

Aufbau eines
Bragg-Kristallspektrometers
und Test mit
Barium $L\gamma_{2,3}$ -Spektren

Diplomarbeit

vorgelegt von
Thomas Strauch
aus Köln

Fachbereich Physik
Universität Siegen

Oktober 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Physikalische Grundlagen	11
2.1	Braggspektrometer	11
2.1.1	Bragg-Bedingung	11
2.1.2	Johann-Spektrometer	13
2.1.3	Sphärisch gebogene Kristalle	15
2.1.4	Energieauflösung	15
2.2	Das Bariumatom	16
3	Das Bragg-Kristallspektrometer	19
3.1	Fluoreszenztarget	19
3.2	Röntgenröhre	22
3.3	Detektor	22
3.4	Bragg-Kristall	25
3.4.1	Quarz Bragg-Kristall	25
3.4.2	Kristallaufösung	25
3.4.3	Kristallhalter	27
3.5	Steuerung	28
3.6	Vakuumsystem	29
4	Inbetriebnahme	31
4.1	Anpassung des Aufbaus	31
4.2	Datenerfassung des CCD	32
4.3	Justierung	33
4.3.1	Mechanische Grundeinstellung	33
4.3.2	Einstellung der Reflexionsbedingung	33
4.3.3	Feinjustierung mit Röntgenstrahlung	33
4.4	Leertargetmessung	34
4.5	Ausleuchtung des Fluoreszenztargets	34

5	Datenanalyse	35
5.1	Clusteranalyse	35
5.2	Energiefenster	36
5.3	Krümmungskorrektur	36
5.4	Numerische Anpassung	39
6	Messungen und Auswertung	41
6.1	Vorbereitende Messungen	41
6.1.1	Anregungsspannung	41
6.1.2	Targetscan	41
6.1.3	Fokalscan	42
6.1.4	Abstand der CCD-Chips	43
6.2	Barium $L\gamma_{2,3}$ Spektren	45
6.3	Energiebestimmung der Barium $L\gamma_{2,3}$ Linien	53
7	Zusammenfassung und Ausblick	59
A	Anhang	61
A.1	Datenauslese Detektor	61
A.2	Spektrometersteuerung	62
	Literaturverzeichnis	63

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bragg Reflexion	12
2.2	Rocking Kurve	13
2.3	Prinzipanordnung des Johann-Spektrometers	14
2.4	Elektronenkonfiguration von Barium	17
2.5	Barium Termschema	17
3.1	Aufbau des Kristallspektrometers	20
3.2	Schematischer Aufbau des Spektrometers	21
3.3	BaSO ₄ Fluoreszenztarget auf Aluminiumträger	22
3.4	Detektorkopf	23
3.5	Quarzkristall auf Trägerlinse	25
3.6	Monte-Carlo-Simulation	26
3.7	Kristallhalter mit Kristall und Apertur	27
3.8	Bedienoberfläche der Spektrometersteuerung	28
5.1	ADC-Spektrum	37
5.2	Scatterplot des Mn K α Dubletts	37
5.3	Krümmungskorrektur	38
5.4	Ortsspektrum des Mn K α Reflexes	38
6.1	Targetscan mit Mn	42
6.2	Fokalscan mit Mn	43
6.3	Bestimmung des Abstands der CCD-Chips mit Mn	44
6.4	Barium L $\gamma_{2,3}$ -Spektren	47
6.5	Interpretation der Ba-Linien B,C und D	49
6.6	Interpretation der Ba-Linien E und F	49
6.7	BaO L $\gamma_{2,3}$ Spektrum mit Doppel-Kristall-Spektrometer	53
6.8	Energiebestimmung der Ba-Linien	55
A.1	Schema der Datenauslese des CDD-Detektors	61
A.2	Blockschaltbild der Spektrometersteuerung	62

Tabellenverzeichnis

4.1	Daten zur Anpassung des Aufbaus	32
5.1	Clustergrößen	36
6.1	Position der Mn $K\alpha$ Linien	45
6.2	Ergebnisse der BaSO ₄ Messung	50
6.3	Ergebnisse der BaCl ₂ Messung	50
6.4	Ergebnisse der Ba(OH) ₂ Messung	51
6.5	Ergebnisse der BaCO ₃ Messung	51
6.6	Korrekturen durch Beleuchtungsunterschiede	52
6.7	Position der MnO ₂ $K\alpha$ Linien und der Barium L γ_3 Linie . . .	56
6.8	Abstand der MnO ₂ $K\alpha$ Linien von der Barium L γ_3 Linie . . .	57
6.9	Energien der Barium L γ_3 Linien	57

Kapitel 1

Einleitung

Der Begriff des Atoms geht auf den griechischen Philosophen Demokrit zurück, der etwa um 400 vor Christus die Vorstellung vertrat, dass die Welt aus unteilbaren Teilchen, den Atomen (griechisch atomos = unteilbar) bestünde. Doch erst gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts wurden wissenschaftlich fundierte Hinweise auf die Existenz der Atome gefunden.

Ernest Rutherford entdeckte in Experimenten von 1906 - 1911, dass Atome nicht massiv sind, sondern dass fast die gesamte Masse in einem kleinen positiv geladenen Kern konzentriert ist, der von negativ geladenen Elektronen umgeben ist, die für die räumliche Ausdehnung des Atoms verantwortlich sind. Das Atommodell von Niels Bohr wies den Elektronen diskrete Schalen zu, auf denen sie sich bewegten. So konnten die Spektrallinien des Wasserstoffs durch Übergänge zwischen den Schalen erklärt werden. Die entscheidende Entwicklung zur heutigen Behandlung atomarer Systeme wurde 1925/26 unabhängig voneinander von Werner Heisenberg und Erwin Schrödinger mit der Entwicklung der Quantenmechanik eingeleitet.

Bei der Beschreibung der Vorgänge in Atomen handelt es sich um die Beschreibung komplexer Vielteilchensysteme. Die Wechselwirkungen der Elektronen und etwaiger Fehlstellen untereinander im Vielelektronensystem der Atomhülle sind sehr komplex und daher nur schwer zu berechnen. So wurden und werden auf diesem Feld zahlreiche Untersuchungen vorgenommen. Es wurden Methoden und Modelle entwickelt um die auftretenden Wellenfunktionen zu konstruieren. Diese bedürfen jedoch der experimentellen Überprüfung bzw. experimentelle Daten finden Eingang in die entwickelten Modelle.

Diese Arbeit befasst sich mit einem speziellen Vorgang in der Atomhülle sowie dessen Messung. Untersucht wird die Wechselwirkung einer Elektronenfehlstelle (Loch) in einer höheren Schale, in diesem Fall einem Loch in der 4p Schale ($4p^{-1}$), mit dem Kontinuum und weiteren Schalen. U.a. ist hier in der Diskussion in wie weit das Quasiteilchenbild für Löcher in solchen

Orbitalen gültig bleibt.

Untersuchungen zur Loch-Resthüllenwechselwirkung lassen sich mit verschiedenen Methoden durchführen. So kommen die Photoelektronen-, die Röntgen- und die Augerelektronen-Spektroskopie als Werkzeuge in Frage. Hierbei ist jedoch im Allgemeinen die Röntgen-Spektroskopie vorzuziehen, da bei dieser kein Untergrund auf Grund der inelastischen Streuung der Elektronen auftritt. So erfolgt die Untersuchung der Wechselwirkung durch die Untersuchung der "Loch"-Anregungsspektren. Interessant sind hier vor allem, wie frühere Experimente in der Literatur zeigen, die 4p-"Loch"-Anregungsspektren von Elementen, die in der Nähe der Xenon Edelgaskonfiguration liegen [1]. Für diese ist das Quasiteilchenmodell zur Beschreibung offenbar nicht mehr zutreffend.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Apparatur vorgestellt, die die Untersuchung derartiger Systeme ermöglicht. Als ein Beispiel werden damit Verbindungen des Erdalkalielementes Barium untersucht, welches im elementaren Zustand die Konfiguration $[\text{Xe}]6s^2$ aufweist, da ein Vergleich mit BaO-Daten eines Doppel-Kristall-Spektrometer Experimentes aus der Literatur möglich ist [2, 3]. Ziel der Messung ist $L\gamma$ -Übergänge verschiedener Bariumverbindungen zu spektroskopieren. Zunächst erfolgt die 2s Ionisation mittels einer Röntgenröhre. Die anschließende Abregung des $2s^{-1}$ Lochs unter Emission von 5,81 keV Fluoreszenzstrahlung nach $4p^{-1}$ wird gemessen. Für Strahlung in diesem Energiebereich eignet sich besonders ein Bragg-Kristallspektrometer. Ein solches wird in dieser Arbeit in Johann-Geometrie in Betrieb genommen, da so der ganze $L\gamma_{2,3}$ -Komplex simultan gemessen werden kann. Ein solches Spektrometer erlaubt nur relative Energiemessungen. Deshalb wird zur Energieeichung Mangan $K\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung (5,89 keV) als Sekundärstandard verwendet.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Braggspektrometer

2.1.1 Bragg-Bedingung

Trifft Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ auf einen Kristall wird sie an den in parallelen Netzebenen angeordneten Atomen gestreut. Dabei tritt genau dann konstruktive Interferenz der reflektierten Strahlung auf, wenn die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta_B) \quad (2.1)$$

erfüllt ist. Hierbei bezeichnet n die Reflexionsordnung, d den Netzebenenabstand und Θ_B den sogenannten Bragg-Winkel. Dieser Zusammenhang zwischen Reflexionswinkel und Wellenlänge λ wird in der Kristallspektroskopie genutzt um eine Energie- in eine Winkelmessung umzuwandeln, wobei die Energie E über $E = hc/\lambda$ mit der Wellenlänge verknüpft ist.

Allerdings ist die Bragg-Bedingung als idealisiert zu betrachten. Tatsächlich wird die einfallende Strahlung in ein Winkelintervall $\Delta\Theta$ reflektiert (Abb. 2.1). Der Intensitätsverlauf wird durch die sogenannte Rocking-Kurve beschrieben. Das Integral unter der Rocking-Kurve wird als integrale Reflektivität R_I bezeichnet und entspricht der Intensität der reflektierten Strahlung (Abb. 2.2). Die Breite der Rocking-Kurve bezeichnet man als intrinsische Kristallaufösung. Das Maximum der Rocking-Kurve ist die Peakreflektivität P . R_I , P und $\Delta\Theta$ sind in der Ewald'schen Theorie der Diffraktion [4] über

$$R_I \approx \frac{4}{3}P \cdot \Delta\Theta \quad (2.2)$$

miteinander verknüpft.

Eine genaue Beschreibung dieses Sachverhalts liefert die dynamische Theorie der Diffraktion [4]. Absorption im Kristall führt zu einer Reduktion

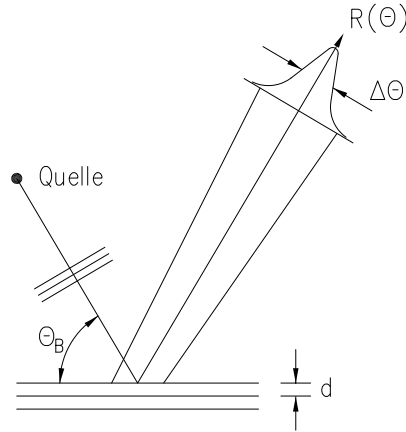


Abbildung 2.1: *Bragg Reflexion am ebenen Kristall.*

der integralen Reflektivität. Sie hängt von dem Verhältnis der Extinktions- zur Absorptionslänge ab. Die Extinktionslänge ist definiert als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in den Braggkristall bei der $1 - e^{-1}$ der einfallenden Intensität reflektiert wurde. Daraus folgt u.a. eine Zunahme der Absorption hin zu kleineren Winkeln. Der theoretische Verlauf der Rocking-Kurve kann mit Hilfe des Programms XOP [5] im Rahmen der dynamischen Theorie präzise berechnet werden.

In der hochauflösenden Spektroskopie im wenige keV Bereich kommen nur Quarz- oder Siliziumkristalle zur Anwendung, da nur sie sowohl die für diesen Energiebereich nötige Gitterkonstante als auch eine gute Auflösung $\Delta\Theta$ aufweisen. Man erreicht damit Energieauflösungen im Bereich

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-4}. \quad (2.3)$$

Desweiteren muss der aus der Braggbedingung hervorgehende Braggwinkel auf eine Brechungsindex-Verschiebung (index of refraction shift (IRS)) hin korrigiert werden. Diese ergibt sich energieabhängig durch die Brechung des Strahls beim Medienübergang. Für Röntgenstrahlung ist der Brechungsindex in diesen Medien $n = 1 - \delta(\Theta) < 1$. Eine Beschreibung findet sich in [6]. Die korrigierte Bragg-Bedingung lautet

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta_B + \Delta\Theta_{IRS}) \quad (2.4)$$

mit

$$\Delta\Theta_{IRS} = -\frac{8d^3}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2} \cdot \sin(\Theta_B). \quad (2.5)$$

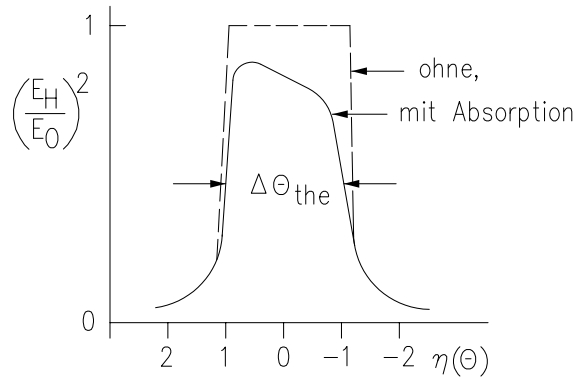


Abbildung 2.2: Prinzip einer Rocking-Kurve. Die Breite bei halber Höhe wird als Winkelauflösung $\Delta\Theta$ angegeben (intrinsische Auflösung).

R_I und $\Delta\Theta_{IRS}$ werden ebenfalls mit Hilfe des Programms XOP berechnet, wobei der Rechnung ein ebener Kristall zu Grunde liegt.

2.1.2 Johann-Spektrometer

Um die Effizienz, d.h. die Zählrate eines Kristallspektrometers in Reflexion zu erhöhen können zylindrisch gebogene Kristalle verwendet werden. Man spricht vom Spektrometer in Johann-Geometrie [7]. Bei Verwendung einer ausgedehnten Quelle ist es dann möglich, Energieintervalle entsprechend der Quellenausdehnung simultan zu spektroskopieren.

Bei der Johann Anordnung mit ausgedehnter Quelle, Kristall und Detektor werden diese in der Regel auf dem sogenannten Rowland-Kreis angeordnet, dessen Radius gerade dem halben Krümmungsradius R des Kristalls entspricht. Die von der ausgedehnten Quelle ausgehenden Strahlen werden in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge in benachbarte Orte des Detektors fokussiert. Für die Fokalbedingung eines Strahls, der auf die Mitte des Kristalls trifft, gilt auf dem Rowland-Kreis

$$y_{CD} = R \cdot \sin(\Theta_B). \quad (2.6)$$

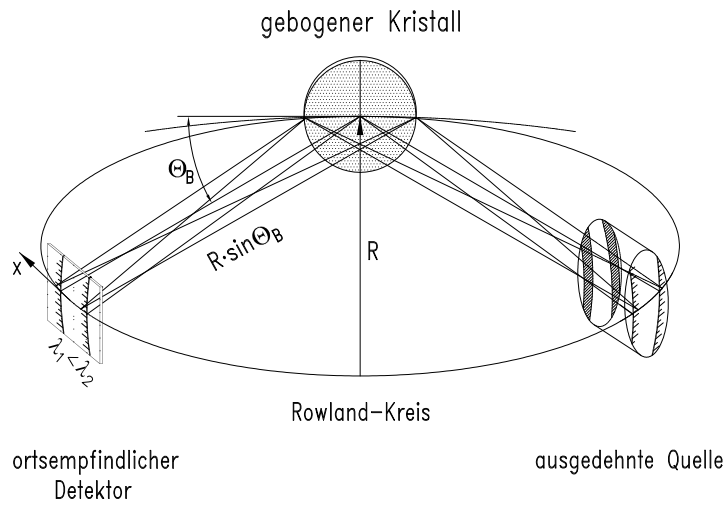


Abbildung 2.3: Prinzipanordnung eines Bragg-Spektrometers nach Johann.

Aufgrund der unterschiedlichen Radien von Rowland-Kreis und Kristall kommt es zu einer Defokussierung des einfallenden Strahls durch die Anteile, die nicht auf die Mittelsenkrechte des Kristalls treffen. Diese äußert sich in der sogenannten Johann-Verschiebung. Sie ist maximal für die Randstrahlen:

$$\Delta\Theta_{Joh.} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{b}{2R} \right)^2 \cdot \cot^2(\Theta_B). \quad (2.7)$$

Hierin bezeichnet b die volle Breite des Kristalls.

Unter Berücksichtigung dieser geometrischen Eigenschaft muss beim Aufbau des Spektrometers auf $R \gg b$ und nach Möglichkeit auf $\Theta_B \geq 40$ Grad geachtet werden. Im vorliegenden Fall gilt $R \approx 3\text{ m}$, $b = 100\text{ mm}$ und $\Theta_B \approx 40\text{ Grad}$ (s. Kap. 4.1).

