

3D Mikro–Röntgenfluoreszenzanalyse

Wolfgang Malzer

Universität Bremen 2004

3D Mikro–Röntgenfluoreszenzanalyse

Vom Fachbereich für Physik und Elektrotechnik
der Universität Bremen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl. Ing. Wolfgang Malzer
aus Berlin

1. Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. J. Bleck–Neuhaus
2. Gutachter:	Prof. Dr. techn. M. Mantler
Eingereicht am:	20.09.2004
Tag des Promotionskolloquiums:	14.10.2004

abstract

This thesis introduces a new setup which extends the capabilities of X-ray spectroscopy. A confocal alignment of two polycapillary X-ray lenses facilitates three dimensional resolved X-ray fluorescence analysis (3D micro-XRF). With a spatial resolution of down to around $10\text{ }\mu\text{m}$ to $20\text{ }\mu\text{m}$ the determination of elemental densities is feasible nondestructively. Even information on the chemical state of elements can be obtained by exploring the X-ray Absorption Fine Structure (3D micro-XAFS) of elements of interest.

The two modes, XRF and XAFS, of this new 3D analysis, their already successful application and their prospects as well as their restrictions and problems are portrayed with a detailed example of application for each one. We investigated paint layers and under glaze paintings, historical artifacts both of them, in order to throw light on the process of their production.

Most of these experiments were performed with a synchrotron radiation source, but we also built up a 3D micro-XRF experiment with an X-ray tube. The setups are presented in the first of three principal chapters together with the properties of the crucial components, i.e. the capillary lenses. It continues with a first round of characterization regarding resolution and detection limits. Sufficiently good to cover a wide range of analytical problems with the use of synchrotron radiation excitation, the sensitivity of the setup with X-ray tube turned out do be considerably lower.

A second more theoretical approach to the characterization leads to a deeper comprehension of the factors influencing the sensitivity of a 3D micro-XRF experiment. A mathematical model of the overlapping foci closely links the count rate detected with the properties of the X-ray optics. The starting point was the development of a quantification procedure for depth profiling measurements; a development which was triggered by problems and questions arising from the application experiments.

So far, 3D micro-XRF and 3D micro-XAFS proved to be capable of providing valuable analytical results. Semiquantitative evaluations of depth profiling measurements were performed and the developments leading beyond that give hope that an entirely quantitative evaluation may be within reach soon.

Nomenklatur der Emissionslinien und Absorptionskanten

Das Diagramm zeigt schematisch einen Ausschnitt des Termschemas der angeregten Zustände und der nach den Dipolauswahlregeln erlaubten Übergänge. Links steht die Notation für die Schalen, bzw. Absorptionskanten. In der rechten Spalte sind die entsprechenden Quantenzahlen für Spin-Bahn Kopplung zugeordnet. Für die Bezeichnung der Übergänge wird die in

Schale	Übergänge		Schale
	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ c c } \hline \alpha & \beta \\ \hline \end{array}$ </div>		n l j
K	$\alpha_1 \alpha_2$	$\beta_1 \beta_2$	1 0 $\frac{1}{2}$
	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ c c c } \hline \alpha & \beta & \gamma \\ \hline \end{array}$ </div>		
L I	$\alpha_1 \alpha_2$	$\beta_1 \eta$	2 0 $\frac{1}{2}$
L II		$\beta_3 \beta_4$	2 1 $\frac{1}{2}$
L III			2 1 $\frac{3}{2}$
M I			3 0 $\frac{1}{2}$
M II			3 1 $\frac{1}{2}$
M III			3 1 $\frac{3}{2}$
M IV			3 2 $\frac{3}{2}$
M V			3 2 $\frac{5}{2}$

der Röntgenanalytik übliche Siegbahn Notation verwendet. In dieser Arbeit werden meist mehrere Linien summarisch behandelt. Die entsprechende Schreibweise ist ebenfalls skizziert; die starken und eng zusammen liegenden Linien werden jeweils aufsummiert. Z.B. steht $K\alpha$ für die Summe der KL-Übergänge, oder $L\beta$ für den Übergang $L\beta_1$.

Energien von Emissionslinien

K-Linien			L-Linien		
Element	Linien	Energie	Element	Linien	Energie
		keV			keV
K	$K\alpha$	3.3	Sn	$L\alpha$	3.4
Cl	$K\alpha$	2.6		$L\beta$	3.7
Ca	$K\alpha$	3.7	Hg	$L\alpha$	10
Cu	$K\alpha$	8.0		$L\beta$	12
Zn	$K\alpha$	8.6	Pb	$L\alpha$	10.5
Sr	$K\alpha$	14		$L\beta$	12.6
Ag	$K\alpha$	22			

Die Energien von Emissionslinien, die im Text vorkommen, sind hier aufgelistet.

Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit	Seite
K	Kalibrierungskonstante für RFA Spektrometer	1	36
N	Zahl der Photonen	1	34
Q	Massenbelegung	$\frac{\text{Masse}}{\text{Fläche}}$	34
T_A, T_D	Transmission von Optiken; im Anregungs- bzw. Detektionskanal	1	19, 53
ϵ	Intrinsische Detektoreffizienz	1	
$\eta(\mathbf{r})$	Dreidimensionale Empfindlichkeit des 3D-Aufbaus	$\frac{1}{\text{Fläche}}$	50
$\eta(x)$	Empfindlichkeit des 3D-Aufbaus für tiefsensitive Messungen	1	42,52
$\tilde{\eta}$	Integrale Empfindlichkeit des 3D Aufbaus	Länge	48, 52
$\bar{\mu}$	effektiver Massenschwächungskoeffizient	$\frac{1}{\text{Länge}}$	35
$\bar{\mu}_{lin}, \bar{\mu}\rho$	linearer effektiver Massenschwächungskoeffizient	$\frac{1}{\text{Länge}}$	35
ρ	Massendichte	$\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$	
$\sigma_A, \sigma_D, \sigma_y$	Charakteristische Parameter der Gauß'schen Glockenkurve für: Anregung, Detektion, tiefsensitive Messung	Länge	19, 52
σ_F	Fluoreszenzproduktionsquerschnitt	$\frac{\text{Fläche}}{\text{Masse}}$	35
τ	Massenabsorptionskoeffizient	$\frac{\text{Fläche}}{\text{Masse}}$	35
φ	Photonenflussdichte	$\frac{\text{Photonen}}{\text{Zeit Fläche}}$	34
Φ	Photonenfluss	$\frac{\text{Photonen}}{\text{Zeit}}$	34
ω	Fluoreszenzausbeute	1	
Ω	Raumwinkel		

Akronyme und Abkürzungen

BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung	
DCM	Doppel Kristall Monochromator	13
DMM	Doppel Multilayer Monochromator	13
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (analysis)	
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility	
PIXE	Particle/Proton Induced X-ray Emission	
PolyCCC	Poly Conical Capillary Collimator	
RBS	Rutherford Back-Scattering	
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse	
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence	
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure	

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Der 3D-Aufbau	7
2.1	Experimentelle Realisierung	7
2.2	Röntgenoptiken	14
2.3	Das Untersuchungsvolumen	19
2.4	Experimentelle Charakterisierung	23
2.5	Nachweisgrenze und Nachweistiefe	27
2.6	Vergleichbare Methoden	29
3	Die Fluoreszenzintensität	31
3.1	Quantifizierung in der RFA	33
3.2	Behandlung divergenter Strahlung	38
3.3	Intensitätsbeziehung für tiefsensitive Messungen	41
3.4	Charakterisierung mit Multielement Standards	43
3.5	Charakteristische Größen für 3D-RFA Spektrometer	48
4	Anwendungen	59
4.1	Messungen mit Röhrenanregung	61
4.2	Untersuchung von Malschichten	63
4.3	Tiefenaufgelöste XAFS-Spektroskopie	75
5	Zusammenfassung und Ausblick	87
	Literaturverzeichnis	89

Kapitel 1

Einführung

Dreidimensional aufgelöste Spektroskopie wird im Optischen schon lange betrieben. Konfokale Anordnungen sind dabei eine gängige Technik, um ein rauscharmes Signal zu erhalten. Im Röntgenbereich fehlten lange Zeit geeignete Linsen - vor allem für die Detektion, wo ein kleiner Brennfleck und ein großer Raumwinkel erforderlich sind, damit ein ausreichend großes Signal gemessen werden kann - um dreidimensional aufgelöste Messungen mit konfokaler Technik zu realisieren.

Mit der zunehmend erfolgreichen Entwicklung von Kapillarlinsen, die vor etwa 15 Jahren ihren Anfang nahm, erschien auch die konfokale Anordnung zweier solcher Röntgenlinsen machbar. Diese Kapillarlinsen, die aus mehreren Hunderttausend Hohlkapillaren aufgebaut sind, transportieren Röntgenstrahlung durch mehrfache Totalreflexion. Gekrümmte Kapillaren lenken die Strahlung mit Radien von mehreren 10 cm ab und erlauben den Bau von Röntgenlinsen mit relativ kurzen Brennweiten und relativ großen Öffnungswinkeln. Die Halbwertsbreiten der Foki solcher Kapillarlinsen liegen mittlerweile in der Größenordnung von 20 μm .

Ein konfokaler Aufbau für den Röntgenbereich verspricht eine dreidimensional aufgelöste, zerstörungsfreie Mikroanalytik der Elementgehalte aller Arten von Proben, die bereits der Methode der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) zugänglich waren. An Synchrotronstrahlungsquellen, mit der Möglichkeit energetisch hochaufgelöst und durchstimmbare anzuregen, erscheint sogar die chemische Speziation möglich - ebenfalls in einer Größenordnung von wenigen 10 μm dreidimensional ortsaufgelöst. Es sollte möglich sein, die Methoden der Untersuchung der Feinstruktur der Absorptionskanten (XAFS) ebenso wie die der Röntgenfluoreszenzanalyse in einer derartigen Geometrie einzusetzen.

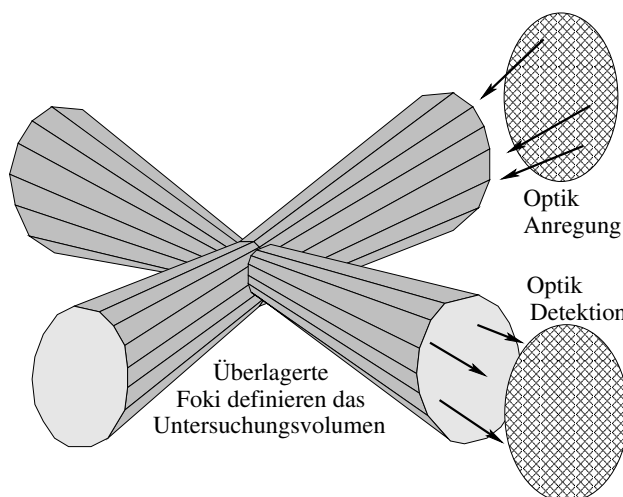
Der Elementbereich, der mit diesen Methoden der Fluoreszenzspektroskopie zugänglich ist, umfasst prinzipiell alle Elemente, die schwerer als Berylli-

um sind. Wegen der starken Absorption der Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente, kann man allerdings erst für Elemente ab der vierten Periode Informationstiefen von mehreren $10\text{ }\mu\text{m}$ erwarten.

Die Dynamik der Empfindlichkeit reicht für die Mikro-RFA mit Röhrenanregung für die Messung von Konzentrationen vom Prozentbereich bis hinab in den unteren ppm-Bereich, oder in absoluten Massen bis hinab zu Probenmengen von ng. Diese Empfindlichkeit und Dynamik machen die Mikro-RFA zu einer flexiblen, vielseitig eingesetzten Analysemethode. Die zweite Optik wird die Empfindlichkeit reduzieren. Bis zu welchem Grad, das ist a priori schwer einzuschätzen.

Die experimentelle Umsetzung der Idee konfokaler Röntgenspektroskopie und die Entwicklung von Ansätzen zur quantitativen Auswertung der Messdaten waren die beiden Schwerpunkte meiner Arbeit.

Mit Röntgenlinsen und Röntgentechnologie ist eine Anordnung, bei der Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung durch die gleiche Linse konditioniert werden schwer denkbar. Die Skizze zeigt die rechtwinklige Anordnung der beiden Optiken, mit der die Experimente realisiert wurden. Skizziert ist das Strahlungsfeld, das durch die Optik im Anregungskanal geformt wird und das Sichtfeld des Detektors, das durch die Optik im Detektionskanal bestimmt wird. Die Überlagerung der Foki definiert das Untersuchungsvolumen.



des Detektors, das durch die Optik im Detektionskanal bestimmt wird. Die Überlagerung der Foki definiert das Untersuchungsvolumen.

Anhand der Skizze kann man sich auch klarmachen, dass man die Analogie zu konfokalen Experimenten im Optischen nicht zu sehr betonen sollte. Mikroskopie mit sichtbarem Licht erlaubt dank der im Vergleich zur Apertur kleinen realisierbaren Brennweiten schon eine gewisse Tiefenschärfe. Dagegen gesehen sind die Öffnungswinkel von Röntgenlinsen klein; eine apparative Eingrenzung des gemessenen Probenvolumens, und damit eine Tiefenschärfe, bzw. die Möglichkeit zu 3D-Messungen, wird für die Mikro-RFA überhaupt erst so wie hier skizziert möglich.

Ein Vergleich mit Analysemethoden, die Vergleichbares leisten, das sind im Wesentlichen Fluoreszenztomographie und PIXE, wird in Kapitel 2.6

vorgenommen.

Das erste, was eine neue Methode der physikalischen Analytik zeigen soll, ist ihre Anwendbarkeit. Sie soll beweisen, dass Probleme gelöst und Fragen beantwortet werden können, die bisher nicht oder nur mit größerem Aufwand zugänglich waren. Ihre Nützlichkeit soll demonstriert werden.

Die Anwendungsfelder sind dabei potentiell genauso vielfältig wie diejenigen der Mikro-RFA. Sie reichen von Geologie und Umweltanalytik über Biologie und Medizin bis zu Forensik und Archäometrie. Eine zerstörungsfreie 3D Analytik ist für Proben interessant, bei denen die Anfertigung von Schliffen nicht möglich ist, weil dadurch die gesuchte Information, z.B. der chemischen Zustand, gestört wird, oder weil die Probe nicht beschädigt oder gar zerstört werden darf, wie das in der Regel bei historischen Artefakten der Fall ist.

An Speicherringen wurden mittlerweile eine Reihe von Vorstudien und Studien durchgeführt, die nachweisen, dass die Empfindlichkeit und Auflösung der 3D Mikro-RFA ausreicht, um derartige Proben analysieren zu können. Untersucht wurden beispielsweise flüssige Einschlüsse in geologischen Proben, die Metallverteilung in Pflanzen und Geweben oder die Elementverteilung in Aerosolen.

Für den 3D Mikro-RFA Aufbau mit Röhrenanregung zeigte sich im Verlauf der Experimente, dass die Reduzierung der Empfindlichkeit durch die zweite Optik eine gravierende Einschränkung darstellt. Das ist einer der Gründe, warum ein detailliertes Verständnis dieses Aspektes wichtig erschien und ausführlich diskutiert wird.

Hier werden zwei unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Archäometrie vorgestellt.

Untersucht wurden von uns indische Malereien aus der Moghulperiode, bei denen die Abfolge und die Zusammensetzung der Schichten aufgeklärt werden sollten. Dieses Projekt ist mittlerweile abgeschlossen und hat überraschende Ergebnisse zutage gefördert.

Während es bei den Malschichten um die Elementzusammensetzung ging, war bei einem weiteren Projekt die chemische Bindungsform von Kupfer von Bedeutung. Um Hinweise auf den Farburprung einer Unterglasurmalerei zu finden, haben wir tiefenabhängig die Feinstruktur der Absorptionskante gemessen. Es ist mit diesen Messungen gelungen, erste Spuren zu finden, von denen wir hoffen, dass sie in der Fortsetzung des Projektes zum vollständigen Verständnis des Herstellungsprozessen führen werden.

Wegen der geringen Empfindlichkeit war dem 3D Mikro-RFA Aufbau mit Röhrenanregung kein solch direkter Erfolg beschieden. Dennoch ist diesem Experiment im Kapitel 4, in dem die Anwendungen präsentiert

werden ein Abschnitt gewidmet. Anhand von Messungen an Testproben wird demonstriert, dass 3D RFA mit Röhrenanregung prinzipiell möglich ist. Wir sind zudem davon überzeugt, dass sich die Empfindlichkeit noch deutlich verbessern lassen wird. Der Begrenzung der Einsetzbarkeit steht im Vergleich mit Synchrotronstrahlung die bessere Verfügbarkeit als Vorteil gegenüber.

Die Grenzen einer einfachen, rein qualitativen Interpretation der Messergebnisse waren schnell erreicht. Parallel zu den Experimenten, motiviert und geleitet von den praktischen Problemen, wurden deshalb die ersten Schritte zu einer quantitativen Auswertung unternommen. Diese werden in Kapitel 3 entwickelt und für die Analyse der Messergebnisse im Anwendungskapitel 4 verwendet.

Der Kern einer Quantifizierung ist eine Intensitätsbeziehung, die den Zusammenhang zwischen der Probenzusammensetzung, den Parametern des Instrumentes und der gemessenen Intensität herstellt. Der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz führt auf eine Faltung der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung des 3D-Aufbaus mit der Probe, die über die Verteilung der Elementdichten charakterisiert ist, und mit einem Schwächungsterm. Genauer gesagt führt er auf ein Gleichungssystem, da für jedes detektierte Element eine Gleichung angesetzt werden muss, die über den Schwächungsterm, zu dem alle Elemente beitragen, miteinander gekoppelt sind.

Die Quantifizierung umfasst zwei Schritte. Das ist zum Einen die Kalibrierung, d.h. die Bestimmung der Charakteristik der Apparatur mittels der Messung von Proben bekannter Zusammensetzung. Für die eigentliche Quantifizierung müssen die Gleichungen dann für Proben unbekannter Zusammensetzung gelöst werden.

Quantitatives Arbeiten bedeutet auch einen wesentlich höheren experimentellen Aufwand, angefangen bei der präzisen Kontrolle von Geometrie und anderen Parametern bis zur Validierung von Stabilität und Genauigkeit, als für die ersten Experimente und Projekte aufgewendet wurde. In diesem Sinne würde man die bislang durchgeführten Messungen und Rechnungen als halbquantitativ bezeichnen.

Neben diesen semiquantitativen Lösungen für die Probleme, die sich im Zusammenhang mit den Anwendungsprojekten auftaten, wurde mit dieser Arbeit aber auch ein Grundstein für die systematische Entwicklung genereller Quantifizierungsalgorithmen für die 3D Mikro-RFA gelegt.

Der Startpunkt ist die beschriebene Intensitätsbeziehung, die sich auf die Messung von Schichtsystemen bezieht. Da das Untersuchungsvolumen mit einer Halbwertsausdehnung von rund $20\text{ }\mu\text{m}$ etwa so groß ist wie viele interessante Strukturen, ist es von großem Interesse, das Problem der Entfaltung anzugehen. Die von uns gemessenen Malschichten hatten beispielsweise eine

Dicke bis hinab zu 10 μm . Auch Selbstabsorption in der Probe kann über diese Distanzen schon eine Rolle spielen.

Die Entfaltung der Apparatefunktion von der Selbstabsorption läßt sich für eine homogene Probe nach einer Umformung der Integralgleichung analytisch durchführen. Die so gefundene Lösung des Kalibrierungsproblems diene als Basis für eine schnelle Charakterisierung mit einem Multielement Standard - ein Vorteil angesichts der begrenzten Strahlzeit, die an einer Synchrotronstrahlungsquelle zur Verfügung steht.

Das prinzipielle Problem einer Entfaltung ist, dass Störungen in den Eingangsdaten zu großen Fehlern in der Lösung führen können. Die Lösungsfunktion neigt zum Schwingen; dieses Verhalten zeigt auch das eben genannte Charakterisierungsverfahren. Dieses schwer zu kontrollierende Problem läßt sich umgehen, wenn eine Lösungsfunktion, die nur von einer begrenzten Zahl freier Parameter abhängt, für eine Ausgleichsrechnung vorgegeben werden kann. Ein gut fundiertes, parametrisiertes Modell, das die 3D Mikro-RFA Apparatur hinsichtlich der gemessenen Intensitäten beschreibt, ist deshalb von großem Interesse für eine Quantifizierung.

In dieser Arbeit wird ein solches Modell vorgeschlagen. Um es möglichst solide zu fundieren, werden die Verbindungslinien zwischen den Charakteristiken der Optiken und den für die Kalibrierung des 3D-Aufbaus geeigneten Größen gezogen. Die physikalische Bedeutung dieser Größen wird ausführlich diskutiert.

Insgesamt ist diese Dissertationsschrift über die 3D Mikro-RFA in drei Hauptkapitel unterteilt.

Das erste führt in verschiedenen Aspekte der experimentellen Realisierung ein. Er beginnt mit einer Beschreibung der beiden Aufbauten am Speicherring und mit Röhrenanregung. Die Eigenschaften der Schlüsselkomponente, die der Röntgenlinsen, werden im zweiten Abschnitt in größerem Detail diskutiert. Darauf basierend wird ein theoretisches Modell des durch die Überlagerung der Foki zweier Kapillarlinsen geformten Untersuchungsvolumens entwickelt. Das dient hier, im ersten Kapitel, noch hauptsächlich der Anschauung. Es liefert aber auch schon Voraussagen für die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung, die Gegenstand des vierten Abschnittes ist. Mit Folien wurde hier die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens gemessen. Im letzten Teil des ersten Kapitels werden die Abhängigkeiten der erreichbaren Nachweistiefe diskutiert.

Im zweiten Kapitel wird die oben beschriebene Grundlegung für die Quantifizierung präsentiert. Vorangestellt ist eine knappe Einführung in gebräuchliche Quantifizierungsmethoden und fundamentale Beziehungen und Größen der RFA, soweit sie hier von Belang sind. Ebenfalls noch vorangestellt wird ein Abschnitt, der sich mit der Behandlung divergenter Strahlung in Mikro-RFA Experimenten befasst.

Das letzte Hauptkapitel widmet sich dann den schon geschilderten Anwendungsbeispielen.

Kapitel 2

Der 3D-Aufbau

Eine der interessantesten Entwicklungen der letzten 10 bis 15 Jahre im Röntgenbereich sind 'kurzbrennweitige' Optiken. In den letzten Jahren sind sogar Optiken, die auf Brechung basieren, sogenannte compound refractive lenses, gebaut worden. Die entscheidenden Durchbrüche wurden allerdings durch die Nutzung von Diffraktion an stark gekrümmten Kristallen und durch die von Totalreflexion in Glashohlkapillaren erzielt. Insbesondere die letzteren werden seit etwa fünf Jahren routinemäßig in Röhrengeräten und an Synchrotronquellen zur Fokussierung von Röntgenstrahlen im Mikrometerbereich eingesetzt. Im Abschnitt 2.2 werden das Prinzip und die Eigenschaften dieser auch von uns eingesetzten Kapillaroptiken vorgestellt.

Ein konfokaler Aufbau mit Kapillarlinsen wurde nach Kumakhov erstmals 1990 auf einer Konferenz vorgeschlagen [Kum00]. Im Jahr 2000 veröffentlichten Ding, Gao und Havrilla [Din00] ein Experiment mit Röhrenanregung zur Unterdrückung von Untergrundstrahlung bei einer radioaktiven Probe. Das erste konfokale Experiment an einem Synchrotronstrahlrohr wurde von uns 2002 bei BESSY II durchgeführt [Kan03b].

Im folgenden ersten Abschnitt 2.1 dieses Kapitels werden unsere experimentellen Aufbauten am Elektronenspeicherring BESSY II und im Labor mit Röhrenanregung vorgestellt. Der zweite Abschnitt enthält eine Einführung in die Eigenschaften von Kapillarlinsen, die in unseren Experimenten verwendet wurden. Die weiteren drei Abschnitte dieses Kapitels beschäftigen sich dann mit den Charakteristiken der 3D-Experimente. Im Abschnitt 2.3 wird ein anschauliches Modell des Untersuchungsvolumens präsentiert. Den Abschluss bilden die Ergebnisse erster Charakterisierungsexperimente in den beiden Abschnitten 2.4 und 2.5.

2.1 Experimentelle Realisierung

In Abbildung 2.1 ist die konfokale Anordnung der Röntgenoptiken skizziert. Eine Linse im Anregungskanal fokussiert die einfallende Strahlung. Eine

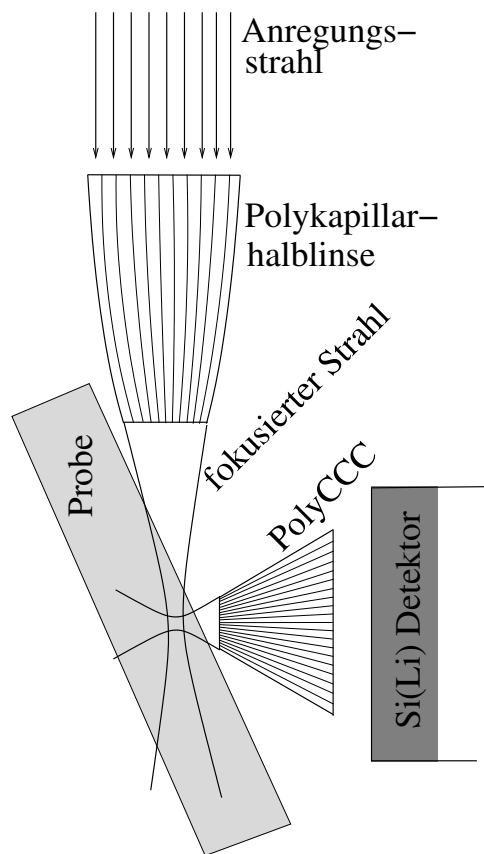


Abbildung 2.1: Skizze des 3D Mikro-RFA Aufbaus

In einem horizontalen Schnitt ist der 3D-Aufbau mit Polykapillarhalblinse und PolyCCC skizziert. Die Röntgenoptiken bestehen aus jeweils einigen Hunderttausend Einzelkapillaren, in denen die Strahlung durch Totalreflexion transportiert wird. Die Überlagerung der beiden Foki definiert das Untersuchungsvolumen.

Im Detektionskanal kann anstelle des PolyCCC eine zweite Halblinse eingesetzt werden. Die Probe wird dann unter 45° gegen den Anregungsstrahl gekippt. Die Vorzüge und Nachteile der beiden Anordnungen werden im Text diskutiert.

Für die Nutzung einer Röntgenröhre, bei der die Strahlung nicht parallel, wie hier für ein Strahlrohr an einer Synchrotronquelle gezeichnet, sondern quasi-isotrop ist, wird anstelle der Halblinse eine Polykapillar-Volllinse verwendet.

zweite Optik im Detektionskanal, schränkt das Sichtfeld des Detektors ein. Die Überlagerung der Foki der beiden Optiken definiert das Untersuchungsvolumen, aus dem Fluoreszenzstrahlung detektiert wird.

Als Optiken für einen konfokalen Aufbau für die Röntgenspektroskopie wurden Kapillarlinsen vorgeschlagen. Parallele Strahlung, wie sie an Strahlrohren von Synchrotronquellen zur Verfügung steht, kann mit Halblinsen fokussiert werden. Die von einer Röntgenröhre emittierte Strahlung wird mit Vollinsen fokussiert. Als Optiken für den Detektionskanal wurden ebenfalls die Verwendung von Voll- oder Halblinsen vorgeschlagen. [Kum00, Din00]

Prinzipiell kämen an Synchrotronstrahlungsquellen eine ganze Reihe weiterer Möglichkeiten für die Fokussierung der Anregungsstrahlung in Frage (s. nächster Abschnitt 2.2). Der experimentelle Aufwand für eine Fokussierung des Strahles in die Größenordnung $20 - 50 \mu\text{m}$ ist allerdings mit einer Polykapillar-Halblinse wesentlich geringer als mit anderen fokussierenden Elementen. Sie gleicht Schwankungen der Strahllage aus, da sie

auf der gleichen Fläche wie das Experiment montiert ist und einen großen Eingangsdurchmesser hat. Zusammen mit der Möglichkeit der Vorfokussierung des Strahles an dem von uns genutzten Strahlrohr bot sie damit die beste Lösung für die Fokussierung des Anregungsstrahls. Wie später noch anklingen wird, ist es möglicherweise aber für einige Fragestellungen vorteilhaft für die Fokussierung der Anregung Optiken zu wählen, die noch kleinere Foki ermöglichen.

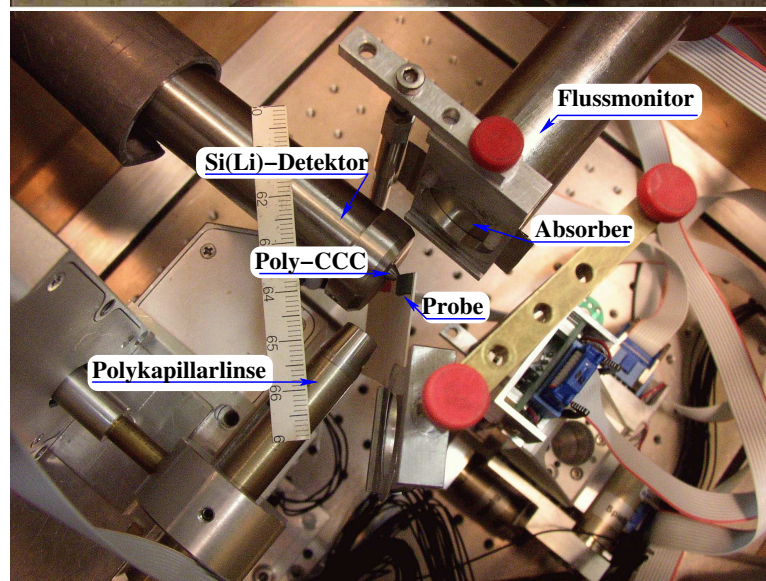
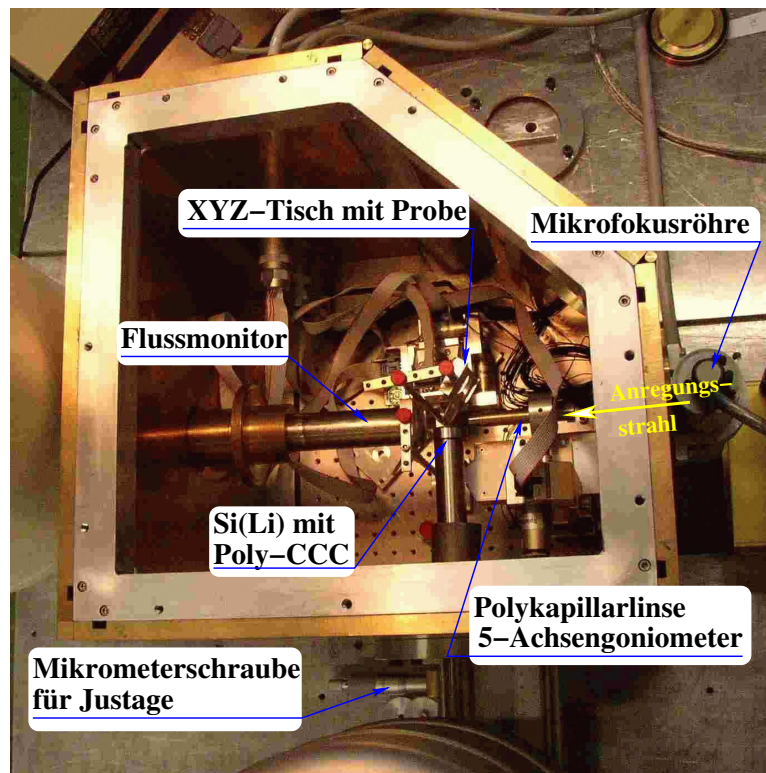
Im Detektionskanal wurde einem 'Poly Capillary Conical Collimator' (PolyCCC) [Bzh98], einem Sollerkollimator aus konischen Glaskapillaren, als fokussierendem Element der Vorzug gegeben, weil dieser gegenüber einer Halblinse einen größeren Öffnungswinkel hat und damit Fluoreszenzstrahlung aus einem größeren Raumwinkel detektieren kann. Der Raumwinkel des PolyCCC, dessen Öffnungswinkel 30° beträgt, liegt bei 200 msr. Halblinsen verfügen üblicherweise über Öffnungswinkel zwischen 5° und 10° , was einem Raumwinkel von 6 msr bis 25 msr entspricht. Der erhoffte Gewinn an gemessener Zählrate liegt also bei einer Größenordnung.

Der Nachteil des konischen Kollimators liegt in seinem kurzen Arbeitsabstand. Für das von uns eingesetzte Exemplar liegt die fokale Ebene nur etwas mehr als einen Millimeter vom Ausgang des PolyCCC entfernt. Wie sich nach den anfänglichen Experimenten gezeigt hat, ist nicht nur der Arbeitsabstand, sondern auch der Bereich der Energie, d.h. der Elementbereich eingeschränkt (s. Abschnitt 2.4), so dass wir später auch mit einer Halblinse im Detektionskanal gearbeitet haben.

Die Abbildungen 2.2 und 2.3 zeigen Fotografien des konfokalen Aufbaus mit Röhrenanregung. Neben den Komponenten, die direkt zum Aufbau gehören, Röhre, Kapillarlinsen und Detektor mit PolyCCC, sieht man noch einen zweiten Si(Li)-Detektor mit einem Nickelfilter vor dem Eintrittsfenster, der zur Kontrolle der Justage dient. Dieser Detektor, bei dem nur die Pulsrate am Vorverstärker abgegriffen wird, ist erforderlich, da der PolyCCC nur grob justiert werden kann und die Feinjustage zur Überlagerung der beiden Foki ausschließlich durch die Bewegung der Kapillarlinsen im Anregungskanal erfolgt.

Strahlachse und Detektorachse stehen senkrecht aufeinander. Wegen des kurzen Arbeitsabstandes des PolyCCC kann die Oberfläche der Probe nicht unter 45° justiert werden, sondern steht flacher, unter etwa 25° zum einfallenden Strahl.

Im Labor benutzten wir als Quelle eine Mikrofokusröhre, wie sie sich mittlerweile als Standard für die Mikro-RFA etabliert haben. Da die Akzeptanz von Kapillarlinsen um die $100\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger beträgt, würde bei einer üblichen Diffraktionsröhre mit einer optischen Brennfleckgröße von $1 \times 1\text{ mm}^2$ der Großteil der Strahlungsleistung nicht genutzt. Die Mikrofokus- oder Kleinleistungsröhren kommen mit Luftkühlung aus. Für



Oben

Unten

Abbildung 2.2: Überblick über den 3D Mikro-RFA Aufbau mit Röhrenanregung

Abbildung 2.3: Detailansicht des 3D Aufbaus mit Röhrenanregung
Der PolyCCC ist in eine Kappe integriert, die auf den Detektor aufgesetzt wird. Die eigentliche Linse befindet sich im kleinen Kegel, der zur Probe hin herausragt.

