

Pyroelektrische Röntgenquellen zur Materialanalyse

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Markus Wilke

geboren am 15.03.1988 in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau

der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Thorsten Halle

Prof. Dr. rer. nat. habil. Helmut Weiß

Promotionskolloquium am 07.01.2022

Kurzfassung

Die Nutzung des pyroelektrischen Effekts bietet die Möglichkeit zur Emission und gerichteten Beschleunigung von Elektronen. Dieser Vorgang kann wiederum zur Erzeugung von Röntgenstrahlung genutzt werden. Die vorliegende Arbeit beschreibt experimentelle Grundlagenuntersuchungen zur Auslegung solcher pyroelektrischer Röntgenquellen zur Anwendung im Bereich der Materialanalytik. Anhand von zwei Kristallsystemen (LiTaO_3 und LiNbO_3) wurde dabei eine systematische Betrachtung wesentlicher Einflussfaktoren auf die Intensität und die Energie der emittierten Röntgenstrahlung durchgeführt. Unter anderem wurden die Auswirkungen der Änderung von Arbeitsdruck, Kristallgeometrie, Targetmaterial und Targetanordnung betrachtet. Die Auswertung erfolgte unter Nutzung energiedispersiver Röntgenspektren sowie der Messungen des Elektronenstroms und der Äquivalenzdosisleistung. Nachfolgend wurden die Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung im Bereich der Materialanalytik anhand integraler und lokaler Elementanalysen an verschiedenen metallischen und nichtmetallischen Probenmaterialien experimentell untersucht. Die so erarbeiteten Erkenntnisse zur anwendungsbezogenen Auslegung pyroelektrischer Röntgenquellen wurden für die Entwicklung eines Prototypen als Kombination aus Lichtmikroskop und Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse genutzt.

Abstract

The pyroelectric effect can be used for the emission and directional acceleration of electrons. Subsequently this process can be used to generate X-rays. The present work describes experimental investigations for the design of pyroelectric X-ray sources for possible applications in the field of materials analysis. A systematic examination of essential influencing factors on the intensity and energy of the emitted X-rays was carried out using LiTaO_3 und LiNbO_3 crystals. Working pressure, crystal geometry, target materials, target arrangement and additional factors were taken into account. The evaluation was carried out using energy-dispersive X-ray spectra as well as measurements of the electron current and the equivalent dose rate. In the following, the possibilities and limitations of an application in the field of materials analysis were experimentally investigated. Therefore area and local elemental analyses of various metallic and non-metallic samples were made. The knowledge gained on the application-related design of pyroelectric X-ray sources was used for the development of a prototype as a combination of optical microscopy and a device for X-ray fluorescence analysis.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungs- und Formelverzeichnis	X
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Methoden zur chemischen Analyse von Materialien	3
2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse	6
2.3 Der pyroelektrische Effekt	11
2.3.1 Pyroelektrische Materialien und Materialeigenschaften	11
2.3.2 Pyroelektrische Elektronenemitter und Röntgenquellen	13
2.3.3 Erste Anwendung zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Materialien	21
2.4 Fokussierung von Röntgenstrahlung mittels Kapillaroptiken	22
2.5 Detektion von Röntgenstrahlung und Spektreenauswertung	24
3 Zielstellung der Arbeit	31
4 Materialien und Methoden	33
4.1 Festlegung der zu betrachtenden Parameter	33
4.2 Pyroelektrische Materialien	34
4.3 Experimentelle Methoden	35
4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie	35
4.3.2 Kapazitätsmessung	39
4.3.3 Vakuumversuchsstand	40
4.3.4 Experimente zur Bildgebung	46
5 Versuchskonzepte, Ergebnisse und Diskussion	48
5.1 Methodenentwicklung zur Auslegung und Konzeptionierung von pyroelektrischen Röntgenquellen zur Materialanalyse	48
5.2 Intensitätsoptimierung	61
5.2.1 Charakterisierung der verwendeten Kristalle - Bestimmung der relativen Per- mittivität	63
5.2.2 Selbstfokussierung der emittierten Elektronen	69
5.2.3 Arbeitsdruck	70
5.2.4 Kristallauswahl	73

5.2.5	Geometrie der Röntgenquelle	76
5.2.6	Fokussierung mittels Blende und Optik	79
5.3	Praktische Erprobung	84
5.3.1	Integrale Analyse der Elementzusammensetzung	84
5.3.2	Lokale Analyse der Elementzusammensetzung	89
5.3.3	Versuche zur Abbildung mittels Röntgenstrahlung	90
5.3.4	Konzeption und Test eines Prototyps zur kombinierte Abbildung und Element- analyse einer Probenoberfläche	92
5.4	Möglichkeiten und Grenzen	103
6	Zusammenfassung und Ausblick	106
	Literaturverzeichnis	111

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kriterien zur Auswahl analytischer Methoden in Bezug auf das zu untersuchende Material und die zu erwartenden Ergebnisse und Aussagen der Analyse	4
2.2	Übersicht zu den möglichen Arten der Energie für die Anregung von Probenvolumen zur chemischen Analyse von Materialien	5
2.3	Auswahl von Methoden zur Elementanalyse von Materialien bei Nutzung verschiedener Anregungsformen und Signalarten	5
2.4	Schematische Darstellung zur Wechselwirkung von primärer Röntgenstrahlung und Materie	7
2.5	Vergleich der erreichbaren Ausbeuten bei Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung und Abläufen des Auger-Effekts	7
2.6	Schematischer Aufbau von klassischen Röntgenröhren in a) Endfensteranordnung und b) mit einer Seitenfensteranordnung	8
2.7	Schematischer Aufbau der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse	9
2.8	Schematischer Aufbau der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse	9
2.9	Schematischer Aufbau der μ -RFA	10
2.10	Schema der Kristallstruktur von LiTaO_3 - a: oberhalb der Curietemperatur (T_C) - b: unterhalb der Curietemperatur (T_C)	12
2.11	Schema zum Verhalten pyroelektrischer Kristalle im Vakuum bei Erwärmung von einer Ausgangstemperatur T_1 über T_2 zur Endtemperatur T_3 und anschließendes Abkühlen auf T_1' über T_2'	14
2.12	Vereinfachtes Prinzipschema einer pyroelektrischen Elektronen-/Röntgenquelle	16
2.13	Einfluss der Gasart auf die Intensität einer pyroelektrischen Röntgenquelle	17
2.14	Experimenteller Zusammenhang zwischen: Arbeitsdruck und a: maximaler Energie sowie b: erreichter Röntgenintensität bei Verwendung eines LiTaO_3 -Kristalls und eines Kupfertargets	18
2.15	Experimenteller Zusammenhang zwischen: Kristalldicke und a: maximaler Energie der detektierten Röntgenstrahlung sowie b: erreichter Röntgenintensität	19
2.16	Schematische Abbildung zu den geometrischen Bedingungen an einer Einzelkapillare zur Auslegung von Polykapillaroptiken; a: Parameter der Einzelkapillare; b: Reflexionsverhalten bei einfallender Röntgenstrahlung mit identischer Energie und gleichem Einfallswinkel	23
2.17	Schematische Darstellung der Fähigkeit einer Glasfaserpolykapillaroptik zur Fokussierung von Röntgenstrahlung	23
2.18	Funktionsweise eines $\text{Si}(\text{Li})$ -Detektors schematisch	25
2.19	Funktionsweise eines Silicon-Drift-Detectors schematisch	26
2.20	Energetisches Potential für Elektronen im Inneren eines Silicon-Drift-Detectors	26

2.21	Schematische Funktionsweise eines EDX-Detektorsystems inklusive Signalentstehung und Komponenten zur Signalerfassung	27
2.22	Einflussfaktoren auf die Intensität der detektierten Röntgenfluoreszenzstrahlung	29
2.23	EDX Beispielspektrum eines SDD-Detektors zur Beschreibung der Spektrenauswertung	30
4.1	Übersicht wesentlicher Parameter auf die Intensität und die Energie pyroelektrischer Röntgenquellen	33
4.2	Schematischer Aufbau der Versuche im Rasterelektronenmikroskop FEI XL 30 als Übersicht	36
4.3	Grundsätzlicher Aufbau der verwendeten pyroelektrischen a: Elektronenemitter und b: Röntgenquelle	36
4.4	Schematischer Versuchsaufbau zur Sichtbarmachung von Elektronen mittels Leuchtschirm im FEI XL 30	37
4.5	Schematischer Versuchsaufbau zur Detektion primärer Röntgenstrahlung im FEI XL 30	38
4.6	Schematischer Versuchsaufbau zur Detektion von Röntgenfluoreszenz im FEI XL 30	38
4.7	Foto zum Messaufbau der Kapazitätsmessung	39
4.8	Schematischer Messaufbau zur Kapazitätsmessung (mit pyroelektrischem Kristall)	40
4.9	Schematischer Messaufbau zur Kontrollmessung der Kapazitätsmessung (ohne pyroelektrischem Kristall)	40
4.10	Vakuumversuchsstand, Übersicht zum Versuchsaufbau, Frontansicht	41
4.11	Vakuumversuchsstand, Übersicht zum Versuchsaufbau, Seitenansicht	42
4.12	Schematischer Aufbau Versuche in Transmissionsanordnung	43
4.13	Schematischer Aufbau Versuche in Remissionsanordnung	44
4.14	Schematischer Aufbau RFA-Versuche in Remissionsanordnung	44
4.15	Schematischer Aufbau RFA-Versuche zur verbesserten Ortsauflösung a) mit Kapillaroptik b) mit Blende	45
4.16	Schematische Darstellung der verwendeten Röntgenkapillaroptik und die dazugehörigen elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Ober- und Unterseite	46
4.17	Schematischer Messaufbau für Abbildungsversuche	46
5.1	Vergleich der Temperaturverläufe beim Erwärmen von LTA 5,5,6 auf SMD-Widerstand und Leistungswiderstand	49
5.2	Vergleich der Temperaturverläufe beim Abkühlen von LTA 5,5,6 auf SMD-Widerstand und Leistungswiderstand	49
5.3	Vergleich der Temperaturverläufe beim Abkühlen von LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 auf einem SMD-Widerstand	50
5.4	Vergleich eines Aufheiz- und eines Abkühlenspektrums an LTA 5,5,6 mit Molybdäntarget	50
5.5	Messung des Stroms über einen Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 mit einem Aluminiumblech als Target	52
5.6	Vergleich der Spektren bei Anregung eines Bleitargets durch LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8	53
5.7	Messung des Stroms über einen Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 mit einem Aluminiumblech als Target	53
5.8	Messung des Elektronenstroms über einen parallelen Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 mit einem Aluminiumblech als Target	54

5.9	Messung des Elektronenstroms über einen zeitversetzten Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 mit einem Aluminiumblech als Target	55
5.10	Vergleich verschiedener metallischer Primärtargets bei Nutzung von LTA 5,5,8	56
5.11	Vergleich der Strommessung im REM mit der Dosismessung im vereinfachten Vakuumversuchsstand unter Nutzung von LTA 5,5,6	57
5.12	Vergleich der Messung der Äquivalenzdosisleistung in Abhängigkeit des Arbeitsdrucks im Vakuumversuchsstand unter Nutzung von LTA 5,5,6	58
5.13	Spektrum einer 20 Euro-Cent Münze mittels REM bei 25 keV Elektronenanregung	59
5.14	Röntgenfluoreszenzspektrum bei Nutzung verschiedener Targetmaterialien und LTA 5,5,8	59
5.15	Intensitätsvergleich der Linien für Kupfer, Aluminium, Zink und Zinn im Fluoreszenzspektrum einer 20 Euro-Cent Münze bei Nutzung verschiedener Targetmaterialien	60
5.16	Ablaufschema zu den durchgeführten Untersuchungsschritten	62
5.17	Frequenzabhängigkeit der Kapazitätsmessung	63
5.18	Temperaturabhängigkeit der Kapazitätsmessung	64
5.19	Ergebnisse der Kapazitätsmessung in Z-Richtung von LTA und LNB in Abhängigkeit der Grundfläche	65
5.20	Ergebnisse Kapazitätsmessung in Z- und X-Richtung von LTA und LNB in Abhängigkeit der Grundfläche	66
5.21	Bestimmung der relativen Permittivität auf Basis der Kapazitätsmessung in Abhängigkeit der Grundfläche und Kristallrichtung von LTA und LNB	67
5.22	Auswirkung schwankender Permittivität auf die Intensität der Röntgenstrahlung bei gleichen Kristallgeometrien	68
5.23	Auswirkung schwankender Permittivität auf die Energie der Röntgenstrahlung bei gleichen Kristallgeometrien	68
5.24	Selbstfokussierender Effekt von Elektronen bei LNB 7,7,6 während der Abkühlphase	70
5.25	Auswirkung einer Änderung des Arbeitsdrucks auf eine Röntgenquelle mit LTA 7,7,6	71
5.26	Auswirkung einer Änderung des Arbeitsdrucks auf die maximalen erfassten Röntgenenergien	72
5.27	Einfluss der Z-Abmaße auf die maximalen Röntgenenergien exemplarisch an zylindrischem LiTaO-Kristallen mit gleicher Grundfläche	74
5.28	Korrelation der maximalen Röntgenenergien in Abhängigkeit der Kristallgrundfläche	75
5.29	Erreichte Intensität am Cu-K-Peak in Abhängigkeit der Kristallgrundfläche für LTA und LNB im Vergleich	76
5.30	Übersicht zu den Ergebnissen der Abhängigkeit zwischen Intensität am höchsten Peak im Spektrum und dem Winkel zwischen Target und Austrittsfenster	78
5.31	Vergleich der gemessenen Gesamtintensitäten im Spektrum für die 12°-Remissions- und die Transmissionssanordnung der Targetmaterialien Kupfer, Blei, Tantal und Molybdän (bei der Transmissionssanordnung)	79
5.32	EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Kupfertarget in 12°-Anordnung bei Nutzung einer Teflonblende mit 1,5 mm Bohrung	80
5.33	EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Kupfertarget in 12°-Anordnung bei Nutzung einer Glasfaserpolykapillaroptik	81

5.34	EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Molybdäntarget in 12°-Anordnung bei Nutzung einer Teflonblende mit 1,5 mm Bohrung	82
5.35	EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Molybdäntarget in 12°- Anordnung bei Nutzung einer Glasfaserpolykapillarroptik	82
5.36	Vergleich der Intensitäten der Primärstrahlung bei Nutzung eines Kupfertargets in 12°-Anordnung als absolute Intensität ohne Blende oder Optik, mit einer 1,5 mm Bohrung in einer Teflonblende und mit einer Glasfaserpolykapillarroptik	83
5.37	EDX-Spektren der praktischen Erprobung zur Integralen chemischen Analyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar	86
5.38	EDX-Spektrum der praktischen Erprobung zur Integralen Elementanalyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 und Kupfertarget in 12°Anordnung bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar	87
5.39	EDX-Spektren der praktischen Erprobung zur Integralen Elementanalyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 und Kupfertarget in 12°Anordnung	87
5.40	EDX-Spektren der praktischen Erprobung zur Integralen Elementanalyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 und Kupfertarget in 12° Anordnung	88
5.41	RFA-Spektrum zur Auswertung als Linescan der Elemente Kupfer und Titan bei Nutzung eines Molybdäntargets in 12° - Anordnung	89
5.42	Auswertung als Linescan der Elemente Kupfer und Titan bei Nutzung eines Molybdäntargets in 12°-Anordnung mit einer 1,5 mm Bohrung in einer Teflonblende	90
5.43	Röntgenaufnahmen einer Büroklammer im Abstand von 30 mm zum Röntgenfenster auf einem Flächendetektor; dazugehörig der Temperaturverlauf des Kristalls LTA 5,5,6 und der mittels Personendosimeter ermittelten Intensität in unmittelbarer Nähe zur Büroklammer	91
5.44	Übersicht der anwendungsbezogen ausgewählten Parameter für die Nutzung einer pyroelektrische Röntgenquellen in Kombination mit einem Lichtmikroskop	92
5.45	Schematische Darstellung zur Anordnung aller Komponenten im Prototypen zur Kombination von pyroelektrischer Röntgenfluoreszenzanalyse und Lichtmikroskopie	93
5.46	Einsatz zur Positionierung aller Komponenten der pyroelektrische Röntgenquelle im Gehäuse	94
5.47	Gehäuse der pyroelektrischen Röntgenquelle	95
5.48	EDX-Spektrum der ausgekoppelten Röntgenstrahlung der pyroelektrischen Röntgenquelle bei Verwendung eines LTA 5,5,6-Kristalls	95
5.49	Linearführung zur Tischsteuerung des Prototypen	96
5.50	Tischsystem als Probenauflage zur Fixierung an der Linearführung; Kunststoff-3D-Druck	97
5.51	Übersichtsaufnahme des Prototyps mit Lichtmikroskop	98
5.52	Blick in die Probenkammer des Prototyps	98
5.53	EDX-Spektren einer RFA-Analyse einer Kupferprobe als Vergleich einer Messung mit und ohne Bleiabschirmung	99
5.54	Übersicht über die mittels Prototyp analysierten Blechmaterialien vorab unbekannter Zusammensetzung	99
5.55	Ergebnisse der Analysen von Blechproben vorab unbekannter Zusammensetzung als qualitative EDX-Analyse	100

5.56	Übersicht über die mittels Prototyp analysierten Implantatmaterialien vorab unbekannter Zusammensetzung	101
5.57	Ergebnisse der mikroskopischen Oberflächenaufnahmen mit den dazugehörigen Elementanalysen von Implantatproben unbekannter Zusammensetzung als qualitative EDX-Analyse	101
5.58	Mikroskopische Aufnahme der Implantatoberfläche des Implantats aus einer Titanlegierung, aufgenommen mittels Prototyp	102
5.59	Ergebnis der Analyse der Oberfläche des Implantats aus einer Titanlegierung; Zusammensetzung vorab unbekannt	102
5.60	Übersicht der Anwendbarkeit einer Röntgenfluoreszenz-Elementanalyse für Mikroskopische Anwendung (X-ELMA)	104
6.1	Blick in die Probenkammer des angepassten Prototyps	110
6.2	Rendering einer Integration aller Komponenten in ein objektivähnliches Gehäuse zur Anwendung im Objektivrevolver eines Lichtmikroskops	111

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht ausgewählter Materialeigenschaften einiger pyroelektrischer Materialien . .	13
2.2	Übersicht der wesentlichen Prozessparameter pyroelektrischer Elektronenemitter und Röntgenquellen aus der Literatur (Auswahl)	20
4.1	Zuordnung der verwendeten Materialien zu den jeweiligen Teilversuchen von der Methodenentwicklung bis zur Erprobung der angepassten Anordnungen zur Materialanalyse	35
4.2	Liste der Komponenten des Vakuumversuchsstandes	41
5.1	Übersicht der Quantifizierungsergebnisse einer der Zusammensetzung einer 20 Euro-Cent-Münze	61
5.2	Übersicht der Messergebnisse zur Bestimmung des Korrekturfaktors der Kapazitätsmessung	64
5.3	Vergleich der Anwendungsmerkmale von REM mit EDX, X-ELMA und AES	105

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
μRFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
AE	Augerelektronen
AES	Optische Atomemissionsspektroskopie
BSE	Rückstreuielektronen (engl. backscatterd electrons)
EBSD	Electron Backscatter Diffraction - Rückstreuielektronenbeugung
ED-RFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
LNB	Lithiumniobat-Kristall
LTA	Lithiumtantalat-Kristall
m%	Masseprozent
OZ	Ordnungszahl
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SDD	Silicon-Drift-Detector
SE	Sekundärelektronen
WD-RFA	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
X-ELMA	Röntgenfluoreszenz-Elementanalyse für mikroskopische Anwendung

Formel- und Einheitenverzeichnis

Formelzeichen	Benennung	Einheit
α_K	Wahrscheinlichkeit der Emission eines AE beim Auffüllen einer Leerstelle auf der K-Schale eines Atoms	
ΔX_f	Durchmesser des Fokus einer Röntgenquelle nach Durchgang durch eine Optik [μm]	
ΔX_S	Durchmesser des emittierenden Bereichs einer Röntgenquelle [μm]	
ω	Fluoreszenzausbeute	
ω_K	Fluoreszenzausbeute für Vorgänge auf der K-Schale eines Elements	
ω_L	Fluoreszenzausbeute für Vorgänge mit Beteiligung der L-Schale eines Elements	
ε'	Umrechnungsfaktor [eV]	
C_P	Konzentration eines Elements in einer Probe [m]	
C_S	Konzentration eines Elements in einem Standard [m]	
d_{cr}	Kritischer Durchmesser einer Glasfaserkapillare [μm]	
I_P	Nettopeakintensität eines Elements im Spektrum einer Probe [Counts]	
I_S	Nettopeakintensität eines Elements im Spektrum eines Standards [Counts]	
z_K	Abmaß des Kristalls in z-Richtung [mm]	
A	Fläche (Z-Oberfläche) des Kristalls [mm^2]	
C	Kapazität [F]	
d	Durchmesser einer Glasfaserkapillare [μm]	
E	Energie [eV]	
F	Fokusabstand [mm]	
p	pyroelektrische Konstante [$\text{C}/\text{m}^2\text{K}$]	
Q	Ladung [C]	
R	Biegeradius einer Einzelglasfaserkapillare [mm]	
V	elektrisches Potential	
ρ	Dichte eines Materials [g/cm^3]	
θ_{cr}	kritischer Winkel zur Totalreflexion von Röntgenstrahlung [mrad]	

ΔP	Änderung der spontanen Polarisierung [C/m ²]
ΔT	Temperaturänderung [K]
ϵ_0	Vakuumpermittivität [As/Vm]
ϵ_r	relative Permittivität

1 Einleitung

Materialanalyse und Mikroskopie bilden die Basis für die Charakterisierung des Gefüges, der Oberfläche und der Zusammensetzung eines Werkstoffs. Dabei können verschiedene physikalische Wechselwirkungen sowohl für die Abbildung von Werkstoffoberflächen, als auch für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung genutzt werden. Je nach Methode handelt es sich dabei um zerstörende oder zerstörungsfreie Untersuchungen. Die Auswahl der Methoden wird im Wesentlichen bestimmt durch die Kombination aus Fragestellung und Materialbeschaffenheit. Dabei sind hinsichtlich der Elementanalyse methodenbedingte Grenzen wie Nachweisgrenzen, laterale und spektrale Auflösung, qualitative und/oder quantitative Messung, standardfreie Analyse oder Messung mittels Standard und weitere Aspekte zu beachten. Auch die Form in der der Werkstoff vorliegt (Festkörper, Partikel, Pulver, Schaum, Materialverbund, Legierung etc.), dessen physikalische Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften, Schmelz- und Siedepunkte etc.), Oberflächenbeschaffenheit und Randbedingungen wie Verunreinigungen durch Herstellung und Einsatz, sind bei der Auswahl der Methode und bei der Durchführung der Messungen zu bedenken. Die Kombination aus einem Verfahren zur chemischen Analyse und einer Abbildungsmethode bietet wesentliche Vorteile. So ist es möglich, sich eine Übersicht über die Oberflächen des zu untersuchenden Objekts zu verschaffen. Dabei können beispielsweise Materialbeschaffenheit und Gefüge optisch beurteilt, auftretende Kontaminationen mit Fremdkörpern/-stoffen festgestellt werden, Inhomogenitäten oder Schichten auf Oberflächen beschrieben, analysiert und vermessen werden.

Eine etablierte Methode, die diese Möglichkeiten miteinander vereint, ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energie- oder wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, WDX). Dabei können mittels Anregung der Probe durch beschleunigte Elektronen hochaufgelöste Abbildungen in verschiedenen Abbildungsmodi aufgenommen werden und gleichzeitig kann die chemische Zusammensetzung der Probe lokal und integral bestimmt werden. Die Abbildung der Oberflächen bei gleichzeitiger chemischer Analyse ist prinzipiell auch bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) möglich. Hierbei wird Röntgenstrahlung genutzt, um charakteristische Röntgenstrahlung in der Probe anzuregen. Die Detektion erfolgt ebenfalls energie- oder wellenlängendispersiv (ED-RFA, WD-RFA). Zur Bildaufnahme werden lichteoptische Abbildungsmethoden mit geringen Vergrößerungen genutzt.

Beide Methoden bieten einige Vor- und Nachteile. Werden beispielsweise die energiedispersiven Varianten der Röntgenanalytik in Kombination mit der jeweiligen Bildgebung verglichen, so ergeben sich bei EDX im REM einige Einschränkungen hinsichtlich der Probenbeschaffenheit und Größe. So darf die zu analysierende Probe nicht ölig, feucht oder porig sein. Auch lose Verunreinigungen an der Oberfläche sollten vermieden werden und die Proben müssen elektrisch leitfähig sein oder entsprechend präpariert werden. Ist dies der Fall, so lassen sich alle Elemente im Ordnungszahlenbereich 5 - 92 qualitativ und 11 - 92 quantitativ analysieren. Die Analysedauern liegen im Bereich von einigen Sekunden bis Minuten, bei einer erreichbaren Ortsauflösung bis ca. 1 µm. Da die RFA grundsätzlich deutlich geringere Anforderungen an die Probenbeschaffenheit stellt und ebenso die Möglichkeit bietet,

in einem weiten Ordnungszahlbereich qualitative und quantitative Analysen durchzuführen, kann in Kombination mit einem Lichtmikroskop ein weiterer Anwendungsbereich abgedeckt werden, für den ansonsten Elektronenmikroskope eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Einsatz der RFA am Lichtmikroskop als Zielstellung definiert und die wesentlichen Randbedingungen erarbeitet. Der Aufbau einer solchen Vorrichtung unterliegt einigen geometrischen Randbedingungen und bedarf vor allem einer möglichst kleinen Röntgenquelle. Als Röntgenquellen zur RFA werden meist klassische Röntgenröhren oder radioaktive Isotope genutzt. Eine Alternative dazu stellen pyroelektrische Röntgenquellen dar. Die Anwendung des pyroelektrischen Effekts in einer Röntgenquelle bietet die Möglichkeit zur Erzeugung primärer Röntgenstrahlung, die ausreichende Energien und Intensitäten für die RFA bereitstellt. Derartige Röntgenquellen sind sowohl platzsparend und ebenso robust wie klassische Röntgenröhren und im Gegensatz zu radioaktiven Isotopen hinterlassen sie keinerlei radioaktiven Abfall (abh. von der Halbwertszeit der Isotope).

Die Nutzung des pyroelektrischen Effekts zur Emission und Beschleunigung von Elektronen wurde bereits 1974 anhand von Lithiumniobat (LiNbO_3) beschrieben [1]. In der Folge wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Nutzung von pyroelektrischen Materialien, in dem Fall Caesiumnitrat (CsNO_3), für die Erzeugung von Röntgenstrahlung beschrieben wurde [2]. Seither befasst sich eine Vielzahl von Forschungsvorhaben weltweit mit der Nutzbarmachung des pyroelektrischen Effekts für unterschiedliche Fragestellungen. Da der Schwerpunkt der Untersuchungen meist entweder grundlegende physikalische Eigenschaftsbestimmungen umfasst oder davon losgelöst eine konkrete Anwendung untersucht, fehlen systematische Grundlagenstudien zu wesentlichen Einflussfaktoren für eine Anwendung im Bereich der Materialanalyse. Diese sind jedoch zwingend notwendig für die Auslegung einer Röntgenquelle mit definierten und reproduzierbaren Emissionseigenschaften und für eine Bewertung der Anwendungsmöglichkeiten.

Hinzu kommt, dass die Anwendung an einem Mikroskop natürlich die Frage nach einer orts aufgelösten chemischen Analyse nach sich zieht. Grundsätzlich ist es möglich, RFA orts aufgelöst durchzuführen. Die Methode der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μRFA) nutzt dazu meist Glasfaserkapillaroptiken zur Fokussierung der primären Röntgenstrahlung. Damit können Ortsauflösungen von bis zu $\sim 30 \mu\text{m}$ erreicht werden [3]. Eine Kombination pyroelektrischer Röntgenquellen mit einer Fokussier Vorrichtung wurde bisher nicht beschrieben und somit auch keine Nutzung des pyroelektrischen Effekts zur μRFA . Bei einer derartigen Anwendung ist mit erheblichen Intensitätsverlusten zu rechnen und eine definierte Energie der Primärstrahlung von erheblichem Vorteil.

Im Rahmen dieser Arbeit soll erstmals eine systematische Grundlagenstudie zur Erfassung wesentlicher Einflussgrößen zur Intensitätsoptimierung, der energetischen Auslegung und der Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes pyroelektrischer Röntgenquellen im Bereich der Materialanalyse erfolgen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Methoden zur chemischen Analyse von Materialien

Für die Charakterisierung eines Materials kommen je nach Art, Menge und Erscheinungsform zahlreiche Methoden in Frage und sie kann grundsätzlich auf verschiedenen Skalen erfolgen. So lassen sich strukturelle Untersuchungen zum atomaren Aufbau, chemische Analysen zur Bestimmung der Elementzusammensetzung und Gefügeuntersuchungen unterscheiden [4]. Oft muss für einen umfassenden Überblick skalenübergreifend gearbeitet werden und es kommen mehrere analytische Methoden zum Einsatz. Diese sind dann wiederum abbildend oder nicht-abbildend, integral oder orts aufgelöst, zerstörend oder zerstörungsfrei, qualitativ oder quantitativ, haben unterschiedliche Aussagen zum Ergebnis, unterliegen messtechnischen Randbedingungen und besitzen unterschiedliche Nachweisgrenzen oder Elementsensitivitäten. Durch die Vielzahl an Einflussgrößen und möglichen Ergebnissen ist es wesentlich, die Fragestellung klar zu definieren und die Methoden dementsprechend auszuwählen. Für eine sinnvolle Erklärung zur Methodenauswahl werden in der Folge einige häufig genutzte Verfahren zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Werkstoffen, Festkörpern und Schichten beschrieben. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Verfahren der Oberflächenanalyse mit wenigen μm Wechselwirkungstiefe. Je nach Verfahren ergeben sich Einschränkungen hinsichtlich der Probenbeschaffenheit bzw. der generellen Nutzung der Methode für bestimmte Materialklassen. Die folgende Abbildung 2.1 beschreibt einige Kriterien für die Auswahl einer geeigneten Analyseverfahrens.

Für die Vielzahl an analytischen Methoden werden verschiedene physikalische Wechselwirkungen zur Anregung des zu analysierenden Probenvolumens genutzt. Die Art der Wechselwirkung entscheidet, welche von der Probe stammenden Signale zur Analyse genutzt werden können. Häufig treten bei der Wechselwirkung mehrere Effekte auf, welche auf unterschiedliche Art nutzbar gemacht werden können. Ein Beispiel ist die Wechselwirkung beschleunigter Elektronen mit einem Festkörper.

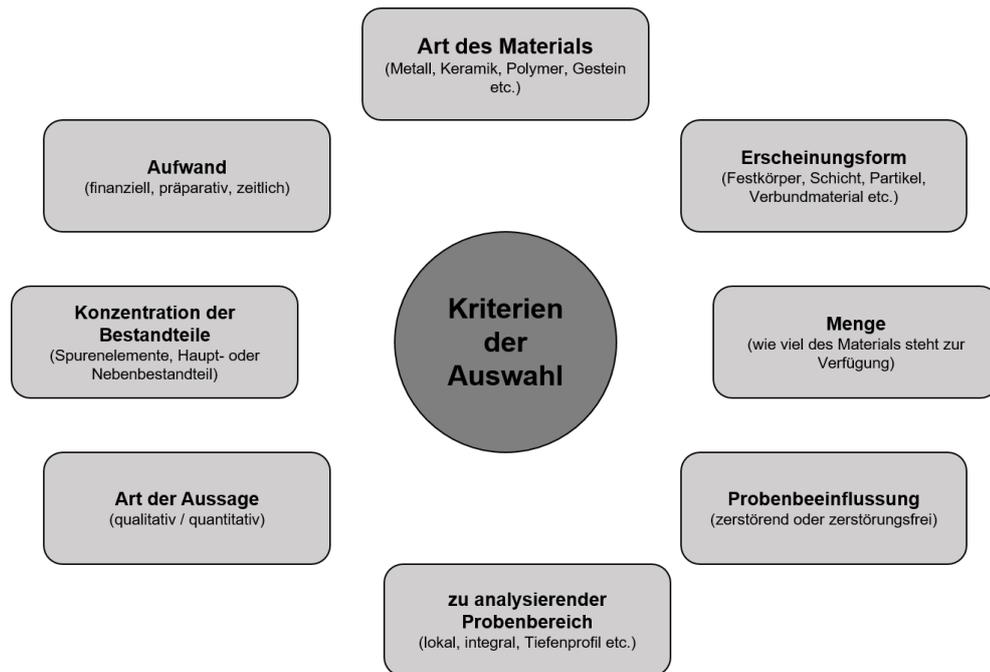


Abb. 2.1: Kriterien zur Auswahl analytischer Methoden in Bezug auf das zu untersuchende Material und die zu erwartenden Ergebnisse und Aussagen der Analyse

Trifft ein beschleunigtes Elektron mit ausreichend hoher Beschleunigungsenergie auf die Oberfläche eines Materials, kommt es zu elastischen und inelastischen Wechselwirkungen mit den Atomen dieses Materials. Dabei werden folgende Signale erzeugt [5, 4]:

- Sekundärelektronen (SE)
- Rückstreuelektronen (engl. backscattered electrons; BSE)
- Augerelektronen (AE)
- transmittierte Elektronen
- charakteristische Röntgenstrahlung
- Bremsstrahlung
- Kathodolumineszenz
- Wärme
- Probenstrom

Diese Signale können mit entsprechenden Detektoren beispielsweise für die Abbildung von Oberflächen oder für die Elementanalyse nutzbar gemacht werden. Grundsätzlich kommen weitere Möglichkeiten der Anregung eines Probenvolumens in Frage. Die wesentlichen sind in Abbildung 2.2 dargestellt [4, 5, 6].

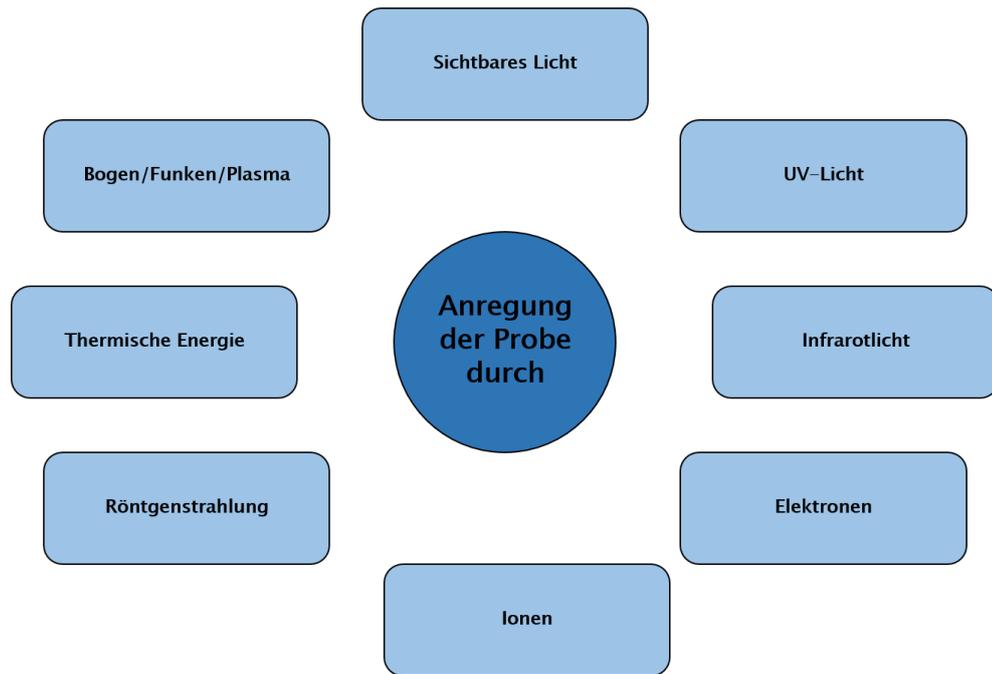


Abb. 2.2: Übersicht zu den möglichen Arten der Energie für die Anregung von Probenvolumen zur chemischen Analyse von Materialien

Wie vorab am Beispiel der Wechselwirkung von Elektronen mit einem Festkörper gezeigt, ergeben sich auch hier in vielen Fällen Mehrfachwechselwirkungen und entsprechend mehrere Signale, die genutzt werden können. Für eine gute Übersicht sind in der folgenden Abbildung 2.3 einige häufig genutzte Methoden der Bestimmung der Elementzusammensetzung eines Materials dargestellt [4, 5, 6].

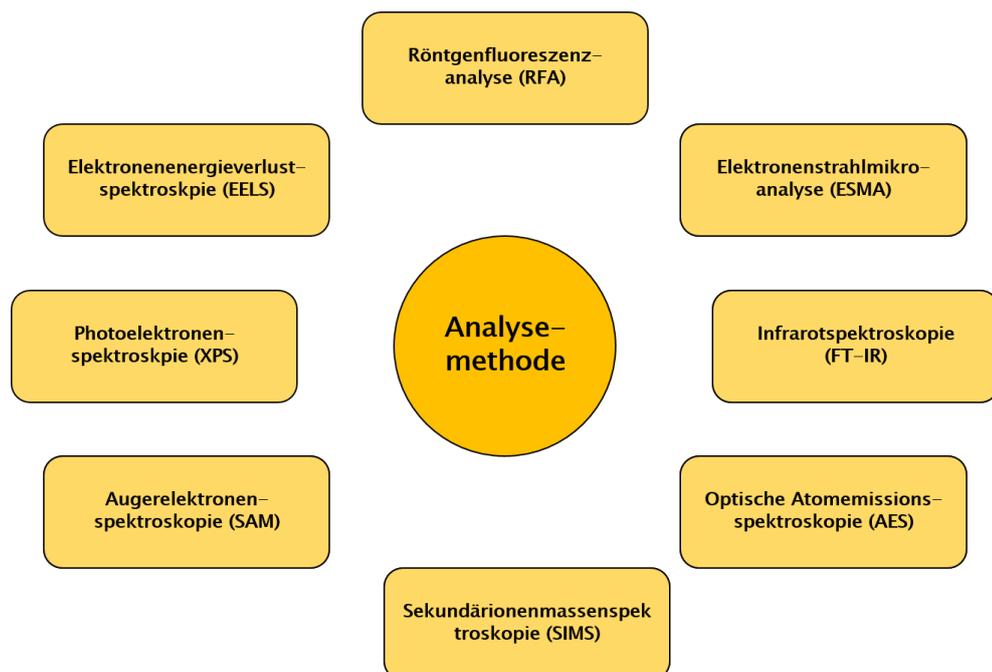


Abb. 2.3: Auswahl von Methoden zur Elementanalyse von Materialien bei Nutzung verschiedener Anregungsformen und Signalarten

Die dargestellten Methoden sind sowohl in der dafür notwendigen Gerätetechnik, als auch in Bezug auf die Anforderungen an das zu analysierende Material und die jeweils erzielbaren Messergebnisse stark unterschiedlich. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Nutzung des pyroelektrischen Effekts zur Röntgenelementanalytik liegt, wird die Röntgenfluoreszenzanalyse im folgenden Abschnitt separat beschrieben. Im Verlauf der Arbeit werden Verweise zu einigen der Methoden in Abbildung 2.3 auftreten. Insbesondere Ähnlichkeiten und Abgrenzungen zur gerätetechnisch aufwendigen Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) im REM, bei der es die Möglichkeit zur Abbildung der Probenoberflächen bei gleichzeitiger Elementanalyse über EDX und WDX gibt und zur robusten Methode der Optischen Atomemissionsspektroskopie (AES) zur integralen Analyse von Metallen ohne Möglichkeit zur Abbildung. Diese Vergleiche helfen bei der Einordnung der pyroelektrischen RFA hinsichtlich der methodenbedingten Möglichkeiten und Grenzen. Auch der Vergleich zur RFA und μ RFA wird wesentlicher Bestandteil dieser Einordnung sein. Als wesentliche Punkte für einen Vergleich unterschiedlicher Methoden können, zusätzlich zu den Auswahlkriterien aus Abbildung 2.1, genannt werden: die Komplexität der Gerätetechnik, die Arten der Anwendung (mobil/ortsfest), der Preis für die notwendigen Geräte und Peripherie sowie die Anforderungen an die Ausbildung des Bedienpersonals.

2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die RFA ist eine prinzipiell zerstörungsfreie Methode für die Elementanalyse von Materialien in einem weiten Bereich der Ordnungszahlen ($OZ > 5$). Es lassen sich qualitative und quantitative Analysen durchführen. Dabei bestehen kaum Anforderungen an die Probe selbst und ebenso an die Präparation der zu untersuchenden Proben [7]. Es können also, anders als bei der ESMA im REM oder bei AES ölige, feuchte und porige Proben untersucht werden. Grundsätzlich bestehen keine Einschränkungen hinsichtlich der Art des zu untersuchenden Materials. Es können demnach Metalle, Kunststoffe, Keramiken, Mineralien, Gesteine und ebenso Flüssigkeiten, Partikel, Korrosionsprodukte oder Stäube untersucht werden.

Das Prinzip der RFA beruht auf der Erfassung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Anregung einer Probe durch primäre Röntgenstrahlung. Trifft höherenergetische primäre Röntgenstrahlung auf Materie (Material, Probe), so kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Photonen der Primärstrahlung und den Elektronen der Probenatome. Dabei kommt es zum Herauslösen von Elektronen auf kernnahen Schalen, wodurch eine Elektronenleerstelle entsteht. Diese Elektronenleerstelle wird durch ein Elektron einer höheren Schale besetzt. Die dabei freiwerdende Energie kann in Form von Röntgenstrahlung abgegeben werden. Die Energie dieser Röntgenfluoreszenzstrahlung ist charakteristisch für den Übergang der Elektronen der jeweiligen Schale und somit elementcharakteristisch. Jedes Element hat, je nach Ordnungszahl und damit einhergehender Anzahl möglicher Übergänge zwischen den Schalen, einen Satz an Spektrallinien im Fluoreszenzspektrum. Mittels geeigneter Detektoren können die Energie und Intensität dieser Linien erfasst und für die Elementanalyse von Materialien genutzt werden [7]. Für kleine Ordnungszahlen (leichte Elemente) überwiegt der Auger-Effekt. Dabei wird die verbleibende Energiedifferenz nach Besetzen der Leerstelle nicht in Form von Strahlung emittiert, sondern es wird ein Elektron einer äußeren Schale abgegeben. Dieses Elektron wird als

Augerelektron bezeichnet. Die folgende Abbildung 2.4 zeigt die Vorgänge bei der Wechselwirkung mit primärer Röntgenstrahlung schematisch.

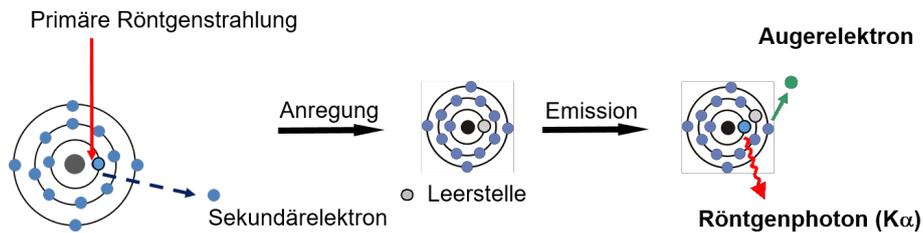


Abb. 2.4: Schematische Darstellung zur Wechselwirkung von primärer Röntgenstrahlung und Materie mit Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung oder Augerelektron nach Erzeugung einer Elektronenleerstelle auf der K-Schale eines Probenatoms und nachfolgendem Platzwechsellvorgang nach [8]

Die Ausbeute ω der Fluoreszenz nimmt mit steigender Ordnungszahl zu und für höhere Schalen ab. Somit ist die Ausbeute der Röntgenfluoreszenz für Vorgänge mit Beteiligung der K-Schale (ω_K) größer als jene bei Beteiligung beispielsweise der L-Schale (ω_L). Es gilt $\omega_K > \omega_L$. Die Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung und der Auger-Effekt sind konkurrierende Prozesse, sodass sich die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Augerelektrons beim Auffüllen einer Leerstelle der K-Schale eines Atoms mit $\alpha_K = (1 - \omega_K)$ beschreiben lässt [8] [9]. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

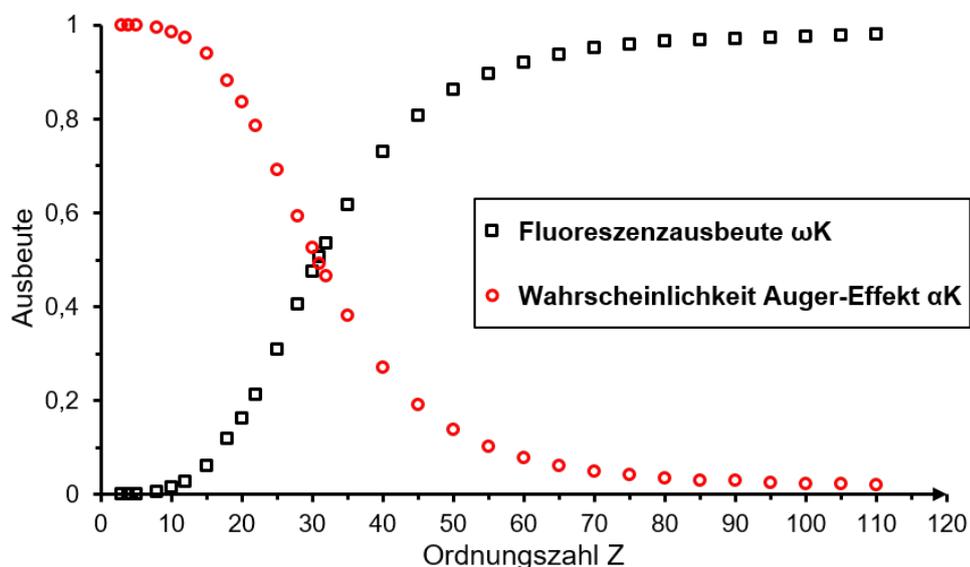


Abb. 2.5: Vergleich der erreichbaren Ausbeuten bei Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung und Abläufen des Auger-Effekts in Abhängigkeit der Ordnungszahl der Elemente einer Probe; die Ausbeute der Röntgenfluoreszenz nimmt mit steigender Ordnungszahl zu, wobei für niedrige Ordnungszahlen der Auger-Effekt überwiegt nach [9]

Zur Bereitstellung der primären Röntgenstrahlung kommen grundsätzlich verschiedene Quellen in Frage. Meist werden klassische Röntgenröhren eingesetzt. Diese bestehen im Wesentlichen aus einer evakuierten Kammer/Röhre, einem Elektronenemitter (Kathode), Hochspannungsgenerator, Target (Anode) und Fenster. Je nach Bauform und späterer Anwendung kommen verschiedene Targetmaterialien (Cu, W, Mo u.a.) als Seiten- oder Endfensteranordnung mit und ohne Targetkühlung oder Drehvorrichtung zur Anwendung [10]. Abbildung 2.6 zeigt den Aufbau klassischer Röntgenröhren schematisch.