Das Ortsspektrum enthält somit die Information über die Energieunterschiede der ausgehenden Strahlung. Für die lokale Dispersion folgt aus der Bragg-Bedingung und der Fokalbedingung

$$\frac{dE}{dx} = \frac{E}{R \cdot \sin(\Theta_B) \cdot \tan(\Theta_B)}. \quad (2.8)$$

Hierin steht die Richtung x der lokalen Dispersion senkrecht auf der Achse Kristall - Detektor (Abb. 2.3).

2.1.3 Sphärisch gebogene Kristalle

Die Verwendung eines sphärisch gebogenen Kristalls sorgt mit seiner teilweisen vertikalen Fokussierung für eine zusätzliche Erhöhung der Effizienz [8]. Geometrische Abberationseffekte ergeben sich aus Kristallhöhe, -breite und -tiefe, sowie Höhe und Breite der Fluoreszenzquelle [9]. Sie erzeugen eine Krümmung des Reflexes zur Niederenergieseite. Derartige Kristallmontagen werden in der hochauflösenden Röntgenspektroskopie exotischer Atome verwendet [10–14]. Auch in dieser Arbeit wurde zur Messung ein solcher doppelt-fokussierender Bragg-Kristall (Quarz (1 0 -1)) genutzt.

2.1.4 Energieauflösung

Aus den in der Literatur angegebenen Formeln zu den Abbildungsfehlern lässt sich, unter Berücksichtigung der Breite der Rocking-Kurve, die Gesamtenergieauflösung in guter Näherung abschätzen. So ergibt sich für Quarz 2 0 -2 bei 5,8 keV Röntgenstrahlung die mit dem Programm XOP berechnete intrinsische Auflösung $\Delta\Theta_{int} \approx 15 \mu rad$ oder 0,1 eV. Die mittlere Johann-Verbreiterung, die in guter Näherung durch $\frac{1}{3}$ der maximalen Johann-Verschiebung gegeben ist [9], beträgt $\Delta\Theta_{Joh.} \approx 40 \mu rad$ für $b = 100$ mm, $R \approx 3$ m und $\Theta_B = 40^\circ$. Sie stellt die wesentliche geometrische Verbreiterung in diesem Aufbau dar. Die Abberation aufgrund der Höhe des gekrümmten Reflexes kann bei Verwendung eines 2-dimensional ortsempfindlichen Detektors korrigiert werden (s. Kap. 5.3).

Zusätzlich zu der von der Johann-Verschiebung dominierten geometrischen Verbreiterung gehen Fabrikationsfehler in die Gesamtenergieauflösung ein. Derartige die Auflösung verschlechternde Fabrikationsfehler müssen allerdings durch spezielle Messungen bestimmt werden [15]. Mit dieser Zusatzinformation lässt sich die Spektrometerantwortfunktion dann präzise durch Monte-Carlo-Simulationen bestimmen (s. Kap. 3.4.2).

2.2 Das Bariumatom

Bei Barium handelt es sich um ein Erdalkalimetall. Es besitzt die Ordnungszahl 56. Seine Verteilung der Elektronen auf die Schalen ist 2,8,18,18,8,2. Die 4f Unterschale bleibt leer und die beiden äusseren Elektronen liegen in 6s. Die Elektronenkonfiguration entspricht somit der Xenon Edelgaskonfiguration plus zwei 6s Elektronen ($[\text{Xe}]6s^2$). Aufgrund der niedrigen ersten und zweiten Ionisationsenergie geht es leicht zweifach geladen (Ba^{2+}) in ionische Verbindungen ein, so auch in den hier untersuchten Verbindungen Bariumchlorid-Dihydrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Bariumsulfat (BaSO_4), Bariumcarbonat (BaCO_3) und Bariumhydroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Barium $L\gamma_{2,3}$ -Komplex spektroskopiert. $L\gamma_{2,3}$ bezeichnet in der Notation nach Siegbahn den Elektronenübergang vom $4p_{1/2}$ bzw. $4p_{3/2}$ Niveau auf das 2s Niveau. Im Bild der Elektronenfehlstellen spricht man vom Übergang eines Lochs von 2s nach 4p. ($2s^{-1}$ nach $4p_{1/2}^{-1}$ oder $4p_{3/2}^{-1}$). Die Erzeugung des 2s-Lochs erfolgt hier durch Photoionisation um die Vielfachionisation möglichst gering zu halten. Die beschriebene $L\gamma_{2,3}$ Abregung würde bei einer ungestörten sogenannten "1h (hole) configuration" im Verhältnis 1:2 stattfinden. Auf Grund der grossen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Unterschalen ($n = \text{const.}$)(Coster-Kronig-Übergänge [16, 17]) ist jedoch eine Abweichung von diesem einfachen Bild zu erwarten.

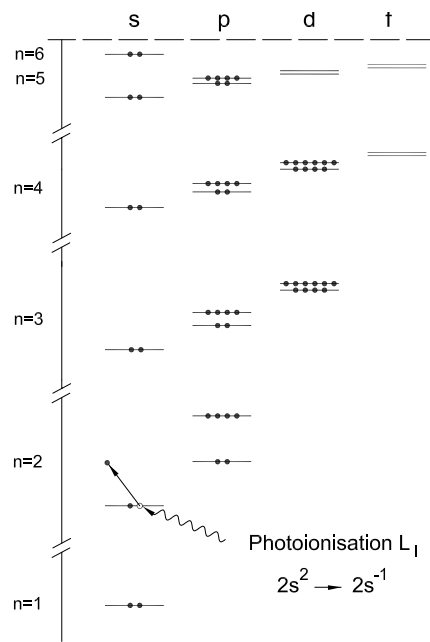


Abbildung 2.4: *Elektronenkonfiguration von Barium.*

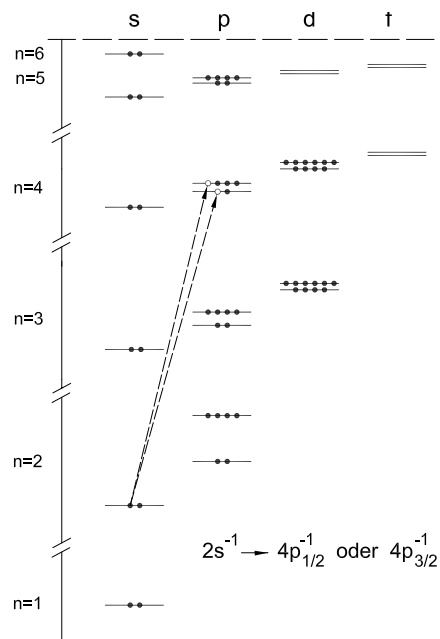


Abbildung 2.5: *Abregung über den hier untersuchten Kanal, wenn der 1h Übergang ungestört stattfindet.*

Kapitel 3

Das Bragg-Kristallspektrometer

Das am Forschungszentrum Jülich fertiggestellte Bragg-Kristallspektrometer besteht aus einer Röntgenröhre, einer Kammer mit Fluoreszenztarget, einer Kammer zur Aufnahme des Bragg-Kristalls und einem Röntgendetektor bestückt mit sogenannten charge-coupled devices (CCDs [18])(Abb. 3.1 u. 3.2). Die einzelnen Komponenten sind über ein Vakuumsystem miteinander verbunden. Die notwendige mechanische Stabilität wird durch einen massiven Unterbau gewährleistet. Desweiteren werden mechanische und elektrische Stellelemente und eine Steuersoftware (realisiert in LABVIEW [19]) zur Winkeljustierung benutzt.

Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden beschrieben.

3.1 Fluoreszenztarget

Die Materialien für die zu untersuchenden Fluoreszenztargets werden auf Reinaluminiumträger aufgebracht. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bariumverbindungen sowie die Manganoxidverbindung liegen sämtlich in Pulverform mit kleinen Korngrößen vor. Sie werden mit Hilfe von Zweikomponentenkleber aufgebracht. Die Träger haben eine Grösse von $60\text{ mm} \times 60\text{ mm}$. Die Fluoreszenztargets haben eine Grösse von etwa $30\text{ mm} \times 58\text{ mm}$ (Abb. 3.3).

Bei der Klebung der Targets ist darauf zu achten, dass das jeweilige Material möglichst homogen verteilt ist. Diese Homogenität ist notwendig, um hierdurch Intensitätsunterschiede vom Target in Richtung der Dispersion zu vermeiden. Die Fluoreszenztargets werden zur Messung in die Targetkammer eingebracht und senkrecht zum Kristall ausgerichtet.

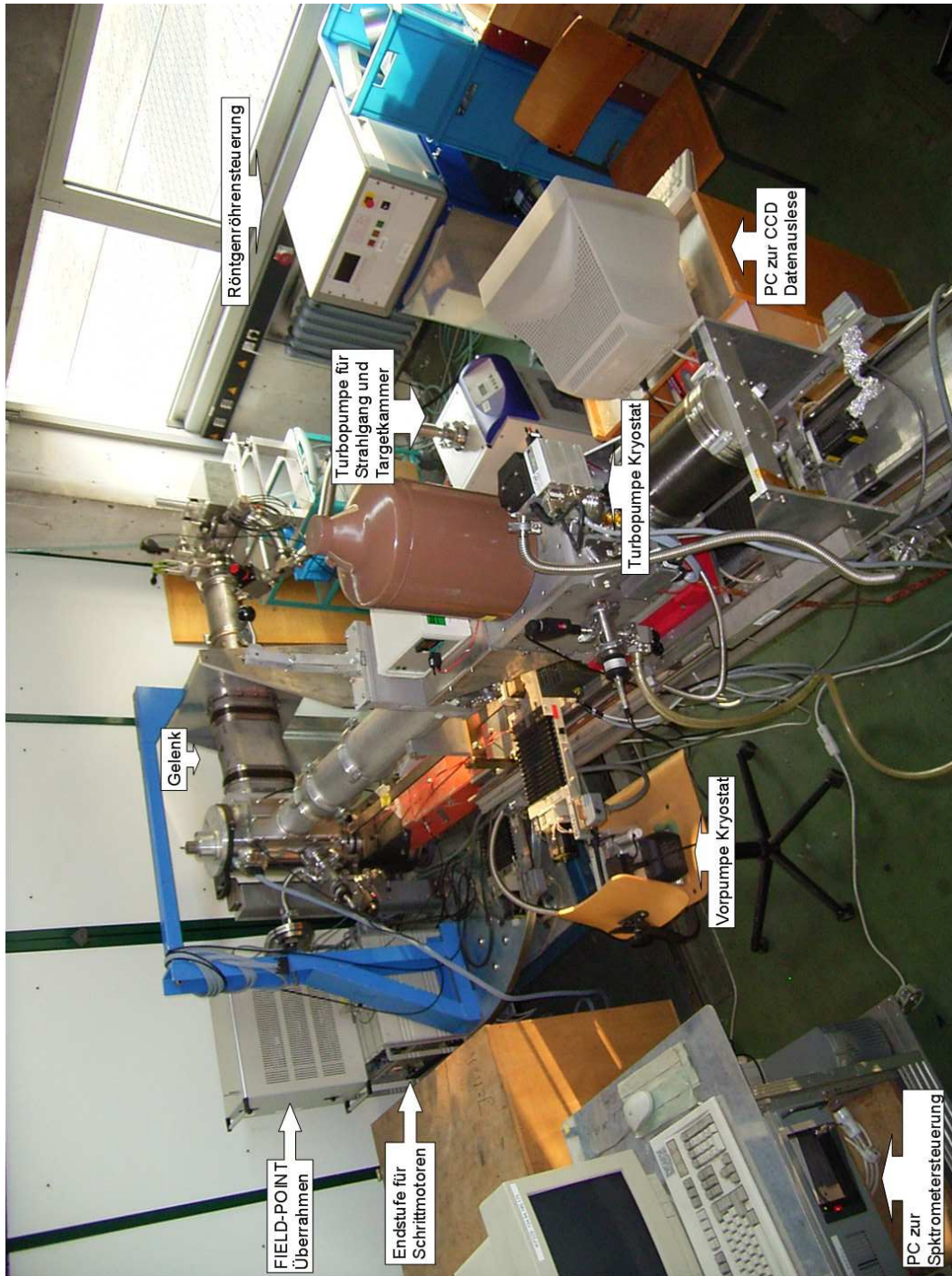


Abbildung 3.1: Aufbau des Kristallspektrometers am IKP des Forschungszentrums Jülich.

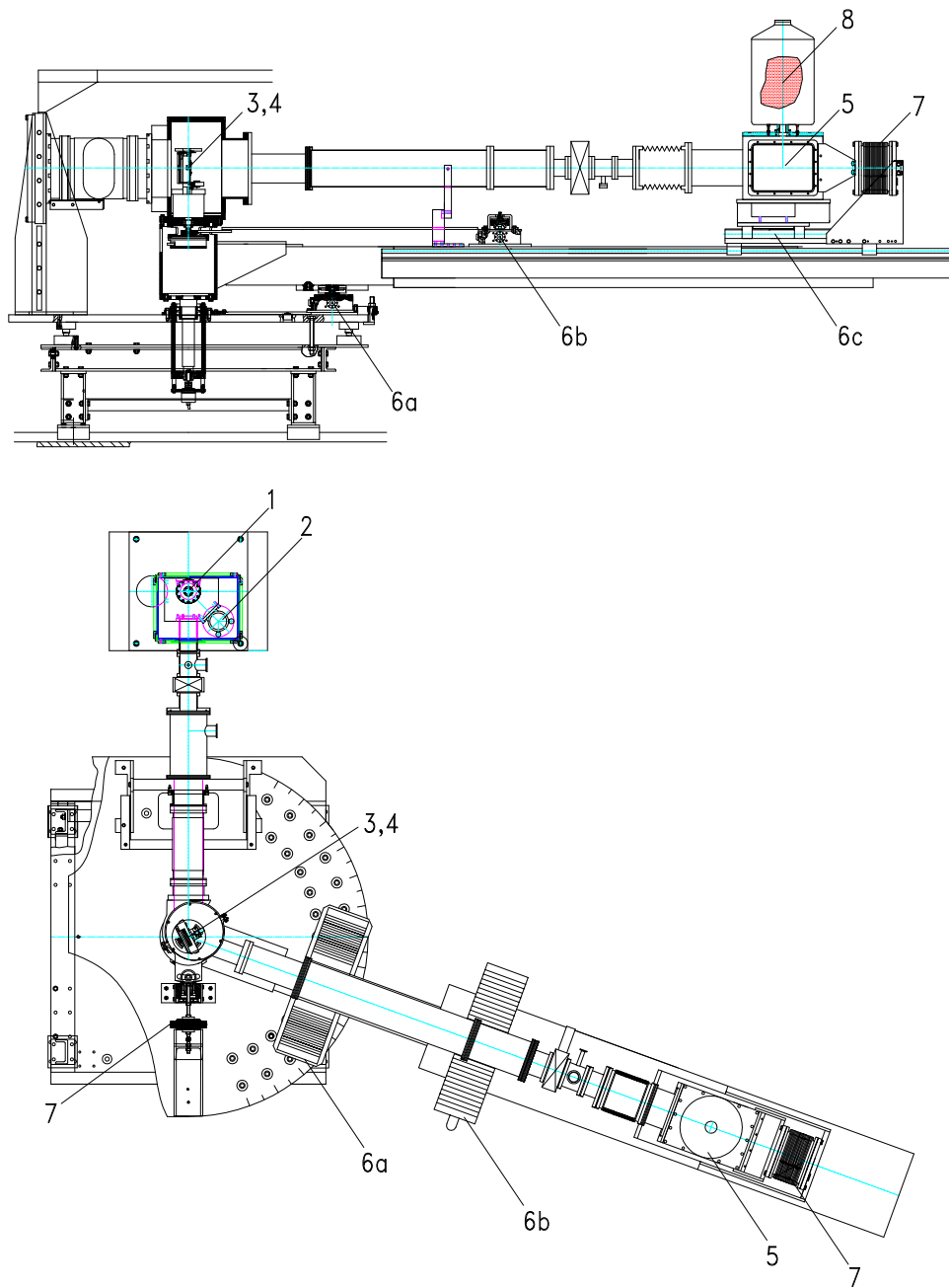


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Spektrometers: oben - Seitenansicht des Detektorarms, unten - Aufsicht. 1: Fluoreszenztarget, 2: Röntgenröhre, 3,4: Kristall, Kristallhalter, 5: Detektorkryostat, 6: Lineartische zur a) Arm-, b) Kristall- und c) Detektorbewegung, 7: Zugentlastung, 8: Flüssig-Stickstoff (LN_2)-Reservoir.



Abbildung 3.3: $BaSO_4$ Fluoreszenztarget auf Aluminiumträger.