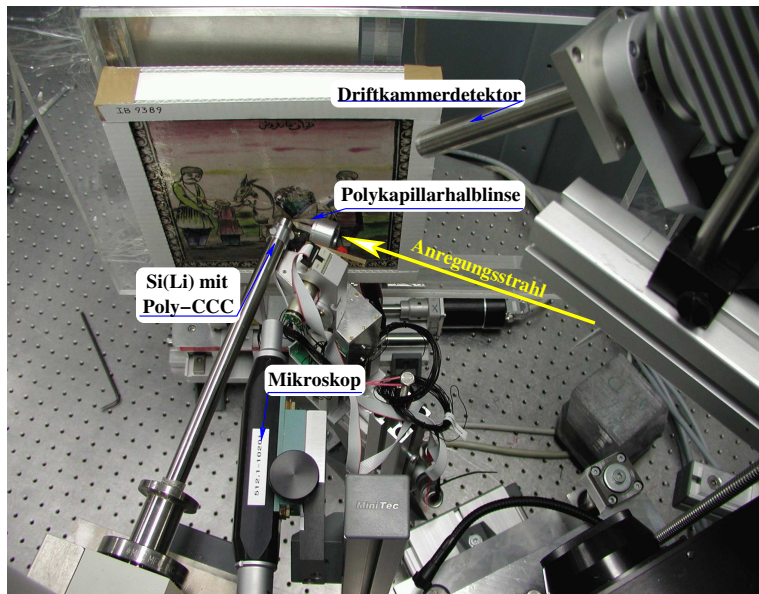


Abbildung 2.4: Überblicksaufnahme des 3D Aufbaus an der Synchrotronquelle

Die Röntgenoptiken sind wie in Skizze 2.1, bzw. in Aufnahme 2.3 angeordnet. Zusätzlich liefert ein Driftkammerdetektor ein Überblicksspektrum und steht ein Mikroskop für die Justage der Probe zur Verfügung.

unsere Experimente benutzen wir eine Röhre mit Molybdänanode, mit der sich ein weiter Elementbereich gut anregen lässt. Die Brennfleckgröße liegt bei etwa $100\text{ }\mu\text{m}$, die maximale Leistung beträgt 40 W bei einer maximalen Röhrenspannung von 40 kV .

Eine Aufnahme des Aufbaus an der BAMline wird in Abbildung 2.4 gezeigt. Dort setzen wir meist einen zusätzlichen Driftkammerdetektor ein, um ein Überblicksspektrum zu erhalten. Das Telemikroskop dient zur Orientierung auf der Probe. Um etwas mehr Raum für die Probe zu schaffen, steht der Si(Li)-Detektor nicht unter 90° zum Strahl, sondern unter etwa 85° .

Die BAMline

Die Experimente mit Synchrotronstrahlung wurden an der BAMline am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II durchgeführt. Die Strahlung wird mit einem 7 Tesla Wellenlängenschieber erzeugt, dessen kritische Photonenenergie bei 13.5 keV liegt. Zwei hintereinander liegende Monochromatoren sind verfügbar, ein Doppel Multilayer Monochromator (DMM) und ein Doppel Kristall Monochromator (DCM). Abbildung 2.5 zeigt das Layout

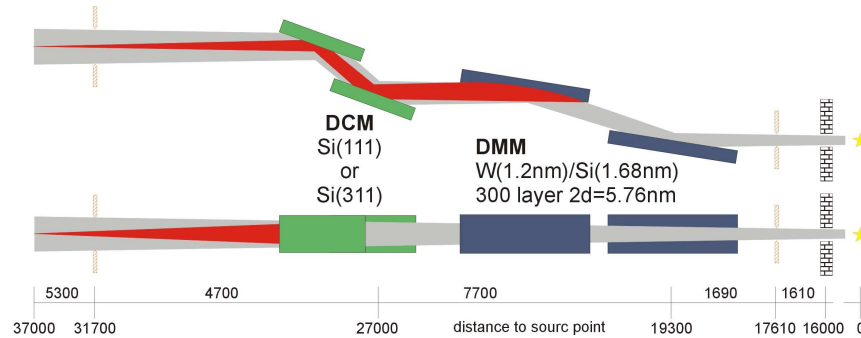


Abbildung 2.5: Layout der BAMline

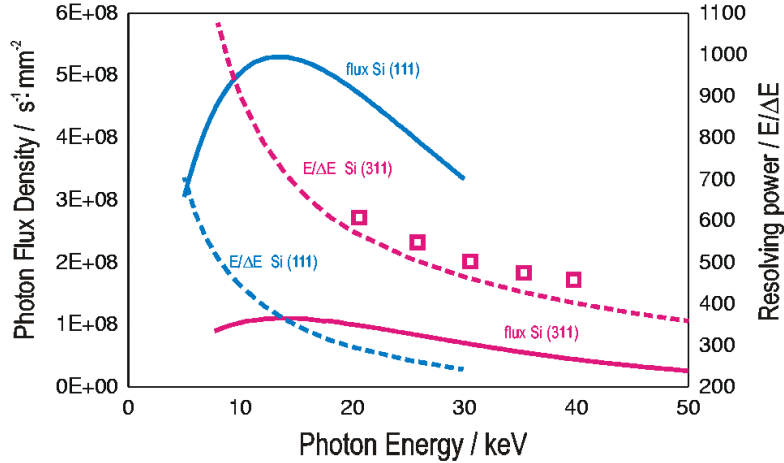
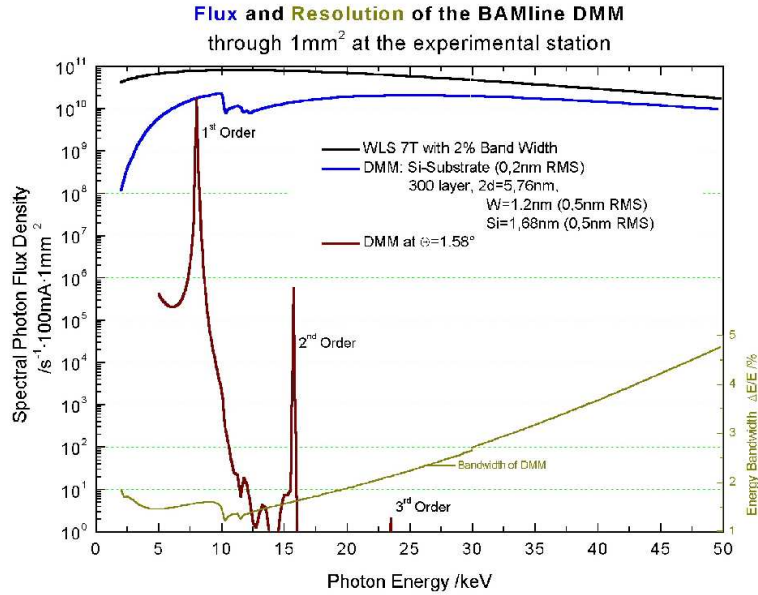
Die Schemazeichnung zeigt Seitenansicht und Draufsicht der Strahlführung an der BAMline. Rechts befindet sich der Wellenlängenschieber als Strahlenquelle, links wird das Experiment aufgebaut. Vertikal kann durch Biegen des DMM fokussiert werden. Eine horizontale Fokussierung ist nur bei Einsatz des DCM möglich, bei dem der zweite Kristall gekrümmt werden kann. Dunkel ist jeweils der fokussierte Strahlengang eingezeichnet.

Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus dem BAMline-Handbuch, B. Müller

der BAMline.

Der DMM, der einen Energiebereich von 5 bis 80 keV abdeckt, liefert mit seiner relative großen Bandbreite von etwa 3 % einen hohen Fluss, und wurde für die RFA-Experimente eingesetzt, bei denen die Energieauflösung zweitrangig ist. Horizontal wurde der Strahl mit den Blenden eingegrenzt. Für die XAFS-Experimente, für die eine Energieauflösung $E/\Delta E$ von etwa 10000 erforderlich ist, benutzt man den DCM. Dessen zweiter Kristall ist biegsam, und der Strahl kann auch horizontal auf ca. 300 μm fokussiert werden. DMM und DCM sind auch gemeinsam nutzbar. In dieser Anordnung werden die höheren Harmonischen des DCM stärker unterdrückt.

Der jeweils verfügbare Photonenfluss der beiden Monochromatoren ist in den Graphiken 2.6 und 2.7 abgebildet.



Oben

Unten

Abbildung 2.6: Flusskurve des Doppel Multilayer Monochromators
Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus dem BAMline -Handbuch, B. Müller

Abbildung 2.7: Fluss und Auflösung des Doppel Kristallmonochromators
Mit freundlicher Erlaubnis entnommen aus dem BAMline -Handbuch, B. Müller

2.2 Röntgenoptiken

Die prinzipielle Schwierigkeit beim Bau von Optiken für Röntgenstrahlung ist deren Brechungsindex, der für Festkörper lediglich um etwa 10^{-6} kleiner als Eins ist. Röntgenlinsen, die auf Brechung basieren, wurden deshalb erst vor kurzem entwickelt. Da sich mit Brechung nur kleine Ablenkungswinkel realisieren lassen und zudem wegen langer Strahlpfade im Linsenmaterial ein relativ großer Teil der Strahlung absorbiert wird, ist ihr Einsatz auf Synchrotronquellen beschränkt. Dort allerdings lassen sich, entsprechende Strahlqualität vorausgesetzt, mit ihnen Foki im Submikrometerbereich erzeugen.[Hig01]

Die Techniken zur Manipulation von Licht im Röntgenbereich fußen ansonsten auf Totalreflexion oder auf Diffraktion [Ice97, Che98]. Lange Zeit waren die Anwendung dieser Effekte auf Synchrotronstrahlung mit ihrem hohen Fluss, ihrer hohen Brillanz und geringen Divergenz beschränkt. Kleine Foki, im unteren Mikrometerbereich, lassen sich beispielsweise mit Kirkpatrick-Baez Optiken erzeugen. Kirkpatrick entwickelte 1948 als Erster eine Optik für Röntgenstrahlen. Sie ist aus zwei senkrecht zueinander orientierten, hintereinander liegenden, gekrümmten, totalreflektierenden Spiegeln aufgebaut. Mittlerweile ist es gelungen, Spiegel zu fertigen, mit denen Fokusbereich von etwas mehr als 100 nm erzeugt werden konnten [Hig01].

Für den Einsatz von Röntgenröhren als Quellen ist die Realisierung großer Ablenkungswinkel erforderlich, um einen möglichst großen Raumwinkel der Quelle zu erfassen und auf die Probe zu fokussieren. Beckhoff et. al. nutzten als Erste HOPG Kristalle mit toroidaler Oberfläche um Röhrenstrahlung mit einer Brennfleck-Fokus Distanz von 160 mm zu fokussieren [Bec94, Bec97]. Für die spezifische Anregung leichter Elemente fokussierten Kangießer et. a. die L-Linien einer Molybdänröhre mit stark gekrümmten Multilayern [Kan94, Kan97].

Eine Technik, die mit nur geringfügigen Änderungen für die Fokussierung von Synchrotronstrahlung und von Röhrenstrahlung eingesetzt wird ist der Strahlungstransport durch Totalreflexion in Hohlkapillaren. Solche Kapillaren werden mit rotationselliptischer oder -paraboloider Innenform als Monokapillaren, oder als Bündel gekrümmter Kapillaren mit gleich bleibendem Innendurchmesser hergestellt. Die Entwicklung dieses Typs von Röntgenlinse begann mit den Arbeiten von Kumakhov et.al. [Kum90] Ende der 80er Jahre.

Wir haben nur Kapillaren letzteren Typs verwendet, deren Eigenschaften wir nun genauer unter die Lupe nehmen.

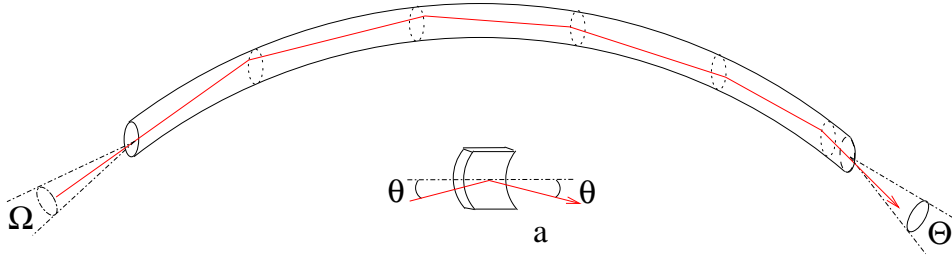


Abbildung 2.8: Transport von Röntgenstrahlung in einer Kapillare

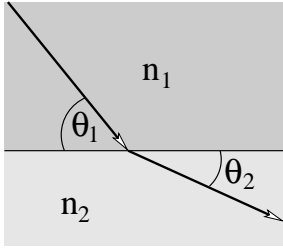


Abbildung 2.9: Refraktion beim Übergang vom optisch dichteren Medium 1 zum optisch dünneren Medium 2

Für den Übergang gilt Snells Gesetz: $n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2$. Für den kritischen Winkel ($\theta_2 = 0$) folgt: $\cos \theta_{\text{krit}} = n_2$.

Strahlungstransport in Kapillaren

In gekrümmten Kapillaren wird Strahlung wie in Abbildung 2.8 skizziert durch mehrfache Totalreflexion transportiert und abgelenkt. Der Winkel θ unter dem der Strahl auf die Wandung trifft (2.8 a) muss kleiner als der kritische Winkel θ_{krit} sein. Strahlung, die steiler auf die Oberfläche trifft, dringt in das Material der Kapillare ein und wird dort absorbiert. Der kritische Winkel θ_{krit} ist damit zunächst die Größe, die auf der Eingangsseite den Raumwinkel Ω bestimmt, aus dem die Kapillare Strahlung akzeptiert und auf der Ausgangsseite die Divergenz Θ , die die erreichbare Halbwertsbreite im Fokus beeinflusst.

Die Abhängigkeit des kritischen Winkels θ_{krit} vom Brechungsindex leitet sich wie in Abbildung 2.9 gezeigt vom Snellschen Gesetz ab:

$$n_2 = \cos \theta_{\text{krit}} \approx 1 - \frac{\theta_{\text{krit}}^2}{2} \quad (2.1)$$

Der kritische Winkel ist im Röntgenbereich klein, er liegt in der Größenordnung von einigen mrad. Der Kosinus kann deshalb gut durch die beiden ersten Glieder der Reihenentwicklung approximiert werden.

Der Realteil des Brechungsindex n wird für unpolarisierte Strahlung mit dem Dekrement δ ausgedrückt:

$$n = 1 - \delta \quad (2.2)$$

Im Röntgenbereich, außerhalb des Bereiches von Absorptionskanten, lässt

sich dieses Dekrement in guter Näherung in Abhängigkeit einfacher Materialkonstanten ausdrücken:

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \frac{Z N_A}{A} \rho \lambda^2 \quad (2.3)$$

Dabei ist r_e der klassische Elektronenradius, N_A die Avogadro Konstante, Z die Ordnungszahl, A die molare Masse, ρ die Massendichte und λ die Wellenlänge. Man löst dann Gleichung 2.1 nach dem kritischen Winkel θ_{krit} auf und setzt 2.2 und 2.3 ein. Mit dem Einsetzen der Konstanten und unter Nutzung von $E = hc/\lambda$ erhält man für den kritischen Winkel:

$$\theta_{\text{krit}} \approx \frac{29}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho} \quad \theta_{\text{krit}} \text{ in mrad, } E \text{ in keV, } \rho \text{ in g/cm}^3, A \text{ in g/mol} \quad (2.4)$$

Da mit Ausnahme von Wasserstoff über das gesamte Periodensystem gilt $Z/A \approx 0.4$ bis 0.5 , liefert $\theta_{\text{krit}} \approx 20\sqrt{\rho}/E$ eine gute und einfache Schätzung des kritischen Winkels.

Glas, aus dem die Kapillaren gezogen werden, hat eine Dichte von rund 2.5 g/cm^3 . Für eine Energie von 17.4 keV , Mo- $K\alpha$ liegt der Totalreflexionswinkel bei 2 mrad und nimmt bis 2.3 keV (Mo-L) zu auf 14 mrad .

Eine erste Schätzung der erreichbaren Fokusbereichs liefert mit $d = 2\theta_{\text{krit}}f$ für einen Abstand f zwischen Ausgang der Kapillare und Brennfleck von 10 mm Werte zwischen $30 \text{ }\mu\text{m}$ und $120 \text{ }\mu\text{m}$. Gute Linsen erreichen bei höheren Energien fokale Halbwertsbreiten bis hinab zu etwa $15 \text{ }\mu\text{m}$; die einfache Abschätzung mit Hilfe des kritischen Winkels beschreibt die experimentellen Ergebnisse recht treffend.

Das gilt analog auch für die Quellseite; auch die Akzeptanz wird vom kritischen Winkel begrenzt. Der maximale akzeptierte Raumwinkel Ω_{max} einer geraden Kapillare beträgt:

$$\Omega_{\text{max}} = \frac{\theta_{\text{krit}}^2}{4} \quad (2.5)$$

Mit zunehmender Photonenenergie bricht deshalb die von einer Quelle ausgehende, durch die Kapillare transportierte Intensität ein.

In Polykapillaren sind allerdings nur die inneren Kapillaren gerade, die äußeren sind zunehmend gekrümmt. Diese Krümmung reduziert die transmittierte Intensität. In Abbildung 2.10 ist die Abhängigkeit des Einfallswinkels vom Ort des Auftreffens der Strahlung auf die Wandung einer gekrümmten Kapillare skizziert. Mit abnehmendem kritischen Winkel kann nur noch ein Teil der Strahlung totalreflektiert werden. Eine geometrische Analyse [Kum90] für eine kreisförmig, mit dem Radius R , gebogene Kapillare mit dem Innendurchmesser $2r$ zeigt, dass Strahlung nur noch über eine

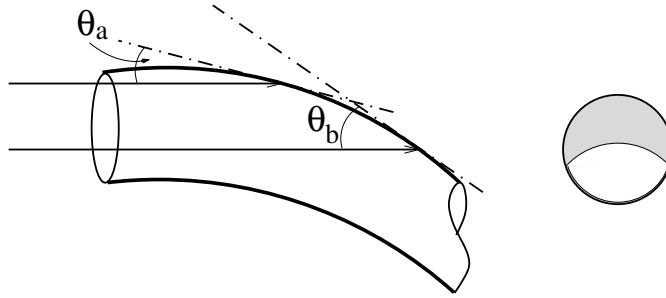


Abbildung 2.10: Akzeptanz einer gekrümmten Kapillare

In einer gekrümmten Kapillare ist der Winkel unter dem ein Strahl die Wandung trifft abhängig vom Eintrittsort. Das ist hier für zwei Strahlen skizziert. Wenn mit zunehmender Energie der Totalreflexion abnimmt, wird deshalb nur noch ein Teil der Strahlung totalreflektiert. Für den anderen Teil ist der Auftreffwinkel größer als der kritische Winkel und er wird im Material der Kapillare absorbiert. Die rechte Skizze stellt die Eingangsfläche einer einzelnen Kapillare dar; nur Strahlung, die die schattierte Fläche trifft wird transportiert.

sichelförmige Teilfläche der Kapillare und nicht mehr über deren gesamten Querschnitt transportiert wird. Das ist im rechten Teil der Abbildung 2.10 skizziert.

Die Analyse ergibt außerdem, dass in diesem Fall, wenn die Kapillare nicht über den gesamten Querschnitt transmittiert, der relative Flächenteil γ bei:

$$1 > \gamma = \frac{R\theta_{\text{krit}}^2}{4r} \quad (2.6)$$

liegt. Je stärker gekrümmt, d.h. je weiter außen eine einzelne Kapillare ist, und je höher die Photonenenergie liegt, desto geringer ist ihre Transmissions-effizienz.

Interessant ist auch, dass der Kapillardurchmesser r im Nenner steht. In der Tat transmittierten die ersten Kapillarlinsen, deren Kapillaren noch relativ große Durchmesser hatten, nur im unteren Energiebereich und eine der Entwicklungslinien war die Verkleinerung der Durchmesser der Einzelkapillaren. Bei modernen Kapillaren liegt er unter $1 \mu\text{m}$. Die obere Grenze, bis zu der Strahlung effizient transmittiert wird, liegt bei etwa 25 bis 35 keV.

Charakterisierung von Polykapillarlinsen

Die erste charakteristische Größe einer Polykapillaroptik ist der Durchmesser des Strahls in der Fokusebene. Er wird als Halbwertsbreite der gemessenen Intensitätsverteilung angegeben und meist mittels Durchfahrens des Strahls mit einer Kante oder einem Draht bestimmt. Die Halbwertsbreite nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab, weil der Totalreflexionswinkel kleiner

wird.

Das zweite Charakteristikum ist die Transmission als das Verhältnis der Strahlung, die von der Eingangsfläche zur Ausgangsseite transportiert wird. Statt der Transmission wird auch die Verstärkung (Gain) angegeben. Die Verstärkung ist das Verhältnis der gemessenen Intensitäten mit und ohne Linse, bezogen auf eine kleine Fläche im Fokus der Optik. Beide Größen, Transmission und Gain, werden mit zunehmender Energie kleiner; ebenfalls weil der Totalreflexionswinkel abnimmt. Zudem hängen sie auch von den Eigenschaften der Quelle ab. Bei Vollröhren ist beispielsweise die Transmission für kleine Quellen besser als für große.

Für die Mikro-RFA generell und auch für die 3D Mikro-RFA ist eine weitergehende, möglichst vollständige Beschreibung der Anregungsstrahlung eines Spektrometers interessant. Die Kenntnis der Anregungsbedingungen ist für die Berechnung der gemessenen Fluoreszenzintensität notwendig. Die Eigenschaften, die interessant sind, sind die laterale und spektrale Verteilung, sowie die Divergenz der Strahlung. Prinzipiell sind diese Eigenschaften gekoppelt, d.h. müssten durch eine Verteilung beschrieben werden, die von Energie, Ort und Richtung abhängt. In Abschnitt 3.2 wird aber noch gezeigt, dass der Einfluss der Divergenz auf die gemessene Fluoreszenzintensität relativ gering ist und sich, auch hinsichtlich ihrer Schwächung beim Durchgang durch Materie, in guter Näherung durch parallele Strahlung beschreiben lässt.

Messungen der Intensitätsverteilung am Ausgang einzelner, gerader Kapillaren unter Verwendung einer Röhre als Quelle wurden von Carpenter [Car89] publiziert. Das 5 mm vom Ausgang einer Glaskapillare mit 10 μm Innendurchmesser mit einem Drahtscan (1.5 μm Ni) bestimmte Profil wird vom Autor als im Vergleich zu einem Gaußprofil an der Spitze abgeflacht und an den Flanken etwas steiler abfallend beschrieben. Gormley et. al. [Gor97] benutzten für die Untersuchung eines Aufbaus mit Polykapillare und Molybdänröhre sowohl eine CCD-Kamera als auch Kantenscans. Aus dem Vergleich der gemessenen Halbwerts- und Zehntelwertsbreiten mit dem für eine Gaußverteilung erwarteten schließen sie, dass die gemessenen Verteilungen im äußeren Bereich eine etwa 15 % bis 25 % höhere Intensität besitzen. Einer der dokumentierten Effekte, die dazu führen kann ist ein Halo, der im hochenergetischen Bereich den Fokus umgibt. Er ist auf Strahlung zurückzuführen, die im Ausgangsbereich der Kapillaren nicht totalreflektiert wird, sondern das Glas direkt durchdringt [Gao03]. Gormley et. al. haben die Abweichung von der Gaußverteilung allerdings auch bei einer Energie von 8 keV nachgewiesen, bei der das Auftreten eines derart starken Haloeffektes nicht erwartet wird.

Proost et.al. [Pro03] dagegen beschreiben das an einem Synchrotronstrahlrohr mit einem Drahtscan durch den Fokus einer Halblinse bei 11 keV

erhaltene Profil als gaußförmig. Bei Energien über 15 keV kommen weitere Beiträge hinzu, die sie mit einem Pseudo-Voigt Profil, bzw. einem zusätzlichen linearen Beitrag fitten.

Eigene Messungen zur Bestimmung des Intensitätsprofils im Fokus haben wir im Rahmen der Diplomarbeit von B. Stoevesandt [Sto00] durchgeführt. Als Quellen dienten dabei metallische Sekundärtargets, die mit auf 500 μm kollimierter Röhrenstrahlung angeregt wurden. Die von der Linse transmittierte Strahlung wurde direkt mit einem energiedispersiven Si(Li)-Detektor gemessen, dessen aktive Fläche durch Blenden im Bereich von 0.2 bis 3 mm variiert wurde. Die fokale Halbwertsbreite der Linse lag bei etwa 300 bis 400 μm .

Bei einem Vergleich mit einer zweidimensionalen Gaußverteilung zeigte sich auch hier eine Tendenz zu höheren gemessenen Intensitäten im äußeren Bereich, wobei diese Abweichungen für die Einzelmessung nicht signifikant waren. Die relative Unsicherheit der Messung lag bei etwa 10 %.

Man kann diese Messergebnisse zunächst nicht direkt vergleichen, da bei den Messungen von Stoevesandt kreisförmige Blenden vor dem Detektor eingesetzt wurden und die Intensitätsverteilung als zweidimensionale Gaußverteilung beschrieben wurde. Bei den Intensitätsprofilen, die beim Abfahren mit einem dünnen Draht, bzw. mit der Ableitung des Intensitätsprofils bei Nutzung einer Kante, erhalten werden, ist dagegen immer die eindimensionale Gaußverteilung gemeint.

Wir können aber für die Intensitätsverteilung im Fokus von Kapillarlinsen von einer rotationssymmetrischen Verteilung ausgehen. Das heißt, dass die gesuchte Intensitätsverteilung φ nur von der Entfernung vom Mittelpunkt $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ abhängt. Die Messung mit einem Draht drücken wir als Integration in einer der Koordinaten aus.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(r = \sqrt{x^2 + z^2}) dx = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} \Rightarrow \varphi = \frac{A}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x^2+z^2}{2\sigma^2}} \quad (2.7)$$

Die Richtigkeit der Lösung für φ kann man durch Einsetzen überprüfen. Wenn man also bei der Messung des Intensitätsprofils mittels eines dünnen Drahtes eine Gaußverteilung findet, kann man schließen, dass die Intensitätsverteilung tatsächlich einer zweidimensionalen Gaußfunktion gehorcht, die zudem die gleiche Halbwertsbreite hat.

2.3 Das Untersuchungsvolumen

Für die Modellierung der Verteilung der Flussdichte in der Fokusebene einer Polykapillarlinsen oder -halblinsen verwenden wir eine zweidimensionale

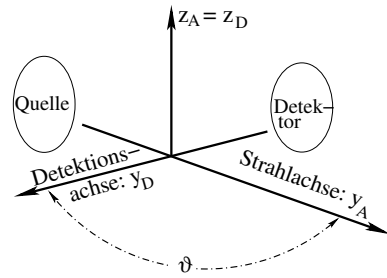
Gaußverteilung. Nach den oben zitierten Untersuchungen kann man das auf jeden Fall als Näherung erster Ordnung akzeptieren. Im äußeren Bereich des Strahlfleckes scheint diese Modellierung von den gemessenen Intensitäten nach unten abzuweichen.

Die Halbwertsbreite der Verteilung ändert sich entlang der optischen Achse mit einem Proportionalitätsfaktor von ca. 1.15, wenn man den Öffnungswinkel von etwa 0.15 rad zugrunde legt. In [Vek97] zeigen Vekemans et. al., dass diese Änderung im Bereich des Fokus flacher wird, d.h. Abnahme und Zunahme gehen beim Durchgang durch das Minimum der Halbwertsbreite glatt ineinander über. Auch nach den eigenen Erfahrungen beim Justieren lässt sich die Änderung der Halbwertsbreite im Minimum innerhalb eines Bereiches von etwa $\pm 100 \mu\text{m}$ nicht messen. Das bestätigen auch Haschke und Haller in [Has03]. Die Änderung des Fokusbereiches entlang der optischen Achse wird deshalb für den Bereich, in dem sich die beiden Foki überlagern, vernachlässigt.

Wir beschreiben die Flussdichteverteilung φ_0 also in kartesischen Koordinaten, wobei die Strahlachse mit y_A bezeichnet wird und die Vertikale mit z_A , mit:

$$\varphi_0 = \underbrace{\Phi_0 \frac{T_A}{2\pi\sigma_A^2}}_{\eta_A} e^{-\frac{x_A^2 + z_A^2}{2\sigma_A^2}} \quad (2.8)$$

T_A bezeichnet die Transmission der Linse oder Halblinse, σ_A kennzeichnet die fokale Breite und Φ_0 den Fluss der Anregungsstrahlung, der auf den Eingang der Optik trifft.



Skizze der für die Gleichung 2.8 und 2.9 benutzten Koordinatenbezeichnungen

Die Transmissionseigenschaften des PolyCCC, bzw. die lokale Verteilung der Akzeptanz auf der Eingangsseite von Kapillaroptiken im Allgemeinen, sind nicht so umfassend untersucht worden wie die Intensitätsverteilung im Ausgangsfokus. Gao und Ponomarov beschreiben in [Gao03] Messungen mit einer Quelle, deren Durchmesser unter $10 \mu\text{m}$ lag. Zur Verteilung der Akzeptanz machen sie aber leider keine Angaben.

Um die räumliche Verteilung der Transmission für die Eingangsseite des PolyCCC zu beschreiben müssen wir uns deswegen mit einer Annahme begnügen; wir nehmen an, dass diese ebenfalls gaußverteilt ist und sich die Halbwertsbreite kurz vor und nach der Fokusebene nicht signifikant ändert. Außer mit dem Mangel an einer Alternative kann man diese Annahme lediglich mit

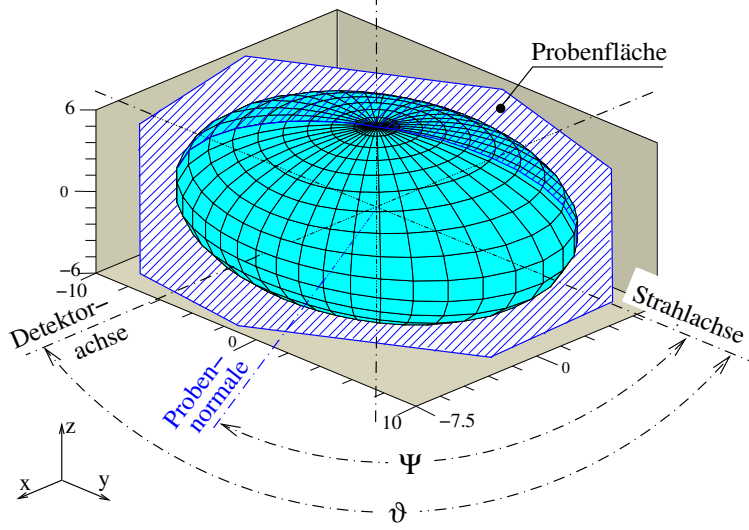


Abbildung 2.11: Isofläche der Transmission

Die Abbildung zeigt die Fläche, auf der die Transmission zweier unter 90° zueinander stehender Optiken auf die Hälfte abgefallen ist. Die Halbwertsbreiten der jeweiligen Transmissionen im Fokus betragen $15 \mu\text{m}$ für die Anregungsseite und $20 \mu\text{m}$ für den Detektionskanal. Schraffiert ist die Oberfläche einer Probe eingezeichnet.

der recht vagen Vorstellung, dass sich der Strahlengang 'umdrehen' lasse, begründen.

Für die Beschreibung der Optik im Detektionskanal benötigt man wieder eine Größe, die in Abhängigkeit vom Quellort die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der Photonen einer isotropen Quelle, wie sie bei der Fluoreszenz entstehen, zum Detektor transportiert werden. Diese Funktion η_D schreibt sich als:

$$\eta_D = \frac{\Omega}{4\pi} T_D e^{-\frac{x_D^2 + z_D^2}{2\sigma_D^2}} \quad (2.9)$$

wobei die Übertragungsfunktion η_D wiederum unabhängig von der optischen Achse y_D ist. Ω ist der akzeptierte Raumwinkel. T_D ist in diesem Fall allerdings nicht die globale Transmission, sondern diejenige für die Strahlung einer punktförmigen Quelle, die sich im Fokus befindet.

Die Form des Untersuchungsvolumens

Als Konsequenz der unterschiedlichen Definition der Transmissionen T_A und T_D sind auch die Dimensionen der beiden eingeführten Übertragungsfunk-

tionen η_A (Fläche⁻¹) und η_D (dimensionslos) verschieden. Das Produkt der beiden Transmissionsfunktionen $\eta_{AD} = \eta_A \eta_D$, das im Folgenden zur Beschreibung des durch die Überlagerung der Foki definierten Untersuchungsvolumens, gebildet wird, hat dann die Einheit einer inversen Fläche. Intuitiv würde man für eine solche Transmissionsfunktion η_{AD} eher eine dimensionslose Größe erwarten. Im Kontext der Berechnung der Fluoreszenzintensität erweist sich die Dimension der Fläche⁻¹ aber als korrekt. Im Abschnitt 3.5, auf Seite 50, wird dieses Thema noch ausführlich diskutiert werden.

Um das Produkt der beiden Übertragungsfunktionen η_A und η_D bilden zu können wird das Koordinatensystem von η_D auf das der Anregung gedreht. Der Winkel zwischen den beiden Achsen y_D und y_A sei ϑ . Das Produkt der Übertragungsfunktionen der beiden Optiken, soll als Übertragungsfunktion $\eta_{AD}(\mathbf{r})$ des 3D-Aufbaus bezeichnet werden und ergibt sich zu:

$$\eta_{AD}(\mathbf{r}) = \eta_A \eta_D = \frac{T_A T_D \Omega}{8\pi^2 \sigma_A^2} e^{-(a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + bxy)}$$

$$\text{mit: } \begin{aligned} a_{11} &= \frac{\sigma_D^2 + \sigma_A^2 \cos^2 \vartheta}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \\ a_{22} &= \frac{\sigma_A^2 \sin^2 \vartheta}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \\ a_{33} &= \frac{\sigma_D^2 + \sigma_A^2}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \\ b &= \frac{-\sigma_A^2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Der Exponent des rechten Terms von Gleichung 2.10 zeigt dieselbe Form, mit der ein Ellipsoid beschrieben wird, wobei der gemischte Term bxy entsteht, weil dieses um die z-Achse gedreht ist. Wenn die Achsen von Anregungsstrahl und Detektor unter einem rechten Winkel zueinander stehen, dann verschwindet der gemischte Term. Die Hauptachsen des Ellipsoids liegen in den Achsen von Detektor bzw. Anregungsstrahl wie in Abbildung 2.11 skizziert.

Die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens

Man kann die Ausdehnung des durch die beiden Optiken definierten Untersuchungsvolumens durch den Durchmesser der Hauptachsen charakterisieren, auf deren zugehöriger Ellipsoidfläche die Transmission η_{AD} auf die Hälfte des maximalen Wertes gefallen ist. Für die rechtwinklige Anordnung der beiden Optiken entsprechen sie in der xy-Ebene genau den Halbwertsbreiten der jeweiligen Optiken. In z-Richtung beträgt sie ausgedrückt in Halbwertsbreiten der Optiken $\text{FWHM}_z = \text{FWHM}_A \text{FWHM}_D / \sqrt{\text{FWHM}_A^2 + \text{FWHM}_D^2}$.