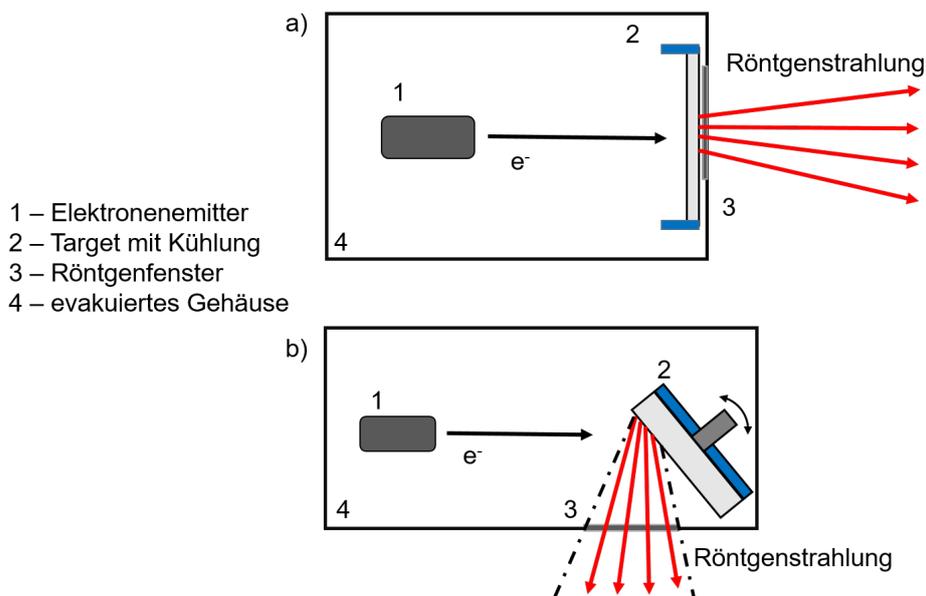


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau von klassischen Röntgenröhren in a) Endfensteranordnung mit einem Folientarget mit Kühlung und b) mit einer Seitenfensteranordnung mit massivem Target, Kühlung und Drehvorrichtung; Zwischen Elektronenemitter und Target liegt jeweils eine Hochspannung an; das Gehäuse ist evakuiert nach [10]

Die erreichbaren Leistungen liegen im Bereich $< 1 \text{ kW}$ bis $> 30 \text{ kW}$, wobei bei höheren Leistungen höhere Anforderungen an die Kühlung der Targets gestellt werden. Für die RFA, insbesondere die μRFA liegt der Fokus der Entwicklungen derzeit eher im Bereich von Röntgenquellen mit geringeren Leistungskennwerten ($< 1 \text{ kW}$), aber hoher Brillanz. Eine hohe Brillanz bedeutet, dass eine möglichst große Intensität, ausgehend von einem möglichst kleinen Bereich auf dem Röntgentarget emittiert wird. Hochleistungsrontgenröhren werden im medizinischen Bereich oder bei der Durchstrahlungsprüfung verwendet [10].

Zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung können aber auch radioaktive Isotope wie (^{55}Fe , ^{238}Pu , ^{244}Cm , ^{241}Am und weitere) oder Synchrotronstrahlung genutzt werden [10]. Insbesondere radioaktive Isotope sind bedingt durch geringen gerätetechnischen Aufwand, geringen Platzbedarf, geringes Gewicht und vergleichsweise geringe Kosten vor allem für transportable RFA-Anwendungen attraktiv. Allerdings ergeben sich hohe Anforderungen an die Sicherheit im Umgang mit derartigen Geräten, bedingt durch den zu gewährleistenden Strahlenschutz [10].

Bei der Art der Detektion werden zwei Methoden unterschieden. Die energiedispersive RFA (ED-RFA) und die wellenlängendispersive RFA (WD-RFA). Die Methoden unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich der Detektortechnik und somit der gesamten Gerätetechnik. Ein schematischer Aufbau

beider Varianten ist in den folgenden Abbildungen 2.7 und 2.8 dargestellt. Bei der ED-RFA werden zur Erfassung der charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung der Probe Halbleiterdetektoren genutzt. Diese ermöglichen kurze Analysedauern durch hohe Zählraten [7]. Der in Abbildung 2.7 ersichtliche Aufbau besteht lediglich aus Röntgenquelle, Probe und Detektor. Im Vergleich zu WD-RFA ergeben sich allerdings eine geringere Sensitivität und schlechtere spektrale Auflösung.

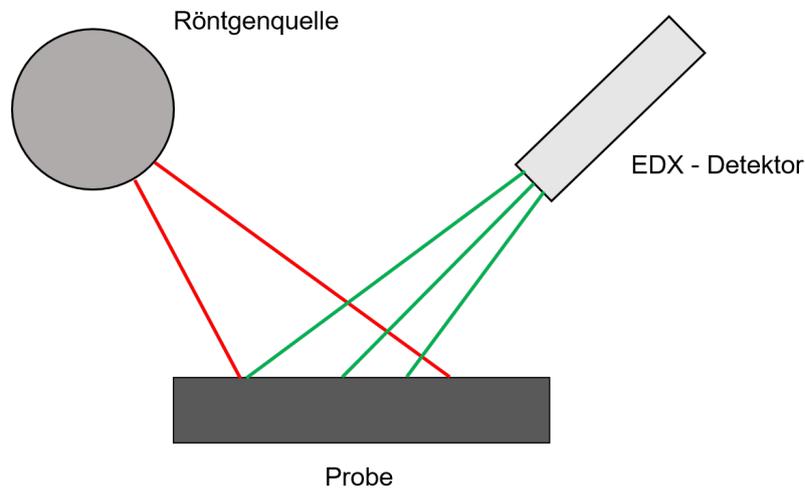


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse, bestehend aus Röntgenquelle, Probe und energiedispersivem Detektor, nach Wechselwirkung der primären Röntgenstrahlung (rot) wird charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung (grün) der Probe erfasst und ausgewertet nach [7]

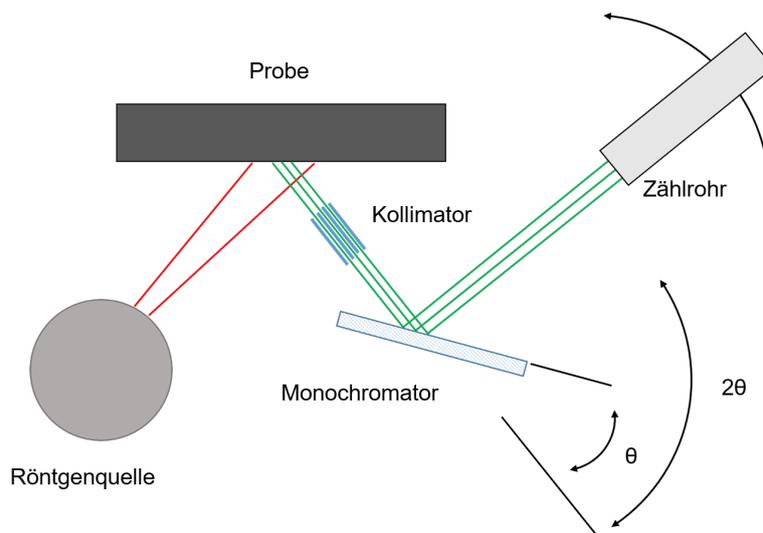


Abb. 2.8: Schematischer Aufbau der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse, nach Wechselwirkung der primären Röntgenstrahlung (rot) wird charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung (grün) der Probe zunächst kollimiert und mittels Kristallmonochromator in Richtung des Detektors (Zählrohr) gebeugt; am Detektor wird die eintreffende Strahlung erfasst und winkeltreu ausgewertet; alle Komponenten sind auf einem Rowlandkreis angeordnet, der Detektor durchläuft während der Messung einen Kreisbahnabschnitt, wobei in einigen Fällen auch der Kristallmonochromator gekippt werden kann nach [7]

Der in Abbildung 2.8 ersichtliche Aufbau der WD-RFA ist deutlich komplexer im Vergleich zur ED-RFA. Neben Röntgenquelle, Probe und Detektor werden zusätzlich Kollimator und Monochromator verwendet. Als Detektoren können hier einfache Zählrohre oder Szintillatoren verwendet werden. Der Vorteil dieser Variante zeigt sich in einer deutlich höheren spektralen Auflösung, mit deutlich weniger Peaküberlappungen und höherer Sensitivität. Nachteil ist eine höhere Analysedauer bedingt durch das Verfahren des Zählrohrs entlang der festgelegten Messgeometrie (Rowlandkreis) [5]. Zur Funktionsweise der Detektoren wird auf Abschnitt 2.5 verwiesen.

Neben der Unterteilung in ED-RFA und WD-RFA gibt es Sonderformen, wie Totalreflexions-RFA, bei der es vorwiegend um die Analyse dünner Schichten geht und der μ -RFA zur orts aufgelösten Elementanalyse. Insbesondere die μ -RFA ist für die vorliegende Arbeit von Interesse. Die Möglichkeit der orts aufgelösten Elementanalyse ist im Bereich der Werkstofftechnik ein wichtiges Hilfsmittel zur Beschreibung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. So können Inhomogenitäten oder lokale chemische Veränderungen eines Werkstoffs in der Größenordnung weniger μm zu Veränderungen der Bauteileigenschaften führen. Derartige Inhomogenitäten lassen sich beispielsweise im Gefüge eines metallischen Bauteils mittels Mikroskopie nachweisen, aber allein anhand einer optischen Auswertung nicht hinreichend beschreiben. So ist es zwingend erforderlich, die Elementzusammensetzung zu bestimmen. Für einen möglichst korrekten Nachweis der enthaltenen Elemente ist es hilfreich, lediglich die Zusammensetzung der Inhomogenität, ohne Miterfassen einer Matrixkomponente (restliches Gefüge), zu bestimmen. Neben der Elektronenstrahlmikroanalyse im REM kann dazu die μ -RFA genutzt werden. Dabei wird die zur Anregung verwendete primäre Röntgenstrahlung mittels geeigneter Optiken fokussiert, sodass ein wenige μm großer Bereich der Probe angeregt wird. Der schematische Aufbau einer μ -RFA ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Möglichkeiten der Fokussierung werden in einem separaten Kapitel 2.4 beschrieben.

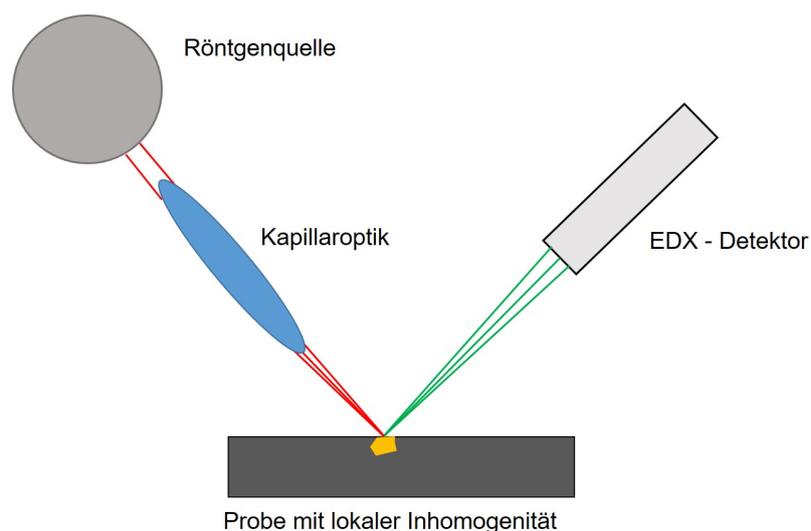


Abb. 2.9: Schematischer Aufbau der μ -RFA, bestehend aus Röntgenquelle, Probe und energiedispersivem Detektor, nach Fokussierung der primären Röntgenstrahlung (rot) und Wechselwirkung mit einer Probe wird charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung (grün) der Probe erfasst und ausgewertet, dabei können auch lokale Unterschiede in der Elementzusammensetzung (gelb) orts aufgelöst detektiert werden nach [10]

2.3 Der pyroelektrische Effekt

2.3.1 Pyroelektrische Materialien und Materialeigenschaften

Bereits im antiken Griechenland war der pyroelektrische Effekt bekannt. Er wurde wahrscheinlich an Turmalin beobachtet, einem Mineral, das bei Erwärmung Staubkörner anzieht [11]. Den Nachweis des Effekts erbrachte Aepinus Mitte des 18. Jh. ebenfalls an Turmalin. Er beschrieb, dass ein Turmalinkristall auf 120 °C erwärmt und anschließend mit einem Gemisch aus Schwefel und Mennige (Bleioxid) bestäubt wurde. Durch Reibung der Partikel in einem Baumwollbeutel kam es zu einer negativen Aufladung der Schwefelteilchen und zu einer positiven Aufladung der Mennigeteilchen. Die unterschiedlich geladenen Partikel hafteten an unterschiedlichen Enden des Kristalls, sobald sich dieser abkühlte. Durch die unterschiedliche Färbung von Schwefel (gelb) und Mennige (rot) ließ sich der Effekt gut beobachten. Bei erneuter Erwärmung kehrte sich der Effekt um und die Partikel hafteten an jeweils anderen Ende des Kristalls [12].

Der pyroelektrische Effekt beruht auf dem Vorhandensein eines permanenten elektrischen Dipolmoments infolge eines fehlenden Symmetriezentrums des pyroelektrischen Kristalls. Diese Polarisierung führt zur Entstehung elektrostatischer Ladungen am Kristall. Befindet sich der Kristall im thermischen Gleichgewichtszustand, so werden diese Ladungen an der Kristalloberfläche durch freie Ladungsträger in der Umgebung kompensiert. Verändert sich aber die Temperatur des Kristalls im Vakuum, so kommt es zu einer Ladungsverschiebung und die Kompensation kann nicht vollständig erfolgen. Es kommt zur Ausbildung makroskopischer elektrischer Felder. Diese Polarisierung ohne Einwirken äußerer elektrischer Felder wird als spontane Polarisierung bezeichnet [13, 12, 2].

Anhand der in Abbildung 2.10 dargestellten Kristallstruktur von LiTaO_3 lassen sich die vorab beschriebenen Vorgänge gut verdeutlichen. Die spontane Polarisierung des Kristalls erfolgt in der ferroelektrischen Phase entlang der Z-Achse des Kristalls. Er beruht auf einer Verschiebung der Lithium- und Tantalionen relativ zu den Sauerstoffionen. In Folge dieser azentrischen Positionen im Gitter bildet sich kein Symmetriezentrum aus und es kommt zu einer ausgeprägten Polarität. Dabei wird bei Abkühlung die eine Kristalloberfläche senkrecht zur Z-Achse des Kristalls positiv (Z^+) und die andere negativ geladen (Z^-) [14, 15, 12].

Oberhalb einer bestimmten Temperatur kommt zu einem Phasenübergang in eine höhersymmetrische Phase. Diese Temperatur wird als Curietemperatur (T_C) bezeichnet und es tritt keine spontane Polarisierung mehr auf. Diese Hochtemperaturphase wird als paraelektrische Phase bezeichnet [12]. Die Abbildung 2.10 zeigt die Positionen der Ionen im Gitter während der paraelektrischen Phase (a) und der ferroelektrischen Phase (b) am Beispiel von LiTaO_3 [14]. Gleiches gilt für LiNbO_3 [15].

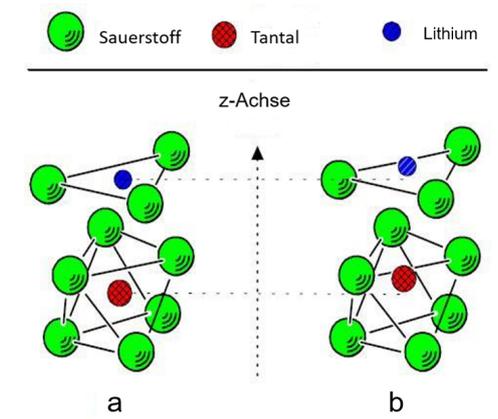


Abb. 2.10: Schema der Kristallstruktur von LiTaO_3 - a: oberhalb der Curietemperatur (T_C) - b: unterhalb der Curietemperatur (T_C); unterhalb der Curietemperatur befinden sich die Lithium- und Tantalionen in einer azentrischen Position zu den Sauerstoffionen; der Kristall ist polarisiert; nach [14]

Da die Änderung der spontanen Polarisation mit einer Temperaturänderung einhergeht, kommt es neben der Verschiebung der Ionen relativ zueinander auch zu einer Volumenänderung. Durch die damit einhergehende Gitterdeformation wird der pyroelektrische Effekt von einem piezoelektrischen Effekt überlagert. Zur Bestimmung des reinen pyroelektrischen Anteils an der Polarisation, also des wahren Pyroelektrischen Effekts, wäre Volumenkonstanz notwendig. Da dies physikalisch unmöglich ist, kommt es stets zu einer Überlagerung beider Effekte [12].

Die phänomenologische Beschreibung des pyroelektrischen Effekts kann über folgende Gleichung erfolgen:

$$\Delta P = p \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Wobei ΔP die Änderung der spontanen Polarisation, p die pyroelektrische Konstante und ΔT die Änderung der Temperatur ist. Die Einheit der pyroelektrischen Konstante p wird mit $\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ angegeben und ist ein Materialkennwert [12].

Es gibt eine Reihe pyroelektrischer Materialien. Diese können als Einkristall, polykristalline Keramik oder Polymer vorliegen. Anwendung finden sie dabei als Vollmaterial oder Beschichtung [13]. Einige Beispiele sind Lithiumniobat (LiNbO_3), Lithiumtantalat (LiTaO_3), Bleizirkonattitanat (PbZrTiO_3) oder Bariumtitanat (BaTiO_3) [12]. Anwendung finden diese Materialien beispielsweise als Sensoren in Bewegungsmeldern, zur berührungslosen Temperaturmessung aber auch für Infrarotabbildungssysteme [13]. Einige wesentliche Eigenschaften, wie die Curietemperatur (T_C), pyroelektrische Konstante (p) oder die relative Permittivität (ϵ_r) ausgewählter pyroelektrischer Materialien sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.1: Übersicht ausgewählter Materialeigenschaften einiger pyroelektrischer Materialien nach [12] [16] [11] [13]

Material	Werkstoffgruppe	ferroelektrisch	T_C in [°C]	p bei RT in [$\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$]	ϵ_r
BaTiO ₃	Polykristall	ja	120	200	~ 160
LiNbO ₃	Einkristall	ja	1140	83	30
LiTaO ₃	Einkristall	ja	665	176	45
Turmalin	Einkristall	nein	-	4	9
PbZr _{0.45} Ti _{0.55} O ₃	Polykristall	ja	400	4,2	400

2.3.2 Pyroelektrische Elektronenemitter und Röntgenquellen

Die Nutzung des pyroelektrischen Effekts zur definierten Emission von Elektronen wurde erstmals 1974 anhand von LiNbO₃ beschrieben. Ein zylindrischer Kristall mit einem Durchmesser von ca. 16 mm wurde auf einem Kupferblock montiert. Dieser konnte geheizt und gekühlt werden. Direkt vor der Kristalloberfläche (1 - 2 mm Abstand) wurde ein Leuchtschirm mit Kamerasystem positioniert. Der Kristall wurde so ausgerichtet, dass die Polarisationsrichtung des Kristalls senkrecht zur Kristalloberfläche, die in Richtung des Leuchtschirms zeigte, ausgerichtet war. Der gesamte Aufbau befand sich dabei in einer evakuierten Kammer mit einem Kammerdruck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Bei Änderung der Kristalltemperatur von 25 °C auf 100 °C konnten eine Elektronenemission durch Leuchteffekte auf dem Schirm erfasst werden. Dabei wurden Feldstärken in der Umgebung des Kristalls von bis zu $1,35 \cdot 10^7$ V/cm erreicht. Es wurde angenommen, dass eine derartige elektrische Feldstärke ausreichend für eine Feldemission von Elektronen aus der Z-Oberfläche des Kristalls ist. Insgesamt wurde ein dynamisches Verhalten bestehend aus Entladungseffekten und teilweise anhaltender Elektronenemission beschrieben. Die Entladungsvorgänge gehen dabei mit einem kurzzeitigen massiven Anstieg der Elektronenemission (als discharge burst bezeichnet) einher und sind gefolgt von einer deutlichen Verringerung der elektrischen Feldstärke. Dieser Effekt wurde auf eine Gasentladung gefolgt von einer Neutralisierung von Oberflächenladungen zurückgeführt und als sich periodisch wiederholend beschrieben [1].

Dass die Energie der so emittierten Elektronen ausreichend ist, um Röntgenstrahlung zu erzeugen wurde 1992 nachgewiesen. Dabei wurde ein $2 \cdot 3 \cdot 8 \text{ mm}^3$ CsNO₃- Kristall über einen Zeitraum von ca. 5 Minuten und einem Kammerdruck von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar von -196 °C auf 0 °C erwärmt. Eine im Abstand von 5 mm zur Kristalloberfläche positionierte Goldfolie fungierte bei diesem Versuch als Target. Mittels eines engergiedispersiven Röntgendetektors (Si(Li)) konnte über einen Zeitraum von etwa einer Minute kontinuierlich Röntgenstrahlung (Au-L α und Au-L β) detektiert werden. Die Elektronenemission wird als Restgasionisierung beschrieben [2].

Eine genauere Definition der Elektronenemission und die Beschreibung der damit verbundenen elektrostatischen Vorgänge erfolgte zu Beginn der 2000er Jahre. Zunächst ist festzuhalten, dass die entstehenden Oberflächenladungen bei einer Temperaturänderung eines pyroelektrischen Materials bei Normaldruck durch freie Ladungsträger in der umgebenden Luft so schnell kompensiert werden, wie sie entstehen. Diese Ladungskompensation wird unterdrückt, sobald die Menge an umgebenden Molekülen reduziert wird. Abbildung 2.11 zeigt das Verhalten pyroelektrischer Kristalle bei einer Temperaturänderung im Vakuum.

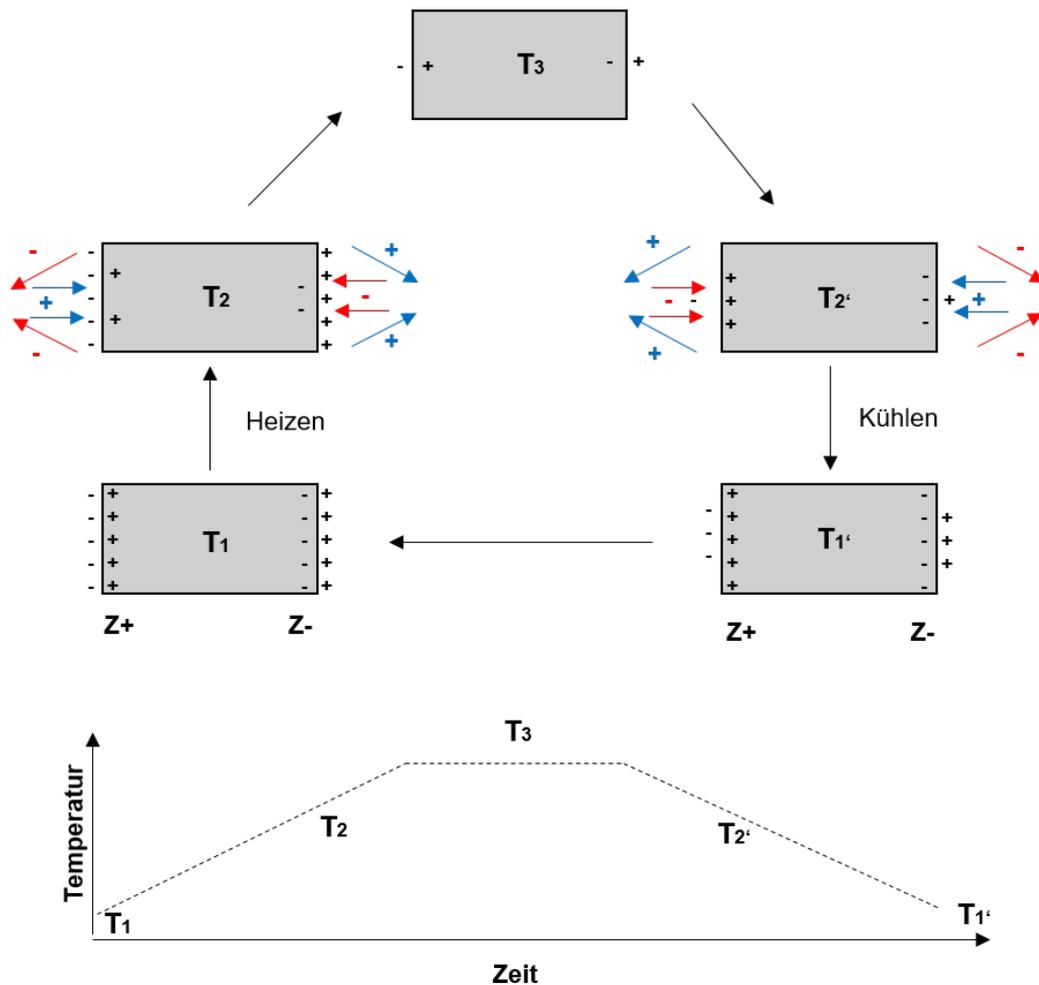


Abb. 2.11: Schema zum Verhalten pyroelektrischer Kristalle im Vakuum bei Erwärmung von einer Ausgangstemperatur T_1 über T_2 zur Endtemperatur T_3 und anschließendes Abkühlen auf T_1' über T_2' , dabei sind die vorherrschenden positiven (+) und negativen (-) statischen Ladungen schwarz und die durch Restgasionisierung erhaltenen freien Elektronen rot und freien Ionen blau mit den jeweiligen Beschleunigungsrichtungen dargestellt nach [17]

Bei der Temperatur T_1 und dem ersten Erwärmungsvorgang sind die Oberflächenladungen des Kristalls zunächst durch Ladungsträger mit umgekehrtem Vorzeichen kompensiert. Das äußere elektrische Feld ist demnach null. Wird nun die Kristalltemperatur auf T_3 über T_2 erhöht, kommt es zu einer Abnahme der inneren Polarisation proportional zur Temperaturänderung und dem pyroelektrischen Koeffizienten des Materials. Bedingt durch das Vakuum und die somit geringe Anzahl an freien Ladungsträgern in der Kristallumgebung bleiben unkompenzierte Ladungen auf der Kristalloberfläche zurück. Dies führt zur Erzeugung eines äußeren elektrischen Feldes. Der Aufbau der Ladung erfolgt in selbem Maße, wie die Abnahme der inneren Polarisation. Durch das elektrische Feld findet nun eine Ionisierung des Restgases statt, welche die Oberflächenladungen nach und nach kompensiert. Diese Vorgänge sind demnach stark vom Restgasdruck abhängig. Findet der Aufbau des Feldes zu schnell statt, kann es zu Entladungseffekten kommen, wodurch die externen Ladungsträger schlagartig von der Kristalloberfläche entfernt werden. Dieser Entladungseffekt wird mit geometrisch bedingten lokalen Feldstärkeüberhöhungen erklärt, welche lokal unterschiedliche Ionisationseffekte hervorrufen können [1]. Wird die Temperatur des Kristalls nun von T_3 über T_2' auf T_1' gesenkt, besitzt der Kristall eine große interne Polarisationsladung. Diese Ladung erzeugt ein starkes elektrisches Feld, welches als

statische Ladung bezeichnet werden kann. Diese statische Ladung führt neben der Restgasionisierung zu starken Anziehungs- und Abstoßungsvorgängen in Abhängigkeit der jeweiligen Ladungs- und Ladungsträgervorzeichen [17].

Insbesondere die Abstoßungsvorgänge der Elektronen an der negativ geladenen Kristalloberfläche sind für die Nutzung von pyroelektrischen Kristallen zur Erzeugung von Röntgenstrahlung entscheidend und stehen im Vordergrund der weiteren Beschreibung, auch wenn die Nutzung von positiven Ionen und die Emission von Neutronen ebenfalls in der Literatur beschrieben wird [17, 18, 19, 20, 21].

Seit den frühen 2000er Jahren erfolgten zahlreiche Untersuchungen zu verschiedenen pyroelektrischen Materialien und deren Verhalten im Hinblick auf die Emission von Elektronen und deren Nutzung zur Erzeugung von Röntgenstrahlung. Dabei wurde deutlich, dass es einige wesentliche Einflussfaktoren auf das Verhalten der Kristalle in Bezug auf die Emission und Beschleunigung von Elektronen gibt. Diese werden in der Folge zusammengefasst:

Theoretische Betrachtungen zur Beschreibung des elektrischen Feldes:

Für die technische Anwendung pyroelektrischer Materialien ist es, unabhängig von der Art der Anwendung notwendig, über Berechnungsgrundlagen zur Beschreibung der auftretenden Effekte zu verfügen. Einige Wesentliche sind in der Folge zusammengefasst. Basis bildet dabei die bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebene Gleichung 2.1 zur Änderung der spontanen Polarisation. Zusätzlich erfolgt eine Betrachtung des elektrischen Potentials V . Dabei wird der Kristall als Kondensator betrachtet. Gleichung 2.2 zeigt den Zusammenhang des elektrischen Potentials, der Änderung der spontanen Polarisation ΔP , der Fläche A der Z-Oberfläche der verwendeten pyroelektrischen Materialien und der Kapazität C [22, 12, 23].

$$V = \frac{\Delta P \cdot A}{C} \quad (2.2)$$

Dabei kann die Kapazität C anhand von Gleichung 2.3 beschrieben werden, wobei ε_0 die Permittivität des Vakuums, ε_r die relative Permittivität und z_K die Abmaße des Kristalls in Polarisationsrichtung (Z-Richtung) beschreiben [24].

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{z_K} \quad (2.3)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Permittivität, welche die Polarisierbarkeit des Materials beschreibt, für pyroelektrische Materialien stark richtungsabhängig ist. Zusätzlich existiert eine Temperaturabhängigkeit bedingt durch eine erhöhte Eigenbewegung der Ladungsträger des Materials bei Energiezufuhr. Dies führt zu einer sinkenden relativen Permittivität bei Erhöhung der Temperatur. In den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden diese Materialkennwerte für LiTaO_3 und LiNbO_3 experimentell ermittelt. Die meist im Hinblick auf die Beschreibung der optischen Eigenschaften bestimmten Werte schwanken, bedingt durch verschiedene Messaufbauten. Die Werte liegen dabei für LiTaO_3 bei $\varepsilon_{r,z} \sim 45$ und $\varepsilon_{r,x-y} \sim 51$ und für LiNbO_3 bei $\varepsilon_{r,z} \sim 29$ und $\varepsilon_{r,x-y} \sim 85$ [15, 16, 25, 26, 27].

Werden die vorab beschriebenen Gleichungen 2.1 bis 2.3 in Zusammenhang gebracht, ergibt sich Gleichung 2.4 und zeigt den direkten Zusammenhang des elektrischen Potentials des pyroelektrischen Kristalls mit den wesentlichen Materialeigenschaften, der Ausdehnung des Kristalls in Z-Richtung und der Änderung der Temperatur als Prozessgröße [24, 28].

$$V = \frac{p \cdot z_K \cdot \Delta T}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (2.4)$$

Experimentelle Betrachtung von Einflussfaktoren:

Für die experimentelle Ermittlung von Einflussfaktoren wurde in vielen Arbeiten ein grundsätzlich ähnlicher prinzipieller Aufbau verwendet [29, 30, 31, 17, 24]. Für die Funktionsweise des pyroelektrischen Effekts ist eine Möglichkeit die Kristalltemperatur aktiv zu ändern zwingend erforderlich. Dies erfolgt bis auf wenige Ausnahmen durch Heizen. Somit ist eine wesentliche Komponente eine Heizmöglichkeit (1), die ebenso zur Fixierung des pyroelektrischen Materials (2) genutzt werden kann. Zum Nachweis der Emission von Elektronen / Ionen / Neutronen / Röntgenstrahlung ist ein Detektorsystem oder Target (3) vor einer der Z-Oberflächen des Kristalls angeordnet. Damit die vorab beschriebenen Ionisierungseffekte ablaufen können, muss der Versuchsaufbau evakuiert werden. Weiterhin besteht in einigen Fällen die Möglichkeit der Druckregelung und der Nutzung von Prozessgasen [32, 33, 30, 34]. Abbildung 2.12 dient zur Veranschaulichung und bezieht sich nicht konkret auf eine bestimmte Quelle. Derartige Versuchsaufbauten werden in vielfältigen Abwandlungen verwendet, um die in der Folge beschriebenen Einflussgrößen zu betrachten.

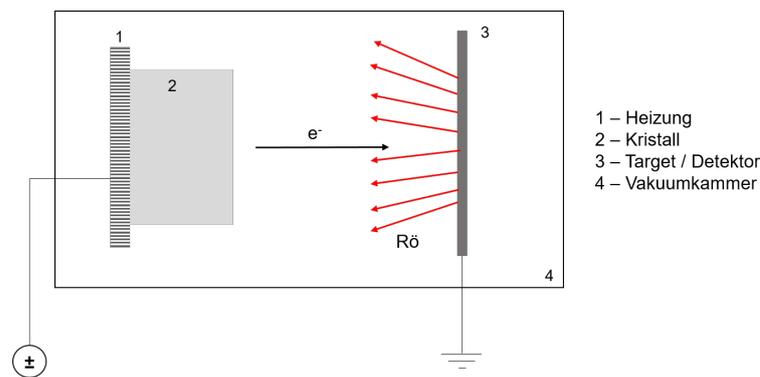


Abb. 2.12: Vereinfachtes Prinzipschema einer pyroelektrischen Elektronen-/Röntgenquelle; mit pyroelektrischem Kristall, Heizung mit Stromversorgung, Röntgentarget oder Detektor zum Nachweis von Elektronen in einem evakuierten Gehäuse nach [29, 30, 31, 17, 24]

Einfluss der Temperaturänderung und Arten der Temperaturregelung:

Es kommen grundsätzlich verschiedene Arten der Temperierung der Kristalle in Frage. In nahezu allen in der Literatur beschriebenen Fälle erfolgte die Temperierung der Kristalle direkt an der Kristalloberfläche. Eine Erwärmung der Kristallumgebung oder der gesamten Versuchsaufbauten ist zur Realisierung rascher Temperaturänderungen nicht praktikabel. Die Kristalle werden in der Regel an einer der Z-Oberflächen erwärmt, so ist die jeweils andere Z-Oberfläche nicht im Kontakt mit anderen Komponenten und zeigt frei in die Versuchskammer. Eine Erwärmung von einer der anderen Flächen des Kristalls ist nicht möglich, da es zu einer Überbrückung der Oberflächenladungen am Kristall kommen würde. Die Temperierung kann über Heizen oder Kühlen erfolgen. Eine Kühlung ist durch Nutzung von flüssigem Stickstoff möglich, wobei der Kristall direkt durch den Stickstoff oder durch einen Kühlfinger, der als Kontaktierung zwischen Kristalloberfläche und Stickstoffreservoir dient, gekühlt wird [2, 35]. Ebenso können Peltierelemente genutzt werden, die sowohl Heizen, als auch Kühlen erlauben [36]. Eine einfache und effektive Methode zur Erwärmung der Kristalle bieten elektrische Widerstände. Diese ermöglichen über die jeweiligen Widerstandswerte und/oder

die genutzte Versorgungsspannung eine Anpassung der Kristalltemperaturen bzw. eine Regelung der Temperaturänderung [2, 29, 24]. Ebenso wurden kontaktlose Varianten der Heizung über Induktion [23] oder UV- oder Infrarot-Laser beschrieben [37]. Auch wenn die Curietemperatur von LiTaO_3 und LiNbO_3 deutlich höher liegen, erfolgt das Heizen meist lediglich auf Temperaturen unterhalb von 200°C . Im Bereich dieser Temperatur kommt der Effekt der Elektronenemission durch Leitungseffekte innerhalb des pyroelektrischen Kristalls zum Erliegen [38]. Demnach werden meist ΔT zwischen 20 K und 180 K, ausgehend von Raumtemperatur genutzt.

Typischerweise werden für die Erwärmungs- und Abkühlphasen einige Minuten benötigt [29]. Auch eine zyklische Temperaturführung ist möglich und führt zu einer zyklischen Elektronenemission [35]. Der Prozess ist demnach reproduzier- und steuerbar.

Einfluss des Umgebungsdrucks und der Art des Restgases:

Da die Gasionisation ein wesentlicher Bestandteil des ablaufenden Prozesses ist, sind die Gasart und der Arbeitsdruck entscheidende Parameter für die Auslegung pyroelektrischer Elektronenemitter und Röntgenquellen. In den meisten experimentellen Untersuchungen wurde Luft als Arbeitsgas genutzt. Abbildung 2.13 zeigt einen Vergleich verschiedener Arbeitsgase im Hinblick auf deren Einfluss auf die Intensität detektierte Röntgenstrahlung [30].

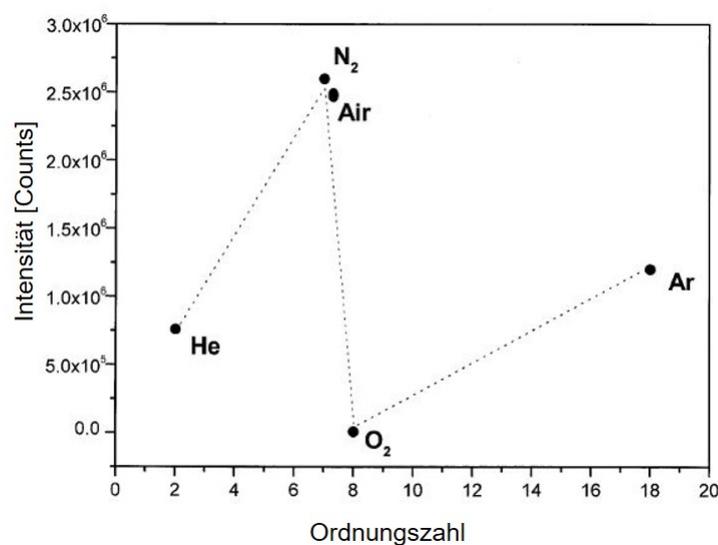


Abb. 2.13: Einfluss der Gasart auf die Intensität einer pyroelektrischen Röntgenquelle, erfasst als kumulierte Counts mittels EDX-Detektor bei Erwärmung eines LiTaO_3 -Kristalls von 3°C auf 120°C und anschließender Abkühlung [30]

Als Kristall wurde ein $6,5 \cdot 3,1 \cdot 2 \text{ mm}^3$ LiTaO_3 verwendet und innerhalb von 480 s von 3°C auf 120°C erwärmt und anschließend wieder abgekühlt. Als Target wurde Eisen auf einer Aluminiumfolie fixiert und zwischen Kristall und Detektor ($\text{Si}(\text{Li})$) platziert. Ausgewertet wurden die kumulierten vom EDX-Detektor erfassten Counts der Röntgenstrahlung während der Abkühlphase. Der Vorgang dauerte mehr als eine Stunde. Die Kammer war dabei evakuiert und als Restgase wurden Helium, Stickstoff, Luft, Sauerstoff und Argon verwendet. Es zeigte sich, dass bei Nutzung von Luft und Stickstoff die höchsten Intensitäten erreicht wurden, wobei die Intensitäten bei Verwendung von Helium und Argon in einer ähnlichen Größenordnung lagen. Lediglich bei Nutzung von Sauerstoff konnten kaum

Röntgenquanten detektiert werden. Es wird angenommen, dass es zur Bildung von Ozon kommt, wodurch der Effekt der Röntgenquantenerzeugung nicht ablaufen kann [30]. Dieser Effekt wird in einer weiteren Untersuchung unter Nutzung von LiNbO_3 nicht bestätigt. Es wurden zusätzlich Krypton und Neon als Arbeitsgase verwendet. Insgesamt wird beschrieben, dass die Gasart nur einen sehr geringen Einfluss auf die erzielbaren Röntgenintensitäten hat [34]. Der verwendete Restgasdruck hat Einfluss auf die Emission und die gerichtete Beschleunigung von Elektronen. Dabei gilt, dass ausreichend Restgas für eine Ionisierung zur Verfügung stehen muss. Es dürfen jedoch nicht so viele Restgasmoleküle in der Kristallumgebung vorhanden sein, dass die Oberflächenladungen des Kristalls kompensiert werden oder es so viele Wechselwirkungsvorgänge der emittierten und beschleunigten Elektronen gibt, dass die freie Weglänge nicht ausreichend ist, um Target oder Detektor zu erreichen. Es wurden dazu einige Untersuchungen in verschiedenen Druckbereichen durchgeführt [30, 29, 39, 33, 32]. Die Ergebnisse hinsichtlich erfasster Energie und Intensität der Röntgenstrahlung unterscheiden sich dabei, bedingt durch die Verwendung verschiedener Messaufbauten und Materialien. Es zeigt sich jedoch insbesondere bei Betrachtung großer Druckbereiche, dass es einen Bereich mit relativ konstantem Zusammenhang von Druck und maximaler Röntgenenergie sowie Druck und Intensität gibt (Abbildung 2.14). Dieses eher konstante Verhalten ändert sich, sobald ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-1}$ mbar erreicht wird [32].

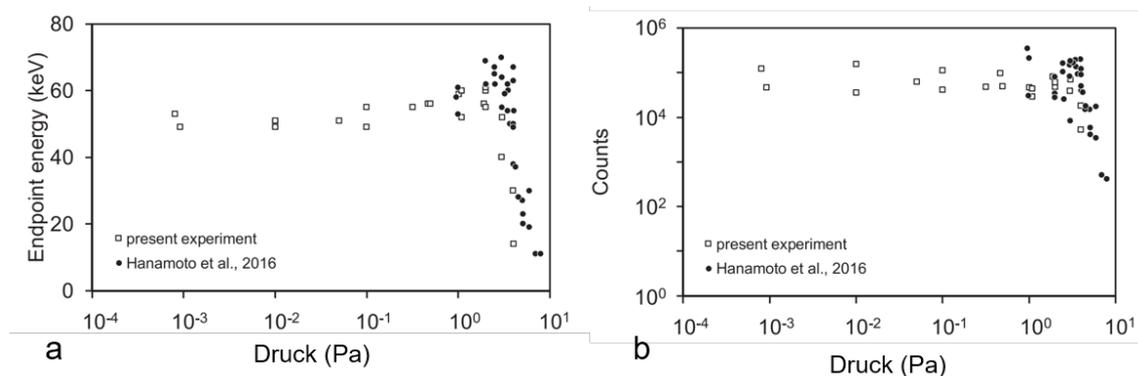


Abb. 2.14: Experimenteller Zusammenhang zwischen Arbeitsdruck und a: maximaler Energie sowie b: erreichter Röntgenintensität bei Verwendung eines LiTaO_3 -Kristalls und eines Kupfertargets, ausgewertet wurden EDX-Spektren welche mittels eines in einem Abstand von ca. 32 mm vom Target entfernten EDX-Detektors bei Variation des Arbeitsdrucks erfasst wurden nach [32]

Einfluss der Kristallgeometrie und -beschaffenheit auf die Elektronenemission:

Aus den vorab beschriebenen Gleichungen ergibt sich, dass die Dicke der Kristalle (Ausdehnung in Z-Richtung) maßgeblichen Einfluss auf die Stärke des erzeugten elektrischen Feldes hat. Demnach ergibt sich ein Einfluss auf die maximal erreichbaren Energien der Elektronen bzw. der Röntgenstrahlung und die jeweils erreichten Intensitäten. Dieser Zusammenhang wurde anhand von LiTaO_3 -Kristallen unterschiedlicher Dicke (1 mm, 2 mm, 4 mm, 10 mm) untersucht. Dabei wurden die erfassten EDX-Spektren hinsichtlich der maximalen im Spektrum erreichten Energie (Endpoint Energy) und der kumulierten Counts als Gesamtintensität ausgewertet. Es zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Zunahme der Kristalldicke und Zunahme der maximalen Energie und erreichten Intensität (Abbildung 2.15 [40]).

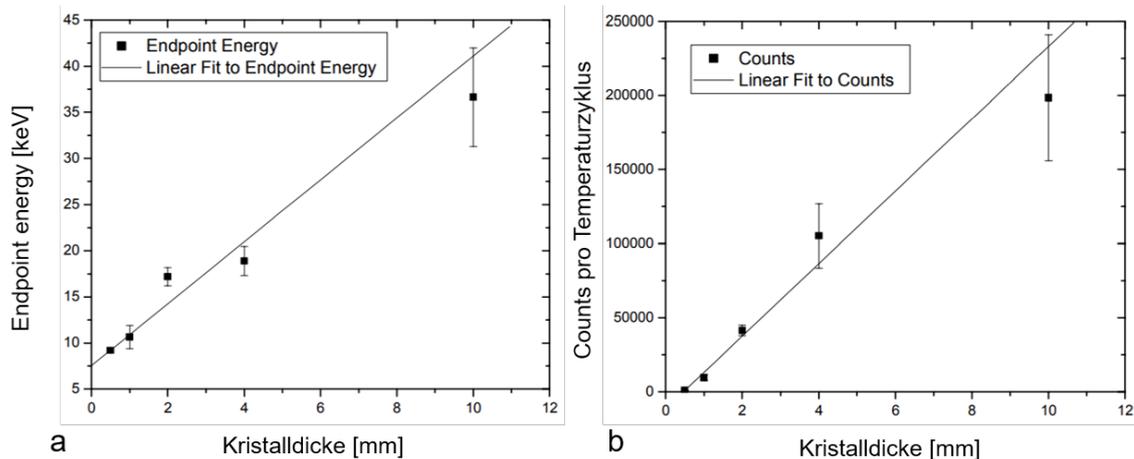


Abb. 2.15: Experimenteller Zusammenhang zwischen: Kristalldicke und a: maximaler Energie der detektierten Röntgenstrahlung sowie b: erreichter Röntgenintensität, ausgewertet wurden EDX-Spektren, welche bei einer Temperaturänderung von 100 K an LiTaO_3 -Kristallen mit verschiedenen Abmaßen in Z-Richtung in Kombination mit einem Kupfertarget erfasst wurden nach [40]

Die Auswirkungen einer Änderung der Fläche der Kristalle auf die Energie und die Intensität wurde, soweit bekannt, nicht experimentell betrachtet. Die Geometrie der Grundfläche an sich, als wesentlicher geometrischer Parameter, wurde jedoch betrachtet. Die Kristalle können mit zylindrischer und quadratischer Grundfläche hergestellt werden. Bereits im Jahr 2001 wurde berichtet, dass es bei zylindrischen Kristallen einen ausgeprägten Effekt der Selbstfokussierung gibt. Demnach kommt es im Abstand von einigen Millimetern zur Kristalloberfläche zu einer Art Cross-Over (sich kreuzende Flugbahnen) der emittierten Elektronen. Dieser Abstand besitzt wiederum eine Geometrieabhängigkeit. Bei Kristallen mit rechteckiger Grundfläche ist es möglich, durch die Verwendung metallischer Spitzen, einen ähnlichen Effekt zu erzielen. Derartige Effekte wurden mittels Leuchtschirmen oder Schlitz- und Ringdetektoren an LiNbO_3 , Eisen-dotiertem- LiNbO_3 und LiTaO_3 nachgewiesen [31, 41, 42, 43].

Einen zusätzlichen Einfluss bildet die Kristalloberfläche. Diese kann geschliffen, poliert oder zusätzlich beschichtet vorliegen. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Röntgenintensität steigern lässt, wenn die Kristalle gründlich gereinigt wurden. Dazu wurden mehrstufige Reinigungsverfahren unter Nutzung von Alkohol, Aceton und destilliertem Wasser beschrieben [44]. Polierte Kristalloberflächen zeigen eine verringerte Elektronenintensität und ein verändertes Verhalten hinsichtlich des optimalen Arbeitsdrucks [1, 40]. Eine Beschichtung mit Kohlenstoffnanoröhrchen kann zu einer deutlichen Erhöhung der Röntgenintensität führen, was an LiTaO_3 mit gerichteten und nicht gerichteten Kohlenstoffnanoröhrchen auf der Z-Oberfläche nachgewiesen wurde. Dabei ist die zufällig orientierte Beschichtung vorteilhaft und führt zu einer Verdopplung der Intensität und einer Erhöhung der maximalen Energie um 30 %. Durch die Kohlenstoffnanoröhrchen kann ein zusätzlicher Anteil an Feldemission zur Erhöhung der Anzahl an emittierten Elektronen beitragen [45].

Je nach Geometrie und Versuchsparameter können maximale Ladungsträgerenergien von bis zu 300 keV erreicht werden [46].

Erhöhung der Intensität durch Verwendung mehrerer Kristalle:

Für die weitere Nutzung von Röntgenstrahlung, beispielsweise zur Bildgebung oder zur Röntgenfluoreszenzanalyse, ist eine hohe Intensität von Vorteil. Deshalb wurden Untersuchungen durchgeführt,

um festzustellen, ob sich durch die Verwendung mehrerer Kristalle die Intensität oder auch die Energie der emittierten Elektronen beeinflussen lässt. Grundsätzlich kommen zur Anordnung verschiedene Möglichkeiten in Frage. Kristalle können nebeneinander in Richtung desselben Targets ausgerichtet sein, sie können einander zugewandt sein oder übereinander gestapelt werden. Dabei sind die Polarisationsrichtung, die Kristallrichtung und die Temperierung mögliche Stellgrößen. Insgesamt wird von einer deutlichen Erhöhung der erreichbaren Energien und damit auch von einer Steigerung der Intensität berichtet. Dabei lässt sich durch den Aufbau mit einander zugewandten, aber gegensinnig ausgerichteten Kristallen eine nahezu Verdopplung der maximalen Energien erzielen [47, 40, 48].