3.2 Röntgenröhre

Bei der verwendeten Feinfokus-Röntgenröhre handelt es sich um ein hochstabilisiertes Industrie Röntgengerät der Reihe Seifert ISOVOLT 3003 mit einer Molybdänanode. Die Brennfleckgrösse beträgt $0,4\text{ mm} \times 8\text{ mm}$. Die Molybdän K Röntgenstrahlung liegt bei $17,4\text{ keV}$. Somit eignet sie sich gut für die Messungen an Barium im Bereich der 6 keV Strahlung. Zusätzlich wird ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum erzeugt, dessen Maximum etwa bei der halben an der Röhre anliegenden Spannung liegt. Niedrige Energien werden durch Absorption im Fenster der Röntgenröhre unterdrückt.

Die Röntgenröhre ist mit der Targetkammer verbunden, die mit einem $50\text{ }\mu\text{m}$ dicken Kaptonfenster ausgestattet ist und in der sich das anzuregende Targetmaterial befindet. Dieses wird unter einem Winkel von 45 Grad von vorne bestrahlt.

3.3 Detektor

CCDs erlauben gleichzeitig eine präzise Ortsauflösung und eine gute Energiebestimmung für niederenergetische Röntgenquanten. In dieser Messung kommen CCD-Chips des Typs EEV-CCD22 zum Einsatz [20]. Die sensitive Fläche von $24\text{ mm} \times 24\text{ mm}$ besteht aus 600×600 Pixel. Jedes Pixel hat eine Grösse von $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$. Der Gesamtdetektor besteht aus zwei nebeneinander angeordneten Chips, die auf einer aus INVAR gefertigten Auflagefläche

montiert sind. Bei INVAR handelt es sich um eine Nickel-Eisen Legierung mit einem 36%igen Nickelanteil. Diese wird verwendet, da sie im Temperaturbereich zwischen 150 K und 350 K nur einer sehr geringen thermischen Ausdehnung unterliegt, die der von Silizium, aus denen die Chips gefertigt sind, nahezu entspricht. Somit werden Verspannungen des CCD vermieden. Der Abstand mit dem die beiden Chips montiert sind liegt bei etwa einem halben Millimeter. Die Bestimmung dieses Abstandes war auch Gegenstand dieser Arbeit.

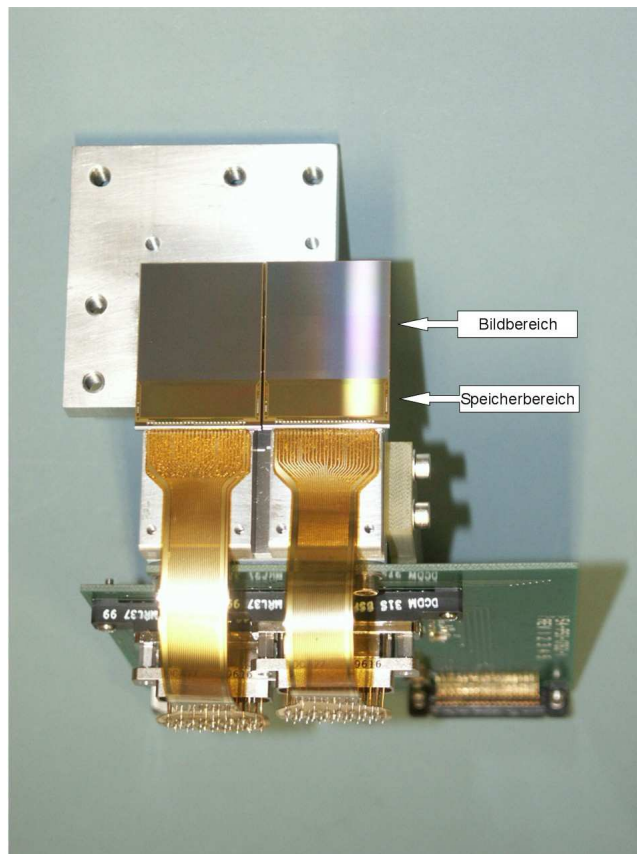


Abbildung 3.4: *Detektorkopf: CCD-Chips mit Vorverstärker und Halterung an der zur Kühlung eine Kupferlitze angeschraubt wird.*

Der gezeigte Detektorkopf ist in einen Kryostaten eingebaut. Als Eintrittsfenster für die zu detektierende Strahlung wird ein 0,8 mm dickes Fenster aus Beryllium genutzt, da dieses aufgrund seiner kleinen Ladungszahl nur zu einer geringen Absorption der Strahlung führt. Um das thermische Rauschen so gering wie möglich zu halten, wird der Detektor gekühlt. Hierzu

ist ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter Dewar vermittelt einer Kupferlitze mit dem Detektorkopf verbunden. Über einen ebenfalls am Detektorkopf angebrachten Widerstand zum Gegenheizen wird die Betriebstemperatur von 173 K in einem Regelkreis stabilisiert.

Funktionsweise

Die in ein Pixel einfallende Strahlung konvertiert ihre Energie über Photoeffekt in Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur deponierten Energie ist. Die Depletionstiefe der verwendeten CCDs beträgt etwa $30\ \mu\text{m}$. Somit ergibt sich eine Nachweiswahrscheinlichkeit von etwa 60 % für Röntgenquanten der Energie 5,8 keV. Der Detektor ist ähnlich aufgebaut wie ein Gerät mit 6 CCD Chips, das zur Messung der charakteristischen Röntgenstrahlung exotischer Atome Verwendung findet [21, 22]. Die Chips wurden ursprünglich für die XMM-Newton Mission der ESA hergestellt.

Die CCD-Chips werden alle zehn Sekunden ausgelesen, d.h. man erzeugt während einer Messung eine Vielzahl von Bildern mit einer Belichtungszeit von zehn Sekunden. Zur Auslese wird die in Form von Ladungsträgern vorhandene Information zunächst in ca. 10 ms in einen Speicher-Bereich verschoben, der ein Abbild der Chips mit ebenfalls 600×600 Pixel der Grösse $8\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ darstellt. Der grosse Faktor zwischen Belichtungs- und Transferzeit gewährleistet, dass die vorhandenen Ortsinformationen nicht verfälscht werden.

Hier beginnt nun die eigentliche Auslese über Vorverstärker und Verstärker zum PC mit speziellen Einsteckkarten zur weiteren Verarbeitung. Zunächst werden alle Pixel der untersten Zeile nacheinander an die Ausleseelektronik übergeben. Dann wird die nächste Zeile in die Auslesezeile nachgeschoben und ausgelesen usw. Die Auslesezeit aus dem Speicher-Bereich beträgt acht Sekunden. Während dieser Zeit kann bereits wieder gemessen werden. Der Speicher-Bereich wird gegen einfallende Strahlung durch ein Aluminiumschild von drei Millimeter Dicke abgeschirmt.

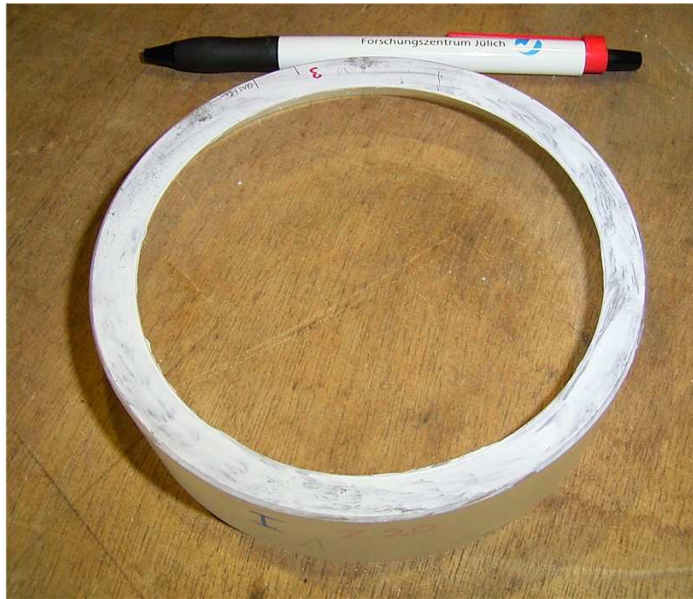


Abbildung 3.5: Quarzkristall auf Trägerlinse von 120 mm Durchmesser.

3.4 Bragg-Kristall

3.4.1 Quarz Bragg-Kristall

Bei dem hier verwendeten Kristall handelt es sich um einen in Zusammenarbeit mit der Firma Carl Zeiss in Oberkochen hergestellten sphärisch gekrümmten Quarzkristall (SiO_2) von circa $200 \mu\text{m}$ Dicke und 100 mm Durchmesser, der auf eine 30 mm dicke Trägerlinse mit 120 mm Durchmesser aus Spezialglas aufgesprengt ist. Der Kristall ist parallel zur Netzebene (1 0 -1) geschnitten. Der Krümmungsradius der Linse beträgt 2982,5 mm. Auf den Kristall wird eine Blende mit einer Apertur von 60 mm in horizontaler Richtung sowie 95 mm zirkular aufgesetzt. Dies verringert zwar die Zählrate, setzt aber gleichzeitig auch die Johannverbreiterung herab.

3.4.2 Kristallauflösung

Die Verbreiterung einer beliebig scharfen Linie, die von einem Bragg-Kristall reflektiert wird bestimmt die Auflösung des Kristalls. Man bezeichnet sie als Antwortfunktion. Sie kann mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation bestimmt werden. Mit sogenannten Trackingroutinen sind die geometrischen Abberationen im Prinzip exakt berechenbar. Hier wird das Programm

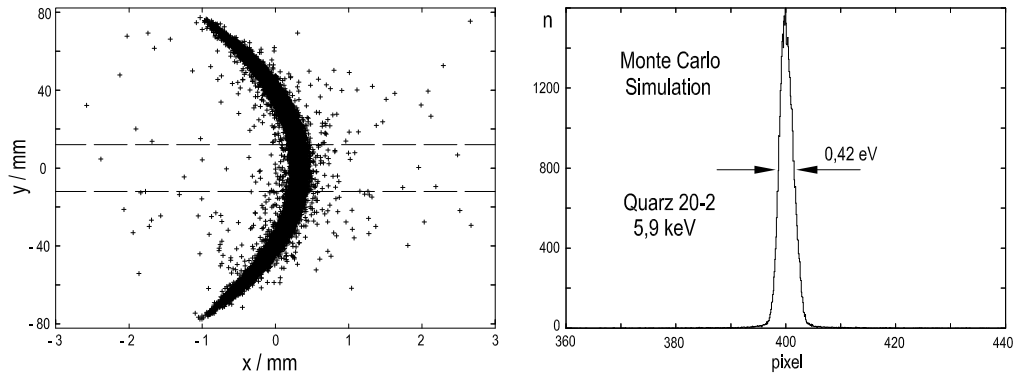


Abbildung 3.6: Die linke Abbildung zeigt, wo die gewürfelten Röntgenstrahlen auf die Detektorebene treffen. Die gestrichelten Linien geben die Detektorhöhe von 24 mm wieder. Rechts ist die aus der Monte-Carlo-Simulation erhaltene Antwortfunktion des Kristalls nach im Bereich der Detektorhöhe angepasster Krümmungskorrektur und Projektion auf die Achse der Dispersion abgebildet.

XTRACK verwendet [23]. Die Antwortfunktion bestimmt sich unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse des Aufbaus aus der Faltung der mit XOP ermittelten Rocking-Kurve und einer experimentell bestimmten Verbreiterung durch Fabrikationsfehler des Kristalls. Diese experimentelle Bestimmung wurde mit der ECR Quelle am PSI Villigen mit Fluoreszenzstrahlung von He-artigen Ar (Ar^{16+}) bei 3 keV durchgeführt [15]. Unter Annahme von Wellenlängenunabhängigkeit wird die dort ermittelte Verbreiterung von $38 \mu\text{rad}$ verwendet. Für die Parameter der Geometrie werden die hier verwendete Größe des Targets, der Apertur, des Abstands vom Target zum Kristall (hier: 1720 mm) und des Detektorabstandes (Fokalbedingung) verwendet. Die Bestimmung erfolgt für eine Energie von 5,81 keV für den Reflex in 2. Ordnung (Quarz 2 0 -2) (Abb. 3.6). In dieser Anordnung ist die Extinktionslänge $22,6 \mu\text{m}$ und die Absorptionslänge $42,5 \mu\text{m}$.

Die Simulation wurde mit 1 Million Ereignissen durchgeführt. Etwa 250000 Ereignisse erfüllten die tatsächlichen geometrischen Verhältnisse und fanden Eingang in die Antwortfunktion. Als Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation erhält man eine Halbwerts-Breite der Antwortfunktion von 0,42 eV. Sie weist eine leichte Asymmetrie zur Hochenergieseite auf, die von der Johann-Verschiebung herrührt. Die Breite der Antwortfunktion ist klein im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen natürlichen Linienbreiten. Die Lorentzbreiten der Mangan- und Barium-Linien betragen etwa 3 eV. Daher kann die Antwortfunktion mit ausreichender Genauigkeit durch eine Gaussfunktion angenähert werden.

3.4.3 Kristallhalter

Der auf der Glaslinse montierte Kristall wird in eine Aufnahme eingebracht, mit der eine genaue vertikale Ausrichtung des Reflexes vorgenommen werden kann. Dies geschieht über einen am Halter angebrachten Gleichstrommotor, durch den der Kristall um die horizontale Achse gekippt werden kann (Abb. 3.7).



Abbildung 3.7: Kristallhalter mit Kristall und Apertur der Weite 60 mm. Links unten ist der Stellmotor mit Linearpotentiometer für die Spiegelkipfung (Tilt) zu sehen.

3.5 Steuerung

Die Winkel- und Positionssteuerung des Spektrometers wird über einen Rechner mit einem am IKP des Forschungszentrums Jülich entwickelten LABVIEW-Programm 'SPEC2' [24] durchgeführt.

Zur genauen Einstellung des Braggwinkels und der Detektorposition (Fokalposition) werden Lineartische benutzt, die mit hochpräzisen Schrittmotoren ausgerüstet sind (Abb. 3.2). Die Winkelbestimmung erfolgt durch Winkelencoder der Firma Heidenhain, die über PC-Einsteckkarten ausgelesen werden.

Ein Lineartisch ist unter dem Detektorarm angebracht. Mit ihm wird der ganze Arm inklusive Kristall und Kristalltopf gedreht. Um dies zu ermöglichen ist die Verbindung Kristalltopf zur Stütze Richtung Fluoreszenztarget als Gelenk (Doppelbalg) ausgelegt. Der Winkelbereich beträgt etwa ± 8 Grad, d.h. ca. ± 4 Grad für den Braggwinkel. Die Genauigkeit dieses Encoders beträgt 1,5".

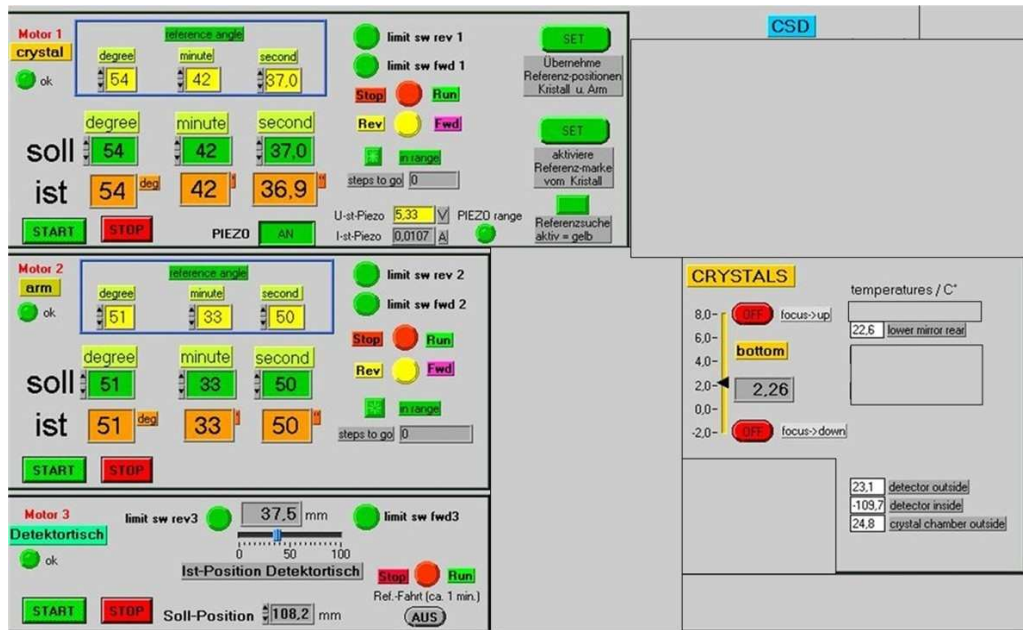


Abbildung 3.8: Bedienoberfläche des LABVIEW-Programms zur Winkelsteuerung, Detektortisch- und vertikalen Kristallsteuerung, sowie zur Monitorierung der Temperaturen.

Der zweite Lineartisch ist auf dem Detektorarm aufgebaut, der über eine Verbindungsstange mit dem Bragg-Kristall verbunden ist. Dieser Schrittm-

tor dreht somit den Bragg-Kristall, wobei der Arm in Position bleibt. Der Winkel Kristall - Detektor lässt sich auf ca. 0,17° genau einstellen. Ein Piezokristall sorgt für eine stabile Einhaltung des eingestellten Winkels. Sein Stellbereich ist ca. ±3°.