Der nahe liegendste Weg zur experimentellen Charakterisierung des Untersuchungsvolumens besteht darin, wie in Abbildung 2.11 skizziert, eine dünne Probe, z.B. eine Metallfolie, deren Dicke klein ist gegen die Ausdehnung der Transmissionsverteilung, durch das Messvolumen zu fahren und die Fluoreszenzintensität zu messen. Bis auf eine Proportionalitätskonstante kann man den erwarteten Zählratenverlauf berechnen, indem man über die Probenfläche integriert. Dazu dreht man zunächst das Koordinatensystem, in dem der Exponent von Gleichung 2.10 steht so, dass sich beispielsweise die z-Achse mit der Bewegungsrichtung der Probe deckt, die dann in der xy-Ebene liegt. Die Details dieser Koordinatentransformation werden in Abschnitt 3.5 behandelt. Es ist aber auch so einsichtig, dass durch die Drehung der Exponent von 2.10 expandieren wird; neben den drei quadratischen Termen werden drei weitere gemischte, xy, xz, yz , mit ihren jeweiligen Koeffizienten auftauchen. Mit $\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(a^2\xi^2 + \zeta\xi)] d\xi = \sqrt{\pi}/a \exp[-\zeta^2/4a^2]$ findet man, dass nach der Integration über zwei Variablen, x und y , die dritte, z , rein quadratisch im Exponenten verbleibt.

Nach dem Ausklammern der Integrationsvariable steht die Variable ζ für ein Polynom erster Ordnung ohne konstantes Glied in den restlichen Koordinatenvariablen. Nach einem Integrationsschritt verschwindet die Integrationsvariable aus dem Exponenten und die restlichen Variablen bilden wieder ein Polynom zweiter Ordnung. Verbleiben schließlich nur noch zwei Variablen im Exponenten, ist ζ nichts weiter als die letzte Variable mit einem Koeffizienten. Nach der Integration kommt sie nur noch rein quadratisch vor.

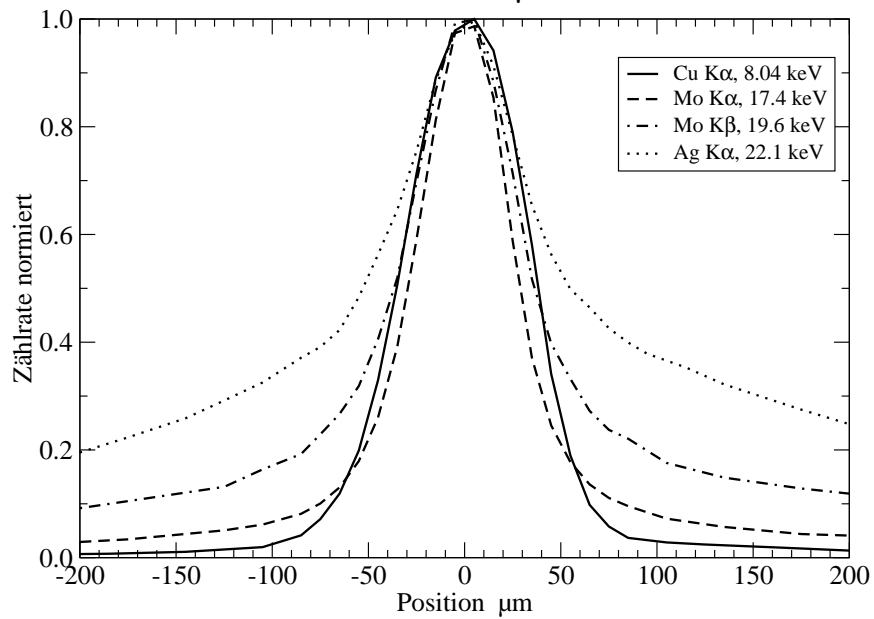
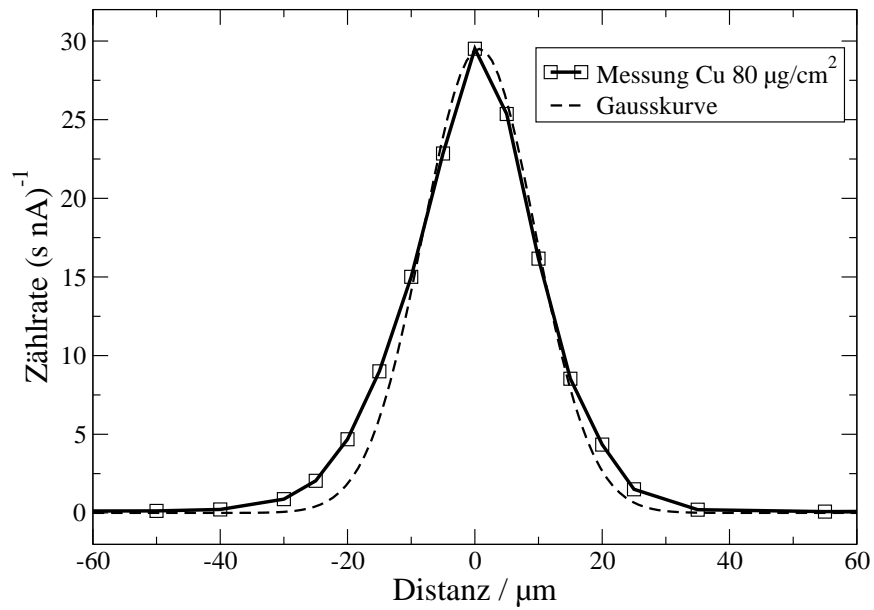
Der Zählratenverlauf wird also im Rahmen der Modellierung immer, unabhängig von der Orientierung der dünnen Probe, als gaußförmiger erwartet.

Für die hier präsentierten Experimente stand die Probe immer senkrecht zur von Strahl und Detektorachse aufgespannten Ebene. Wie noch in Abschnitt 3.5 hergeleitet wird, erwartet man in rechtwinkliger Geometrie für eine Probe, deren Normale unter dem Winkel Ψ zur Strahlachse orientiert ist eine Halbwertsbreite von:

$$\text{FWHM} = \sqrt{\text{FWHM}_A^2 \sin^2 \Psi + \text{FWHM}_D^2 \cos^2 \Psi} \quad (2.11)$$

2.4 Experimentelle Charakterisierung

In Graphik 2.12 wird der am Strahlrohr mit einer dünnen Kupferfolie gemessene Zählratenverlauf mit einer Gaußkurve verglichen. Nach Gleichung 2.11 würde man eine Halbwertsbreite von $18 \mu\text{m}$ erwarten (s.a. Tabelle 2.1). Tatsächlich misst man einen Wert von $23 \mu\text{m}$. Auch der Verlauf der Zählrate weicht leicht aber deutlich erkennbar vom erwarteten Profil ab. Noch weit deutlicher weichen die Messprofile, die am Aufbau mit Röhre gemessen wurden und in Graphik 2.13 dargestellt sind, vom vorausgesagten Verlauf



Oben

Unten

Abbildung 2.12: Intensitätsprofil für Cu-Folie

Die Graphik zeigt die gemessene Zählrate für eine Kupferfolie, die durch das Untersuchungsvolumen des konfokalen Aufbaus an der BAMline gefahren wurde. Zum Vergleich ist eine Gauß'sche Glockenkurve mit gleicher Halbwertsbreite, eingezeichnet.

Abbildung 2.13: Intensitätsprofile des Aufbaus mit Röhre

Der Verlauf der Zählrate wird mit zunehmender Energie immer breiter. Das ist auf Strahlung, die den PolyCCC direkt durchdringt zurückzuführen.

Quelle	FWHM _A μm	E_D keV	Element	FWHM μm	FWHM erwartet
Röhre	70	8.0	Cu	73	64
”	55	17.4	Mo	58	51
”	≈ 50	21	Ag	108	46
Synchr.	18	3.7	Ca	21	18
”	18	8.0	Cu	23	18
”	18	14.2	Sr	28	18

Tabelle 2.1: Charakteristische Parameter für konfokale Aufbauten

Die gemessenen Halbwertsbreiten sind größer als berechnet. Das ist angesichts der nur ungenau bekannten Charakteristiken der verwendeten Optiken im Rahmen des Erwarteten. Unerwartet ist jedoch die Zunahme der gemessenen Halbwertsbreiten mit der Energie. Die Ursache wird im Text diskutiert.

Für den PolyCCC war für die Auflösung nur die Herstellerangabe verfügbar: $20\ \mu\text{m}$ bei Fe $K\alpha$ (6.4 keV).

ab. Vergleicht man zunächst die Verläufe von Kupfer und Molybdän, so verlaufen die beiden Kurven im oberen Teil wie erwartet; das Molybdänprofil ist schmäler, da sowohl die Energie der anregenden Strahlung als auch die der Fluoreszenz höher als beim Kupfer liegt und damit die fokalen Halbwertsbreiten der Optiken kleiner sind. Dann allerdings, mit zunehmender Entfernung vom Zentrum der Verteilung fällt die Zählrate für Mo nicht so schnell ab wie die des Cu. Dieser Effekt wird für die schwereren Elemente, für höhere Fluoreszenzenenergien also, noch stärker und beginnt gar den Verlauf zu dominieren. Das bestätigt auch ein Vergleich der in Tabelle 2.1 zusammengefassten gemessenen Halbwertsbreiten mit den erwarteten.

Durchbruch von Strahlung durch den PolyCCC

Nun ist es nicht weiter überraschend, dass die gemessenen Halbwertsbreiten und Zählratenverläufe etwas von den aus doch vereinfachenden Annahmen hergeleiteten und auf teilweise nur ungenau bekannten Eingangsparametern beruhenden Rechnungen abweichen. Unerwartet ist allerdings die Zunahme der Halbwertsbreiten mit der Energie.

Der PolyCCC hat nur eine Länge von etwa 3 mm. Der Grund für die beobachtete Zunahme der fokalen Halbwertsbreite wird also Strahlung sein, die den PolyCCC direkt durchdringt und in den Detektor gelangt. Der PolyCCC verliert deshalb mit zunehmender Photonenenergie seine fokussierende Wirkung und nach dem Vergleich in Graphik 2.13 fängt die direkt passierende Strahlung ab etwa 17 keV an, zu dominieren.

Um die erforderliche Mindestlänge für den PolyCCC abzuschätzen sollte der Verlauf der Transmission genauer bestimmt werden. Dazu wurde eine

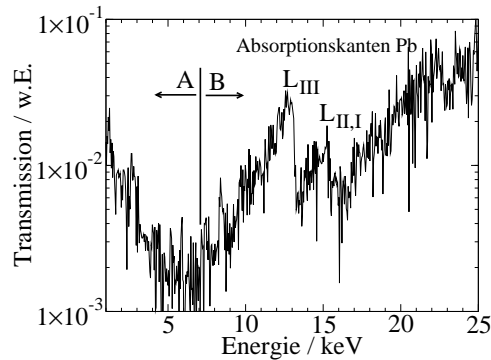


Abbildung 2.14: Transmission des PolyCCC

Der durch Division einer Messung mit PolyCCC durch eine ohne PolyCCC erhaltene Transmissionsverlauf wird unterhalb von 7 keV, im Bereich A, durch den Strahlungstransport durch Totalreflexion bestimmt, oberhalb von 7 keV, im Bereich B, durch Strahlung, die die Optik direkt durchdringt.

Messung an einem homogenen, dicken Target (ein Glasreferenzmaterial) mit dem konfokalen Aufbau, d.h. mit PolyCCC, und eine zweite ohne PolyCCC, aber unveränderter Konfiguration der Anregungsseite, durchgeführt. Der Verlauf der durcheinander geteilten Spektren, abgebildet in Graphik 2.14, ist dann proportional zur Transmission des PolyCCC. Im mit A gekennzeichnet Bereich unterhalb von 7 keV verläuft die Kurve wie erwartet; die Transmission nimmt mit zunehmender Energie ab, da der Totalreflexionswinkel abnimmt. Der deutlich erkennbare Anstieg ab 7 keV ist auf die zu geringe Absorption durch das Material der Optik zurückzuführen.

Die Messung mit dem massiven Glas bestätigt den Durchbruch von Strahlung durch den PolyCCC. Der Durchbruchpunkt wird aber mit 7 keV völlig anders bestimmt als bei der Folienmessung, wo er bei etwa 17 keV zu liegen scheint. Nach dem in Graphik 2.14 dargestellten Ergebnis der Glas-messung überwiegt die Strahlung, die bei 17 keV direkt durch das Material des PolyCCC dringt um etwa eine Größenordnung, wohingegen das Profil für Mo-K α in Abbildung 2.13 nur in den äußeren Bereichen verbreitert ist. Erst ein tiefer gehendes Verständnis der Parameter, die die gemessene Fluoreszenzintensität bestimmen, löst diesen Widerspruch auf. Gegen Ende des Abschnittes 3.5 werden wir deshalb die Diskussion noch einmal im Licht eines erweiterten Verständnisses aufgreifen.

Die Verlängerung des PolyCCC erwies sich bei ersten Versuchen des Herstellers als technisch schwierig. Versuche, hier das technisch mögliche auszuloten, sind noch im Gange. Derzeit empfiehlt es sich, für die Analytik schwerer Elemente ab etwa Zink eine Halblinse einzusetzen.

Element	Synchr.		Röhre	
	ppm	mg/cm ³	ppm	mg/cm ³
K	1500	3.8	6000	15
Cu	60	0.2	2000	5
Y	5	0.01	400	1

Tabelle 2.2: Nachweisgrenzen für Elemente in einer Glasmatrix
Die Messzeit betrug jeweils 100 s. Die Anregungsenergie am Synchrotronstrahlrohr betrug 17.4 keV, wobei nur der DMM eingesetzt wurde.

2.5 Nachweisgrenze und Nachweistiefe

Die Nachweisgrenze eines Spektrometers bestimmt man als diejenige Konzentration oder Probenmenge eines Elementes i , die einen Peak erzeugt, der sich gerade noch signifikant vom Untergrund unterscheidet, d.h. dessen Ereigniszahl N_{NWG} gleich dem Dreifachen der Wurzel der Ereigniszahl U des Untergrundes ist: $N_{\text{NWG}} = 3\sqrt{U}$. Mit einem Referenzmaterial, in dem der Massenteil w_i des Elementes i nicht zu weit oberhalb der Nachweisgrenze NWG_i liegt gilt dann: $\text{NWG}_i = w_i N_{\text{NWG}} / N_i$.

Im nächsten Kapitel werden wir sehen, dass bei einer tiefensensitiven Messung die Zählrate, und damit auch die Nachweisgrenze, von der Dichte bestimmt wird und nicht von der Konzentration. Die Angabe der Nachweisgrenze in der üblichen Weise, in ppm, liefert dennoch einen gewissen Eindruck von der Empfindlichkeit des konfokalen RFA-Aufbaus. In Tabelle 2.2 sind Nachweisgrenzen für einige Elemente in einer Glasmatrix für die Synchrotronstrahlungsquelle und für die Röhre angegeben. Man sollte dabei nicht vergessen, dass am Synchrotronstrahlrohr die Anregungsbedingungen, d.h. Energie und Fluss, stark variieren können.

Generell kann man sagen, dass die Nachweisgrenzen bei Nutzung von Synchrotronstrahlung hier eine bis zwei Größenordnungen besser sind. Die Nachweisgrenzen für die Röhrenanregung liegen im Promillebereich, die Einschränkung des gemessenen Volumens durch die zweite Kapillare reduziert die Empfindlichkeit der Mikro-RFA sehr stark. Ohne diese zweite Optik sind mit Mikro-RFA mit Röhrenanregung Nachweisgrenzen im mittleren ppm-Bereich möglich.

Informationstiefe

Eine Frage, die fast immer im Zusammenhang mit Mikro-RFA Messungen gestellt wird ist die nach der Informationstiefe. Für dreidimensional aufgelöste, bzw. tiefensensitive, Messungen stellt sich die Frage nach der erreichbaren Tiefe natürlich erst recht. Generell kann man sagen, dass es hauptsächlich die Schwächung der Fluoreszenzstrahlung auf ihrem Weg aus

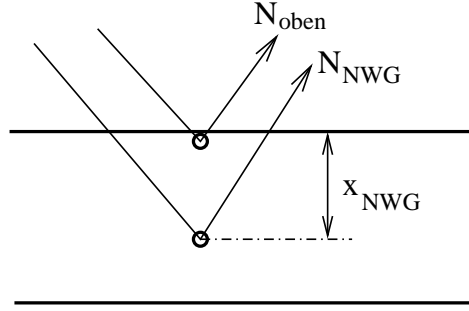


Abbildung 2.15: Bestimmung der Nachweistiefe

Zwischen den an der Oberfläche gezählten Ereignissen N_{oben} und der Nachweisgrenze N_{NWG} lässt sich folgender Zusammenhang herstellen:

$$N_{\text{NWG}} = N_{\text{oben}} \exp(-\bar{\mu}_{\text{lin}} x_{\text{NWG}})$$

der Probe zum Detektor, die Probenmatrix also, ist, die die Nachweistiefe bestimmt.

Eine präzisere Vorstellung gewinnen man anhand der in Abbildung 2.15 skizzierten Vorstellung von zwei Messungen in verschiedenen Tiefen. Mit N_{oben} bezeichnen wir die gezählten Ereignisse für eine Messung, bei der sich das Untersuchungsvolumen an der Oberfläche der Probe befindet; die Zählrate ist dann maximal. Wir nehmen näherungsweise an, dass die Absorption noch keine Rolle spielt. Das ist die Messposition für die Bestimmung der Nachweisgrenzen, wie sie in den vorangegangenen Absätzen behandelt wurde. Dann bewegt man das Messvolumen in eine Tiefe, aus der man die oben eingeführte, gerade noch signifikante Ereigniszahl N_{NWG} detektiert. Diese Nachweistiefe bezeichnen wir mit x_{NWG} . Der Zusammenhang zwischen den beiden Messungen lässt sich dann mit dem Lambert-Beerschen Gesetz herstellen: $N_{\text{NWG}} = N_{\text{oben}} \exp(-\bar{\mu}_{\text{lin}} x_{\text{NWG}})$. Dabei ist $\bar{\mu}_{\text{lin}}$ der lineare effektive Massenschwächungskoeffizient, in dem die Schwächung der einfallenden Strahlung, die der Fluoreszenzstrahlung und deren Winkel gegen die Normale berücksichtigt ist. Diese Größe wird im Abschnitt 3.1 im Detail vorgestellt. Die Nachweistiefe bestimmt sich also zu:

$$x_{\text{NWG}} = \frac{2.3}{\bar{\mu}_{\text{lin}}} \lg \frac{N_{\text{oben}}}{N_{\text{NWG}}} \propto \frac{\lg N_0}{\bar{\mu}_{\text{lin}}} \quad \text{oder} \quad \propto \frac{\lg w}{\bar{\mu}_{\text{lin}}} \quad (2.12)$$

Die Nachweistiefe hängt linear invers vom linearen Massenschwächungskoeffizienten ab und logarithmisch vom Verhältnis der gezählten Ereignisse. Da die Zahl der gezählten Ereignisse N_{oben} direkt von der Zahl der anregenden Photonen N_0 abhängt, nimmt die Nachweistiefe mit dem Logarithmus von Anregungsfluss und Messzeit zu. Das heißt, bei Nutzung von Synchrotronstrahlung ist wegen des höheren Flusses nicht nur die Empfindlichkeit größer, sondern auch die erreichbare Informationstiefe. In gewissen Grenzen, solange sich die Absorption in der Matrix nicht merklich ändert, ist N_{oben} proportional zur Konzentration w des untersuchten Elementes und damit ist die Nachweistiefe ebenfalls proportional zum Logarithmus der Elementkonzentration.

In Graphik 2.16 ist der Faktor $2.3/\bar{\mu}_{\text{lin}}$ für einige Elemente in zwei ver-

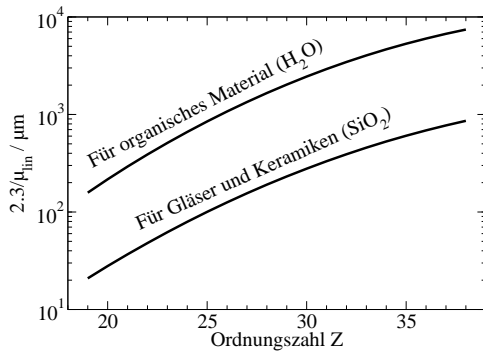


Abbildung 2.16: Nachweistiefen in verschiedenen Matrices

Für eine Abschätzung der erreichbaren Nachweistiefen sind für eine Anregungsenergie von 17.4 keV, einem Ein- und Ausfallswinkel von jeweils 45° die Werte von $2.3/\mu_{lin}$ für die $K\alpha$ -Linien (siehe Gleichung 2.12) gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Der Elementbereich umfasst Kalium bis Strontium.

schiedenen Matrices, Wasser als Matrix für organische Materialien und Siliziumoxyd als Matrix für Keramiken und Gläser, aufgetragen.

Beträgt, z.B. für Fe, mit einer Ordnungszahl von 26, die Konzentration das 10-fache der Nachweisgrenze, liegt die Nachweistiefe in Gläsern bei rund $100 \mu m$, in organischen Materialien bei etwa 1 mm.

2.6 Vergleichbare Methoden

Tomographie ist eines der traditionellen Verfahren, mit dem sich Probeneigenschaften dreidimensional aufgelöst untersuchen lassen. Die Röntgenfluoreszenztomographie hat kürzlich durch Verbesserungen sowohl experimenteller Natur als auch solcher des Rekonstruktionsalgorithmus einen Entwicklungssprung erfahren. An der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle in Grenoble (ESRF) wurde eine Messstrategie entwickelt, die die Datenaufnahme, die, weil die Probenfläche abgerastert und diese zudem rotiert werden muss, sehr aufwändig ist, erheblich beschleunigt [Gol03b]. An der selben Stelle wurden Experimente mit $3 \mu m$ Auflösung berichtet; und weitere Verbesserungen sind absehbar, da für die Fluoreszenztomographie nur die Fokussierung des Anregungsstrahls erforderlich ist. Ebenfalls an der ESRF wurden bereits Fokusburchmesser unter $1 \mu m$ erzielt [Hig01].

Für die Rekonstruktion haben Golosio et. al. [Gol03a] die Auswertung der Daten der Transmissionsmessung mit denen der Fluoreszenz- und Streuintensitätsmessung kombiniert. Das ermöglicht die Korrektur von Selbstabsorptionseffekten und damit die Bestimmung der Dichten der Elemente.

Ein Rekonstruktionsverfahren für Proben, bei denen einem Element a priori eine zum Teil kugelsymmetrische Verteilung zugeschrieben werden kann, beschreiben Rindby et. al. [Rin03]. Es ist möglich, den kugelsymmetrischen und den verbleibenden Anteil getrennt darzustellen. Die Messzeit ist gegen die Tomographie erheblich reduziert, weil die Probe nicht rotiert

werden muss.

Die Auflösung der tomographischen Verfahren ist recht flexibel wählbar und kann den sub- μm Bereich erreichen. Darin liegt ihr wesentlicher Vorzug. Ihr Nachteil ist, dass immer die gesamte Probe, oder zumindest eine Scheibe, gemessen werden muss. Hier ist die 3D Mikro-RFA wesentlich flexibler. Die Messung kann an großen Objekten auch für kleine Probenkompartimente durchgeführt werden. Insbesondere können einzelne Messungen mit langen Messzeiten durchgeführt werden, um die Empfindlichkeit zu erhöhen. Genau diese Option ermöglicht auch dreidimensional aufgelöst, chemische Speziation mittels XAFS-Messungen. Dazu gibt es derzeit keine Alternative.

Aus dem gleichen Grund ist es möglich, mit dem selben Aufbau auch tiefensensitive Messungen durchzuführen.

Verfahren für die Schichtanalytik gibt es viele. Mit TXRF, RBS oder SIMS ist es möglich, Schichtsysteme im nm-Bereich zu untersuchen. Die Auflösung des 3D Mikro-RFA Aufbaus reicht dafür bei weitem nicht aus. Andererseits, sind mehrere zehn μm dicke Multielementschichten wegen ihrer Dicke und teilweise Komplexität mit diesen Verfahren nicht analysierbar. Die wohl flexibelste Alternative zur 3D RFA bietet PIXE. In [Nee00] stellen verschiedene Arbeitsgruppen ihre Techniken tiefensensitiver Messung von Malschichten mit Protonenanregung vor. Die Abhängigkeit der gemessenen Intensitäten der Röntgenlinien von der variierten Protonenenergie oder dem Einfallswinkel des Strahls lässt Rückschlüsse auf die Abfolge und teilweise die Dicke der Schichten zu. Elemente, die in mehreren Schichten vorkommen, können allerdings Probleme bereiten und die Komplexität der Schichtenabfolge darf nicht zu hoch sein.

Nach dem Vergleich aufgrund der Literatur scheint die 3D Mikro-RFA hinsichtlich Flexibilität und Auflösung besser zu sein, eine vergleichende Untersuchung wäre aber sehr interessant.

Der Vergleich mit anderen Methoden der dreidimensional aufgelösten, bzw. tiefensensitiven, Elementanalytik zeigt, dass die 3D Mikro-RFA qualitativ neue Analysenmöglichkeiten eröffnet. Das gilt insbesondere für großformatige Proben, an denen nur ein kleiner Ausschnitt untersucht werden soll und für die Möglichkeit dreidimensional aufgelöster XAFS-Spektroskopie.

Kapitel 3

Die Fluoreszenzintensität

Im vorangegangenen Kapitel stand die Geometrie des 3D Aufbaus, sowie eine erste, empirische Charakterisierung im Vordergrund. Im nächsten Schritt wenden wir uns nun der Fluoreszenzintensität zu. Dabei machen wir eine wichtige Einschränkung, die auf eine monochromatische Anregung. Implizit wurde diese Einschränkung auch schon im Abschnitt 2.3 über die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens gemacht. Für eine polychromatische Anregung wird die Berechnung der Fluoreszenzintensität deutlich komplizierter werden, als die hier in diesem Kapitel für die monochromatische Anregung durchgeführte. Blättert man weiter zurück zum Abschnitt 2.2 über die Kapillaroptiken, wird man daran erinnert, dass die Breite der Foki solcher Optiken, und deshalb auch die Größe des konfokalen Volumens, von der Photonenenergie abhängt. Da die Fluoreszenzintensität vom gesamten Anregungsspektrum oberhalb der Absorptionskante abhängt muss diese Abhängigkeit im Prinzip auch berücksichtigt werden.

Bei den bisher durchgeführten Anwendungsexperimenten standen Schichtsysteme im Vordergrund. Deshalb lag dort unser Interesse auch hinsichtlich der Entwicklung einer Intensitätsbeziehung. Wir werden aber immer wieder auch auf prinzipielle Aspekte der Intensitätsberechnung für den allgemeinen dreidimensionalen Fall eingehen.

Grundsätzlich kommen für die Quantifizierung von Mikro-RFA Messungen zwei Methoden in Frage: fundamentale Parameter Methoden und Monte Carlo Methoden[Kan03a].

Fundamentale Parameter Methoden, die mehr oder weniger die Standardmethode für die Quantifizierung darstellen, beruhen auf Intensitätsbeziehungen analytischer, im Wesentlichen geschlossener Art. Lösungen für die Primär- und Sekundärfluoreszenzintensität wurden für eine dicke Probe von Sherman [Ter82] und für Schichten von Mantler, bzw. de Boer [Man86b, dB90] entwickelt.

Monte Carlo Methoden simulieren die Pfade einer großen Zahl von Photonen. Die Übergänge, wie z.B. Fluoreszenzprozesse, werden nach den

Wechselwirkungsquerschnitten und der Probenzusammensetzung als Maß für ihre Wahrscheinlichkeit ausgewürfelt. Wesentlich für den Einsatz für die Quantifizierung, bei der die Probenzusammensetzung iterativ angepasst wird, sind Methoden der Varianzreduktion. Dedizierte Monte Carlo Codes für den Röntgenbereich sind von einer Gruppe um Gardner [Ver87, He92, Gar98, Ao97], von Vincze [Vin92, Vin94, Vin95, Vin99], sowie von Mantler [Man97b, Man97a] entwickelt worden. Fernández benutzt Monte Carlo Techniken, um auch die höheren Ordnungen der Lösung der Transportgleichung für polarisierte Photonen zu berechnen [Fer98].

Die Möglichkeiten der Modellierung von Strahl und Probe, die zu geschlossenen analytischen Ausdrücken für die gemessene Intensität führen, sind die wesentliche Begrenzung für die fundamentale Parameter Methoden. Innerhalb des Modells sind die Rechnungen, d.h. auch die Rückrechnung von den Intensitäten auf die Probenzusammensetzung, genau und schnell durchführbar. Die Genauigkeit der Intensitätsberechnung ist für Monte Carlo Methoden prinzipiell durch die Monte Carlo Statistik begrenzt. Die große Freiheit in der Modellierung von Probe und Strahl ist nur um den Preis eines, auch an heutigen Möglichkeiten gemessen, großen Rechenaufwandes möglich.

Für die tiefsensitiven Messungen an Schichten führte ein Ansatz zum Erfolg, der sich an den fundamentale Parameter Methoden orientiert. Er erlaubt die Bestimmung von Schichtdicken, was mit Monte Carlo Methoden schwer vorstellbar ist. Zudem ermöglicht dieser Ansatz grundlegende Begriffe für die Quantifizierung und die adäquate Charakterisierung des Untersuchungsvolumens zu entwickeln.

Zunächst werden aber im ersten Teil dieses Kapitels die Begriffe und Relationen, die für die Quantifizierung in der RFA zur Anwendung kommen, eingeführt, soweit sie für die weiteren Schritte notwendig sind.

In Mikro-RFA Experimenten wird eine der für die Quantifizierung gemachten Annahmen, die, dass die Strahlung parallel sei, verletzt. Im zweiten Teil, im Abschnitt 3.2, wird dieses Problem, das über die 3D-RFA hinaus von Bedeutung ist (z.B. [Man86a]), diskutiert.

Nach diesen beiden vorbereitenden Abschnitten, wird in 3.3 die Intensitätsbeziehung für tiefsensitive Messungen hergeleitet. Als Intensitätsbeziehung erhält man eine Integralgleichung mit einer Faltung, die es für verschiedene Situationen zu lösen gilt.

Im folgenden Abschnitt 3.4 wird eine Lösung für eine homogene Probe entwickelt. Diese Lösung kann für die Charakterisierung, bzw. Kalibrierung, unter Verwendung dicker Multielement Standards benutzt werden. Die Verwendung dicker Referenzmaterialien anstelle von, oder zusätzlich zu, dünnen Standards bietet einige experimentelle Vorteile.

Im letzten Abschnitt 3.5 wird das in 2.1 eingeführte dreidimensionale Modell des Untersuchungsvolumens mit der Intensitätsbeziehung verknüpfen. Wir fassen die charakteristischen Größen systematisch zusammen und führen sie auf die Charakteristiken der Komponenten, speziell auch die der Optiken, zurück. Diese weitergehende Fundierung der Intensitätsbeziehung liefert Einsichten über die Abhängigkeiten der gemessenen Fluoreszenzintensität und verspricht für die Weiterentwicklung der 3D Mikro-RFA, speziell der Quantifizierung, nützlich sein.

Eine stark vereinfachende Lösung der Intensitätsgleichungen für Schichtsysteme wird später noch in 4.2 im nächsten Kapitel für Anwendungen vorgestellt.

3.1 Quantifizierung in der RFA

Grundlage für die Quantifizierung mit der Methode der Fundamentalen Parameter ist eine theoretische Beziehung zwischen den gemessenen Intensitäten und der Zusammensetzung der Probe. Für die Entwicklung und Anwendung dieser Intensitätsbeziehung werden die Beiträge zur Gesamtintensität aufgeteilt in Primärintensität, Sekundärintensität, etc. Für die Intensität photoneninduzierter Fluoreszenzstrahlung dominiert der Beitrag der Primärintensität, in der Regel mit mehr als 95 %. Der zweitwichtigste Beitrag ist die Sekundärfluoreszenz, d.h. solche Photonen, die auf dem Weg Röntgenquelle-Fluoreszenz-Fluoreszenz-Detektor zum Spektrum beitragen. Z.B. bei Legierungen, wenn die Fluoreszenzlinie eines Elementes knapp über der Absorptionskante eines zweiten liegt, kann dieser Beitrag auch bis zu etwa 20 % betragen.

Für Streustrahlung spielt die Sekundärintensität im Falle harter Strahlung in weichen Matrices, d.h. leichter Elemente wie H, C, O, eine Rolle, da der Anteil der Streuquerschnitte am Massenschwächungskoeffizienten bedeutend ist. Am Synchrotron, wenn der Detektor in der Polarisationssebene positioniert ist, so dass die direkte Streuung stark unterdrückt ist, kann der zweifach gestreute Anteil sogar überwiegen.[Vin99]

Für die erste Annäherung an das Problem der Quantifizierung von 3D-Messungen beschränken wir uns auf die Entwicklung der Intensitätsbeziehung für die Primärintensität. Nach dem im vorigen Absatz gesagten ist sie für die meisten Probentypen eine sehr gute Näherung und wird für viele Anwendungen ausreichend genaue Ergebnisse liefern.

Für inhomogene Proben stellt sich das Problem der Genauigkeit außerdem noch auf zweierlei andere Weise. Das ist zum Ersten die Begrenzung der Modellierung. Inhomogenitäten, wie z.B. Körnigkeit unterhalb der

Auflösung oder Rauigkeit, lassen sich kaum geeignet modellieren, meist sind die Kenntnisse darüber sowieso spärlich. Sie beeinflussen jedoch die gemessene Intensität. [Man97b]

Der zweite Aspekt ist die Aussagekraft die eine lokalen Messung für Fragestellungen, die sich eigentlich auf das gesamte Objekt beziehen, hat. In vielen für die Analyse mit Mikro-RFA typischen Fällen ist die Varianz der Probenzusammensetzung größer als die Genauigkeit der Messung (z.B. [Mal04]).

Auch wenn man die Anforderungen an die Genauigkeit einer Quantifizierung aus diesen Gründen herabsetzen kann, heißt das nicht, dass sekundäre Intensitätsbeiträge uninteressant wären. Beispielsweise ist es vorstellbar, dass Fluoreszenz eines Elementes nur außerhalb des Untersuchungsvolumens angeregt und dann über dieses in den Detektor gestreut wird. In so einem Fall würde man ein Element detektieren, das nicht im untersuchten Probenbereich vorhanden ist. Man würde also gewissermaßen nicht nur einen quantitativen, sondern einen qualitativen Fehler machen.

Verwendete Größen

Führen wir zunächst einige Größen und deren Symbole ein, die kompakte und übersichtliche Formulierungen erlauben. Sie sind auch in der Kurzreferenz hinter dem Abstract zu finden.

Die Massenbelegung, das ist die Masse pro Fläche, nennen wir Q und den Massenteil eines Elementes w . Die Massendichte wird mit ρ bezeichnet. Dichte und Massenbelegung können sich dabei auf ein einzelnes Element beziehen, oder auf die gesamte Probe. Im ersteren Fall wird die Elementabhängigkeit durch einen Index kenntlich gemacht, also Q_i und ρ_i , um Verwechslungen vorzubeugen.