Auswahl des Targets für pyroelektrische Röntgenquellen:

Für die Intensität einer pyroelektrischen Röntgenquelle sind neben den Einflussparametern, die Einfluss auf die Emission und gerichtete Beschleunigung der Elektronen haben, die Auswahl und Anordnung des Targetmaterials zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung entscheidend. Die Anordnung des Targets kann so erfolgen, dass die Röntgenstrahlung in Transmission oder in Remission die Röntgenquelle verlässt. Bei einer Remissionsanordnung spielen zudem der Targetwinkel und der Abstand zum Austrittsfenster eine Rolle. Als kompakte Targetmaterialien für Remissionsanordnungen kommen verschiedene Metalle in Frage, welche auch in kommerziellen Röntgenquellen Anwendung finden. Beispiele dafür sind: Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Silber (Ag), Wolfram (W), Tantal (Ta) oder Gold (Au). Für Transmissionsanordnungen werden dünne Folien aus reinen Metallen oder auch Legierungen wie Kupfer-Gold verwendet [49, 10]. Bedingt durch die vergleichsweise geringen Strahlströme (pA- bis nA-Bereich) kann auf eine Kühlung der Targets bei pyroelektrischen Röntgenquellen verzichtet werden.

Parameterübersicht:

Tabelle 2.2 zeigt wesentliche Parameter und genutzte Materialien ausgewählter Literatur als Übersicht.

Tab. 2.2: Übersicht der wesentlichen Prozessparameter pyroelektrischer Elektronenemitter und Röntgenquellen aus der Literatur (Auswahl)

Literatur	Kristallart	Kristallabmaß (Z)	Kristallabmaß (X>Y)	Temperaturbereich	Arbeitsdruck	Restgasart
[1]	LiNbO ₃	-		25 - 100	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mbar	Luft
[2]	CsNO ₃	8 mm	2 x 3 mm ²	- 196 - 0°C	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar	Luft
[29]	LiNbO ₃	1 mm; 2 mm; 3 mm (LiTaO ₃)	4 - 9 mm ²	0 - 100 °C	300 - 0,05 mbar	Luft
	LiNbO ₃	1 mm, 2 mm (LiNbO ₃)				
	CsNO ₃	-				
[30]	LiTaO ₃	2 mm	6,5 x 3,1 mm ²	3 - 120 °C	< 10 mbar	He, N ₂ , O ₂ , Ar, Luft
[39]	LiTaO ₃	0,5 mm	10 x 10 mm ²	25 - 120 °C	0,05-0,5 mbar	Luft
[33]	LiTaO ₃	5 mm	10 x 10 mm ²	25 - 80 °C	0,01 - 0,2 mbar	Luft
[32]	LiTaO ₃	5 mm	10 x 10 mm ²	25 - 80 °C	$1 \cdot 10^{-6}$ - 0,008 mbar	Luft
[34]	LiNbO ₃	5 mm	13 x 13 mm ²	- 5 - 70 °C	0,1-0,3 mbar	He, N ₂ , O ₂ , Ar, Ne, Kr
[40]	LiTaO ₃	1 mm, 2 mm, 4 mm, 10 mm	5 x 5 mm ²	0 - 100 °C	~ 30 mbar	Luft
[31]	LiNbO ₃	5 mm	5 mm	25 - 115 °C	< 10 mbar	N ₂
[41]	LiNbO ₃ (Fe-dotiert)	10 mm	6 mm	20 - 160 °C	~ 1 mbar	N ₂
[45]	LiTaO ₃	10 mm	20 mm	20 - 55 °C	$\sim 0,1$ mbar	Luft

2.3.3 Erste Anwendung zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Materialien

Es existieren einige umfangreiche Vorarbeiten auf dem Gebiet der Nutzung des pyroelektrischen Effekts zur Elementanalytik. Dabei handelt es sich um Systeme der energiedispersiven Röntgenspektroskopie, die in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Zum einen in Systeme zur Röntgenfluoreszenzanalyse unter Verwendung pyroelektrischer Röntgenquellen und zum anderen in elektronenangeregte Varianten, die pyroelektrische Kristalle als Elektronenemitter nutzen. In beiden Fällen wird im Probenmaterial charakteristische Röntgenstrahlung angeregt, welche zur Bestimmung der Elementzusammensetzung genutzt wird.

Basis wesentlicher Untersuchungen zur Röntgenfluoreszenzanalyse bildet ein kommerziell verfügbarer pyroelektrischer Röntgenemitter der Firma Amptek Inc. (Cool-X; Amptek Inc. Bedford Massachusetts, USA). Dabei handelt es sich um ein batteriebetriebenes und transportables Gerät, welches bis zu 35 keV Röntgenstrahlung bereitstellt. Der darin verbaute pyroelektrische Kristall (LiTaO_3) wird zyklisch über ein Peltierelement geheizt und gekühlt. Als Target wird Kupferfolie in Transmission verwendet. Als Röntgenfenster ist Beryllium verbaut [50]. Anhand dieses Geräts wurden unter Nutzung eines Si-Pin-Detektors verschiedene Versuche zur Charakterisierung verschiedenster Materialien und zur Optimierung der Messgeometrie durchgeführt. Zur Veranschaulichung wurde die Elementzusammensetzung verschiedener Farben, Kunststoffe und von Aluminiumfolie bestimmt. Dabei wurden 30° als Winkel zwischen Röntgenquelle und Detektor als optimal beschrieben und eine Nachweisgrenze von 180 ppm für den Eisengehalt in handelsüblicher Aluminiumfolie ermittelt. Weiterhin wurde festgestellt, dass es bei einem Abstand Röntgenquelle/Detektor - Probe von 0 mm (Kontakt) bis 10 mm nicht zu einem wesentlichen Intensitätsverlust der detektierbaren Röntgenfluoreszenz kommt [51]. Durch die Nutzung zusätzlicher Sekundärtargets und angepasster Messgeometrien konnte das Signal-Rausch-Verhältnis einer RFA unter Nutzung von Cool-X[®] optimiert werden. Dadurch konnte die Nachweisgrenze für den Chromgehalt in Stahl deutlich reduziert werden. Die Dauer einer Analyse wurde mit 1000 s beschrieben und die Röntgenfluoreszenzspektren zeigen maximale Peakintensitäten von 10 Counts bis etwa 100 Counts am höchsten Peak über den gesamten Messzeitraum [52]. Anhand von verschiedenen Gläsern und Keramiken konnte gezeigt werden, dass es schwierig ist leichte Elemente wie Na, Mg und Al und in den Proben lediglich in sehr geringen Mengen enthaltenen Elemente wie As, Rb, Sb und Pb nachzuweisen. Die Autoren wiesen darauf hin, dass sich das System für Screenings oder den Nachweis der Hauptbestandteile eignet. Erneut wurden 1000 s als Messdauer verwendet. Dabei wurden maximale Peakintensitäten von weniger als 100 Counts/1000 s erreicht [53]. Derartige Anwendungen wurden für die Trennung verschiedener Stähle und für den Nachweis von geringen Mengen (mg/l-Bereich) einiger Elemente mit höherer Ordnungszahl (Pb, Ba, Co, Cr) in Papier oder Harz erfolgreich getestet [53, 54, 55, 52]. Durch das geringe Gewicht, die geringe Größe und die Energieversorgung per Batterie kann das gesamte Messsystem portabel genutzt werden [56].

Für die Durchführung von elektronenangeregten Elementanalysen wurde ein ebenfalls batteriebetriebener Versuchsaufbau beschrieben [36]. Bei Nutzung eines $3 \cdot 3 \cdot 5 \text{ mm}^3$ LiTaO_3 -Kristalls und eines energiedispersiven CdTe-Detektors konnten verschiedene Metalle innerhalb von 90 s hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung charakterisiert werden. Als Proben wurden Drähte aus Ti, Ni und Fe sowie Platten aus Cu und Ag verwendet [36, 57]. Durch die Erweiterung um einen Golddraht, welcher auf der Z-Oberfläche eines $3 \cdot 3 \cdot 5 \text{ mm}^3$ LiTaO_3 -Kristalls befestigt wurde, konnte eine

ausgeprägte Fokussierung der Elektronen auf einen Bereich von ca. 100 µm Durchmesser erreicht werden. So konnte in Kombination mit einem EDX-Detektor und einer Optik zur Erfassung von sichtbarem Licht und einem optischen Spektrometer ein korrelatives und portables System zur orts aufgelösten Elektronenstrahlmikroanalyse und zur Kathodolumineszenzmessung vorgestellt werden. Als Untersuchungsgegenstand dienten Seltenerdeelemente in Pulverform [58, 59].

2.4 Fokussierung von Röntgenstrahlung mittels Kapillaroptiken

Für die Durchführung von orts aufgelösten RFA ist es notwendig, den Wechselwirkungsbereich der einfallenden primären Röntgenstrahlung auf der Probenoberfläche zu begrenzen. Der einfachste Weg dazu ist die Verwendung von Blenden, welche zwischen Röntgenquelle und Probe platziert werden. Dabei wird jedoch in Abhängigkeit des Blendendurchmessers ein großer Raumwinkel der primären Röntgenstrahlung nicht zur Probenoberfläche geleitet, was mit einem enormen Intensitätsverlust einhergeht. Zudem können an der Blende Fluoreszenz- und Streueffekte auftreten. Um derartige Effekte zu vermeiden, sollte das Ziel im Rahmen der Arbeit eine Fokussierung der primären Röntgenstrahlung sein. Dazu kommen grundsätzlich mehrere Methoden in Frage, die Beugungs-, Refraktions- oder Reflexionseffekte ausnutzen. Beispiele sind: Beugungskristalle, Beugungsoptiken unter streifendem Einfall oder Multilayer-Optiken [60].

In kommerziell verfügbaren Geräten zur µ-RFA werden in der Regel Polykapillaroptiken verwendet. Diese nutzen den Effekt der Totalreflexion an Grenzflächen. Der Effekt, dass Röntgenstrahlung bei einem Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels θ_{cr} trotz eines Brechungsindex von Röntgenstrahlung in Materie von $n < 1$ nahezu vollständig reflektiert werden kann, ist seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt und wurde von Compton beschrieben [61]. In den frühen 50er Jahren wurde erstmals eine Nutzung von Kapillaren zur Strahlführung von Röntgenstrahlung auf Basis dieses Effekts beschrieben [62]. Theoretische und praktische Betrachtungen zur Nutzung von Polykapillaroptiken zur Fokussierung von Röntgenstrahlung wurde erstmals 1990 publiziert und in der Folge weiterentwickelt und kommerzialisiert [63, 64]. Grundsätzlich gilt für derartige Optiken, dass der Reflexionsindex von der Oberflächenbeschaffenheit und Dichte des Materials (ρ), der reflektierenden Oberfläche und der Energie (E) der einfallenden Photonen abhängig ist [10, 3]. Vereinfachend kann zur Beschreibung des kritischen Winkels folgende Gleichung genutzt werden [3]:

$$\theta_{cr} = \frac{0,02 \cdot \rho^{1/2}}{E} \quad (2.5)$$

Für die Verwendung von Polykapillaren und zur Erzielung eines fokussierenden Effekts ist es wesentlich, bei der Gestaltung der Optiken den Biegeradius (R) der Einzelkapillare bei der Bestimmung des kritischen Kapillarendurchmessers d_{cr} zu berücksichtigen. Abbildung 2.16 zeigt den Zusammenhang schematisch.

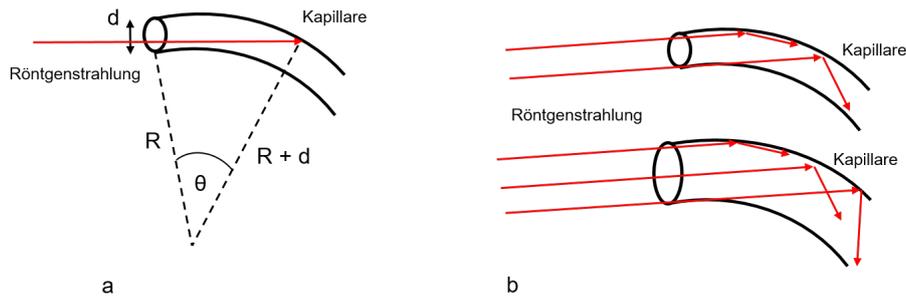


Abb. 2.16: Schematische Abbildung zu den geometrischen Bedingungen an einer Einzelkapillare zur Auslegung von Polykapillaroptiken; a: Parameter der Einzelkapillare; b: Reflexionsverhalten bei einfallender Röntgenstrahlung mit identischer Energie und gleichem Einfallswinkel, aber unterschiedlicher Einfallposition an der Einzelkapillare; erkennbar sind deutlich veränderte Reflexionswinkel bei Eintritt der Röntgenstrahlung am inneren oder äußeren Umfang der Kapillare; die Transmissionseffektivität sinkt demnach für eine große Krümmung und einen großen Durchmesser der Kapillaren nach [64]

Bei Eintritt der primären Röntgenstrahlung am inneren bzw. äußeren Umfang der Kapillare sind die resultierenden Reflexionswinkel unterschiedlich. Damit der kritische Winkel für den Großteil der einfallenden Primärstrahlung unterschritten wird, sind die Biegeradien sehr groß zu wählen. Für eine große Krümmung der Einzelkapillare nimmt die Transmissionseffektivität ab. Gleiches gilt für große Durchmesser der Einzelkapillaren [64]. Es gilt die Bedingung, dass für $d < d_{cr}$ der maximale Anteil der am Kapillareintrittsdurchmesser ankommende Strahlungsanteil erfasst und weitergeleitet wird [3]. Der kritische Durchmesser der Einzelkapillare d_{cr} kann mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt werden [3]:

$$d_{cr} = \frac{R(\theta_{cr})^2}{2} \quad (2.6)$$

Mit Hilfe der beschriebenen Gleichungen können so für bestimmte Röntgenenergien Kapillaroptiken ausgelegt werden. In modernen Röntgenoptiken kommen dabei bis zu mehrere tausend Glasfaserkapillaren mit Einzeldurchmessern von 1 - 100 μm zum Einsatz. Durch die Verwendung einer großen Anzahl von Einzelkapillaren mit kleinem Durchmesser der Einzelkapillaren und einem Biegeradius, kann ein ausgeprägter fokussierender Effekt erzielt werden. Dabei kommt es zu einer Intensitätsverstärkung auf einer sehr kleinen Fläche (Fokus) [10]. Die wesentlichen geometrischen Parameter, die bei der Auslegung einer solchen Optik hinsichtlich des Fokusabstands und erreichbaren Fokusdurchmessers zu berücksichtigen sind, sind in Abbildung 2.17 dargestellt [3].

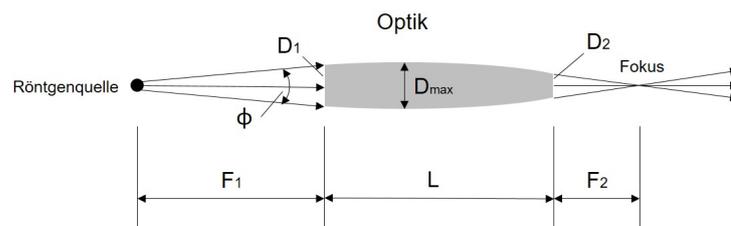


Abb. 2.17: Schematische Darstellung der Fähigkeit einer Glasfaserpolykapillaroptik zur Fokussierung von Röntgenstrahlung; geometrischer Zusammenhang der Länge und Durchmesser der Röntgenoptik in Bezug zum Abstand zur Röntgenquelle und zum Fokusabstand nach [10]

Für die Bestimmung des Fokusbereichs sind geometrische Faktoren sowie der Durchmesser der Röntgenquelle ausschlaggebend. Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$\Delta X_S = 2\theta_{cr} \cdot F_1 + d_{cr} \quad (2.7)$$

$$\Delta X_f = 2\theta_{cr} \cdot F_2 + d_{cr} \quad (2.8)$$

$$\Delta X_f / \Delta X_S = F_2 / F_1 \quad (2.9)$$

Dabei ist ΔX_S der Durchmesser der Röntgenquelle und F_1 der Abstand zwischen Röntgenquelle und Eingang der Röntgenoptik ist, d_{cr} der Durchmesser der Einzelkapillaren, ΔX_f den Durchmesser des Fokus und F_2 den Fokusabstand. Der minimal erreichbare Durchmesser des Fokuspunkts liegt je nach Energie der einfallenden Röntgenstrahlung für Werte unterhalb von 30 keV im Bereich einiger 10 μm [3].

2.5 Detektion von Röntgenstrahlung und Spektrenauswertung

Es gibt verschiedene Methoden zur Detektion von Röntgenstrahlung. Dabei gibt es Unterschiede in Bezug auf die Komplexität des Detektorsystems und die erhaltenen Daten. Beispielhaft werden einige genannt und die im Rahmen der vorliegenden Arbeiten genutzten Varianten kurz beschrieben. Zu den einfachen Formen der Detektionsmöglichkeiten zählen Photoplatten, Röntgenfilme und Ionisationskammern (Elektrometer), welche schon seit dem Beginn des letzten Jahrhunderts eingesetzt werden [10, 65, 5]. Letztere werden in Form von Proportionalzählern als Bestandteil von Systemen zur Materialanalyse genutzt, beispielsweise im WDX-Spektrometer. Dabei befindet sich ein Draht mit einer anliegenden Hochspannung in einer mit Edelgas (bspw. Ar) gefüllten Kammer. Bei Eintritt von Röntgenstrahlung in diese Kammer findet ein Ionisationsprozess statt. In dessen Folge kommt es zum Auslösen einer Elektronenlawine. Die so erhaltenen freien Elektronen treffen dann auf den Zählendraht und es kann ein zur einfallenden Röntgenstrahlung energieproportionales Spannungssignal erfasst werden [10]. Weiterhin kommen in vielen Systemen zu Detektion von Strahlung Szintillationsdetektoren zum Einsatz [66]. Diese besitzen eine hohe Effizienz für höherenergetische Strahlung und werden meist in Kombination mit Photomultipliern, Photodioden oder CCD-Chips verwendet. Diese wandeln die im Szintillatormaterial (bspw. Cäsiumiodid oder andere Salze, Kunststoffe oder Flüssigkeiten) durch die einfallende Strahlung erzeugten Photonen in einen messbaren elektrischen Impuls um. Dieser ist proportional zur Energie des einfallenden Photons. Der hier beschriebene Zusammenhang zwischen der gemessenen Ladungsmenge Q , der Energie des einfallenden Photons und dem Umrechnungsfaktor ε' kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [10]:

$$Q = \frac{E}{\varepsilon'} \quad (2.10)$$

Der Umrechnungsfaktor ε' ist dabei vom Detektor und den dort wirkenden physikalischen Effekten abhängig. Typisch sind hier 26 eV pro Ion-Elektronen-Paar für Argon-gefüllte Gasionisationsdetektoren

und 25 eV pro gemessenem Elektron in einem Cäsiumiodid-Szintillationsdetektor. Anwendung finden derartige Detektoren im Bereich der Medizintechnik und des Strahlenschutzes [10]. Diese Detektionsarten haben jedoch den Nachteil einer geringen Energieauflösung. Deshalb wurden Mitte des letzten Jahrhunderts Halbleiterdetektoren entwickelt und seitdem stetig weiterentwickelt. Hier kommt es durch Wechselwirkung zwischen einfallendem Röntgenquant und Halbleiterelement durch den Phototeffekt zur Erzeugung von Elektronenlochpaaren [10]. Deren Anzahl ist proportional zur Energie des Röntgenquants. Abbildung 2.18 zeigt die Funktionsweise derartiger Detektoren schematisch.

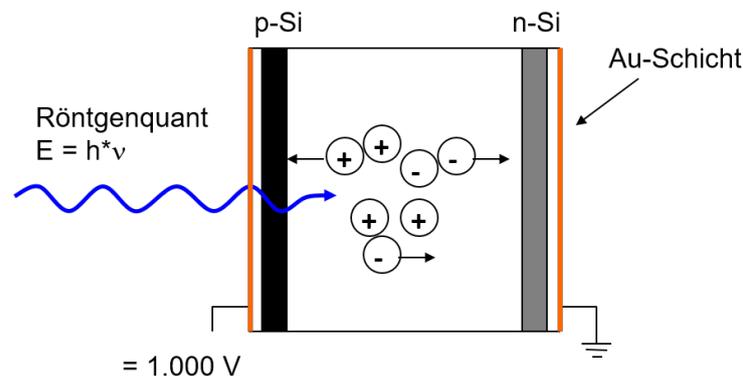


Abb. 2.18: Funktionsweise eines Si(Li)-Detektors schematisch; bei Eintreffen der zu detektierenden Röntgenstrahlung wird eine energieproportionale Spannung durch die Erzeugung von Elektronen-Lochpaaren erzeugt und messtechnisch erfasst; am Detektormaterial liegt eine Hochspannung an nach [10]

Der Umrechnungsfaktor ε' liegt hier bei 3,6 eV pro Elektronen-Loch-Paar in einem Silizium-Halbleiter, wodurch sich eine Verbesserung der Energieauflösung für diese Detektoren ergibt. Als Halbleiterelemente werden häufig Germanium oder Silizium genutzt. Beide werden mit Lithium dotiert, um ein breiteres p-n-Übergangsbereich zu erzeugen. Nachteilig bei dieser Art von Detektoren ist die Kühlung des Halbleiterelements zur Verringerung thermischer Ladungseffekte, elektronischem Rauschen und zur Unterdrückung des Lithiumdrifts bei Raumtemperatur. Zur Kühlung wird meist Flüssigstickstoff genutzt [10, 8]. In den meisten modernen EDX-Systemen kommen Silicon-Drift-Detektoren, kurz SDD zum Einsatz. Die Funktionsweise ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

Diese Detektoren bestehen aus einem Siliziumwafer mit ringförmig angeordneten Elektroden. Durch eine angelegte Spannung an den Elektroden, die zum Zentrum des Detektors hin abnimmt, wird ein Potentialverlauf zur Anode hin erzeugt. Trifft ein Röntgenquant auf das Eintrittsfenster, werden auch hier Elektronen-Lochpaare erzeugt. Durch die anliegende Spannung werden die positiven Löcher und die negativen Elektronen getrennt. Die Elektronen driften anschließend entlang des Potentialminimums zur Anode. Abbildung 2.20 zeigt diesen Vorgang als Darstellung des Elektronenpotentials im Zusammenhang mit der Detektorfläche [10].

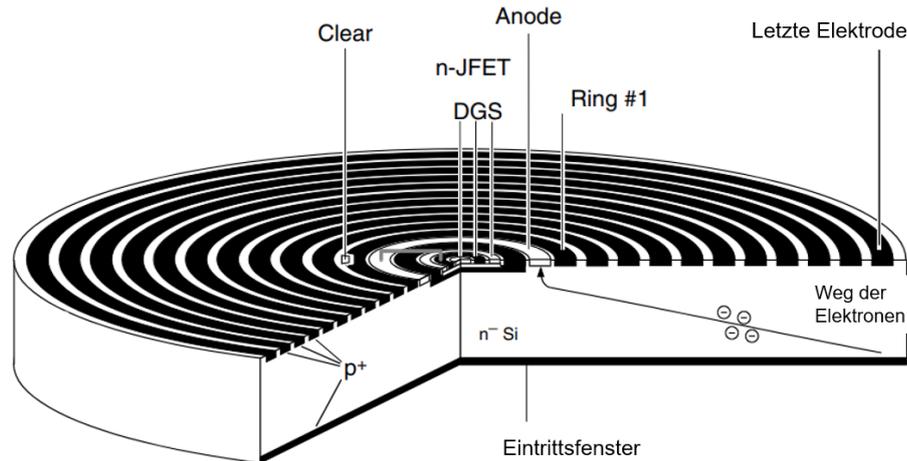


Abb. 2.19: Funktionsweise eines Silicon-Drift-Detectors schematisch; bei Wechselwirkung der zu detektierenden Röntgenstrahlung mit dem Detektormaterial wird eine energieproportionale Menge an Elektronen-Loch-Paaren erzeugt, durch eine an mehreren konzentrisch angeordneten Elektroden anliegende Spannung wird ein Potentialminimum erzeugt, entlang dessen Elektronen zur Anode driften, durch entsprechende Messelektronik wird das Spannungssignal erfasst und verarbeitet nach [67]

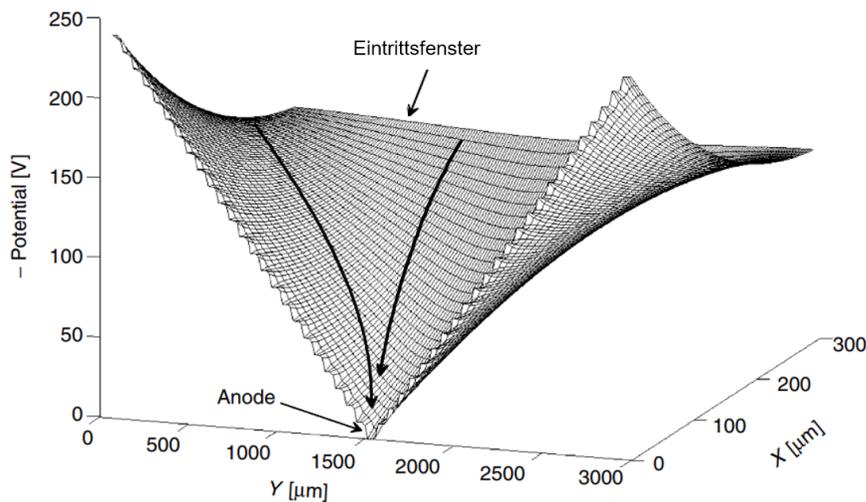


Abb. 2.20: Energetisches Potential für Elektronen im Inneren eines Silicon-Drift-Detectors mit einem homogenen Eintrittsfenster; dargestellt ist das Potential über der Detektorfläche mit beispielhaft möglichen Elektronenbahnen entlang des Potentialminimums nach [10]

An der Anode wird das Signal durch auf dem Chip verbaute Transistortechnik weiterverarbeitet. Der Aufbau ermöglicht einen sehr geringen Bauraum (300 µm Dicke), geringe Leakageströme und ein sehr robustes Verhalten im Einsatz. Insbesondere die geringen Leakageströme sorgen schon bei Raumtemperatur für gute Energieauflösung. Zur Optimierung erfolgt im Einsatz dennoch eine Kühlung auf ca. -20 °C durch den Einsatz von Peltierelementen. Ein zusätzlicher Vorteil von SDD sind die hohen möglichen Zählraten [67, 10].

Die durch einen der beschriebenen Detektoren erhaltenen Spannungssignale ermöglichen zum derzeitigen Beschreibungsstand noch nicht die Darstellung eines Röntgenspektrums. Da sich die meisten

der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie befassen, wird die Signalverarbeitung am Beispiel von EDX (ED-RFA) verdeutlicht (Abbildung 2.21). Nach der Wechselwirkung der von der Probe ausgesandten Röntgenstrahlung mit dem Detektor wird zunächst ein Spannungssignal erzeugt, welches verstärkt und anschließend an einen Vielkanalanalysator übergeben wird. Dort wird das zeitlich regellose elektrische Signal nach der Höhe des Spannungssignals einem Energiekanal zugeordnet und gespeichert. Die Kanalbreite beträgt dabei 5 eV oder 10 eV. Die Häufigkeitsverteilung dieser Energiesignale ermöglicht die Darstellung als Intensität über der Energie. Die maximale spektrale Auflösung wird in der Regel am Mn- K_{α} -Peak angegeben und ist vom Detektor abhängig. Bestimmt wird sie als Messwert der Halbwertsbreite (Full-Width-Half-Maximum) des Peaks. Für Si(Li)-Detektoren befindet sich dieser Wert der spektralen Auflösung im Bereich von ca. 130 - 140 eV. Für SDD liegen die Werte in einer ähnlichen Größenordnung. Im Vergleich zu wellenlängedispersiven Spektroskopen mit spektralen Auflösungen im Bereich von ca. 10 eV liegen die energiedispersiven Systeme deutlich darüber. Sie bieten dennoch Vorteile im Hinblick auf die Größe der Systeme, die Dauer der Messung und die simultane Erfassung großer Energiebereiche [10, 8].

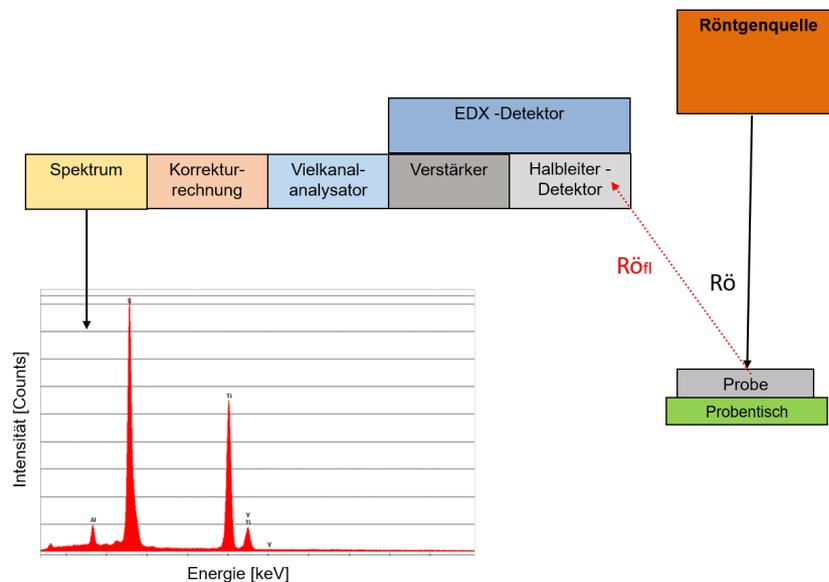


Abb. 2.21: Schematische Funktionsweise eines EDX-Detektorsystems inklusive Signalentstehung und Komponenten zur Signalerfassung und -weiterverarbeitung bis zum auswertbaren energiedispersiven Röntgenspektrum, dargestellt am Beispiel einer Röntgenfluoreszenzanalyse

Die so erhaltenen EDX (ED-RFA)-Spektren können zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse genutzt werden. Dabei kann die Quantifizierung mit und ohne externen Standard erfolgen. Insbesondere die in den meisten Software-Paketen enthaltene standardfreie Quantifizierung ist eine anwenderfreundliche und somit in der Mehrzahl der Fälle genutzte Auswertemethode für EDX (ED-RFA)-Spektren. Insbesondere ist EDX eine weit verbreitete Methode bei der ESMA an einem Rasterelektronenmikroskop. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit nicht auf der Quantifizierung der Elementgehalte der erhaltenen Messergebnisse liegt, erfolgen im Hinblick hierauf nur einige allgemeingültige Anmerkungen zur standardfreien Quantifizierung mittels EDX und ED-RFA. Für die Auswertung der Spektren muss zunächst eine Identifizierung der Peaks erfolgen. Als Peaks werden diejenigen Anteile

des Spektrums bezeichnet, die sich in ihrer Intensität deutlich über den Untergrund erheben. Bedingt durch die in Kapitel 2.2 beschriebenen Wechselwirkungen bilden die sich im Spektrum zeigenden Peaks den charakteristischen Anteil der gemessenen Röntgenstrahlung und können somit eindeutig einem Element zugeordnet werden. Zu beachten ist dabei jedoch die Tatsache, dass es methodenbedingt zu einigen Fehlinterpretationen kommen kann. Beispielsweise treten Peaks auf, die nicht von der Probe stammen. Dies kann durch Ladungsträgersammelungsverluste am Detektor (Escape-Peaks) oder durch Fehler bei der Signalverarbeitung durch zu hohe Impulsdichten (Summen-/Pile-up-Peaks) entstehen. Bei nicht hinreichend guter Messgeometrie kann Primärstrahlung mit erfasst werden oder Streueffekte der Primärstrahlung an der Probe können zu zusätzlichen Peaks führen (Compton-Peak) [68]. Eine Veränderung der Peakform und eine Peakverbreiterung kann durch Ladungsträgerdiffusion im Detektor (Shelf-Effekt) oder unvollständige Ladungsträgersammlungseffekte (Tail-Effekt) entstehen. Diese Arten der detektionsbedingten Spektrenfehler sind in den meisten Softwarevarianten hinterlegt und werden entsprechend bei der Auswertung berücksichtigt, was jedoch nicht in jedem Fall automatisch erfolgt. Der Nutzer muss, bei Bemerkungen von Spektrenfehlern, teilweise aktiv in der Software Einstellungen vornehmen, damit beispielsweise Escape-Peaks als solche erkannt und entsprechend berücksichtigt werden. Dazu ist die Kenntnis möglicher Spektrenfehler essentiell für die Durchführung korrekter Analysen mittels EDX. Schwierigkeiten bei der Bewertung von EDX-Spektren entstehen ebenfalls durch Peak-Überlappung, bei der die spektrale Auflösung des Detektorsystems nicht ausreichend ist, um die Linien mehrerer Elemente zu trennen. Hier sind typische Elementkombinationen (bspw. Ba/Ti, Mo/S) bekannt und sollten durch den Anwender berücksichtigt werden [68]. Weiterhin kann es dazu kommen, dass Elemente zwar in der Probe enthalten sind, aber nicht erkannt werden. Das ist der Fall, wenn sie beispielsweise keine Röntgenstrahlung emittieren (Wasserstoff), die Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze der Methode liegen oder ihre charakteristische Strahlung vom Fenstermaterial des Detektors absorbiert wird (besonders bei leichten Elementen) [68, 5].

Sind die Peaks korrekt identifiziert, erfolgt bei der standardfreien Analyse eine reine Betrachtung der Nettointensitäten der ausgewählten Peaks, ohne Untergrundanteile. Dazu ist es notwendig, in der Software Folgendes zu hinterlegen [68, 10]:

- Systemeigenschaften des REMs und des Detektorsystems (bspw. Arbeitsabstand, Abnahmewinkel, Beschleunigungsspannung)
- eine Datenbank für alle Elemente mit Anteilen von Spurenelementen bis 100 m% Anteil
- eine Methode zur Identifizierung und Subtraktion des Untergrunds
- Methode zur Erkennung und Korrektur der oben angeführten Spektrenfehler und Überlagerungen
- Absorptionskorrekturen für Probenhalter (bspw. Filme für Pulver)

Nach der Bestimmung der Nettointensitäten müssen die Elementkonzentrationen ermittelt werden. Dabei muss Folgendes berücksichtigt werden [10, 68]:

- Konzentrationsberechnung anhand einer hinterlegten Kalibration für die jeweiligen Elemente
- Berücksichtigung nicht erkannter, aber enthaltener, Elemente
- Matrixkorrektur
- Absorptionskorrektur
- Fluoreszenzeffekte (sekundär/tertiär; siehe Abbildung 2.22)

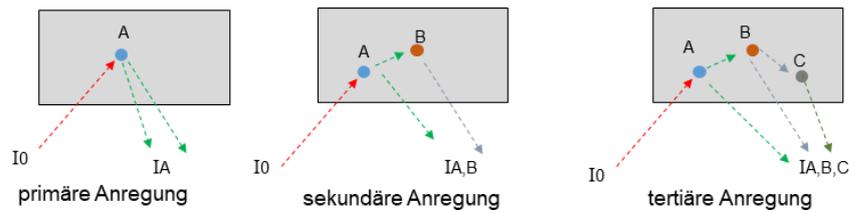


Abb. 2.22: Einflussfaktoren auf die Intensität der detektierten Röntgenfluoreszenzstrahlung; dargestellt sind die primäre, sekundäre und tertiäre Röntgenfluoreszenz durch Mehrfachanregung innerhalb eines Materials, welches aus mehreren Elementen/Komponenten zusammengesetzt ist; die detektierten Signale werden so in ihrer Intensität für das jeweilige Element in Bezug auf die Anregungsintensität verändert nach [10]

Zusätzlich müssen allgemein berücksichtigt werden [10, 68]:

- Verunreinigung der Probenoberfläche
- Kontamination der Probe selbst
- Topographie (Streuung und Brechung)
- Verdeckte Mehrkomponentenaufbauten (Schichten unter der analysierten Oberfläche)

Die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch die quantitative Auswertung von gemessenen Peakintensitäten einer unbekanntem Probe im Verhältnis zu einer Referenzmessung eines 100%-Standards des auszuwertenden Elements. Wobei vollständig gleiche Messbedingungen und Probenformen (massiv, ideale Präparation etc.) vorausgesetzt werden. Unter Berücksichtigung aller vorab beschriebenen Randbedingungen und Korrekturen erfolgt die Konzentrationsbestimmung dann vereinfacht wie folgt:

$$C_P = C_S \frac{I_P \cdot (ZAF - Korrektur)_S}{I_S \cdot (ZAF - Korrektur)_P} \quad (2.11)$$

Dabei ist C_P die Konzentration des Elementes in der Probe ist, C_S die Elementkonzentration im hinterlegten Standard, I_P die Nettointensität des Elements der Probe und des Standards I_S mit den dazugehörigen Korrekturfaktoren [10, 68, 5].

Für die Bewertung der während der experimentellen Umsetzung der vorliegenden Arbeit erhaltenen Spektren werden vorwiegend Metadaten des Detektors verwendet, sodass möglichst kein Softwareeingriff in die Daten erfolgt. Dies sind:

- Intensität am Peak (für das jeweilige Element, ohne Untergrundkorrektur)
- totale Intensität (Gesamtanzahl der gemessenen Impulse im Spektrum, kumuliert)
- Endpoint Energy (maximale, gemessene Energie)

Abbildung 2.23 zeigt beispielhaft ein energiedispersives Röntgenspektrum von reinem Kupfer mit eingezeichneter Endpoint Energy als maximal im Spektrum enthaltene Energie, sowie Messartefakten in Form von Summenpeaks durch zu hohe Impulsdichten der detektierten Cu-K-Linien und Präparationsartefakten wie Silber-Peaks (Ag). Derartige Präparationsartefakte sind durch das Aufkleben

der pyroelektrischen Kristalle und der Targets mit silberhaltigem, elektrisch leitfähigem Kleber teilweise in den im Rahmen der Arbeit erfassten Spektren enthalten. Bedingt durch einen Verzicht auf Softwareeingriffe werden derartige Spektren- oder Präparationsartefakte ohne Korrektur erfasst und die Einflüsse bleiben somit erkenn- und kalkulierbar. Die Intensität des dargestellten Spektrums ist logarithmisch aufgetragen, sodass das gesamte Bremsspektrum sichtbar und die Endpoint Energy ablesbar ist.

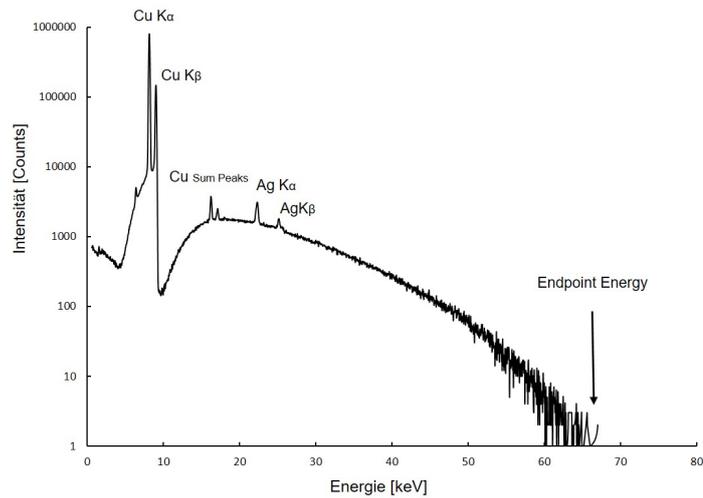


Abb. 2.23: EDX Beispielspektrum eines SDD-Detektors zur Beschreibung der Spektrenauswertung, dargestellt ist die Intensität der detektierten Röntgenstrahlung über der Energie; gekennzeichnet sind die charakteristischen Linien eines Kupfertargets nach Elektronenanregung, emittiert durch einen pyroelektrischen Kristall; neben den charakteristischen Linien sind Summen-Peaks der Kupfer-K-Strahlung als Messartefakt und Silber als Präparationsartefakt durch den verwendeten Kleber ersichtlich, die eingezeichnete Endpoint Energy kennzeichnet die maximal detektierte Energie nach [69]

3 Zielstellung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, erstmals eine systematische und für die beide Kristallsysteme (LiTaO_3 und LiNbO_3) vergleichbare Parameterstudie zur Auslegung und Nutzung von pyroelektrischen Röntgenquellen durchzuführen. Seit 1992 erstmals die Nutzung des pyroelektrischen Effekts zur Erzeugung von Röntgenstrahlung beschrieben wurde, sind vielfältige Untersuchungen durchgeführt worden [2]. Dabei zeigten sich LiTaO_3 und LiNbO_3 als aussichtsreiche Kandidaten zur Nutzung in einer Röntgenquelle. Beide besitzen vergleichsweise hohe pyroelektrische Konstanten (p), bei moderaten relativen Permittivitäten (ϵ_r) und einer hohen Curietemperatur (> 200 °C). Sie bieten damit die Möglichkeit, oberhalb von Raumtemperatur hohe Feldstärken und somit große Beschleunigungsenergien für die emittierten Elektronen zu erzeugen (vergl. Tabelle 2.1 und Gleichung 2.4). Auch Prozessparameter wie Arbeitsdruck, Gasart, Temperaturintervall und weitere wurden hinsichtlich ihrer Auswirkung auf den Prozess der Elektronenemission untersucht und wesentliche Erkenntnisse und Berechnungsgrundlagen gewonnen. Insgesamt führen die Ergebnisse bisher zu einer kommerziellen Anwendung. In der Zusammenschau der bekannten Studien fallen Lücken auf, die eine intensive technische Nutzung im Bereich der Elementanalytik erschweren. Hier ist ein Grund zu sehen, weshalb es keinerlei kommerziell verfügbare Geräte zur Materialanalyse auf Basis des pyroelektrischen Effekts gibt.

Die in Tabelle 2.2 dargestellte Zusammenfassung von Parametern anhand ausgewählter Literaturdaten zeigt, dass es keine umfassende Studie zu Kristallgeometrie und Druckbereich gibt. Auch die Temperaturbereiche und die Restgasarten unterscheiden sich. Weiterhin existiert keine Übersicht zu einer gezielten Optimierung der Prozessparameter für eine Röntgenquelle zur Röntgenfluoreszenzanalyse. Es fällt auf, dass in den wenigen Literaturstellen in denen Röntgenfluoreszenzanalysen beschrieben wurden, ausnahmslos vergleichsweise lange Messdauern (bis zu 1000 s) genutzt wurden und dennoch nur einige zehn bis einige hundert Counts am höchsten Peak detektiert werden konnten [52, 53, 70, 51]. Derart geringe Zählraten führen zwangsläufig zu langen Analysedauern und lassen eine Nutzung einer pyroelektrischen Röntgenquelle für orts aufgelöste RFA nicht zu.

Insgesamt wurden bisher keine Versuche zur μRFA beschrieben und es wurden keine Hinweise zur Auslegung pyroelektrischer Röntgenquellen zur Nutzung für Elementanalysen mittels RFA beschrieben. Hierzu wäre es notwendig, eine systematische Übersicht zu den Auswirkungen einzelner Parameter zu erarbeiten. Nur so lassen sich auch konkrete Auslegungen im Hinblick auf maximale Intensität, energetische Bedingungen (E_{max}), Targetmaterialien, Targetwinkel und Möglichkeiten zur Fokussierung der Röntgenstrahlung durchführen und theoretische Konzepte validieren.

Die vorliegende Arbeit soll die bestehenden Erkenntnisse aus der Literatur gezielt erweitern und systematisieren. Dazu wird eine Gliederung in zwei wesentliche experimentelle Teilbereiche vorgenommen. Zunächst soll anhand einer Reihe ausgewählter Experimente eine Methode entwickelt werden, mit welcher die Auslegung einer pyroelektrischen Röntgenquelle im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der Materialanalyse erfolgen kann. Dabei soll ein Versuchsstand entwickelt werden, der im

weiteren Verlauf der Arbeiten als Versuchsumgebung dienen soll. Zusätzlich sollen im Rahmen der Methodenentwicklung die systematische Abfolge von notwendigen Versuchen und die zu erfassenden Messgrößen und -verfahren festgelegt werden. Den zweiten Schwerpunkt bildet die Nutzung der entwickelten Methodik für eine Intensitätsoptimierung einer pyroelektrischen Röntgenquelle mit dem Ziel der Anwendung zur integralen und lokalen Materialanalyse mittels RFA.

Der Verfahrensweg der Röntgenquellenoptimierung soll anhand eines Systems zur korrelativen Mikroskopie als Verfahrenskombination aus RFA (μ RFA) und Lichtmikroskopie veranschaulicht werden. Den Abschluss bildet die Entwicklung und der Test eines Prototypen. Dabei soll ein korrelatives Mikroskopie- und Analytiksystem entwickelt und getestet werden, dass im Bereich der Materialwissenschaft Anwendung finden kann.

4 Materialien und Methoden

4.1 Festlegung der zu betrachtenden Parameter

Abbildung 4.1 zeigt die sich aus der Literatur und aus Erkenntnissen vorangegangener Arbeiten ergebenden Parameter, die wesentlichen Einfluss auf das Verhalten pyroelektrischer Röntgenquellen haben.

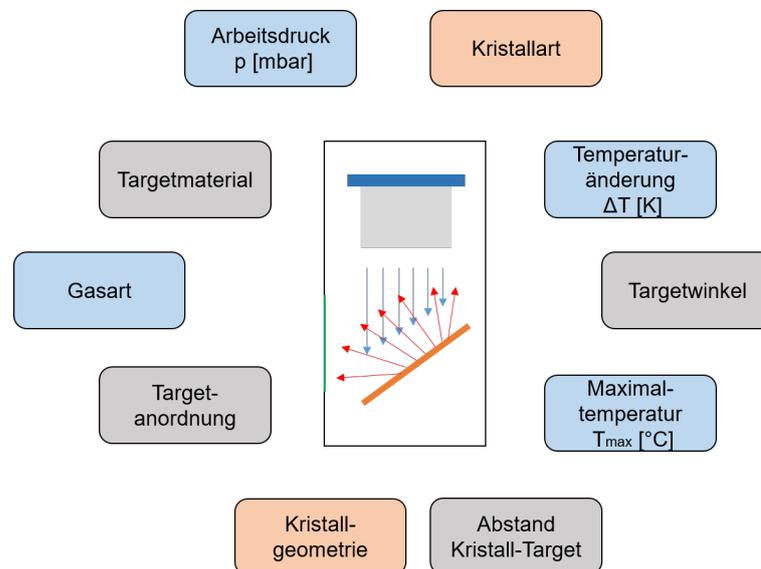


Abb. 4.1: Übersicht wesentlicher Parameter auf die Intensität und die Energie pyroelektrischer Röntgenquellen, sowie Parameter zur Auslegung von Röntgenquellen im Bereich der Materialanalytik, dabei kann eine grobe Unterteilung in Kristallparameter (orange), Prozessparameter (blau) und Targetparameter (grau) erfolgen

Diese Parameter lassen sich grob unterteilen in Kristallparameter (orange), Prozessparameter (blau) und Targetparameter (grau). Zu den Kristallparametern gehört neben der Kristallart auch die Kristallgeometrie. Den Prozessparametern zuzuordnen sind Arbeitsdruck, Art des Restgases in der Kristallumgebung, Größenordnung und Geschwindigkeit der Temperaturänderung und erreichte Maximaltemperatur. Da für die Art der austretenden Röntgenstrahlung das Target entscheidend ist, kommt den Targetparametern wie Material, Winkel, Anordnung und Abstand zur Elektronenquelle (Z-Oberfläche des Kristalls) eine große Bedeutung zu. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen fokussieren sich auf diese Parameter mit dem Anspruch der Systematisierung und Vervollständigung des Literaturstands. Lediglich die Gasart wurde nicht verändert, da der Einfluss bereits in der Literatur hinreichend beschrieben ist und es wurden ausschließlich LiTaO_3 und LiNbO_3

als Kristallarten verwendet. Die Auswahl der zu betrachtenden Parameter beruht auf den in der Literatur beschriebenen Einflussfaktoren hinsichtlich der Intensität und der Energie von pyroelektrischen Röntgenquellen in Kombination mit den Targetparametern, wie sie bei der Auslegung von klassischen Röntgenquellen zur Materialanalytik betrachtet werden. Die durchgeführten Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.3) wurden so konzipiert, dass sie es, soweit experimentell möglich, erlauben, die Parameter weitgehend unabhängig und möglichst reproduzierbar zu untersuchen.