Ein dritter Lineartisch ist längs auf dem Detektorarm aufgebaut. Er trägt den Detektor und dient der Feineinstellung der Fokalposition. Hier erfolgt die Messung des Fahrwegs über ein Linearpotentiometer.

Neben der oben erwähnten vertikalen Justierung des Reflexes monitoriert das Programm die Temperaturen der an verschiedenen Stellen des Systems angebrachten Temperaturfühler. Diese befinden sich im Kryostaten am Detektorkopf, aussen am Kryostaten, am Kristallhalter und aussen am Kristalltopf.

3.6 Vakuumsystem

Das Spektrometer ist aus zwei unabhängigen Vakuumsystemen aufgebaut. Der Detektor ist vom restlichen Aufbau getrennt und verfügt über ein eigenes System aus einer Membranvor- und einer Turbomolekularpumpe. Targetkammer, Strahlgang und Kristalltopf werden ebenfalls mit einer Turbopumpe evakuiert. Um die nötigen Verschiebungen am Spektrometer unter Beibehaltung des Vakuums durchzuführen wurden Metallbälge eingebaut, die aus einzelnen Lamellen aufgebaut sind. Sie erlauben eine Änderung der Fokalposition um bis zu 120 mm ohne Belüften des Spektrometers. Jeweils ein Balg gleichen Querschnitts ist hinter dem Kristalltopf und hinter der Detektorkammer angebracht. Diese dienen der Zugentlastung, da sich die Apparatur ansonsten wegen des herrschenden Unterdrucks verspannen würde.

Die Targetkammer kann durch einen Vakuumschieber vom restlichen System getrennt werden. Dadurch muss bei einem Targettausch nur die Targetkammer belüftet werden. Die Targetträger sind mit einer Vakuumdurchführung verbunden, die ein Drehen der Targets ohne Brechen des Vakuums erlauben.

Kapitel 4

Inbetriebnahme

4.1 Anpassung des Aufbaus

Das Vakuumsystem muss an die geometrischen und physikalischen Erfordernisse zur Untersuchung der $L\gamma_{2,3}$ Röntgenfluoreszenzstrahlung von Barium und der $K\alpha$ Manganeichlinien angepasst werden. Es muss so ausgelegt sein, dass ein Vakuum der Grössenordnung 10^{-4} mbar in Targetkammer, Strahlgang und Kristalltopf und der Grössenordnung 10^{-6} mbar im Detektorkryostat erzeugt werden kann. Das Vakuum im Strahlgang reicht aus um eine merkliche Absorption der am Target erzeugten Röntgenstrahlen zu verhindern. Das bessere Vakuum im Detektorsystem ist erforderlich um Ablagerungen auf den gekühlten CCD-Chips zu minimieren. Zur Aufspürung von Lecks im Vakuumsystem wird ein Lecktester genutzt, der mit Helium und einem Massenspektrographen arbeitet.

Tabelle 4.1 zeigt die den Aufbau bestimmenden Daten. Der Abstand Kristall zum Detektor muss für die erforderlichen Fokallängen dimensioniert werden und der Kristalltopf mit Hilfe eines entsprechenden Wechselflansches an die Grössenordnung der Bragg-Winkel angepasst werden.

Auch wird das Target nicht genau auf dem Rowland-Kreis montiert, sondern etwa 10% innerhalb. Hierdurch werden leichte Unregelmässigkeiten auf dem Target ausgeglichen, da nun Fluoreszenzstrahlung eines etwas grösseren Bereiches auf dem Target die Braggbedingung für eine Wellenlänge am Kristall erfüllt.

Tabelle 4.1: Daten zur Anpassung des Aufbaus. Die Energien wurden für metallisches Mangan aus [25] und für Barium aus [2, 26] entnommen. Der doppelte Netzebenenabstand von Quarz (1 0 -1) beträgt $2d = 0,66862 \text{ nm}$ [5], der Krümmungsradius des Kristalls $R = 2982,5 \text{ mm}$ und die Konversionskonstante $hc = (1,239841857 \pm 0,000000048) \text{ keV} \cdot \text{nm}$ [27]

	Energie / eV	Ordnung / n	Θ_B / °	$R \cdot \sin(\Theta_B)$ / mm	$\Delta\Theta_{int}$ / "	dE/dx / eV/mm
Mn $K\alpha_1$	5898,80±0,01	2	38,9553	1875,1	6,8	3,8909
Mn $K\alpha_2$	5887,59±0,01	2	39,0428	1878,7	6,8	3,8652
Ba $L\gamma_3$	5810,11±0,20	2	39,6660	1903,8	7,0	3,6805

4.2 Datenerfassung des CCD

Die Steuerung des Detektors und der Ausleseelektronik erfolgt über das VisualBasic6 Programm xcCCD [28], zugehörige Hardware aus Verstärkern und Steuerungskarten und deren Software. Diese Komponenten müssen an ein Rechnerbetriebssystem angepasst werden. Hier erweist sich ein Rechner mit Windows 95 als einzige lauffähige Möglichkeit.

Bevor Messungen mit dem Detektor durchgeführt werden können, muss dieser erst kalibriert werden. Die Energiekalibrierung erfolgt mit Hilfe der $K\alpha$ Fluoreszenzstrahlung von Mangan. Aus Gründen der Datenreduktion werden nur Ereignisse abgespeichert, die über einer zuvor festgelegten ADC-Schwelle liegen. Diese wird bei 5σ des Rauschpeaks gesetzt. Das Programm erzeugt Datenfiles die aus einem Kopf und den eigentlichen Ereignissen, die Bild für Bild aneinandergereiht werden, bestehen. Im Kopf sind alle relevanten Informationen der Messung sowie Kommentare enthalten. Die Daten eines Pixel sind in 5-Byte Zahlen kodiert. Die beiden ersten Byte enthalten die ADC Information und die drei letzten die Pixelposition des Ereignisses. In jedem Datenfile ist die Information von bis zu 400 Belichtungen (Frames) des Detektors enthalten.

4.3 Justierung

4.3.1 Mechanische Grundeinstellung

Durch eine auf dem Unterbau des Spektrometers eingeprägte Gradeinteilung ist eine erste mechanische Voreinstellung des Braggwinkels mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 Grad möglich. Alle weiteren Einstellungen erfolgen dann über die Schrittmotoren der Lineartische, welche zu Beginn in mittlere Positionen gefahren wurden. Der Detektor wird in die berechnete Fokalposition y_{CD} gefahren. Die Genauigkeit der Fokalposition beträgt ± 1 mm.

4.3.2 Einstellung der Reflexionsbedingung

Nun wird ein Laser an der Targetkammer angebracht. Mit diesem wird die Reflexionsbedingung des Bragg-Kristalls eingestellt. Der Laser wird über Stellschrauben so justiert, dass sein Strahl auf der Achse Mitte Target zu Mitte Kristall liegt. Hierzu wird auf den Kristall eine Blende mit einer zwei Millimeter grossen Öffnung in der Mitte aufgebracht. Der Kristall wird mit Hilfe der Gleichstrommotoren vertikal ausgerichtet, so dass der Laserreflex auf die gekennzeichnete Mitte des Berylliumfensters der Detektorkammer trifft, welche wiederum auf einer Achse mit der Mitte der CCD-Chips liegt. Diese Voreinstellung hat bei sorgfältiger Handhabung eine Genauigkeit von unter einem halben Grad. Da die Breite des CCD-Detektors bei einer Fokalposition von etwa 1900mm deutlich über ein Grad beträgt lässt sich nun im nächsten Schritt ein Röntgenreflex leicht finden.

4.3.3 Feinjustierung mit Röntgenstrahlung

Nach dem Verschiessen und dem Evakuieren des Vakuumsystems wird die Röntgenanlage eingeschaltet und das Fluoreszenztarget bestrahlt, auf dessen Braggbedingung das Spektrometer vorjustiert war. Wird ein starker Reflex genutzt, idealerweise eine $K\alpha$ -Linie, ist dieser leicht auf dem Online Display des Detektors zu sehen. Der Reflex kann nun aufgrund der Nutzung eines ausgedehnten Targets durch Drehung des Kristalls beliebig auf dem Detektor positioniert werden. Gegebenenfalls muss der Arm etwas nachjustiert werden.

4.4 Leertargetmessung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Barium $L\gamma_{2,3}$ -Linien spektroskopiert werden. Da es sich hierbei um komplexe Strukturen geringer Intensität handelt, muss gewährleistet sein, dass keine Störlinien in den Spektren auftreten. Aus diesem Grund wurde eine Leertargetmessung durchgeführt. Hierbei waren alle Komponenten in Betrieb, es wurde jedoch ein Targetträger ohne Fluoreszenztarget in die Targetkammer eingebracht. Dennoch war nach der Aufnahme von 150 Frames bei der Analyse der Messung zunächst ein Reflex zu beobachten. Die Position liess durch den zugehörigen Winkel darauf schliessen, dass er ebenfalls von Mangan stammt, das ja zur Energieeichung verwendet werden soll. Dies deutete auf eine Manganquelle in der Targetkammer. Es zeigte sich, dass die Targetkammer selbst nicht aus Reinaluminium hergestellt ist, sondern dem Aluminium bis zu 2% Mn beigemischt sind. Durch Einbringen einer Abschirmung aus Reinaluminium in die Targetkammer konnte, wie eine weitere Leertargetmessung (600 Frames) zeigte, das Mangan vollständig abgeschirmt werden. Diese Messung wurde mit einem Targetträger wiederholt, auf den als Target nur der zur Herstellung der anderen Targets benutzte UHU endfest300 Zweikomponentenkleber aufgebracht war. Es wurden 800 Frames gemessen. Eine weitere Messung wurde mit einem mit Tesafilm abgeklebten Targetbereich ebenfalls mit 800 Frames durchgeführt. Bei beiden Messungen wurden keine Störlinien detektiert.

4.5 Ausleuchtung des Fluoreszenztargets

Wie zuvor erwähnt stehen die einzelnen Targets senkrecht zur Strahlrichtung. Die Mitte des Fluoreszenztargets wird von der Röntgenröhre unter einem Winkel von 45 Grad und einer Entfernung von 170 mm von vorn angestrahlt. Dies hat zur Folge, dass die Röntgenstrahlung nicht mit konstanter Intensität auf das Fluoreszenztarget trifft. Unter der Annahme, dass ein quadratisches Abstandsverhalten gilt, lässt sich errechnen, dass die Intensitätsabnahme von vorderer zu hinterer Targetkante (60 mm) etwa 27% beträgt.

Kapitel 5

Datenanalyse

Die Datenfiles werden zur Bearbeitung auf einen Auswerterechner kopiert. Hier werden sie mit der am Forschungszentrum Jülich entwickelten Software CSDcluster [29] unter LINUX eingelesen und bearbeitet. Für jede Messung wird der folgende Weg zur Datenanalyse beschrrieben.

5.1 Clusteranalyse

Die Clusteranalyse ist in der Lage durch Detektorrauschen oder durch Streustrahlung der Röntgenröhre erzeugte Ereignisse mit hoher Wahrscheinlichkeit von echten Ereignissen zu trennen. Dies reduziert die Datenmenge erneut stark. Die in diesem Experiment detektierte weiche Röntgenstrahlung produziert Ladungswolken, die mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 40% in nur einem einzigen Pixel nachgewiesen werden. Etwa 25% verteilen sich auf zwei Pixel. Die übrigen erzeugen Cluster von bis zu neun Pixel Grösse, die vor allem dadurch entstehen, dass Strahlung die Depletionsschicht des CCD ganz durchquert und die entstehende Ladungswolke durch die Gradienten der Spannungsverteilung in diesem Bereich des Detektors in mehreren Pixel gesammelt wird. Den Nachweis eines Photons in mehr als einem Pixel bezeichnet man als Charge-Splitting. Die Streustrahlung der Röntgenröhre erzeugt gemäss ihrer Abstrahlcharakteristik überwiegend grosse Cluster die sich homogen auf dem Detektor verteilen. Die Clusteranalyse wird nun zur Unterdrückung unerwünschter Ereignisse so verwendet, dass jene Ereignisse, die sich in Anhäufungen getroffener Pixel befinden verworfen werden und nur Ereignisse die als Cluster der Grösse eins oder zwei erkannt werden Verwendung finden. Natürlich besteht die Möglichkeit, dass echte, dicht nebeneinanderliegende Ereignisse verworfen werden, speziell im Hauptreflex.

Tabelle 5.1: *Beispielhafte Verteilung der Clustergrößen bei der Messung von 5,81 keV Ba L γ Fluoreszenzstrahlung, gemessen bei einem Anodenstrom von 45 mA und einer Röntgenröhrenspannung von 30 kV*

Gesamtzahl Cluster	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3-9	Cluster 10-50
225464	65261	39221	89093	31889
	29%	17,5%	39,5%	14%

Zur Minimierung dieses Problems wird die Belichtung über den Anodenstrom der Röntgenröhre so gewählt, dass höchstens 1% der Pixel in der Gegend des Hauptreflexes getroffen werden.

5.2 Energiefenster

In einem weiteren Schritt wird im ADC-Spektrum ein Fenster auf den interessierenden Energiebereich gesetzt (Abb. 5.1). Eine visuelle Bestimmung des Fensters ist sehr genau. Durch diese Einschränkung wird der Untergrund ein weiteres mal reduziert. Die nun noch vorhandenen Ereignisse werden in einer x-y-Darstellung (Scatterplot, Abb. 5.2) zur weiteren Analyse zusammengefasst.

5.3 Krümmungskorrektur

Die geometrischen Eigenschaften des Aufbaus und die Abbildungseigenschaften bedingen eine leichte Krümmung der einzelnen Reflexe zur Niederenergieseite (Kegelschnitt) im Scatterplot. Dies hat eine Linienverbreiterung im Ortsspektrum zur Folge. Die Form der Krümmung entspricht einer Hyperbel. Diese lässt sich, da der Krümmungsradius des Kristalls viel grösser als die Detektorhöhe und die Targetabmessung ist, gut durch eine Parabelfunktion annähern [8]. Hierzu wird der Scatterplot in bis zu 32 Scheiben unterteilt und deren jeweiliger Schwerpunkt ermittelt. Diese werden als Stützpunkte für eine Parabelanpassung verwendet. Mittels χ^2 -Optimierung lassen sich die Parameter der Parabel bestimmen die zur Kurvenkorrektur benutzt werden (Abb. 5.3). Aus der Messung mit MnO₂ ergeben sich für die Parabel $f(y) = A + B \cdot y + C \cdot y^2$ die Parameter $B = 0,002 \pm 0,001$ und $C = -1,10 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$.

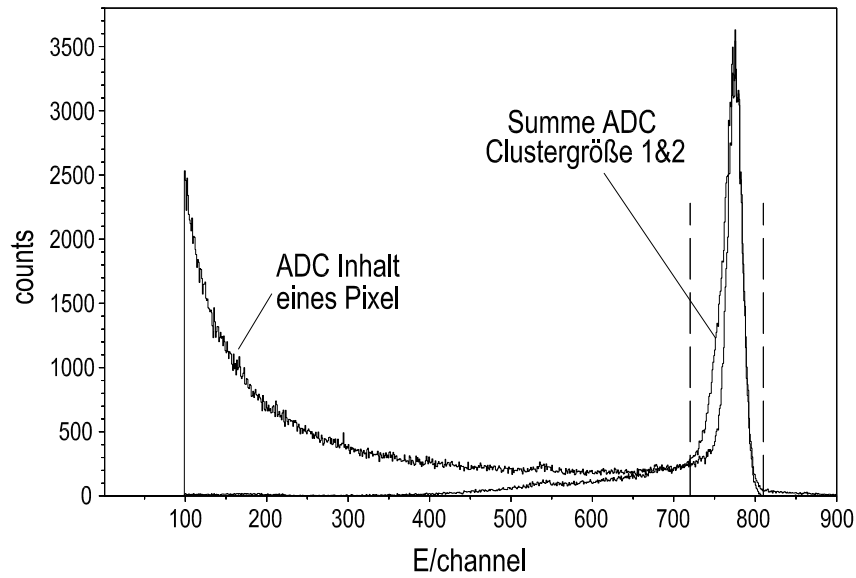


Abbildung 5.1: *ADC-Spektrum vor und nach der Clusteranalyse mit Clustergrösse 1 und 2. Durch Zusammenfassung der Zweiercluster verbreitert sich die interessierende Energieverteilung. Gestrichelt ist das gesetzte Energiefenster dargestellt.*