Auch die im Weiteren eingeführten Größen sind in der Regel elementabhängig. Auf die Indizierung wird aber zugunsten der besseren Lesbarkeit verzichtet und es wird lediglich im Text darauf hingewiesen, wenn sich beispielsweise die Fluoreszenzintensität auf ein bestimmtes Element bezieht.

Für die 3D Mikro-RFA spielt bei der Berechnung der Fluoreszenzintensität die Dichte eine wichtige Rolle. Unter der Dichte ρ_i eines Elements i wird im Zusammenhang mit diesen Berechnungen immer die Dichte verstanden, mit der das Element in einer bestimmten Probe auftritt. Anders ausgedrückt, wird sie definiert als: $\rho_i = w_i \rho$, wobei ρ die Gesamtdichte der Probe ist.

Der Photonenfluss, sowie die Detektorzählrate wird wie bisher schon mit Φ bezeichnet, die Flussdichte mit φ . Wird die absolute Zahl von Ereignissen verwendet, steht dafür das Symbol N .

An Wirkungsquerschnitten benötigen wir den Photowirkungsquerschnitt, den elastischen und den inelastischen Streuquerschnitte, sowie den Massen-

schwächungskoeffizienten. Statt des einfachen Photowirkungsquerschnittes benutzen wir den Produktionsquerschnitt σ_F , der als Wirkungsquerschnitt für die Emission einer bestimmten Linie definiert ist.

Zum Produktionsquerschnitt tragen die einzelnen atomaren Prozesse bei, die zur Emission einer Fluoreszenzlinie führen. Der Photowirkungsquerschnitt oder Massenabsorptionskoeffizient τ beschreibt dafür zunächst die Photoionisation. Der Sprungfaktor j steht für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus einer bestimmten Schale herausgeschlagen wurde. Der angeregte Zustand kann unter Aussenden eines Elektrons oder fluoreszierend zerfallen. Die Fluoreszenzausbeute ω ist die Wahrscheinlichkeit für letzteres. Die relative Übergangswahrscheinlichkeit g gibt schließlich noch die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Übergangs, die Wahrscheinlichkeit, mit der eine bestimmte Linie emittiert wird also, an. Das Produkt dieser Faktoren ist der Produktionsquerschnitt: $\sigma_F = \tau j \omega g$.

Weiterhin können in einer betrachteten Schale zusätzlich Löcher entstehen, wenn auch energetisch höher gelegene Schalen ionisiert werden und diese dann zerfallen. Den Beitrag dieser Prozesse quantitativ zu bestimmen ist nicht immer einfach, da die fundamentalen Daten, z.B. für Augerausbeuten oder Fluoreszenzausbeuten doppelt angeregter Zustände, nur spärlich vorhanden sind. Hiervon wird meist nur der Lochtransfer für L-Schalen durch Coster-Kronig Übergänge berücksichtigt. Diese Korrektur war für die begrenzte Genauigkeit der hier gemachten Rechnungen nicht erforderlich.

Die Streuquerschnitte für Rayleigh- und Comptonstreuung werden mit σ_R und σ_C , bzw. wenn Streuung unspezifisch gemeint ist mit σ_S bezeichnet. Genau genommen müssten die differentiellen Streuquerschnitte, mit Berücksichtigung der Polarisierung für Experimente an Synchrotronquellen, verwendet und über den Bereich der Detektion integriert werden. Der Aspekt der Anisotropie wurde in dieser Arbeit vernachlässigt. Dort, wo auf die Streuintensität zurückgegriffen wurde, tritt immer ein Produkt des Wirkungsquerschnittes mit einer experimentell bestimmte Kalibrierungskonstante auf.

Bei der Berechnung der Fluoreszenzintensität muss die Selbstabsorption in der Probe berücksichtigt werden. Mit Selbstabsorption wird das Produkt der Schwächung der Anregungsstrahlung und derjenigen der Fluoreszenzlinie durch die Probenmatrix bezeichnet (s.a. Gleichung und Skizze 3.5).

Es ist deshalb günstig, den effektiven Massenschwächungskoeffizienten $\bar{\mu}$ für eine bestimmte Linie eines Elementes i einzuführen:

$$\bar{\mu}_i = \sum_{\text{Elemente } j} w_j \left(\frac{\mu_{0,j}}{\cos \vartheta_A} + \frac{\mu_{i,j}}{\cos \vartheta_D} \right) \quad (3.1)$$

Dabei steht $\mu_{0,j}$ für den Schwächungskoeffizienten des Elementes j für die Energie der Anregungsstrahlung und $\mu_{i,j}$ für die Schwächung der jeweiligen

Fluoreszenzlinie des Elementes i durch das Element j . Mit ϑ_A und ϑ_D sind die Winkel gegen die Probennormale unter denen angeregt, bzw. detektiert wird bezeichnet.

Als linearen effektiven Massenschwächungskoeffizienten $\bar{\mu}_{lin}$ bezeichnen wir das Produkt $\bar{\mu}_{lin} = \bar{\mu}\rho$; er hat die Einheit einer inversen Länge. Die mit der 3D-RFA untersuchten Proben sind im Allgemeinen inhomogen; ihre Zusammensetzung, und damit auch ihr Schwächungskoeffizient, variiert mit dem Ort (z.b. mit der Tiefe x). Wenn wir diese Ortsabhängigkeit zum Ausdruck bringen wollen, verwenden wir anstelle von $\bar{\mu}_{lin}$ einen als Skalarprodukt $\bar{\mu}\rho(x)$ definierten linearen effektiven Massenschwächungskoeffizienten:

$$\bar{\mu}\rho(x) = \sum_{\text{Elemente } j} \left(\frac{\mu_{0,j}}{\cos \vartheta_A} + \frac{\mu_{i,j}}{\cos \vartheta_D} \right) \rho_j(x) \quad (3.2)$$

Für die Berechnungen wurden die von Elam [Ela] kompilierte Datenbasis der fundamentalen Parameter verwendet.

Die Fluoreszenzintensität

Den im Folgenden eingeführten Beziehungen für die Primärintensität herkömmlicher RFA-Aufbauten, ohne Optik im Detektionskanal, liegen zwei grundlegende Näherungen zugrunde. Die Strahlung wird als parallel angenommen und die Probe als homogen und eben.

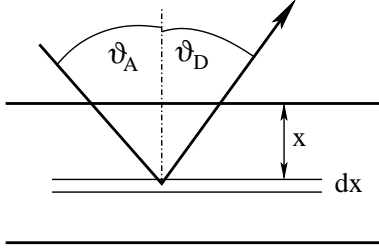
Die gemessene Zählrate einer bestimmten Linie eines bestimmten Elementes wird dann für eine dünne Schicht, idealtypisch eine monoatomare Lage, folgendermaßen berechnet:

$$\Phi = \Phi_0 K \sigma_F Q_i \quad (3.3)$$

Φ_0 ist die auf die Probe fallende Anregungsintensität. K ist eine Geräte- oder Kalibrierungskonstante, die den Raumwinkel Ω des Detektors, sowie dessen Quanteneffizienz ε und den Einfallswinkel ϑ_A der Anregung berücksichtigt.

$$K = \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi \cos \vartheta_A} \quad (3.4)$$

Für dicke Proben, deren Selbstabsorption nicht vernachlässigbar ist, wird mit Gleichung 3.3 ein Ansatz für eine dünne Schicht (mit $Q \rightarrow \rho dx$) in einer bestimmten Tiefe x gemacht. Außerdem kommt ein Schwächungsterm hinzu. Dann muss noch über die Probendicke D integriert werden.



$$\begin{aligned}
 \Phi &= \Phi_0 K \sigma_F \rho_i \int_0^D e^{-(\bar{\mu}_{lin} x)} dx \\
 &= \Phi_0 K \sigma_F w_i \frac{1 - e^{(-\bar{\mu} Q)}}{\bar{\mu}} \\
 &= \Phi_0 K \sigma_F w_i \frac{1}{\bar{\mu}} \quad \text{für } D \rightarrow \infty
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Die Integration führt auf das in der zweiten Zeile stehende Ergebnis. Ist die Probe so dick, dass der Intensitätsbeitrag von ihrer Rückseite vernachlässigbar ist, wird für die Probendicke D ein Grenzübergang nach Unendlich, $D \rightarrow \infty$, gemacht und es ergibt sich die vereinfachte Beziehung für eine unendlich dicke Probe in der letzten Zeile von 3.5. Die Verknüpfung zur Relation 3.3 für eine unendlich dünne Probe kann man durch die Entwicklung des Exponentialterms in der zweiten Zeile von 3.5 um $Q = 0$ herstellen. Davon werden wir in Abschnitt 4.3 im nächsten Kapitel noch Gebrauch machen.

Unter Φ in Gleichung 3.5 versteht man die Zählrate für ein Element. Für jedes Element in der Probe existiert also diese Gleichung. Für die Quantifizierung löst man 3.5 nach dem Massenteil w auf und erhält ein nichtlineares Gleichungssystem. Man muss allerdings bedenken, dass die Selbstabsorption in der Probe von deren Zusammensetzung abhängt und damit die rechte Seite dieses Gleichungssystems wiederum von w . Es handelt sich also um eine Fixpunktgleichung, die iterativ gelöst wird.

Für unendlich dicke Proben kann genau genommen der Massenteil w_i eines Elementes i nicht bestimmt werden. Im effektiven Massenschwächungskoeffizienten $\bar{\mu}$ sind nach Definition 3.1 die Massenteile enthalten, so dass die Intensität nach der letzten Zeile von 3.5 nur eine Funktion der Verhältnisse der Massenteile ist. Eine zusätzliche Bedingung wie z.B. $\sum w_i = 1$ muss eingeführt werden.

Die Streuintensität

Ein weiteres Problem bei der Korrektur der Selbstabsorptionseffekte tritt auf, wenn sich Elemente in der Probe befinden, deren Fluoreszenz nicht detektiert werden kann. Man bezeichnet diese Elemente als dunkle Matrix. Der Sauerstoffanteil von Oxiden oder organische Materie sind häufige Vertreter der dunklen Matrix. Mit Blick auf die intendierte Entwicklung von Intensitätsbeziehungen für tiefsensitive Messungen halten wir fest, dass verschiedene Methoden mit denen die Schwächung durch die dunkle Matrix in die Selbstabsorptionskorrektur eingeführt wird auf die Streuintensität,

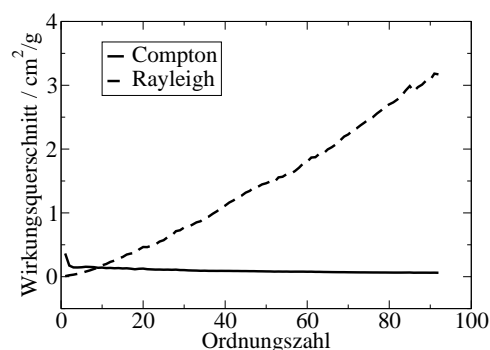


Abbildung 3.1: Streuquerschnitte für 17.4 keV

Der Comptonstreuquerschnitt ist grob gesprochen unabhängig von der Ordnungszahl konstant. Der Querschnitt für kohärente Streuung dagegen ist proportional zur Ordnungszahl. Dieses unterschiedliche Verhalten kann für die Interpretation der gemessenen Streuintensitäten genutzt werden.

die eine summarische Information liefert, zurückgreifen. Mit Blick auf eine zukünftige Quantifizierung ist also auch ein Ausdruck für die Streuzählrate von Interesse.

Wie an einem Beispiel im Anwendungskapitel 4 gezeigt wird, können die gemessenen Streuintensitäten direkt zusätzliche Informationen über die Probe liefern. Man kann sich zunutze machen, dass sich der Wirkungsquerschnitt für kohärente und inkohärente Streuung bezüglich der Ordnungszahl unterschiedlich verhalten. In erster Näherung findet Comptonstreuung an ungebundenen (oder schwach gebundenen), d.h. äußeren, Elektronen statt, und ist unabhängig von der Ordnungszahl konstant. Kohärent gestreut werden die Photonen an fest gebundenen, d.h. den inneren, Elektronen. Der Rayleighquerschnitt nimmt proportional mit der Ordnungszahl zu. In Abbildung 3.1 sind die beiden Wirkungsquerschnitte für eine Energie von 17.4 keV, die wir in unseren Experimenten oft verwendeten, graphisch dargestellt.

3.2 Behandlung divergenter Strahlung

Eine der grundlegenden Näherungen für die Lösbarkeit der Integration in der Intensitätsbeziehung 3.5 ist die der Parallelität der Strahlung. In Mikro-RFA Experimenten mit Röntgenlinsen wird diese Annahme verletzt. Sowohl für die Fluoreszenzintensität als auch für die Schwächung von Strahlung beim Durchtritt durch einen Absorber ergeben sich Abweichungen gegenüber paralleler Strahlung. [Mal03]

In der Intensitätsbeziehung tiefsensitiver Messungen, die im nächsten Abschnitt entwickelt werden wird, taucht nur ein Absorptionsterm auf. In diesem Abschnitt wird deshalb nur die Schwächung divergenter, schräg durch eine Schicht tretender Strahlung behandelt.

Um die Schwächung divergenter Strahlung zu berechnen, muss über die auftretenden, entsprechend ihrem Anteil am Gesamtfluss gewichteten Ein-

fallswinkel, integriert werden. Komfortabel formulieren und rechnen lässt sich das mit den Methoden und Begriffen der Monte Carlo Rechnung. Für den beabsichtigten Zweck genügt es, die Strahlung durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\mathbf{s})$ der Einheitsrichtungsvektoren \mathbf{s} zu beschreiben. Sei die Normale der Schicht die z -Achse, dann ist der Kosinus des Einfallswinkels gegen die Normale gleich der z -Komponenten s_z des Richtungsvektors \mathbf{s} . Das Lambert-Beersche Gesetz für die Schwächung durch eine Schicht mit der Dicke D wird damit erweitert zu:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \int_{-\infty}^{\infty} p(\mathbf{s}) e^{-\frac{\mu_{lin} D}{s_z}} d\mathbf{s} \quad (3.6)$$

Ein solches Integral, das eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x)$ einer Zufallsvariable x als einen Faktor enthält, kann als Mittelwert einer Stichprobe der Funktionswerte von Realisierungen x_i dieser Zufallsvariablen numerisch berechnet werden:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x) f(x) dx = \langle f \rangle \approx \frac{1}{n} \sum_n f(x_i) \quad (3.7)$$

Zur Abschätzung der durch die Geometrie unserer Experimente verursachten Abweichung der Schwächung von der paralleler Strahlung werden vier Fälle berechnet. Für die Halblinse setzen wir einen Öffnungswinkel von $\alpha = 10^\circ$ an, für den PolyCCC einen von $\alpha = 30^\circ$. Die Halblinse stand je nach Experiment unter $\vartheta = 65^\circ$ oder unter $\vartheta = 45^\circ$ zur Probennormale. Der PolyCCC wurde, da die untersuchten Proben immer relativ groß waren nur unter $\vartheta = 25^\circ$ verwendet. Bei kleinen Proben ist aber auch die Messung unter einem Winkel von $\vartheta = 45^\circ$ denkbar.

In Abbildung 3.2 ist der relative Fehler, den man bei der Berechnung der Schwächung durch die Annahme der Parallelität macht, in Prozent angegeben. Der auf eine Schwächung auf 10^{-5} begrenzte Bereich deckt die in der Praxis denkbaren Fälle großzügig ab.

Die Abweichung nimmt erwartungsgemäß mit dem Einfallswinkel ϑ und mit der Divergenz α zu. Ihr Betrag wird in den meisten Fällen unter 10 % liegen. Die beiden in der rechten Graphik dargestellten Ergebnisse demonstrieren aber, dass er in ungünstigen Fällen, wie z.B. eine Messung durch eine stark absorbierende Schicht hindurch, durchaus auch einige 10 % betragen kann.

Für die bislang durchgeführten Experimente und die bisherigen Ansprüche an die Qualität der Quantifizierung ist dieser Fehler tolerabel. Generell, mit Blick auf zukünftige Erfordernisse, ist es aber wünschenswert, die Divergenz in der Berechnung der Intensität zu berücksichtigen. Es ist dabei weiter wünschenswert, den numerischen Aufwand zu reduzieren. Dafür wird zunächst die Wahrscheinlichkeitsdichte der Winkel, unter denen

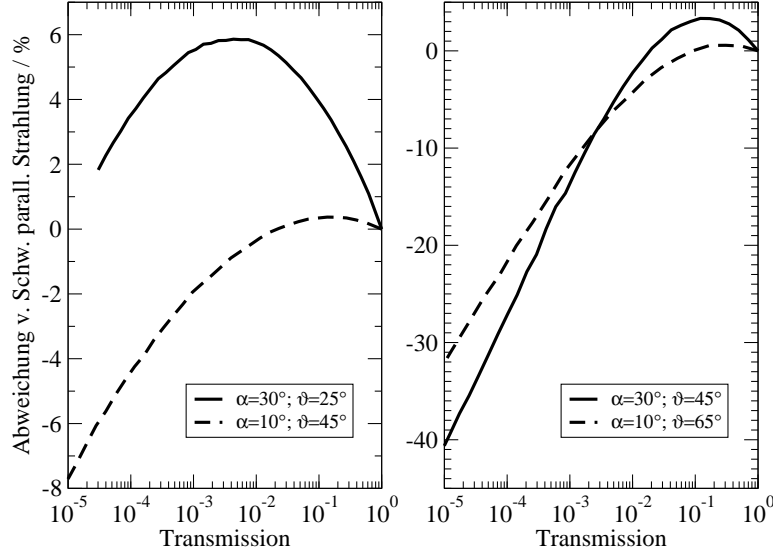


Abbildung 3.2: Abweichung der Schwächung paralleler Strahlung von divergenter

Für vier verschiedene Öffnungswinkel α und Einfallswinkel ϑ sind die Abweichung der Schwächung beim Durchgang durch eine Schicht von der paralleler Strahlung, die jeweils unter dem gleichen Winkel ϑ auftrifft, dargestellt. Mit zunehmendem Öffnungs-, bzw. Einfallswinkel, nimmt auch die Breite der Verteilung der Pfadlängen der Strahlung beim Durchgang durch die Schicht zu und damit die Abweichung. In den meisten praktischen Fällen wird ihr Betrag unter 10 % bleiben; es sind aber auch Fälle denkbar, wo sie einige 10 % beträgt.

die Photonen auf die Probenoberfläche treffen, durch eine begrenzte Zahl von Häufigkeitsklassen approximiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} ds p(s) e^{-\frac{\mu_{lin} D}{s_z}} = \int_{-\infty}^{\infty} d\vartheta p_{\vartheta}(\vartheta) e^{-\frac{\mu_{lin} D}{\cos \vartheta}} \approx \sum_{i=1}^n h_i e^{-\frac{\mu_{lin} D}{\cos \vartheta_i}}$$

Weil es nun aber Ziel ist, mit möglichst wenig Häufigkeitsklassen ein gutes Ergebnis zu erzielen, wurde die Klasseneinteilung nicht auf der Basis der Winkelverteilung p_{ϑ} vorgenommen, sondern die Häufigkeiten h_i und die Winkel ϑ_i wurden als freie Parameter für eine Ausgleichsrechnung gewählt. Diese Vorgehensweise ist möglich, da der Wertebereich des Parameters $\mu_{lin} D$ eingeschränkt werden kann.

Erfreulicherweise zeigte sich, dass schon eine Näherung mit wenigen Parametern trägt. Für die Berechnung der Schwächung genügt es mit zwei bis drei verschiedenen Winkeln ϑ_i zu arbeiten. In Abbildung 3.3 sind die noch verbleibenden Abweichungen von der vollständigen Monte Carlo Integration für den Öffnungswinkel von $\alpha = 30^\circ$ und den Einfallswinkel von $\vartheta = 45^\circ$

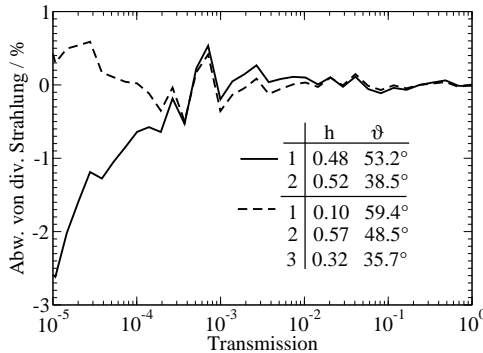


Abbildung 3.3: Abweichung der mit Hilfe äquivalenter Winkel berechneten Schwächung

Berechnet man die Schwächung mit zwei oder drei gewichteten Winkeln, lässt sich der Betrag der Abweichung von der Rechnung unter vollständiger Berücksichtigung der Strahldivergenz auf unter 3 %, bzw. auf unter 0.5 % drücken.

(in der Grafik 3.2, rechte Seite, die durchgezogene Kurve) gezeichnet. Mit zwei Summanden liegt der Betrag der Abweichung schon unter 3 %; mit drei Summanden ist die Varianz der Integration schon größer, er liegt unter 0.5 %. Auch für die Berechnung der Fluoreszenzintensität konventioneller Mikro-RFA nach der Intensitätsbeziehung 3.5 kann die Divergenz der Strahlung mit Hilfe solcher äquivalenter Winkel in der Rechnung berücksichtigt werden.

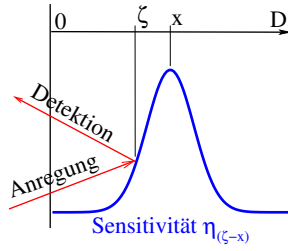
Aufgrund dieses Resultates ist es legitim, für die nun folgende Entwicklung einer Intensitätsbeziehung für tiefensensitive Messungen mit dem 3D Mikro-RFA Aufbau einen Ansatz mit paralleler Strahlung zu machen. Wenn die gewünschte Genauigkeit es erfordert, können die Schwächungsterme auf gewichtete Summen erweitert werden. Die Parameter für den Winkel und die Gewichtung können vorab, für alle Proben gültig, bestimmt werden.

3.3 Intensitätsbeziehung für tiefensensitive Messungen

In Graphik 2.12 (S. 24) war der Verlauf der mit dem konfokalen Aufbau gemessenen Fluoreszenzintensität einer dünnen Probe wiedergegeben. Wenn wir sie mit der Intensitätsbeziehung für dünne Schichten 3.3 (s. 36) zu interpretieren suchen, identifizieren wir schnell die Gerätekonstante K als denjenigen Parameter, der an die anderen Verhältnisse angepasst werden muss. Die Kalibrierung muss durch eine ortsabhängige Größe repräsentiert werden. Zusätzlich zu den in K berücksichtigten Geräteparametern bestimmt nun auch die Transmission der Optiken, bzw. die Übertragungsfunktion des konfokalen Arrangements, wie sie in Abschnitt 2.3 hergeleitet wurde, die gemessene Zählrate. Die Gerätekonstante wird deswegen ersetzt durch eine ortsabhängige Größe, die wir als Sensitivität $\eta(x)$ bezeichnen und mit der die Intensitätsbeziehung für dünne Schichten lautet:

$$\Phi(x) = \Phi_0 \eta(x) \sigma_F Q_i \quad (3.8)$$

Analog zur üblichen Vorgehensweise wie sie in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurde, lässt sich für die Intensitätsbeziehung für tiefensensitive Messungen mit dem 3D-Aufbau folgender Ansatz machen:



$$\Phi(x) = \Phi_0 \sigma_F \int_0^D \eta(\zeta - x) \rho_i(\zeta) e^{-\int_0^\zeta \bar{\mu} \rho(\xi) d\xi} d\zeta \quad (3.9)$$

Für jede detektierte Fluoreszenz ergibt sich eine Gleichung vom Typ 3.9. Für die Compton- bzw. Rayleighstreuung ergeben sich analoge Gleichungen vom Typ 3.10, die wieder für summarische Informationen über die Matrix ausgewertet werden können.

$$\Phi(x) = \Phi_0 \int_0^D \eta(\zeta - x) \sigma_S \rho(\zeta) e^{-\int_0^\zeta \bar{\mu} \rho(\xi) d\xi} d\zeta \quad (3.10)$$

Für die Intensitätsbeziehung erhält man also eine Integralgleichung mit einer Faltung der Sensitivitätsfunktion mit der Dichte und einem Absorptionsterm. Es ist bemerkenswert, dass die Probengröße, die bestimmt wird die Dichte, bzw. das Dichteprofil, ist und nicht wie für die RFA oder Mikro-RFA die Massenbelegung oder der Massenteil. Es sei noch einmal daran erinnert, dass mit der Dichte hier die Massendichte gemeint ist, mit der das Element in der Probe vorkommt, nicht die Dichte des Elementes selber. Dabei handelt es sich um eine grundsätzliche Eigenschaft der 3D-RFA, bzw. aller RFA-Methoden, bei denen die gemessene Fluoreszenzintensität bestimmten Probenvolumina zugeordnet wird.

Wenn man zunächst von Selbstabsorption absieht, ist die fundamentale Größe, die die Fluoreszenzintensität bestimmt, der Photowirkungsquerschnitt - oder genauer der Produktionsquerschnitt. Im Konzept des Wirkungsquerschnittes drückt sich der Wahrscheinlichkeitscharakter der Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie aus. Das ist der eigentliche Grund für die in Gleichung 3.3 ausgedrückte Proportionalität zwischen der Zahl der Fluoreszenzphotonen und der Massenbelegung. Auch wenn die Selbstabsorption eine Rolle spielt, ist die Massenbelegung die Größe, die bestimmt wird. In Gleichung 3.5 bleibt sie im Exponenten des Absorptionsterms erhalten. Erst für unendlich dicke Proben kann sie, wie im Namen schon ausgedrückt, nicht mehr bestimmt werden und man erhält nur noch die Massenverhältnisse der Elemente.

Letzteres wollen wir für die 3D-Messungen ausschließen, da dann keine Tiefeninformation mehr gewonnen wird, wenn die Tiefe durch die Absorption begrenzt wird. Im gewünschte Fall dagegen wird die Tiefe, d.h. in einem vereinfachten Bild die Dicke der untersuchten Schicht, durch die Apparatur begrenzt. Da die Fluoreszenzintensität wie oben diskutiert von der Massenbelegung abhängt, ist es, mit der durch die Apparatur vorgegebenen Schichtdicke, die Dichte des jeweiligen Elementes, die die gemessene Fluoreszenzintensität bestimmt.

Es ist bemerkenswert, dass auch eine Methode wie die Fluoreszenztomographie, die sich methodisch sehr von den Messungen mit einem konfokalen Aufbau unterscheidet, die Dichte als Resultat liefert [Gol03a]. Die für die Fluoreszenztomographie eingesetzten Rechenmethoden ordnen quasi die integral gemessenen Fluoreszenzintensitäten wieder kleinen Probenvolumina zu. Die oben diskutierten Überlegungen gelten dementsprechend auch hier.

Desweiteren stellt sich die Frage, ob es notwendig ist, eine Entfaltung durchzuführen. Das wird dann notwendig sein, wenn die untersuchten Strukturen etwa die Ausdehnung des Empfindlichkeitsprofils η haben, d.h. etwa $20\text{ }\mu\text{m}$. Das war der Fall bei den in Kapitel 4 vorgestellten Untersuchungen von Malereien der Moghulperiode. Im entsprechenden Kapitel 4.2 wird diese Problem mit einer stark vereinfachten Auswertung noch behandelt werden. Eine Entfaltung wird weiterhin notwendig sein, wenn die Selbstabsorption innerhalb des Untersuchungsvolumens vollständig berücksichtigt werden soll, wie das für die Charakterisierung mit dicken Referenzmaterialien (s. nächsten Abschnitt) erforderlich ist.

Im letzten verbleibenden Fall, wenn man die Probe so modellieren kann, dass sowohl die Dichte als auch die Selbstabsorption innerhalb des Untersuchungsvolumens als konstant angesehen werden, können die beiden entsprechenden Faktoren in Gleichung 3.9 vor das Integral gezogen werden. Die gemessene Fluoreszenzintensität hängt dann vom Integral über das Sensitivitätsprofil als charakteristischer Größe ab. Bei den von uns untersuchten Proben trat diese Situation bislang noch nicht auf. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden wir aber noch einmal auf die integrale Sensitivität zurückkommen.

3.4 Charakterisierung mit Multielement Standards

Als erstes, bevor wir uns an die Lösung der Intensitätsbeziehung 3.9 für homogene Proben machen, ist noch ein kleiner Nachtrag zu dieser Gleichung notwendig. Bei der Entwicklung der Gleichung wurde stillschweigend voraus-

gesetzt, dass die Position der Probenoberfläche Null, also sein Abstand zum Zentrum des Empfindlichkeitsprofils bekannt sei. Das ist bei der Ausführung einer Messung nicht der Fall. Auf der linken Seite von 3.9 wird deshalb die Parametrisierung von $\Phi(x)$ um eine konstante Nullpunktverschiebung a auf $\Phi(x + a)$ erweitert.

Für homogenes Material lässt sich das Integral im Exponenten unmittelbar lösen, es resultiert in $\bar{\mu}_{lin}\zeta$. Als Referenzmaterial wird eine unendlich dicke Probe gewählt. Damit kann D gleich Unendlich gesetzt werden. Dann kann die Integralgleichung durch die Substitution mit $z = \zeta - x$ in eine solche vom Volterraschen Typ umgeformt werden.

$$\Phi(x + a) = \Phi_0 \sigma_F \rho_i \int_{-x}^{\infty} \eta(z) e^{-(z+x)\bar{\mu}_{lin}} dz \quad (3.11)$$

Dieser Schritt ist entscheidend, denn bei diesem Typ von Integralgleichung kann man, sofern sie an den Integrationsgrenzen nicht zu Null wird, die gesuchte Funktion 'aus dem Integral herausbringen' indem man die Gleichung nach dem Parameter x der linken Seite ableitet. Diese Operation ergibt:

$$\Phi'(x + a) = \Phi_0 \sigma_F \rho_i \left(\eta(-x) - \bar{\mu}_{lin} \int_{-x}^{\infty} \eta(z) e^{-(z+x)\bar{\mu}_{lin}} dz \right) \quad (3.12)$$

Das Integral lässt sich dann nach der vorhergehenden Gleichung 3.11 durch deren linke Seite $\Phi(x)$ ersetzen und nach η umgestellt findet sich die gesuchte Lösung.

$$\eta(x) = \frac{1}{\Phi_0 \sigma_F \rho_i} (\bar{\mu}_{lin} \Phi(-x + a) - \Phi'(-x + a)) \quad (3.13)$$

Der Lösungsweg für die gestreuten Anregungslinien verläuft natürlich identisch und im Ergebnis 3.13 muss lediglich $\sigma_F \rho$ ersetzt werden durch $\sigma_F \rho \rightarrow \sigma_S \rho$.

Die Verwendung von Gleichung 3.13 soll nun noch für eine Messung an einem Glasreferenzmaterial anhand der verschiedenen Kurvenverläufe, die in der Berechnung auftreten, illustriert werden. Als Standard wurde das NBS SRM 610 verwendet, ein Glas mit Spurenelementen mit einem Nominalgehalt von 500 ppm. Die Messungen wurden an der BAMline durchgeführt bei einer Anregungsenergie von 18 keV. Die Messzeit betrug pro Punkt 100 s, d.h. für die gesamte Charakterisierung etwas mehr als eine Stunde. Im Detektionskanal befand sich eine Halblinse. Als Beispiel dient das Element Strontium.