4.2 Pyroelektrische Materialien

Anhand der in der Literatur beschriebenen Materialeigenschaften wurden für die vorliegende Arbeit LiTaO_3 und LiNbO_3 als aussichtsreiche Kandidaten für die Nutzung im Bereich der Materialanalyseverfahren ausgewählt. Sie verfügen über vergleichsweise hohe Curietemperaturen (vergl. Tabelle 2.1), lassen sich als homogene Kristalle in größeren Dimensionen herstellen und gut mechanisch bearbeiten. Durch Schneiden, Schleifen und Polieren lassen sich zudem verschiedene Geometrien erzeugen und die Oberflächen bei Bedarf dadurch funktionalisieren. Der Gittertyp beider Materialien ist identisch, sodass die Ergebnisse aus der Methodenentwicklung zur Messparameterfindung direkt übertragen werden können. Auch weitere praktische Erkenntnisse im Bereich der Handhabung, Kontaktierung und Fixierung sowie zum dynamischen Verhalten und zur Messgeometrie sind direkt übertragbar. Beide Materialien verfügen zudem über vergleichsweise hohe pyroelektrische Konstanten, die sich dennoch in ihren Werten deutlich unterscheiden (vergl. Tabelle 2.1). Ebenfalls unterscheiden sich die relativen Permittivitäten beider Materialien (vergl. Tabelle 2.1). Da pyroelektrische Konstante und relative Permittivität sich gegenseitig in Bezug auf das erreichbare elektrische Potential verhalten (vergl. Gleichung 2.4), ist eine experimentelle Gegenüberstellung beider Materialien sinnvoll und wichtig für eine anwendungsbezogene Auslegung für den Einsatz im Bereich der Materialanalyse.

Im Hinblick auf die Beschaffung ist zu erwähnen, dass es weltweit mehrere kommerzielle Anbieter dieser Materialien gibt, bei denen Geometrie und Oberfläche definiert geordert werden können. Die Verfügbarkeit und der Preis unterliegen jedoch erheblichen Schwankungen in Abhängigkeit der globalen wirtschaftlichen Gesamtsituation.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stand eine Vielzahl von Kristallen beider Materialarten zur Verfügung. Dabei wurden meist eckige Kristalle verwendet. Die folgende Tabelle 4.1 zeigt, welche Materialien und welche Geometrien für die jeweiligen Untersuchungen genutzt wurden.

Tab. 4.1: Zuordnung der verwendeten Materialien zu den jeweiligen Teilversuchen von der Methodenentwicklung bis zur Erprobung der angepassten Anordnungen zur Materialanalyse

Kristallbezeichnung	Material	Abmaße [x,y,z]	Grundfläche	Anzahl	Methodenentwicklung	Intensitätsoptimierung	energetische Auslegung	Erprobung
LTA 5,5,6	LiTaO ₃	5 · 5 · 6 mm ³	□	1	x			
LTA 5,5,8	LiTaO ₃	5 · 5 · 8 mm ³	□	1	x			
LTA 3,3,6	LiTaO ₃	3 · 3 · 6 mm ³	□	3		x	x	
LTA 5,5,6	LiTaO ₃	5 · 5 · 6 mm ³	□	3		x	x	x
LTA 7,7,6	LiTaO ₃	7 · 7 · 6 mm ³	□	3		x	x	
LTA 9,9,6	LiTaO ₃	9 · 9 · 6 mm ³	□	3		x	x	
LNB 3,3,6	LiNbO ₃	3 · 3 · 6 mm ³	□	3		x	x	
LNB 5,5,6	LiNbO ₃	5 · 5 · 6 mm ³	□	3		x	x	
LNB 7,7,6	LiNbO ₃	7 · 7 · 6 mm ³	□	3		x	x	
LNB 9,9,6	LiNbO ₃	9 · 9 · 6 mm ³	□	3		x	x	
LTA 5,4	LiTaO ₃	5 mm · 4 mm	○	1	x	x	x	
LTA 5,6	LiTaO ₃	5 mm · 6 mm	○	1	x	x	x	
LTA 5,8	LiTaO ₃	5 mm · 8 mm	○	1	x	x	x	

4.3 Experimentelle Methoden

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für einige der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche wurden Rasterelektronenmikroskope genutzt. Dabei erfolgte neben der reinen Nutzung als bildgebendes Verfahren auch eine Nutzung als Experimentierumgebung. Verwendet wurden zur Abbildung ein Thermofischer FEI Scios DualBeam und als Experimentierumgebung ein FEI XL30 FEG ESEM. Ein Rasterelektronenmikroskop bietet mit einigen wenigen Anpassungen ideale Voraussetzungen für Experimente an pyroelektrischen Kristallen. Wesentlich dafür ist die Tatsache, dass in der Probenkammer ein gut kontrollierbares und stabiles Vakuum ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ mbar) herrscht, ein verfahrbarer Tisch (x, y, z, Rotation und Kippung) verwendet werden kann und im Falle des genutzten FEI XL 30 EDX- und EBSD-Detektoren verbaut sind. Die Spannungsversorgung und die sensorische Überwachung der pyroelektrischen Elektronenemitter/Röntgenquellen konnte über integrierte D-Sub Vakuumdurchführungen realisiert werden. Zusätzlich ist es möglich, über den Sekundärelektronendetektor (Everhart-Thornley) permanent die Emission von Elektronen im Live-Bild zu verfolgen. Hier entsteht kein Bild der Oberflächen, sondern lediglich ein diffuses Signal durch die Erfassung der vom pyroelektrischen Kristall emittierten Elektronen. So kann beispielsweise beobachtet werden, wie das Feld sich aufbaut, ob Entladungsvorgänge entstehen oder die Elektronenemission zum Erliegen kommt. Der entsprechende Versuchsaufbau mit der Anordnung der wesentlichen Detektoren und Komponenten ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

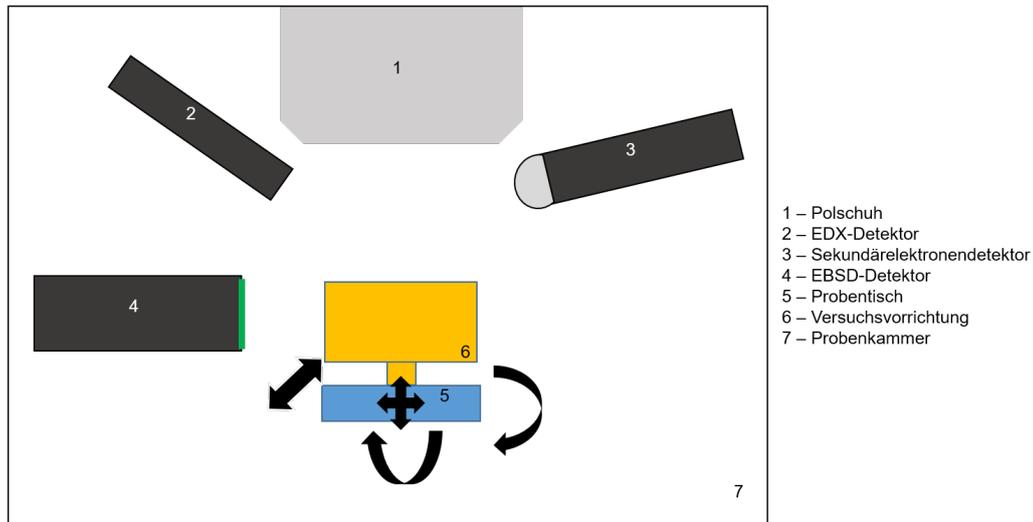


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau der Versuche im Rasterelektronenmikroskop FEI XL 30 als Übersicht, neben dem verfahrbaren Probenstisch ist die Anordnung der verwendeten Detektoren und die Position der Versuchsvorrichtung während der Durchführung der Experimente ersichtlich

Der grundlegende Aufbau des pyroelektrischen Elektronenemitters bzw. der pyroelektrischen Röntgenquelle wurde während aller Versuche beibehalten. Dabei wurde als Heizelement ein $5,1 \Omega$ -Widerstand verwendet. Mittels 2-Komponenten-Wärmeleitkleber (Innovatek-Arctic Silver) wurden Heizwiderstand und der jeweilig genutzte pyroelektrische Kristall verklebt. Zur Temperaturüberwachung wurde auf der Rückseite des Widerstands oder bei größeren Kristallen auch direkt seitlich auf dem Kristall, ein Pt1000-Temperatursensor positioniert. Über einen Versuch im unverklebten Zustand wurde die Z-Richtung des Kristalls so ausgewählt, dass Elektronen während der Kühlphase vom Kristall weg beschleunigt werden. Für Versuche zur Erfassung der primären Röntgenstrahlung, bzw. für Fluoreszenzversuche wurde jeweils im Abstand einiger Millimeter das Primärtarget positioniert. Diese in Abbildung 4.3 dargestellte grundsätzliche Anordnung der wesentlichen Komponenten ist für alle beschriebenen Versuche identisch. Die Temperaturregelung erfolgte über die Spannungsversorgung (DC, ~ 800 mA, $\sim 4,5$ V). Die Messwerte des Pt1000 wurden per Multimeter beobachtet oder per Datenlogger (HBM-Quantum X) erfasst. Je nach Aufgabenstellung des jeweiligen Experiments erfolgten Anpassungen, die in der Folge für jeden Teilversuch beschrieben werden.

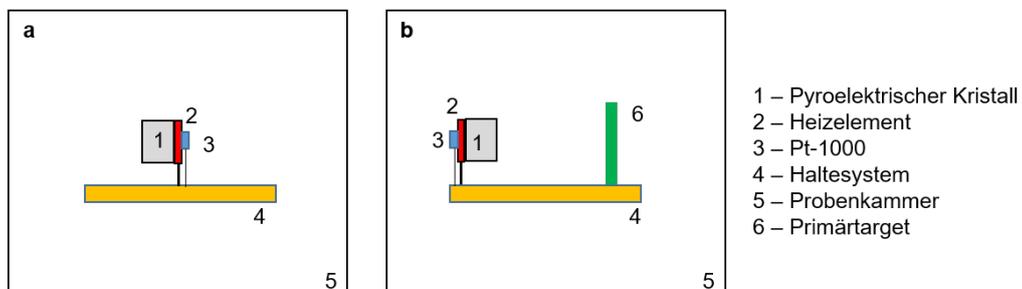


Abb. 4.3: Grundsätzlicher Aufbau der verwendeten pyroelektrischen a: Elektronenemitter und b: Röntgenquelle; bei jedem der durchgeführten Versuche wurde der pyroelektrische Kristall von einer der Z-Oberflächen mittels Heizelement geheizt und die Temperatur permanent über einen Pt1000-Temperatursensor erfasst

Die Sichtbarmachung der Elektronen erfolgte im Wesentlichen über den Detektor für die Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD) von EDAX mit TSL OIM-Data-Collection-Auswertesoftware. Hierbei wird der Detektor, bestehend aus einer Glasscheibe mit ZnS-Beschichtung und einem Kamerasystem, als Leuchtschirm genutzt. Der dazugehörige Aufbau ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.

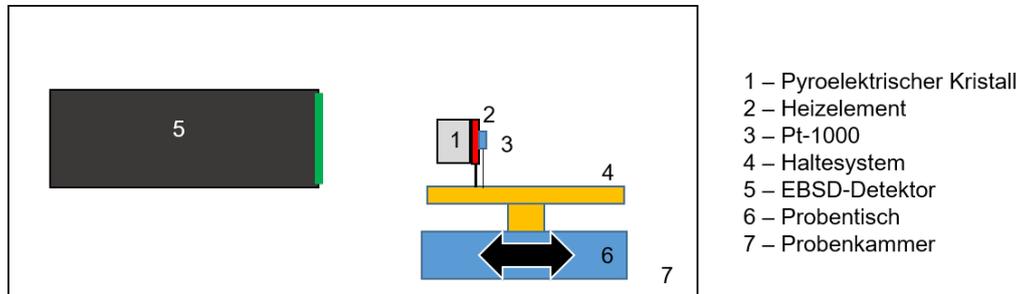


Abb. 4.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Sichtbarmachung von Elektronen mittels Leuchtschirm im FEI XL 30; der pyroelektrische Kristall kann während des Heiz- bzw. Kühlvorganges durch die Tischsteuerung des REM präzise relativ zum Leuchtschirm verfahren werden, sodass eine Abstandsmessung möglich ist

Das Verfahren des Kristalls relativ zum Leuchtschirm erfolgte über die Steuerung des Tisches in einer Achse. Der Startabstand wurde bei geöffneter Kammer mittels Messschieber eingestellt. Die Wegmessung erfolgte über die Anzeige der Tischposition in der Software des Mikroskops. Zur Spannungsversorgung wurde ein Labornetzteil Voltcraft TOPS-3363 verwendet. Die Überwachung der Kristalltemperatur erfolgte über einen Pt1000-Temperatursensor. Zur Anzeige wurde ein Digitalmultimeter Voltcraft VC250 genutzt. Die Versuche dienten der Einordnung der Elektronenflugbahnen in Abhängigkeit des Abstands zu einem späteren Target.

Für die Erfassung der entstehenden Röntgenquanten wurde ein energiedispersiver Röntgendetektor (Si(Li)) von EDAX mit Genesis Auswertesoftware verwendet. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Aufbau wurde im REM so ausgerichtet, dass der EDX-Detektor direkt auf das Primärtarget gerichtet war. Die Ausrichtung erfolgte über die Tischsteuerung des REM. Die Versuche erlaubten Aufschluss über das Emissionsverhalten der Elektronen/Röntgenquelle in Abhängigkeit des genutzten Temperaturzyklus. Die genutzten Primärtargets konnten ausgetauscht werden. Für die Messung der Elektronenströme wurde zusätzlich ein Picoamperemeter KEITHLEY 6458 über eine Vakuumdurchführung in der Kammertür des FEI XL30 verwendet. So konnte eine erste Abschätzung zur Größenordnung der erzeugten Elektronenströme und eine Korrelation zum Zeit-Temperatur-Verhalten erfolgen.

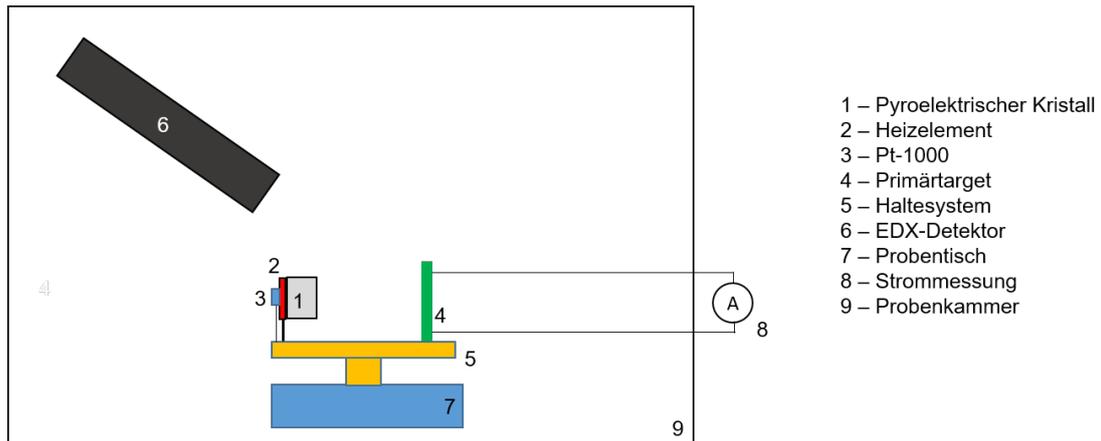


Abb. 4.5: Schematischer Versuchsaufbau zur Detektion primärer Röntgenstrahlung im FEI XL 30, dabei ist der EDX-Detektor (Si(Li)) im Winkel von ca. 32 ° zum Proben Tisch angeordnet; parallel kann über eine Strommessung am Target eine zeitaufgelöste Bestimmung der Elektronenströme erfolgen

Der Versuchsaufbau wurde ebenfalls genutzt, um erste Fluoreszenzversuche durchzuführen. Dabei wurde mittels verschiedener Primärtargets ein Material definierter Zusammensetzung untersucht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

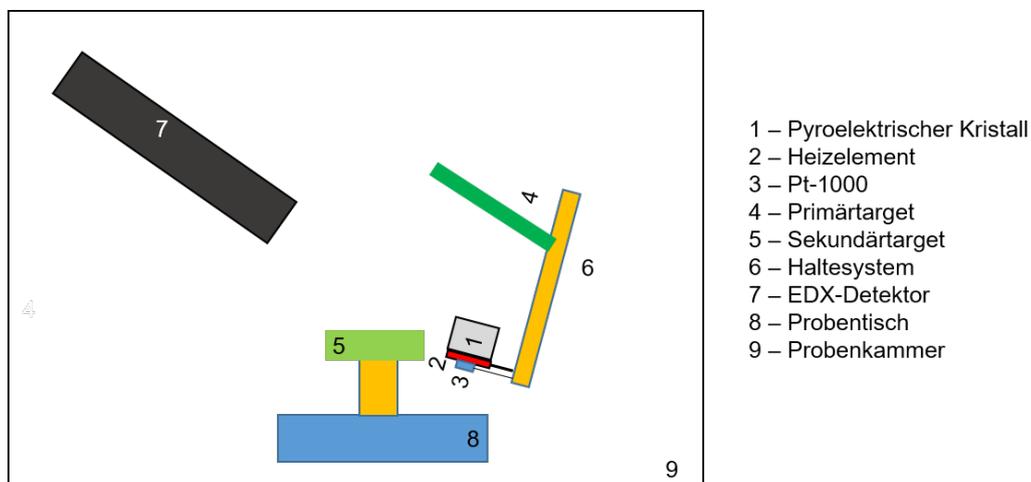


Abb. 4.6: Schematischer Versuchsaufbau zur Detektion von Röntgenfluoreszenz im FEI XL 30, dabei wird eine zu analysierende Probe auf dem Proben Tisch so zur pyroelektrische Röntgenquelle und zum EDX-Detektor (Si(Li)) ausgerichtet, dass keinerlei primäre Röntgenstrahlung erfasst wird

Insgesamt dienen alle im REM durchgeführten Versuche dazu, ein grundlegendes Verständnis für Versuchsrandbedingungen und notwendige Komponenten zu schaffen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Konzeptionierung des im folgenden Abschnitt beschriebenen Vakuumversuchsstands ein.

4.3.2 Kapazitätsmessung

Zur Erfassung materialeitiger Einflussgrößen auf die spätere Energie der emittierten Elektronen und somit auch die maximal erreichbaren Röntgenenergien bildet die Kapazität der verwendeten pyroelektrischen Kristalle einen gut zugänglichen Kennwert. Dazu wurde ein angepasster Kunststoffhalter konstruiert (Abbildung 4.7). Dieser ermöglicht es, über eine Schraube-Feder-Anordnung, pyroelektrische Kristalle zu fixieren und einfach zu tauschen.

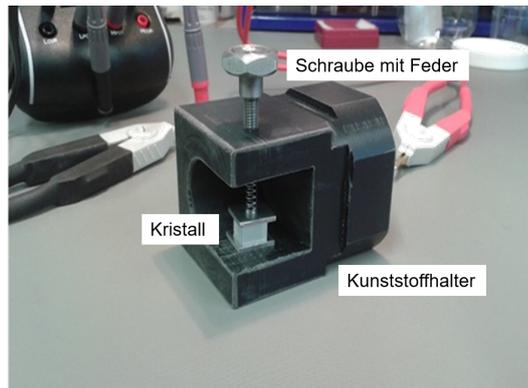


Abb. 4.7: Foto zum Messaufbau der Kapazitätsmessung; mittels Kunststoffblock und Feder-Schraube-Anordnung kann eine Fixierung der vermessenen pyroelektrischen Kristalle und der notwendigen Kontaktierung erfolgen; im Hintergrund sind die Klemmen des LCR-Meters zur Kapazitätsmessung erkennbar

Zur Erzeugung einer definierten Kontaktfläche wurden plan geschliffene Aluminiumplättchen (Al 99,9) verwendet. Auf diese wurde zusätzlich Aluminiumfolie aufgebracht. Die Kapazitätsmessung erfolgte mit einem LCR-Messgerät (Voltcraft LCR-300) mit einer angegebenen systematischen Messunsicherheit von 0,003 pF. Die Messungen erfolgten in Richtung der Z-Achse und quer zur Z-Achse der Kristalle (X- bzw. Y-Richtung). Für die Versuche zur Kapazitätsmessung wurden eckige Kristalle verschiedener Abmaße verwendet. Je Kristallgeometrie und Material wurden drei Kristalle unter identischen Bedingungen untersucht, um eventuelle Unterschiede, wie intrinsische Fehler, geometrische Abweichungen und Ähnliches zu erkennen bzw. auszuschließen.

Vorab wurde der Einfluss der Messfrequenz über einen Vorversuch an einem Kristall untersucht und für die weiteren Messungen festgelegt. Verwendet wurden 100 Hz bis 100 kHz. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt. Durch das Aufbringen eines Leistungswiderstands (5Ω) an der Seitenfläche (parallel zur Z-Achse) des Kristalls als Heizelement konnte ebenso an einem einzelnen Kristall der Einfluss der Temperatur auf die Kapazität ermittelt werden. Als Grenzwerte für die Temperatur wurden Raumtemperatur bis 200 °C gewählt.

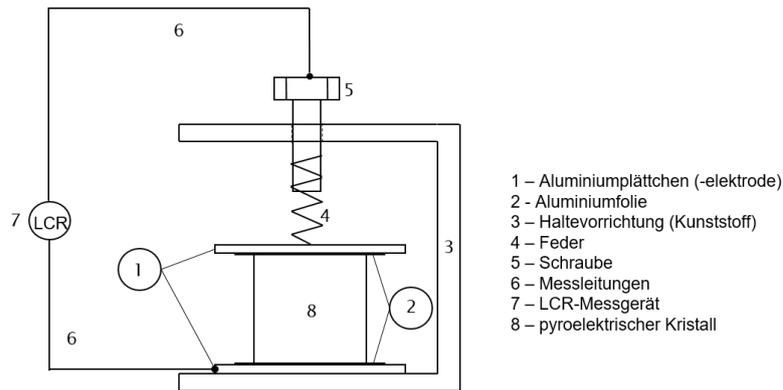


Abb. 4.8: Schematischer Messaufbau zur Kapazitätsmessung (mit pyroelektrischem Kristall); mittels Haltevorrichtung und Feder-Schraube-Anordnung kann eine Fixierung der vermessenen pyroelektrischen Kristalle und der notwendigen Kontaktierung erfolgen

Es wurde eine Kontrollmessung zur Kapazität der Messanordnung durchgeführt. So konnte ein Korrekturfaktor ermittelt werden, um ausschließlich die Kapazität der Kristalle als Materialkennwert aus den Messdaten extrahieren zu können. So wird der Einfluss der Messanordnung (Messleitung, Luft, weitere Komponenten), die als zusätzliches Dielektrikum in Reihe in die Messwerte eingehen, ermittelt und die Messwerte um diesen Anteil bereinigt. Insgesamt ist nachfolgend bei allen Messungen darauf zu achten, dass sich die Lage der Komponenten und Messhilfsmittel relativ zueinander so wenig wie möglich verändert, sodass der Korrekturfaktor weiterhin Gültigkeit besitzt. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 4.9 dargestellt.

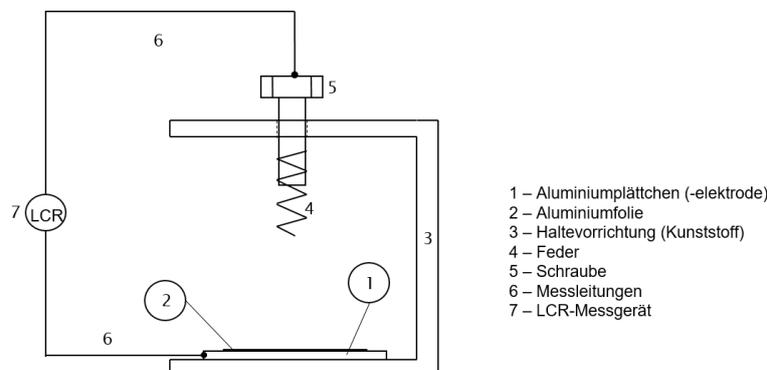


Abb. 4.9: Schematischer Messaufbau zur Kontrollmessung der Kapazitätsmessung (ohne pyroelektrischen Kristall); so kann die Kapazität der Messanordnung selbst berücksichtigt werden und zur Korrektur der Messergebnisse genutzt werden, sodass ausschließlich die Kristallkapazität ausgewertet werden kann

4.3.3 Vakuumversuchsstand

Eine möglichst flexible Anordnung aller verwendeten Komponenten ist unabdingbar, um wesentliche Parameter getrennt voneinander betrachten zu können. Dabei muss zudem eine permanente Überwachung

dieser Parameter möglich sein. Dazu wurde ein spezieller Versuchsaufbau als Vakuumversuchsstand konzipiert. Der komplette Aufbau wurde in einer Röntgenkammer mit Röntgenschutz-Sichtfenster platziert. So konnte sichergestellt werden, dass keinerlei Gefährdung für den Bediener durch eventuell entstehende, höher energetische Röntgenstrahlung bestand. Die verwendeten Komponenten sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tab. 4.2: Liste der Komponenten des Vakuumversuchsstandes

Komponente	Bezeichnung
Drehschieberpumpe	Leybold Vakuum TRIVAC D2,5E
Turbomolekularpumpe	Pfeiffer TPU050
Steuerung Turbomolekularpumpe	Pfeiffer TCP040
Druckmessgerät	INFICON BPG400
Druckanzeige	INFICON VGC403
Druckmessgerät	Thyracont VSP6xDL
Labornetzteil	Voltcraft TOPS-3363
Digitalmultimeter	Voltcraft VC250
EDX-Detektor	AMPTTEK Inc. X-123 SDD
Strahlenschutz-Dosimeter	Röntgen-Gamma-Dosimeter 27 091 (RGD91)
Personenschutzdosimeter	POLIMASTER Survex Meter PMI 1405
Röntgen-Flachbilddetektor	TELEDYNE DALSA Xineos-2222HS
Multidatenlogger	HBM Quantum X MB840B

Abbildung 4.10 zeigt die Frontansicht des Versuchsaufbaus innerhalb der Röntgenkammer mit den wesentlichen Komponenten zur Steuerung und Datenerfassung. Abbildung 4.11 zeigt die dazugehörige Seitenansicht mit den Komponenten des Versuchsaufbaus.

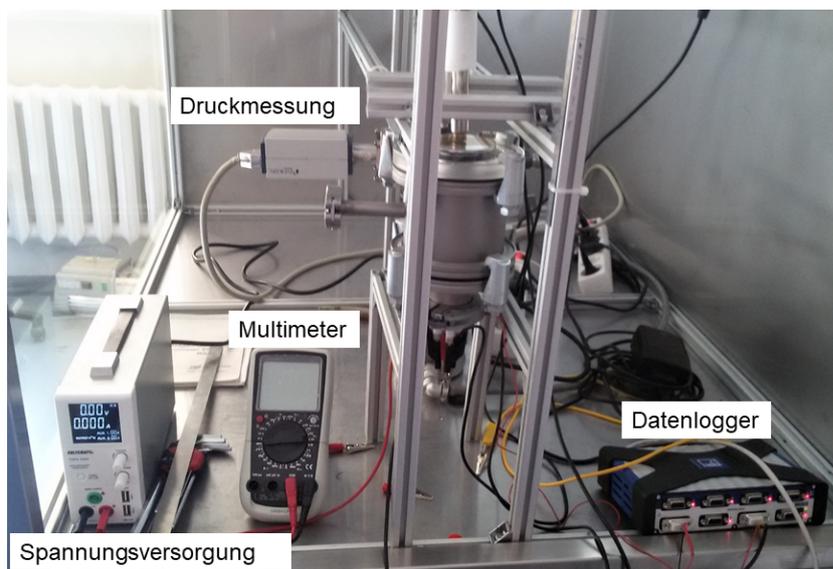


Abb. 4.10: Vakuumversuchsstand, Übersicht zum Versuchsaufbau, Frontansicht mit Multimeter, Spannungsversorgung über Labornetzteil, Drucksensor und Datenlogger zur permanenten Zustandserfassung

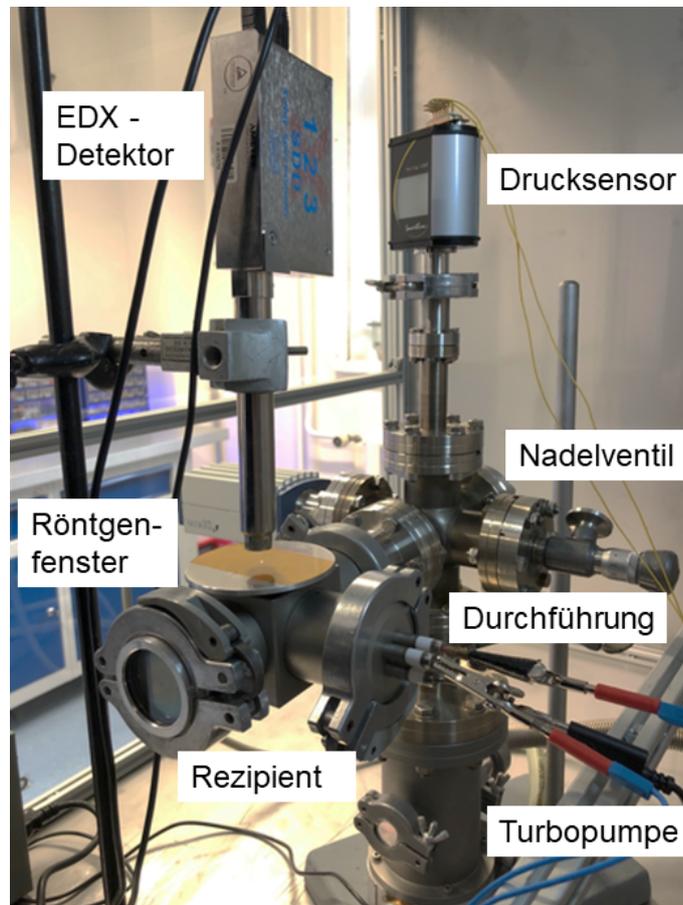


Abb. 4.11: Vakuumsversuchsstand, Übersicht zum Versuchsaufbau, Seitenansicht mit Rezipient und Fenster, elektrischen Durchführungen, Nadelventil zur Druckregelung, Drucksensor und EDX-Detektor

Dabei diente ein Rezipient als Vakuumkammer. Über verschiedene Flansche konnten Durchführungen oder weitere Komponenten angebracht werden. Der Rezipient wurde direkt mit der Turbomolekularpumpe verbunden. Am Verbindungsstück befand sich ein Nadelventil zur Belüftung der Versuchsvorrichtung und Einstellung des Arbeitsdrucks. Zusätzlich wurden ein oder zwei Drucksensoren zur Überwachung unterschiedlicher Druckbereiche genutzt. Vor Einschalten der Turbomolekularpumpe wurde jeweils über eine angeschlossene Drehschieberpumpe ein Vorvakuum von mindestens $1 \cdot 10^{-2}$ mbar erzeugt. Je nach Versuchsaufbau konnten zwei unterschiedlich große Rezipienten genutzt werden. Im beschriebenen Versuchsaufbau wurden ausschließlich Versuche zur Erfassung der primären Röntgenstrahlung bzw. von Röntgenfluoreszenz durchgeführt. Die pyroelektrischen Röntgenquellen wurden dabei mittig im Rezipienten positioniert und das Primärtarget wurde so ausgerichtet, dass die Röntgenstrahlung den Rezipienten durch ein Röntgenfenster verlassen konnte. Als Röntgenfenster diente eine 2 mm dicke

Stahlscheibe (1.4301) mit einer 2 mm Durchmesser Bohrung. Die Bohrung wurde mittels 25 μm dicker Polyimidfolie (Kapton[®], DuPont) vakuumdicht, aber strahlungsdurchlässig verschlossen. Die Detektion der austretenden Strahlung konnte direkt oder nach Wechselwirkung mit einem Sekundärtarget mittels eines energiedispersiven Röntgendetektors erfasst werden.

Zur Anordnung von Primärtargets kamen zwei Möglichkeiten in Betracht, die Transmissions- und die Remissionsanordnung. Bei der Transmissionsanordnung, wie in Abbildung 4.12 dargestellt, wurde der pyroelektrische Kristall im Abstand einiger Millimeter mit der Z-Oberfläche zu einem dünnen Metalltarget (Folie) ausgerichtet.

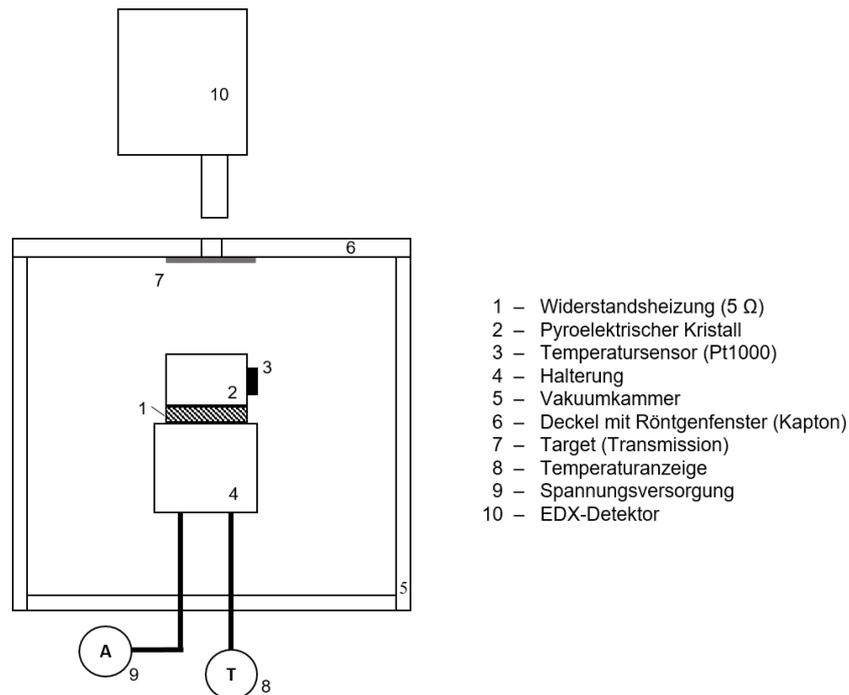


Abb. 4.12: Schematischer Aufbau der Versuche in Transmissionsanordnung, der pyroelektrische Kristall ist dabei innerhalb der Vakuumkammer so ausgerichtet, dass die beschleunigten Elektronen, während der Abkühlphase des Kristalls, auf das direkt am Röntgenfenster befindliche Target treffen und die Röntgenstrahlung transmittiert und mittels EDX-Detektor erfasst wird nach [71]

Dabei musste die Dicke so gewählt werden, dass möglichst geringe Absorptionsverluste auftreten. Das Folientarget ermöglichte es, bei korrekt gewählter Dicke, die erzeugte Röntgenstrahlung hindurch treten zu lassen. Es war dabei jedoch nicht so dünn, dass ein Teil der Elektronen wechselwirkungsfrei hindurch tritt oder es zu einer starken Erwärmung des Targets kam. Die Folie wurde bei der Durchführung der Experimente mittels Silberleitlack an der Unterseite des Deckels mit Röntgenfenster fixiert. Unmittelbar oberhalb des Röntgenfensters wurde der energiedisperive Röntgendetektor positioniert. Je nach Art des durchgeführten Experiments konnte anstelle des EDX-Detektors auch ein Dosimeter verwendet werden. Die Anordnung der Komponenten wurde dabei beibehalten.

Bei der Remissionsanordnung wurde das Primärtarget in einem Anstellwinkel α (variabel) zwischen Target und Röntgenfenster positioniert, sodass die entstehende Röntgenstrahlung frei in Richtung

Detektor hindurchtreten kann. Die Remissionsanordnung ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Für beide Anordnungen konnte eine Haltevorrichtung für ein Sekundärtarget verwendet werden. Dieses wurde in einem Winkel β von 45° direkt oberhalb des Röntgenfensters platziert. Zur Erfassung der im Sekundärtarget erzeugten Röntgenfluoreszenzstrahlung wurde der EDX-Detektor entsprechend seitlich angeordnet. Die Anordnung mit Sekundärtarget ist am Beispiel der Remissionsanordnung in Abbildung 4.14 dargestellt.

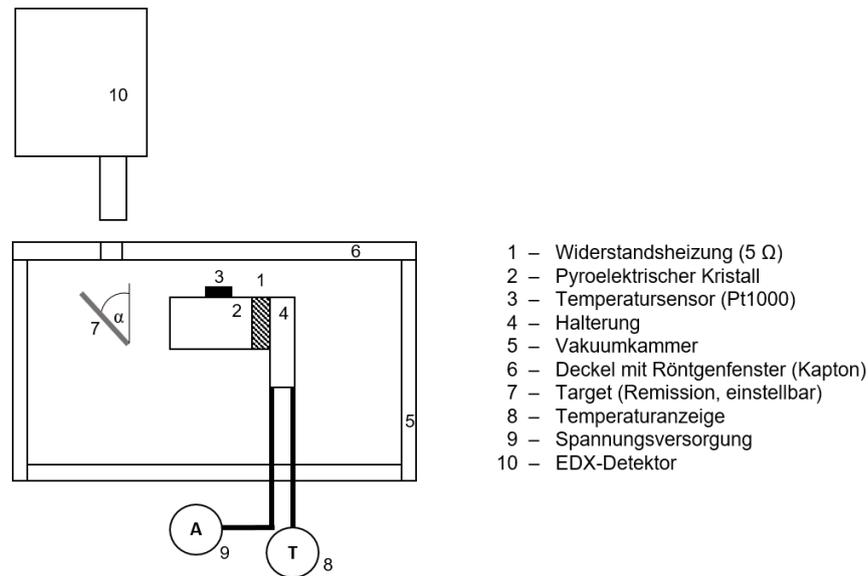


Abb. 4.13: Schematischer Aufbau der Versuche in Remissionsanordnung, der pyroelektrische Kristall ist innerhalb der Vakuumbkammer so ausgerichtet, dass die beschleunigten Elektronen während der Abkühlphase des Kristalls auf ein in einem veränderlichen Winkel angeordnetes Target treffen und die Röntgenstrahlung anschließend durch das Röntgenfenster tritt und mittels EDX-Detektor erfasst wird nach [71]

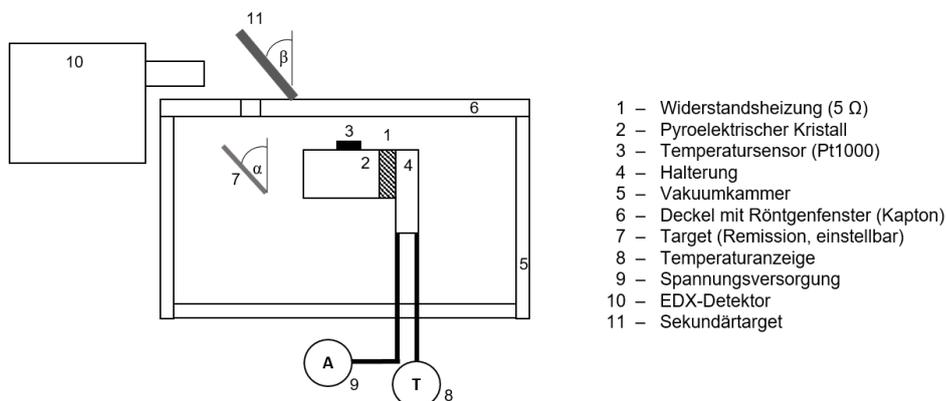


Abb. 4.14: Schematischer Aufbau der RFA-Versuche in Remissionsanordnung, der pyroelektrische Kristall ist innerhalb der Vakuumbkammer so ausgerichtet, dass die beschleunigten Elektronen, während der Abkühlphase des Kristalls, auf ein in einem veränderlichen Winkel angeordnetes Target treffen und die Röntgenstrahlung anschließend durch das Röntgenfenster tritt und anschließend mit einem winklig angeordnetes Sekundärtarget (Probe) wechselwirkt und mittels EDX-Detektor erfasst wird

Der Versuchsaufbau wurde ebenfalls zur Untersuchung hinsichtlich einer verbesserten Ortsauflösung genutzt. Dabei wurden Glasfaserkapillarroptiken und Blenden zwischen Röntgenfenster und Detektor angeordnet. So war es möglich, die durch die Fokussierung bzw. Reduzierung des Austrittsquerschnitts entstehenden Intensitätsverluste zu quantifizieren. Abbildung 4.15 zeigt den dazugehörigen Aufbau mit Kapillarroptik (a) und Blende (b). Als Material zur Halterung der Kapillarroptik und auch der Blende wurde ein Block aus Polytetrafluorethylen (PTFE) genutzt. Der Durchmesser betrug 60 mm, die Höhe 16 mm als Kapillarhalterung bzw. 6 mm als Blendenmaterial. Die Blende besaß eine 1,5 mm Durchmesser Bohrung im Zentrum des PTFE-Blocks.

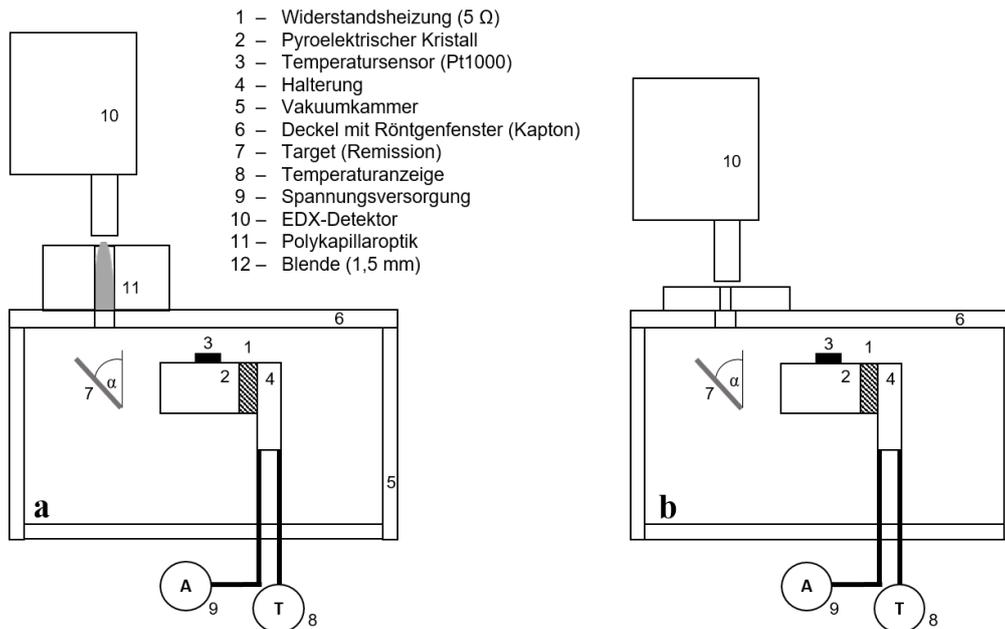


Abb. 4.15: Schematischer Aufbau RFA-Versuche zur verbesserten Ortsauflösung a) mit Kapillarroptik b) mit Blende; der pyroelektrische Kristall ist dabei innerhalb der Vakuumkammer so ausgerichtet, dass die beschleunigten Elektronen, während der Abkühlphase des Kristalls, auf ein in einem veränderlichen Winkel angeordnetes Target treffen und die Röntgenstrahlung anschließend durch das Röntgenfenster und die dahinter angeordneten Komponenten (Optik oder Blende) tritt und mittels EDX-Detektor erfasst wird nach [71]

Die verwendete Glasfaserkapillarroptik besteht aus hunderten von Einzelglasfasern. Die Optik hat eine Gesamtlänge von 13,5 mm bei einem Durchmesser der Grundfläche von 4 mm und einem Durchmesser der Spitzenfläche von 2,5 mm. Zur genaueren Beschreibung wurde der Eintritts- und Austrittsquerschnitt der Optik elektronenmikroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass die Kapillaren einen hexagonalen Querschnitt besitzen, wodurch sich eine reihenförmige Anordnung ergibt. Die Verjüngung hin zur Spitze der Optik ergibt sich durch eine Querschnittsverringering der Einzelkapillaren. Am Sockel beträgt der Durchmesser der Einzelkapillaren ca. 15 μm und verringert sich zur Spitze hin auf ca. 10 μm . Abbildung 4.16 zeigt die dazugehörigen Aufnahmen sowie eine schematische Darstellung der Größenverhältnisse der verwendeten Optik.

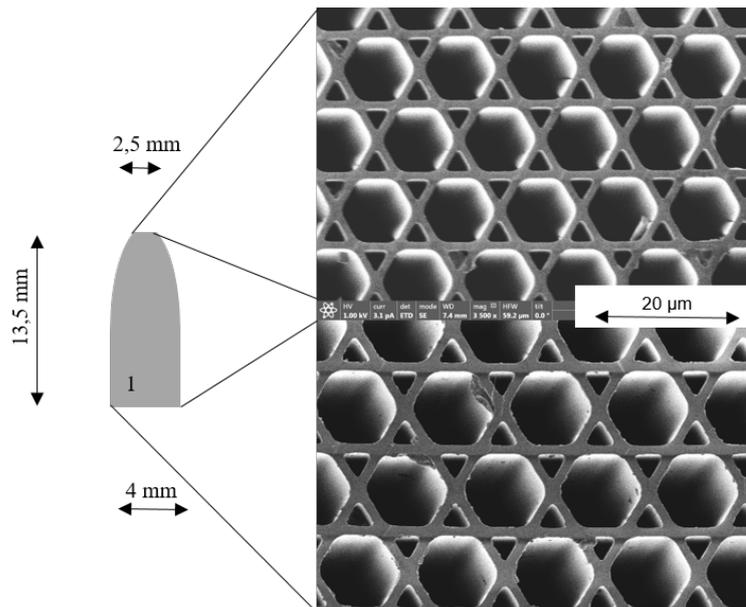


Abb. 4.16: Bemaßte schematische Darstellung der verwendeten Röntgenkapillaroaptik und die dazugehörigen elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Ober- und Unterseite nach [71]

4.3.4 Experimente zur Bildgebung

Für den Nachweis, dass die entwickelten Röntgenquellen auch für Durchstrahlungs- / Abbildungszwecke geeignet sind, wurde die Versuchsanordnung um einen Flächendetektor (TELEDYNE DALSA Xineos-2222HS) erweitert. Parallel dazu wurde mittels Personendosimeter (POLIMASTER Survex Meter PMI 1405) die Intensität der ausgekoppelten Röntgenstrahlung erfasst. Abbildung 4.17 zeigt den Versuchsaufbau schematisch.

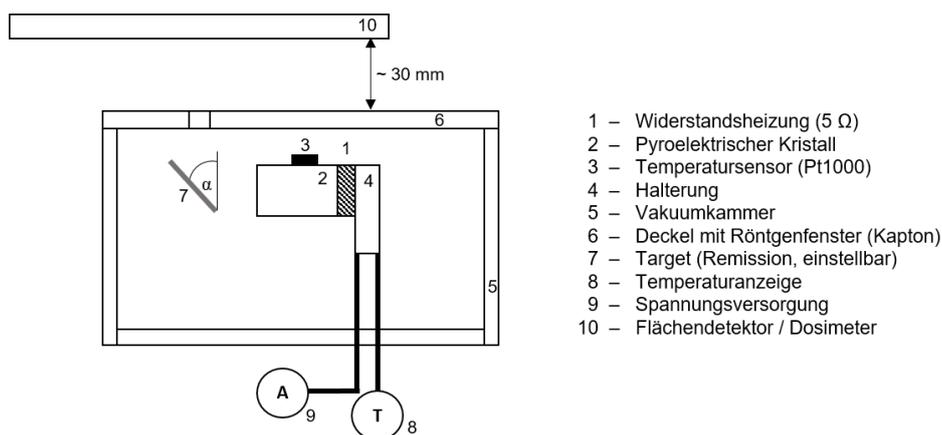


Abb. 4.17: Schematischer Messaufbau für Abbildungsversuche; der pyroelektrische Kristall ist dabei innerhalb der Vakuumkammer so ausgerichtet, dass die beschleunigten Elektronen während der Abkühlphase des Kristalls auf ein in einem veränderlichen Winkel angeordnetes Target treffen und die Röntgenstrahlung anschließend durch das Röntgenfenster tritt; durch einen im Abstand von ca. 30 mm angeordneten Röntgenflächendetektor kann eine flächenhafte Abbildung aufgezeichnet werden

Ziel war es, Aussagen zur Beleuchtungsintensität mit einem zusätzlichen Messwert zu belegen. Der Abstand zwischen Röntgenfenster und Detektor betrug rund 30 mm. Der Arbeitsdruck wurde bei ca.