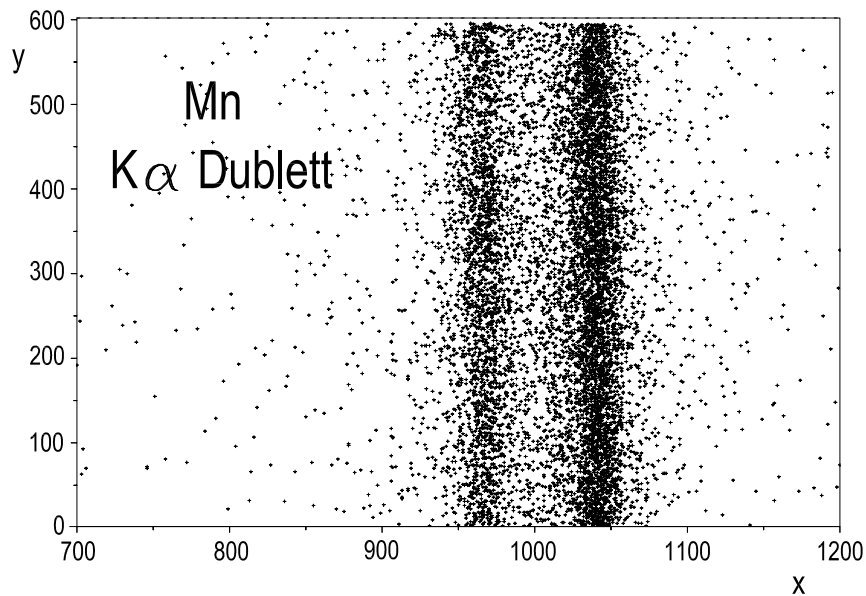


Abbildung 5.2: *Scatterplot des Mn $K\alpha$ Dubletts nach Clusteranalyse und setzen des Energiefensters. Die bei dieser Detektorhöhe nur leichte Krümmung des Reflexes ist schwach zu erkennen.*

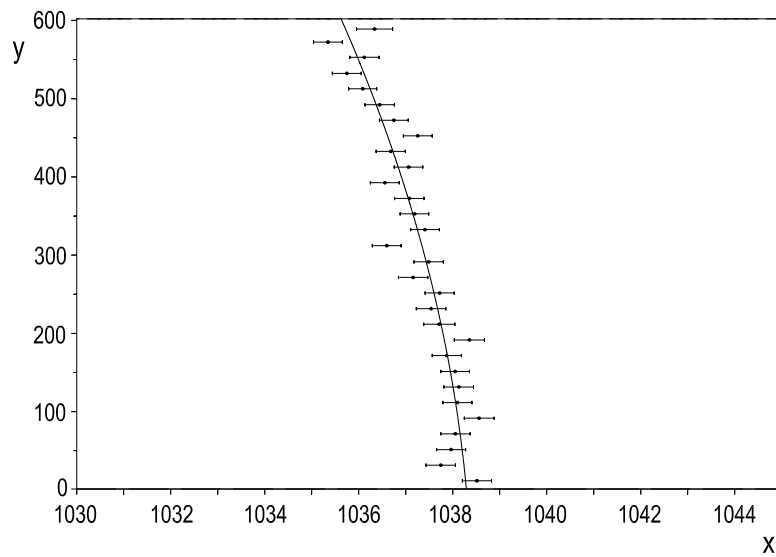


Abbildung 5.3: Krümmung des Bragg-Reflexes $Mn K\alpha_1$. Die Parameter der Parabelanpassung durch die Schwerpunkte der Intensitätsverteilung (Datenpunkte) werden zur Korrektur der Krümmung benutzt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Datenpunkte hier nicht abgebildet.

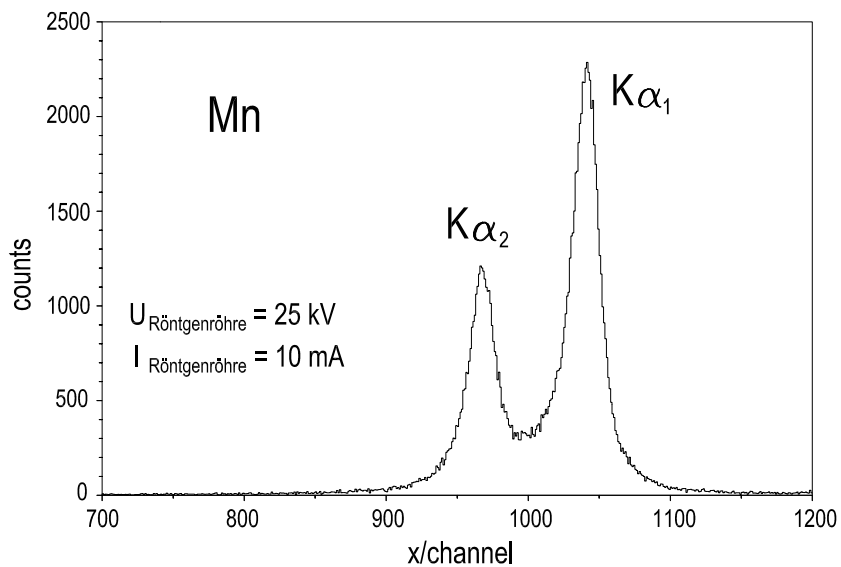


Abbildung 5.4: Fertiges Ortsspektrum des $Mn K\alpha$ Reflexes nach Durchführen der Krümmungskorrektur, welches zur Analyse an das Programm FITOS überführt wird.

5.4 Numerische Anpassung

Die auf diese Weise gewonnenen Ortsspektren werden in das Programm FITOS [30] überführt. Hier können die Spektren durch Gauss-, Lorentz- oder Voigtprofile (Faltung eines Lorentz- mit einem Gaussprofil) und Modelle durch Kopplungen einzelner Parameter angepasst werden.

Kapitel 6

Messungen und Auswertung

6.1 Vorbereitende Messungen

6.1.1 Anregungsspannung

Bei den Messungen mit dem Manganoxid-Target musste darauf geachtet werden, dass, wie in Kapitel 5.1 bereits beschrieben, keine Überbelichtung der CCD-Chips erfolgte. Deshalb wurden die Mn-Messungen mit einer Röhrenspannung von 20 kV und einem Anodenstrom von 10 mA durchgeführt.

Die Barium $L\gamma_{2,3}$ Linien werden im Vergleich zu den $K\alpha$ Linien des Mangan wesentlich schwächer angeregt. Die Röntgenröhre wurde so eingestellt, dass die Photonenausbeute und somit die Zählrate für die verschiedenen zu untersuchenden Bariumverbindungen ein Maximum erreichte. Die Röntgenröhre wurde somit bei diesen Messungen mit einer Spannung von 30 kV und einem Anodenstrom von 45 mA betrieben.

6.1.2 Targetscan

Durch Verfahren des Detektorarms, welches die Ausrichtung des Kristalls zum Detektor nicht ändert, erfüllen immer andere Bereiche des Targets die Bragg-Bedingung. So kann die Intensitätsverteilung über die Targetbreite gemessen werden. Durch die Bestimmung der Targetgrenzen lässt sich die vom Kristall akzeptierte Region genau bestimmen. Die Messung wird aus Intensitätsgründen mit dem MnO_2 -Target durchgeführt, das auch zur Energieeichung benutzt wird. Hierzu wurde das Target in Schritten von 5' überstrichen. Bei jeder Targetposition wurden 50 Frames gemessen.

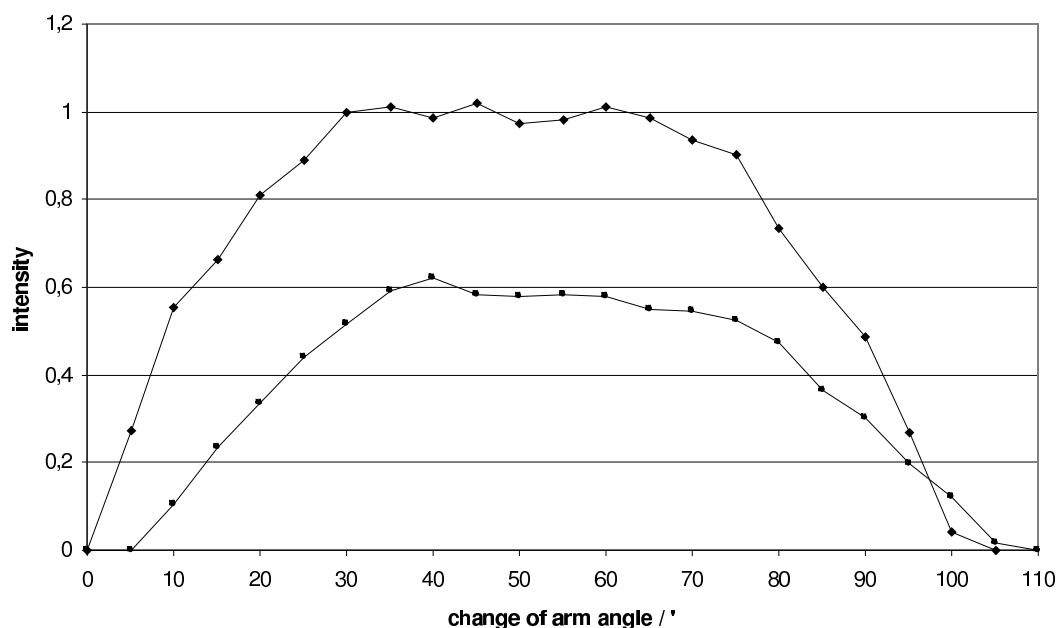


Abbildung 6.1: *Targets*scan mit Mn $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$. Der Fehler für einen Datenpunkt im Maximum beträgt etwa 3%.

Abb. 6.1 zeigt wie erst die $K\alpha_1$ -Linie und dann die $K\alpha_2$ -Linie von der der Röntgenröhre zugewandten Niederenergieseite in das Target läuft. Aufgrund des langen Lorentztails der Verteilungen liegen diese erst nach einer relativen Winkelverschiebung von etwa 30' ganz auf dem Target. Etwa 70' bis 75' nach Targeteintritt beginnt die andere Seite der jeweiligen Verteilung wieder aus dem Target zu laufen. Die geringeren Intensitäten der Linien bei Beginn des Austritts im Vergleich zu den Intensitäten nach vollständigem Eintritt erklären sich über die schon erwähnte nicht konstante Ausleuchtung des Fluoreszenztargets (s. Kap. 4.5). Der jeweilige Intensitätsverlust zwischen diesen beiden Punkten beträgt 10% bzw. 11%. Umgerechnet auf die gesamte Targetbreite ergibt sich ein Intensitätsverlust von 24% bzw. 26%, was in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Intensitätsunterschied ist.

6.1.3 Fokalscan

Die berechnete Fokalposition wird durch Verfahren des Detektors in Richtung des Detektorarms verifiziert. Sie ergibt sich aus der minimalen Breite der Mn $K\alpha$ -Linien. Bei den in diesem Experiment auftretenden Linienbreiten reagiert die Breite nur schwach auf kleine longitudinale Änderungen des

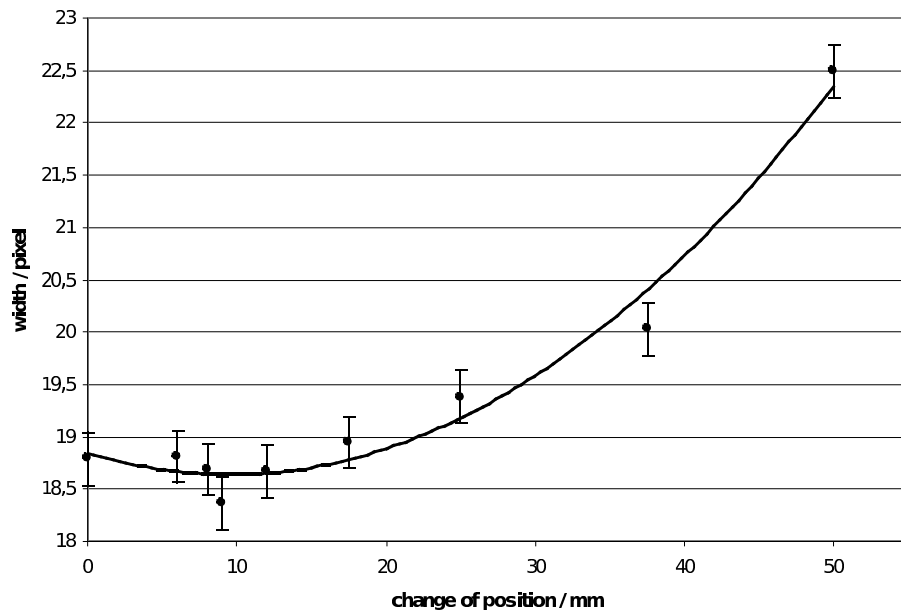


Abbildung 6.2: Fokalscan mit $Mn K\alpha_1$. Die berechnete Fokallänge liegt bei 9,5 mm.

Detektorortes. Deshalb wurde die Fokalposition für alle Messungen durch mechanische Vermessung mit einer Genauigkeit von etwa 1 mm auf die errechneten Fokalpositionen eingestellt. Die Defokussierung bei grösseren Änderungen des Detektororts ist konsistent mit der berechneten Fokallänge (Abb. 6.2).

6.1.4 Abstand der CCD-Chips

Mit Hilfe des $K\alpha$ -Dubleetts von Mangan wird der Abstand und die Verdrehung der beiden CCD-Chips zueinander bestimmt. Hierzu wird das Dublett erst auf dem linken und dann auf dem rechten CCD-Chip vermessen (Abb. 6.3). Darauf folgt eine Messung bei der der Reflex so ausgerichtet wird, dass je eine Linie auf einem der beiden Chips gemessen wird. Aus der Kurvenkorrektur und dem Abstand der Linien lässt sich der Abstand der CCD-Chips präzise bestimmen. Für jede Einstellung wurden 600 Frames aufgenommen.

Durch die Analyse der Krümmungskorrektur auf dem rechten und dem linken Chip ergibt sich, dass die beiden Chips nicht gegeneinander verdreht sind, da die Parameter im Rahmen der hier erzielbaren Genauigkeit gleich sind. Somit ist nur der Abstand der CCD-Chips zu bestimmen.

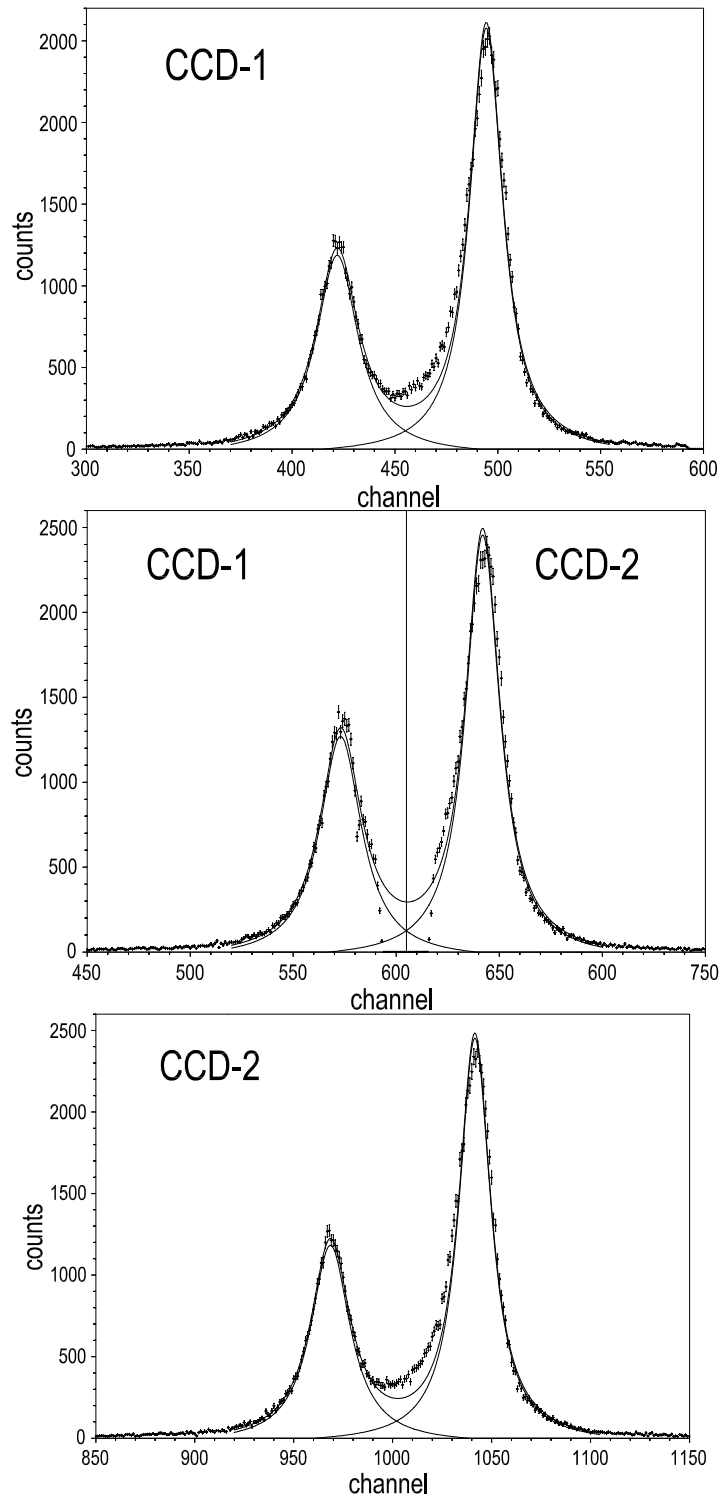


Abbildung 6.3: Bestimmung des Abstands der CCD-Chips mit Mn $K\alpha$. Ein channel hat eine Breite von 155 meV.