Der gemessene Intensitätsverlauf $\Phi(x + a)$ ist in der Kurve 3.4 abgebildet. Im Maximum betrug die absolute Zahl der detektierten Ereignisse etwa 4000. Die Intensität steigt zunächst an, wenn das Untersuchungsvolumen in die

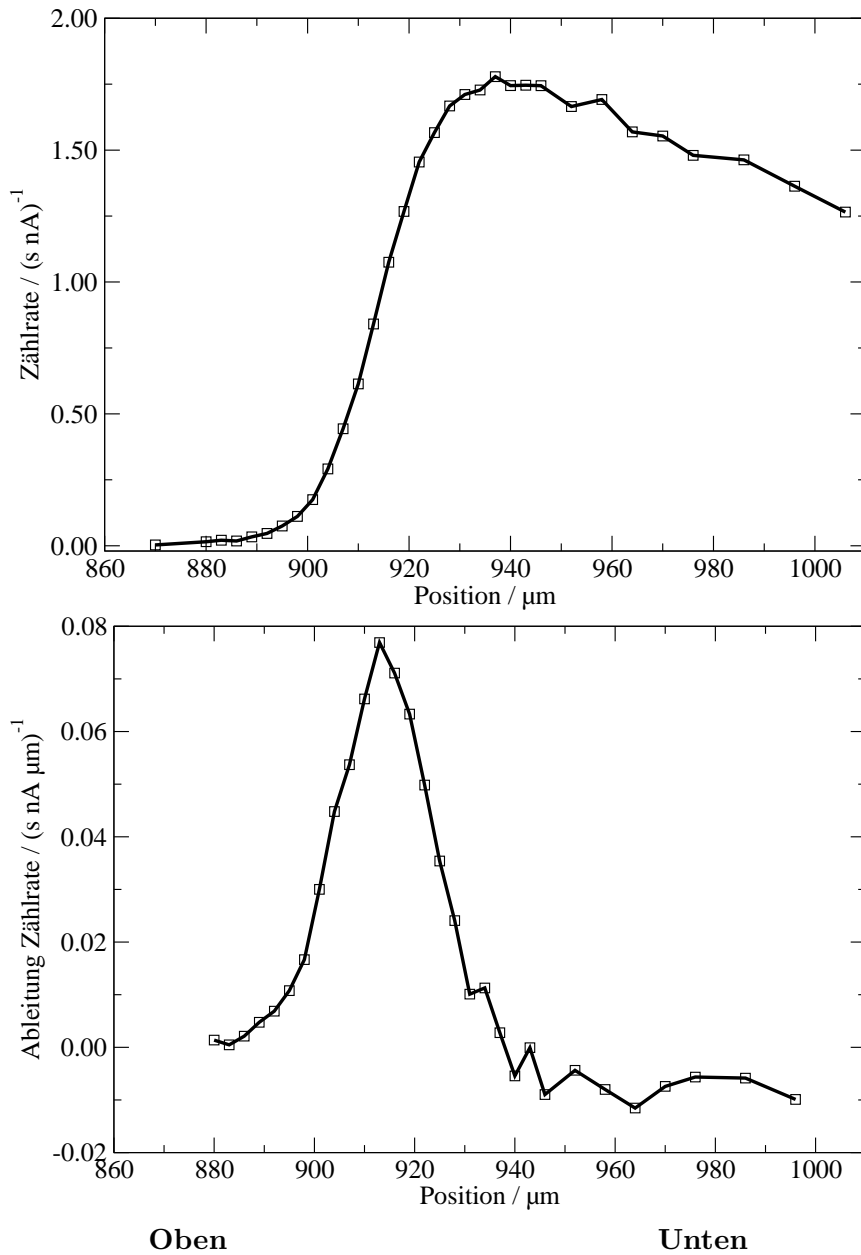


Abbildung 3.4: Gemessene Intensität von Sr in NIST SRM 610

Von links nach rechts nimmt die gemessene Zählrate zunächst zu, wenn das Untersuchungsvolumen in das Glasmaterial eintaucht. Das Maximum entspricht rund 4000 Ereignissen. Beim weiteren Eindringen wird die Intensität durch die Absorption in der Probe geschwächt

Abbildung 3.5: Ableitung der gemessenen Intensität

Beim Ableiten führt die statistische Unsicherheit der Messung zu Schwingungen

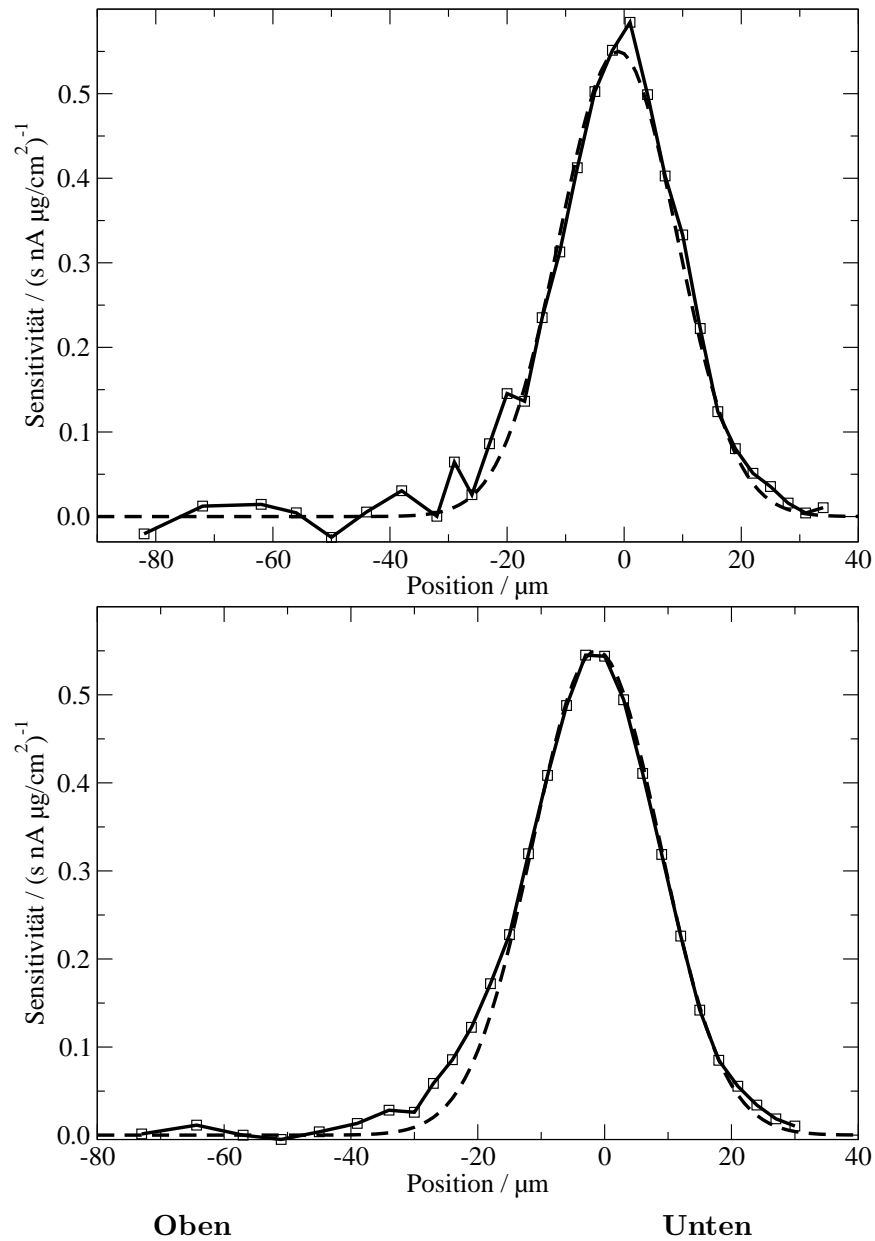


Abbildung 3.6: Sensitivität für Strontium

Die Schwingungen, die beim Ableiten entstehen schlagen sich direkt im berechneten Sensitivitätsprofil nieder. Für die Beurteilung des Kurvenverlaufes ist, gestrichelt, eine Glockenkurve eingezeichnet.

Abbildung 3.7: Sensitivität nach Glättung der Messdaten

Die Glättung der Messdaten reduziert die Störungen deutlich. Die eingezeichnete Glockenkurve ist mit der der oberen Abbildung 3.6 identisch

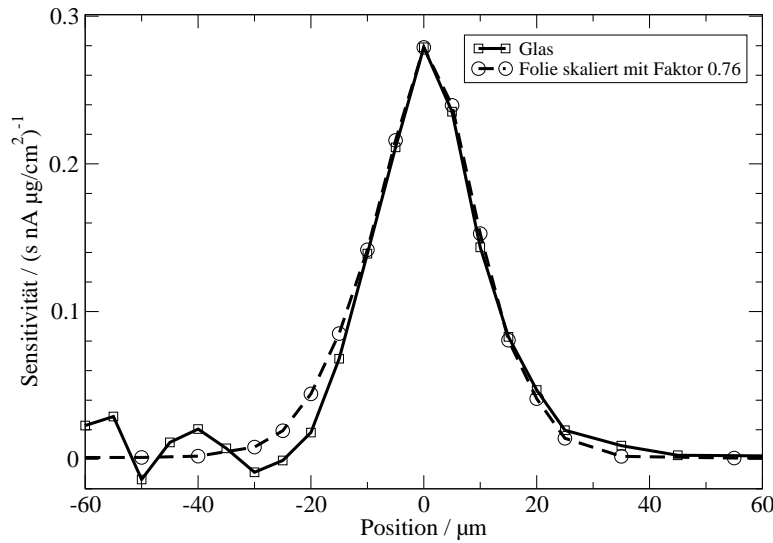


Abbildung 3.8: Vergleich zwischen der Charakterisierung mit dickem Standard und mit Folie

Die Formen der beiden auf unterschiedlichem Weg erhaltenen Profile decken sich recht gut. Absolut weichen sie jedoch um 25 % voneinander ab.

Probe eintaucht und fällt dann langsam wieder ab, wenn mit zunehmender Tiefe die Schwächung zunimmt. Direkt darunter wird in Abbildung 3.5 der Verlauf der Ableitung $\Phi'(x+a)$ wiedergegeben. Die Schwingungen sind auf die statistische Unsicherheit der Messung zurückzuführen.

Diese Schwingungen findet man dann auch im berechneten Sensitivitätsprofil $\eta(x)$ in Graphik 3.6 wieder. Vordergründig entstehen sie durch den Ableitungsschritt, grundsätzlich handelt es sich aber um ein Problem der Entfaltung. Deutlich dämpfen kann man die Oszillationen durch die Glättung der Ausgangsdaten. In Abbildung 3.7 ist die Verbesserung durch eine Glättung mit einem drei Punkte umfassenden gleitenden Mittelwert zu sehen. Die Schwingungen fallen deutlich schwächer aus, ohne dass diese Verbesserung mit einer merklichen Verbreiterung des Profils erkauft werden müsste. Das in den beiden Graphiken als Hilfe für die Beurteilung des Verlaufes eingezeichnete gestrichelte Gaußprofil ist identisch.

Bislang haben wir die hier vorgestellte Methode für eine schnelle Charakterisierung eingesetzt. Vor dem nächsten Schritt, sie als Kalibrierungsmethode für die Quantifizierung zu verwenden, muss sie durch den Vergleich mit dünnen Standards verifiziert werden. Einen ersten Vergleich ist mit dem bei der Justage des 3D-Aufbaus entstandenen Profil einer $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicken Kupferfolie möglich. Absolut ist das Profil, das mit der Folie gemessen wurde, um 25 % höher; der Verlauf deckt sich aber erstaunlich gut. (Dass

sich die Lage der Messpunkte deckt ist natürlich Zufall.)

3.5 Charakteristische Größen für 3D-RFA Spektrometer

Parameter, mit denen man einen 3D-RFA Aufbau charakterisiert, sollten griffige Kennzahlen bereitstellen, mit denen man trotz der Variabilität der Proben und für die verschiedenen Messsituationen die analytischen Möglichkeiten einschätzen kann. Die erste dieser Größen wird die Halbwertsbreite des Empfindlichkeitsprofils sein, die einen Eindruck vom Auflösungsvermögen liefert. Eine aussagekräftige Größe für die Empfindlichkeit der Apparatur ist die maximale Sensitivität η_{\max} ; das Maximum des Sensitivitätsprofils $\eta(r)$. Nach Gleichung 3.9 ist sie eine dimensionslose Größe. In der Praxis ist es einfacher, das Produkt mit dem Produktionsquerschnitt σ_F für die Kalibrierung zu verwenden. Dieses Produkt hat dann die Einheit $(\text{g}/\text{cm}^2)^{-1}$; es steht für die Empfindlichkeit bei der Messung einer dünnen Schicht.

Um die Empfindlichkeit für Messungen im Bulk zu charakterisieren führen wir als dritten und letzten Parameter die integrale Sensitivität $\tilde{\eta}$ ein. Unter Vernachlässigung der Selbstabsorption - man könnte sagen, für eine unendlich verdünnte Probe - und einer homogenen Dichte ρ_i erhält man aus Gleichung 3.9 für die gemessene Intensität:

$$\Phi = \Phi_0 \sigma_F \rho_i \tilde{\eta} \quad \text{mit} \quad \tilde{\eta} = \int_{-\infty}^{\infty} \eta(x) dx \quad (3.14)$$

Da $\eta(x)$ dimensionslos war, muss die integrale Sensitivität $\tilde{\eta}$ die Dimension einer Länge besitzen. Auch hier ist es allerdings instruktiver, sich die Dimension des Produktes mit dem Produktionsquerschnitt σ_F anzusehen. Die Einheit $(\text{g}/\text{cm}^3)^{-1}$ spiegelt wieder, dass dieses Produkt die Empfindlichkeit bezüglich der Massendichte ρ_i angibt, mit der das Element i in der Probe vorkommt. Die Einheit von $\tilde{\eta}$ selber könnte man im Anschluss an die im Abschnitt 3.3 geführte Diskussion über die fundamentalen Größen, die die Fluoreszenzintensität in einer konfokalen Apparatur bestimmen, als die Schichtdicke verstehen, die die Messapparatur in einer Probe 'sieht'.

Der Fluss der Anregungsstrahlung Φ_0 ist in der Regel nicht direkt, d.h. in Photonen pro Sekunde, bekannt. Bei unseren Experimenten beispielsweise wurde der Strom einer Ionisationskammer am Auslass des Strahlrohrs, zwischen Monochromator und Halblinse also, als Maß für den Fluss Φ_0 verwendet. Wenn man Röhren als Quellen nutzt, ist der Photonenfluss eine zum Röhrenstrom proportionale Größe. Die Proportionalitätskonstante wird in der Regel nicht explizit bestimmt, sondern man integriert sie der

Element, Linien	FWHM μm	max. Sens. $\sigma_F \eta_{\text{max}}$ $(\text{s } 100 \text{ mA } \mu\text{g}/\text{cm}^2)^{-1}$	integr. Sens. $\sigma_F \tilde{\eta}$ $(\text{s } 100 \text{ mA } \text{mg}/\text{cm}^3)^{-1}$
PolyCCC			
Ca-K α	23	3.1	7.7
Cu-K α	21	41	130
Sr-K α	28	250	1200
Halblinse			
Ca-K α	53	1.2	6.8
Cu-K α	29	11	36
Sr-K α	24	7	20

Tabelle 3.1: Charakteristische Parameter für 3D-Aufbauten

Für drei Elemente, deren Fluoreszenzlinien den detektierbaren Energiebereich überspannen sind sowohl für den Aufbau mit PolyCCC als auch mit Halblinse im Detektionskanal die charakteristischen Parameter angegeben. Die Anregungsenergie lag bei der PolyCCC bei 17.4 keV, bei der Halblinse bei 18 keV. Die Sensitivität ist auf den Ringstrom von BESSY bezogen, der in diesem Operationsmodus zwischen etwa 170 mA und 300 mA liegt.

Einfachheit halber in die Charakterisierung und normiert die Messergebnisse auf den Strom von Ionisationskammer oder Röhre.

In der Tabelle 3.1 sind Beispiele der charakteristischen Parameter, wie sie an der BAMline nach dem oben unter 3.4 eingeführten Verfahren bestimmt wurden, angegeben. Um einen Eindruck von der dort erreichbaren Empfindlichkeit zu ermöglichen, sind sie auf den Ringstrom von BESSY bezogen, der zwischen 100 mA und 260 mA liegt.

Die Modellierung des Untersuchungsvolumens und die charakteristischen Parameter

Es ist nun interessant, diese für die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen des 3D-Aufbaus charakteristischen Größen mit denjenigen der eingesetzten Kapillaroptiken in Beziehung zu setzen - und sie damit auch eng untereinander zu verknüpfen. Wir greifen dazu auf die Modellierung des Untersuchungsvolumens zurück, wie sie in Abschnitt 2.3 als das Produkt zweier Gaußverteilungen eingeführt wurde. Als die das Untersuchungsvolumen charakterisierende Größe hatten wir die Übertragungsfunktion η_{AD} erhalten. Für die vollständige Beschreibung der Empfindlichkeit der Apparatur fehlt noch der Faktor für die Quanteneffizienz ϵ des Detektors.

Nach dieser Ergänzung schreiben wir die Gleichung 2.10 für die dreidi-

mensionale Sensitivität noch einmal:

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{T_A T_D \Omega \epsilon}{8\pi^2 \sigma_A^2} e^{-(a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + bxy)}$$

$$\text{mit: } \begin{aligned} a_{11} &= \frac{\sigma_D^2 + \sigma_A^2 \cos^2 \vartheta}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \\ a_{22} &= \frac{\sigma_A^2 \sin^2 \vartheta}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \\ a_{33} &= \frac{\sigma_D^2 + \sigma_A^2}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \\ b &= \frac{-\sigma_A^2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{2\sigma_A^2 \sigma_D^2} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Mit dieser Charakterisierung würde man den Beitrag zur gemessenen Fluoreszenzintensität aus einem infinitesimalen Volumen $d\zeta$ als Produkt mit dem Wirkungsquerschnitt und der Dichte ansetzen:

$$d\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_0 \eta(\zeta - \mathbf{r}) \sigma_F \rho_i(\zeta) d\zeta \quad (3.16)$$

Die dreidimensionale Sensitivität $\eta(\mathbf{x})$ ist das Gegenstück zum Sensitivitätsprofil $\eta(x)$, das im Abschnitt 3.3 für die Herleitung der Intensitätsbeziehung für die tiefensensitive Messung eingeführt wurde.

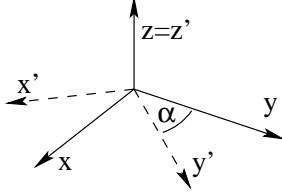
Die dreidimensionale Sensitivität $\eta(\mathbf{r})$ ist, bis auf die Quanteneffizienz ϵ des Detektors identisch mit dem, was in Abschnitt 2.3 als Transmissionsfunktion η_{AD} eingeführt worden war. Sie hat die gleiche Dimension wie diese, die einer (Fläche)⁻¹.

Das ist konsistent mit Gleichung 3.16. Ausgehend von eben dieser Gleichung 3.16, erhält man für konstantes ρ_i die integrale Sensitivität $\tilde{\eta}$ mit: $\tilde{\eta} = \int_{-\infty}^{\infty} \eta(\zeta) d\zeta$. Die sich ergebende Einheit der Länge ist konsistent mit dem oben für Gleichung 3.14 gefundenen Ergebnis. Die nachfolgenden Rechnungen werden schließlich zeigen, dass die Modellierung der Sensitivität nach Gleichung 3.15 auch konsistent mit dem Ansatz für die Intensitätsbeziehung tiefensensitiver Messungen ist.

Für die nun folgenden Rechnungen, das sind Integrationen in verschiedenen Raumrichtungen, schreiben wir den Exponenten von 3.15 als gegen Drehungen invariantes Skalarprodukt $\mathbf{r}^T \mathbf{A} \mathbf{r}$, wobei $\mathbf{r} = (x, y, z)^T$ der Ortsvektor ist und \mathbf{A} die Koeffizientenmatrix mit den Komponenten a_{ij} . Dann lässt sich der Exponent mit Hilfe einer Drehmatrix \mathbf{U} in einem beliebig orientierten Koordinatensystem darstellen. Die Koordinaten transformieren sich mit $\mathbf{r} = \mathbf{U} \mathbf{r}'$, woraus dann durch Einsetzen folgt: $\mathbf{r}^T \mathbf{A} \mathbf{r} = \mathbf{r}'^T \mathbf{U}^T \mathbf{A} \mathbf{U} \mathbf{r}' = \mathbf{r}'^T \mathbf{A}' \mathbf{r}'$.

Für eine Drehung um die z -Achse stellt sich die Drehmatrix \mathbf{U} konkret dar

als:



$$\mathbf{U}_\alpha = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Im nächsten Schritt müssen die Komponenten der Koeffizientenmatrix \mathbf{A} in irgendeinem Koordinatensystem bestimmt werden. In Gleichung 3.15 ist die Transmissionsfunktion im Koordinatensystem das durch die Strahlachse, bezeichnet mit Koordinate y (s.a. Abb. 2.11, S. 21), definiert ist beschrieben. Die Diagonalkomponenten der zugehörigen Koeffizientenmatrix \mathbf{A}_S entsprechen den Koeffizienten der quadratischen Glieder und sind in 3.15 schon entsprechend indiziert. Es bleibt die Frage, wie der Koeffizient b den Matrixkomponenten zugeordnet werden muss. Da nur ein gemischter Term in den Koordinaten xy auftaucht, kann das Ellipsoid lediglich um die z -Achse gedreht sein. Man kann es sich demzufolge als durch eine Drehung in der xy -Ebene aus der Hauptachsenform, deren Koeffizientenmatrix \mathbf{A}_H diagonal ist, hervorgegangen denken. Die Drehmatrix \mathbf{U}_α hat die in 3.17 beschriebene Gestalt. Durch Ausrechnen von $\mathbf{A}_S = \mathbf{U}_\alpha^T \mathbf{A}_H \mathbf{U}_\alpha$ findet man, dass für die Komponenten von \mathbf{A}_S gelten muss: $a_{ii} \neq 0$; $a_{12} = a_{21}$; alle anderen gleich Null. Setzt man dieses Ergebnis weiter in $\mathbf{r}^T \mathbf{A}_S \mathbf{r}$ ein, ergibt sich $b = a_{12} + a_{21}$, bzw. $a_{12} = a_{21} = b/2$. Damit sind alle Komponenten der Koeffizientenmatrix des durch die Strahlachse festgelegten Koordinatensystems bestimmt.

Bevor es weitergeht mit der Berechnung der charakteristischen Parameter, soll hier noch ein kleiner Absatz eingeschoben werden für die Berechnung des Winkels, um den das Ellipsoid verdreht ist, wenn Strahl- und Detektorachse nicht senkrecht aufeinander stehen. Aus $\mathbf{A}_H = \mathbf{U}_\alpha \mathbf{A}_S \mathbf{U}_\alpha^T$ gewinnt man:

$$a_{12,H} = 0 = \frac{a_{11} - a_{22}}{2} \sin 2\alpha + \frac{b}{2} \cos 2\alpha$$

und daraus durch Einsetzen nach 3.15 für den Drehwinkel α :

$$\tan 2\alpha = \frac{2\sigma_A^2 \sin 2\vartheta}{\sigma_A^2 \cos 2\vartheta + \sigma_D^2} \quad (3.18)$$

Mit der Bestimmung der Komponenten von \mathbf{A}_S sind die vorbereitenden Schritte abgeschlossen. Wie schon in Abschnitt 2.3 kurz beschrieben,

kann man den Verlauf der Sensitivitätskurve $\eta(y)$, durch das uneigentliche Integral über die xz -Ebene berechnen, nachdem man den Exponenten von Gleichung 3.15 mit einer geeigneten Drehung \mathbf{U} in das Koordinatensystem der Probe transformiert hat. Wie ebenfalls dort schon geschildert ist die Integration immer analytisch durchführbar und führt auf eine Gaußkurve. Aus deren Exponenten lässt sich dann die Halbwertsbreite, bzw. σ_y , bestimmen. Der Vorfaktor entspricht der maximalen Sensitivität η_{\max} , die wir ebenfalls als einen der charakterisierenden Parameter für 3D-Aufbauten gewählt haben.

Die Rechnung ist mit dem beschriebenen Vorgehen für jede denkbare Probenorientierung durchführbar. Für den an dieser Stelle gewünschten grundsätzlichen Einblick reicht aber die Berechnung für die rechtwinklige Anordnung von Strahl- und Detektorachse. Die Probennormale liegt dabei in der von den beiden Achsen aufgespannten Ebene. Den dritten charakteristischen Parameter, die integrale Empfindlichkeit $\tilde{\eta}$ errechnet man durch die Integration über die verbleibende Raumkoordinate y . Das Ergebnis ist natürlich unabhängig vom gewählten Koordinatensystem und gilt allgemein.

Zusammenfassung und Diskussion

Wir fassen nun die Abhängigkeit der charakteristischen Parameter σ_y , η_{\max} und $\tilde{\eta}$ für einen 3D-Aufbau zusammen, bei dem der Winkel zwischen Detektorachse und Strahlachse 90° beträgt und der zwischen Strahlachse und Probennormale mit Ψ bezeichnet ist.

$$\sigma_y = \sqrt{\sigma_A^2 \sin^2 \Psi + \sigma_D^2 \cos^2 \Psi} \quad (3.19)$$

$$\eta_{\max} = \frac{T_A T_D \Omega \epsilon}{4\pi} \frac{\sigma_D^2}{\sqrt{(\sigma_A^2 + \sigma_D^2) (\sigma_A^2 \sin^2 \Psi + \sigma_D^2 \cos^2 \Psi)}} \quad (3.20)$$

$$\tilde{\eta} = \frac{T_A T_D \Omega \epsilon}{\sqrt{8\pi}} \frac{\sigma_D^2}{\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_D^2}} \quad (3.21)$$

Wir schlagen noch den Bogen zurück zur tiefsensitiven Messung und drücken das gaußförmige Sensitivitätsprofil $\eta(y)$ als Funktion der charakteristischen Größen $\tilde{\eta}$ und σ_y , also als Funktion der charakteristischen Parameter der Optiken, aus:

$$\eta(y) = \frac{\tilde{\eta}}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} e^{-y^2/2\sigma_y^2} \quad (3.22)$$

Für die Diskussion dieser Ergebnisse greifen wir die integrale Empfindlichkeit $\tilde{\eta}$ heraus. Wie am Ende des Kapitels 3.3, in dem die Intensitätsbe-

ziehung entwickelt wurde, gezeigt, kann man sie als Gerätekonzte für den Fall verstehen, dass man die Selbstabsorption in der Probe vernachlässigen kann. Im Vergleich zu einem Mikro-RFA Aufbau ist die Abhängigkeit von den fokalen Halbwertsbreiten der eingesetzten Optiken neu. Ohne Optik im Detektionskanal hängt die gemessene Zählrate nur vom Fluss ab, der auf die Probe fällt. Wenn man die Optik analog zur hier gewählten Vorgehensweise in die Bestimmung der Geräteempfindlichkeit mit einbeziehen möchte, bedeutet das, dass diese Empfindlichkeit nur von der Transmission, nicht aber von der Auflösung σ abhängt.

Mit der Beziehung 3.21 für die integrale Empfindlichkeit werden außerdem die Gründe für die gegenüber der Mikro-RFA reduzierte Empfindlichkeit genauer fassbar. Für diesen Vergleich sieht man wieder von Selbstabsorption in der Probe ab und denkt sich diese als homogen. Die gemessene Intensität des 3D-Aufbaus lautet dann nach 3.14: $\Phi = \Phi_0 \sigma_F \tilde{\eta} \rho_i$. Die analoge Beziehung für einen konventionellen Mikro-RFA Aufbau ist die Intensitätsbeziehung 3.3 (auf Seite 36) für eine dünne Probe: $\Phi = \Phi_0 \sigma_F K Q_i$. Dabei geht in die Gerätekonzte K der Raumwinkel Ω , den der Detektor abdeckt, dessen Quanteneffizienz ϵ und der Einfallswinkel ϑ_A des Anregungsstrahls gegen die Probenoberfläche ein (3.4 auf Seite 36). In diesem Fall soll K auch die Transmission T_A der Optik im Anregungskanal berücksichtigen. Das Verhältnis von $\tilde{\eta}$ und K ergibt:

$$\frac{\tilde{\eta}}{K} = \frac{\Omega_{\tilde{\eta}}}{\Omega_K} \sqrt{2\pi} \cos \vartheta_A T_D \frac{\sigma_D^2}{\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_D^2}} \quad (3.23)$$

Für unseren 3D-Aufbau mit Röhrenanregung gelten näherungsweise die Zahlenwerte: $\sigma_A = 30 \mu\text{m}$, $\sigma_D = 8 \mu\text{m}$, $T_D = 0.3$; die Transmission T_D des PolyCCC schätzen wir aus dem Verhältnis der offenen Fläche zu Glas. Gao und Ponomarev [Gao03] geben für eine Halblinse bei einer Photonenenergie von 8 keV den gleichen Wert an. Der Einfallswinkel der Anregungsstrahlung liegt für konventionelle Mikro-RFA bei den meisten Experimente bei $\vartheta_A = 45^\circ$. Abgesehen von den unterschiedlichen realisierbaren Raumwinkeln, ergeben diese Zahlenwerte ein Verhältnis 3.23 von: $1.8 \times 0.3 \times 30 \mu\text{m} \approx 15 \mu\text{m}$. Bezüglich eines solchen Vergleichs der gemessenen Zählraten könnte man, bei gleichem Raumwinkel, diese $15 \mu\text{m}$ als die effektive gemessene Schichtdicke bezeichnen. Das erklärt die Unempfindlichkeit der 3D Mikro-RFA mit Röhrenanregung, deren Nachweisgrenzen sich eher im Promillebereich befinde, gegen die einfache Mikro-RFA, mit der Analytik im ppm-Bereich möglich ist.

Auffällig ist noch die Asymmetrie zwischen σ_A und σ_D in den Gleichungen 3.20 und 3.21 für η . Sie ist auf die ungleiche Bedeutung der Transmissionen T_A und T_D zurückzuführen. Für die Anregungsseite war T_A als die

globale Transmission gewählt worden, bezogen auf den Fluss, der auf die Eingangsfläche trifft. Für die Detektionsseite ist eine solche Definition sinnlos, weil die Eigenschaften der Quelle, die für T_A eine apparative Konstante sind, die Transmission beeinflussen. Die Transmission T_D wurde deshalb auf eine punktförmige Quelle bezogen eingeführt. Unter dem Gesichtspunkt der symmetrischen Darstellung würde man die Optik des Anregungskanals mit dem Gain g , dem Verhältnis der maximalen Flussdichte im Fokus zur Flussdichte ohne Optik, charakterisieren.

An Synchrotronstrahlungsquellen, mit paralleler Strahlung, die mit einer Halblinse fokussiert wird, wird man in Gleichung 2.8 auf Seite 20 statt des Faktors $\Phi_0 T_A / 2\pi\sigma_A^2$, den Faktor $g\Phi_0/A_0$, mit A_0 als Eingangsfläche der Halblinse, vor die Exponentialfunktion setzen. Möchte man die Halblinse also mit dem Gain g charakterisieren, muss in 3.20 und 3.21 T_A ersetzt werden durch:

$$T_A = \frac{g2\pi\sigma_A^2}{A_0} \quad (3.24)$$

Mit einer Röhre als quasi-isotroper Quelle und einer Volllinse muss man mit dem Fokus-Fokus Abstand f und dem Raumwinkel Ω_0 der Optik argumentieren und kommt auf:

$$T_A = \frac{g\sigma_A^2}{2\Omega_0 f^2} \quad (3.25)$$

Eine der Möglichkeiten, die Gleichungen 3.19 bis 3.21 zu nutzen ist die gezielte Veränderung der Charakteristiken des 3D Aufbaus. Die Wahl der Komponenten für den 3D-Aufbau mit Röhre, im ersten Schritt hauptsächlich durch die Verfügbarkeit der Optiken getroffen, stellt z.B. möglicherweise nicht das Optimum dar. Wenn es beispielsweise gelänge, sowohl im Anregungs- als auch im Detektionskanal Komponenten mit $50 \mu\text{m}$ fokaler Halbwertsbreite einzusetzen ohne den Raumwinkel einzuschränken, ließe sich die effektive Schichtdicke auf das etwa 2.5-fache steigern, ohne die Tiefenauflösung zu reduzieren.

Für den Röhrenaufbau wird es sich für die Weiterentwicklung lohnen, die Komponenten für bestimmte Fragestellungen sorgfältig auszuwählen um Auflösung und Empfindlichkeit zu optimieren.

Am Speicherring könnte es für manche Fragestellungen, z.B. solche die Ober- oder Grenzflächenphänomene in Partikeln betreffen, von Vorteil sein, die hier gegebenen Möglichkeiten auf der Anregungsseite kleinere Foki zu erzeugen zu nutzen, um ein zigarrenförmiges Untersuchungsvolumen zu erzeugen, das die Untersuchung von schalenförmigen Kompartimenten mit höherer Auflösung ermöglicht.

Als 'unfreiwilliges' Experiment solcher Art könnte man die Messungen mit dem PolyCCC bezeichnen, auch wenn dafür die Näherung durch eine gaußverteilte Akzeptanz nur mehr grob zutrifft. Die Halbwertsbreite der Halblinse im Anregungskanal wurde für die Messungen, die der Tabelle 3.1 zugrunde liegen mit einem Kantenscan grob bestimmt; sie betrug $18 \mu\text{m}$.

Setzt man diesen Wert von $18\ \mu\text{m}$ und die gemessenen Halbwertsbreiten für die tiefensensitiven Messungen in Gleichung 3.19 ein, erhält man für den PolyCCC bei Cu mit 8 keV $31\ \mu\text{m}$, für Sr mit 14 keV $51\ \mu\text{m}$ als fokale Halbwertsbreite. Anhand von Gleichung 3.21 kann man dann schätzen, welche Rolle die Zunahme der Transmission und welche die Zunahme der fokalen Halbwertsbreite des PolyCCC im Detektionskanal für die Zunahme der integralen Sensitivität $\tilde{\eta}$ spielt. Die in der Tabelle 3.1 angegebenen Werte werden noch durch den Produktionsquerschnitt σ_F dividiert, um den Einfluss des sich ändernden Wirkungsquerschnittes zu unterdrücken und nur Geometrie und Transmission zu berücksichtigen.

Das Verhältnis der integralen Empfindlichkeiten von Strontium zu Kupfer beläuft sich dann auf 3.5. Der aus den unterschiedlichen Fokusdurchmessern resultierende Faktor beträgt 1.8 und trägt zu Hälfte zu dieser Änderung bei; die andere Hälfte wird nach dieser Abschätzung der Zunahme der Transmission, mit einem sich daraus ergebenden Verhältnis von 1.9, zugeschrieben. Da bei einer Bewegungsrichtung der Probe von $\Psi = 65^\circ$ die Anregungsseite bei der Bestimmung der charakteristischen Halbwertsbreite (σ_y) des 3D-Aufbaus stärker gewichtet wird, nimmt diese von Kupfer zu Strontium nur um einen Faktor 1.3 zu.

Die selben Argumente erklären auch die widersprüchlichen Ergebnisse in Abschnitt 2.4. Die experimentelle Charakterisierung mit Folien deutete auf einen merklichen Durchbruch von Strahlung ab einer Energie von rund 17 keV hin (Abb. 2.13, S. 24), während das Experiment mit einer massiven Probe diesen Effekt schon ab 7 keV nachweist (Abb. 2.14, S. 26).

Beim Aufbau mit einer Halblinse vor dem Detektor änderte sich die Auflösung von Cu zu Sr um einen Faktor von etwa 0.8. Die zu obiger analoge Rechnung ergibt, dass der daraus resultierende Faktor für die Änderung der integralen Empfindlichkeit etwa genauso groß ist. Allerdings reduziert sich die Transmission um etwa 0.35 und die Empfindlichkeit insgesamt auf rund 25 %.

Ausblick: Nutzung der Modellierung für Kalibrierung und Quantifizierung

In der zielgerichteten Weiterentwicklung und Anpassung des konfokalen Aufbaus liegt nicht das einzige Potential der hier entwickelten Zusammenhänge zwischen den charakteristischen Größen des 3D-Aufbaus und denen der eingesetzten Komponenten. Die Darstellbarkeit der charakteristischen Größen als parametrisierte analytische Funktionen wäre auch für die Kalibrierung und für die Entfaltung von Vorteil.

Setzt man die Sensitivität nach Gleichung 3.22 in die Intensitätsbeziehung 3.9 (Seite 42) ein und integriert, dann erhält man für die Berechnung des

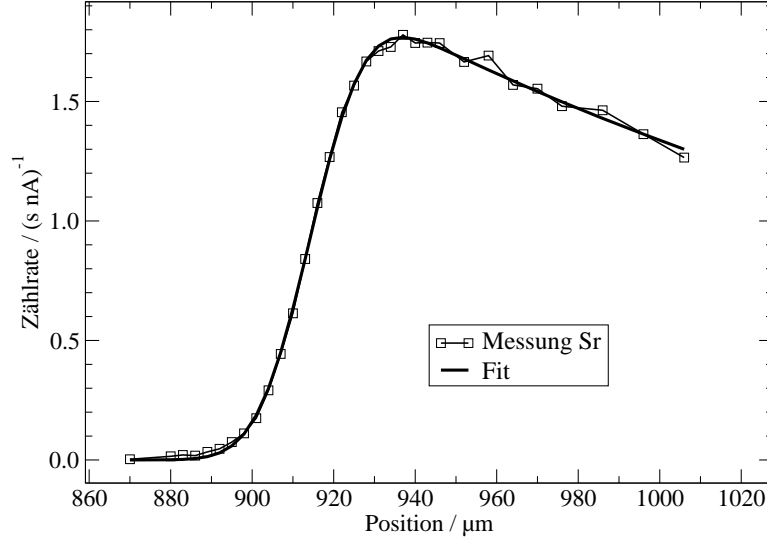


Abbildung 3.9: Ausgleichsrechnung für Messung des Glas Referenzmaterial Für die Ausgleichsrechnung wurde die Beschreibung des Intensitätsverlaufs nach Gleichung 3.26 verwendet (mit $D \rightarrow \infty$). Drei freie Parameter wurden angepasst: $\tilde{\eta}\sigma_F$, σ_y und ein weiterer Parameter a , der die Position y zu $y - a$ erweiterte. Er bestimmt die Position der Oberfläche auf der Skala der Apparatur. Das gezeigte Beispiel bezieht sich auf die Messung von Sr in NIST SRM 610, die schon für die Abbildung 3.4 gewählt wurde.