$5 \cdot 10^{-3}$ mbar konstant gehalten. Als Kristall wurden bei diesen Experimenten ausschließlich LiTaO_3 mit $5 \cdot 5 \cdot 6 \text{ mm}^3$ ($x \cdot y \cdot z$) verwendet. Als Targetmaterial wurde Blei in einem Anstellwinkel α von ca. 12° zum Röntgenfenster verwendet. Das abzubildende Objekt wurde direkt auf dem Flächendetektor positioniert.

5 Versuchskonzepte, Ergebnisse und Diskussion

5.1 Methodenentwicklung zur Auslegung und Konzeptionierung von pyroelektrischen Röntgenquellen zur Materialanalyse

Für eine gezielte Konzeptionierung einer Versuchsanlage zur Auslegung pyroelektrischer Röntgenquellen wurde zunächst eine experimentelle Methodenentwicklung durchgeführt, die das Verständnis für die ablaufenden Prozesse verbessern und die experimentellen Randbedingungen für eine reproduzierbare Erfassung der Zielparameter definieren soll. Das Resultat dieser Methodenentwicklung soll eine strukturierte Empfehlung zu Versuchsabläufen, geometrischen Randbedingungen der einzelnen Komponenten sowie eine Festlegung von Messgrößen- und verfahren bilden. Diese Erkenntnisse sollen im weiteren Verlauf der Arbeit auf alle Experimente übertragen werden.

In einem ersten Schritt wurden Temperaturverlaufskurven und die dazugehörigen Elektronenströme oder energiedispersiven Röntgenspektren in Abhängigkeit der Temperaturänderung aufgezeichnet. Das Aufwärmen und Abkühlen der Kristalle ist, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, ein wesentlicher Prozessparameter. Auf Basis der Literaturdaten wurde ein Temperaturbereich festgelegt. Die verwendeten Kristalle sollten zunächst im Vakuum von Raumtemperatur auf ca. 160 °C erwärmt werden und danach wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Eine Möglichkeit der Erwärmung und aktiven Kühlung mittels eines Bauteils bilden Peltierelemente. Bei einigen, hier nicht dargestellten Versuchen mittels Peltierelementen kam es zu einer kontinuierlichen Verschiebung der Zieltemperaturen bei mehrfachem Aufwärmen und Abkühlen durch Umpolung des Peltierelements. Daher wurde für die weiteren Versuche eine Widerstandserwärmung bei nachfolgend freier Newton'scher Abkühlung (keine aktive Kühlung) bevorzugt. Durch die geringen erwärmten Volumina der Kristalle sind die erhaltenen Abkühlraten auch ohne eine aktive Kühlung ausreichend hoch und bedingt durch die Dauer der Abkühlphase findet ein Temperatenausgleich aller Komponenten im System statt, weshalb die Zieltemperatur bei der Abkühlung auch bei mehrfachem Erwärmen und Abkühlen nahezu konstant gehalten werden kann. Zur Erwärmung der Kristalle wurden SMD-Widerstände aufgrund ihrer geringen Abmaße sowie geringen Kosten, und Leistungswiderstände miteinander verglichen. Leistungswiderstände sind etwas größer, jedoch leichter zu handhaben, da sie bereits über eine Steckverbindung verfügen. In beiden Fällen betrug der Widerstandswert $5,1 \Omega$. Als Kristall wurde LTA 5,5,6 verwendet. Der Pt1000-Temperatursensor wurde wie in Abbildung 4.12 dargestellt, seitlich am Kristall fixiert. Der Kristall wurde mit der Z^+ -Oberfläche am Widerstand fixiert. Abbildung 5.1 zeigt, dass die Erwärmung des Kristalls mittels SMD-Widerstand deutlich schneller erzielt wird als mittels Leistungswiderstand. Die nachfolgenden Abkühlraten sind beim Leistungswiderstand geringer (vgl. Abbildung 5.2). Dieses Verhalten ist auf das größere erwärmte Bauteilvolumen der Widerstände und die damit verbundene unterschiedliche thermische Trägheit zurückzuführen.

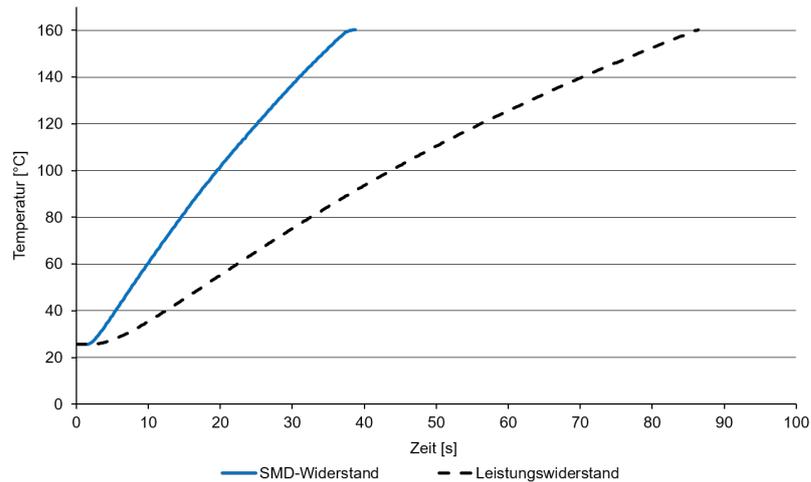


Abb. 5.1: Vergleich der Temperaturverläufe beim Erwärmen von LTA 5,5,6 auf SMD-Widerstand und Leistungswiderstand; die Daten wurden mittels Pt-1000 Temperatursensor und Datenlogger erfasst; bei Nutzung des SMD-Widerstands erfolgt die Erwärmung rascher

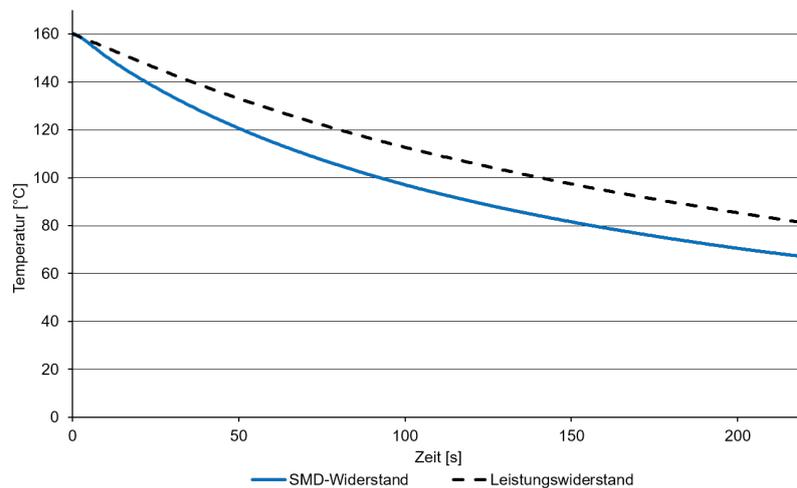


Abb. 5.2: Vergleich der Temperaturverläufe beim Abkühlen von LTA 5,5,6 auf SMD-Widerstand und Leistungswiderstand; die Daten wurden mittels Pt-1000 Temperatursensor und Datenlogger erfasst; bei Nutzung des SMD-Widerstands erfolgt die Abkühlung rascher

Ein ähnlicher Effekt wird sichtbar, wenn sich das Kristallvolumen ändert. Bei identischer Grundfläche ($5 \cdot 5 \text{ mm}^2$) wurde ein artgleicher Kristall mit längerer Ausdehnung in Z-Richtung verwendet (LTA 5,5,8). Auch hier führt ein größeres Volumen zu veränderten Abkühlbedingungen, bei unwesentlich veränderten Aufheizraten. Bei der Betrachtung der Aufheizzyklen kann es durch den ähnlichen Abstand zwischen Sensor und erwärmter Fläche zu einer Fehlinterpretation kommen. Dieser Abstand resultiert aus der verwendeten Anordnung, bei welcher sich der Temperatursensor auf der Seite des Kristalls und nicht auf der Stirnfläche befand. Dadurch wirkt sich die volumenbedingte thermische Trägheit während der Aufheizung kaum auf den Verlauf der Aufheizkurven aus. Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich beider Kristalle bei einer Erwärmung mittels SMD-Widerstand im gesamten Temperaturintervall.

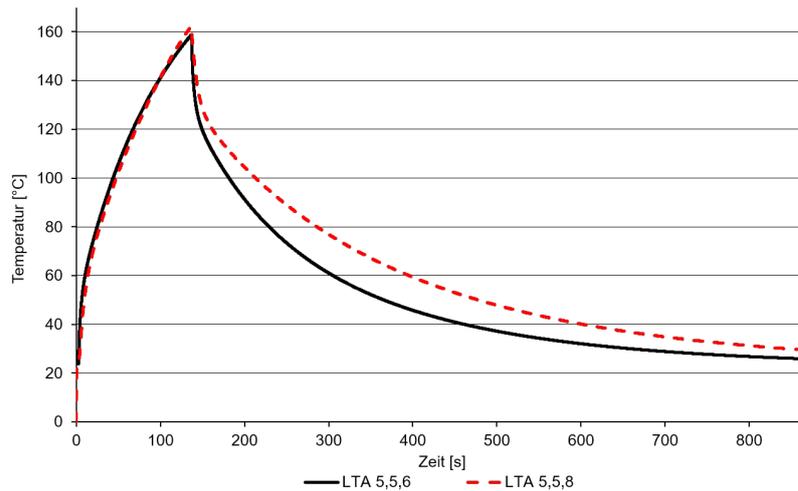


Abb. 5.3: Vergleich der Temperaturverläufe beim Abkühlen von LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 auf einem SMD-Widerstand; die Daten wurden mittels Pt-1000 Temperatursensor und Datenlogger erfasst und zeigen volumenbedingt Unterschiede im Abkühlverhalten

Zusätzlich ist davon auszugehen, dass entlang der Z-Achse von der erwärmten Kristalloberfläche hin zur freien Kristalloberfläche eine leicht reduzierte Maximaltemperatur und eine Verzögerung von einigen Sekunden bis zum Erreichen der Maximaltemperatur existiert. Dieser Effekt konnte nicht quantifiziert werden. Dazu wäre eine direkte Temperaturmessung an beiden Z-Oberflächen notwendig. Da die Erwärmung mit einem vollflächigen Kontakt einer der Kristallflächen verbunden ist und die Temperatursensoren nicht beliebig klein sind, konnte die Temperatur nicht unmittelbar und ausschließlich auf der erwärmten Z-Oberfläche erfolgen. Ebenso hätte eine exakte Temperaturmessung an der freien Z-Oberfläche mittels Pt1000-Temperatursensoren einer Fixierung und wärmeleitfähigen Kontaktierung bedurft, wodurch eine Weiterverwendung des vermessenen Kristalls unter Umständen nicht möglich wäre.

Bei Verwendung des in Abbildung 4.5 beschriebenen Versuchsaufbaus wurde im REM bei Verwendung des LTA 5,5,6-Kristalls und eines Molybdäntargets ein kompletter Temperaturzyklus durchlaufen. Dabei zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Aufheiz- und der Abkühlphase. Abbildung 5.4 zeigt die erfassten Spektren.

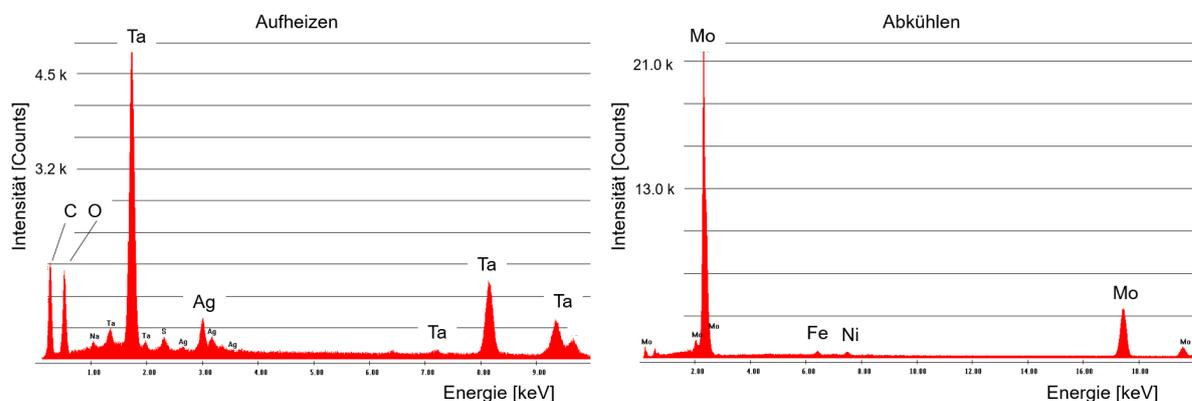


Abb. 5.4: Vergleich eines Aufheiz- und eines Abkühlspektrums an LTA 5,5,6 mit Molybdäntarget; erfasst über einen Zeitraum von 120 s bzw. 600 s mittels EDX-Detektor im REM

Das während der Aufheizung detektierte Spektrum wurde innerhalb von ca. 120 s erfasst. Es zeigt kein Molybdän (Mo), jedoch deutliche Peaks für Tantal (Ta) und Sauerstoff (O). Zusätzlich sind Silber (Ag), Schwefel (S) und Kohlenstoff (C) im Spektrum enthalten. Es wird deutlich, dass die emittierten Elektronen während des Aufheizens in Richtung des LiTaO_3 -Kristalls beschleunigt werden. Dabei wird charakteristische Röntgenstrahlung des Kristalls angeregt, was die Ta- und O-Peaks im Spektrum erklärt. Die weiteren enthaltenen Elemente sind durch den verwendeten Wärmeleitkleber zu erklären. Während der Aufheizphase wurde bei Beobachtung des Sekundärelektronenbildes des REM deutlich, dass die Elektronenemission einige Sekunden nach dem Starten des Heizprozesses beginnt und stetig an Intensität gewinnt. Das Bildsignal wurde lediglich beobachtet und nicht erfasst. Dieser Effekt konnte ebenfalls anhand der am EDX-Detektor angezeigten Zählraten beobachtet werden. Die angezeigten Zählraten können aus der Software jedoch nicht als Signal über die Messdauer ausgewertet werden, wodurch auch hier lediglich eine Beobachtung erfolgte. Der Prozess der Elektronenemission kommt bis zum Erreichen der Maximaltemperatur mehrfach zum Erliegen. Durch stoßartige Entladungen kommt es dabei zu kurzzeitig sehr hohen Zählraten und nachfolgend für kurze Zeit zu keiner erfassbaren Elektronen- oder Röntgenstrahlungsemission. Nach einigen Sekunden bei konstanten Heizbedingungen beginnt der Emissionsprozess erneut. Die beobachteten Effekte decken sich mit der Literatur und können auf eine zu rasche Erwärmung zurückgeführt werden. Bei zu rascher Erwärmung werden kurzzeitig sehr hohe Feldstärken erhalten, was bei Erreichen der Durchschlagsspannung zu einem lokalen, stoßartigen Entladungsvorgang führt. Dabei werden die Ladungsträger auf der Kristalloberfläche entfernt wodurch kurzzeitig keine Emission auftritt [17].

Bei der nachfolgenden Abkühlung erfolgt erneut einige Sekunden nach Beginn der Kühlphase die im SE-Detektor wahrnehmbare Elektronenemission, begleitet von ersten Röntgenquanten am EDX-Detektor. Der Prozess nimmt nachfolgend ebenfalls stetig zu und es werden nachfolgend über einen Zeitraum von 600 s kontinuierlich Röntgenquanten erfasst. Bei Annäherung an Raumtemperatur und somit geringer werdender Abkühlrate verringern sich die Zählraten. Das Abkühlspektrum zeigt deutliche Peaks für Molybdän (Mo), was nachweist, dass die emittierten Elektronen in Richtung des Targets beschleunigt werden. Die Gesamtintensität ist trotz der längeren Erfassungsdauer und des kontinuierlichen Charakters der Röntgenemission deutlich geringer. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die geometrische Ausrichtung, Kristall-Target und Target-EDX-Detektor nicht optimiert wurden und innerhalb des REM vergleichsweise schwierig ist. Neben Mo zeigt das Spektrum auch Peaks für Eisen (Fe) und Nickel (Ni), was durch die Anregung von Röntgenfluoreszenz innerhalb der REM-Kammer erklärt werden kann.

Zur besseren Erfassung der Elektronenemission über die Zeit erfolgte eine Messung des Elektronenstroms. So konnten die Beobachtung des SE-Signals und der Zählraten des EDX-Systems mit Messwerten belegt werden. Dazu wurde statt des Molybdäntargets ein Aluminiumblech platziert, welches mit einem Picoamperemeter verbunden wurde. So konnte über den gesamten Temperaturzyklus erfasst werden, in welcher Intensität Ladungsträger das Target erreichen. Dabei werden neben Elektronen auch Ionen erfasst. Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer solchen Messung.

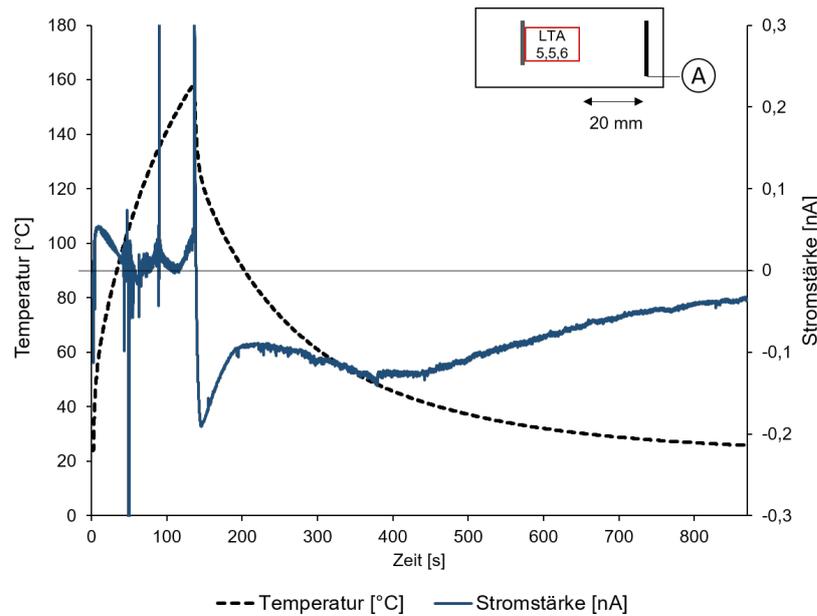


Abb. 5.5: Messung des Stroms über einen Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 mit einem Aluminiumblech als Target; die Strommessung erfolgte am Target und wurde mittels Picoamperemeter erfasst; während der Abkühlphase des Kristalls ist das erfasste Emissionsverhalten kontinuierlich

Es zeigt sich, dass es während der Erwärmung zu starken Schwankungen in den erfassten Stromstärken kommt. Dabei werden sowohl positive, als auch negative Messwerte erzeugt. Dies weist nach, dass neben Elektronen, auch positive Ionen zum Target hin beschleunigt und erfasst werden. Insgesamt ist das Verhalten während der Erwärmung diskontinuierlich und von Schwankungen geprägt. Dies ist ebenfalls durch Auf- und Entladungseffekte bei kurzzeitig heizratenbedingt zu hohen erreichten Feldstärken, gefolgt von Durchschlägen erklärbar und deckt sich mit der Literatur [17]. Durch die kurzzeitig erreichten und vergleichsweise hohen Stromstärken kann ebenso der Intensitätsunterschied der Spektren in Abbildung 5.4 erklärt werden. Nach Beenden des Heizens kommt es während der Abkühlphase zu einem kontinuierlichen Emissionsverhalten. Die Messungen quantifizieren und validieren die Beobachtungen aus den vorab beschriebenen Untersuchungen, bei denen eine messtechnische Erfassung der Zählraten oder Intensität der emittierten Elektronen methodenbedingt nicht möglich war. So kommt es einige Sekunden nach Start der Kühlphase zur Elektronenemission, welche im Bereich von ~ 100 pA für 200 - 300 s stabil bleibt und bei Abfall des ΔT sukzessive auf geringere Werte abfällt. Insgesamt lag die maximal erreichbare Stromstärke im Bereich mehrerer hundert pA.

Nachfolgend erfolgte eine Versuchsreihe zum Einfluss der Kristallgeometrie auf die gemessenen Elektronenströme. Dabei wurden unter Verwendung eines Bleitargets ein LTA 5,5,6- und ein LTA 5,5,8-Kristall verwendet. Beide Kristalle wurden auf 160 °C geheizt und kühlten frei ab. Gemäß Gleichung 2.4 sollte eine Erhöhung der Kristallabmaße in Richtung der Polarisationsachse zu einer Steigerung des elektrischen Potentials führen, was durch höhere Intensitäten und maximale Energien erfassbar sein sollte. Die in Abbildung 5.6 dargestellte Messung zeigt eine höhere Intensität am höchsten Peak ($Pb M_{\alpha}$, 2,342 keV). Für den 2 mm längeren LTA 5,5,8 wurden mehr als doppelt so viele Counts am höchsten Peak detektiert. Die Messung erfolgte für 600 s während der Abkühlphase. Die Auswertung der maximalen Energien konnte, bedingt durch das Detektorsystem (Si(Li)), nicht erfolgen, da der erfassbare Messbereich auf 40 keV limitiert ist. Es ist festzuhalten, dass geometrische Einflussfaktoren nicht berücksichtigt wurden und der Vergleich rein qualitativ betrachtet werden kann.

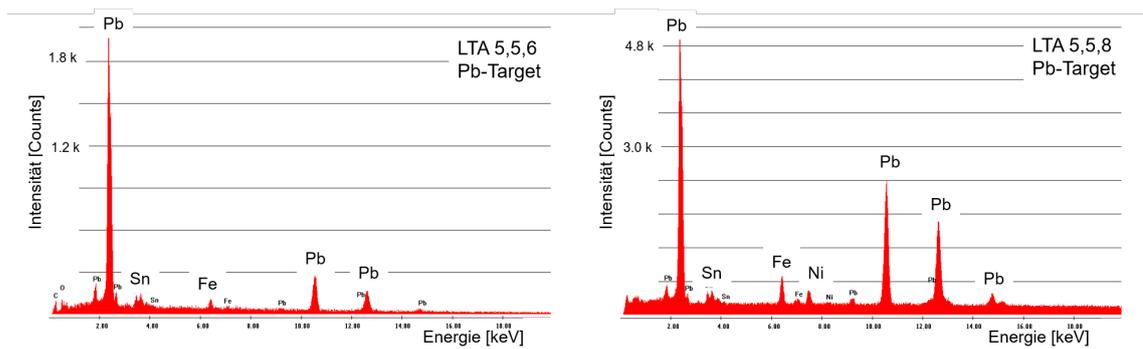


Abb. 5.6: Vergleich der Spektren bei Anregung eines Bleitargets durch LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8, erfasst über einen Zeitraum von 600 s während der Abkühlphase mittels EDX-Detektor im REM; der Versuch mit LTA 5,5,8 zeigt dabei ein intensitätsstärkeres Spektrum

Für eine quantitative Betrachtung und Bestätigung der beobachteten Effekte wurde eine erneute Strommessung unter Verwendung des LTA 5,5,6 und des LTA 5,5,8-Kristalls vorgenommen und beide Messungen überlagert. Es wurde erneut ein Aluminiumblech als Messfläche zur Interaktion mit Elektronen und Ionen vor dem Kristall platziert. Ebenfalls wurde die Kristalltemperatur erfasst. Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis der Strommessung für beide Kristalle.

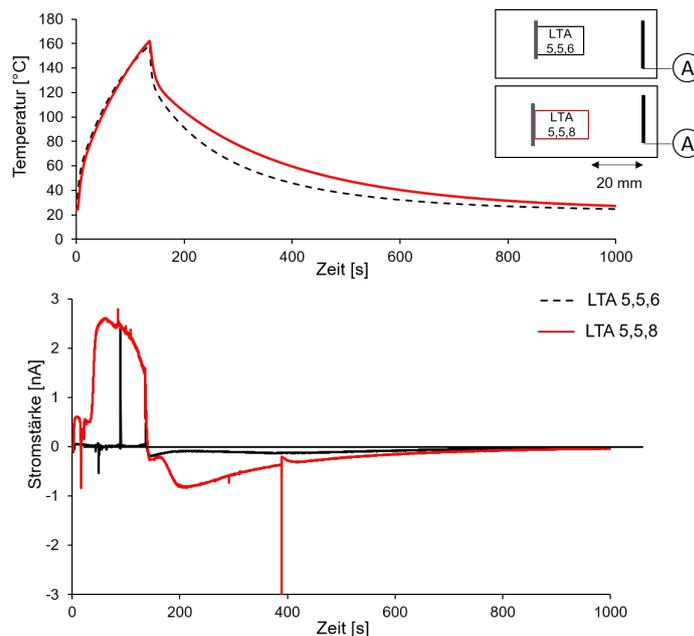


Abb. 5.7: Messung des Stroms über einen Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 mit einem Aluminiumblech als Target, die Strommessung erfolgte am Target und wurde mittels Picoamperemeter erfasst; während der Aufheiz- und Abkühlphase der Kristalle zeigen sich Unterschiede im erfassten Emissionsverhalten beider Kristalle

Trotz der ähnlichen Aufheizraten ist das Emissionsverhalten während der Erwärmung beim größeren Kristall weniger von Entladungsvorgängen gekennzeichnet und somit kontinuierlicher. Bei der Betrachtung der Aufheizraten muss die Anordnung des Temperatursensors (vergl. Abbildung 4.5) am Heizelement berücksichtigt werden. Die tatsächliche Erwärmung des Kristalls bildet durch die Messung an einer der Seitenflächen die tatsächlichen Volumeneffekte nicht umfassend ab. Es ist

denkbar, dass die Aufheizraten für das größere Kristallvolumen im Vergleich zum LTA 5,5,6 Kristall weniger groß waren, wodurch weniger Entladungen in Folge von Feldstärkeüberhöhungen auftreten. Es konnten so während der Erwärmung über einen Zeitraum von einigen 10s mehr als 2 nA für den LTA 5,5,8 gemessen werden. Während der Abkühlphase konnte ebenfalls ein Vielfaches des Stroms an LTA 5,5,8 gemessen werden. Im Gegensatz zum LTA 5,5,6-Kristall erfolgte ein größerer Entladungsvorgang. Durch den größeren Abstand der Z-Oberflächen voneinander werden gemäß Gleichung 2.4 größere Potentiale und somit höhere Feldstärken erreicht, sodass auch während der Abkühlung die Durchschlagsspannung erreicht wurde und ein Entladungsvorgang stattfinden konnte. Während der Abkühlung lag der Strom für mehrere hundert Sekunden zwischen 100 und 800 pA. Die Messungen korrelieren mit den Ergebnissen der EDX-Messung und den SE-Beobachtungen.

Da es grundsätzlich möglich ist, über die Verwendung mehrerer Kristalle die Intensität zu erhöhen, wurde eine Strommessung unter Verwendung beider Kristalle durchgeführt. Dabei erfolgte eine Messung mit einer zeitlich parallelen Temperaturführung (Abbildung 5.8) und mit einer zeitlich versetzten Temperaturführung (Abbildung 5.9) bei der einer der Kristalle erst geheizt wurde, als sich der andere am Beginn des Abkühlzyklus befand. Beide Kristalle wurden nebeneinander im Abstand von ca. 30 mm zueinander und 20 mm zum Aluminiumblech auf selbiges zur Erfassung der Elektronen- und Ionenströme ausgerichtet.

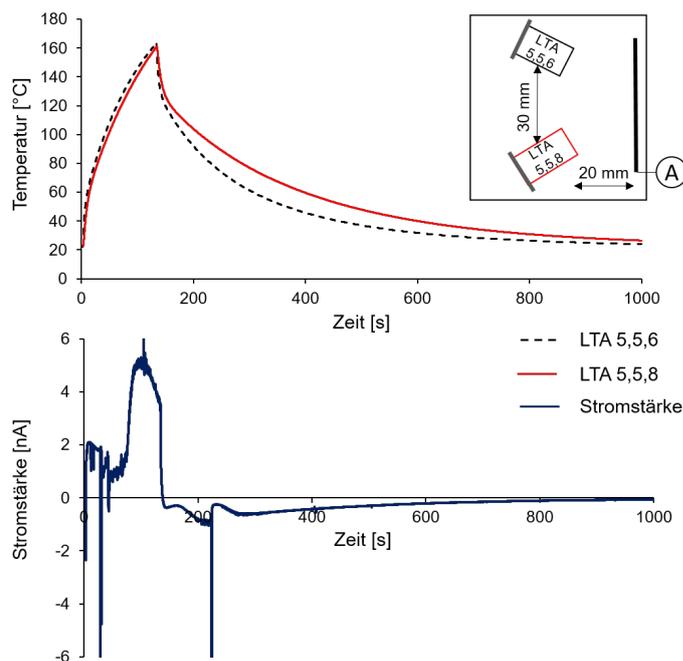


Abb. 5.8: Messung des Elektronenstroms über einen parallelen Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 mit einem Aluminiumblech als Target; die Strommessung erfolgte am Target und wurde mittels Picoamperemeter erfasst; das Emissionsverhalten bei parallelem Durchlaufen des Temperaturzyklus zeigt eine Erhöhung der erfassten Ströme

Es zeigt sich, dass insbesondere bei parallelem Durchlaufen des Temperaturzyklus im Bereich der Aufwärmung höhere Ströme gemessen werden konnten. Während der Abkühlung ist der Effekt weniger deutlich sichtbar. Insgesamt sind beide Messergebnisse diskontinuierlich und von einer größeren Anzahl von größeren und kleineren Durchschlagsvorgängen geprägt. Dies wird insbesondere bei zeitlich versetzter Temperaturführung (Abbildung 5.9) deutlich, wenn die Felder beider Kristalle

sich in unterschiedlichen Phasen der Ausrichtung befinden und sich dabei gegenseitig beeinflussen. Während der Versuchsdurchführung treten Durchschläge mit größerer Häufigkeit auf. Im Vergleich zu den Messungen mit einzelnen Kristallen konnten größere Ströme erfasst werden. Es ist davon auszugehen, dass insgesamt höhere Feldstärken im kombinierten Versuchsaufbau auftraten, sodass die Durchschlagsspannung häufiger überschritten wurde. Insgesamt kann festgestellt werden, dass bei einer Verwendung mehrerer Kristalle eher diskontinuierliches Emissionsverhalten auftritt, weshalb die Nutzung eines Kristalls in der Folge bevorzugt wird.

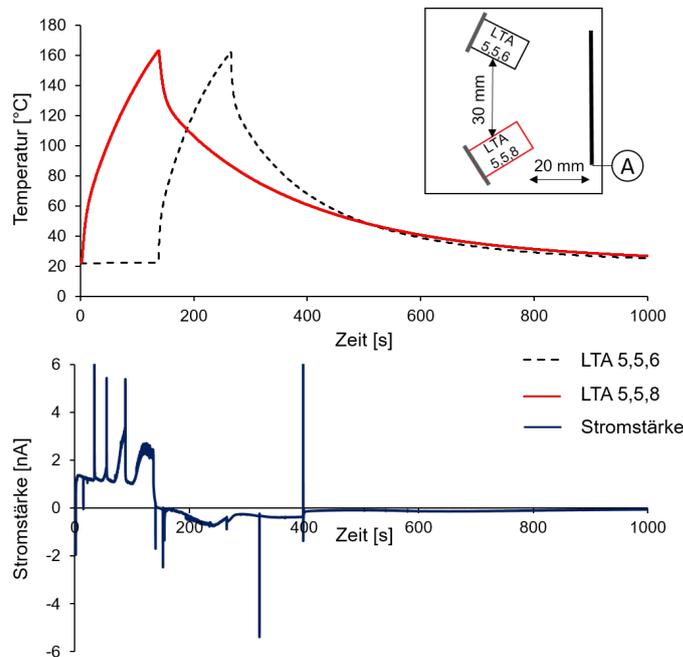


Abb. 5.9: Messung des Elektronenstroms über einen zeitversetzten Temperaturzyklus an LTA 5,5,6 und LTA 5,5,8 mit einem Aluminiumblech als Target, die Strommessung erfolgte am Target und wurde mittels Picoamperemeter erfasst; das Emissionsverhalten bei zeitversetztem Durchlaufen des Temperaturzyklus zeigt eine erhöhte Neigung zu Entladungsvorgängen

Bei der folgenden Messreihe im REM als Versuchsumgebung sollte untersucht werden, ob grundsätzlich Materialien in einem weiten Ordnungszahlbereich (OZ) als Primärtargetmaterial in Frage kommen und wie sich die Intensitäten in Abhängigkeit der Peaklage im Spektrum verteilen. Da unter Nutzung des Kristalls LTA 5,5,8 höhere Intensitäten erreicht werden konnten, wurde dieser für den Targetvergleich genutzt. Die Targets befanden sich dabei jeweils im gleichen Abstand zur Kristalloberfläche und es wurde darauf geachtet, beim Austausch der Targetmaterialien und beim erneuten Schleusen in das REM keine geometrische Veränderungen hinsichtlich der Ausrichtung und des Abstands zum EDX-Detektor vorzunehmen. Als Targetmaterialien wurden Aluminium (OZ 13), Kupfer (OZ 29), Molybdän (OZ 42) und Blei (OZ 82) genutzt. Abbildung 5.10 zeigt die bei der Messung über einen Zeitraum von 600 s erhaltenen Abkühlspektren.

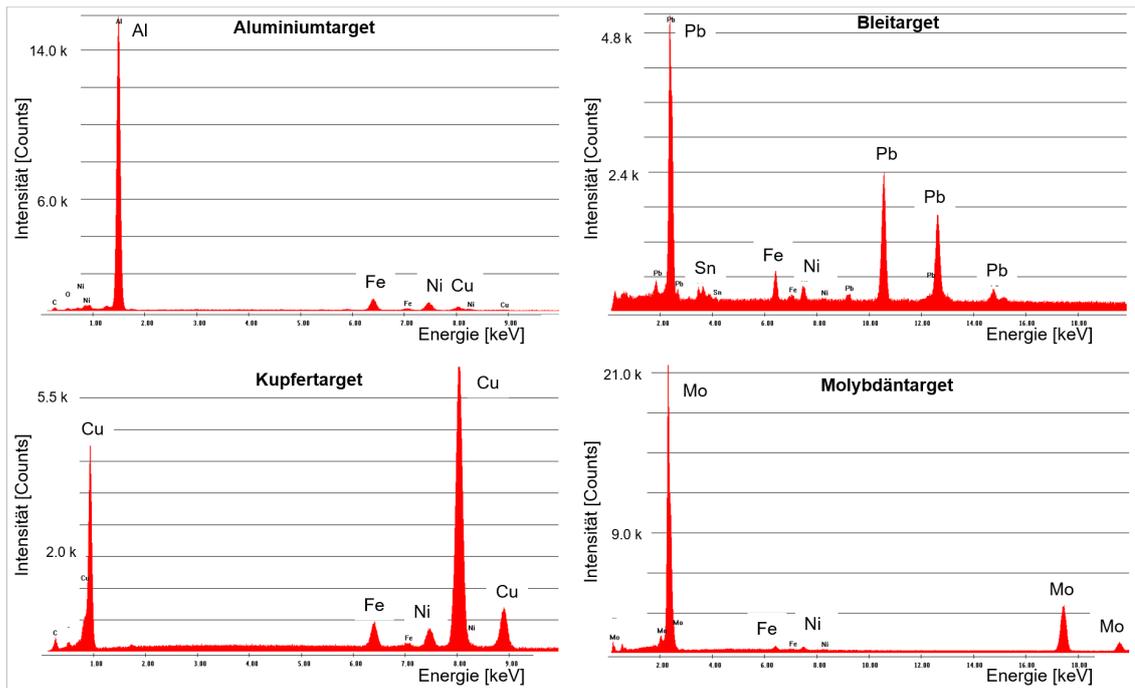


Abb. 5.10: Vergleich verschiedener metallischer Primärtargets bei Nutzung von LTA 5,5,8, erfasst über einen Zeitraum von 600 s mittels EDX-Detektor im REM

Erfolgte durch eine Entladung eine kurze Pause in der Emission, wurde die Messung verworfen. Die neben der charakteristischen Primärstrahlung des jeweiligen Targetmaterials enthaltenen Elemente sind erneut auf detektierte Röntgenfluoreszenz der Probenkammer des REMs zurückzuführen. Es zeigt sich, dass alle verwendeten Materialien angeregt werden konnten. Auch oberhalb von 10 keV konnte sich aus dem Untergrund abhebbende, charakteristische Röntgenstrahlung der Blei L-Linien (Pb-L_{α} 10,548 keV) und der Molybdän K-Linien (Mo-K_{α} 17,478 keV) angeregt werden. Da die vorangegangenen Messungen der Elektronenströme gezeigt haben, dass die Werte insgesamt lediglich einige nA im Maximum betragen, muss die thermische Stabilität des Targetmaterials nicht berücksichtigt werden. Als Auslegungsparameter für eine spätere pyroelektrische Röntgenquelle können die energetische Linienlage und der Anteil des Bremsspektrums mit der erreichten Maximalenergie genutzt werden. Die Versuche konnten nachweisen, dass der gesamte Ordnungszahlenbereich prinzipiell zur Targetauswahl zur Verfügung steht.

Nachfolgend sollten erste Versuche außerhalb des REM zeigen, welche wesentlichen Komponenten benötigt werden, um einen Vakuumversuchsstand zu konzipieren und ob die Ergebnisse mit denen aus dem REM korrelieren. Die wesentlichen Faktoren zur Notwendigkeit einer Eigenentwicklung sind die wenig variablen geometrischen Bedingungen und der nicht anpassbare Kammerdruck innerhalb des Elektronenmikroskops. Das Nachrüsten einer Druckregelung in das verwendete REM war nicht möglich, um den Einsatz als Standardmessmethode nicht zu gefährden. Deshalb wurde der in Abbildung 4.11 dargestellte Versuchsaufbau konzipiert. Zunächst wurde ein Dosimeter als Detektor verwendet. Innerhalb des Vakuumsystems wurde eine Remissionsanordnung gewählt. Der Detektor befindet sich außerhalb des evakuierten Bereichs. Für eine gute Vergleichbarkeit wurde die Anordnung samt LTA 5,5,6-Kristall aus dem REM in den Versuchsstand transferiert. Als Targetmaterial wurde Blei verwendet. Abbildung 4.13 zeigt den Versuchsaufbau schematisch. Es sollte gezeigt werden, dass bei Verwendung des Dosimeters eine Charakterisierung der primären Röntgenstrahlung vergleichbar

zur Strommessung möglich ist. Bei einem Ausgangsdruck von $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ mbar wurde der Kristall dem identischen Temperatur-Zeit-Intervall unterworfen wie zuvor im REM. Die Messergebnisse der Dosisleistung sind in Abbildung 5.11 als Überlagerung mit den Ergebnissen aus dem REM dargestellt. Zur Gewährleistung des Strahlenschutzes befand sich der Versuchsaufbau in einer Röntgenkammer mit Bleiverglasung.

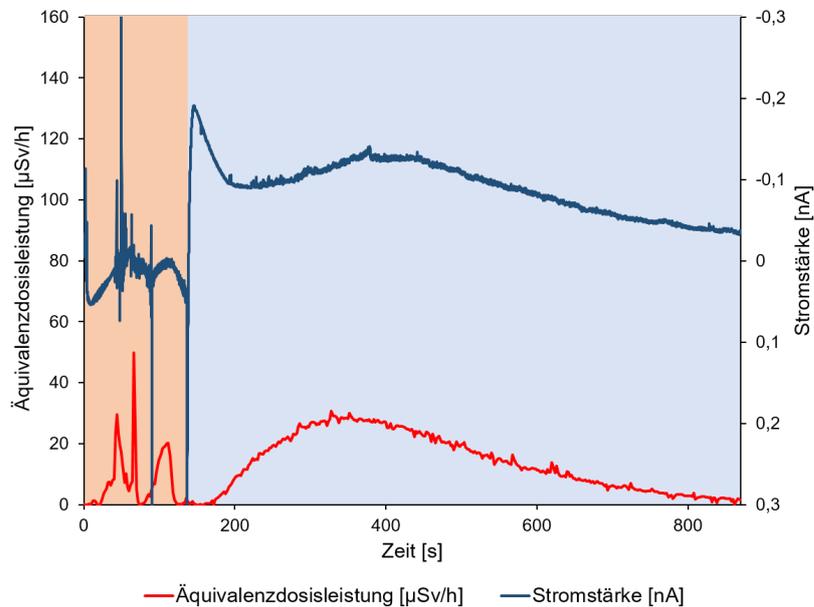


Abb. 5.11: Vergleich der Strommessung im REM mit der Dosismessung im vereinfachten Vakuumversuchsstand unter Nutzung von LTA 5,5,6; beide Messkurven zeigen einen ähnlichen Verlauf über den durchlaufenen Temperaturzyklus des Kristalls (rot/links - Heizphase; blau/rechts - Abkühlphase)

Das Ergebnis korreliert mit den Ergebnissen der Strommessung aus dem REM. Der diskontinuierliche Charakter der Röntgenemission während der Aufheizphase zeigt sich auch in den Dosismessungen, gefolgt von einer etwa 50s andauernden Phase ohne messbare Auskopplung von Röntgenstrahlung. Nach Abschalten der Heizung und einer sich anschließenden Phase kontinuierlicher Emission von Röntgenstrahlung. Durch den Versuch konnte der Nachweis erbracht werden, dass die erhaltenen Röntgenintensitäten ausreichend für einen Nachweis mittels Dosimeter sind und dass dieser frühe Versuchsaufbau auch in der Kombination der Geräte und Materialien, wie beispielsweise dem verwendeten Kapton[®]-Röntgenfenster, mit einer Dicke von 55 µm praktikabel ist.

Für einen weiteren Nachweis der Praktikabilität wurde in einem weiteren Versuch mit dieser Anordnung der Druck verändert. Laut der Literatur und den eigenen Beobachtungen, sollte eine Änderung des Arbeitsdrucks einen messbaren Einfluss auf die ausgekoppelte Röntgenstrahlung haben. Bei Verwendung des Pumpensystems, bestehend aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe, konnte ein minimaler Restgasdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht werden. Bei Erreichen des Zieldrucks, wurde der unveränderte Versuchsaufbau erneut dem Temperatur-Zeit-Verlauf unterworfen. Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse der Dosismessungen im Vergleich.

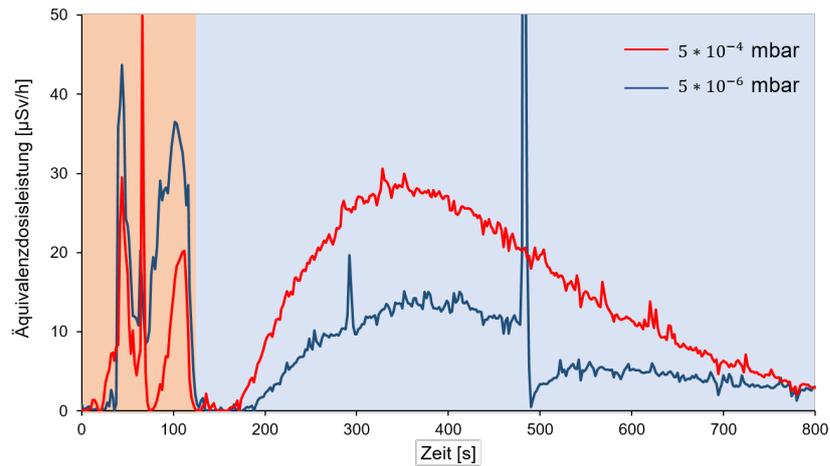


Abb. 5.12: Vergleich der Messung der Äquivalenzdosisleistung in Abhängigkeit des Arbeitsdrucks im Vakuumversuchsstand unter Nutzung von LTA 5,5,6; es zeigt sich eine höhere Röntgenintensität während der Abkühlphase des Kristalls für einen Arbeitsdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar (rot/links - Heizphase; blau/rechts - Abkühlphase) nach [72, 73]

Während der Aufheizphase zeigt sich ein eher geringer Einfluss des Arbeitsdrucks auf die Dosisleistung der austretenden Röntgenstrahlung. Insbesondere für die insgesamt eher kontinuierliche Phase der Röntgenemission während der Abkühlphase ergibt sich ein Unterschied in den Messwerten. Zum einen sind zwei Entladungsvorgänge in Form von Peaks in der Messkurve sichtbar und zum anderen ist die mittlere Dosisleistung über den betrachteten Zeitintervall bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar nur etwa halb so groß wie bei $5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Für eine valide Aussage zu einem optimalen Arbeitsdruck sind demnach Versuche in einem größeren Druckbereich notwendig. Es ist davon auszugehen, dass das Optimum dann eintritt, wenn der Restgasdruck ausreichend gering ist, um eine Ladungskompensation an der Kristalloberfläche zu vermeiden, jedoch nicht so gering ist, dass die Menge an ionisierbarem Restgas zu gering ist, um ausreichend Intensität zu erzeugen. Weiterhin ist die freie Weglänge der Elektronen durch die Menge an Restgasmolekülen bestimmt. Für eine maximale freie Weglänge sollte der Restgasdruck möglichst gering sein, damit die statistische Häufigkeit von Wechselwirkungen zwischen den emittierten und beschleunigten Elektronen und den Restgasmolekülen möglichst gering ist und so die maximal mögliche Anzahl an Elektronen bei geringem oder keinem Energieverlust das Target erreicht.

Ebenfalls sollte im Rahmen der Methodenentwicklung zur Konzeptionierung und Auslegung von pyroelektrischen Röntgenquellen eine Anordnung zur Röntgenfluoreszenz getestet werden. Dabei sollte ebenfalls untersucht werden, inwieweit sich eine standardfreie Quantifizierung umsetzen lässt. Dazu wurde erneut das REM als Versuchsumgebung verwendet. Zur Erfassung und Auswertung der EDX-Spektren wurde ein EDX-System mit Si(Li)-Detektor und EDAX-Genesis Software genutzt. Abbildung 4.6 zeigt den verwendeten Messaufbau. Für maximale Intensitäten wurde der LTA 5,5,8-Kristall genutzt. Als Probenmaterial diente eine 20-Cent-Münze. Beim Material der Münze handelt es sich um sogenanntes „Nordisches Gold“, eine CuAl₅Zn₅Sn-Legierung [74]. Zunächst wurde die Münze im REM bei 25 keV mittels Elektronenstrahl analysiert. Abbildung 5.13 zeigt das erhaltene Spektrum. Zum Abgleich mit der Normzusammensetzung und den erhaltenen Quantifizierungen der Folgemessungen mittels Röntgenfluoreszenz wurde das Spektrum quantifiziert (Tabelle 5.1).

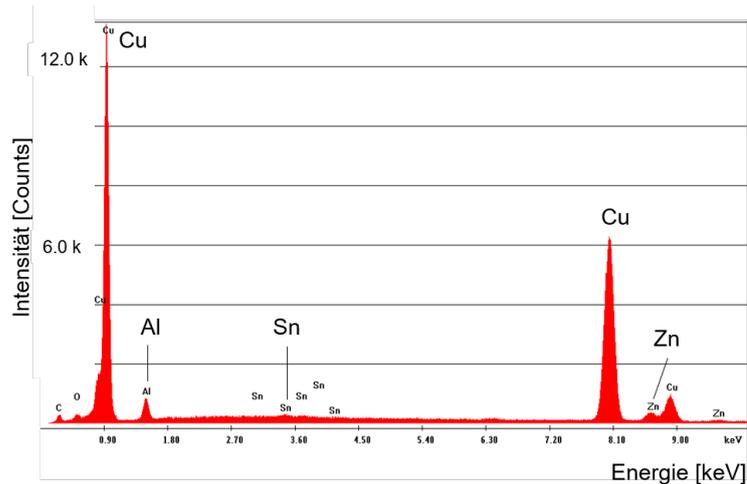


Abb. 5.13: Spektrum einer 20 Euro-Cent Münze mittels REM bei 25 keV Elektronenanregung

Nachfolgend wurden verschiedene Materialien (Al, Cu, Pb, Mo) als Primärtarget in Kombination mit dem pyroelektrischen Kristall verwendet, um Röntgenfluoreszenz in der Probe anzuregen. Die in Abbildung 5.14 dargestellten Spektren wurden dabei während der Abkühlphase für 300 s erfasst.