Tabelle 6.1: *Position der Mn K α Linien (in pixel) zur Bestimmung des Abstands der beiden CCD-Chips*

MnO ₂	K α_1	K α_2	Abstand
Mitte	641.86 \pm 0.06	573.12 \pm 0.09	68.74 \pm 0.11
links	494.29 \pm 0.06	422.10 \pm 0.10	72.19 \pm 0.12
rechts	1041.46 \pm 0.06	968.84 \pm 0.09	72.62 \pm 0.11

Zunächst, da modellgebend, wurde das mittlere Spektrum innerhalb der Grenzen der sichtbaren Linien mit jeweils einem Voigtprofil angepasst. Diese wurden mit den entsprechenden Grenzen des Anpassungsbereichs auf die rechte und linke Seite übertragen um eine konsistente Bestimmung zu gewährleisten. Das mittlere Spektrum in Abb. 6.3 ist unter der Annahme eines Abstands von 12 Pixel dargestellt.

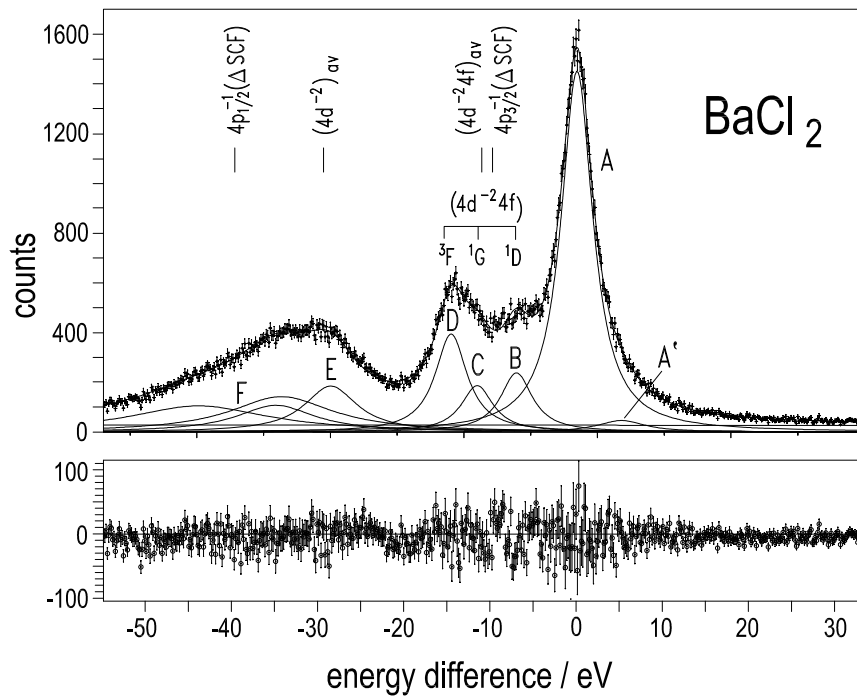
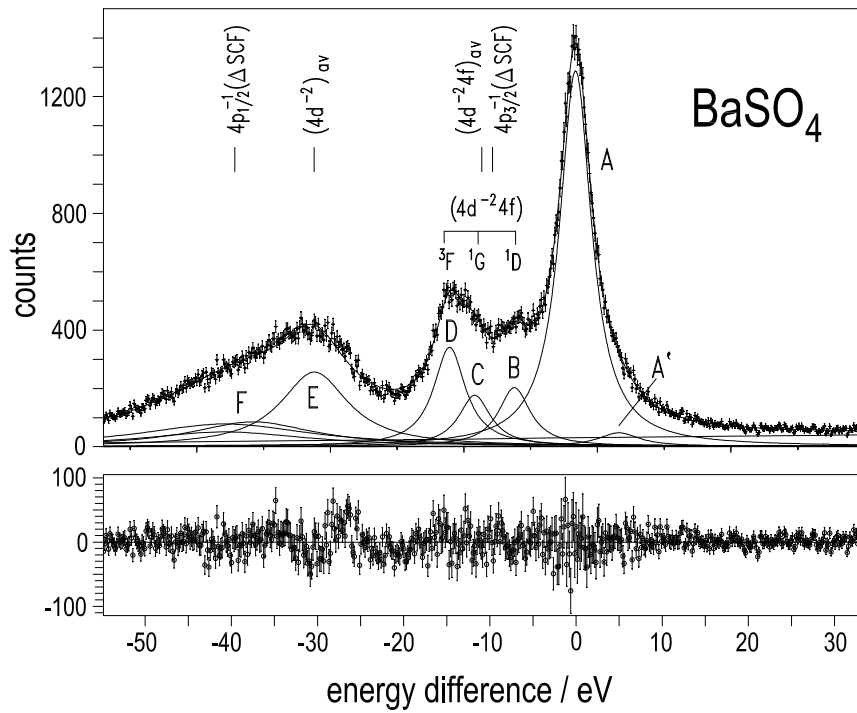
Es ergibt sich ein Abstand zwischen den beiden CCD-Chips von:

$$\Delta p = 15.67 \pm 0.17$$

6.2 Barium L $\gamma_{2,3}$ Spektren

Es wurden die L $\gamma_{2,3}$ -Linien von vier verschiedenen Bariumverbindungen aufgenommen. Dies waren Bariumhydroxid (Ba(OH)₂), Bariumsulfat (BaSO₄), Bariumchlorid (BaCl₂) und Bariumcarbonat (BaCO₃). Aufgrund der schwachen Intensität der L γ -Linien erstreckte sich der Messzeitraum für jede Verbindung auf etwa zwei Wochen. Dies entspricht einer reinen Messzeit von je etwa drei Tagen.

Beim Bariumchlorid handelte es sich um ein Dihydrat, so dass erst Wasser abgepumpt werden musste, um ein Vakuum zu erreichen, wie es auch bei den anderen Verbindungen der Fall war. Da Bariumcarbonat nicht mit dem sonst verwendeten Zweikomponenten Kleber am Targetträger zu befestigen war, wurde es mit Tesa-Film überklebt. Die dadurch entstandene Absorption ist vernachlässigbar. Störlinien wurden nicht beobachtet (s. Kap. 4.3).



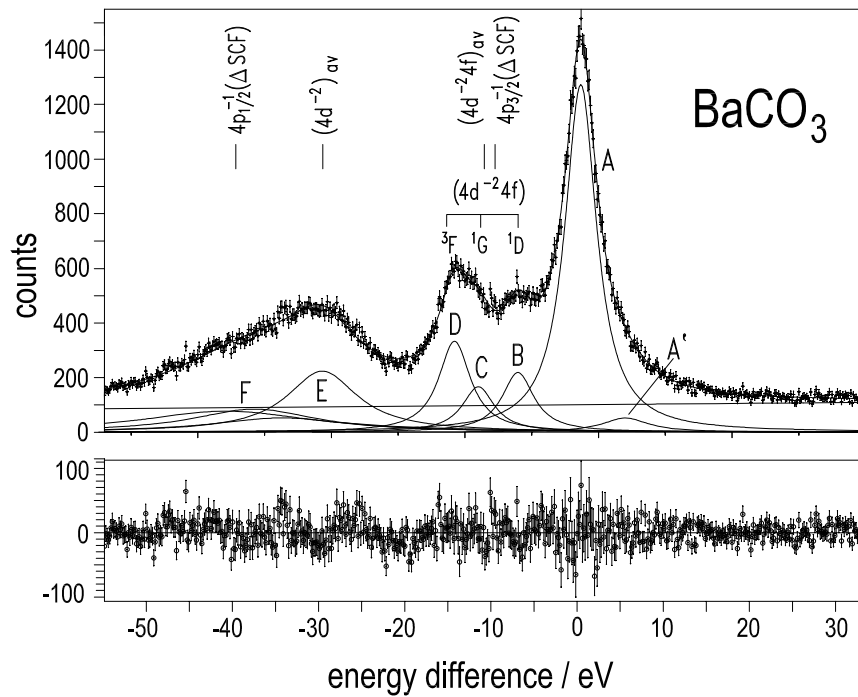
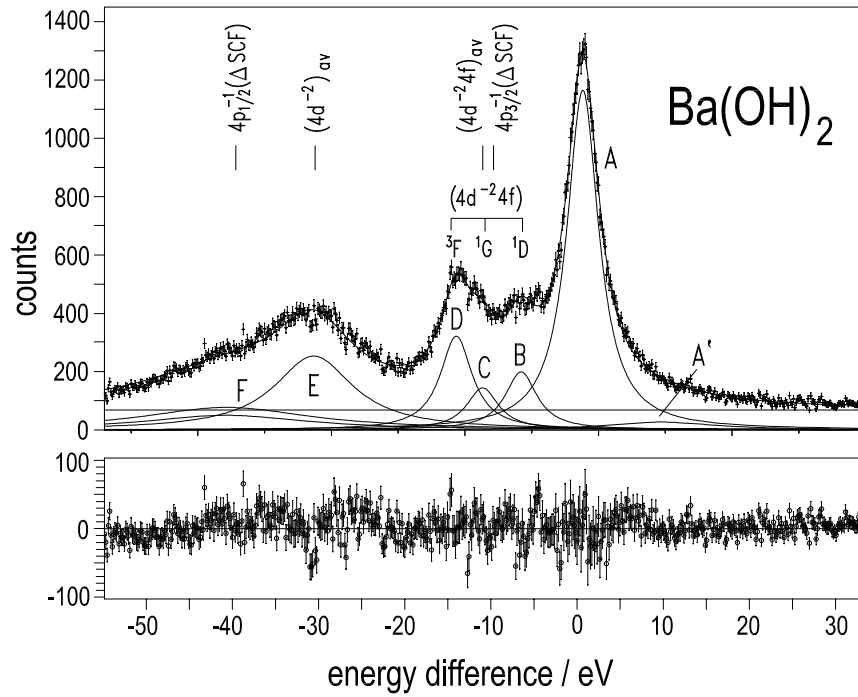


Abbildung 6.4: Barium $L\gamma_{2,3}$ -Spektren. Der Abstand der einzelnen Messpunkte beträgt 147 meV .

Wie deutlich zu sehen zeigen die Spektren nicht die einfache Struktur der zu Beginn beschriebenen “1 h configuration” mit zwei getrennten Linien im Verhältnis 1:2 (Abb. 2.5). Ihre mit Hilfe der “self consistent field”-Methode im Hartree-Fock Potential berechnete theoretische Lage ist in den Spektren als $4p_{1/2}^{-1}(\Delta\text{SCF})$ und $4p_{3/2}^{-1}(\Delta\text{SCF})$ kenntlich gemacht. Vielmehr zeigt sich eine unregelmässige komplexe Struktur, welche auf Wechselwirkungen des Lochs mit den Elektronen der N Schale zurückzuführen ist. Eine Interpretation solcher Strukturen findet sich in [31]. Demzufolge gibt es keinen reinen $2s^{-1}$ nach $4p_{1/2}^{-1}$ Übergang. Der $4p_{3/2}^{-1}$ Übergang ist als Hauptpeak (A) vorhanden, ist aber um etwa 10 eV gegenüber der mit Hilfe der “self consistent field”-Methode berechneten Energie verschoben. Bei den Linien B, C und D handelt es sich um einen durch verschiedene Drehimpulszustände aufgespaltenen Übergang der an einen 2-Loch 1-Teilchenzustand ($4d^{-2}4f(4p_{1/2}^{-1})$) koppelt. Dies bedeutet, dass das Loch nach $4p_{1/2}^{-1}$ mit seiner Umgebung vermöge des Coster-Kronig Prozesses wechselwirkt, und zwar in der Form, dass es nach 4d übergeht und dabei ein Elektron nach 4f anregt (Abb. 6.5). Die Linien E ($4d^{-2}\varepsilon f(4p_{3/2}^{-1})$) und F ($4d^{-2}\varepsilon f(4p_{1/2}^{-1})$) werden so interpretiert, dass das Elektron nicht nach 4f sondern ins Kontinuum übergeht (Abb. 6.6). Als Erklärung für die zu höheren Energien verschobene schwache Linie A' kommt ein sogenannter “outershell spectator” in Frage [32]. Ein zusätzliches Loch in der N Schale würde das mittlere Feld leicht erhöhen und so den $2s^{-1}$ nach $4p_{3/2}^{-1}$ Übergang zu höheren Energien verschieben.

Die gemessenen Barium $L\gamma_{2,3}$ Spektren wurden mit der Superposition von Voigt-Profilen angepasst. Dieser Ansatz rechtfertigt sich aus der Annahme einer Lorentzfunktion für die atomaren Übergänge und einer annähernd Gaussfunktion für die Auflösung des Spektrometers. Jede Voigt-Funktion definiert sich somit über ihre Position, die Gauss- wie die Lorentzbreite und die relative Intensität. Die Gaussbreite wurde als Breite der Antwortfunktion des Kristalls bei 0.42 eV fixiert (s. Kap. 3.4.2).

Die Spektren wurden mit der Superposition von acht bis neun Voigtprofilen angepasst. Für die Linien A, B, C und D wurde die gleiche Lorentzbreite angenommen, weil die Lebensdauer des $2s$ -Zustands (3,57 eV [33]) die Linienbreite dominiert. Für die Linie F wurde eine rein numerische Anpassung mit mehreren Linien vorgenommen, da das Hauptaugenmerk auf der auftretenden Intensität liegt. Es wird somit auf eine Angabe der Breite dieser Linie verzichtet.

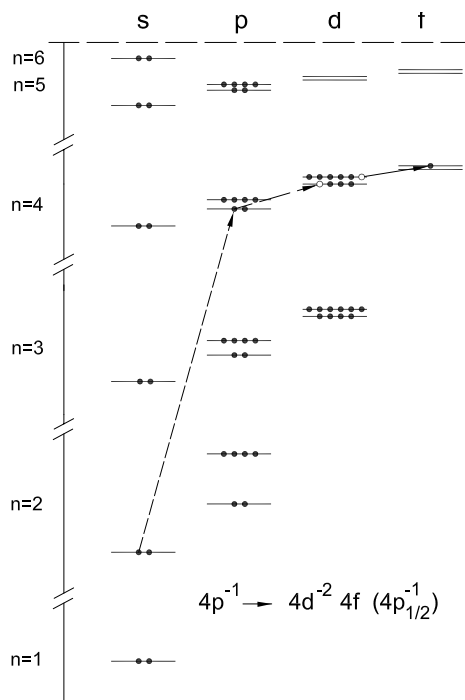


Abbildung 6.5: Interpretation der Linien B, C und D.

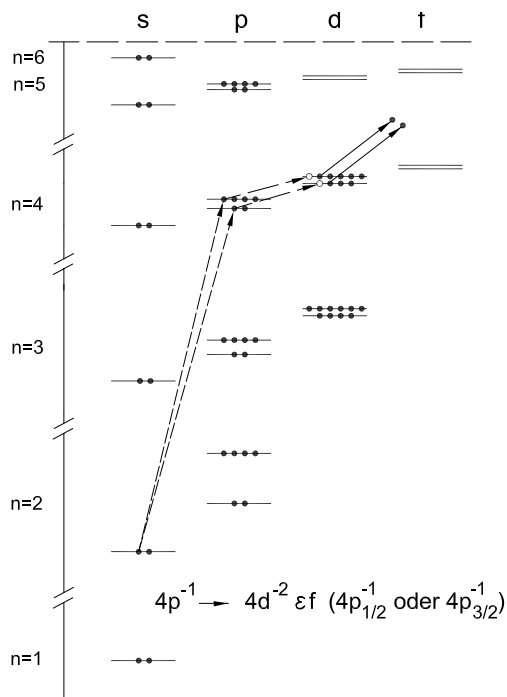


Abbildung 6.6: Interpretation der Linien E und F.