Intensitätsverlaufs einer homogenen Probe:

$$\Phi(y) = \frac{\Phi_0 \tilde{\eta} \sigma_F \rho_i}{2} e^{\frac{(\bar{\mu}_{lin} \sigma_y)^2 - 2 \bar{\mu}_{lin} y}{2}} \times \left[\operatorname{erf} \left(\frac{D + \bar{\mu}_{lin} \sigma_y^2 - y}{\sqrt{2} \sigma_y} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\bar{\mu}_{lin} \sigma_y^2 - y}{\sqrt{2} \sigma_y} \right) \right] \quad (3.26)$$

Für eine unendlich dicke Probe, d.h. für $D \rightarrow \infty$, wird die erste Fehlerfunktion zu Eins.

Eine solche Beziehung hat den Vorteil, dass man beispielsweise für die Kalibrierung die Parameter nun über eine Ausgleichsrechnung bestimmen kann und damit das Problem der Schwingungen bei der Entfaltung umgeht. Die Abbildung 3.9 zeigt das Ergebnis eines solchen Fits für das Element Strontium im Referenzglas von NIST. Die Rechnung wurde für den Aufbau mit der Halblinse im Detektionskanal durchgeführt und bezieht sich auf die gleiche Messung, die im vorhergehenden Kapitel als Beispiel gezeigt wurde. Die mit Hilfe der Ausgleichsrechnung bestimmten Parameter decken sich gut mit den mit der Entfaltung nach Gleichung 3.13 berechneten (siehe Tabelle 3.1). Die Halbwertsbreite ist mit $26 \mu\text{m}$ um etwa 10 % größer, während die integrierte Empfindlichkeit $\tilde{\eta}$ gerade mal um 3 % abweicht.

Die Lösung 3.26 ließe sich auch zu einem parametrisiertem Modell für Schichtsysteme ausbauen und stellt eine Alternative zum in Abschnitt 4.2 begonnen Weg zur quantitativen Auswertung dar.

Wegen der beschriebenen Potentiale wird die experimentelle Verifizierung dieser Beziehungen einer der nächsten Schritte für die Entwicklung der 3D Mikro-RFA sein. Beim derzeitigen Stand lässt sich die behauptete Gaußförmigkeit des Sensitivitätsprofils als Indiz für die Tragfähigkeit des Modells überprüfen. Die in dieser Arbeit in den Graphiken 2.12 (S. 24) und 3.6/3.7 gezeigten Verläufe sind dabei typische Beispiele. Sie zeigen zwar jeweils Abweichungen vom Profil der Glockenkurve, die man aber möglicherweise dem durch den Durchgriff von Strahlung oder der Unsicherheit der Berechnung zuschreiben kann. Der unter Nutzung von Gleichung 3.26 gefittete Verlauf der Messung in Abbildung 3.9 deutet auf einen nahezu perfekt gaußförmigen Verlauf des Empfindlichkeitsprofils hin. Lediglich im Bereich der stärksten Krümmungen der Kurve, die den äußeren Bereichen der Sensitivitätskurve entsprechen, ist eine leichte systematische Abweichung erkennbar.

Kapitel 4

Anwendungen

Mit Blick auf die potentiellen Anwendungsfelder fassen wir die in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Charakteristiken des 3D Mikro-RFA Aufbaus zusammen:

- Die erreichbaren Auflösungen liegen mit dem Aufbau am Elektronenspeicherring in der Größenordnung von $10\text{ }\mu\text{m}$ und bei einigen $10\text{ }\mu\text{m}$ mit Röhrenanregung.
- An Synchrotronquellen lassen sich unter günstigen Bedingungen Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich erzielen. Mit Röhrenanregung liegen sie bei etwa 1000 ppm, bzw. 3 mg/cm^3 .
- Die Tiefen, aus der sich Informationen gewinnen lassen, sind stark probenabhängig. Sie reichen von wenigen μm für leichte Elemente in schweren Matrices, z.B. Gläser, bis zu einigen Millimetern in organischen Matrices.
- Die gemessene Intensität hängt von der Massendichte ab, mit der das jeweilige Element in der Probe vorkommt.

Mit Synchrotronstrahlung ist es möglich, die Probe mit einem energetisch hoch aufgelösten und durchstimmbaren Strahl anzuregen und damit die Feinstruktur der Absorptionskante (Mikro-XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) zu untersuchen. Das heißt, außer der Elementzusammensetzung der Probe lässt sich mit dem 3D-Aufbau orts aufgelöste Information über den chemischen Bindungszustand bestimmter Elemente gewinnen.

Die potentiellen Anwendungen werden aus dem breiten Anwendungsbereich herkömmlicher Mikro-RFA und Mikro-XAFS kommen. Interessant sind dabei Fragestellungen, bei denen die Herstellung von Probenschliffen nicht möglich, oder mit großen Nachteilen verbunden ist, weil z.B. die Proben sehr wertvoll sind oder die Gefahr besteht, dass sich der chemische Zustand infolge der Präparation ändert.

Die typische Ausdehnung biologischer Strukturen überdeckt einige Größenordnungen. Für Fragestellungen aus den Lebenswissenschaften werden die analytischen Möglichkeiten eine interessante Option darstellen. Wir haben in ersten Voruntersuchungen herausgefunden, dass die Empfindlichkeit für die Analyse von Kupfer in Augen von Tiermodellen ausreicht. Kupfer wird mit der Entstehung von grünem Star in Verbindung gebracht. Auf den Gebieten der Geologie und der Umweltphysik bzw. -chemie sind die Zusammensetzung, sowie Migrations- und Oxidationsprozesse in Partikel von einigen 10 bis wenigen 100 μm von Interesse. Auch hier liegen mögliche Anwendungen.

Eine weitere Domäne der Mikro-RFA ist, wegen deren Zerstörungsfreiheit, die Archäometrie, d.h. die Untersuchung historischer oder prähistorischer Kunst- und anderer Gegenstände mit naturwissenschaftlichen Methoden. Es geht dabei nicht nur um Altersbestimmung oder Echtheitsnachweis, sondern um ein weit gespanntes Feld historischer oder kunsthistorischer Fragestellungen, die von Fertigungstechnologien, Werkgenese oder Herkunft der Rohstoffe bis zu solchen der Restauration und Konservierung reichen. So haben wir beispielsweise in einer lang andauernden Kooperation mit Oliver Hahn¹ Untersuchungen mit Mikro-RFA und Mikro-XAFS sowohl zur Werkgenese und Zuordnung von mit Eisen-Gallus Tinten geschriebenen historischen Manuskripten, als auch zur Korrosion dieser Papiere durch Tintenfraß durchgeführt [Kan04, Hah04].

Die beiden hier präsentierten Untersuchungen entstammen dem Gebiet der Archäometrie. Im Abschnitt 4.2 wird eine Untersuchung an indischen Malereien aus der Moghulzeit präsentiert, bei der es um die Aufklärung der Schichtstruktur ging. Vorgestellt werden dabei sowohl die Möglichkeiten der 3D Mikro-RFA für die Untersuchung von Multielementschichtsystemen, als auch Ergebnisse hinsichtlich der archäometrischen Fragen. Als Exempel für die Möglichkeiten tiefenaufgelöster Mikro-XAFS Spektroskopie wird in 4.3 ein Experiment zur Aufklärung der Farbentstehung bei einer Unterglasurmalerei auf einer persischen Fliese vorgestellt. Diese beiden Untersuchungen wurden an der BAMline bei BESSY II durchgeführt. Die analytischen Möglichkeiten eines Laboraufbaus mit Röhrenanregung werden, wie im Kapitel 2 schon angeklungen, durch die im Vergleich zum Synchrotronaufbau deutlich geringere Empfindlichkeit eingeschränkt. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden wir aber sehen, dass prinzipiell 3D-Messungen mit Röhrenanregung möglich sind.

¹Oliver Hahn arbeitet bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung; seine Arbeitsgebiete sind die Archäometrie und die Schadstoffanalytik

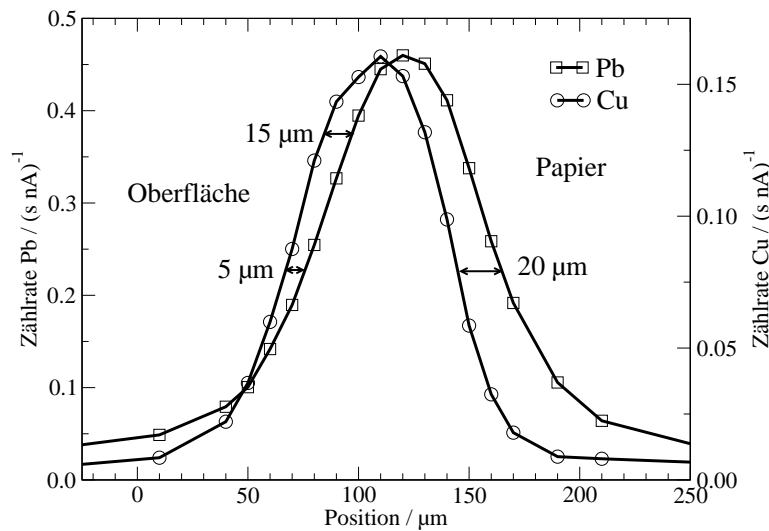


Abbildung 4.1: Intensitätsverlauf eines Zweischichtsystems

Die Probe bestand aus einer Chrysocollschicht, mit dem Hauptelement Kupfer, auf einer Bleiweißschicht.

4.1 Messungen mit Röhrenanregung

Im Abschnitt 2.4 hatten wir die Nachweisgrenzen des konfokalen Aufbaus mit Röhrenanregung bestimmt. Sie liegen für Proben, die etwa die Dichte von Wasser haben im Promillebereich. Praktisch einsetzbar, d.h. mit einem ausreichenden Signal auch noch aus tieferen Schichten, ist der Röhrenaufbau für Elemente, die mit Konzentrationen im Prozentbereich in der Probe vorhanden sind. Die geringe Empfindlichkeit stellt die wesentliche Einschränkung für die Anwendung dar, sie ist für einen flexiblen Einsatz hinderlicher als die mit 60 bis 70 μm im Vergleich zum Aufbau am Elektrospeicherring schlechtere Auflösung.

Dass es dennoch mögliche Anwendungen gibt wurde mit der Analyse von Malschichten, Laborproben in diesem Fall, gezeigt. Das ist nicht nur als potentielle Anwendung interessant, sondern auch im Vergleich zu den im nächsten Abschnitt vorgestellten Messungen an historischen Malereien.

Eines der untersuchten Schichtsysteme bestand aus einer Chrysocollschicht, ein grünes Kupferpigment, auf einer Bleiweißschicht. Der Verlauf der Intensität in Graphik 4.1 gestaltet sich wie erwartet, wobei die Bestimmung der Schichtdicken wegen der unterschiedlichen Form der Empfindlichkeitsprofile nur sehr eingeschränkt möglich ist. Bei einer zweiten Messung an genau so aufgebauten, jedoch dickeren, Schichten, wurde zusätzlich zu den erwarteten Elementen noch Eisen gemessen. Tatsächlich kommen in Chrysocoll Beimengungen von Eisenoxyd und Quarz vor.

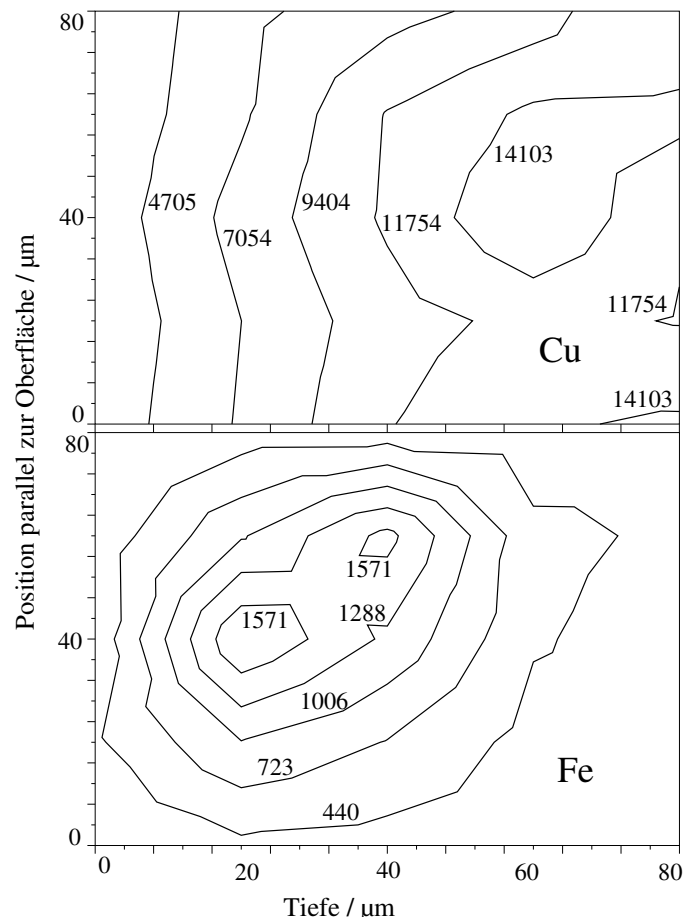


Abbildung 4.2: Schnitt durch einen Eiseneinschluss in Chrysocoll

Die Isolinien geben das Profil der nach 100 s pro Punkt gezählten Ereignisse wieder. Sie basieren auf einem Raster von 20 μm Schrittweite. Der Tiefenschnitt zeigt ein eisenhaltiges Partikel auf der Oberfläche der kupferhaltigen Schicht

Ein Schnittbild durch einen solchen Fe-Einschluss ist in Graphik 4.2 gezeigt. Die Messpunkte wurden in einem 20 μm Raster parallel zur Oberfläche und in die Tiefe gesetzt. Im oberen Teil der Darstellung ist der Anstieg der Kupferintensität zu sehen. Das Maximum der Intensität liegt bei etwa 60 μm , d.h. die Oberfläche der Chrysocollschicht liegt um die 20 μm auf der Skala der Darstellung. Dort liegt auch etwa das Intensitätsmaximum von Fe. Das Partikel liegt also eher an der Oberfläche als in der Schicht.

4.2 Untersuchung von Malschichten

Die hier vorgestellten Experimente sind Teil einer größeren Studie zur Untersuchung von Aufbau und Zusammensetzung von Malschichten indischer Miniaturen aus der Moghulzeit, die von unserer Kooperationspartnerin Ina Reiche² durchgeführt wird. Hier wird auch bezüglich der 3D Mikro-RFA Messungen nur ein Teil vorgestellt, anhand dessen die Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Methode in einer solchen Anwendung demonstriert werden.

Der entscheidende Vorzug der tiefensensitiven Messung mit Röntgenstrahlung liegt in hier in ihrer Zerstörungsfreiheit. Im Fall solcher Schichten erschließt die 3D Mikro-RFA neue, bisher nicht zugängliche, Informationen.

Die Entstehung des Moghulstils ist verbunden mit dem Beginn und Aufstieg des Moghulreiches in Indien unter Akhbar dem Großen ab Mitte des 16. Jahrhunderts. In einer großen Werkstatt am Hof des Moghuls, man könnte fast sagen einer Bildermanufaktur, wurden persisch-islamische und indisch-hinduistische Einflüsse zu einem neuen Stil verschmolzen. Die Entwicklung des neuen Malstils war Teil einer, heute würde man sagen, nationalen Identitätspolitik, die die Gleichstellung beider Kulturen betonte. Mit Ausnahme des Indusgebietes, des heutigen Pakistan, stellten die Nachfahren der über den Khyberpass eingefallenen Reiterarmeen und die zum Islam Konvertierten lediglich etwa 10% der Bevölkerung. Diese Identitätspolitik, die sich nicht nur auf die Malerei erstreckte, trug vermutlich einen Teil zur Etablierung und Sicherung der Herrschaft der Moghule bei, die sich bis zum Beginn des 19-ten Jahrhunderts über fast den gesamten Subkontinent erstreckte. [Mar02, Gos87]

Die für die Moghulminiaturen verwendeten Maltechniken weisen einige Besonderheiten auf. Mit Blick auf den Schichtaufbau sind vor allem die Poliertechniken, wie sie von Goswami und Fischer in [Gos87] beschrieben werden, von Bedeutung.

Schon der Träger der Zeichnung besteht aus mehreren Schichten Papier, die verleimt und mit einem Stein auf einer Holzunterlage mit Kraft poliert wurden. Auf das Papier wurde die Malerei zunächst skizziert und mit einer dünnen weißen Grundierung versehen, durch die die Skizze noch hindurchschimmerte. Nachdem die Umrisse noch einmal nachgezogen worden waren, wurden dann sukzessive die Farbschichten aufgebracht. Jede Farbschicht wurde dabei poliert, d.h. die Farbseite wurde auf einen glatten Untergrund, z.B. Elfenbein, gelegt und von hinten mit einem Stein, meist einem Achat, kräftig poliert. Mit dieser Poliertechnik wurde den Farben ein besonderer

²Ina Reiche arbeitet am Centre de Recherche et de Restauration de Musees de France am Louvre in Paris; ihr Arbeitsgebiet ist die Archäometrie

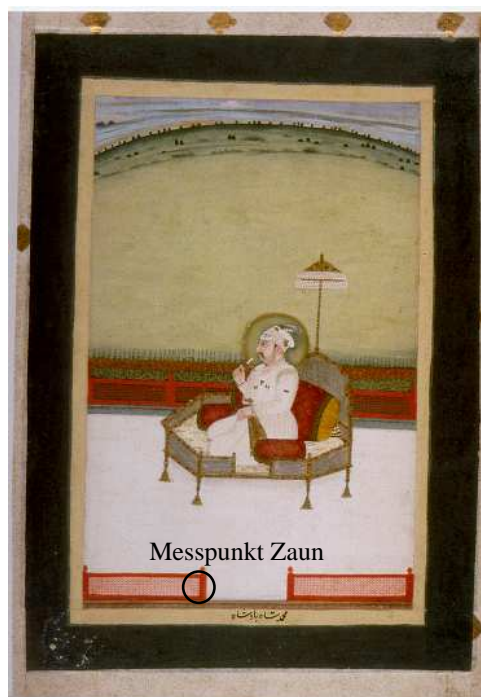


Abbildung 4.3: Moghulminiatur MIK I 5004 3, Museum für Indische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin. Bei dieser Moghulminiatur wurde der Schichtaufbau des Zauns untersucht. Sie ist auf das 18-te Jahrhundert datiert.

Glanz verliehen. Schließlich wurden noch die Umrisslinien und die Feinheiten gemalt.

Oft wurden Miniaturen kopiert. Dabei gibt es späte, aus dem 19-ten Jhdt. stammende Kopien, aber auch zeitgenössische. Es war durchaus üblich, von Bildern, die besonders gefielen, Duplikate in Auftrag zu geben. Für deren Anfertigung wurden die Vorlagen abgepaust. Für die Kunsthistoriker ist es natürlich von Bedeutung, unterscheiden zu können, ob eine Miniatur ein Original oder eine späte Kopie ist.

Mit den durchgeführten Experimenten sollte der Schichtaufbau, d.h. die Abfolge und Zusammensetzung der Malschichten, erstmals zerstörungsfrei analytisch untersucht werden.

Ein erstes Beispiel ist die Untersuchung des Zauns der in Abbildung 4.3 dargestellten Malerei. Die dort gemessenen Intensitätsverläufe für Blei und Quecksilber sind deutlich sichtbar gegeneinander verschoben (siehe Abbildung 4.4). Die beiden Elemente gehören zu den Pigmenten Bleiweiß für den Untergrund und das rote Zinnober für den Zaun. Aus der Verschiebung der oberflächenseitigen Flanke kann man die Dicke der oberen Zinnoberschicht bestimmen. Aus der Verschiebung des Intensitätsabfalls auf der Seite des Papiers diejenige der weißen Schicht. Beide sind jeweils nur 10 μm dick.

In diesem Fall ließ sich die gewünschte Information schon aus der qua-

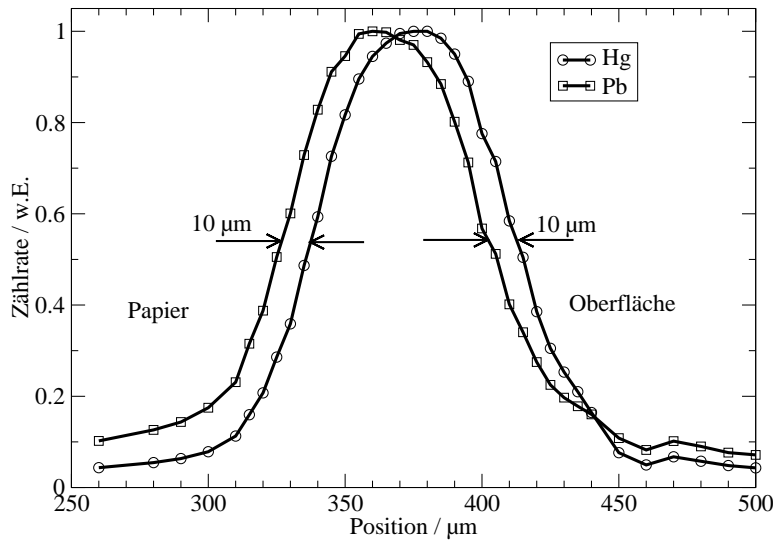


Abbildung 4.4: Intensitätsprofile des Zauns von 4.3

Die Intensitätsprofile von Pb (Bleiweiß) und Hg (Zinnober) sind deutlich gegeneinander verschoben. Sowohl im Anstieg als auch in der abfallenden Flanke sind sie um etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ voneinander getrennt. Das bedeutet, dass sowohl die obere, rote Zinnoberschicht als auch die grundierende Bleiweißschicht jeweils nur $10\text{ }\mu\text{m}$ dick sind.

litativen Analyse der gemessenen Intensitätsverläufe gewinnen. Dass dem nicht immer so ist, wird mit dem zweiten Beispiel gezeigt. Um zu sicheren Ergebnissen zu kommen, war es notwendig, eine halbquantitative Auswertung zu entwickeln.

Bei dieser zweiten untersuchten Miniatur, 'Abdallah Zakhmi' ist die Verwendung von weißem Zinn- und Zinkpigment, das vor unseren Experimenten schon mittels PIXE nachgewiesen wurde [Rei04b] von besonderem Interesse. Anhand stilistischer Kriterien ist die Malerei auf das 17-te Jhdt. datiert. In Europa wird Zinkweiß allerdings, obschon länger bekannt und für medizinische Zwecke genutzt, erst seit dem 19ten Jhdt., seit es industriell produziert wird, als Pigment verwendet [Küh86]. Andererseits wurden in Rajastan, im Nordwesten Indiens, schon vor und während der Moghulperiode Zink in großem Umfang gewonnen [Cra87]. Und Ohri behauptet die Verwendung von Zinkweiß in Indien, auch durch die Maler des Moghulstils, seit dem 17-ten Jhdt [Ohr01].

Die Verwendung von Zinnweiß für die Kolorierung von Manuskripten reicht nach [Har82] bis vor das 17-te Jhdt. zurück.

Bei der Untersuchung dieser Miniatur war also nicht nur der Schichtauf-



Abbildung 4.5: Moghulminiatur MİK 5004 (10), Ábdallah Zakhmi', Museum für Indische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin

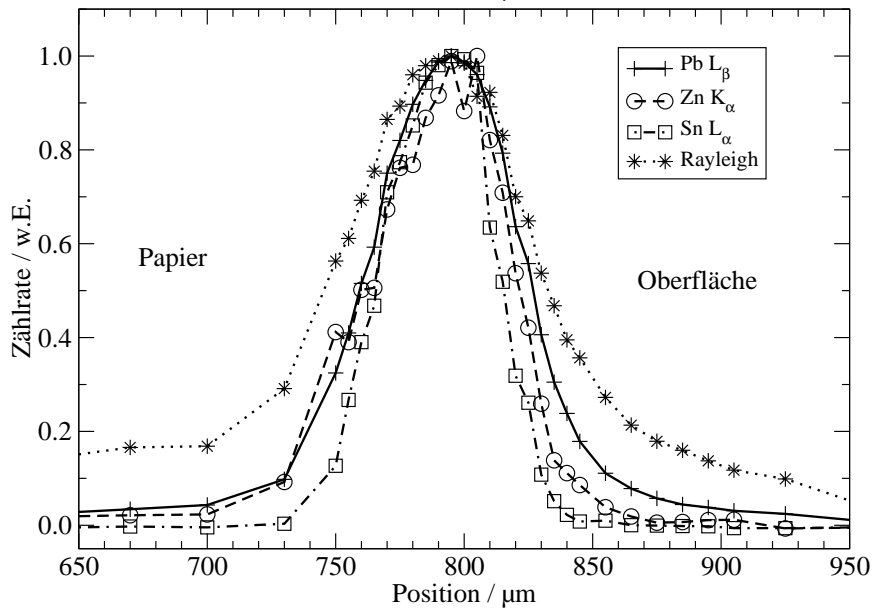
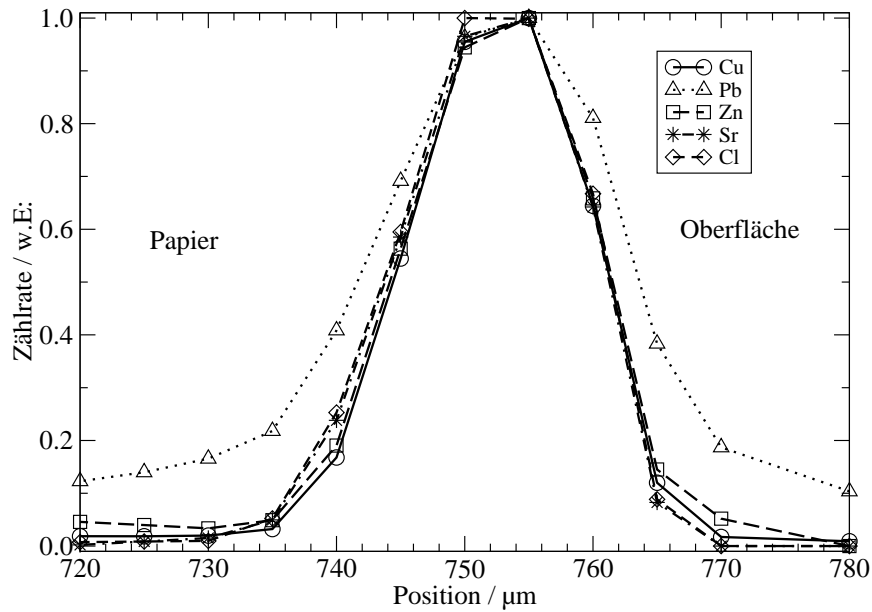
Um den Schichtaufbau und die Verwendung der Pigmente zu untersuchen wurde bei dieser Miniatur an den drei eingezeichneten Punkten Messungen vorgenommen. Die Malerei ist auf Ende des 17-ten Jhdt. datiert. Allerdings bestehen daran Zweifel, nicht zuletzt wegen der Verwendung von Zinnweiß und Zinkweiß

bau im Allgemeinen von Interesse, sondern speziell auch die Verwendung von Zn und Sn. Die Analysen mit PIXE zeigten vor allem für den weißen Dolch eine hohen Gehalt an Zinn und Zink. Wie in Abbildung 4.5 eingezeichnet, wurden neben dem Dolch auch noch Messungen des orangen Rocks und des türkisen Untergrundes vorgenommen.

Für den Untergrund, der mehrere Elemente enthält, wollten wir sehen, ob er tatsächlich aus nur einer Farbschicht besteht, oder ob weitere Grundierungen existieren. In Abbildung 4.6 sind die gemessenen Zählratenverläufe aufgetragen. Für den Vergleich sind die Kurven aufeinander normiert; die maximalen Zählraten sind in der Legende angegeben. Die Kurven decken sich mit Ausnahme von Pb $L\beta$. Wie in 2.4 diskutiert, ist deren Verbreiterung auf den direkten Durchgriff der Fluoreszenzstrahlung durch den PolyCCC zurückzuführen, also keine Eigenschaft der Probe.

Die Interpretation der Messung ist eindeutig: Der türkise Untergrund besteht aus einer Schicht, mit den wichtigsten Elementen Cu, Pb und Zn. Da das Zählratenprofil sehr schmal ist (ca. 20 μm), wird auch diese Schicht wiederum nur einige μm dick sein.

Auch die Zählratenkurven die am orangen Rock gemessen wurden zeigen das gleiche Bild und weisen nur eine Schicht aus. Der Hauptbestandteil ist Blei, Nebenbestandteile sind Zink und Zinn. Strontium und, an der Nach-



Oben

Unten

Abbildung 4.6: Zählratenverlauf türkiser Untergrund 'Abdallah Zakhmi'

Der Vergleich der hier auf die gleiche maximale Höhe normierten Intensitäten zeigt, dass der Untergrund aus einer einzelnen Schicht besteht. Die deutlich größere Breite des Bleiprofiles ist durch die Apparatur bedingt.

Abbildung 4.7: Zählratenverlauf des Rockes von Abdallah Zakhmi

Auch bei der Messung des Rockes zeigt der Vergleich der Intensitätsverläufe nur eine Schicht. Eine Untermalung durch das Türkis ist nicht zu erkennen.

weisgrenze, Kupfer, sind als Spurenelemente enthalten. Es sieht also so aus, als ob die türkise Grundierung nicht unter den Rock reicht, sondern dieser direkt auf das Papier aufgemalt sei. Allerdings ist es auch möglich, dass die Grundierung nicht messbar ist, weil die Absorption durch die orange Schicht zu stark ist. Diese letztere Möglichkeit wird weiter unten noch überprüft werden.

Auf dem Dolch wurde an zwei Punkten gemessen. Die beiden Messungen, abgebildet in 4.8 und 4.9, widersprechen sich. Der Unterschied im Verlauf der Bleiintensität springt sofort ins Auge. Die Messung in 4.8 zeigt dabei den Verlauf, wie man in nach den Vorkenntnissen erwarten würde. Unter der weißen Deckschicht befindet sich eine weitere Bleischicht, der orange Rock nämlich, dessen Hauptelement Blei ist. Der Zählratenverlauf bei der zweiten Messung 4.9 dagegen weist eindeutig eine einzelne Schicht aus. Auch die Verhältnisse der Intensitäten unterscheiden sich signifikant, am ersten Messpunkt ist der Bleianteil deutlich größer. Die in der Legende angegebenen absoluten Werte für die maximale Zählrate differieren, weil es sich um Messungen in verschiedenen Strahlzeiten mit verschiedenen Aufbauten handelte. Sie lassen sich nicht hinsichtlich der Schichtdicken oder Elementdichten interpretieren.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, die Messungen zu erklären. Es kann sein, dass die erste Messung 4.8 die Situation richtig widerspiegelt, während bei der zweiten Messung die orange Schicht infolge von Absorption nicht mehr detektiert wird. Die alternative Erklärung wäre, dass es sich tatsächlich nur um eine einzelne Schicht handelt und bei der ersten Messung zufällig ein bleihaltiges Körnchen getroffen wurde.

Für die zweite Messung und für die Messung des orangen Rockes war der Aufbau mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen Verfahren mit dem NIST Glasreferenzmaterial charakterisiert worden, d.h. für die fraglichen Elemente war die Sensitivitätskurve bestimmt worden. Die Frage nach der Absorption durch die Schichten war der Anstoß für die Entwicklung des im folgenden beschriebenen Verfahrens zur halbquantitative Berechnung von Schichtdicke und Elementdichten.

Für die Quantifizierung gilt es eine Lösung für die Intensitätsbeziehung 3.9 auf Seite 42 zu finden. Wie dort schon ausgeführt gibt es für jedes detektierte Element eine solche Gleichung, es handelt sich also um ein Gleichungssystem, dessen Gleichungen über den Massenschwächungskoeffizienten im Exponenten des Absorptionsterms gekoppelt sind. Man kann die Komplexität der Rechnung stark reduzieren, wenn man sich mit der Bestimmung des Produktes aus Schwächung und der Dichte, mit der das Element in der Probe vorkommt, bescheidet. Diese 'scheinbare Dichte' kann dann für jedes Element getrennt bestimmt werden.

Der Entfaltung wird die Modellierung der Probe durch eine Abfolge von

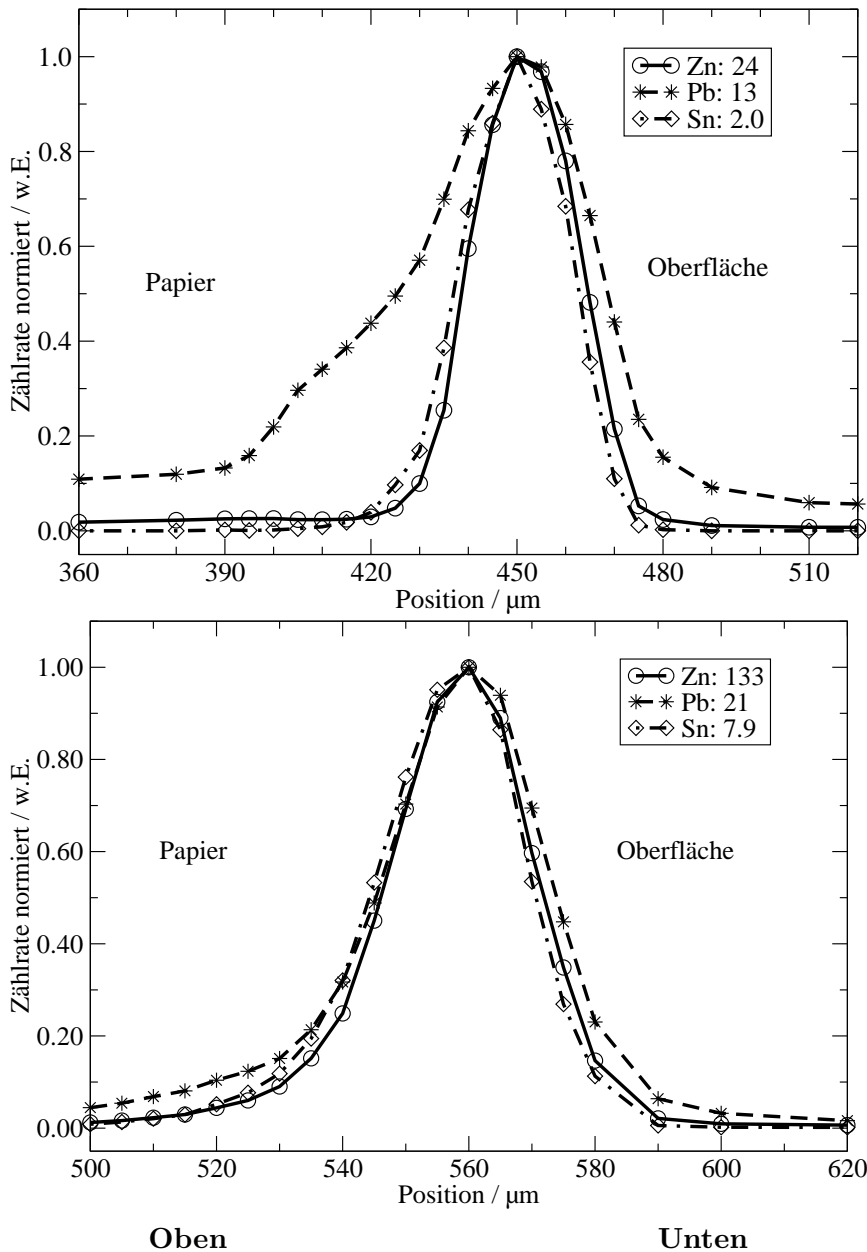


Abbildung 4.8: Erste Messung des Dolchs von Abdallah Zakhmi

Der Intensitätsverlauf deutet auf eine zweite, bleihaltige Schicht unterhalb des Dolchs hin. Da Blei der Hauptbestandteil des Rockes ist, könnte man darauf schließen, dass der Dolch auf diese Farbschicht aufgemalt wurde.