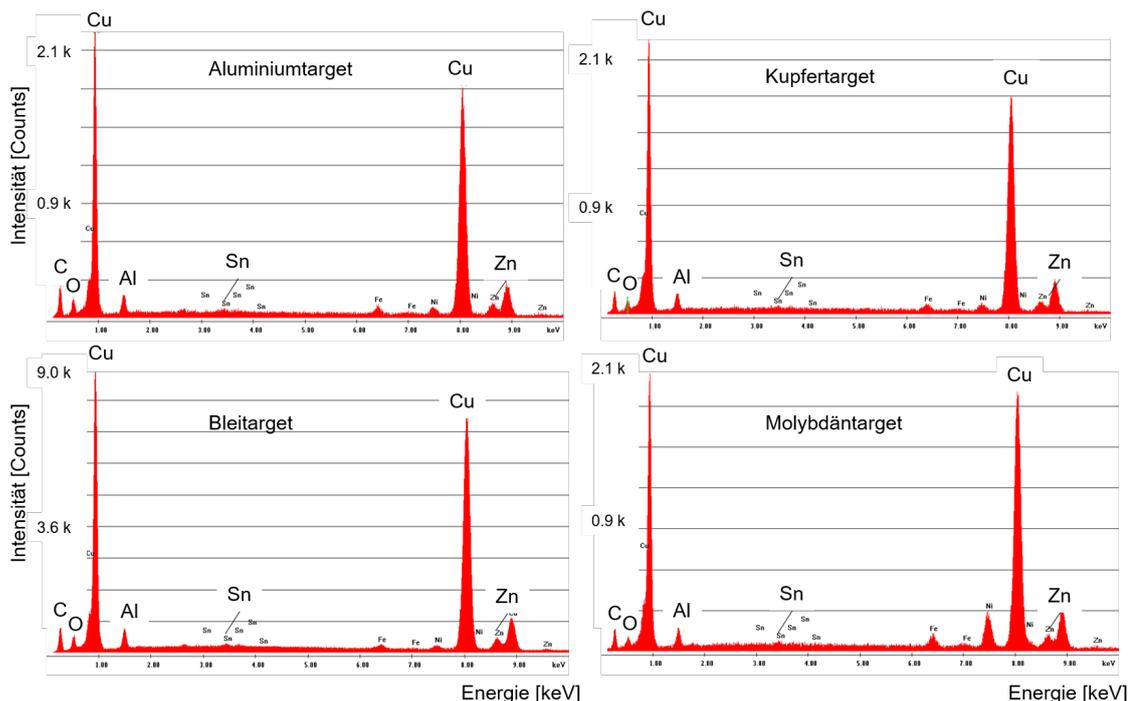


Abb. 5.14: Röntgenfluoreszenzspektrum bei Nutzung verschiedener Targetmaterialien und LTA 5,5,8, erfasst über einen Zeitraum von 300 s mittels EDX-Detektor im REM

Bei diesen 300 s handelt es sich um in der Software als Live-Seconds angegebene Zeiträume, in denen die Verarbeitung der vom System erfassten Informationen möglich war. Das verwendete Detektorsystem kann, bedingt durch den Si(Li)-Halbleiter und die nachfolgende Datenverarbeitung, sehr hohe Zählraten nicht erfassen. So würden im Falle einer Entladung, welche mit kurzzeitig sehr hohen Zählraten einhergeht, für diesen Zeitraum keine Daten verarbeitet und der Zeitraum wird automatisch nicht mit erfasst. Dieser Umstand ist bei der Betrachtung und Bewertung einschränkend

zu berücksichtigen. Das Ergebnis zeigt, dass bei Verwendung aller hier gezeigten Targetmaterialien eine intensitätsstarke Anregung zu Röntgenfluoreszenz erfolgte. Die Spektren sind gekennzeichnet von einem guten Signal-Rausch-Verhältnis und insgesamt vergleichbar zum mittels Elektronenanregung im REM erfassten Spektrum. Zu bemerken ist, dass in den Spektren zusätzlich zu den in der Probe enthaltenen Elementen Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) enthalten sind. Diese Elemente zeigt auch das Vergleichsspektrum, was auf Verunreinigungen auf der Oberfläche der Münze zurückzuführen ist. Weiterhin zeigen die Röntgenfluoreszenzspektren Eisen (Fe) und Nickel (Ni), was auf eine erneute Anregung und Erfassung von Fluoreszenzeffekten aus der Probenkammer des REM hindeutet. Das Verhältnis der Cu-K α - zur Cu-L α -Linie deutet darauf hin, dass insgesamt höhere Energien der anregenden Primärstrahlung zur Verfügung standen, als die 25 keV bei der Elektronenanregung. Eine genaue Ermittlung der maximalen Energie der anregenden Röntgenstrahlung konnte methodenbedingt nicht erfolgen.

Für eine quantitative Bewertung der erfassten Röntgenfluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Art des Primärtargets wurden die im Erfassungszeitraum detektierten Counts für die dominanten Peaks im Spektrum anhand der kumulierten Impulse ausgewertet und verglichen. Abbildung 5.15 zeigt das Ergebnis dieser Gegenüberstellung.

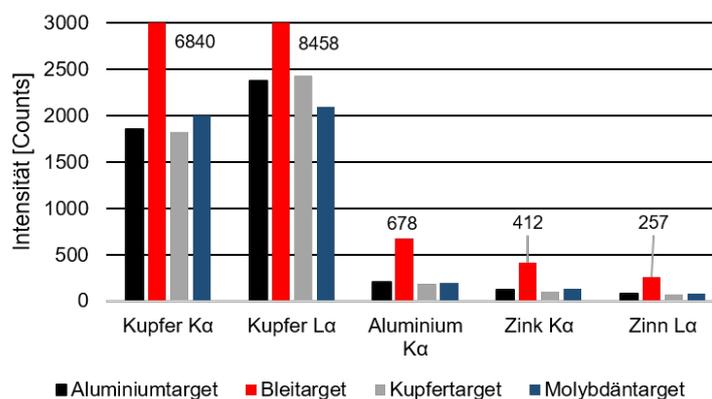


Abb. 5.15: Intensitätsvergleich der Linien für Kupfer, Aluminium, Zink und Zinn im Fluoreszenzspektrum einer 20 Euro-Cent-Münze bei Nutzung verschiedener Targetmaterialien und LTA 5,5,8; die intensitätsstärkste Anregung erfolgte bei Verwendung eines Bleitargets nach [72]

Es wird deutlich, dass bei Anregung durch Al-, Cu-, und Mo-Primärstrahlung ähnliche Intensitäten für die betrachteten Peaks detektiert werden konnten. Eine deutlich intensitätsstärkere Anregung erfolgte bei Nutzung von Blei-Primärstrahlung. Das ähnliche Anregungsvermögen von Aluminium-Primärstrahlung im Vergleich zu Kupfer- oder Molybdän-Primärstrahlung, mit deutlich höheren Ordnungszahlen und wesentlich höherenergetischen charakteristischen Linien im Anregungsspektrum spricht dafür, dass der Bremsstrahlung ein dominierender Anteil bei der Anregung von Röntgenfluoreszenz zukommt. Kritisch zu betrachten ist eine größere Anzahl an Unsicherheitsfaktoren, wie eventuelle Ausrichtungsfehler während der Experimente und eventuelle Intensitätsverluste durch nicht erfasste Impulse im Erfassungszeitraum. Für die Vergleichbarkeit wurden deshalb alle Dauern der Messung auf Live-Seconds, also tatsächliche Messdauern ohne Verlustzeiten bezogen. Die quantitativen Daten sind dennoch eher als Tendenzen zu betrachten.

Die erhaltenen Röntgenfluoreszenzspektren wurden mittels der EDX-Software (EDAX-Genesis) ohne

Anpassung von Parametern in der Software quantifiziert. Die nicht in der Probe enthaltenen Elemente (C, O, Fe, Ni) wurden nicht mit ausgewertet. Alle Quantifizierungsergebnisse wurden anschließend mit der Vergleichsmessung bei Elektronenanregung im REM und der Realzusammensetzung laut [74] verglichen. Tabelle 5.1 zeigt die Ergebnisse als Übersicht.

Tab. 5.1: Übersicht der Quantifizierungsergebnisse der Zusammensetzung einer 20 Euro-Cent-Münze aus Röntgenfluoreszenzversuchen im Vergleich zur Bestimmung der Zusammensetzung mittels REM und EDX bei 25 keV und der Realzusammensetzung laut Datenblatt nach [72]

Element	Kupfer [m%]	Aluminium [m%]	Zink [m%]	Zinn [m%]
Targetmaterial				
Realzusammensetzung nach [74]	89	5	5	1
Vergleichsmessung (REM)	88	6	5	1
Aluminium	89	4	6	1
Kupfer	89	4	6	1
Molybdän	89	4	6	1
Blei	89	4	6	1

Die Elementgehalte sind dabei in Masseprozent (m%) angegeben und auf ganze Zahlenwerte gerundet. Es zeigt sich, dass trotz der Tatsache, dass die EDX-Software nicht korrekte Eingangsdaten für die Korrekturrechnung verwendet, die Ergebnisse der Quantifizierung nahezu mit den Ergebnissen der Vergleichsmessung und der Realzusammensetzung übereinstimmen. Diese Eingangsdaten sind beispielsweise: Art der Anregung, Energie der anregenden Quanten, Messgeometrie und Oberflächenzustand. Es ist festzuhalten, dass eine standardfreie quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung grundsätzlich möglich ist.

Diese Ergebnisse der Untersuchungen führten zu wichtigen Ansätzen für die Auslegung und Optimierung der pyroelektrischen Röntgenquellen im weiteren Verlauf der Arbeiten. Ebenso wurde deutlich, welche Komponenten und Methoden geeignet oder ungeeignet für die qualitative und quantitative Bewertung verschiedener Signalarten sind. Alle dargestellten Ergebnisse wurden bei den im folgenden Kapitel beschriebenen Arbeiten berücksichtigt.

5.2 Intensitätsoptimierung

Die Ergebnisse der Methodenentwicklung wurden in der Folge genutzt, um eine gezielte Optimierung im Hinblick auf eine möglichst kleine, intensitätsstarke und in den erreichbaren Energien auslegbare pyroelektrische Röntgenquelle durchzuführen. Aus den bisher gesammelten Erkenntnissen konnte eine Ablaufplanung abgeleitet werden. Diese ist als Übersicht in Abbildung 5.16 dargestellt.

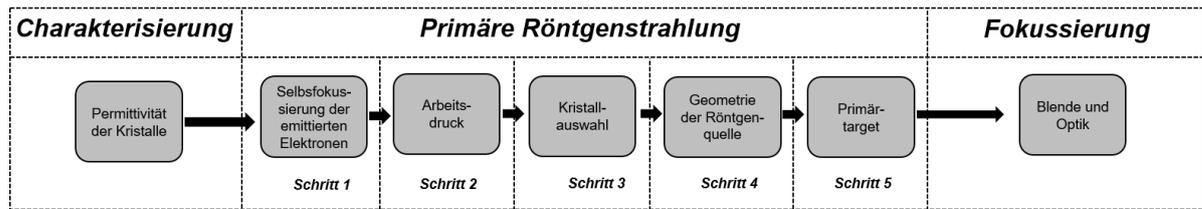


Abb. 5.16: Ablaufschema zu den durchgeführten Untersuchungsschritten ausgehend von der Charakterisierung der pyroelektrischen Materialien über geometrische Parameter und Prozessgrößen hin zu einer intensitätsstarken und fokussierten primären Röntgenstrahlung

Für diese Optimierung wurde ein Vakuumversuchsstand konzipiert und an die Anforderungen hinsichtlich Flexibilität der Einstellgrößen und zielorientierten Signalerfassung und -verarbeitung ausgelegt. Der Aufbau ist in Kapitel 4.3.3 ausführlich beschrieben. Die Methodenentwicklung konnte zeigen, dass sowohl EDX-Detektoren, als auch Röntgendosimeter und einfache Messungen des Elektronenstroms grundsätzlich geeignet sind, das Emissionsverhalten der pyroelektrischen Kristalle zu charakterisieren. Eine Messung des Stroms im Primärtarget ermöglicht eine zeitlich diskrete Aussage zur Emission und Beschleunigung von Elektronen und Ionen, aber keine Aussagen zu maximalen Energien oder zur Intensität von tatsächlich ausgekoppelter Röntgenstrahlung aus einer Röntgenquelle. Gleichmaßen verhält es sich mit einer Messung der Röntgendosis. Hier werden alle Komponenten und Parameter der Röntgenquelle zwangsläufig mit berücksichtigt und es kann eine Charakterisierung hinsichtlich des Verhaltens der Intensität über der Zeit erhalten werden, aber es kann ebenso keine Erfassung der maximalen Energie der Röntgenquanten erfolgen. Die Messungen mittels EDX im REM zeigen, dass im Gegensatz zu den anderen beiden Methoden eine zeitliche Auflösung der Messergebnisse nicht möglich ist, jedoch ein fehlerhaftes Ausrichten und somit unerwünschte Anregung von anderen Komponenten erfasst werden kann und eine Messung der Energien grundsätzlich möglich ist. Zudem können sowohl die primäre Röntgenstrahlung, als auch die Röntgenfluoreszenzstrahlung detektiert und ausgewertet werden. Da hier jedoch der Detektor mit im Vakuumsystem integriert war, sind erneut nicht alle Einflussfaktoren einer Röntgenquelle berücksichtigt. Zusätzlich zeigt sich, dass die Ergebnisse bei Nutzung des Si(Li)-Detektors unkalkulierbare Intensitätsverluste, bedingt durch zu hohe und somit nicht erfassbare Zählraten, beinhalten. Dies erschwert einen quantitativen Vergleich bei Parameterveränderungen. Auch die Erfassung der maximalen Energien war durch einen eingeschränkten Messbereich nicht möglich. Deshalb wurde für den Vakuumversuchsstand ein EDX-System mit SDD-Detektor verwendet. Der energetische Messbereich ist mit über 100 keV ausreichend für die Bestimmung der maximalen Röntgenenergien. Der Detektor ermöglicht, bedingt durch seine Funktionsweise (Elektronendrift), die Erfassung sehr hoher Zählraten und er kann sowohl für die Charakterisierung der primären Röntgenstrahlung, als auch für Röntgenfluoreszenzanalysen verwendet werden. Dafür muss er sich jedoch außerhalb der Vakuumkammer befinden, sodass geometrische Parameter, wie die Ausrichtung zwischen Target und Fenster, ebenso wie Verluste durch Blenden, Austrittsfenster etc., berücksichtigt werden.

Für die Versuchsreihe zur Intensitätsoptimierung stand eine Vielzahl an pyroelektrischen Kristallen zur Verfügung. Ausgehend vom Kenntnisstand der Literatur wurden die Untersuchungen auf die Kristallarten LiTaO_3 und LiNbO_3 beschränkt. Es wurden einige Kristalle mit kreisförmiger Grundfläche verwendet, jedoch standen aufgrund der geringeren Datenlage in der Literatur Kristalle mit quadratischer Grundfläche im Fokus der Untersuchungen. Für eine umfassende und systematische

Untersuchung wurden die Kristalle einer Ausgangscharakterisierung unterzogen. Für jede Geometrie standen drei identische Kristalle zur Verfügung. Für die Ausgangscharakterisierung wurde ausgehend von den in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Gleichungen die Bestimmung der relativen Permittivität über eine Messung der Kapazität als Parameter gewählt. So kann eine Korrelation der theoretischen Betrachtungen mit umfangreichen experimentellen Daten erfolgen.

Nach der Charakterisierung der Kristalle erfolgte die Umsetzung der experimentellen Optimierung. Wesentliche, gut beschriebene Zusammenhänge wurden dabei nicht erneut untersucht und Erkenntnisse aus der Literatur in Kombination mit den Erkenntnissen zur Methodenentwicklung zur Festlegung der Grundkonfiguration genutzt. Als Arbeitsgas wurde ausschließlich Luft verwendet, es wurde auf eine aktive Kühlung verzichtet, die Erwärmung erfolgte jeweils über einen SMD-Widerstand und die Temperaturkurven wurden dauerhaft erfasst, um Abweichungen zu bemerken und gering zu halten. Für die Minimierung des Bauraums der Röntgenquelle und möglicher Beeinflussungen verschiedenartig ausgeprägter elektrischer Felder wurden ausschließlich Ein-Kristall-Anordnungen genutzt. Als Röntgenfenster wurde ausschließlich 55 μm dicke Kaptonfolie verwendet.

Bei Verwendung der als optimal erachteten Parameter erfolgte die Erprobung zur Begrenzung der Anregungsfläche einer Probe. Im Optimalfall sollte eine Fokussierung der primären Röntgenstrahlung erfolgen. Vergleichend erfolgte die Nutzung einer Blende. Diese Versuche dienen im Wesentlichen der Potentialanalyse im Hinblick auf eine technische Nutzung der beschriebenen Konzepte.

5.2.1 Charakterisierung der verwendeten Kristalle - Bestimmung der relativen Permittivität

Für die Charakterisierung der genutzten Kristalle hinsichtlich ihrer Kapazität wurden zunächst Versuche zur Festlegung der Messparameter durchgeführt. Im ersten Schritt wurde dazu die Messfrequenz bestimmt. Bei Verwendung des in Abbildung 4.8 dargestellten Versuchsaufbaus wurde das gesamte zur Verfügung stehende Frequenzspektrum des LCR-Messgerätes (100 Hz - 100 kHz) ausgeschöpft und für jede Messfrequenz wurden jeweils 10 Einzelmessungen der Kapazität von LTA 5,5,6 durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Abbildung 5.17 zeigt, dass die Werte der Kapazität mit zunehmender Messfrequenz abnehmen.

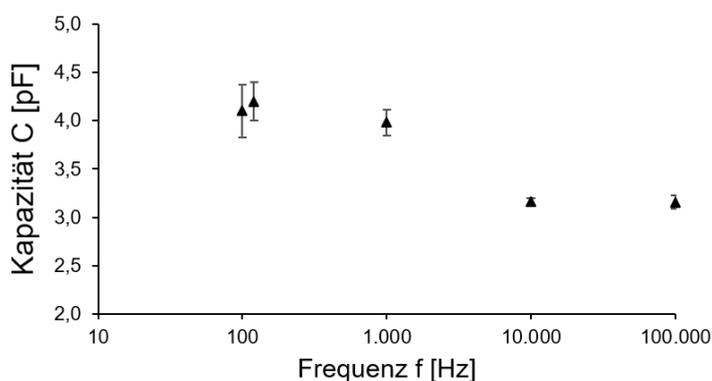


Abb. 5.17: Frequenzabhängigkeit der Kapazitätsmessung; ermittelt an LTA 5,5,6; dargestellt sind die korrigierten Mittelwerte aus je 10 Einzelmessungen mittels LCR-Meter für jede Frequenz und die dazugehörigen Standardabweichungen

Dies ist in der Widerstandscharakteristik des Kristalls als Kondensator bei anliegender Wechselspannung begründet. Bei geringen Messfrequenzen ist der Blindwiderstand hoch, was zu größeren Werten der Kapazität führt. Bei steigenden Messfrequenzen sinkt der Blindwiderstand, was zu geringeren Messwerten durch geringere Verluste während der Messung führt. Für die weiteren Messungen wurden daraus folgend Messfrequenzen größer 10 kHz gewählt.

Unter Verwendung des in Abbildung 4.9 dargestellten Versuchsaufbaus wurde ein Korrekturfaktor (C_0) ermittelt. Dieser bezieht sich auf eine Messung ohne Kristall und berücksichtigt die Anordnung aller Komponenten (Messleitung, Fixierung des Kristalls, Kontaktierung, Luft). Die Messungen wurden nach den Erkenntnissen zur Frequenzabhängigkeit bei Raumtemperatur und 10 kHz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tab. 5.2: Übersicht der Messergebnisse zur Bestimmung des Korrekturfaktors unter Verwendung des Versuchsaufbaus aus Abbildung 4.9 ohne pyroelektrischen Kristall zur Berücksichtigung der gesamten Messanordnung bei der späteren Auswertung der Kapazitäten

Kapazität ohne Kristall C_0 in [pF]										Mittelwert in [pF]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1,97	1,83	1,65	1,79	1,72	1,82	1,84	1,69	1,83	1,78	1,792

Als Mittelwert aus 10 Messungen ergibt sich für den Korrekturfaktor $C_0 = 1,792$ pF. Da die Werte in sich schwanken und stark von der Anordnung der Komponenten zueinander abhängen und beeinflusst werden, wird der Wert in der Folge auf $C_0 = 1,8$ pF gerundet.

Da aus der Literatur bekannt ist, dass eine Temperaturabhängigkeit der elektrischen und mechanischen Eigenschaften existiert [26], wurde der Temperatureinfluss auf die Kapazität an LTA 5,5,6 exemplarisch für den während der gesamten Versuche verwendeten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis maximal 200 °C untersucht. Pro Temperatur wurden je 10 Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Kapazitätsmessung sind als Mittelwerte der 10 Einzelmessungen, inklusive der dazugehörigen Standardabweichung in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Messungen wurden erneut bei 10 kHz Messfrequenz durchgeführt. Die Einstellung der Messtemperatur erfolgte über die Widerstandserwärmung an der Seitenfläche des Kristalls. Die Werte wurden um den Korrekturfaktor C_0 korrigiert.

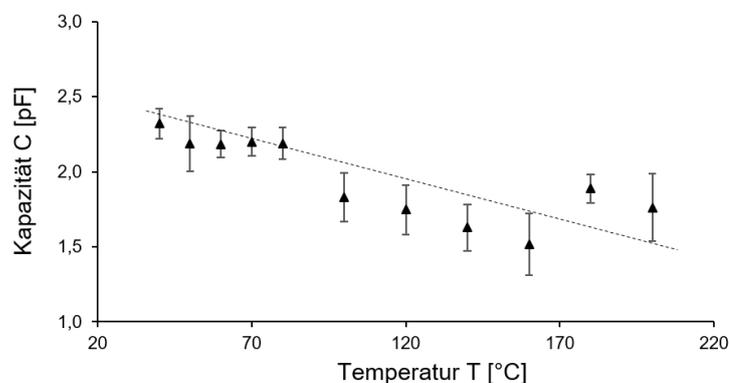


Abb. 5.18: Temperaturabhängigkeit der Kapazitätsmessung, ermittelt an LTA 5,5,6 bei 10 kHz; dargestellt sind die korrigierten Mittelwerte aus je 10 Einzelmessungen mittels LCR-Meter für jede Temperatur und die dazugehörigen Standardabweichungen

Es wird deutlich, dass die Messwerte mit zunehmender Temperatur sinken. Dies resultiert aus der Verschiebung der Tantal- und Lithiumatome relativ zu den umgebenden Sauerstoffatomen. Nähert sich die Kristalltemperatur der Curietemperatur nimmt die Polarisierbarkeit des Materials stetig ab. Wird der pyroelektrische Kristall als Kondensator betrachtet, so sinkt die Fähigkeit, im elektrischen Feld Energie zu speichern und die Kapazität sinkt. Da die Erwärmung des Kristalls von einer Seitenfläche nicht zwingend zu einer homogenen Durchwärmung des Materials führt und die zur Erwärmung notwendigen Komponenten nicht bei der Bestimmung des Korrekturfaktors berücksichtigt wurden, sind die Messwerte als Absolutwerte nicht allein aussagekräftig. Sie bilden jedoch die Tendenz sinkender Kapazitätswerte bei steigender Temperatur ab.

Nach der Beschreibung der Randbedingungen und Einflussfaktoren erfolgte die Charakterisierung der für die weiteren Versuche verwendeten pyroelektrischen Kristalle. Zur Verfügung standen Kristalle verschiedener Grundflächen aus LiTaO_3 und LiNbO_3 . Für jede Geometrie standen jeweils drei identische Kristalle zur Verfügung. Anhand der Kapazitätsmessungen konnte ein direkter Vergleich der Materialien erfolgen. Die Messungen wurden bei 10 kHz und Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 5.19 zeigt die um C_0 korrigierten Ergebnisse in Z-Richtung der Kristalle als Mittelwert aus je zehn Einzelmessungen und für je drei Kristalle je Grundfläche.

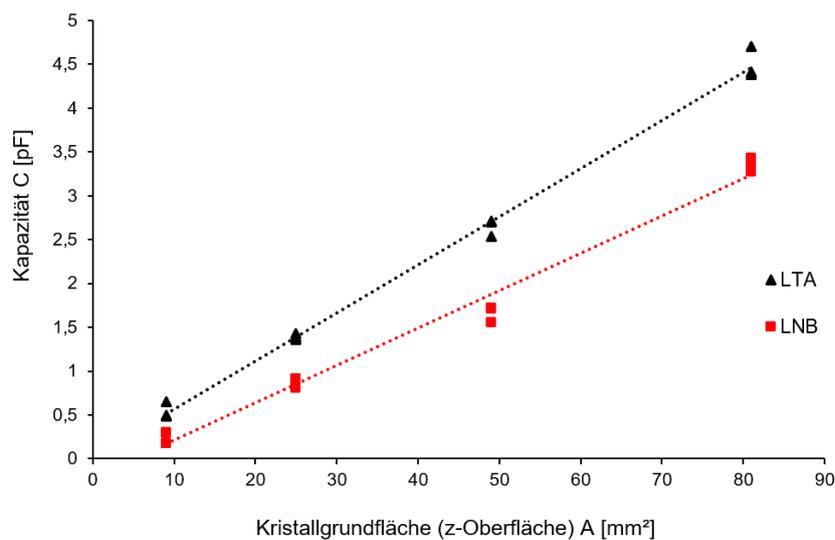


Abb. 5.19: Ergebnisse der Kapazitätsmessung in Z-Richtung von LTA und LNB bei 10 kHz in Abhängigkeit der Grundfläche für eckige Kristalle; das Abmaß in Z-Richtung war für alle Kristalle identisch (6 mm); Dargestellt sind die um C_0 korrigierten Ergebnisse für jeweils drei Kristalle identischer Geometrie pro Kristallgrundfläche, wobei jedes Symbol den Mittelwert aus 10 Einzelmessungen zur Kapazität darstellt nach [69]

Die Ergebnisübersicht zeigt, dass die Kapazitätswerte erwartungsgemäß mit zunehmender Grundfläche steigen und für LiTaO_3 konstant über denen von LiNbO_3 liegen. Innerhalb der Ergebnisse für jeweils gleiche Geometrien ist festzustellen, dass die Ergebnisse in einem ähnlichen Bereich liegen, jedoch teilweise in den Mittelwerten der korrigierten Kapazitäten einige 10% Abweichung zeigen.

Zusätzlich zu den Werten in Z-Richtung erfolgte die Bestimmung der Kapazitätswerte in X-Richtung,

um die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Kristalleigenschaften in Abhängigkeit der Kristallgrundflächen darzustellen. Abbildung 5.20 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen in Kombination mit den Messwerten in Z-Richtung.

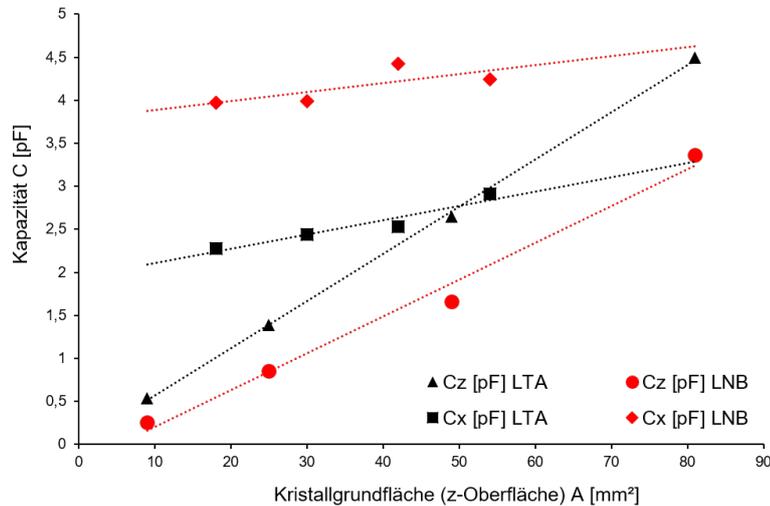


Abb. 5.20: Ergebnisse Kapazitätsmessung in Z- und X-Richtung von LTA und LNB in Abhängigkeit der Grundfläche für eckige Kristalle bei 10 kHz; das Abmaß in Z-Richtung war für alle Kristalle identisch (6 mm); dargestellt sind die Mittelwerte aus zehn Einzelmessungen, korrigiert um den Wert für C_0

Es wird deutlich, dass eine Messung der Kapazität als vergleichsweise einfache Methode zur Bestimmung der Polarisationsrichtung genutzt werden kann. Insbesondere bei LiNbO_3 -Kristallen unterschieden sich die Werte in Z-Richtung und in X- oder Y-Richtung. Die Mittelwerte der Kapazitätsmessungen wurden anschließend dazu verwendet, die relative Permittivität ϵ_r gemäß Gleichung 2.3 zu berechnen. Dabei wurde die Vakuumpermittivität mit $\epsilon_0 = 8,854188 \frac{\text{pAs}}{\text{Vm}^2}$ angenommen. Abbildung 5.21 zeigt die berechneten relativen Permittivitäten in Abhängigkeit der Kristallgrundfläche und der Kristallrichtung.

Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass die relative Permittivität als Materialeigenschaft richtungs-, aber nicht flächenabhängig ist. Insgesamt liegen die Werte im Bereich der Literaturangaben für beide Materialarten. Leichte Abweichungen in den Absolutwerten sind durch den Einfluss der geometrischen Messbedingungen auf den Korrekturfaktor und leichte Abweichungen in den Einzelmesswerten zu erklären. Diese finden sich ebenso in der Literatur bei Betrachtung verschiedener Quellen [14, 15, 25, 26, 27].

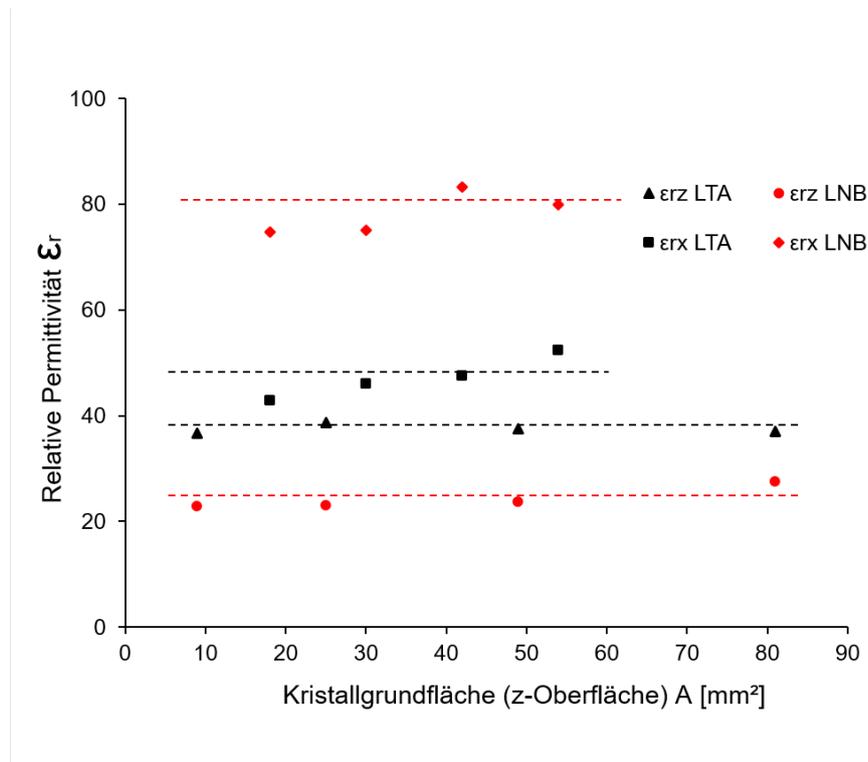


Abb. 5.21: Bestimmung der relativen Permittivität auf Basis der Kapazitätsmessung in Abhängigkeit der Grundfläche und Kristallrichtung von LTA und LNB nach [69]

Nachfolgend sollte anhand von je zwei Kristallen identischer Geometrie, jedoch abweichender Werte für Kapazität/Permittivität untersucht werden, ob es einen nachweislichen Einfluss der Grundfläche auf das Verhalten der Kristalle hinsichtlich der Emission von Elektronen gibt. Gemäß Gleichung 2.4 sollte die relative Permittivität einen deutlichen Einfluss auf das in der Umgebung des Kristalls erzeugte elektrische Feld haben. Dieses Feld wiederum beeinflusst mit seiner Feldstärke das Ausmaß der Ionisation des Restgases und hat einen Einfluss auf die Oberflächenladungen am Kristall. Diese haben einen zusätzlichen Effekt auf die gerichtete Beschleunigung von Elektronen und deren erreichbare Maximalenergie. Für den Nachweis dieses Einflusses wurde der in Abbildung 4.13 dargestellte Versuchsaufbau unter Verwendung eines Kupfertargets genutzt. Betrachtet wurden zwei LiTaO_3 -Kristalle mit berechneten Permittivitäten von $\epsilon_r = \sim 36$ im Vergleich zu $\epsilon_r = \sim 49$ und zwei LiNbO_3 -Kristalle bei denen die errechneten Werte bei $\epsilon_r = \sim 22$ und $\epsilon_r = \sim 13$ lagen. Betrachtet wurden die am EDX-Detektor erfassten absoluten Intensitäten und die erreichten Maximalenergien (Endpoint Energy). Abbildung 5.22 zeigt die Ergebnisse der Intensität in Abhängigkeit der errechneten Permittivität für beide Kristallarten und die jeweils identische Kristallgeometrie.

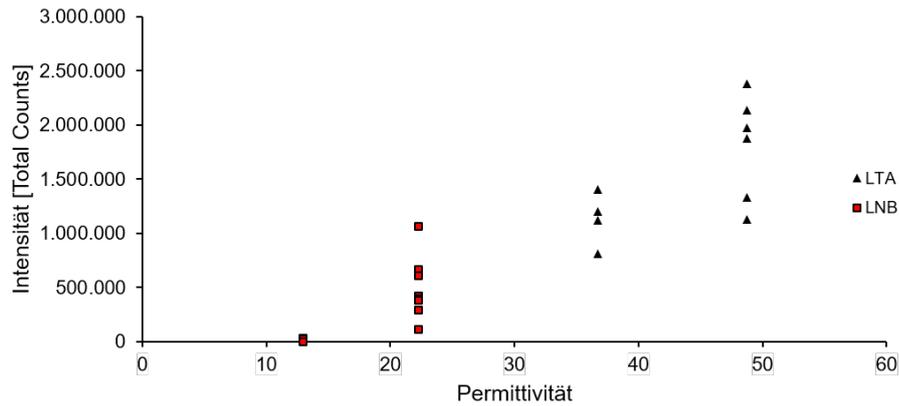


Abb. 5.22: Auswirkung schwankender Permittivität auf die Intensität der Röntgenstrahlung bei gleichen Kristallgeometrien; dargestellt sind die Ergebnisse von je mindestens fünf EDX-Messungen für je zwei anhand der Permittivitätswerte ausgewählte Kristalle beider Kristallarten

Es wird deutlich, dass entgegen der Erwartungen, welche sich aus den in der Literatur beschriebenen Zusammenhängen gemäß Gleichung 2.4 ergeben, eine höhere relative Permittivität zu größeren detektierbaren Röntgenintensitäten führt. Erwartet wurde ein entgegengesetztes Verhalten, mit verringerten Röntgenintensitäten bei höheren Permittivitätswerten, welche zu einer Verringerung des elektrischen Potentials führen.

Die in Abbildung 5.23 dargestellten Ergebnisse der erreichten maximalen Energien im jeweiligen Spektrum zeigen eine ähnliche Tendenz. Die Messwerte der maximalen Energien bei höheren Permittivitätswerten liegen über denen der niedrigeren Permittivität bei gleicher Kristallgeometrie.

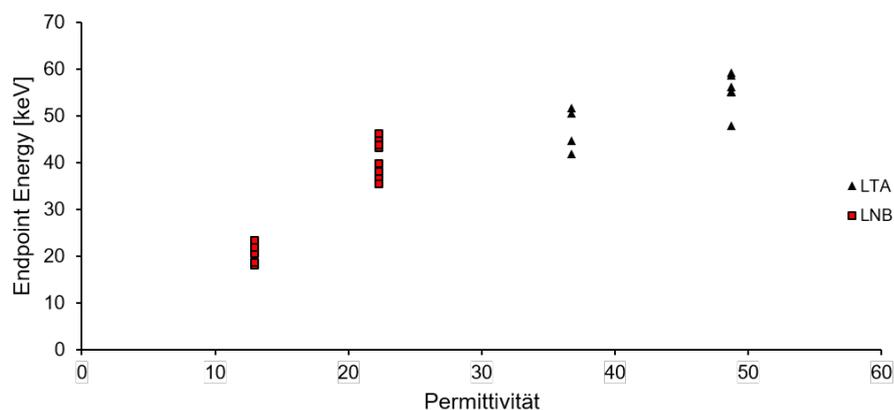


Abb. 5.23: Auswirkung schwankender Permittivität auf die Energie der Röntgenstrahlung bei gleichen Kristallgeometrien; dargestellt sind die Ergebnisse von je mindestens fünf EDX-Messungen für je zwei anhand der Permittivitätswerte ausgewählte Kristalle beider Kristallarten

Beim Vergleich der Absolutwerte fällt auf, dass die Werte der jeweils niedrigeren Permittivitäten für die jeweilige Kristallart unterhalb der angegebenen Literaturwerte (LiTaO_3 $\epsilon_r = \sim 45$; LiNbO_3 $\epsilon_r = \sim 29$) liegen [14, 15, 25, 26, 27]. In Kombination mit dem nicht erwartungsgemäßen Verhalten hinsichtlich Intensität und Energie der emittierten Röntgenstrahlung ist davon auszugehen, dass ein Qualitätsproblem bei den Kristallen mit deutlich abweichender Kapazität/Permittivität vorlag. Dies

können beispielsweise Fehler in der Winkeltreue beim Schneiden sein, sodass es eine Achsenabweichung entlang der Polarisationsachse auftritt, oder auch intrinsische Defekte oder Verunreinigungen im Kristall.

Die durch die Kapazitätsmessung erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass diese vergleichsweise einfache Messmethode ein wichtiges Hilfsmittel bei der Herstellung von pyroelektrischen Röntgenquellen sein kann. Sie ermöglicht es bei einem gleichseitigen Kristall die Polarisationsachse zu bestimmen. Die Messung kann genutzt werden, um ununterscheidbare, kubische, durchsichtige Kristalle nach ihrer Materialart zu unterscheiden. Weiterhin kann eine Bestimmung der Permittivität zur Qualitätskontrolle genutzt werden, um fehlerhafte Kristalle oder deutliche Chargenschwankungen zu erkennen, auszusortieren und entsprechend beim Hersteller zu reklamieren. Diese Erkenntnisse wurden bei den weiteren Untersuchungen, insbesondere für das Erkennen von fehlerhaften Kristallen entsprechend berücksichtigt.

5.2.2 Selbstfokussierung der emittierten Elektronen

Für eine optimale Intensitätsausbeute bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung ist es wichtig, dass so viele Elektronen wie möglich auf einem definierten Bereich des Primärtargets auftreffen. Dadurch kann sichergestellt werden, dass möglichst wenige Elektronen das Target verfehlen und es ergeben sich geometrische Abhängigkeiten, in Bezug auf die Positionierung des Targets zum Kristall und des Targets zum Austrittsfenster. Dazu ist es für die Fokussierung der Röntgenstrahlung mittels Kapillaroptiken notwendig, dass die Lage des Fokuspunkts auf dem Target möglichst präzise bestimmt werden kann. Weiter ist es erforderlich, dass der Durchmesser dieses Fokuspunkts der Elektronen als Ort der Röntgenemission möglichst klein ist, um kleine Fokusdurchmesser nach dem Durchtritt durch die Kapillaroptik zu ermöglichen. Diese Zusammenhänge ergeben sich aus der vorab beschriebenen Gleichung 2.9. Dass pyroelektrische Kristalle den Effekt einer Selbstfokussierung der Elektronen zeigen, ist mehrfach in der Literatur beschrieben [42, 41, 43, 31]. Allerdings beziehen sich die Untersuchungen ausschließlich auf zylindrische Kristalle. Da in dieser Arbeit rechteckige Kristalle im Zentrum der Untersuchungen standen, wurden erstmals Versuche zur Selbstfokussierung an diesen Kristallen durchgeführt. Bei Verwendung des in Abbildung 4.4 beschriebenen Versuchsaufbaus wurde ein LiNbO_3 -Kristall mit den Abmaßen $7 \cdot 7 \cdot 6 \text{ mm}^3$ (LNB 7,7,6) verwendet, welcher einen Aufheiz-Abkühlzyklus durchlief. Dabei wurde der Kristall unmittelbar vor einem Leuchtschirm positioniert. Nach Beginn der Elektronenemission während der Abkühlphase wurde der Kristall durch einen verfahrbaren Tisch kontinuierlich vom Leuchtschirm weg bewegt. Abbildung 5.24 zeigt die während der Abkühlphase an unterschiedlichen Positionen erfassten Leuchteffekte.

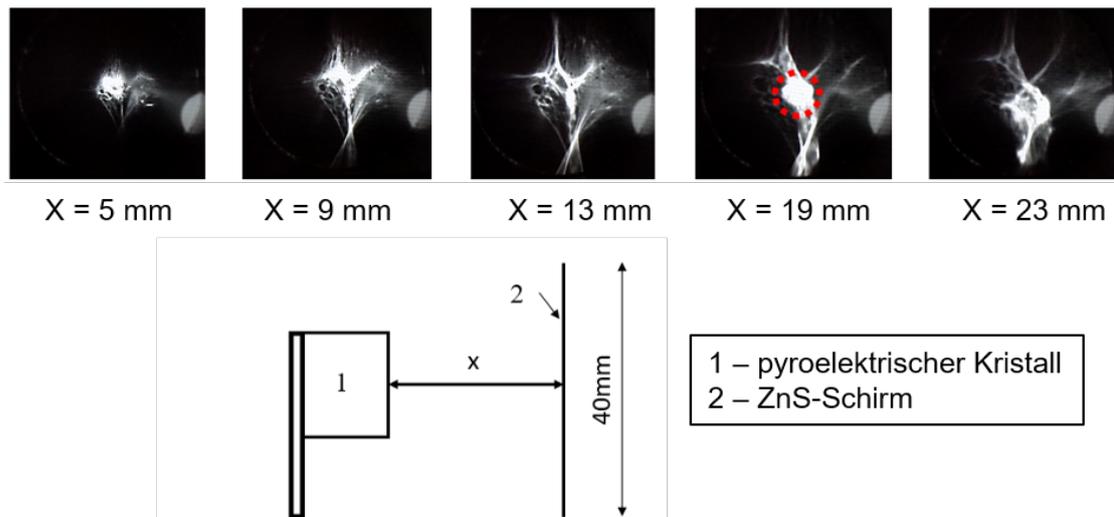


Abb. 5.24: Selbstfokussierender Effekt von Elektronen bei LNB 7,7,6 während der Abkühlphase; der Kristall wurde nach Beginn der Elektronenemission kontinuierlich vom Leuchtschirm weg bewegt und die Leuchtmuster mittels Kamera positionsgetreu erfasst nach [75]

Es zeigte sich, dass die Ausdehnung des Leuchteffekts zunächst kontinuierlich zunahm und ein Muster sichtbar wurde. Dieser Effekt setzte sich bis zu einem Abstand von etwa 17 mm zwischen Kristalloberfläche und Leuchtschirm fort, bis das Muster zumindest in einer Achse kleiner wurde. Bei einem Abstand von ca. 19 mm wurde eine Intensitätsverstärkung im Zentrum des Leuchtmusters sichtbar. Bei weiterer Entfernung nahm dieser Effekt ab. Insgesamt ist die Ausprägung der Leuchterscheinung nicht homogen und es zeigt sich kein ausschließlicher Fokuspunkt. Offensichtlich wird die Elektronenemission durch die Kanten und Ecken des Kristalls beeinflusst und es zeigen sich überlagerte Effekte, welche im Zusammenhang mit zylindrischen Kristallen nicht in der Literatur beschrieben werden. Der Vorgang wurde mehrfach wiederholt und zeigte ähnliche Ergebnisse. Es ist davon auszugehen, dass eine Selbstfokussierung auftritt. Es ist jedoch festzuhalten, dass der gesamte Prozess einer Dynamik unterliegt und Kanten- und Eckeneffekte den Fokussierungseffekt überlagern. Die erfassten Muster veränderten sich fortlaufend und auch die Position der Fokuspunkte variierte leicht. Dies ist in den sich kontinuierlich verändernden Abkühlraten begründet. Wird erneut Gleichung 2.4 zugrunde gelegt, sollten neben der Kristallart auch die Ausdehnung des Kristalls in Z-Richtung und die Temperaturänderung einen Einfluss auf das entstehende elektrische Feld und somit auch auf den Fokusabstand haben.

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, anhand der beschriebenen Methode Hinweise zur geometrischen Auslegung einer pyroelektrischen Röntgenquelle zu erhalten. Bedingt durch die in dieser Arbeit präferierte Methode der unregelmäßigen Abkühlung kommt es jedoch zu einer kontinuierlichen Veränderung der Abkühlraten, was eine Variation der Fokusposition der Elektronen auf dem Target verursacht. So kann der ermittelte Fokusabstand lediglich als Richtwert herangezogen werden.

5.2.3 Arbeitsdruck

Der Arbeitsdruck einer pyroelektrischen Röntgenquelle bildet eine wesentliche Prozessgröße. Da die Ionisierung von Restgas der dominierende Prozess zur Elektronenemission ist und zusätzlich die Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten und somit die freie Weglänge der emittierten Elektronen

entscheidenden Einfluss auf die erzeugbare Röntgenintensität haben, ist die Betrachtung dieser Prozessgröße von entscheidender Bedeutung. Insbesondere als vergleichende Übersicht von beiden Materialien LiTaO_3 und LiNbO_3 sind bisher keine Untersuchungen bekannt. Die Kenntnis über die Vorgänge ist jedoch nicht nur entscheidend für die ablaufenden Prozesse an sich, sondern auch für die Komponentenauswahl. So erfordern unterschiedliche Druckbereiche beispielsweise unterschiedliche Arten von Vakuumpumpen.

Für die Untersuchungen zum Arbeitsdruck wurde der in Abbildung 4.13 dargestellte Versuchsaufbau im Vakuumversuchsstand genutzt. Bei Verwendung eines $7 \cdot 7 \cdot 6 \text{ mm}^3$ LiTaO_3 -Kristalls (LTA 7,7,6) in Remissionsanordnung mit einem Kupfertarget wurde der Druck innerhalb der Vakuumkammer geändert. Die Erfassung der ausgekoppelten Röntgenstrahlung erfolgte mittels energiedispersivem Röntgendetektor (Amptek Inc. X-123 SDD) für jeweils 600 s. Während der Erfassung des Spektrums wurde der Druck innerhalb der Vakuumkammer konstant gehalten. Die Regelung des Drucks erfolgte über ein Nadelventil. Für jeden Druckbereich wurde die Messung mindestens fünffach wiederholt. Abbildung 5.25 zeigt exemplarisch eine Überlagerung von Spektren aus unterschiedlichen Druckbereichen.