Tabelle 6.2: *Ergebnisse der BaSO₄ Messung*

Linie	Intensität	rel. Intensität	rel. Energie in eV	Lorentzbreite in eV
A	58627 ± 324	1	0	$4,26 \pm 0,02$
B	9168 ± 281	$0,156 \pm 0,005$	$6,746 \pm 0,082$	$4,26 \pm 0,02$
C	7990 ± 565	$0,136 \pm 0,010$	$11,117 \pm 0,152$	$4,26 \pm 0,02$
D	15466 ± 603	$0,264 \pm 0,010$	$13,895 \pm 0,066$	$4,26 \pm 0,02$
E	24753 ± 323	$0,422 \pm 0,006$	$28,796 \pm 0,066$	$9,06 \pm 0,19$
F	46593 ± 1403	$0,795 \pm 0,025$	$37,630 \pm 3,890$	
A'	2883 ± 197	$0,049 \pm 0,004$	$-5,060 \pm 0,257$	$5,48 \pm 0,65$

Tabelle 6.3: *Ergebnisse der BaCl₂ Messung*

Linie	Intensität	rel. Intensität	rel. Energie in eV	Lorentzbreite in eV
A	65974 ± 341	1	0	$4,26 \pm 0,02$
B	10803 ± 298	$0,164 \pm 0,005$	$6,679 \pm 0,073$	$4,26 \pm 0,02$
C	8415 ± 545	$0,128 \pm 0,009$	$11,000 \pm 0,143$	$4,26 \pm 0,02$
D	17925 ± 584	$0,272 \pm 0,009$	$13,878 \pm 0,059$	$4,26 \pm 0,02$
E	14216 ± 240	$0,216 \pm 0,004$	$26,997 \pm 0,084$	$7,06 \pm 0,16$
F	53535 ± 552	$0,812 \pm 0,010$	$36,094 \pm 1,709$	
A'	3181 ± 215	$0,048 \pm 0,004$	$-5,084 \pm 0,282$	$6,34 \pm 0,64$

Tabelle 6.4: *Ergebnisse der Ba(OH)₂ Messung*

Linie	Intensität	rel. Intensität	rel. Energie in eV	Lorentzbreite in eV
A	53000 ± 317	1	0	$4,26 \pm 0,02$
B	9054 ± 292	$0,171 \pm 0,006$	$6,809 \pm 0,087$	$4,26 \pm 0,02$
C	6564 ± 517	$0,124 \pm 0,010$	$11,047 \pm 0,179$	$4,26 \pm 0,02$
D	14630 ± 551	$0,276 \pm 0,011$	$13,952 \pm 0,070$	$4,26 \pm 0,02$
E	29221 ± 321	$0,551 \pm 0,007$	$29,652 \pm 0,074$	$10,54 \pm 0,18$
F	30283 ± 662	$0,571 \pm 0,013$	$38,293 \pm 3,326$	
A'	4490 ± 335	$0,085 \pm 0,007$	$-8,624 \pm 0,661$	$14,48 \pm 2,71$

Tabelle 6.5: *Ergebnisse der BaCO₃ Messung*

Linie	Intensität	rel. Intensität	rel. Energie in eV	Lorentzbreite in eV
A	57918 ± 337	1	0	$4,26 \pm 0,02$
B	9968 ± 305	$0,172 \pm 0,006$	$6,933 \pm 0,081$	$4,26 \pm 0,02$
C	7655 ± 695	$0,132 \pm 0,012$	$11,314 \pm 0,181$	$4,26 \pm 0,02$
D	15176 ± 742	$0,262 \pm 0,013$	$13,938 \pm 0,078$	$4,26 \pm 0,02$
E	22892 ± 361	$0,395 \pm 0,007$	$28,499 \pm 0,084$	$9,45 \pm 0,25$
F	46338 ± 1418	$0,800 \pm 0,025$	$37,024 \pm 4,397$	
A'	3587 ± 246	$0,062 \pm 0,004$	$-4,947 \pm 0,287$	$6,11 \pm 0,73$

Die angegebenen numerischen Anpassungen müssen noch auf den Intensitätsverlust aufgrund der Ausleuchtung des Targets korrigiert werden. In guter Näherung kann der Intensitätsverlust über den begrenzten Bereich des gemessenen Komplexes als linear betrachtet werden. Mit dem in Kap. 4.5 berechneten Intensitätsverlust ergeben sich für die hier ermittelten Linienintensitäten die in der Tabelle angegebenen Korrekturterme.

Tabelle 6.6: *Korrekturterme für die einzelnen Linien durch Beleuchtungsunterschiede*

Linie	B	C	D	E	F	A'
Korrektur der rel. Int.	+0.002	+0.003	+0.01	+0.02	+0.05	-0.001

Wie aus den Tabellen 6.2 bis 6.5 zu ersehen, gibt es bezüglich der Linien A bis D im Rahmen der hier erzielten Messgenauigkeit keine Abweichungen der relativen Intensitäten und relativen Energien zwischen den verschiedenen Bariumverbindungen. Unterschiede zeigen sich bei den als “outershell spectator” interpretierten Linien A' und den Linien E und F. Auffallend bei BaCl₂ der breite Sattel von der Linie E zur Niederenergieseite hin sowie die abgeschwächte Intensität der Linie E bei vergleichbarer Intensität der Linie F in der Gegenüberstellung mit BaCO₃ und BaSO₄. Bariumhydroxid hingegen zeigt eine deutlich geringer repräsentierte Struktur F.

Vergleicht man die hier ermittelten Spektren mit dem in [2] in einem Doppel-Kristall-Spektrometer Experiment ermittelten Spektrum von BaO, so zeigen sie die gleiche Struktur. Jedoch konnten diese Strukturen im vorliegenden Experiment simultan gemessen werden, wohingegen beim BaO jeder Punkt nacheinander aufgenommen werden musste. Jeder Punkt wurde 7,5 min gemessen. Es wurde eine Zählrate von 0,6 counts/sec im Peak erreicht. Das Spektrum wurde sechs mal durchlaufen. Dies entspricht ca. 40 Stunden reiner Messzeit und ergibt eine Zählrate von etwa 1620 counts im Peak. Im vorliegenden Experiment konnte mit vergleichbarer reiner Messzeit etwa zehn mal mehr Statistik aufgenommen werden. Desweiteren ermöglicht die hohe Granulierung der CCD-Chips eine fast kontinuierliche Abbildung der Struktur.

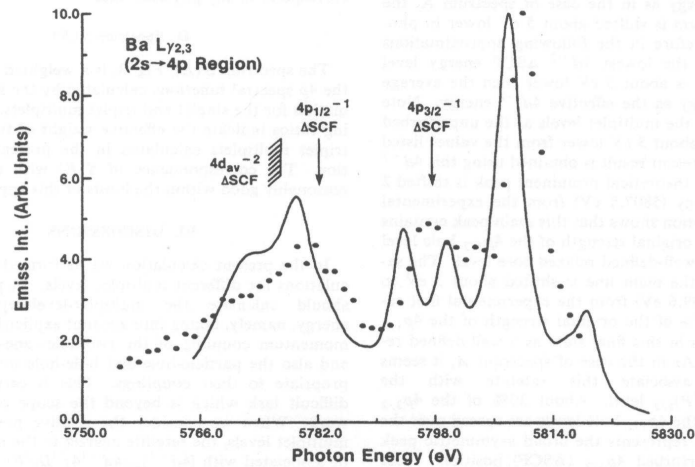
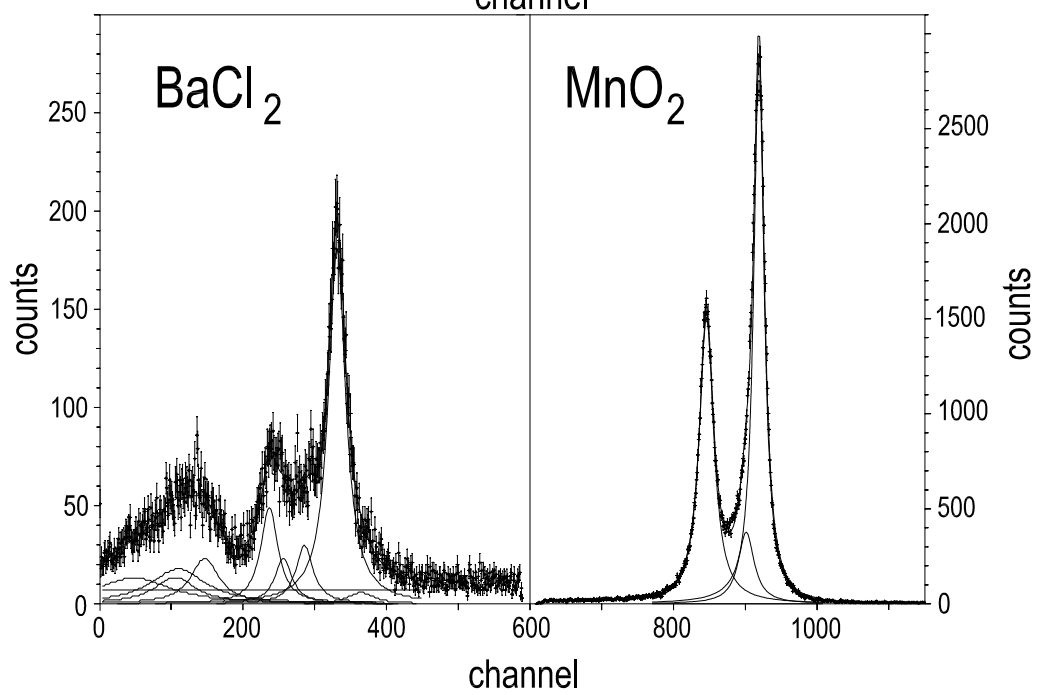
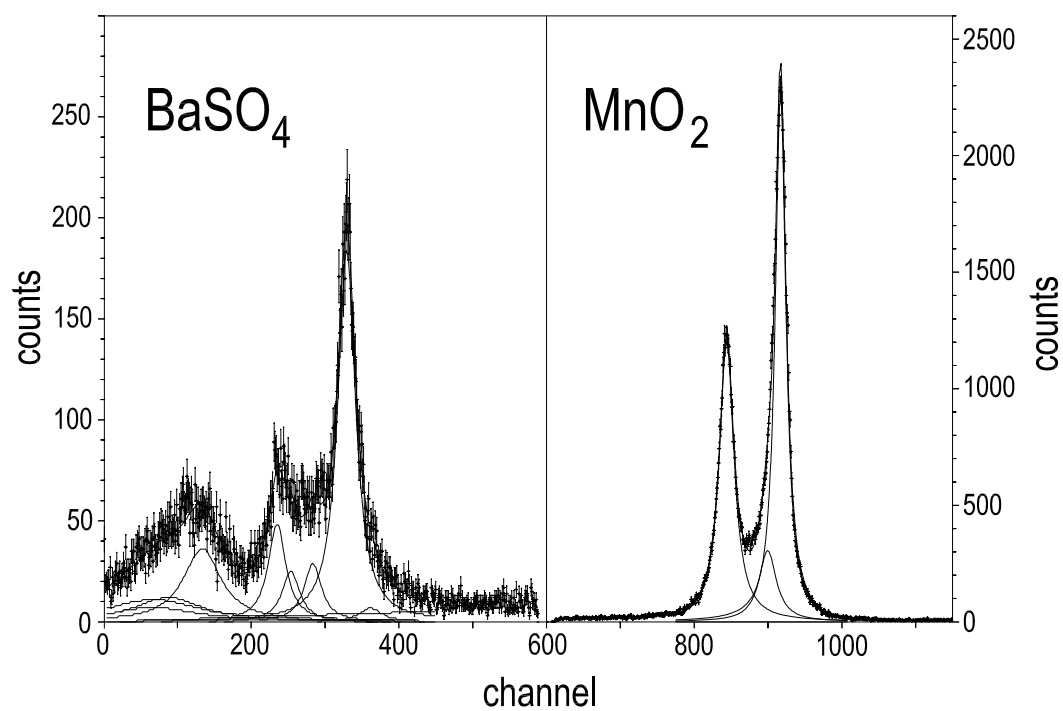


Abbildung 6.7: BaO $L\gamma_{2,3}$ Spektrum mit Doppel-Kristall-Spektrometer aus [2]. Die Auflösung ist mit $(0,50 \pm 0,03)$ eV angegeben. Die Punkte geben die experimentellen Daten wieder. Der Abstand der Datenpunkte beträgt etwa 1,3 eV. Die durchgezogene Linie gibt einen in [2] mit der "Green's function method" berechneten Verlauf wieder, die die Schwierigkeiten der theoretischen Beschreibung widerspiegelt.

6.3 Energiebestimmung der Barium $L\gamma_{2,3}$ Linien

Während bei den Bariumverbindungen zunächst nur Relativenergien der einzelnen Komponenten gemessen werden können, werden die Absolutenergien der Hauptpeaks $L\gamma_3$ (A) mit Hilfe eines auf der Rückseite der Targetträger angebrachten Manganoxidtargets bestimmt. Durch die Vakuumdurchführung des Targethalters kann der Targetträger ohne Brechen des Vakuums gedreht werden. Somit kann jede Bariumverbindung gegen Manganoxid in alternierenden Messreihen bestimmt werden, ohne am Aufbau Veränderungen vorzunehmen, die das System mechanisch beeinflussen könnten.

Es wurden jeweils 2800 Frames der Bariumverbindung und 600 Frames Manganoxid aufgenommen, wobei das Target nach jeweils 800 Frames der Bariumverbindung und 200 Frames Manganoxid umgedreht wurde.



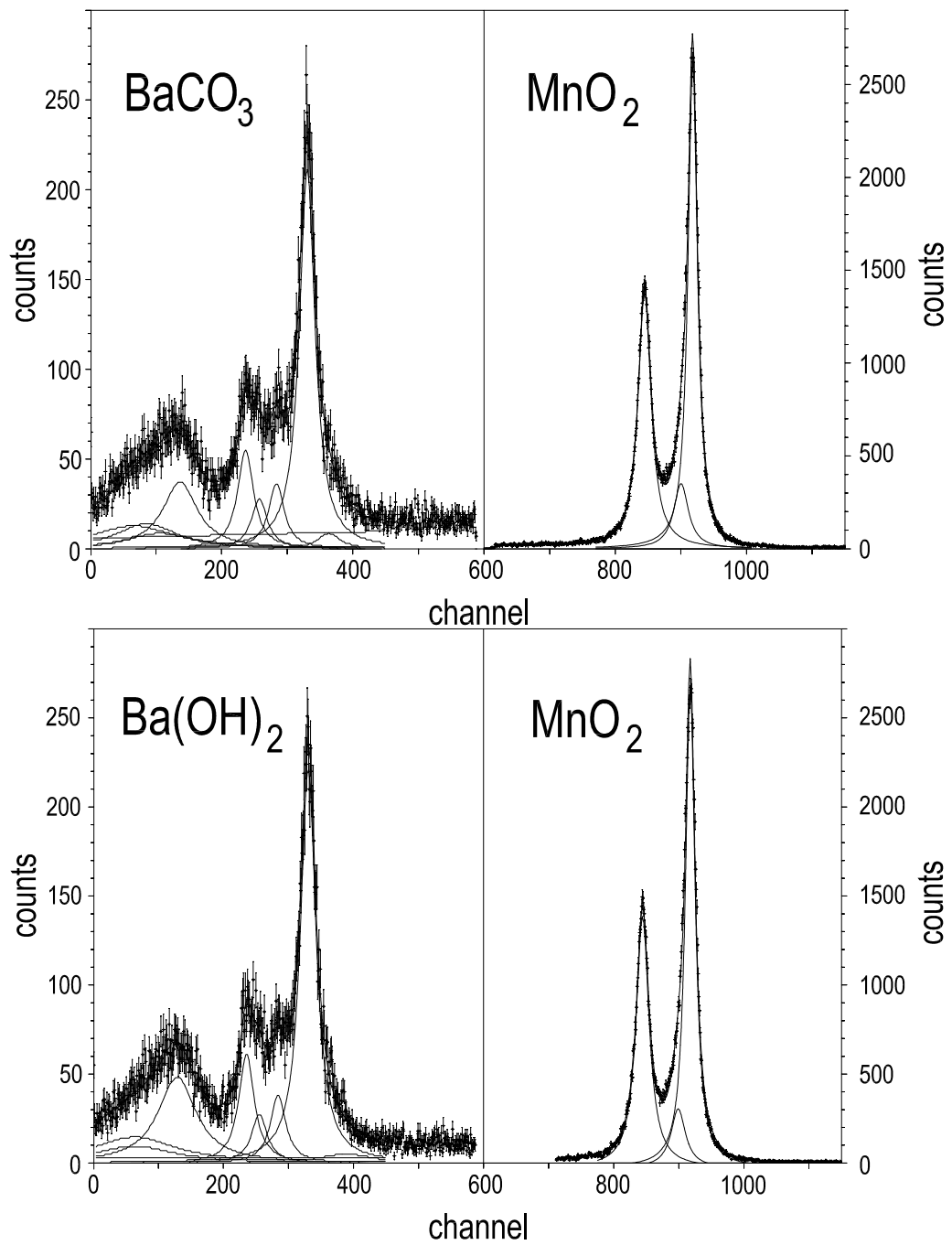


Abbildung 6.8: *Energiebestimmung der Ba-Linien mit dem Mn $K\alpha$ -Dublett.*

Zur Auswertung der Energiebestimmung wurde das oben beschriebene Modell zur Auswertung der Bariumanteile eins zu eins übernommen. Für die Mangananteile wurde ein Modell mit drei Linien benutzt, welches an ein Manganmodell von [25] mit sieben Linien angelehnt ist. Bei diesem Modell sind vier Linien sehr schwach. Sie wurden exemplarisch in eine numerische Anpassung eingefügt. Dort hatten sie keinen Einfluss auf die Positionen der beiden Hauptpeaks im Vergleich zur Anpassung mit drei Linien, so dass das Modell mit drei Linien für alle Messungen verwendet wurde.

Die Umrechnung auf die Energien der Barium Hauptpeaks erfolgte mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Energien der Mn $K\alpha$ -Linien. Da dort mit Mn und nicht mit MnO_2 gemessen wurde, muss der mögliche Chemical-Shift berücksichtigt werden. Genaue Messungen zu einer Chemical-Shift zwischen Mn und MnO_2 konnten in der Literatur nicht gefunden werden. In Bezug auf [34,35], wo unter anderem der Chemical-Shift von Mangancarbonat ($MnCO_3$) bestimmt wurde, kann dieser eine geschätzte Verschiebung der Energie von ± 200 meV zur Folge haben.