Abbildung 4.9: Zweite Messung des Dolchs von Abdallah Zakhmi

Die zweite Messung zeigt im Gegensatz zur ersten eindeutig nur eine einzelne Schicht. Auch das Intensitätsverhältnis zwischen Zn und Pb ist ein anderes.

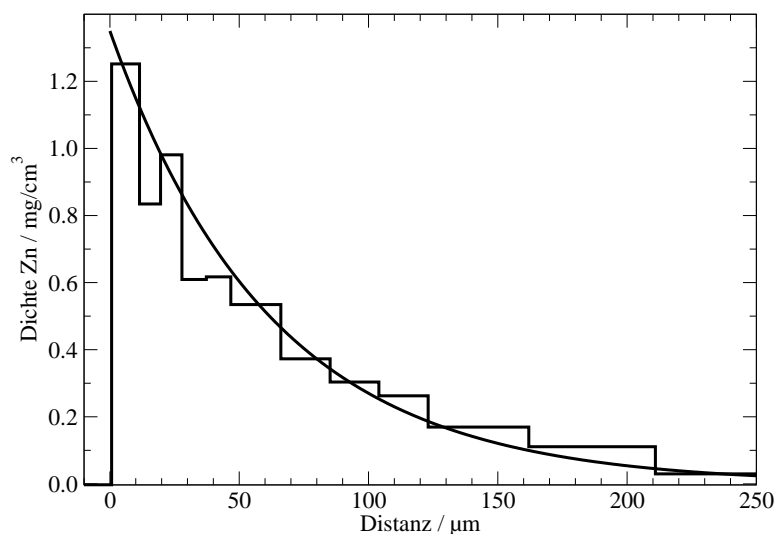


Abbildung 4.10: Verlauf der scheinbaren Dichte in Glas

Die glatte Kurve zeigt den theoretisch erwarteten Verlauf der scheinbaren Dichte von Zink im Glasstandard, der durch die Absorption in der Matrix bestimmt wird. Die Stufenfunktion ist das Resultat der im Text beschriebenen Auswertung des gemessenen Intensitätsprofils.

Schichten konstanter Dichte vorgezogen; die Profile der scheinbaren Dichte werden also als Stufenfunktion angenähert. Die Höhe der Rechteckprofile, das ist die Dichte, sowie deren Breite und Position sind die freien Parameter für die Ausgleichsrechnung, mit der das Faltungsprodukt der Stufenfunktion mit dem Sensitivitätsprofil an das gemessene Intensitätsprofil angepasst wurde. Die Zahl der Schichten wird vorgegeben.

Für einen Testlauf der Rechnung wurde das am Glasreferenzmaterial gemessene Intensitätsprofil, das schon für die Bestimmung der Sensitivität verwendet wurde, ausgewertet. Der erwartete Verlauf der scheinbaren Dichte lässt sich bei bekannter Probenzusammensetzung direkt berechnen. In Abbildung 4.10 ist er als exponentiell abfallende Kurve eingezeichnet. Die Treppenfunktion stellt das Ergebnis der Auswertung dar.

Der erwartete Verlauf wird im Großen und Ganzen korrekt wiedergegeben. Es ist aber auch interessant zu sehen, dass bei Schichtdicken bzw. einer Auflösung unterhalb von etwa $10\ \mu\text{m}$ die Unsicherheit der Messung die Rechnung stark zu stören beginnt. Auch bei der Auswertung anderer Messungen haben sich etwa $10\ \mu\text{m}$ als die Auflösungsgrenze für Einzelschichten erwiesen.

Die am orangen Rock und am Dolch (Abb. 4.9) gemessenen Intensitätskurven lassen sich jeweils durch die Faltung der Sensitivität mit einer

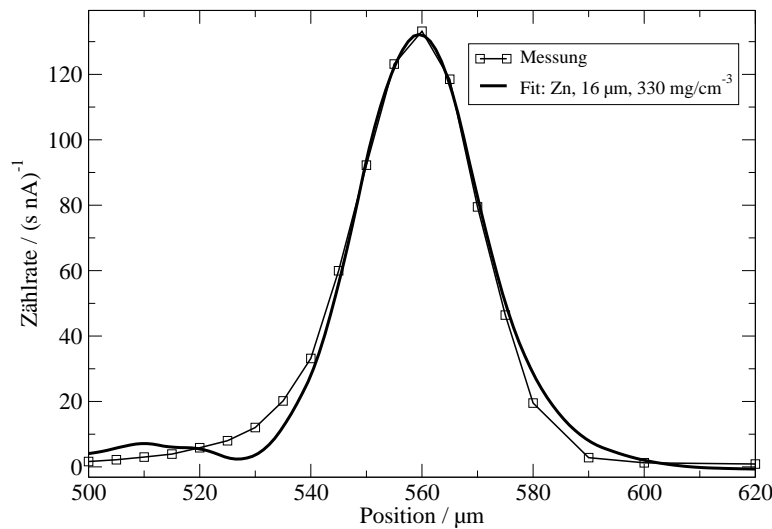


Abbildung 4.11: Vergleich der gemessenen mit der berechneten Zählratenverlauf für die Zinkintensität des Dolchs

Der Verlauf der gemessenen Intensität kann im Rahmen der Genauigkeit der Auswertung gut auf Grundlage einer $16\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht mit einer Zinkdichte von 330 g/cm^3 beschrieben werden.

einzelnen Schicht reproduzieren. Abbildung 4.11 zeigt beispielhaft beispielhaft den Vergleich der gemessenen mit der berechneten Kurve für das Element Zink im Dolch.

Die beiden Hauptelemente des Dolchs sind Zinn und Zink. Für Zink ergibt sich eine Dicke von $16\text{ }\mu\text{m}$ und eine Dichte von 330 mg/cm^3 . Für Zinn errechnet sich eine Dicke von $12\text{ }\mu\text{m}$ und eine Dichte von 950 mg/cm^3 . Für die weiteren Berechnungen benutzen wir die Massenbelegung, die als die integrale Größe unempfindlich gegen die bei der Entfaltung auftretenden Störungen ist. Danach ist das Massenverhältnis Zn:Sn etwa 1:2. Für die archäometrische Fragestellung ist außerdem noch der Bleianteil interessant. Das Verhältnis zu Zn beträgt 1:20, d.h. bezogen auf Zink und Zinn liegt der Bleigehalt im Bereich von 2 %.

Mit den so bestimmten Massenbelegungen für die Hauptelemente lässt sich die Schwächung für die Fluoreszenzintensität, die aus darunter liegenden Schichten stammt berechnen. Um die Unsicherheiten der obigen Rechnung und die vollständige Unkenntnis über den Beitrag der dunklen Matrix zu berücksichtigen wird die Schichtdicke für diese Abschätzung verdoppelt.

Selbst mit dieser Verdoppelung liegt die Schwächung durch die weiße Schicht des Dolchs für Blei bei etwa 30%, d.h. man müsste das Blei aus dem Rock noch mit einer Zählrate von ungefähr 75 (s nA)^{-1} detektieren. Die maximale gemessene Zählrate lag dagegen bei 20 (s nA)^{-1} . Unter dem Dolch befindet sich also keine Untermalung.

Genau die gleichen Berechnungen wurden auch für den Rock durchgeführt. Für die beiden wichtigsten Elemente, Blei und Zink ergibt sich unter der Vorgabe einer einzigen Schicht als Dicke und Dichte für Pb $55 \mu\text{m}$ und 44 mg/cm^3 und für Zn $58 \mu\text{m}$ und 2 mg/cm^3 .

Nach dieser Abschätzung würde die Fluoreszenzintensität aus tieferen Bereichen der Probe durch die orange Farbschicht des Rockes für Kupfer um 25% geschwächt. Man müsste dementsprechend Kupfer aus der türkisen Malschicht nachweisen können, wenn diese unter den Rock reichen würde.

Die an der Miniatur 'Abdallah Zakhmi' durchgeführten Messungen belegen, dass die jeweiligen Farbflächen nur aus einer Schicht bestehen. Auch bei anderen Miniaturen zeigte sich der selbe Befund, wohingegen der Zaun die erwartete Schichtstruktur aus Grundierung und farbiger Pigmentschicht zeigt.

Ein weitergehender Rückschluss vom Schichtaufbau auf die Frage, ob es sich um eine Kopie handelt, bei der die Umrisse durchgepaust wurden, oder ob schon bei der Herstellung des Originals solche Details, wie sie der Dolch darstellt, vorab festgelegt wurden lässt sich natürlich nicht ziehen. Immerhin könnte man es im letzteren Fall als Indiz für die Bedeutung eines solchen Details interpretieren.

Ein probates Mittel der zeitlichen Einordnung historischer Artefakte ist die Analyse der eingesetzten Materialien, der Farbpigmente in unserem Fall, deren Auftreten man durch Vergleiche mit eindeutig datierten Objekten geschichtlichen Perioden zuordnen kann. Man spricht dann von indirekter Datierung.

Wie oben ausgeführt, ist die zeitliche Einordnung der Verwendung von Zinn- und Zinkweiß in Indien nicht eindeutig. Interessant ist nun die Beimengung von Blei. Die Menge von etwa 2 % ist zu gering für eine absichtliche Zummischung, vielmehr deutet sie auf eine Kontamination hin. Möglicherweise eine Kontamination schon bei der Gewinnung von Zink aus dem bleihaltigen Erz. Industriell hergestelltes Zinkweiß enthält aber nur Spuren von Blei, es ist wesentlich reiner [Her00]. Der gefundene Gehalt von Blei wäre demnach ein Indiz für die Verwendung von natürlichem Zinn- und Zinkweiß.

Die Interpretation der Messergebnisse hinsichtlich der archäometrischen Fragestellung kann mit diesen beiden Absätzen nur angedeutet werden. Für die Gewinnung fundierter archäometrischer Ergebnisse müssen sie zusammen mit den Resultaten anderer naturwissenschaftlicher Analysemethoden, den Kenntnissen über verwendete Pigmente an eindeutig datierten Objekten, die systematisch untersucht wurden, etc. beurteilt werden [Rei04a].

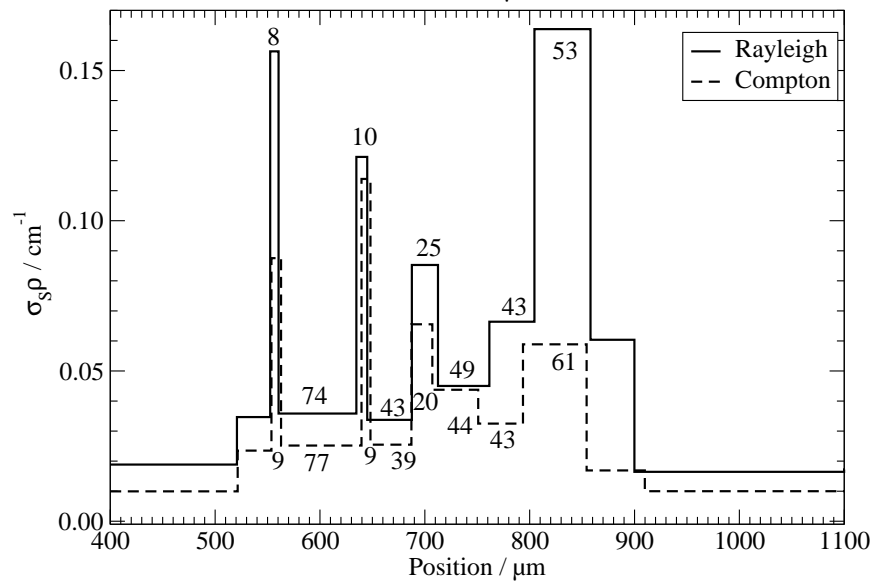
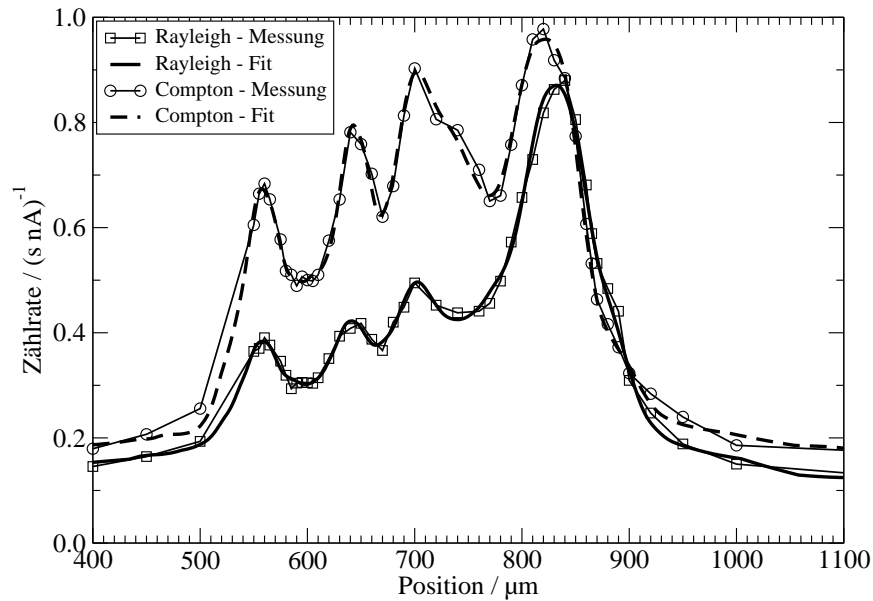
Auswertung der Streuintensität

Die bislang präsentierten Beispiele bezogen sich auf die Auswertung der Fluoreszenzintensität. In manchen Fällen ist es auch interessant, das Profil der gestreuten Intensität zu analysieren. Z.B. kann es in organischen Proben vorkommen, dass aus bestimmten Probenkompartimenten keine Fluoreszenz zu detektieren ist, weil die Gehalte an schweren Elementen zu gering sind, sie aber unterschiedlich stark streuen. Bei unseren Messungen am Rattenauge war das der Fall; die Zuordnung des Messpunktes zu bestimmten Probenkompartimenten war teilweise nur aufgrund der Streuung möglich. Die Intensitätsbeziehung für die gestreute Strahlung 3.10 auf Seite 42 weist das Produkt $\sigma_S \rho$ als die bestimmende Größe aus. In Abbildung 3.1 auf Seite 38 wurde gezeigt, dass der Querschnitt für die Comptonstreuung bei 17 keV näherungsweise konstant ist. Der Querschnitt für kohärente Streuung ist ungefähr proportional zur Ordnungszahl. Der Verlauf der Intensität des Comptonpeaks gibt dementsprechend die Dichte wieder, derjenige des Rayleighpeaks ein mit den Massenteilen der Probenbestandteile gewichtetes Produkt aus der Ordnungszahl Z und der Dichte.

Als Beispiel für die Nutzung des Streuintensitätsprofils zeigt die Abbildung 4.12 den Verlauf der gestreuten Intensitäten an einem der Messpunkte einer Moghulmalerei. Ein entsprechender Fluoreszenzpeak existiert nur für den rechten Streupeak, der deswegen der Farbschicht zugeordnet werden kann. Die Ursache für die weiteren Intensitätsmaxima lässt sich in diesem Fall leicht erraten. Wie eingangs erwähnt war es üblich, als Träger für die Moghulminiaturen mehrere Papierschichten zu verleimen. Vermutlich wurden diese Schichten an dieser Stelle nicht so sorgfältig miteinander verpresst wie an den anderen gemessenen Orten. Leim und Papier haben sich nicht vollständig miteinander vermischt, so dass eine Papier-Leim Schichtung entstand.

Die Intensität der kohärent gestreuten Intensität ist für die Farbschicht im Vergleich zum Rest deutlich höher. Dieser Unterschied ist für die Intensität der inkohärent gestreuten Intensität wesentlich geringer. Auch das, genau wie die entsprechenden Verhältnisse von $\sigma_S \rho$ in Abbildung 4.13, lässt sich gut interpretieren. Die Farbschicht enthält schwere Elemente, für die der Streuquerschnitt für Rayleighstreuung im Vergleich zu den leichten Elementen zunimmt, wohingegen er für Comptonstreuung nahezu konstant bleibt.

Wenn man versucht, darüber hinaus auch quantitativ auszuwerten, zeichnen sich die Grenzen des derzeitigen Standes ab. Die Ergebnisse sind zu unsicher, um verwertet werden zu können. Trotzdem sollen hier zum Abschluss dieses Abschnittes die Möglichkeiten, die sich - schon vor der vollständigen Lösung dieses Problems - aus der weiteren Entwicklung der Quantifizierung ergeben werden, skizziert werden.



Oben

Unten

Abbildung 4.12: Verlauf der gestreuten Intensität

Die Graphik zeigt den Verlauf der gestreuten Intensitäten einer Malerei auf verleimten Papierschichten. Ebenfalls eingezeichnet ist der sich mit dem unten abgebildeten Schichtsystem berechnete Verlauf.

Abbildung 4.13: Schichtsystem zum oben dargestellten Intensitätsprofil

Die Intensitätsprofile für Compton- bzw. Rayleighstreuung wurden separat ausgewertet. Die als Zahlen angegebenen Schichtdicken und die auftretenden Verschiebungen geben einen Eindruck von der Unsicherheit der Auswertung. Nach dem im Text Gesagten, liegen die mit einer geringeren Dicke als 10 μm berechneten Schichten unterhalb der Auflösungsgrenze. Die berechneten Schichtdicken sind vermutlich nicht korrekt.

Der Wirkungsquerschnitt für Comptonstreuung liegt etwa bei $0.12 \text{ cm}^2/\text{g}$. Das ergibt für die dem Papier zugeordneten Schichten eine Dichte von 0.2 bis 0.4 g/cm^3 . Modernes Schreibpapier hat eine Dichte von rund 0.8 g/cm^3 ; der gemessene Wert erscheint also zu niedrig zu sein. Allerdings verfügt historisches Hadernpapier über eine lockerere Struktur als modernes Papier [Rei]. Den Verhältnissen σ_R/σ_S aus den in Abbildung 4.13 gezeichneten Werten, lassen sich mittlere Ordnungszahlen zuordnen, die einen Eindruck von der Zusammensetzung der Matrix liefern. Dieser Wert liegt, ebenfalls für die Papierschichten, bei Natrium, erscheint also etwas zu hoch zu sein. Es wäre auch interessant zu wissen, ob die beiden links und rechts der Farbschicht aus der Rayleighstreuung berechneten Schichten signifikant sind. Die unten liegende, $43 \mu\text{m}$ dicke Schicht könnte z.B. eine Grundierung mit Kalkweiß sein. Für die oben liegende Schicht, käme eine Art Firnis in Frage, den man allerdings sehen müsste.

Die Frage nach der Signifikanz stellt sich auch für die mit weniger als $10 \mu\text{m}$ Dicke berechneten Schichten. Nach dem oben Gesagten lässt sich die Schichtdicke für diese beiden Schichten vermutlich nicht mehr bestimmen. Auch für die Diskriminierung solcher Ergebnisse muss noch ein Kriterium entwickelt werden.

4.3 Tiefenaufgelöste XAFS-Spektroskopie

Hoch aufgelöste Spektroskopie der Struktur von Absorptionskanten (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure) ist eines der Standardwerkzeuge an Strahlrohren, an denen Röntgenfluoreszenzanalyse betrieben wird. Oszillationen des Absorptionskoeffizienten τ oberhalb, und Peaks unterhalb, der Absorptionskante liefern Informationen über die chemische Bindung und Umgebung des untersuchten Atoms. Ursachen für diese Oszillationen ist die Streuung der auslaufenden Welle des Photoelektrons an den benachbarten Atomen. Deshalb verschwindet die Amplitude des Photoelektrons an seinem Ursprungsort nicht und, in Konkurrenz zum atomaren Zerfall des angeregten Zustandes, wird das Photoelektron zurückgestreut. Der Querschnitt für die Photoabsorption wird also durch die Streuung an den benachbarten Atomen moduliert.

Für die Interpretation der Spektren unterscheidet man zwischen dem Bereich vor der Kante, dem Bereich bis etwa 50 eV oberhalb der Absorptionskante, der XANES- (X-ray Absorption Near Edge Structure) oder NEXAFS-Bereich (Near Edge XAFS) genannt wird und dem restlichen, mit EXAFS (Extended XAFS) bezeichneten, Bereich. Diese Unterscheidung reflektiert, dass jeweils verschiedene Parameter das Spektrum dominieren. Für die EXAFS-Region erlauben Streutheorien die Bestimmung von Bindungsabständen und Art der Nachbarn. Für den XANES-Bereich ist die Theorie



Abbildung 4.14: Persische Fliese: 'Fliegender Granatapfelhändler'

Die Abbildung zeigt die untersuchte Fliese. Der Bereich der Messpunkte ist mit einem Kreis markiert.

Die Fliese wird dem Iran Ende des 19ten Jahrhunderts zugeordnet und entstammt der Sammlung des Ethnologischen Museums in Berlin (IB 9389). Die Aufnahme wurden [Voi02] entnommen.

noch in der Entwicklung. Die Interpretation der Spektren bezüglich des Oxidationszustandes, der Koordinationschemie, etc. basiert auf Vergleich mit Referenzspektren, empirischen Abhängigkeiten zu Spektreneigenschaften wie der Kantenlage und theoretischen Rechnungen. Im Vorkantenbereich schlagen sich unbesetzte Orbitale, die z.B. infolge von Hybridisierung entstehen, nieder.

In diesem Abschnitt, in dem unsere ersten Experimente mit 3D Mikro-XANES vorgestellt werden, wird es nicht um die Interpretation der Spektren im oben genannten Sinne gehen. Die Fragestellung im vorgestellten Projekt ist zweigeteilt. Es geht zum Einen darum, festzustellen, ob sich die chemische Umgebung des untersuchten Elementes Kupfer in verschiedenen Tiefen der Probe unterscheidet. Die zweite Frage ist dann die nach der Art der Bindung. Letztere wird hier weg gelassen. Die Interpretation der Spektren und die weiteren Schritte sind noch in der Diskussion.

Es zeigt sich aber, dass die tiefenaufgelöste XANES-Spektroskopie spezifische Schwierigkeiten aufweist, die schon den einfachen Vergleich von Spektren erschwert. Diese Eigentümlichkeit wird in diesem Abschnitt behandelt.

Beim untersuchten Objekt handelte es sich um eine qadscharische Bildfliese aus der Sammlung des Ethnologischen Museums in Berlin (s. Abb. 4.14), die dem Iran um 1890 zugeschrieben wird. Die Herstellung von Keramik war eines der wichtigen Gewerbe im Iran der Qadscharen (1796 - 1925). Bildfliesen, wie die untersuchte, dienten der Dekoration von Innenräumen. Bei der Berliner Sammlung handelt es sich um Darstellungen der Alltagskultur.

Alle größeren Ansiedlungen besaßen eigene Werkstätten, die mit lokalen Materialien arbeiteten. Archäometrische Untersuchungen wurden und wer-

den durchgeführt, um die Gruppierung und Zuordnung besser und sicherer zu gestalten. Ausserdem sollen, wie im hier vorgestellten Experiment, die Kenntnisse, die man aus Schriften über die Herstellungstechniken hat, mit physikalischen Analysemethoden überprüft und ergänzt werden. [Voi02] Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Friederike Voigt³ und Ina Reiche⁴ durchgeführt.

Der Herstellungsprozess und der grundlegende Schichtaufbau der Fliesen ist in historischen Schriften und in einer Feldstudien der traditionellen Handwerke des Iran aus dem Ende der 1930er Jahre beschrieben.

Als Träger dient ein etwa 2 cm dicker Tonscherben, der überzogen mit einer dünnen Schicht Tonschlicker, der sogenannten Engobe vorgebrannt wird. Auf diese Engobe wird dann die Farbe und schließlich die Glasur aufgetragen, die zusammen gebrannt werden. Als Farbmittel werden in der Regel Fritten eingesetzt, d.h. die Metalloxyde, die eigentlich die Farbe bestimmen, werden in einem vorausgehenden Arbeitsschritt mit Ton und Glasurmasse geschmolzen und fein gemahlen. Dieses Pulver wird, in Sirup oder Pflanzensäften dispergiert, für die Kolorierung aufgetragen.[Voi02]

Im Fall der speziellen Schattierung des Türkis, das für die Satteldecke des Esels verwendet wurde, ist es zweifelhaft, ob er mit solchen farbigen Glasfritten erzielt werden kann. Es ist auch möglich, dass hier das Kupferoxyd direkt aufgetragen wurde und die türkise Farbe durch eine Reaktion mit der zinnhaltigen Bleiglasur zustande kommt.

Einen analytischen Zugriff auf diese Problemstellung erhält man, wenn man die chemische Bindung des Kupfers in der Grenzschicht der Farbe zur Glasur analysieren und mit der aus tieferen Schichten vergleichen kann, weil sich die beiden Maltechniken darin unterscheiden sollten. Die farbigen Glasfritten werden nämlich verwendet, weil sich mit dieser Kolorierungstechnik die Vermischung von Farbe und Glasur verhindern lässt, die Gestaltung des Bildes also wesentlich erleichtert wird. In diesem Fall erwartet man, dass die chemische Bindungsform des Pigments innerhalb der Pigmentschicht nicht variiert. Wenn der Farburprung dagegen gerade auf eine Reaktion der Glasur mit dem Pigment zurückzuführen ist, kann man hoffen, dass sich die chemische Umgebung des Kupfer mit der Tiefe ändert.

Um nun XANES-Spektren aus der Grenzschicht und solche aus tieferen Schichten der kupferhaltigen Schicht zu erhalten wurde das Untersuchungsvolumen wie in Abbildung 4.15 skizziert positioniert. Eine erste Messung wurde bei ca 30 % der vorab bestimmten maximalen Zählrate aufgenommen. Das Messprofil ragt dabei ca. 10 bis 15 μm tief in die farbgebende Schicht hinein, wobei allerdings der obere Bereich durch die abfallende Empfind-

³Friederike Voigt ist Kunsthistorikerin an der Humboldt Universität Berlin

⁴siehe Fußnote auf Seite 63

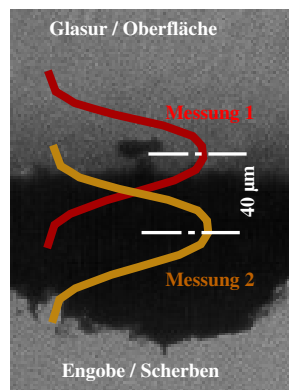


Abbildung 4.15: Schliffbild einer Unterglasurmalerei

Die beiden Kurven skizzieren die Position des Messprofils für die Messung der Grenzschicht bzw. der tieferen Schicht.

Die Aufnahme des Dünnschliffs wurde [Voi02] entnommen.

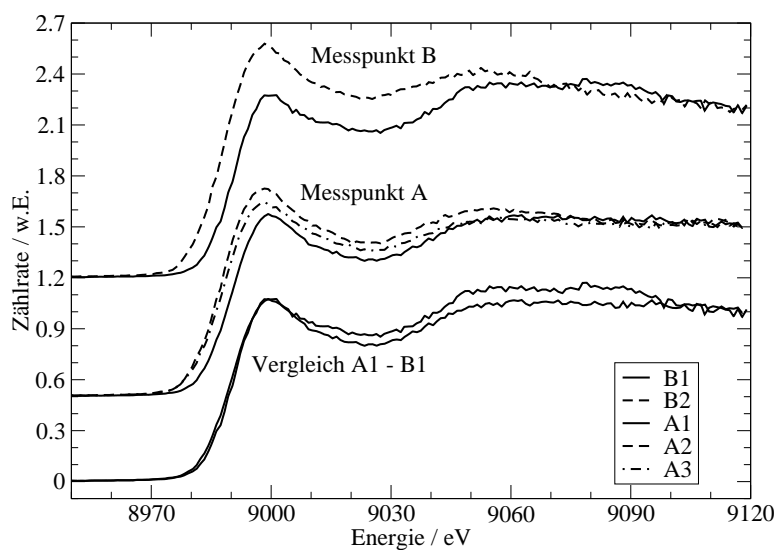


Abbildung 4.16: XANES-Spektren der Cu K-Kante

Dargestellt sind die Spektren, die an zwei Messpunkten A und B aufgenommen wurden. Die an der Grenzschicht aufgenommenen Spektren sind jeweils durchgezogen gezeichnet. Die Messungen aus tieferen Bereichen sind mit unterbrochenen Linien dargestellt.

Ganz unten werden die beiden Messungen A1 und B1 an der Grenzschicht miteinander verglichen. Der Vergleich zeigt wie stark die Spektren infolge der Inhomogenität der Probe voneinander abweichen.

lichkeit - und zu einem unbekannten Anteil auch durch die Selbstabsorption - stärker zum Spektrum beiträgt als die tieferen Bereiche. Der Hauptteil zur zweiten, um 40 μm tiefer gemessenen Intensität stammt aus einer Schicht, die ungefähr von 10 bis 40 μm reicht.

Proben wie die untersuchte Fliese weisen neben der Struktur auch zufällige Inhomogenitäten auf. Das Schliffbild 4.15 vermittelt einen Eindruck davon. Die beiden untersten Kurven von Abbildung 4.16 vergleichen die beiden Messungen A und B, die an an verschiedene Punkten der oberen Schicht durchgeführt wurden.

Die beiden oberen in Graphik 4.16 abgebildeten Kurvenscharen der, für den Vergleich aufeinander normierten, Zählratenverläufe zeigen deutlich unterscheidbare Verläufe, die man als Nachweis verschiedener chemischer Bindung des Kupfers interpretieren würde. Vor allem die verschobenen Kantenlagen unterscheiden sie dabei von den Unterschieden infolge zufälliger Inhomogenitäten. Für die Messungen an der Grenzfläche liegen sie energetisch höher als bei den Messungen in tieferen Bereichen der farbgebenden Schicht.

Man muss allerdings bedenken, dass es bei XANES-Spektren, die in Emission gemessen werden, zu einer von der Dicke und der Zusammensetzung der Probe abhängigen Dämpfung der Strukturen kommt, weil die Selbstabsorption innerhalb der Probe mit zunehmender Schichtdicke ebenfalls zunimmt. Als Zweites, spezifisch für die 3D-Geometrie, werden Messungen aus tieferen Schichten durch die Absorption in den darüber liegenden Schichten verzerrt, wie das in Abbildung 4.17 skizziert ist.

In der linken Bildhälfte ist die Messung in der oberen Schicht skizziert als eine Messung einer Schicht mit der Dicke Q_o . Das Messsignal ist mit der oben gemachten Einschränkung infolge der Selbstabsorption proportional zum Photowirkungsquerschnitt. Für die Messung in einer tieferen Schicht gilt für das Signal aus dem Untersuchungsvolumen Q_u zwar das Gleiche, die Anregungsintensität wird aber schon durch die Absorption auf dem Weg Q_t durch die Probe moduliert und man misst das Produkt aus Transmission und Emission.

Dass dieser Effekt die erhaltenen Spektren bis zur Unkenntlichkeit verändern kann lässt sich durch Messung an einer Probe, die aus voneinander getrennten Schichten gleichen Materials aufgebaut ist demonstrieren. Die in Graphik 4.18 abgebildeten XANES-Spektren sind beide an Kupferfolien, d.h. an metallischem Kupfer aufgenommen worden. Die untere, 10 μm dicke Folie war durch eine 100 μm dicke Papierschicht von der oberen 2 μm dicken Folie getrennt. Das Spektrum der oberen Folie zeigt, gedämpft durch Selbstabsorption, den erwarteten Verlauf für metallisches Kupfer. Für die Messung an der unteren Folie überwiegt oberhalb der Vorkante die Absorption; die Oszillationen sind invertiert.

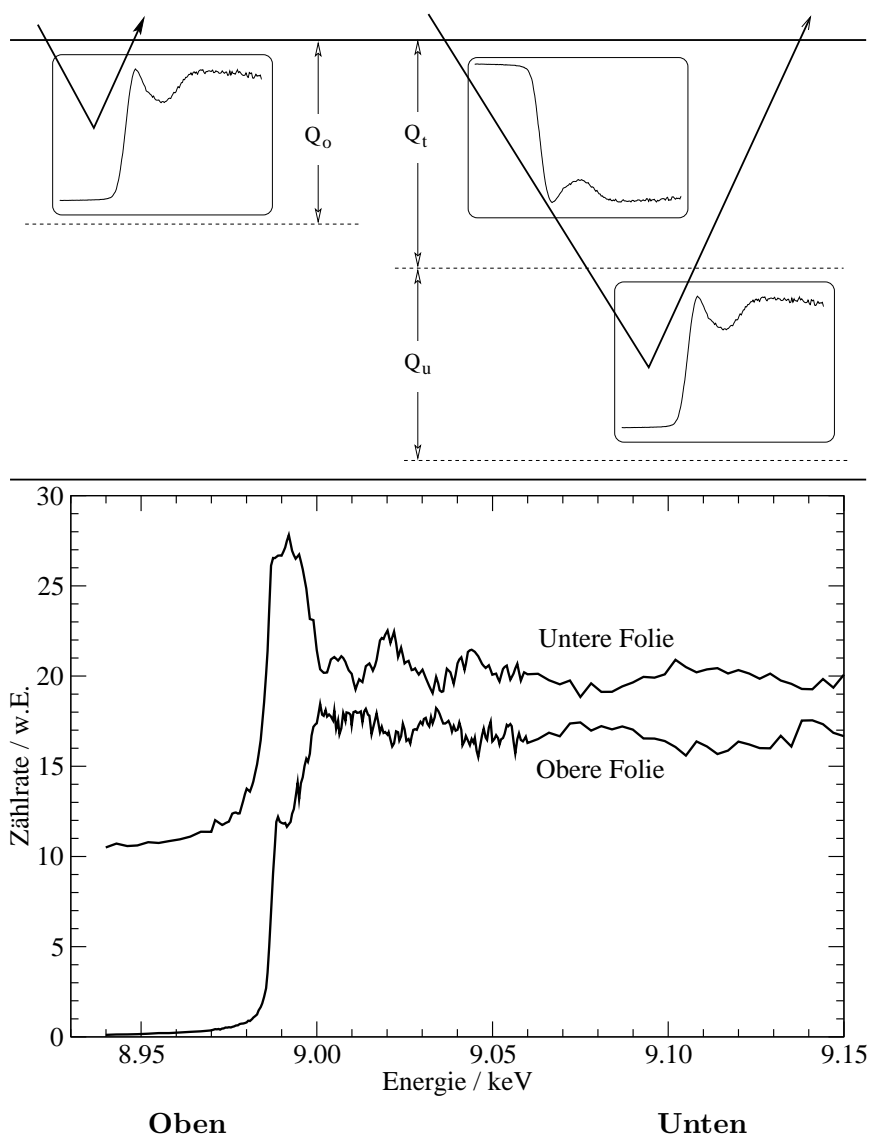


Abbildung 4.17: Emission und Transmission für XANES-Spektroskopie mit dem 3D-Aufbau. In der rechten Bildhälfte ist die Messung an der Oberfläche einer Schicht skizziert. Das erhaltene Spektrum gleicht dem einer gewöhnlichen Messung in Emission. Die in der linken Bildhälfte skizzierte Messung in einer tieferen Schicht demonstriert die Verzerrung des Spektrums durch die Modulation der Anregungsintensität durch Absorption.

