging in Life Sciences Workshop IV, Vienna, 2012.
- T. Nakazawa, A. Tabe, S. Smolek, C. Strel, P. Wobrauschek, K. Tsuji: *Evaluation of analytical performance of confocal micro-XRF spectrometers*. EXRS, Vienna, 2012.
- K. Uhlir, B. Frühmann, M. Griesser, G. Buzanich, C. Strel, P. Wobrauschek, B. Grossmayer, S. Smolek, A. Karydas, R. Padilla-Alvarez, A. Markowicz: *Applications of the PART II XRF-Spectrometer at the Kunsthistorisches Museum Vienna*. EXRS, Vienna, 2012
- K. Uhlir, B. Frühmann, G. Buzanich, M. Grieser, C. Strel, P. Wobrauschek, B. Grossmayer, S. Smolek: *First applications on a newly developed, portable,*

vacuum chamber quipped XRF-instrument, designed for the sophisticated needs of the Kunsthistorisches Museum Vienna. International Conference on the Use of X-ray (and related) Techniques in Arts and Cultural Heritage, Sharjah, United Arab Emirates, 2011.

- S. Smolek, P. Wobrauschek, C. Strel: *Confocal Micro XRF of light elements.* Annual Meeting, Okinawa, 2011.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis.* ANKA Seminar, Karlsruhe, 2011.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, C. Strel: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis.* TXRF Conference, Dortmund, 2011.
- S. Smolek, C. Strel, N. Zoeger, P. Wobrauschek, F. Meirer: *Micro X-ray Fluorescence Spectrometer with Low Power Tube and Polycapillary Optics for Light Element Analysis.* Channeling conference, Ferrara, 2010.
- F. Meirer, J. Hofstätter, S. Smolek, B. Pemmer, P. Wobrauschek, R. Simon, R. K. Fuchs, M. Allen, K. Condon, S. Reinwald, D. McClenathan, B. Keck, R. Phipps, D. Burr, P. Roschger, E. Paschalis, K. Klaushofer, C. Strel: *Levels and Spatial Distribution of Trace Elements in Bone Following Strontium Treatment in Calcium Deficient Rats.* Denver X-ray Conference, Denver, 2010.
- C. Strel, F. Meirer, P. Wobrauschek, N. Zoeger, S. Smolek, B. Pemmer, P. Roschger, J. Hofstätter, K. Klaushofer, G. Peponi, G. Falkenberg, R. Simon, J. Göttlicher: *Ortsaufgelöste Elementverteilung in Knochenproben mit Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometrie.* Institut für Leichtbau, TU Wien, 2010.
- S. Sasamori, F. Meirer, N. Zöger, C. Strel, P. Kregsamer, S. Smolek, C. Mantler, P. Wobrauschek: *Si wafer analysis of light elements by TXRF.* ALTECH ECS Meeting, Wien, 2010.
- F. Meirer, J. Hofstätter, S. Smolek, B. Pemmer, P. Wobrauschek, R. Simon, R. K. Fuchs, M. Allen, K. Condon, S. Reinwald, D. McClenathan, B. Keck, R. Phipps, D. Burr, P. Roschger, E. Paschalis, K. Klaushofer, C. Strel: *Level and spatial distribution of trace elements in bone following strontium treatment in calcium deficient rats.* ICXOM, Karlsruhe, 2009.
- S. Sasamori, F. Meirer, N. Zöger, C. Strel, P. Kregsamer, S. Smolek, C. Mantler, P. Wobrauschek: *Si wafer analysis of light elements by TXRF-study of absorption effects of metal contaminants.* ICXOM, Karlsruhe, 2009.