Die Ergebnisse der Energiebestimmung sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Tabelle 6.7: *Position der MnO_2 $K\alpha$ Linien und der Barium $L\gamma_3$ Linie (in pixel)*

	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$L\gamma_3$
$BaCl_2$	$918,98 \pm 0,05$	$845,85 \pm 0,08$	$331.21 \pm 0,25$
$BaCO_3$	$918,06 \pm 0,05$	$844.61 \pm 0,08$	$330.49 \pm 0,23$
BaO	$917,70 \pm 0,05$	$844.39 \pm 0,08$	$330.38 \pm 0,21$
$BaSO_4$	$917,05 \pm 0,06$	$843.90 \pm 0,09$	$329.24 \pm 0,24$

Tabelle 6.8: *Abstand der MnO₂ K α Linien von der Barium L γ_3 Linie (in pixel) unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers, aber ohne Berücksichtigung des systematischen Fehlers der CCD-Chips Abstandsmessung*

	K α_1 - L γ_3	K α_2 - L γ_3
BaCl ₂	587,77 \pm 0,26	514,64 \pm 0,27
BaCO ₃	587,57 \pm 0,24	514,12 \pm 0,25
BaO	587,32 \pm 0,22	514,01 \pm 0,23
BaSO ₄	587,76 \pm 0,25	514,61 \pm 0,26

Tabelle 6.9: *Energien der Barium L γ_3 Linien mit einem angenommenen Energieversatz zwischen den K α -Linien von Mn und MnO₂ von 0 eV und ohne Berücksichtigung des Fehlers der Messung des Abstandes der CCD-Chips und der gemessenen Fokalposition*

	Energie in eV mit K α_1	Energie in eV mit K α_2
BaCl ₂	5810,489 \pm 0,040	5810,460 \pm 0,042
BaCO ₃	5810,519 \pm 0,036	5810,537 \pm 0,037
Ba(OH) ₂	5810,555 \pm 0,034	5810,554 \pm 0,035
BaSO ₄	5810,490 \pm 0,037	5810,466 \pm 0,040

Der systematische Fehler aufgrund der Unsicherheit des Abstands der CCD-Chips ((15,67 \pm 0,17) Pixel) und der Fokalposition ((1903,5 \pm 1,0) mm) ist insgesamt von der Größenordnung 50 meV. Der Verringerung des statistischen Fehlers, insbesondere der L γ_3 -Linie, durch eine Hochstatistikmessung sollte somit eine Verkleinerung des systematischen Fehlers vorausgehen.

Der von den systematischen Fehlern unabhängige Vergleich der Absolutenergien zeigt, dass im Rahmen der hier erzielten Genauigkeit keine signifikanten Unterschiede zu erkennen sind. Dies deutet darauf hin, dass die Kopplung des Barium $4p_{3/2}^{-1}$ -Lochs in allen hier untersuchten Verbindungen gleich ist.

Vergleicht man die hier ermittelten Energien mit der in Tabelle 4.1 angegebenen Energie der Ba $L\gamma_3$ -Linie von $5810,11 \text{ eV} \pm 0.20 \text{ eV}$, so weisen diese eine Differenz von $0,4 \text{ eV}$ auf. Für eine Einordnung dieser Ergebnisse muss aber zunächst die mögliche Chemical-Shift zwischen Mn und MnO_2 bestimmt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Der Aufbau eines Bragg-Kristallspektrometers am Forschungszentrum Jülich wurde fertiggestellt und in Betrieb genommen. Das Spektrometer wurde mit dem Ziel entwickelt, komplexe Strukturen atomarer Röntgenübergänge aufzulösen. Mit einer ersten Messreihe konnte seine Funktionalität gezeigt werden.

Es wurden Messungen der komplexen $L\gamma_{2,3}$ -Strukturen von Bariumsulfat, Bariumchlorid, Bariumhydroxid und Bariumcarbonat vorgenommen. Die simultan spektroskopierte komplette $L\gamma_{2,3}$ -Struktur weist eine Breite von etwa 50 eV auf. Hierbei konnten zwischen den verschiedenen Verbindungen im Rahmen der hier erzielten Genauigkeit nur Unterschiede bei den an das Kontinuum koppelnden Linien beobachtet werden.

In einem nächsten Schritt wäre es nun von Interesse, die $L\gamma_{2,3}$ -Spektren von metallischem Barium sowie von freien Bariumatomen aufzunehmen. Die Schwierigkeit bei metallischem Barium liegt in der hohen Oxidationsfreudigkeit. Es müssten Vorkehrungen getroffen werden um Targets unter Schutzatmosphäre zu fertigen und in die Targetkammer einzubringen. Die Schwierigkeit der Erzeugung von freien Bariumatomen ist augenscheinlich. Beide Messungen sind aber prinzipiell möglich. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang auch der Energieversatz zwischen den $L\gamma_3$ -Linien der verschiedenen Bariumverbindungen. Erste Messungen hierzu wurden auch bereits vorgenommen.

Unter Zuhilfenahme der $K\alpha$ -Linien von Manganoxid als Sekundärstandard wurde die Energie von vier $L\gamma_3$ -Linien bestimmt. Der bei dieser Messung auftretende systematische Fehler war von der Grösse 50 meV. Er setzt sich aus der Unbestimmtheit des Abstandes der beiden CCD-Chips und der Unsicherheit in der Bestimmung der Fokalposition zusammen. Beide Fehlerquellen können durch Optimierungen verkleinert werden. Bei der Fokalposition bedarf es einer genaueren mechanischen Vermessung, insbesondere bei

der Vermessung des im Strahlgang Kristall - Detektor befindlichen Balgs. Ein Ansatz für die genauere Bestimmung des Abstandes der CCD-Chips besteht darin, vor den Chips eine Maske mit extrem feinen diagonalen Schlitzen anzubringen und mit kleinem Öffnungswinkel mit niederenergetischen Röntgenquanten zu bestrahlen. Durch den Versatz der Linien auf den Chips kann so der Abstand auf ca. 0,05 Pixel im Vergleich zu den hier ermittelten 0,17 Pixel bestimmt werden [36].

Zur Bestimmung der Absolutenergien der hier durchgeführten und der noch durchzuführenden Messungen bedarf es noch der Bestimmung der Chemical-Shift zwischen den $K\alpha$ -Linien von Manganoxid und Mangan, da hierzu keine Literaturangaben gefunden werden konnten.

Am IKP2 des Forschungszentrums Jülich steht somit ein Bragg-Kristallspektrometer zur Verfügung, das hochauflösende Röntgenspektroskopie ermöglicht und somit dazu beitragen kann moderne Fragestellungen der Physik der Atomhülle zu beantworten.

Anhang A

A.1 Datenauslese Detektor

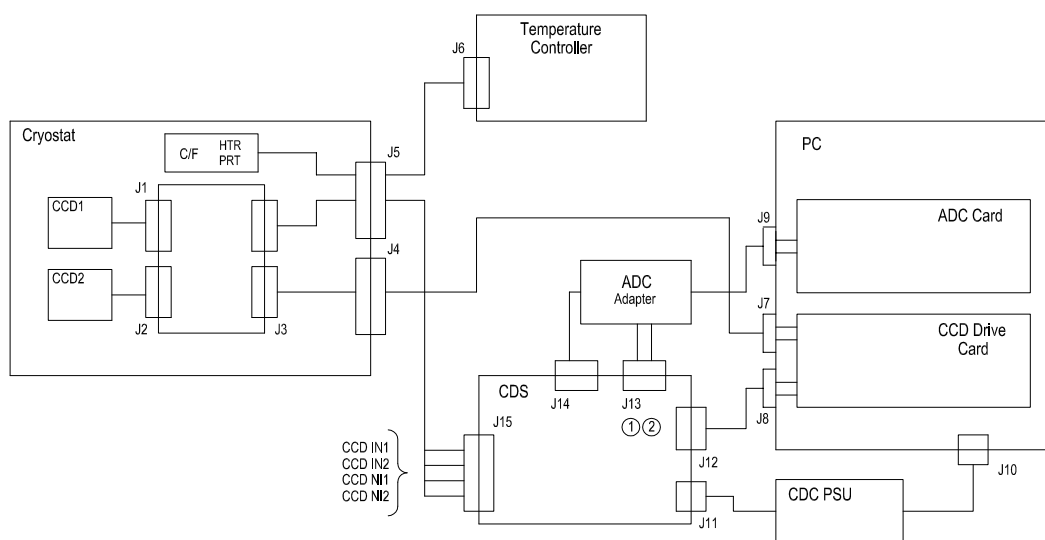


Abbildung A.1: *Schema der Datenauslese des CDD-Detektors.*

CDS: correlated double sampling. Verstärker mit Rauschunterdrückung.

CDC: clock drive card. Taktgeber.

CCD Drive Card: Erzeugung der digitalen Pulssequenzen zur Steuerung der CCD-Chips.

A.2 Spektrometersteuerung

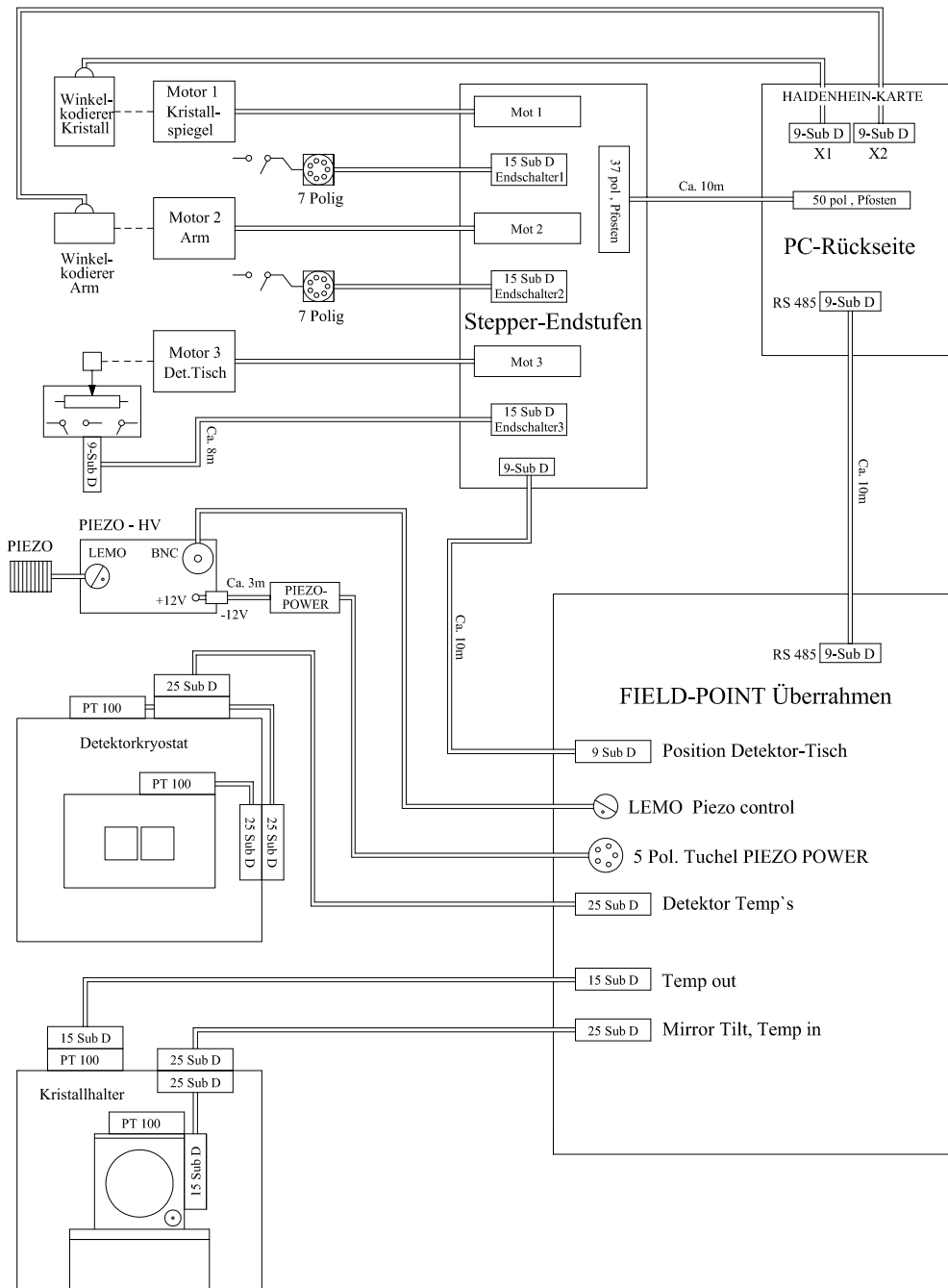


Abbildung A.2: Blockschaltbild der Spektrometersteuerung.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Ohno und R. A. La Villa, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3479.
- [2] M. Ohno und R. A. La Villa, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 8845.
- [3] V. G. Yarzhemsky, Yu. A. Teterin und M. I. Sosulnikov, *J. Electron Spec. and Related Phenomena* 59 (1992) 211.
- [4] W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray Diffraction in Crystals* (J. Wiley and Sons Inc., New York, 1947).
- [5] M. Sanchez del Rio und R. J. Dejus, *XOP: Recent developments, SPIE proc.* (1998) 3448.
- [6] A. E. Sandström, *Handbuch der Physik*, Band XXX (Springer-Verlag, Berlin, 1952) p. 78.
- [7] H. H. Johann, *Z. Phys.* 69 (1931) 185.
- [8] J. Eggs und K. Ulmer, *Z. angew. Phys.*, 20. Band, Heft 2 (1965) 118.
- [9] G. Zschornack, G. Müller, und G. Musiol, *Nucl. Instr. Meth.* 200 (1982) 481.
- [10] D. Gotta et al., *Nucl. Phys. A* 660 (1999) 283-321.
- [11] S. Lenz et al., *Phys. Lett. B* 416 (1998) 50.
- [12] D. Gotta (Review), *Prog. Part. Nucl. Phys.* 52 (2004) 133.
- [13] W. Beer et al., *Nucl. Instr. Meth. A* 311 (1992) 240.
- [14] A. Badertscher et al., *Nucl. Instr. Meth. A* 335 (1993) 470.
- [15] D.F. Anagnostopoulos et al., *Nucl. Instr. Meth. A* 545 (2005) 217.
- [16] O. Keski-Rahkonen und M. O. Krause, *At. Data and Nucl. Data Tables* 14 no. 2 (1974) 139.

- [17] M. O. Krause und J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 no. 2 (1979) 329.
- [18] J. R. Janesick, *Scientific Charge-Coupled Devices* (SPIE Press, Bellingham, Washington, USA, 2001).
- [19] National Instruments Corporation, Austin, TX.
- [20] Marconi Applied Technologies with University of Leicester; A. D. Holland et al., *Proc SPIE* 2808 (1996) 414.
- [21] PSI Experiment R-98.01, <http://www.psi.ch>.
- [22] N. Nelms et al., *Nucl. Instr. Meth. A* 484 (2002) 419.
- [23] Programm XTRACK, L. M. Simons, 2005.
- [24] N. Dolfus, *priv. Mitteilung*.
- [25] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig und E. Förster, *Phys. Rev. A* 56 (1997) 4554.
- [26] R. Deslattes, E. G. Kessler Jr., P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth und J. Anton, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003) 35.
- [27] S. Eidelmann et al. (PDG), *Phys. Lett. B* 592 (2004) 1.
- [28] N. Nelms, *priv. Mitteilung*.
- [29] Programm CSDcluster, D. Gotta, M. Hennebach, 2002.
- [30] T. Köhler, D. Rohmann, Programm FITOS, European Organisation for Nuclear Research (CERN), Geneva (1984).
- [31] M. Ohno, *Phys. Rev. A* 60 (1999) 2039.
- [32] D.F. Anagnostopoulos, *priv. Mitteilung*.
- [33] M. H. Chen et al., *At. Data Nucl. Data Tables* 24 (1979) 13.
- [34] N. Kallithrakas–Kontos, *Spec. Chim. Acta* B 51 (1996) 1655.
- [35] Y. Gohshi, A. Ohtsuka, *Spec. Chim. Acta* 28 B (1973) 179.
- [36] M. Hennebach, Dissertation Universität zu Köln, 2003.

Danksagung

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei

Herrn Prof. Dr. H. Ströher, dass ich meine Diplomarbeit am Institut für Kernphysik des Forschungszentrums Jülich anfertigen konnte,

Herrn Priv. Doz. Dr. D. Gotta für die umfangreiche Betreuung meiner Arbeit und die ständige Bereitschaft und Ruhe für Erklärungen, Diskussionen und Hilfestellungen aller Art,

Herrn Prof. Dr. C. Grupen für die Übernahme des Erstgutachtens und seine Unterstützung,

Herrn P. Wieder sowohl für die technische Hilfe als auch für die Hilfe beim Erstellen der Zeichnungen,

Herrn N. Dolfus für die Hilfe bei der Spektrometersteuerung,

Herrn Dr. N. Nelms, University of Leicester, für seine Geduld bei langen Telefonaten zur Behebung von Problemen mit der CCD-Auslese und

allen Mitgliedern des IKP 2 und der mechanischen Werkstatt für ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

(Thomas Strauch)
Jülich, im Oktober 2005