Abbildung 4.18: Einfluss der Transmission auf XANES-Spektren

Die Schichtprobe, an der die beiden Spektren der Kupfer K-Kante aufgenommen wurden, bestand aus $2\text{ }\mu\text{m}$ Cu, einem $100\text{ }\mu\text{m}$ dicken Abstandhalter aus Papier und einer weiteren, $10\text{ }\mu\text{m}$ dicken, Cu-Schicht. Während die Messung an der oberen Folie den für Emissionsmessungen an metallischem Kupfer erwarteten Verlauf zeigt, wird das an der unteren Schicht aufgenommene Spektrum oberhalb der Vorkante durch die Absorption an der oberen Schicht dominiert. Die Maxima und Minima der Oszillationen sind invertiert.

Die weitergehende Interpretation der Spektren aus tieferen Schichten, z.B. durch den Vergleich mit Referenzspektren, wird also nur nach einer Korrektur möglich sein, die quantitative Kenntnisse über die Elementdichten, Zusammensetzung der Probe, etc. erfordert.

Um die qualitative Aussage, die Entscheidung, ob die unterschiedlichen Verläufe der Spektren in Abbildung 4.16 auf unterschiedliche chemische Verhältnisse zurückzuführen sind oder ob es sich um einen durch die Messanordnung erzeugten Effekt handelt, abzusichern, wird im Folgenden ein Test entwickelt, mit dem sich die Hypothese 'Die Unterschiede in den Spektren lassen sich durch Absorptionseffekte erklären' überprüfen lässt. Dafür wird aus der Messung an der oberen Schicht der Photowirkungsquerschnitt bestimmt und damit unter Annahme der Homogenität der Probe versucht die Messung an der unteren Schicht zu reproduzieren. Gelingt das nicht, dann liegt das untersuchte Element in verschiedenen chemischen Formen vor.

In Abschnitt 3.1 wurden die Beziehungen für die Fluoreszenzintensität von Schichten eingeführt. Unter Vernachlässigung der Selbstabsorption in der oberen Schicht Q_o würde man danach die gemessene Zählrate mit

$$\Phi_o = U_o + \Phi_0 K_o Q_o w \tau \quad (4.1)$$

berechnen. Berücksichtigt man die Selbstabsorption in dieser Schicht, muss man die Intensität mit

$$\Phi_o = U_o + \Phi_0 K_o w \tau \frac{1 - e^{-\bar{\mu} Q_o}}{\bar{\mu}} \quad (4.2)$$

ansetzen. Dabei ist τ der Photowirkungsquerschnitt für das Element und die Schale der gemessenen Fluoreszenzlinie, w der Massenteil des untersuchten Elementes, Φ_0 der Anregungsfluss, U_o ein Untergrund im Spektrum und K_o eine Konstante für die Empfindlichkeit. Üblicherweise steht diese Empfindlichkeit für diejenige des Gerätes. In diesem Fall soll sie auch die Absorption durch die über der farbgebenden Schicht liegende Glasur und die nur teilweise 'Nutzung' des Untersuchungsvolumens berücksichtigen, ist also für jede Messung spezifisch. $\bar{\mu}$ ist der effektive Massenschwächungskoeffizient. Ihn schreiben wir für diese Rechnung als Summe aus dem energieabhängigen Photowirkungsquerschnitt für das untersuchte Element τ und einem, im kleinen für die XANES-Messung durchlaufenen Energieintervall konstanten, Rest m : $\bar{\mu} = m + w\tau$. Genau gesagt ist für diese Rechnung der Photowirkungsquerschnitt der jeweiligen Schale, d.h. der Kupfer K-Schale, gemeint. Unterhalb der Absorptionskante ist $\tau = 0$.

Da es sich bei der ersten Messung um eine relative dünne Schicht handelt,

versuchen wir die Exponentialfunktion durch eine Reihe zu approximieren:
 $\exp(-\bar{\mu}Q_o) = 1 - \bar{\mu}Q_o + \bar{\mu}^2Q_o^2/2 + \dots + (-1)^n \bar{\mu}^n Q_o^n/n! + \dots$

Für die Abschätzung der Gültigkeit dieser Approximation gehen wir von einer 10 μm dicken Schicht und einer Dichte von 3 g/cm^3 , d.h. eine Massenbelegung von $3 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^2$, aus. Für eine SiO_2 Matrix mit einem Massenanteil Kupfer von 10 % liegt der effektive totale Wirkungsquerschnitt $\bar{\mu}$ bei etwa 120 cm^2/g , der Exponent also bei rund 0.4. Die Entwicklung bis zum linearen Glied repräsentiert gerade die Lösung für die dünne Schicht. Der quadratische Term bedeutet dann für das Zahlenbeispiel eine Änderung um 20 % gegen die dünne Schicht, der kubische noch eine um 2 %. Die Berücksichtigung des quadratischen Gliedes scheint also ausreichend zu sein, was dann für τ in

$$w\tau = a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - \frac{\Phi_o - U_o}{a_2}} \quad (4.3)$$

mit: $a_1 = \frac{1 - mQ_o/2}{Q_o}$ und $a_2 = \Phi_o K_o Q_o^2/2$

resultiert, wobei, wie man sich anhand des Zählratenverlaufs in Abbildung 4.16 klarmachen kann, das negative Vorzeichen vor dem Wurzelausdruck den Verlauf von τ korrekt wiedergibt.

Für die Messung der tieferen Schicht Φ_u machen wir einen zur Beziehung 4.2 analogen Ansatz, wobei noch ein Faktor für die Absorption durch die zwischen dieser und der Oberflächen liegenden Schicht Q_t hinzukommt:

$$\Phi_u = U_u + \Phi_o K_u w\tau \frac{1 - e^{-\bar{\mu}Q_u}}{\bar{\mu}} e^{-\bar{\mu}Q_t} \quad (4.4)$$

Durch Einsetzen von 4.3 in 4.4 lässt sich also die Messung Φ_u unter der Annahme, dass die Probe homogen sei, als Funktion der Messung Φ_o und der acht Parameter $U_o, U_u, a_1, a_2, m, \Phi_o K_u, Q_u, Q_t$ darstellen. Man kann demzufolge versuchen, diese Parameter mittels einer Ausgleichsrechnung so zu bestimmen, dass die beiden Spektren möglichst wenig voneinander abweichen.

Führt man diese Rechnung durch, zeigt sich, dass das Ergebnis sensibel gegen die Wahl der Startparameter ist und das Verfahren leicht in ein Nebenminimum läuft. Wenn man statt die Relation 4.3 für die Berechnung von τ zu verwenden, die Gleichung 4.1 für die dünne Schicht heranzieht, erhält man oft eine andere Lösung mit deutlich niedrigerem Abstandsquadrat. Eigentlich sollte diese Lösung aber als Grenzfall in der auf 4.3 basierenden Rechnung enthalten sein sollte.

Man kann das Verfahren stabilisieren, indem man den Wurzelausdruck in 4.3 um a_1^2 nach dem Bruchterm entwickelt. Wenn man den sich aus Gleichung 4.1 für die dünne Schicht ergebenden Photowirkungsquerschnitt mit $w\tau_d = (\Phi_o - U_o)/\Phi_o K_o Q_o$ benennt, ergibt die Entwicklung von Gleichung

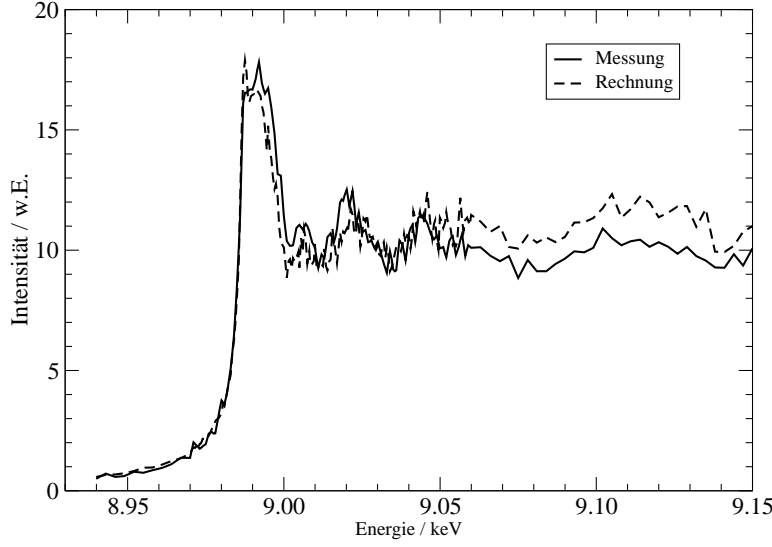


Abbildung 4.19: Ergebnis des Homogenitätstests für zwei Kupferfolien. Das berechnete Spektrum gibt die wesentlichen Strukturen der Messung wieder. Die systematische Abweichung mit der Energie wird durch die Dicke der oberen Kupferfolie verursacht. Die Näherung des Schwächungsterms durch eine Reihenentwicklung ist hier nicht mehr gültig

4.3:

$$\begin{aligned}
 w\tau = & \frac{1}{1 - mQ_o/2} w\tau_d + \frac{1}{4} \frac{Q_o}{(1 - mQ_o/2)^3} (w\tau_d)^2 + \dots \\
 & \dots + \frac{\prod_n (2n - 3)}{2^n n!} \frac{Q_o^{n-1}}{(1 - mQ_o/2)^{2n-1}} (w\tau_d)^n + \dots
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Die Reihe wird rasch konvergieren, wenn sowohl mQ_o als auch $w\tau_d Q_o$ klein gegen eins ist. Das ist aber schon durch die Bedingung für die Reihenentwicklung des Schwächungsterms gewährleistet, da dafür $\mu Q = (m + \tau)Q$ klein gegen eins sein muss. Wir verwenden die Reihe nur bis zum quadratischen Glied, d.h. die Lösung für die dünne Schicht mit einem Korrekturglied. Für die praktische Durchführung sei noch angemerkt, dass die Parameter nicht voneinander unabhängig sind und verschiedene Startwerte zu verschiedenen Endparametern führen. Die berechneten Spektren und das jeweilige Abstandsquadrat zur Messung laufen aber sehr robust gegen nahezu identische Ergebnisse. Damit sind zwar die Parameter nach ihrer physikalischen Bedeutung ausgewählt worden, ihre berechneten Werte sind aber nicht sinnvoll interpretierbar.

Es ist natürlich interessant, dieses Verfahren an den Messungen der Kupferfolien zu testen. In Abbildung 4.19 wird die Messung an der unteren Folie mit dem Rechenergebnis verglichen. Die Strukturen werden gut

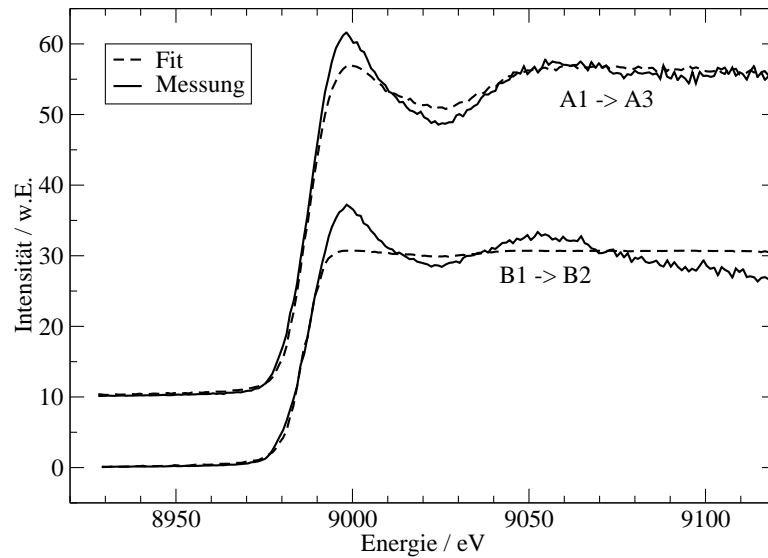


Abbildung 4.20: Homogenitätstest für tiefsensitive XANES-Messungen an der Unterglasurmalerei

Die Graphen B1 \rightarrow B2 und A1 \rightarrow A3 zeigen für die beiden Messpunkte die jeweils erreichte beste Anpassung für die Messung in der Tiefe durch die dazugehörige Messung an der Oberfläche der farbgebenden Schicht.

wiedergegeben, wobei das berechnete Spektrum über den gesamten Verlauf oberhalb der Kante eine systematische Abweichung zeigt. Zunächst liegt es unter dem gemessenen Spektrum, bei den hohen Energien sind die berechneten Werte dann zu hoch.

Zu bedenken ist, dass die obere Folie mit $2\text{ }\mu\text{m}$ Kupfer keine näherungsweise dünne Schicht mehr ist und deshalb die oben gemachte Approximation des Schwächungsterms ungültig wird. Die exakte Rechnung ergibt für eine Anregungsenergie von 9.0 keV eine Transmission von 0.28 , die nach dem quadratischen Term abgebrochene Reihe dagegen eine von 0.54 . Diese absolute Abweichung wird durch die reichlich vorhandenen Freiheitsgrade der Ausgleichsrechnung zum großen Teil kompensiert.

Es zeigt sich also, dass die Ausgleichsrechnung eine Tendenz hat, Ungenauigkeiten in der Modellierung zu kompensieren zugunsten einer guten Reproduktion, d.h. zur Aussage, die Probe sei homogen.

Kehren wir nun zu den Messungen an der persischen Fliese zurück. In Abbildung 4.20 sind die Ergebnisse der Homogenitätstests dargestellt. A1 \rightarrow A3 und B1 \rightarrow B2 vergleichen die berechneten Spektren für Messungen in der Tiefe mit den Messdaten.

Am Messpunkt B kann die Ausgleichsrechnung die Strukturen des in der Tiefe gemessenen Spektrums nicht wiedergeben. Im Punkt A fällt das Er-

gebnis nicht so eindeutig aus; schon die gemessenen Spektren unterscheiden sich nicht so stark. Zieht man die Abweichungen infolge zufälliger Inhomogenitäten in Abbildung 4.16 und die beim Vergleich der Kupferfolien, in Graphik 4.19, in Betracht, würde meine, notwendigerweise subjektive, Beurteilung lauten: Die Spektren unterscheiden sich - mit etwas Zweifel. Fasst man die die Ergebnisse beider Messungen zusammen und bedenkt außerdem die Tendenz zugunsten einer Anpassung des berechneten Verlaufs, ist der Schluss, dass die chemische Umgebung des Kupfers in der Grenzschicht zur Glasur sich von der in tieferen Schichten unterscheidet, gerechtfertigt. Die auftretenden Variationen in den Spektren können plausibel erklärt werden, da die verschiedenen Bindungsformen bei einem Prozess wie dem Brennen solcher Fliesen wohl kaum in klar getrennten Schichten konstanter Dicke auftreten werden. Viel eher werden die Schichtdicken variieren und sich in unterschiedlichen Maße vermischen.

Mit Blick auf die archäometrische Frage nach dem Herstellungsverfahren bedeutet das, dass das Pigment direkt, und nicht als Fritte, auf die Engobe aufgetragen wurde, um diesen spezifischen Farbton zu erzielen. Die Zusammensetzung der Glasur wird also für die Farbentstehung eine Rolle spielen.

Bei dem vorgestellten Experiment handelte es sich um eine erste Messung, deren wesentliches Ziel es war, die Möglichkeiten von 3D Mikro-XANES für die Untersuchung dieser Objekte zu erproben. Es ist ein Erfolg, dass die erste Fragestellung damit schon beantwortet werden konnte. Damit sind die Möglichkeiten natürlich noch nicht ausgeschöpft, da die Interpretation der Spektren und deren Vergleich mit Messungen an Referenzsubstanzen oder theoretischen Berechnungen weitere Aufschlüsse über die Form der chemischen Bindung verspricht. Es ist deshalb geplant, diese Messungen, eingebettet in ein größeres Kooperationsprojekt, in dem z.B. auch Laborproben gefertigt werden können, fortzuführen. Ein Vergleich mit anderen Analysemethoden wie Ramanspektroskopie, mit dem die Oberfläche der Farbschicht durch die transparente Glasur hindurch erreichbar ist, ist dabei auch für die Einordnung von 3D-RFA und 3D-XAFS interessant.

Für die Entwicklung der 3D XANES selber wird die Lösung des durch die Absorption verursachten Problems im Vordergrund stehen. Grundlage dafür kann die quantitative Auswertung von tiefensensitiven Mikro-RFA Messungen sein, die eine Abschätzung oder Korrektur der Absorptionseffekte ermöglichen sollte.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die hier präsentierten Untersuchungen von Schichtsystemen, wie auch weitere Experimente an verschiedenen Strahlrohren, haben gezeigt, dass mit einem konfokalen Aufbau mit Röntgenlinsen dreidimensional aufgelöste Mikro-RFA und Mikro-XAFS möglich ist. Ortsauflösungen bis hinab in die Größenordnung von $10\text{ }\mu\text{m}$ sind für viele Proben erzielbar. Die Empfindlichkeit der Methode reicht mit Synchrotronanregung in den ppm-Bereich und eröffnet einen weiten Bereich zugänglicher Fragestellungen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass 3D Mikro-RFA und 3D Mikro-XAFS an Synchrotronstrahlungsquellen den Möglichkeiten der Röntgenanalytik eine neue, interessante Variante hinzugefügt hat. Sie wird am derzeit entstehenden Strahlrohr für Mikro-Röntgenspektroskopie an einem 7 Tesla Wellenlängenschieber bei BESSY als eine der festen Optionen eingerichtet werden.

Der 3D Mikro-RFA mit Röhrenanregung war nicht dieser Erfolg beschieden. Wesentliches Hemmnis ist die geringe Empfindlichkeit als Folge der im Vergleich zur Synchrotronstrahlung wesentlich geringeren Anregungsintensität. Dass mit einer solchen Quelle trotzdem prinzipiell 3D-RFA möglich ist, wurde hier anhand von Messungen an Farbschichten demonstriert. Da ein Aufbau mit Laborquelle wegen seiner besseren Verfügbarkeit äußerst attraktiv wäre, sind Experimente zur Erhöhung der Empfindlichkeit geplant. Die Optimierung der Optiken und stärkere Quellen sind dabei die Optionen.

Die hier präsentierten Anwendungsbeispiele entstammen dem Gebiet der Archäometrie. Mit RFA-Messungen wurden Aufbau und Zusammensetzung von Malschichten an Miniaturen aus der indischen Moghulperiode untersucht. Tiefenaufgelöste XAFS-Spektroskopie wurde für die Untersuchung

der farbgebenden Chemie von Unterglasurmalereien eingesetzt. Die Beispiele vermitteln einen konkreten Eindruck von den analytischen Möglichkeiten der konfokalen Mikro-Röntgenspektroskopie. Die spezifischen Begrenzungen und Probleme dieser neuen Methode physikalischer Analytik wurden diskutiert, mögliche nächste Schritte zu ihrer Überwindung wurden vorgeschlagen.

Die wohl wichtigste Aufgabe der Zukunft wird die Entwicklung einer quantitativen Auswertung für Messungen mit konfokaler Mikro-RFA sein. Die ersten grundlegenden Schritte in diese Richtung sind, neben den experimentellen Arbeiten, der zweite Schwerpunkt meiner Forschungsarbeiten zu dieser Dissertation gewesen.

Die Gleichungen für die Primärintensität wurden hergeleitet. Dabei stößt man auf eine Faltung, deren Behandlung für das Erzielen der höchstmöglichen Auflösung und für die Berücksichtigung von Selbstabsorption in der Probenmatrix notwendig wird. Das wurde für den Fall der tiefensensitiven Messung ausführlich dargestellt und für den allgemeinen Fall der 3D-Messung skizziert. Grundlegend entwickelt und diskutiert wurden auch die charakteristischen Größen, mit denen die verschiedenen Typen von Messungen beschrieben werden können.

Ausgehend von den Charakteristiken der Kapillarlinsen wurde ein Modell des Untersuchungsvolumens entwickelt und mit den Intensitätsbeziehungen verknüpft. Diese parametrisierte Beschreibung der Apparatur verspricht von Bedeutung für die Behandlung der Faltung zu werden. Die Verifizierung ihrer Genauigkeit und Gültigkeit wird das nächste Experiment für die Entwicklung quantitativer Auswertemethoden sein. Die mit den bisherigen, semiquantitativen Experimenten möglichen Überprüfungen führten nicht zu Widersprüchen. Andererseits beruht das Modell auf einigen Vereinfachungen und steht auf zum Teil nicht gesicherten Fundamenten.

Zur Überwindung von Interpretationsschwierigkeiten, die bei den Messungen an den Miniaturen auftraten, wurden die Intensitätsbeziehungen bereits für die halbquantitative Auswertung der Messungen verwendet. Insbesondere kam dabei ein schnelles Charakterisierungsverfahren mit einem Multielement-Referenzmaterial zum Tragen, das auf einer direkten Lösung der Intensitätsbeziehung für einen homogenen Standard basiert.

Literaturverzeichnis

- [Ao97] Q. Ao, S. Lee, and R. Gardner. *Applications of the monte carlo-library least-squares method to the in vivo XRF measurement of lead in bone*. Adv. X-Ray Anal., 41:pages 922–931, 1997.
- [Bec94] B. Beckhoff, B. Kanngießer, J. Scheer, W. Swoboda, and J. Laurssen. *Toroidally shaped HOPG crystals as strongly focusing Bragg reflectors of characteristic X-ray tube radiation for EDXRF analysis*. Adv. X-Ray Anal., 37:pages 271 – 282, 1994.
- [Bec97] B. Beckhoff and B. Kanngießer. *Improvement of the detection sensitivity of EDXRF trace element analysis by means of efficient X-ray focusing based on strongly curved HOPG crystals*. Adv. X-ray Anal., 39:pages 109 – 117, 1997.
- [Bzh98] A. Bzhaumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, V. Beloglazov, and N. F. Lebedev. *Polycapillary Conical Collimator for Micro-XRF*. In *Proceedings of SPIE*, volume 3444, pages 430 – 435. 1998.
- [Car89] D. Carpenter. *Improved laboratory X-ray source for microfluorescence analysis*. X-Ray Spectrom., 18:pages 253 – 257, 1989.
- [Che98] P. Chevallier, P. Populus, and A. Firsov. *Hard X-ray microbeam production with synchrotron radiation: application to microanalysis*. In *Proceedings of the European conference on energy dispersive X-ray spectrometry 1998*, pages 179 – 184. 1998.
- [Cra87] P. Craddock. *The early history of zinc*. Endeavour, New Series, 11:pages 183 – 191, 1987.
- [dB90] D. K. G. de Boer. *Calculation of x-ray fluorescence intensities from bulk and multilayer samples*. X-Ray Spectrom., 19:pages 145–154, 1990.
- [Din00] X. Ding, N. Gao, and G. Havrilla. *Monolithic polycapillary X-ray optics engineered to meet a wide range of applications*. In *Proceedings of SPIE*, volume 4144, pages 174 – 182. 2000.

- [Ela] W. Elam, B. Ravel, and J. Sieber. *A new atomic database for x-ray spectroscopy calculations*. Rad. Phys. Chem.
- [Fer98] J. Fernández, M. Bastiano, and A. Tartari. *Vector monte carlo for simulation of polarized photons*. X-Ray Spectrom., 27:pages 325–331, 1998.
- [Gao03] N. Gao and I. Ponomarev. *Polycapillary X-ray optics: manufacturing status chracterization and the future of the technology*. X-Ray Spectrom., 32:pages 186 – 194, 2003.
- [Gar98] R. P. Gardner, S. H. Lee, and A. C. Todd. *Error analysis and design of the XRF measurement of in vivo lead in the tibia with the monte carlo code CEARXRF*. In J. Fernández, editor, *Proceedings of the European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 1998*, pages 203–215. 1998.
- [Gol03a] B. Golosio, A. Simionovici, A. Somogyi, L. Lemelle, M. Chukalina, and A. Brunetti. *Internal elemental microanalysis combining x-ray fluorescence, compton and transmission tomography*. J. Appl. Phys., 94:pages 145 –156, 2003.
- [Gol03b] B. Golosio, A. Somogyi, A. Simionovici, P. Bleuet, and J. Susini. *Quantitative 3D elemental microanalysis by combined X-ray transmission, fluorescence and compton helical microtomography*. Highlights, European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, 2003.
- [Gor97] J. Gormley, T. Jach, E. Steel, and Q.-F. Xiao. *Characterization of X-ray optic performance*. Adv. X-Ray Anal., 41:pages 239 –242, 1997.
- [Gos87] B. Goswami and E. Fischer. *Wunder einer Goldenen Zeit*. Museum Rietberg, Zürich, 1987.
- [Hah04] O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngießer, and B. Beckhoff. *Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using X-ray fluorescence spectrometry*. X-Ray Spectrom., 33:pages 234 – 239, 2004.
- [Har82] R. D. Harley. *Artist’s Pigments c. 1600 - 1835*. Butterworth Scientific, 1982.
- [Has03] M. Haschke and M. Haller. *Examination of poly-capillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers*. X-Ray Spectrom., 32:pages 239 – 247, 2003.

- [He92] T. He, R. Gardner, and K. Verghese. *NCSXRF: A general geometry monte carlo simulation code for edxrf analysis*. Adv. X-Ray Anal., 35:pages 727–736, 1992.
- [Her00] M. B. Hering. *Weißes Farbmittel*. Eigenverlag, Nürnberg, 2000.
- [Hig01] O. Hignette, A. Snigirev, and A. Freund. *Recent progress in focusing X-ray beams*. Highlights, European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, 2001.
- [Ice97] G. Ice. *Microbeam-forming methods for synchrotron radiation*. X-ray Spectrom., 26:pages 315 – 326, 1997.
- [Kan94] B. Kanngießer, B. Beckhoff, J. Scheer, and W. Swoboda. *The use of multilayer structures in the energy dispersive X-ray fluorescence analysis of low Z elements*. Adv. X-ray Anal., 37:pages 535 – 544, 1994.
- [Kan97] B. Kanngießer and B. Beckhoff. *The excitation of low Z elements by means of a cylindrical graded multilayer as a high energy cut-off in EDXRF analysis*. Adv. X-ray Anal., 39:pages 119 – 126, 1997.
- [Kan03a] B. Kanngießer. *Quantification procedures in micro X-ray fluorescence analysis*. Spectrochim. Acta B, 58:pages 609 – 614, 2003.
- [Kan03b] B. Kanngießer, W. Malzer, and I. Reiche. *A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up - First archaeometric applications*. NIM B, 211:pages 259 – 264, 2003.
- [Kan04] B. Kanngießer, O. Hahn, M. Wilke, B. Nekat, and W. M. an Alexei Erko. *Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink corroded manuscripts*. Spectrochim. Acta B, submitted, 2004.
- [Kum90] M. Kumakhov and F. Komarov. *Multiple reflection from surface X-ray optics*. Physics Reports, 191:pages 289 – 350, 1990.
- [Kum00] M. A. Kumakhov. *Capillary optics and their use in X-ray analysis*. X-Ray Spectrom., 29:pages 343 – 348, 2000.
- [Küh86] H. Kühn. *Artists' pigments - A handbook of their history and characteristics*, volume 1, pages 169 – 186. Cambridge, 1986.
- [Mal03] W. Malzer and B. Kanngießer. *Calculation of attenuation and x-ray fluorescence intensities for non-parallel beam geometries*. X-Ray Spectrom., 32:pages 106–112, 2003.

- [Mal04] W. Malzer, O. Hahn, and B. Kanngießer. *A fingerprint model for inhomogeneous inl-paper layer systems measured with micro-X-ray fluorescence analysis*. X-Ray Spectrom., 33:pages 229 – 233, 2004.
- [Man86a] M. Mantler. *Advances in fundamental-parameter methods for quantitative xrf*. Adv. X-Ray Anal., 30:pages 97–104, 1986.
- [Man86b] M. Mantler. *X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films*. Anal. Chim. Acta, 188:pages 25–35, 1986.
- [Man97a] M. Mantler. *Quantitative analysis of thin films and multiple thin film structures by monte-carlo techniques*. Adv. X-Ray Anal., 41:pages 54–61, 1997.
- [Man97b] M. Mantler. *XRF of inhomogeneous specimens by monte-carlo techniques*. Adv. X-Ray Anal., 41:pages 753–759, 1997.
- [Mar02] C. Markovits, editor. *A history of modern India 1480 - 1950*. London, 2002.
- [Nee00] C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojärvi, M. Mäder, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tuurnala, and G. Weber. *Paintings - a challenge for XRF and PIXE analysis*. X-Ray Spectrom., 29:pages 101 – 110, 2000.
- [Ohr01] V. C. Ohri. *The technique of pahari painting*. New Delhi, 2001.
- [Pro03] K. Proost, L. Vincze, K. Janssens, N. Gao, E. Bulska, M. Schreiner, and G. Falkenberg. *Characterization of a polycapillary lens for use in micro-XANES experiments*. X-Ray Spectrom., 32:pages 215 – 222, 2003.
- [Rei] I. Reiche. pers. Mitteilung.
- [Rei04a] I. Reiche. *Europäische Renaissance-Zeichnungen und Indische Moghul-Miniaturen - Untersuchungen mit 2D und 3D Synchrotron-induzierter Röntgenfluoreszenzanalyse*. Restauero, submitted, 2004.
- [Rei04b] I. Reiche, R. Britzke, G. Bukalis, U. Reinholz, H.-P. Weise, and R. Gadebusch. *An external PIXE study: mughal painting pigments*. X-ray Spectrom., submitted, 2004.
- [Rin03] A. Rindby, K. Janssens, and J. Osan. *Reconstruction of the three-dimensional distribution of elements in fly-ash particles by micro-XRF spectroscopy*. X-Ray Spectrom., 32:pages 248 – 257, 2003.

- [Sto00] B. Stoevesandt. *Erstellung und Verifizierung eines Monte-Carlo Simulationsprogramms für die tiefensensitive Mikro-Röntgenfluoreszenz*. Master's thesis, Universität Bremen, 2000.
- [Ter82] R. Tertian and F. Claisse. *Principles of quantitative x-ray fluorescence analysis*. Heyden, 1982.
- [Vek97] B. Vekemans, K. Janssens, G. Vittiglio, F. Adams, L. Andong, and Y. Yiming. *Evaluation of monolithic polycapillary X-ray lenses for sub-mm local xrf analysis of artistic objects*. Adv. X-ray Anal., 41:pages 278 – 290, 1997.
- [Ver87] K. Verghese, M. Mickael, T. He, and R. Gardner. *A new analysis principle For edxf: the monte carlo-library least-Squares analysis principle*. Adv. X-Ray Anal., 31:pages 461–469, 1987.
- [Vin92] L. Vincze, K. Janssens, and F. Adams. *A general monte carlo simulation of energy-despersive x-ray fluorescence spectrometers - I. unpolarized radiation, homogeneous samples*. Spectrochim. Acta B, 48B:pages 553 – 573, 1992.
- [Vin94] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams, M. L. Rivers, and K. W. Jones. *A general monte carlo simulation of ed-xrd spectrometers. II: polarized monochromatic radiation, homogeneous samples*. Spectrochim. Acta B, 50B:pages 127–147, 1994.
- [Vin95] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams, and K. W. Jones. *A general monte carlo simulation of energy-despersive x-ray fluorescence spectrometers. part 3. polarized polychromatic radiation, homogeneous samples*. Spectrochim. Acta B, 50:pages 1481 – 1500, 1995.
- [Vin99] L. Vincze, K. Janssens, B. Vekemans, and F. Adams. *Monte Carlo simulation of x-ray fluorescence spectra: part 4. photon scattering at high x-ray energies*. Spectrochim. Acta B, pages 1711 – 1722, 1999.
- [Voi02] F. Voigt. *Qadscharische Fliesen im Ethnologischen Museum Berlin*. Staatliche Museen zu Berlin, 2002.

Danke schön

Viele haben mich bei Durchführung und Fertigstellung meiner Doktorarbeit unterstützt. An dieser Stelle möchte ich Einigen von ihnen danken.

An erster Stelle bedanke ich mich bei Birgit Kanngießer, in deren DFG-Projekt ich meine Arbeit anfertigte. Nicht nur als Betreuerin und Kollegin, sondern auch als langjährige Freundin, hat sie mir über die anfänglichen Hürden und die Mühen der Ebene geholfen und die Höhen und Tiefen mit mir geteilt.

Eine Freundin geworden in der Zeit meiner Doktorarbeit ist mir Ina Reiche. Auch Dank der angenehmen und erfreulichen Zusammenarbeit mit ihr möchte ich interdisziplinäres Arbeiten nicht mehr missen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Aniouar Bjeoumikhov und Norbert Langhoff. Sie haben uns in überaus großzügiger Weise über materielle Engpässe hinweggeholfen und einige wichtige Experimente wären ohne diese Hilfe kaum zu realisieren gewesen.

Ein besonderes Dankeschön gilt auch Jörn Bleck-Neuhaus, der es mir ermöglichte extern an der Universität Bremen zu promovieren. Er hat mich freundschaftlich und vorbehaltlos als seinen Doktoranden angenommen und so erst diese Dissertation ermöglicht, die ich an meinem Arbeitsplatz, der Technischen Universität Berlin, wegen meines Fachhochschuldiploms nicht hätte machen können.

Auch bei meinem zweiten Gutachter, Michael Mantler, will ich mich bedanken. Obwohl ich ihn erst sehr spät mit meiner Arbeit bekannt machte, hat er mir geholfen, einige meiner Ideen und Ergebnisse klarer zu formulieren - und mich in gewisser Weise ebenfalls als seinen Doktoranden angenommen.

Für das Gelingen der Versuche im Labor war der Beitrag der Kollegen von der mechanischen Werkstatt, Gerhard Barfknecht, Michael Mayer und Frank Röhrbein, unentbehrlich, die (nicht nur) die Messkammer fertigten. Ich danke ihnen für die angenehme Zusammenarbeit.

Für die Unterstützung während der Strahlzeiten danke ich Heinrich Riese-meier und Martin Radtke, den Betreuern der BAMline (und Jan Weser, der mehr als einmal für uns in den gutsortierten Beständen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt wilderte).

An dieser Stelle will ich mich auch bei denen bedanken, mit denen ich in meiner Promotionszeit zusammen experimentiert und gearbeitet habe, ohne dass die Ergebnisse in die Dissertationsschrift eingeflossen sind. Insbesondere nennen möchte ich Oliver Hahn, mit dem gemeinsam wir Untersuchungen an historischen Eisen-Gallus Tinten durchgeführt haben, und Burkhard Beckhoff, bei dem ich mich für die langjährige Freundschaft und Zusammenarbeit in verschiedenen Projekten bedanke.

Weiterhin danke ich noch Michael Haschke, Ullrich Waldschläger, Gundolf Weseloh, Max Willke, Bernhard Stoevesandt, Natalie Kemf, Yvonne Höhn und allen Anderen, die mich unterstützt haben.