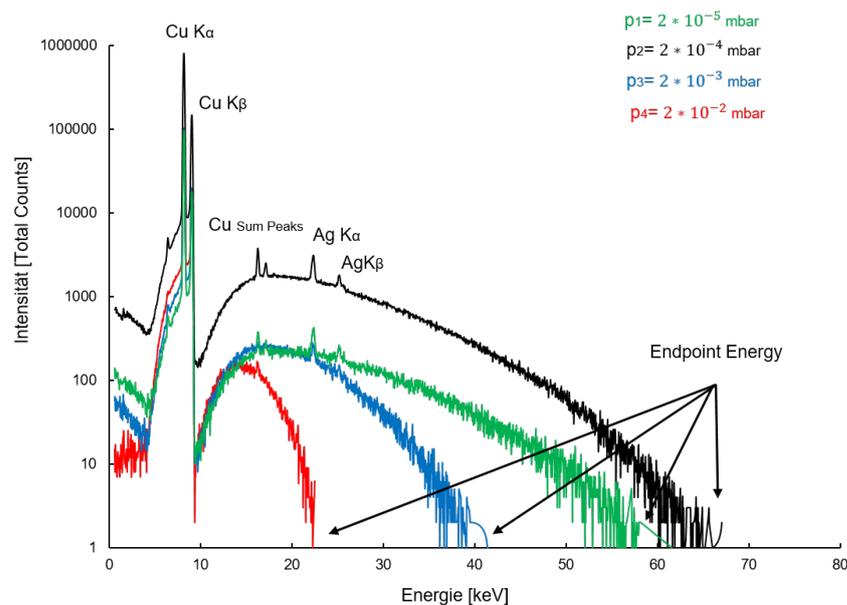


Abb. 5.25: Auswirkung einer Änderung des Arbeitsdrucks auf die mittels EDX-Detektor erfasste Röntgenintensität einer pyroelektrischen Röntgenquelle mit LTA 7,7,6 und Kupfertarget; dargestellt ist eine Überlagerung von vier über 600 s erfassten Einzelspektren bei Änderung des Drucks von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar auf $2 \cdot 10^{-5}$ mbar nach [71]

Es ist zu erkennen, dass die erreichbare Maximalenergie (Endpoint Energy) und auch die erreichte Gesamtintensität bei Verringerung des Drucks von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-4}$ mbar kontinuierlich zunehmen, mit einem deutlichen Maximum bei $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Wird der Arbeitsdruck weiter reduziert, ist bei $2 \cdot 10^{-5}$ mbar eine Reduzierung der Gesamtintensität, bei geringer Abnahme der Maximalenergie festzustellen. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Druckbereich um $2 \cdot 10^{-4}$ mbar optimale Bedingungen für die Elektronenemission vorliegen. Bei einem Druck oberhalb von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar ist vergleichsweise viel Restgas in der Kristallumgebung vorhanden, was zum einen den Ausgleich von

Oberflächenladungen auf der Kristalloberfläche zur Folge hat und zum anderen eine signifikant erhöhte Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von Elektronen mit Atomen des Restgases. Bei $2 \cdot 10^{-4}$ mbar ist ausreichend Restgas vorhanden für die Emission von Elektronen durch Restgasionisierung, jedoch ausreichend wenig um die Kompensation von Oberflächenladungen und Wechselwirkungseffekte freier Elektronen zu reduzieren. Somit erhöht sich die freie Weglänge der Elektronen ebenfalls.

Für eine direkte Gegenüberstellung der Effekte wurde für beide Materialarten der Druckbereich von $2 \cdot 10^{-1}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-5}$ mbar durchlaufen und die Ergebnisse als Mittelwerte der erreichten Maximalenergien (Endpoint Energy) dargestellt. Dabei wurden zwei Kristalle identischer Geometrie (LTA 5,5,6 und LNB 5,5,6) verwendet. Das Ergebnis der Versuche ist als Mittelwert aus fünf Einzelmessungen mit der dazugehörigen Standardabweichung in Abbildung 5.26 dargestellt.

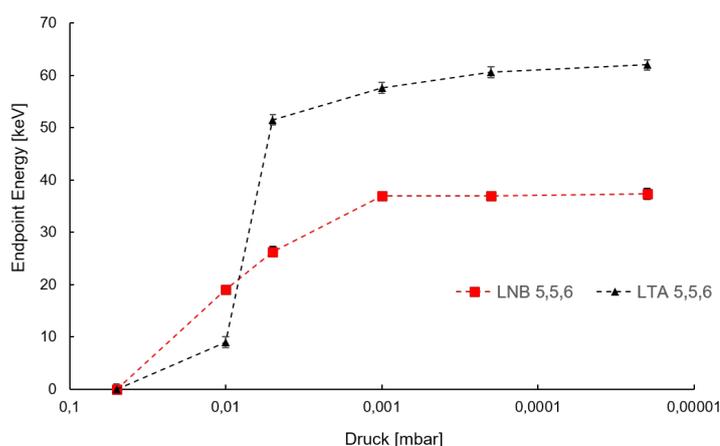


Abb. 5.26: Auswirkung einer Änderung des Arbeitsdrucks auf die maximalen mittels EDX-Detektor erfassten Röntgenenergien mit einer pyroelektrischen Röntgenquelle, bestehend aus LTA 5,5,6 und LNB 5,5,6 und einem Kupfertarget; untersucht wurde ein Druckbereich von $2 \cdot 10^{-1}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-5}$ mbar

Es wird deutlich, dass die erreichbare Endpoint Energy von LiTaO_3 die von LiNbO_3 übertrifft. Insgesamt ist das Verhalten hinsichtlich des Arbeitsdruckes vergleichbar und ab einem Druck von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mbar stellt sich konstantes Verhalten hinsichtlich der Maximalenergien ein. Die Intensitäten sinken ab einem Arbeitsdruck unterhalb von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich dieses Verhalten solange fortsetzt bis nicht mehr ausreichend Restgas zur Ionisierung vorhanden ist.

Die Ergebnisse decken sich mit dem in der Literatur für LiTaO_3 beschriebenen Verhalten [32]. Die erstmalige Gegenüberstellung der beiden Materialarten erbringt den Nachweis, dass sich LiTaO_3 und LiNbO_3 bei Veränderung des Druckes nahezu gleich verhalten. Für die Auslegung von pyroelektrischen Röntgenquellen ergibt sich so die Möglichkeit, die maximale Energie der Röntgenquelle durch eine Druckregelung zu reduzieren oder anzupassen. Weiterhin können die Erkenntnisse genutzt werden, um Vakuumkomponenten auszulegen und an die Anwendung anzupassen. Für die Übertragung von theoretischen Betrachtungen wie der Verwendung von Gleichung 2.4 zur Auslegung von pyroelektrischen Röntgenquellen oder der Materialauswahl ergibt die Notwendigkeit, den Arbeitsdruck zu berücksichtigen. Ein Vergleich von Materialien ist unter der Bedingung eines konstanten Arbeitsdrucks ($p = \text{const.}$) zulässig.

5.2.4 Kristallauswahl

Für die Auswahl von Kristallen für eine Anwendung in einer pyroelektrischen Röntgenquelle stehen zunächst die in der Literatur zu findenden Materialeigenschaften wie die pyroelektrische Materialkonstante p oder die bereits beschriebene relative Permittivität zur Verfügung. Weiterhin kann der Einfluss der Geometrie der verwendeten Kristalle ein wichtiger und gut zu regulierender Einflussfaktor für die Auslegung einer pyroelektrischen Röntgenquelle sein. So lassen sich laut der Literatur die erreichbaren Maximalenergien über die Abmaße der Kristalle in Z-Richtung beeinflussen [40], was mit Gleichung 2.4 korreliert. Weiterhin ist anzunehmen, dass eine größere Kristallfläche das Volumen des ionisierten Restgases beeinflusst und somit die Menge an emittierten Elektronen und der daraus resultierenden Röntgenintensitäten. Da es weder theoretische, noch experimentelle Betrachtungen zum Einfluss der Fläche von pyroelektrischen Kristallen auf die erreichbaren Intensitäten gibt, sollten diese umfangreich und vergleichend für beide Materialarten durchgeführt werden.

Die Untersuchungen wurden innerhalb des Vakuumversuchsstands durchgeführt und es wurde der in Abbildung 4.13 dargestellte Versuchsaufbau in Remissionsanordnung mit einem Kupfertarget genutzt. Für eine gute Vergleichbarkeit wurden die bisherigen Erkenntnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen genutzt und alle Versuche bei einem konstanten Druck von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Abstand von ca. 19 mm zwischen Kristalloberfläche und Target durchgeführt.

Für die Bestätigung des in der Literatur beschriebenen Zusammenhangs zwischen dem Kristallabmaß in Z-Richtung und der erreichbaren maximalen Energien (Endpoint Energy) der Röntgenstrahlung wurde zunächst anhand von zylindrischen LiTaO_3 -Kristallen gleichen Durchmessers die Länge in Z-Richtung variiert. Es standen Kristalle mit 4 mm, 6 mm und 8 mm Länge bei einem Durchmesser von 5 mm zur Verfügung. Aufgrund der zum Zeitpunkt der Untersuchungen vorherrschenden Marktsituation konnten keine eckigen Kristalle mit verschiedenen Z-Abmaßen beschafft werden. Für eine Einschätzung zum Verhalten ist jedoch eine gute Übertragbarkeit aufgrund der validen Literaturlage gewährleistet [40].

Die Kristalle wurden von Raumtemperatur auf 140°C erwärmt und kühlten anschließend passiv auf Raumtemperatur ab. Die ausgekoppelte Röntgenstrahlung wurde mittels EDX-Detektor (Amptek Inc. X-123 SDD) erfasst. Ausgewertet wurden für den in Abbildung 5.27 dargestellten Vergleich der verschiedenen Kristalle die erreichten maximalen Energien (Endpoint Energy). Die Spektren wurden für 600 s erfasst und die Messung wurde für jeden Kristall zehnfach durchgeführt. Dargestellt sind die dazugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen.

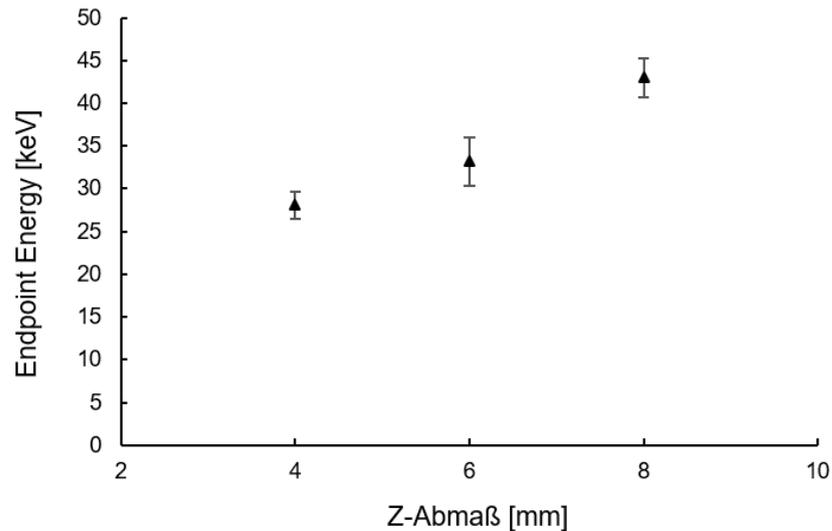


Abb. 5.27: Einfluss der Z-Abmaße auf die maximalen Röntgenenergien an zylindrischen LiTaO_3 -Kristallen mit gleicher Grundfläche und variierenden Abmaßen in Z-Richtung (4 mm, 6 mm, 8 mm); die Daten wurden für jeweils 600 s mittels EDX-Detektor erfasst und es sind die Mittelwerte der Endpoint Energy aus zehn Einzelmessungen dargestellt

Es zeigt sich, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen Endpoint Energy und der Länge des Kristalls in Polarisationsrichtung (Z-Achse) gibt. Dies bestätigt die in der Literatur beschriebenen Zusammenhänge [40]. Es ist zusätzlich festzuhalten, dass es neben der Erhöhung der Endpoint Energy auch zu einer Steigerung der erreichten Gesamtintensitäten kam. Ein isolierter Effekt, welcher sich ausschließlich auf die Energie bezieht, kann nicht nachgewiesen werden. Ein wesentlicher Einfluss liegt sehr wahrscheinlich in den zwangsläufig vorliegenden Unterschieden im Volumen, was zu veränderten Abkühlbedingungen und längeren Zeiträumen intensitätsstarker Emission führt. Bei einem Zeitraum von 600 s ist zu beobachten, dass kleinere Kristalle zum Ende des Erfassungszeitraums kaum noch Röntgensignale liefern. Sie sind in kürzeren Zeiträumen bei Raumtemperatur angelangt, wohingegen die längeren Kristalle bis zum Ende des Erfassungszeitraumes einer Temperaturänderung unterworfen sind und somit im gesamten Erfassungszeitraum Signal detektiert werden kann.

In der Folge wurden eckige Kristalle beider Kristallarten (LiTaO_3 und LiNbO_3) verwendet. Der Versuchsaufbau und die Bedingungen wurden im Vergleich zu den Versuchen zum Einfluss der Länge der Kristalle auf die maximalen Energien nicht verändert. Variiert wurde lediglich die Grundfläche, bei einer konstanten Länge der Kristalle in Z-Richtung von 6 mm. Die Messungen wurden fünffach wiederholt und die Mittelwerte von maximal erreichter Energie im Spektrum und die Intensität am Kupfer- K_{α} -Peak ausgewertet. Abbildung 5.28 zeigt den Zusammenhang zwischen Kristallgrundfläche und Energie.

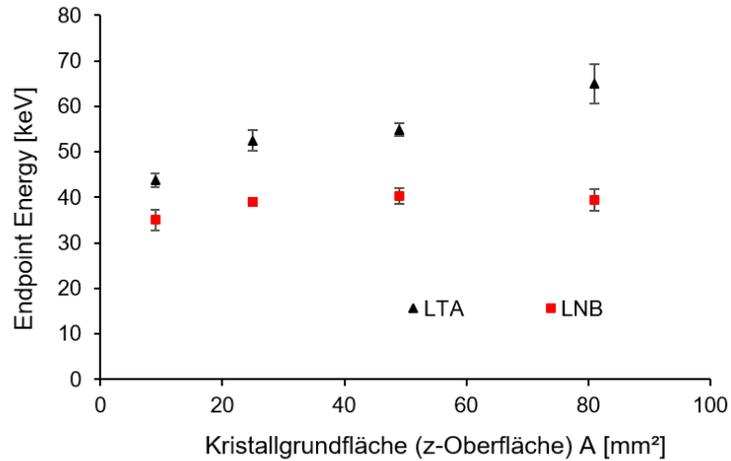


Abb. 5.28: Korrelation der maximalen Röntgenenergien in Abhängigkeit der Kristallgrundfläche; Arbeitsdruck ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar; dargestellt sind die Mittelwerte der erreichten Endpoint Energy aus fünf Messungen nach [69, 71]

Es wird ersichtlich, dass die erreichten maximalen Energien in einem ähnlichen Bereich für die jeweilige Materialart liegen. Dabei erreicht LiTaO_3 konstant höhere Werte als LiNbO_3 . Bei Korrelation der Ergebnisse mit der theoretischen Betrachtung aus Gleichung 2.4 im Zusammenhang mit den Materialkennwerten aus Tabelle 2.1 wird deutlich, dass LiTaO_3 eine höhere relative Permittivität besitzt, dieser Effekt allerdings durch einen größeren pyroelektrischen Koeffizienten kompensiert wird. Dabei ist anzumerken, dass die relative Permittivität feldstärkeabhängig ist, jedoch die Feldstärken, die durch das LCR-Meter während der Messung der Kapazität erzeugt werden nicht in einem ähnlichen Bereich liegen, wie die Feldstärken, die die Kristalle während der Erwärmung im Vakuum erzeugen. Eine direkte Übertragung der theoretischen Betrachtung auf die Absolutwerte der Messung ist nicht möglich.

Es kann festgehalten werden, dass die gemessenen Werte mit den theoretischen Betrachtungen grundsätzlich korrelieren und ein experimenteller Nachweis des Materialeinflusses auf die erzeugbaren Maximalenergien für eine große Anzahl an Messungen erbracht werden konnte.

Zusätzlich zur Betrachtung der Energie erfolgte die Auswertung der Intensitäten. Dazu wurden die erreichten Absolutwerte am Kupfer K_α -Peak verwendet, welche über eine Messdauer von 600 s detektiert werden konnten. Abbildung 5.29 zeigt die Auswertung von fünf Einzelmessungen.

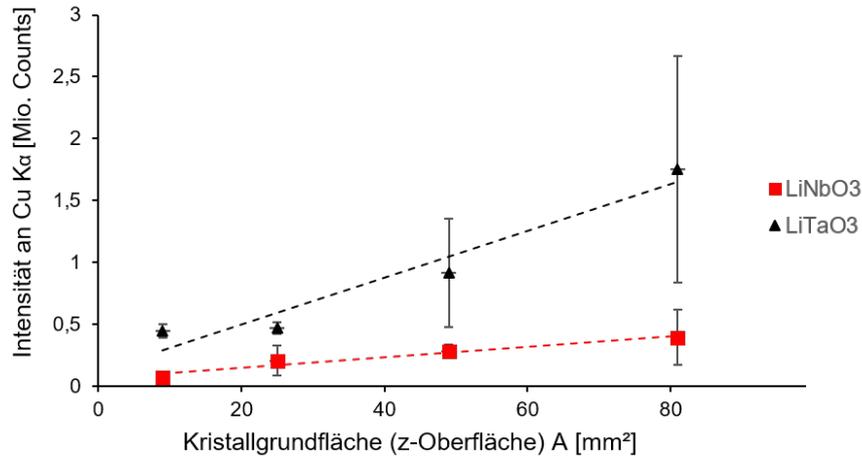


Abb. 5.29: Erreichte Intensität am Cu-K α -Peak in Abhängigkeit der Kristallgrundfläche für LTA und LNB im Vergleich; Arbeitsdruck ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar; dargestellt sind die Mittelwerte aus fünf Messungen nach [71]

Es zeigt sich, dass eine größere Kristallgrundfläche eine größere Intensität der Röntgenstrahlung zur Folge hat. Bei Betrachtung der Standardabweichungen wird zudem deutlich, dass es insbesondere bei LiTaO₃ zu großen Schwankungen bei größeren Kristallen kommt. Während der Durchführung der Messungen war eine größere Anzahl an Entladungsvorgängen festzustellen, wodurch diese Abweichungen erklärt werden können. Bedingt durch die insgesamt größeren erreichten elektrischen Feldstärken von LiTaO₃-Kristallen und der größeren Ionisationsvolumina der Kristalle mit größerer Grundfläche wird die Durchschlagsspannung häufiger überschritten.

In der Zusammenschau der Erkenntnisse zur Energie und zur Intensität in Abhängigkeit der Kristallgrundfläche ist zu bemerken, dass die Tendenz der maximalen Röntgenenergien hin zu höheren Werten bei größeren Kristallflächen in den realen Messungen wahrscheinlich statistischer Natur ist. So stehen bei Kristallen mit größerer Grundfläche höhere Intensitäten zur Verfügung, somit können mit einer größeren Wahrscheinlichkeit einzelne Röntgenquanten im Bereich des vom Detektor erfassten Raumwinkels das Fenster passieren und erfasst werden. Nach den bisherigen Erkenntnissen ist davon auszugehen, dass der Einfluss bei einer losgelösten Betrachtung von anderen Randbedingungen gering wäre. Weiterhin haben die volumenbedingt unterschiedlichen Abkühlraten einen Einfluss auf die Emissionszeiträume. Dies überlagert den Effekt der Grundfläche auf die Intensität.

Die Ergebnisse können insgesamt einen wichtigen Beitrag zur Auslegung von pyroelektrischen Röntgenquellen liefern. So kann die maximale Energie der Röntgenquelle begrenzt werden, was im Hinblick auf den Strahlenschutz bei einer potentiellen Anwendung unabdingbar ist und es sind Abschätzungen zur zur Verfügung stehenden Intensität der Röntgenquelle möglich.

5.2.5 Geometrie der Röntgenquelle

Im Hinblick auf die geometrische Auslegung der pyroelektrischen Röntgenquelle stehen die Abstände und Winkel der Einzelkomponenten im Zentrum der Betrachtung. Aus den Untersuchungen zur Selbstfokussierung ergibt sich, dass bei einem Abstand von ca. 21 mm zwischen Kristall und Röntgentarget intensitätsstarke ausgekoppelte Röntgenstrahlung zu erwarten ist. Den Bereich dieses

Abstands durchläuft die als Fokuspunkt betrachtete Intensitätsverstärkung im Laufe der Abkühlung mit hoher Wahrscheinlichkeit. Dadurch trifft die Mehrzahl der emittierten Elektronen auf das Target und wird nicht seitlich daran vorbei beschleunigt. Es ist anzumerken, dass diese Werte als Richtwerte anzusehen sind, da die Versuche gezeigt haben, dass der Prozess der Elektronenemission, bedingt durch die Art der Abkühlung, einiger Dynamik unterliegt. Weiterhin konnte bei den Versuchen zur Fokussierung der Druck in der REM-Kammer nicht verändert werden. Ein Einfluss des Arbeitsdrucks auf die Fokussierbarkeit konnte demnach nicht untersucht werden. Weiterhin war der Effekt der Fokussierung nicht für jeden der untersuchten Kristalle gleichmäßig ausgeprägt. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die Abstände von LiNbO_3 auf LiTaO_3 übertragen werden können. Es zeigte sich, dass LiTaO_3 - Kristalle bei identischer Geometrie und den gleichen durchlaufenen Temperaturänderungen höhere Elektronen-Energien erreichen. Daher ist davon auszugehen, dass der Fokusabstand einige Millimeter weiter entfernt ist. Da jedoch in der Literatur [31, 41, 42, 43] und in den eigenen Experimenten Abstandswerte für selbstfokussierende Effekte an LiTaO_3 und LiNbO_3 zwischen 19 und 23 mm beschrieben wurden, werden 21 mm als Richtwert verwendet.

Neben dem Abstand des Kristalls zum Röntgentarget, sind die Anordnung des Targets zum Kristall und zum EDX-Detektor bzw. eines möglichen Sekundärtargets (zu analysierende Probe) wesentliche Einflussfaktoren auf die erreichbaren Röntgenintensitäten für die Primärstrahlung. Hier wird zunächst zwischen Transmissions- und Remissionsanordnung unterschieden. Die dazugehörigen Versuchsaufbauten im Vakuumversuchsstand sind in den Abbildungen 4.12 und 4.13 dargestellt. Bei der Remissionsanordnung ist zudem der Winkel zwischen Kristall und Target (bzw. Target und Austrittsfenster) eine Einflussgröße.

Für die Versuche wurde ein $5 \cdot 5 \cdot 6 \text{ mm}^3$ LiTaO_3 -Kristall (LTA 5,5,6) verwendet, um möglichst wenig Entladungsvorgänge und somit vergleichsweise konstantes Emissionsverhalten zu erhalten. Die Versuche wurden mit verschiedenen Targetmaterialien (Cu, Pb, Mo, Ta) durchgeführt, sodass in Kombination ebenfalls Aussagen zur Art des Targets erhalten werden konnten.

Zunächst wurde der Targetwinkel in der Remissionsanordnung betrachtet, um bei einem Vergleich zwischen Transmissions- und Remissionsanordnung bereits intensitätsoptimierte Zustände miteinander zu vergleichen. Dazu wurden metallische Targets aus den oben genannten Materialien in Blechform mit den Maßen $20 \text{ mm} \cdot 20 \text{ mm} \cdot 2 \text{ mm}$ ($x \cdot y \cdot z$) im Abstand von ca. 21 mm zur Kristalloberfläche positioniert. Die Winkel α zwischen Target und dem Röntgenaustrittsfenster wurde in den Werten 0° , 12° , 25° und 45° variiert. Während der Messung der ausgekoppelten Röntgenstrahlung mittels EDX-Detektor durchlief der Kristall einen Temperaturzyklus von Raumtemperatur auf 150°C bis zurück zur Raumtemperatur bei passiver Abkühlung. Der Arbeitsdruck wurde bei Werten von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar konstant gehalten. Während der Abkühlphase wurde für 600 s ein EDX-Spektrum aufgezeichnet und ausgewertet. Der Detektor befand sich dabei unmittelbar vor dem Röntgenaustrittsfenster. Für jeden Winkel wurde der Ablauf fünffach wiederholt. Abbildung 5.30 zeigt die Ergebnisse als Übersicht der Mittelwerte und Standardabweichungen der Intensität am höchsten Peak im Spektrum für die jeweilige Targetart und den dazugehörigen Targetwinkel.

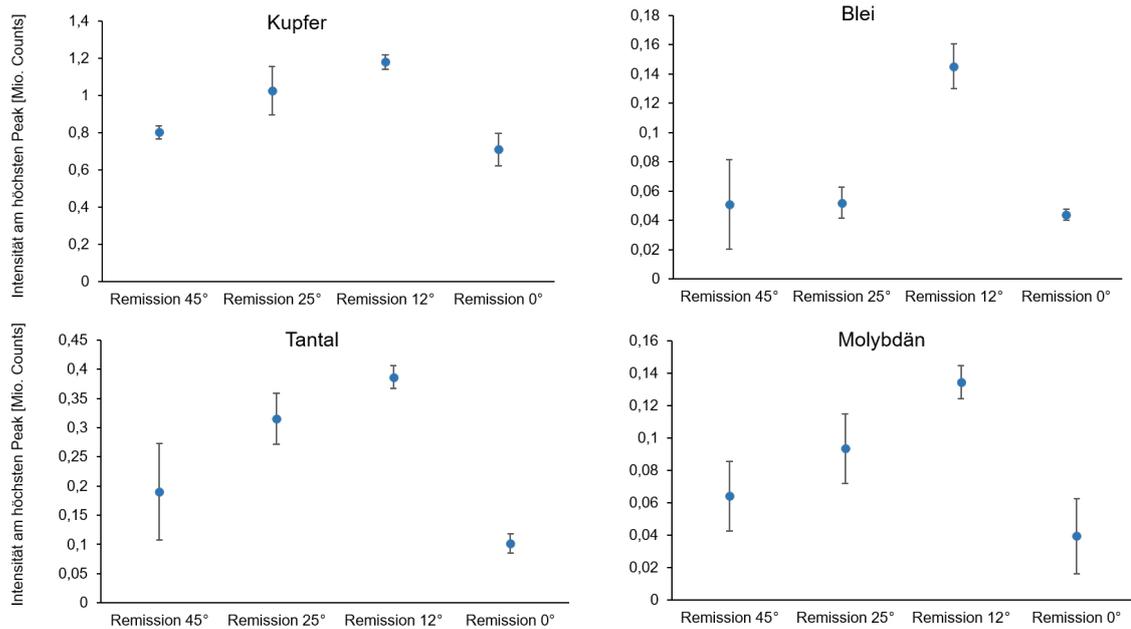


Abb. 5.30: Übersicht zu den Ergebnissen der Abhängigkeit zwischen Intensität am höchsten Peak im Spektrum und dem Winkel zwischen Target und Austrittsfenster, dargestellt sind Mittelwerte aus je fünf Einzelmessungen mit den dazugehörigen Standardabweichungen für die Targetmaterialien Kupfer, Blei, Tantal und Molybdän; als pyroelektrisches Material diente der LTA 5,5,6 -Kristall; die Spektren wurden für 600 s mittels EDX-Detektor während der Abkühlphase erfasst

Es ist deutlich zu erkennen, dass für jede Targetart bei einem Winkel von $\alpha = 12^\circ$ zwischen Target und Austrittsfenster maximale Intensitäten am höchsten Peak im jeweiligen Spektrum detektiert werden konnten. Dies deckt sich mit den in der Literatur enthaltenen Betrachtungen zur Anordnung von Röntgentargets für klassische Röntgenröhren und beruht auf einer Verkleinerung der projizierten Fläche bei flacheren Winkeln [10]. Somit erreicht die Mehrzahl der emittierten Röntgenquanten nach dem Durchtritt durch das Fenster den Detektor, sobald der Winkel flacher wird. Dies setzt jedoch eine gute Ausrichtung zum Austrittsfenster voraus, was mit kleiner werdenden Winkeln zunehmend schwierig wird. Deshalb wurden keine Versuche mit noch kleineren Targetwinkeln durchgeführt, auch wenn eine zusätzliche Intensitätssteigerung möglich ist. Wahrscheinlich führte eine unzureichende Ausrichtung für den Versuch mit Bleitarget und einem Targetwinkel von 25° zu nicht optimalen Durchtrittsbedingungen, wodurch das abweichende Verhalten der Messwerte erklärt werden kann.

Im nächsten Schritt erfolgte die Erprobung der Transmissionsanordnung. Dabei wurden der Kristall, der durchlaufene Temperaturzyklus, der Arbeitsdruck, die Anzahl der Wiederholungen und die Detektionsbedingungen beibehalten. Als Targetmaterial standen Kupfer, Blei und Tantal als Folien mit je $25\ \mu\text{m}$ Dicke zur Verfügung. Molybdänfolien waren am Markt nicht verfügbar. Abbildung 5.31 zeigt die Ergebnisse der EDX-Messungen als gemessene Gesamtintensität im Vergleich der 12° -Remissions- und Transmissionsanordnung. Bei der Auswertung der Gesamtintensitäten wird berücksichtigt, dass durch die pyroelektrischen Kristalle nur eine begrenzte Maximalenergie zur Verfügung gestellt werden kann und sich die Intensitäten, je nach Element, auf verschiedene Peaks (K, L, M) verteilen.

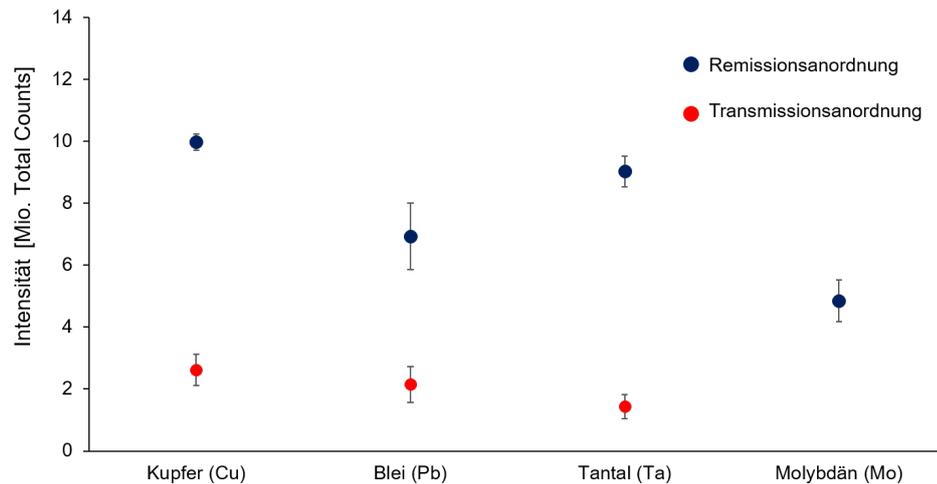


Abb. 5.31: Vergleich der gemessenen Gesamtintensitäten im Spektrum für die 12°-Remissions- und die Transmissionsanordnung der Targetmaterialien Kupfer, Blei, Tantal und Molybdän (bei der Transmissionsanordnung), dargestellt sind Mittelwerte aus je fünf Einzelmessungen mit den dazugehörigen Standardabweichungen; als pyroelektrisches Material diente der LTA 5,5,6 -Kristall; die Spektren wurden für 600 s mittels EDX-Detektor während der Abkühlphase detektiert

Weiterhin wird berücksichtigt, dass erhebliche Ordnungszahlunterschiede und somit verschiedene Massenschwächungskoeffizienten, Fluoreszenzausbeuten (vgl. Abbildung 2.5) und Absorptionsbedingungen bei der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Target und auf dem Weg der Röntgenquanten zum Detektor vorliegen.

Bei Betrachtung der verschiedenen Targetmaterialien ist ersichtlich, dass für das Kupfertarget bei beiden Anordnungen die höchsten Absolutwerte der Röntgenintensitäten gemessen werden konnten. Beim Vergleich der Absolutwerte der Röntgenintensitäten im Vergleich der Targets zeigt sich, dass bei einer Remissionsanordnung höhere Intensitäten erreicht werden konnten. Diese lagen als Mittelwert der Absolutwerte bei einer Remissionsanordnung ca. vierfach höher als bei einer Transmissionsanordnung. Für die weiteren Versuche wurde demnach die Remissionsanordnung bevorzugt, um möglichst hohe Röntgenintensitäten auszukoppeln. Dies ist insbesondere bei möglichen Verlusten durch eine Fokussierung mittels Optik oder Blende entscheidend, um nachfolgend ausreichende Intensitäten zur Anregung von Röntgenfluoreszenz in einem Probenmaterial entscheidend.

5.2.6 Fokussierung mittels Blende und Optik

Die Erkenntnisse der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen wurden genutzt, um durch eine möglichst intensitätsstarke, aber kontinuierlich emittierende pyroelektrischen Röntgenquelle, Untersuchungen zu einem minimierten Anregungsbereich der späteren Proben für orts aufgelöste Elementanalysen durchzuführen. Dazu wurde der Kristall LTA 5,5,6 verwendet. Dieser wurde in Remissionsanordnung mit einem Kupfer und einem Molybdäntarget (Abstand 21 mm; Winkel 12°) auf 150 °C erwärmt und kühlte anschließend passiv ab. Während der Abkühlphase wurde über 600 s ein EDX-Spektrum der primären Röntgenstrahlung detektiert. Dazu wurde der in Abbildung 4.15 dargestellte Versuchsaufbau mit einer Blende (PTFE-Block mit 1,5 mm Bohrung) und Glasfaserkapillaroptik (siehe Abbildung 4.16) genutzt. Der Arbeitsdruck wurde im Bereich von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar

konstant gehalten. Bei Nutzung von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, wie vorab als Optimum beschrieben, wäre eine Turbomolekularpumpe mit Gegenregelung mittels Feinstnadelventil erforderlich. Zur Reduzierung der Einflussfaktoren wurde deshalb erstere Variante bevorzugt.

Der EDX-Detektor wurde unmittelbar vor der Blende, bzw. Optik positioniert. Die Versuche wurden für jede Anordnung (mit Blende, mit Optik) fünffach wiederholt und mit den Werten ohne Blende aus den vorangegangenen Versuchen verglichen.

Zunächst galt es zu klären, in welchem Ausmaß Intensitätsverluste für beide Targetmaterialien und Anordnungen auftreten. Abbildung 5.32 zeigt ein Beispielspektrum, welches bei Verwendung eines Kupfertargets und der PTFE-Blende erfasst wurde.

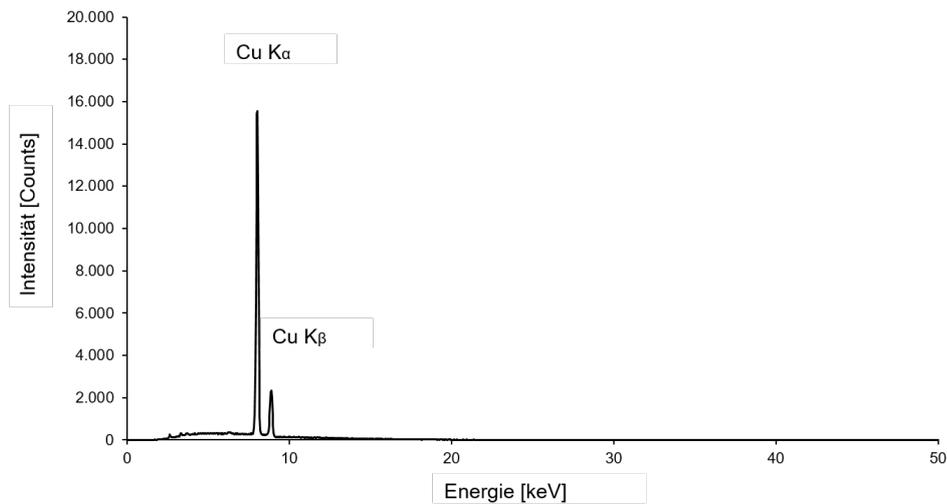


Abb. 5.32: EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Kupfertarget in 12°-Anordnung bei Nutzung einer Teflonblende mit 1,5 mm Bohrung; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150 °C auf Raumtemperatur

Es zeigt sich, dass in etwa 16.000 Counts am Kupfer- $K\alpha$ -Peak nach Durchtritt durch Fenster und Blende detektiert werden konnten. Es ist weiterhin festzustellen, dass die Kupfer-K-Strahlung detektiert werden konnte, Kupfer-L-Strahlung bei Energien von < 1 keV wurde nicht erfasst, da niederenergetische Strahlung teilweise im Fenster absorbiert wird und ebenso mit der umgebenden Luft im Bereich zwischen Fenster und Detektor wechselwirkt [10]. Die Intensität ist im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen ohne Blende deutlich reduziert, was durch den durch die Blende deutlich verringerten erfassbaren Raumwinkel zu erklären ist.

Nachfolgend wurde statt der Blende die Glasfaserkapillarohtik genutzt. Abbildung 5.33 zeigt exemplarisch ein zugehöriges Spektrum.

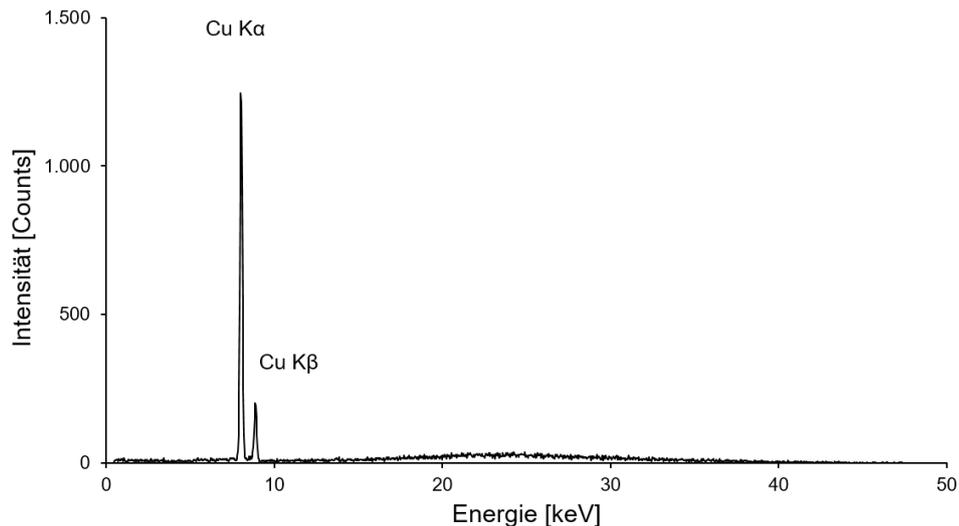


Abb. 5.33: EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Kupfertarget in 12°-Anordnung bei Nutzung einer Glasfaserpolykapillarohtik; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150 °C auf Raumtemperatur

Bei Verwendung der Glasfaserkapillarohtik ist eine erneute erhebliche Reduzierung der Gesamtintensität zu verzeichnen. Die Kupfer-K-Strahlung kann dennoch in Form von deutlich auswertbaren Peaks erfasst werden. Die Kupfer-L-Strahlung ist aus den bereits beschriebenen Gründen ebenfalls nicht im Spektrum enthalten. Die größeren Intensitätsverluste im Gegensatz zur Blende sind sehr wahrscheinlich durch nicht optimale Reflexionsbedingungen innerhalb der Kapillarohtik und eine nicht ausreichende Fokussierung der Primärelektronen auf einem definierten Bereich des Targetmaterials hervorgerufen.

Der Versuch wurde anschließend bei Verwendung eines Molybdäntargets wiederholt. Es sollte untersucht werden, ob bei Nutzung der Glasfaseroptik eine andere Primärstrahlung ein verändertes Fokussierungsverhalten zeigt. Für die Vergleichbarkeit wurden auch für das Molybdäntarget Blende und Optik genutzt. Abbildung 5.34 zeigt erneut ein exemplarisches Spektrum, welches bei Verwendung der Blende detektiert werden konnte.

Es zeigt sich ein erheblicher Intensitätsverlust im Vergleich zu den Versuchen ohne Blende oder Optik. Das Spektrum zeigt neben der Molybdän-K- auch die Molybdän-L-Linien ($\text{Mo-L}_{\alpha 1}$ bei 2,293 keV), die sich in einem höheren Energiebereich befinden und somit weniger stark absorbiert werden. Zusätzlich zeigt sich ein ausgeprägter Anteil des Bremsspektrums im Vergleich zum Kupfertarget. Abbildung 5.35 zeigt exemplarisch ein Spektrum, welches bei Nutzung der Glasfaserkapillarohtik detektiert werden konnte.

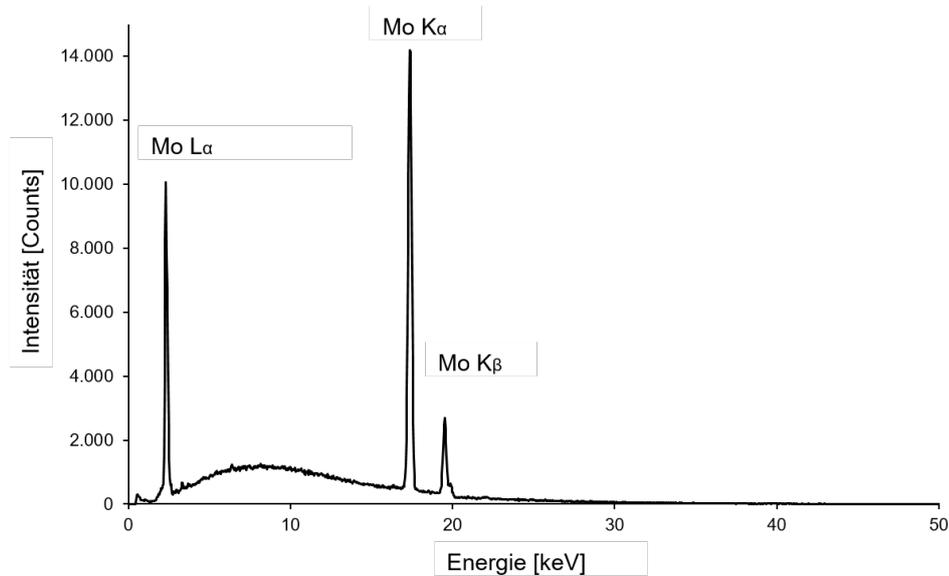


Abb. 5.34: EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Molybdäntarget in 12° -Anordnung bei Nutzung einer Teflonblende mit 1,5 mm Bohrung; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur

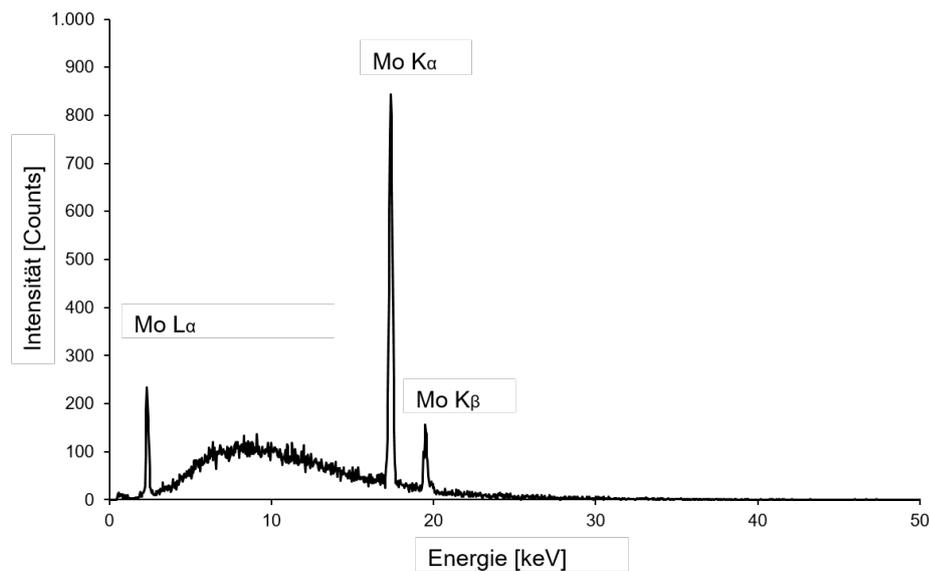


Abb. 5.35: EDX-Spektrum der Primärstrahlung mittels Molybdäntarget in 12° -Anordnung bei Nutzung einer Glasfaserpolykapillarohtik; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur

Das Spektrum zeigt ähnlich große Intensitätsverluste wie bereits bei der Verwendung des Kupfertargets. Zusätzlich zeigt sich ein verändertes Intensitätsverhältnis der Molybdän-K- zur Molybdän-L-Strahlung im Vergleich zum Versuch mit der Blende. Demnach sind die Reflexionsbedingungen weniger optimal für den niederenergetischen Anteil des Primärspektrums. Da für die Nutzung der fokussierten Primärstrahlung zur Anregung von Röntgenfluoreszenzstrahlung in einem Probenmaterial der höherenergetische Anteil der Primärstrahlung entscheidender für die Wechselwirkungsprozesse ist, ist der Effekt insgesamt zu vernachlässigen.

Zur Veranschaulichung der Auswirkung der Nutzung von Blende oder Glasfaserpolykapillarroptik wurden die Messungen fünffach wiederholt und mit den Intensitätswerten des Ausgangszustands verglichen. Abbildung 5.36 zeigt den Vergleich anhand der erreichten Gesamtintensitäten.

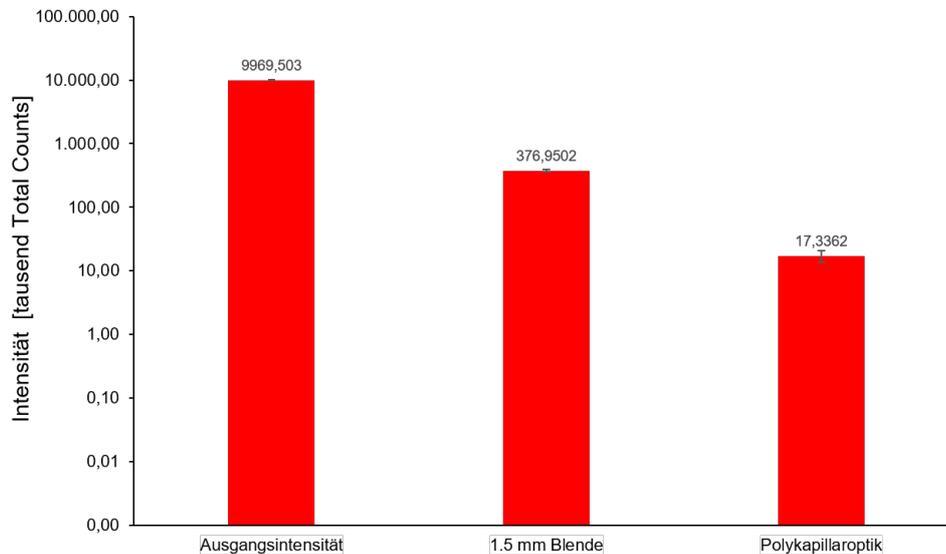


Abb. 5.36: Vergleich der Intensitäten der Primärstrahlung bei Nutzung eines Kupfertargets in 12° -Anordnung als absolute Intensität ohne Blende oder Optik, mit einer 1,5 mm Bohrung in einer Teflonblende und mit einer Glasfaserpolykapillarroptik; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur; dargestellt sind die Mittelwerte aus fünf Messungen [71]

Der Intensitätsverlust, sowohl bei Verwendung der Blende als auch bei Nutzung der Glasfaserkapillarroptik ist erheblich. So werden bei Nutzung der Blende lediglich $\sim 3,7\%$ der Ausgangsintensität erreicht. Bei Verwendung der Glasfaserpolykapillarroptik sinkt der Wert auf $\sim 0,17\%$.

Es ist bei Betrachtung der gesamten Erkenntnisse und der Literatur festzuhalten, dass für eine deutliche Verbesserung der Intensitäten einige Mittel zur Verfügung stehen und notwendige Randbedingungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zwingend eingehalten werden konnten. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache, dass bedingt durch Preis und Verfügbarkeit lediglich eine Kapillarroptik zur Verfügung stand, die nicht auf die Anforderungen der pyroelektrischen Röntgenquelle angepasst wurde. Zudem sind erst durch die durchgeführten Untersuchungen wesentliche Parameter zur Auslegung der Optik erhalten wurden.

Für die optimale Funktion einer Glasfaserpolykapillarroptik ist vorab eine exakte Auslegung anhand von numerischen Simulationen üblich. In diese Berechnungen gehen die Energie der Primärstrahlung, der Brennfleckdurchmesser der Elektronen auf dem Primärtarget und die exakte Position dieses Brennflecks als Ort der Entstehung der primären Röntgenstrahlung ein [3, 10, 64]. Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist bekannt, dass der Brennfleck der Elektronen, bedingt durch die Art der Abkühlung, einer gewissen Dynamik unterliegt und es zu einer Positionsverschiebung kommt. Dieser Effekt kann durch Nutzung einer regelbaren Kühlung (bspw. Peltier-Element) verringert werden. Die Bestimmung des Brennfleckdurchmessers ist bei Nutzung eines zylindrischen Kristalls ebenfalls besser möglich [31, 41, 42, 43]. Ob sich allerdings so geringe Fokusdurchmesser der Elektronen erzeugen lassen, dass sich nach Gleichung 2.9 auch Fokusdurchmesser der Röntgenstrahlung im

Bereich von einigen 10 μm erreichen lassen kann nicht abschließend geklärt werden.