- S. Smolek, N. Zöger, C. Strel, P. Wobrauschek, F. Meirer, C. Horntrich: *Micro-XRF Spectrometer for Light Element Analysis*. ICXOM, Karlsruhe, 2009.
- S. Sasamori, N. Zöger, C. Strel, P. Kregsamer, S. Smolek, P. Wobrauschek, F. Meirer, C. Mantler: *Si Wafer Analysis Of Light Elements By TXRF - Chamber Adaption To Fit 6" And 8"Wafers*. Denver X-ray Conference, Colorado Springs, 2009.
- S. Smolek, C. Strel, N. Zöger, P. Wobrauschek, F. Meirer: *Micro X-Ray Fluorescence Spectrometer With Low Power Tube For Light Element Analysis*. Denver X-ray Conference, Colorado Springs, 2009.
- S. Sasamori, F. Meirer, N. Zoeger, C. Strel, P. Kregsamer, S. Smolek, C. Mantler, P. Wobrauschek: *Si wafer analysis of light elements by TXRF - chamber adaption to fit 6"and 8"wafers*. TXRF conference , Goetheborg, 2009.
- N. Zöger, C. Strel, F. Meirer, J. Hofstätter, P. Roschger, P. Wobrauschek, A. Maderitsch, S. Smolek, G. Pepponi, G. Falkenberg, R. Simon, A. Berzlanovich, K. Klaushofer: *Differential Accumulation of Trace elements in Double-tidemarks of Human Articular Cartilage in Osteoarthritis*. ECTS conference, Wien, 2009.
- S. Smolek, C. Strel, N. Zöger, P. Wobrauschek, F. Meirer: *Micro X-ray Fluorescence Spectrometer for Light Analysis with Low Power Tube excitation*. Denver X-Ray Conference, Denver, 2008.
- S. Sasamori, P. Wobrauschek, C. Strel, N. Zöger, S. Smolek, F. Meirer: *Micro-XRF from Carbon upwards with a laboratory x-ray source*. EXRS, Croatia, 2008.
- S. Smolek, C. Strel, N. Zöger, P. Wobrauschek, F. Meirer: *Micro X-ray Fluorescence Spectrometer with Low Power Tube for Light Element Analysis*. EXRS, Croatia, 2008.
- P. Wobrauschek, C. Strel, N. Zöger, S. Sasamori, S. Smolek: *Micro-XRF of light elements $Z > 6$ with laboratory sources*. Satellite Meeting to ICXOM, Kyoto, 2007.
- N. Zöger, C. Strel, F. Meirer, J. Hofstätter, P. Roschger, P. Wobrauschek, A. Maderitsch, S. Smolek, G. Falkenberg: *Elemental Distribution on Osteoarthritic joints by confocal micro-XRF*. ICXOM, Kyoto, 2007.

Poster

- J. Prost, S. Smolek, P. Wobrauschek, A. Markowicz, C. Strel: *Analysis of indoor aerosol particles with Total Reflection and Micro X-ray Fluorescence Analysis*. Denver X-ray Conference, Big Sky Montana, 2014.

- A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek, P. Takman and C. Strelti: *TXRF with liquid metal jet tube*. EXRS, Bologna, 2014.
- J. Prost, S. Smolek, P. Wobrauschek, A. Markowicz and C. Strelti: *Analysis of indoor aerosol particles with Total Reflection and Micro X-ray Fluorescence Analysis*. EXRS, Bologna, 2014.
- A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek, P. Takman, C. Strelti: *TXRF with liquid metal jet tube*. TXRF, Osaka, 2013.
- C. Huber, S. Smolek, C. Strelti, P. Wobrauschek: *Parameter study for confocal micro-XRF of layered structures using a simulation model*. ICXOM 2013, Hamburg, 2013.
- C. Huber, S. Smolek, C. Strelti, P. Wobrauschek: *A simulation model for confocal micro-XRF of layer structures*. Denver X-Ray Conference, Westminster, 2013.
- B. Pemmer, S. Smolek, C. Weixelbaumer, M. Foelser, M. Rauwolf, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strelti, A. Roschger, P. Roschger, K. Klaushofer, R. Simon, R. Windhager, S. Lang, J. Hofstaetter: *Distribution of S, Ca, Fe and Zn in human osteosarcoma tissue determined with synchrotron and laboratory Micro-XRF analysis*. Denver X-ray Conference, Westminster, 2013.
- S. Smolek, T. Nakazawa, A. Tabe, K. Nakano, K. Tsuji, C. Strelti, P. Wobrauschek: *Forensic investigations with two confocal micro-XRF spectrometers*. Denver X-Ray Conference, Westminster, 2013.
- B. Pemmer, S. Smolek, C. Weixelbaumer, M. Fölser, A. Roschger, C. Hofstätter, P. Wobrauschek, R. Windhager, S. Lang, R. Simon, P. Roschger, K. Klaushofer, C. Strelti: *Synchrotron and laboratory μ -XRF analysis of trace element distribution of mineralized human osteosarcoma tissue*. International Conference on Progress in Bone and Mineral Research, Vienna, 2012.
- S. Smolek, T. Nakazawa, K. Nakano, K. Tsuji, C. Strelti, P. Wobrauschek: *Comparison and characterization of key parameters of two confocal micro-XRF spectrometers*. Denver X-Ray Conference, Denver, 2012.
- S. Smolek, C. Strelti, P. Wobrauschek: *Confocal Micro-XRF Setup Optimized For Light Element Analysis*. Denver X-Ray Conference, Denver, 2012.
- S. Smolek, C. Strelti P. Wobrauschek: *Confocal Micro-XRF Spectrometer for Light Element Analysis*. EXRS, Vienna, 2012.
- S. Smolek, P. Wobrauschek, C. Strelti: *Confocal Micro-XRF of light elements*. Japanese Institute of Metals, Annual Meeting, Okinawa, 2011.

- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Streli: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis*. ANKA Seminar, Karlsruhe, 2011.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Streli, R. Simon, A. Nutsch: *Improvement of calibration processes in TXRF of wafer surface analysis: Investigation of saturation effects in TXRF by comparing different sample shapes*. Denver X-Ray Conference, Colorado Springs, 2011.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Streli, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis*. Denver X-Ray Conference, Colorado Springs, 2011.
- B. Frühmann, M. Griesser, C. Streli, P. Wobrauschek, B. Grossmayer, S. Smolek: *First applications of the newly developed microanalysis XRF spectrometer*. Technart, Berlin, 2011.
- F. Meirer, J. Hofstätter, S. Smolek, B. Pemmer, P. Wobrauschek, R. Simon, R. K. Fuchs, M. Allen, K. Condon, S. Reinwald, D. McClenathan, B. Keck, R. Phipps, D. Burr, P. Roschger, E. Paschalis, K. Klaushofer, C. Streli: *Levels and Spatial Distribution of Trace Elements in Bone Following Strontium Treatment in Calcium Deficient Rats*. NESY Winter School, Plannersalm, 2011.
- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Kregsamer, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Streli: *Investigation of the Element Distribution in TXRF Samples Using SR micro-XRF*. Denver X-ray Conference, Denver, 2010.
- S. Smolek, E. Margui, P. Kregsamer, I. Queralt, C. Streli: *Analysis of Plant Leaves related to Remediation Studies in Post-Mining Areas by Laboratory Based Micro-XRF Spectrometry*. Denver X-ray Conference, Denver, 2010.
- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Kregsamer, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Streli: *Investigation of the element distribution in TXRF samples using SR micro-XRF*. EXRS, Figueira da Foz, 2010.
- F. Meirer, J. Hofstätter, S. Smolek, B. Pemmer, P. Wobrauschek, R. Simon, R. K. Fuchs, M. Allen, K. Condon, S. Reinwald, D. McClenathan, B. Keck, R. Phipps, D. Burr, P. Roschger, E. Paschalis, K. Klaushofer: *Levels and Spatial Distribution of Trace Elements in Bone Following Strontium Treatment in Calcium Deficient Rats*. EXRS, Figueira da Foz, 2010.
- S. Smolek, E. Margui, P. Kregsamer, I. Queralt, C. Streli: *Laboratory Based Micro-XRF Imaging of Plant Leaves related to Remediation Studies in Post-Mining Areas*. EXRS, Figueira da Foz, 2010.

- N. Zöger, C. Strel, F. Meirer, J. Hofstätter, P. Roschger, P. Wobrauschek, A. Maderitsch, S. Smolek, G. Falkenberg: *Confocal Synchrotron radiation induced μ -XRF of osteoarthritic bone samples*. CSI XXXV, Xiamen 2007.
- N. Zoeger, C. Strel, F. Meirer, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Roschger, J. Hofstaetter, G. Falkenberg: *Elemental imaging in osteoarthritic joint bones*. Denver X-ray Conference, Colorado Springs, 2007.
- N. Zoeger, C. Strel, F. Meirer, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Roschger, J. Hofstaetter, G. Falkenberg: *Elemental imaging in osteoarthritic joint bones*. HasyLab Satellite Meeting to User Meeting, 2007.

Proceedings

- K. Uhlir, B. Frühmann, G. Buzanich, M. Griesser, C. Strel, P. Wobrauschek, B. Grossmayer, S. Smolek: *A newly developed, portable, vacuum-chamber equipped XRF-instrument, designed for the sophisticated needs of the Kunsthistorisches Museum, Vienna*. International Conference on the Use of X-ray (and related) Techniques in Arts and Cultural Heritage, Sharjah, United Arab Emirates, 2012.
- S. Sasamori, F. Meirer, N. Zöger, C. Strel, P. Kregsamer, S. Smolek, C. Mantler, P. Wobrauschek: *Si wafer analysis of light elements by TXRF*. ECS trans proceedings of the ALtech conference, 2009.

Wissenschaftliche Berichte

- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, R. Simon, P. Wobrauschek, C. Strel: *Determination of the element distribution in TXRF samples using SR- μ -XRF*. Report for ANKA Annual report, 2010.
- P. Wobrauschek, S. Smolek, S. Strel, V. A. Waduge, S. Seneviratne: *A new attachment module for secondary target excitation with sample changer and vacuum chamber*. IAEA XRF Newsletter, 17, 15-16, 2009.
- N. Zoeger, J. Hofstaetter, F. Meirer, C. Strel, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Roschger, G. Falkenberg: *Elemental Imaging in Osteoarthritis* HasyLab Annual Report 2006.
- N. Zoeger, A. Pyzalla, F. Meirer, C. Strel, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, G. Falkenberg: *Elemental distribution in fossilized Dinosaur Bone* HasyLab Annual Report 2006.