Es ist anzumerken, dass Intensitätsverluste in derartigen Größenordnungen im Bereich der Röntgenanalytik nicht unüblich sind. Bereits bei der Erzeugung der primären Röntgenstrahlung kommt es bei der Wechselwirkung von Elektronen mit dem Targetmaterial zu einem Intensitätsverlust von 99,0 % - 99,9 %. Dann kommt es zu Verlusten beim Durchtritt der primären Röntgenstrahlung durch das Austrittsfenster. Dieser ist zum einen in der Begrenzung des Raumwinkels begründet und zum anderen in Absorption der Röntgenstrahlung im verwendeten Fenstermaterial [10]. Nachfolgend kommt es zu den nachgewiesenen Verlusten durch die Nutzung einer Blende oder Röntgenoptik, sodass erhebliche Primärintensitäten erforderlich sind. Da das Ziel der Betrachtung die Nutzung der (fokussierten) Primärstrahlung zur Anregung von Röntgenfluoreszenz in einem Probenmaterial ist. Auch dieser Wechselwirkungsprozess der primären Röntgenstrahlung mit dem Probenmaterial ist mit erneuten erheblichen Verlusten verbunden. Dazu kommen Verluste durch die Detektionsbedingungen (erfasster Raumwinkel des Detektors, Verluste im Fenster des Detektors etc.). Eine gezielte Optimierung ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand herausfordernd, aber möglich.

5.3 Praktische Erprobung

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Einflussgrößen und Prozessparameter wurden genutzt, um eine Erprobung der Nutzungsmöglichkeiten der pyroelektrischen Röntgenquelle durchzuführen. Diese ist zunächst unterteilt in eine integrale und eine lokale Elementanalyse von Probenmaterialien. Dabei meint „integral“, dass ohne Verwendung einer Blende oder Röntgenoptik der gesamte Bereich der Probe mit primärer Röntgenstrahlung beaufschlagt und somit zur Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung angeregt wird. Die Elementzusammensetzung wird über den gesamten angeregten Bereich gemittelt. Für die lokale Bestimmung der Elementzusammensetzung wird die primäre Röntgenstrahlung auf einen möglichst kleinen Wechselwirkungsbereich auf der Probe begrenzt. So lassen sich beispielsweise lokale Inhomogenitäten im Vergleich zu benachbarten Probenbereichen oder Grenzflächen zu anderen Materialien, wie Schichten, Ablagerungen und Verunreinigungen nachweisen. Weiterhin sollte geprüft werden, ob die primäre Röntgenstrahlung neben der Analytik auch zur Abbildung genutzt werden kann. Alle gesammelten Erkenntnisse führten zur Konzeptionierung und zum Test eines Prototypen als Kombination aus Röntgenfluoreszenzspektrometer und Lichtmikroskop.

5.3.1 Integrale Analyse der Elementzusammensetzung

Für die Erprobung der pyroelektrischen Röntgenquelle zur Bestimmung der Elementzusammensetzung wurden im Hinblick auf die Konzeptionierung eines Prototyps die Erkenntnisse der vorangegangenen Untersuchungen zur Ableitung erster Auslegungs- oder Designhinweise genutzt. Als Kristall wurde LTA 5,5,6 genutzt. LiTaO_3 zeigte insgesamt größere Intensitäten als LiNbO_3 (vergl. Kapitel 5.2.4). Der LTA 5,5,6 bietet die Möglichkeit einer kontinuierlichen Emission bei geringem Platzbedarf und der nicht erforderlichen, größeren Abstände zu benachbarten Komponenten, um Entladungsvorgänge zu vermeiden (vergl. Kapitel 5.2.4). Weiterhin wurde der verwendete Kristall mittels Bestimmung der relativen Permittivität vorab geprüft, um Materialmängel auszuschließen (vergl. Kapitel 5.2.1). Als Targetmaterial wurde Kupfer in 12° -Remissionsanordnung verwendet, da sowohl im Vergleich zur

Transmissionsanordnung, als auch zu anderen Targetmaterialien die höchsten Gesamtintensitäten ermittelt werden konnten und eine Ausrichtung auf das Röntgenaustrittsfenster gut möglich (vergl. Kapitel 5.2.5). Der Kristall wurde von Raumtemperatur auf 140 °C erwärmt und die Abkühlphase zur Röntgenemission vom Kupfertarget genutzt. Die Abkühlphase zeigte insgesamt ein kontinuierliches und über lange Zeiträume hinweg stabiles Elektronenemissionsverhalten (vergl. Kapitel 5.1). Der Abstand zwischen Kristall und Target wurde auf ca. 20 mm eingestellt. Die Vorversuche zeigten im Bereich dieses Abstands ein Selbstfokussierungseffekt auftritt, der einiger Dynamik unterliegt, aber dennoch genutzt werden kann, um möglichst viele Elektronen auf einen definierten Bereich des Targets gelangen zu lassen (vergl. Kapitel 5.2.2). Dieser Bereich kann dann genutzt werden, um eine Ausrichtung auf das Röntgenaustrittsfenster vorzunehmen. So ist gewährleistet, dass ein möglichst großer Anteil der Primärstrahlung durch das Fenster austreten kann. Der Arbeitsdruck betrug $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Damit kann der Druck ohne Regelung konstant gehalten werden und es ist keine zusätzliche Turbomolekularpumpe notwendig. Weiterhin konnten in diesem Druckbereich hinreichend intensitätsstarke Röntgenemissionen detektiert werden, um nachfolgend Röntgenfluoreszenz anzuregen (vergl. Kapitel 5.2.3). Dies reduziert den Platzbedarf und senkt die Kosten für ein solches System. Als Versuchsaufbau wurde die in Abbildung 4.14 dargestellte Anordnung genutzt. Das Sekundärtarget, in der Folge als Probe bezeichnet, wurde mittels einer im Anstellwinkel verstellbaren Halterung außerhalb der Vakuumkammer, direkt oberhalb des Röntgenfensters, platziert. Der Winkel β der Probenhalterung wurde auf 45° eingestellt. Der EDX-Detektor wurde horizontal angeordnet. Als Proben wurden verschiedene Metalle als Bleche ($50 \cdot 100 \cdot 1.5 \text{ mm}^3$) verwendet, welche hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung analysiert werden sollten. Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, dass die untersuchten Materialien mit ihrer Linienlage der charakteristischen Röntgenstrahlung einen möglichst breiten Spektralbereich abdecken, um Aussagen über mögliche Grenzen analysierbarer Elemente zu erhalten. Es wurden Aluminium, Titan, der Stahl 1.4301, Kupfer und ein verzinktes Stahlblech untersucht. Die von den Proben stammende Röntgenfluoreszenzstrahlung wurde über einen Zeitraum von 600 s detektiert. Die Versuche wurden für jede Probe dreifach wiederholt und die Intensitäten kumuliert. Aufgrund der geringen Intensitäten der Aluminiumprobe wurden sieben Messungen kumuliert. Abbildung 5.37 zeigt die Ergebnisse als Overlay.

Die Darstellung zeigt, dass alle verwendeten Materialien hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung analysiert werden konnten. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei der Analyse der Aluminiumprobe geringe Intensitäten erfasst wurden. Dies war in Anbetracht der Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten (vergl. Abbildung 2.5) in Kombination mit der vergleichsweise geringen Dichte, welche eine größere Eindringtiefe der primären Röntgenstrahlung ins Material und somit weniger Signalausbeute an der Oberfläche und Wechselwirkung mit der Luft zwischen Probe und Detektor, zu erwarten. Durch die Kumulation der Intensitäten mehrerer Temperaturzyklen konnte ein verwertbares Signal und ein deutlicher Aluminium- K_{α} -Peak erhalten werden. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass der spektrale Bereich bis oberhalb von 10 keV zur Emission von Röntgenfluoreszenz mit guter Intensität angeregt werden kann. Somit ist eine Analyse einer breiten Auswahl technischer Materialien grundsätzlich möglich.

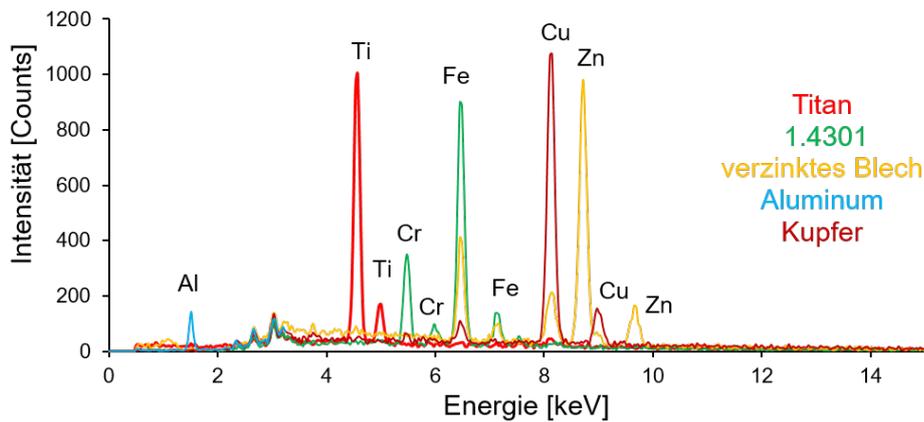


Abb. 5.37: EDX-Spektren der praktischen Erprobung zur integralen Elementanalyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 und Kupfertarget in 12° Anordnung bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar; detektiert für 600s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur; dargestellt sind die kumulierten Intensitäten über drei Zyklen bei Verwendung von Titan, 1.4301 und einem verzinkten Stahlblech und Aluminium als Probenmaterial; lediglich bei Aluminium wurden sieben Zyklen kumuliert nach [76]

In einem nächsten Schritt sollte eine organische Beschichtung (Lack, Farbe anthrazit, Zusammensetzung unbekannt) analysiert werden. Lacke bestehen aus organischen Bindemitteln und den eigenschaftsbestimmenden Pigmenten, Füllstoffen und weiteren Additiven. Es handelt es sich in vielen Fällen um Multielementverbindungen. Im Hinblick auf die Analytik liefern derartige Materialien, bedingt durch große Eindringtiefen der primären Röntgenstrahlung, große Anteile sekundärer und tertiärer Fluoreszenz und auftretenden Streueffekten geringe Röntgenfluoreszenzintensitäten. Die Beschichtung wurde als Probenmaterial gewählt, da sie eine eigene Materialklasse bildet und, bedingt durch die beschriebenen Eigenschaften, analytisch anspruchsvoll ist. Die Messbedingungen wurden im Vergleich zur Blechanalyse beibehalten. Abbildung 5.38 zeigt das kumulierte Spektrum über drei Temperaturzyklen.

Das Spektrum zeigt den Multielementcharakter der Beschichtung. Da bei der integralen Analyse die Elementzusammensetzung über eine größere Fläche gemittelt wird, sind die Einzelkomponenten der Beschichtung nicht trennbar. Als enthaltene Elemente konnten nachgewiesen werden: Schwefel (S), Chlor (Cl), Barium (Ba), Kalzium (Ca), Chrom (Cr), Eisen (Fe) und Kupfer (Cu). Aufgrund der Ergebnisse können die enthaltenen Elemente einzelnen Komponenten zugeordnet werden. So sind Barium und Schwefel mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Bariumsulfat, was als Füllstoff und Pigment genutzt wird, zuzuordnen. Das Element Kalzium gehört zum Kalziumcarbonat, was ebenfalls als Füllstoff dient und Chrom, Eisen und Kupfer in oxidischer Form zu Pigmenten. Chlor wird mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Bindemittelkomponente zuzuordnen sein.

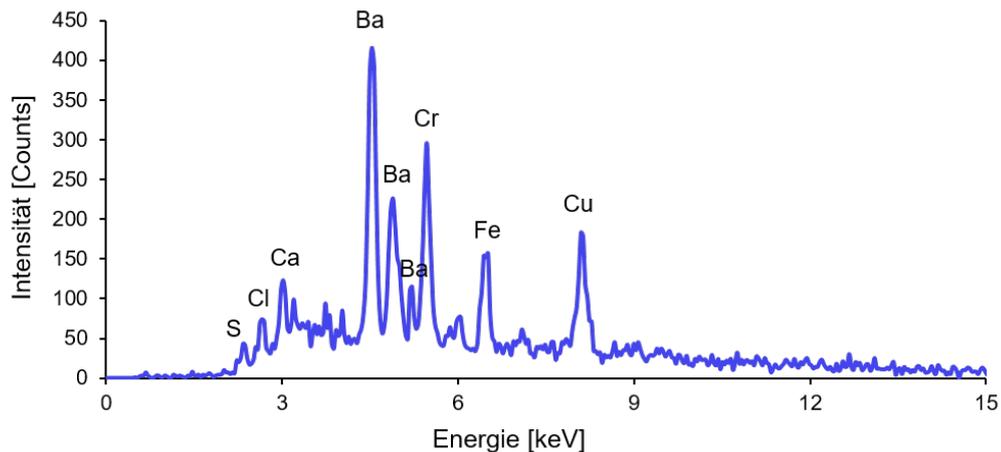


Abb. 5.38: EDX-Spektrum der praktischen Erprobung zur Integralen Elementanalyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 und Kupfertarget in 12° Anordnung bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur; dargestellt sind die kumulierten Intensitäten über drei Zyklen bei Verwendung einer organischen Beschichtung auf einem Aluminiumsubstrat

Ein weiterer Versuch dient dem Nachweis geringer Elementunterschiede. Dazu wurden zwei hochlegierte Stähle genutzt, welche sich in den Elementgehalten nur wenig unterscheiden. Wesentlich für die Auswahl ist, dass Molybdän in einem 1.4301 nicht zulegiert ist, jedoch bei einem 1.4401 mit ca. 2-2,5 m% enthalten ist [77, 78]. Die Messungen wurden unter unveränderten Bedingungen durchgeführt. Abbildung 5.39 zeigt die detektierten Spektren, erneut als kumulierte Intensitäten aus drei Temperaturzyklen des Kristalls.

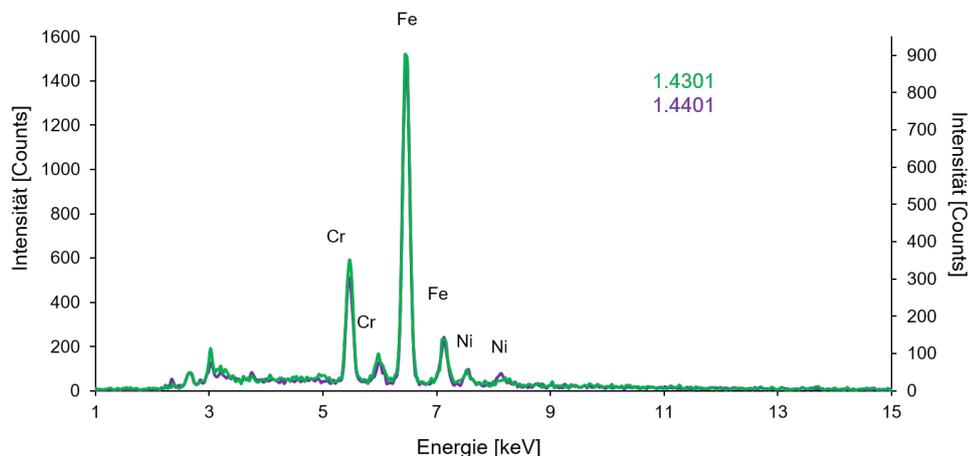


Abb. 5.39: EDX-Spektren der praktischen Erprobung zur Integralen Elementanalyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 und Kupfertarget in 12° Anordnung bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur; dargestellt sind die kumulierten Intensitäten über drei Zyklen bei Verwendung von 1.4301 und 1.4401 in Blechform als Probenmaterial

Das Ergebnis zeigt, dass die wesentlichen Legierungsbestandteile Eisen, Chrom und Nickel nachgewiesen werden konnten. Das Spektrum enthält die jeweiligen K-Linien der Elemente, die L-Linien konnten aufgrund der Linienlage < 1 keV nicht detektiert werden, da bedingt durch ein Überwiegen des Augereffektes bei geringen Ordnungszahlen wenig Röntgenstrahlung von der Probe emittiert wird (vergl. Abbildung 2.5). Zusätzlich treten Wechselwirkungen niederenergetischer Röntgenstrahlung mit der Umgebungsluft zwischen Probe und Detektor auf. Für den Nachweis des Molybdängehalts des 1.4401 wurde das Spektrum im Bereich der Molybdän- L_{α} - Linie (2,293 keV) vergrößert dargestellt. Abbildung 5.40 zeigt diese Darstellung.

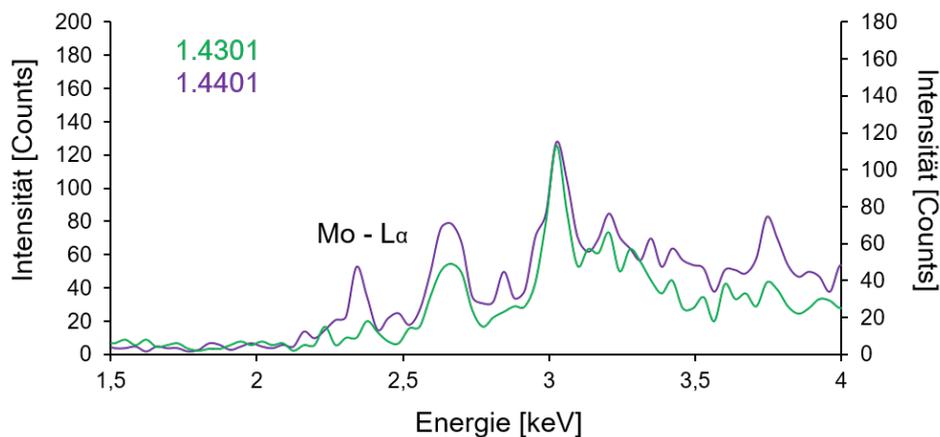


Abb. 5.40: EDX-Spektren der praktischen Erprobung zur Integralen Elementanalyse mittels RFA unter Verwendung von LTA 5,5,6 und Kupfertarget in 12° Anordnung bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur; dargestellt sind die kumulierten Intensitäten über drei Zyklen bei Verwendung von 1.4301 und 1.4401 in Blechform als Probenmaterial, Detailaufnahme zur Trennung der Peaks des Elementes Molybdän

Es zeigt sich, dass ein Elementgehalt im Bereich $< 2,5$ m% gemäß Materialdatenblatt nachweisbar ist und die Molybdän- L_{α} - Linie für den 1.4401 sichtbar ist [78]. Für den 1.4301 ist im energetischen Bereich der Molybdän- L_{α} - Linie bei 2,293 keV keine Intensitätsverstärkung messbar.

Es kann festgestellt werden, dass integrale, qualitative Analysen verschiedener technischer Materialien möglich sind. Dabei kann ein spektraler Bereich von ca. 1,5 keV (Al- K_{α} bei 1,486 keV) bis ca. 10 keV (Zn- K_{β} bei 9,569 keV) ausgewertet werden. Aufgrund der Linienlage der Spektrallinien der L- und M-Linien der Elemente mit höheren Ordnungszahlen im Bereich < 10 keV ist demnach eine Auswertung aller Elemente im Ordnungszahlenbereich 13 bis 92 prinzipiell möglich. Somit lässt sich die Mehrzahl der technisch relevanten Materialien analysieren. Für den Ordnungszahlenbereich 5 bis 12 können durch die Nutzung höherer Intensitäten der Primärstrahlung durch größere Kristalle, einen Arbeitsdruck von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar und bei Verwendung von Schutzgasen (He, Ar) zwischen Probe und Detektor weitere Elemente analysiert werden. Insgesamt sind die erzielten Ergebnisse hinsichtlich der auswertbaren Elemente mit denen von konventionellen und kommerziell verfügbaren RFA-Spektrometern vergleichbar [10].

5.3.2 Lokale Analyse der Elementzusammensetzung

Für die Auswertung von Elementzusammensetzungen von Materialien sind lokale Analysen ein wichtiges Hilfsmittel. Sie ermöglichen es, lokale Konzentrationsunterschiede zu erkennen oder Inhomogenitäten zu charakterisieren, Übergänge an Grenzflächen zu beschreiben oder Komponenten in Materialgemischen zu analysieren. Eine Form der Darstellung dieser Untersuchungen ist der Linescan. Dies bezeichnet die Beschreibung der Elementgehalte über einer definierten Linie, bestehend aus mehreren Messpunkten. Zur Beschreibung der Möglichkeit dieser Untersuchungen bei Verwendung einer pyroelektrischen Röntgenquelle wurden die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur Nutzung von Blende oder Glasfaserkapillarroptik genutzt (vergl. Kapitel 5.2.6). Bedingt durch die sehr geringen Intensitäten bei Verwendung einer Glasfaserkapillarroptik wurde die Blende als Hilfsmittel zur Einschränkung des Anregungsbereichs bevorzugt. So konnte die Gesamtdauer für die Messung in einem vertretbaren Rahmen gehalten werden. Als Versuchsaufbau wurde die in Abbildung 4.14 dargestellte Anordnung genutzt und analog zu Abbildung 4.15 um eine Blende erweitert. Als Blende diente ein PTFE-Block mit einem Durchmesser von 60 mm, einer Dicke von 6 mm und einer 1,5 mm Bohrung als Durchtrittspunkt für die primäre Röntgenstrahlung. Die restlichen Prozessparameter wurden von den vorangegangenen Versuchen übernommen. Das Target wurde von Kupfer auf Molybdän umgebaut. Dieser Wechsel des Targetmaterials sollte verhindern, dass die mit detektierte Primärstrahlung die intensitätsschwachen ausgewerteten Spektren verfälscht, da eine 3 mm breite Kupferfolie auf einem Titanblech als Probe diente (vergl. Abbildung 5.42). Der Probenwinkel β betrug 45° . Für den Versuch wurden an insgesamt fünf Messpositionen in einem Abstand von je einem Millimeter für 600 s die Röntgenfluoreszenzspektren detektiert.

Abbildung 5.41 zeigt exemplarisch eines der ausgewerteten Spektren.

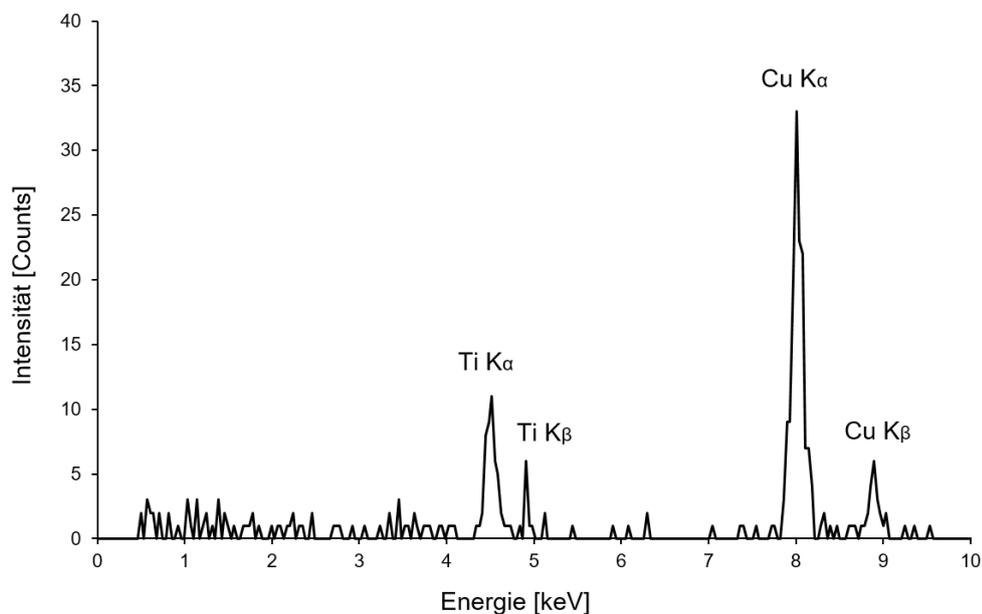


Abb. 5.41: RFA-Spektrum aus dem Grenzflächenbereich zwischen Kupfer und Titan bei Nutzung eines Molybdäntargets in 12° -Anordnung bei einem Arbeitsdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar; detektiert für 600 s während der Abkühlphase von LTA 5,5,6 von 150°C auf Raumtemperatur mit einer 1,5 mm Bohrung in einer Teflonblende

Die vergleichsweise intensitätsschwachen Spektren erreichten am höchsten Peak bis zu 40 Counts, bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis. Die Auswertung des Linescans erfolgte, indem die Linienintensitäten der Ti- K_{α} - und der Cu- K_{α} - Linie ausgewertet und die Messpunkte linear verbunden wurden. Abbildung 5.42 zeigt das Ergebnis dieser Messreihe.

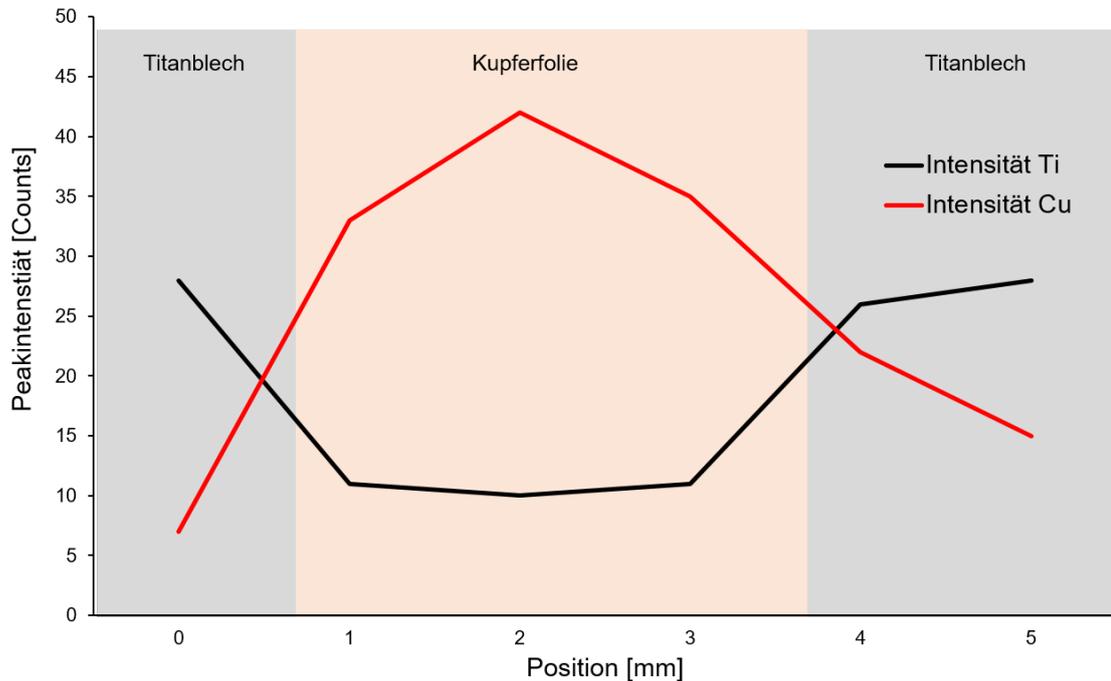


Abb. 5.42: Auswertung als Linescan der Elemente Kupfer und Titan bei Nutzung eines Molybdäntargets in 12° -Anordnung mit einer 1,5 mm Bohrung in einer Teflonblende, pro Messposition wurde das Prüfobjekt (Titanblech mit 3 mm breiter Kupferfolie beklebt) je einen Millimeter relativ zur einfallenden Primärstrahlung verschoben, die dargestellten Linien zeigen die am jeweiligen K_{α} -Peak des Elements erreichten Intensitäten

Der dargestellte Linescan zeigt, dass eine derartige Messung bei Nutzung einer pyroelektrischen Röntgenquelle zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung möglich ist. Die maximal erreichbare Ortsauflösung liegt dabei in etwa in der Größenordnung des Bohrungsdurchmessers in der verwendeten Blende (ca. 1,5 mm). Es kann aus den vorangegangenen Versuchen eine Vorgehensweise zum Erreichen höherer Intensitäten abgeleitet werden (Anpassung von Arbeitsdruck und Kristallgröße). So ist es möglich, den Blendendurchmesser zu reduzieren und die Ortsauflösung zu verbessern, die Messzeit zu reduzieren und/oder Elemente mit geringen Anteilen oder geringen Konzentrationsunterschieden zu analysieren.

5.3.3 Versuche zur Abbildung mittels Röntgenstrahlung

Neben der Nutzung zur Anregung von Röntgenfluoreszenz in einem Probenmaterial bietet Röntgenstrahlung die Möglichkeit, ein Abbild einer Probe zu erzeugen. Ein Versuch mit einem Röntgenflächendetektor sollte klären, ob die mittels der pyroelektrischen Röntgenquelle erzeugbaren Strahlungsintensitäten grundsätzlich ausreichend sind, um die Abbildung von Objekten zu ermöglichen. Dazu wurde im Abstand von ca. 30 mm zum Austrittsfenster der Röntgenstrahlung eine Büroklammer als Prüfkörper auf dem Detektor platziert. Als Aufbau diente die in Abbildung 4.17

dargestellte Anordnung. Für die Erfassung der Intensitätsverteilung über die Messdauer wurde ein Personendosimeter im selben Abstand positioniert, um die erzeugte Beleuchtungsintensität mit der zeitlich aufgelösten Intensität der pyroelektrischen Röntgenquelle abzugleichen. Abbildung 5.43 zeigt die Ergebnisse der Intensitätsmessung und der Messung der Kristalltemperatur als Verlauf über der Dauer der Untersuchung mit den dazugehörigen Aufnahmen des Flächendetektors. Die Aufnahmen wurden jeweils über einen Zeitraum von 60 s integriert und es wurde ein Hintergrundabzug aus einer Referenzmessung durchgeführt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Als Software wurde „Sapera CamExpert“ genutzt.

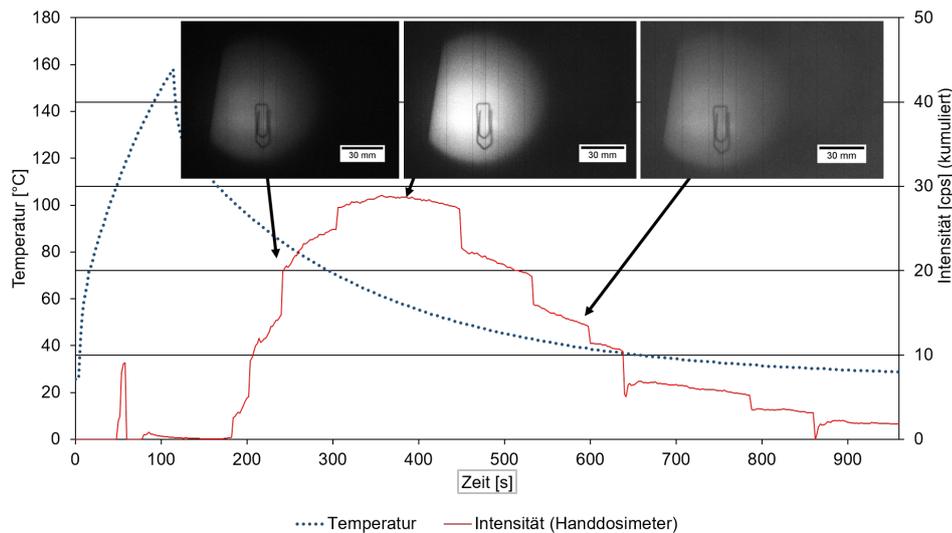


Abb. 5.43: Röntgenaufnahmen einer Büroklammer im Abstand von 30 mm zum Röntgenfenster auf einem Flächendetektor; dazugehörig der Temperaturverlauf des Kristalls LTA 5,5,6 und die mittels Personendosimeter ermittelten Intensität in unmittelbarer Nähe zur Büroklammer; der Bildeinzug erfolgte für je 60 s; Darstellung aller Ergebnisse als Verlauf über der Zeit

Die Messwerte zeigen, dass es mit zeitlichem Versatz nach Beginn der Abkühlphase zu einem Ansteigen der durch das Dosimeter erfassten Intensität der Primärstrahlung kommt. Die Erfassung der Intensität erfolgt kumuliert über die Dauer von einigen Sekunden, weshalb die Messkurve Stufen aufweist. Die Messwerte sind als Counts pro Sekunde (cps) angegeben und bilden keine Absolutwerte für die Dosis, sondern vermitteln einen Eindruck zur Intensitätsverteilung über der Dauer der Messung. Im Hinblick auf die Abbildung wird deutlich, dass insgesamt ein großer Bereich (ca. 65 mm Durchmesser) auf der Detektorfläche beleuchtet wird und das gesamte Objekt (Büroklammer) abgebildet werden kann. Der Bohrungsdurchmesser der Röntgenaustrittsfensters betrug 3 mm, wodurch sich ein Öffnungswinkel für die ausgekoppelte Röntgenstrahlung von ca. 90° ergibt. Im linken Bereich der Aufnahmen befindet sich eine Kante, welche durch eine Abschattung durch eine Komponente der Vakuumkammer verursacht wurde. Weiterhin ist festzustellen, dass die Beleuchtungsintensität in Korrelation zum zeitlichen Verhalten der Röntgenintensität steht. Die Abbildungen zeigen zunächst eine schwächere Beleuchtung der Messfläche des Flächendetektors, welche dann zum Zeitpunkt der höchsten gemessenen Intensität der Primärstrahlung an Intensität zunimmt und anschließend schwächer wird. Es konnte festgestellt werden, dass die Abbildung eines Objekts grundsätzlich möglich ist. Intensität und Energie der Primärstrahlung sowie die Auflösung des verwendeten Detektorsystems ist für Messaufgaben, wie beispielsweise einer Durchstrahlungsprüfung an metallischen Proben, ungeeignet.

5.3.4 Konzeption und Test eines Prototyps zur kombinierte Abbildung und Elementanalyse einer Probenoberfläche

Die im Rahmen der Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse wurden für die Konzeption und den Aufbau eines Prototyps zur Abbildung von Probenoberflächen mittels Lichtmikroskop und gleichzeitiger Möglichkeit zur Bestimmung der Elementzusammensetzung durch Röntgenfluoreszenzanalyse genutzt. Dabei stand die Anwendung im Vordergrund für die Parameterauswahl. Abbildung 5.44 zeigt die Auswahl der wesentlichen Parameter der Röntgenquelle als Übersicht. Die Auswahl folgt den wesentlichen Erkenntnissen, Erprobungen und Beschreibungen des Kapitels 5.3.

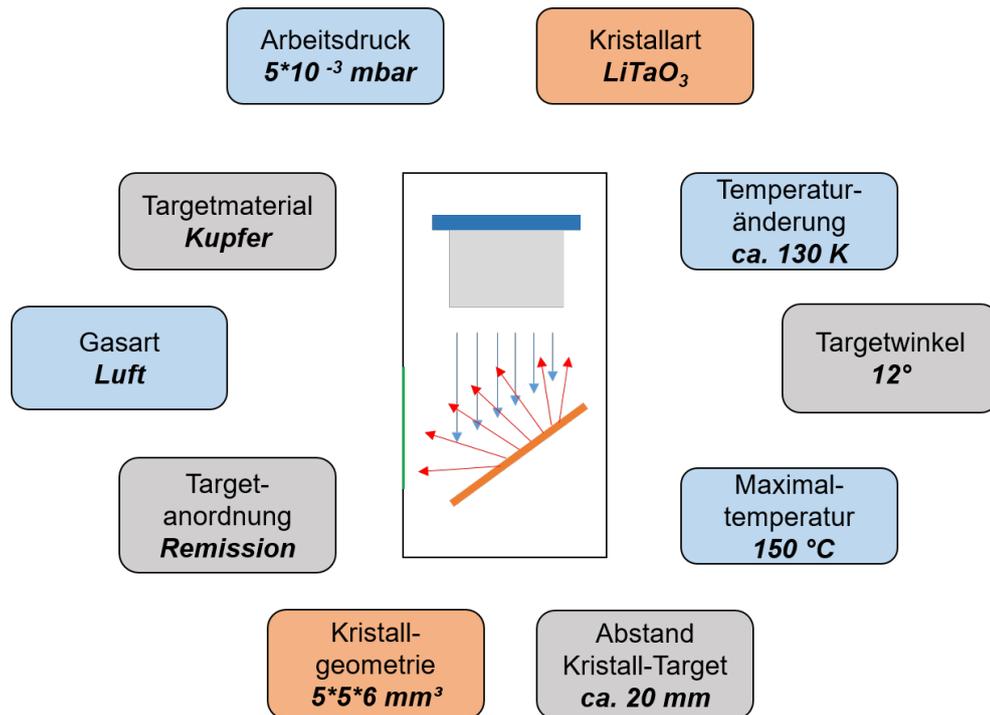


Abb. 5.44: Übersicht der anwendungsbezogenen ausgewählten Parameter für die Nutzung einer pyroelektrischen Röntgenquellen in Kombination mit einem Lichtmikroskop; die Werte leiten sich aus den Erkenntnissen der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen ab

Der geringe Platzbedarf der Röntgenquelle, inklusive Vakuumgehäuse, führt zu Restriktionen, was die Kristallauswahl betrifft. Eine kleine Röntgenquelle ermöglicht es, mit geringen Intensitäten der primären Röntgenstrahlung gute Analyseergebnisse in überschaubaren Zeiträumen zu erzielen, da das Austrittsfenster nah an die Probenoberfläche herangeführt werden kann. Es muss die Möglichkeit zur Ausrichtung der Röntgenquelle in Bezug zur Probe und zum EDX-Detektor gegeben sein, was ebenfalls mit einer miniaturisierten Ausführung erleichtert wird. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass Kristalle mit größerer Grundfläche zu diskontinuierlicher Emission der Primärstrahlung durch Entladungsvorgänge neigen. Somit wurde ein $5 \cdot 5 \cdot 6$ mm³ LiTaO_3 -Kristall (LTA 5,5,6) genutzt. Er liefert ausreichende Elektronen-/Röntgenintensitäten für die Anregung von Röntgenfluoreszenz in einem Probenmaterial bei Energien von bis zu 50 keV. Es erwies sich als praktikabel, den Kristall durch einen Widerstand (5Ω , SMD) von Raumtemperatur auf 150°C zu erwärmen und die Abkühlung passiv und ungeregelt durchzuführen. Dies ermöglicht es, wenig Regelungstechnik und insgesamt gut zu handhabende Bauelemente zu verwenden. Die Kristalltemperatur wurde mittels

Pt1000-Temperatursensor fortlaufend überwacht. Die Maximaltemperatur auf 150 °C zu begrenzen führt zu einer langen Haltbarkeit der Klebeverbindungen und zu geringer Erwärmung der umliegenden Bauteile, was für eine effiziente passive Abkühlung unabdingbar ist. Weiterhin führt intrinsische Leitung bei höheren Temperaturen ($> 200\text{ °C}$) zum Erliegen des Emissionsprozesses [38]. Als brauchbares Targetmaterial erwies sich Kupfer in einer 12°-Remissionsanordnung. Der Abstand zwischen Kristalloberfläche und Target sollte in etwa 20 mm betragen und das gesamte System muss sich gut zum Austrittsfenster ausrichten lassen. Luft bei einem Arbeitsdruck von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar ermöglicht ausreichende Intensitäten ohne zusätzliche Dosierventile, Gasflaschen oder weitere Pumpentechnik neben einer Drehschieberpumpe zu erfordern.

Es wurde durch die Vielzahl an Experimenten mit dieser Anordnung deutlich, dass bei Verwendung dieser Prozess- und Geometrieparameter eine Mehrzahl an technisch genutzten Materialien hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung analysiert werden kann. Unter der Kenntnis dieser prozessseitigen Randbedingungen wurden zunächst weitere Komponenten ausgewählt, die notwendig sind, um eine Elementanalyse und eine mikroskopische Abbildung zu ermöglichen. Als Mikroskop wurde ein Zeiss Stemi 305 mit AxioCam ERc5s ausgewählt. Zur Beleuchtung der Probenoberfläche wurde eine Ringbeleuchtung verwendet. Nachfolgend erfolgte die Konzeptionierung der geometrischen Anordnung aller Komponenten. Abbildung 5.45 zeigt diese Konzeptionierung schematisch.

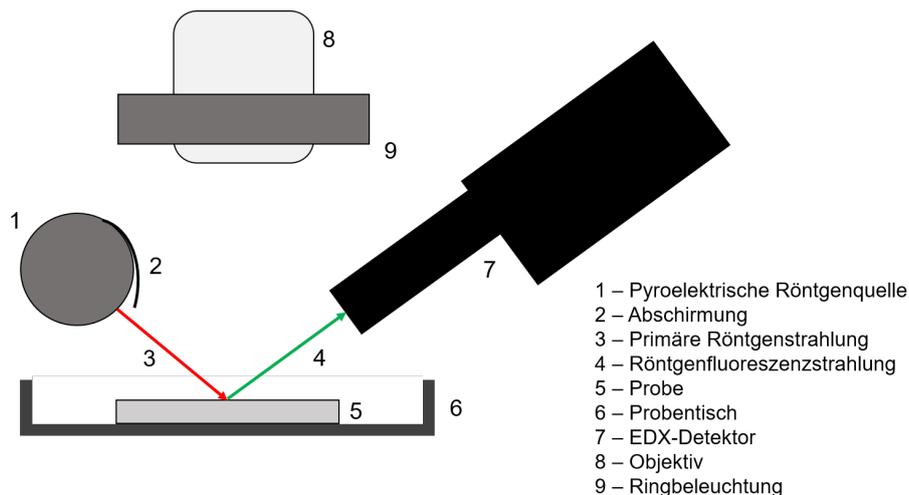


Abb. 5.45: Schematische Darstellung zur Anordnung aller Komponenten im Prototypen zur Kombination von pyroelektrischer Röntgenfluoreszenzanalyse und Lichtmikroskopie nach [76]

Es war dabei essenziell, dass die Anordnung aller Komponenten einen freien Blick entlang der optischen Achse des Mikroskops auf die Probenoberfläche erlaubt, die Probe ausreichend beleuchtet werden konnte und die Röntgenkomponenten (Röntgenquelle, EDX-Detektor) ausreichend nah an die Probenoberfläche herangeführt werden konnten. So konnte gewährleistet werden, dass maximale Intensitäten der Primärstrahlung auf die Probenoberfläche gelangen und mittels EDX-System (AMPTTEK Inc. X-123 SDD) der maximal mögliche Raumwinkel der von der Probe stammenden Röntgenfluoreszenzstrahlung erfasst werden konnte, ohne Primärstrahlung zu detektieren. Zusätzlich musste es möglich sein die kombinierte Messgeometrie aus optischem und spektroskopischem System auch bei verschiedenen Probengeometrien beizubehalten. Als EDX-Detektor wurde ein SDD-System gewählt, da derartige Detektoren einen geringen Bauraum benötigen und prinzipbedingt sehr hohe Zählraten verarbeiten können. So können im Falle eines Durchschlags die kurzzeitig sehr hohen

Intensitäten erfasst und für die Analyse genutzt werden.

Resultierend aus den beschriebenen Randbedingungen erfolgte das Design der Röntgenquelle. Zur erleichterten Ausrichtung der Röntgenquelle zur Probe/Detektor wurde eine zylindrische Gehäuseform präferiert. Dabei wurde das gesamte Innere der Röntgenquelle auf einer Zentrier- und Haltevorrichtung aus Kunststoff-3D-Druck konstruiert. Auf dieser Vorrichtung konnte der pyroelektrische Kristall inklusive des Temperatursensors durch einen Steckkontakt verbunden werden. Dies stellte einen schnellen und unkomplizierten Austausch der Kristalle sicher. Als Target wurde ein Kupferblech ($10 \cdot 10 \cdot 1,5 \text{ mm}^3$) auf einem im Winkel von 12° zum Austrittsfenster ausgerichteten Halter mittels Heißkleber fixiert. Der Zentrierring am Ende der Vorrichtung stellt konstante Abstandsbedingungen sicher und kann zur Ausrichtung des Targets zum Röntgenfenster genutzt werden. Abbildung 5.46 zeigt den beschriebenen Aufbau mit allen Komponenten.

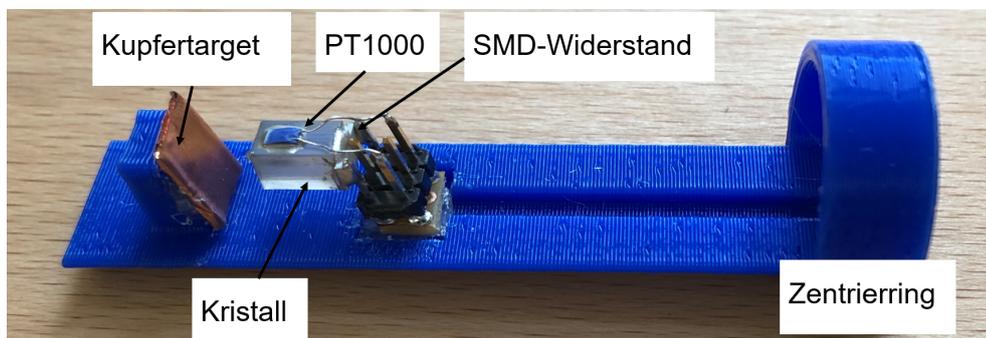


Abb. 5.46: Aufbau zur Positionierung aller Komponenten der pyroelektrischen Röntgenquelle im Gehäuse; der Einsatz dient der Zentrierung und Ausrichtung zum Fenster; Halter aus Kunststoff 3-D-Druck gefertigt, als Kristall wurde LiTaO_3 in Kombination mit einem Kupfertarget in 12° -Anordnung genutzt; die Kristalltemperatur wurde mittels Pt1000-Temperatursensor erfasst

Zur Sicherstellung eines stabilen Vakuums wurde ein zylindrisches Gehäuse aus dem Stahl 1.4301 gefertigt. Dieses wurde mit einem Flansch zur Verbindung mit dem Vakuumsystem ausgestattet und mit einer 3 mm Bohrung im Bereich des Röntgentargets versehen. Als Fenstermaterial wurde 55 μm dicke Kaptonfolie verwendet, die sich in den vorangegangenen Versuchen bewährt hatte. Diese ist ausreichend dick und somit mechanisch stabil, um eine gute Handhabbarkeit zu gewährleisten, den Arbeitsdruck dauerhaft zu ertragen und ausreichend Röntgenstrahlung hindurch treten zu lassen. Abbildung 5.47 zeigt das Gehäuse der im Prototyp genutzten pyroelektrischen Röntgenquelle inklusive Klammer zur Verbindung mit dem Vakuumsystem und Röntgenfenster.

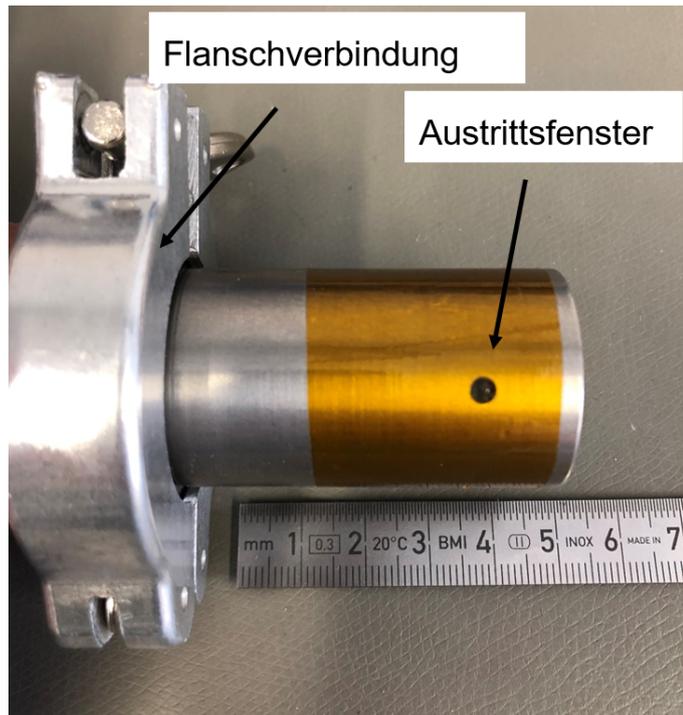


Abb. 5.47: Gehäuse der pyroelektrischen Röntgenquelle, gefertigt aus 1.4301 mit Flansch zum Anschluss an das Pumpensystem zur Erzeugung des Vakuums und Röntgenfenster aus Kaptonfolie; Bohrung im Gehäuse 3 mm als Durchtrittsöffnung für die Primäre Röntgenstrahlung

Es wurde zunächst die ausgekoppelte Primärstrahlung der pyroelektrischen Röntgenquelle charakterisiert. Dazu wurde der EDX-Detektor unmittelbar vor dem Röntgenfenster positioniert und die ausgekoppelte Primärstrahlung während der Abkühlphase des Kristalls für 500 s erfasst und ausgewertet. Zur Funktionsprüfung wurde die Maximaltemperatur des Kristalls auf 130 °C begrenzt. Abbildung 5.48 zeigt das erhaltene Spektrum.

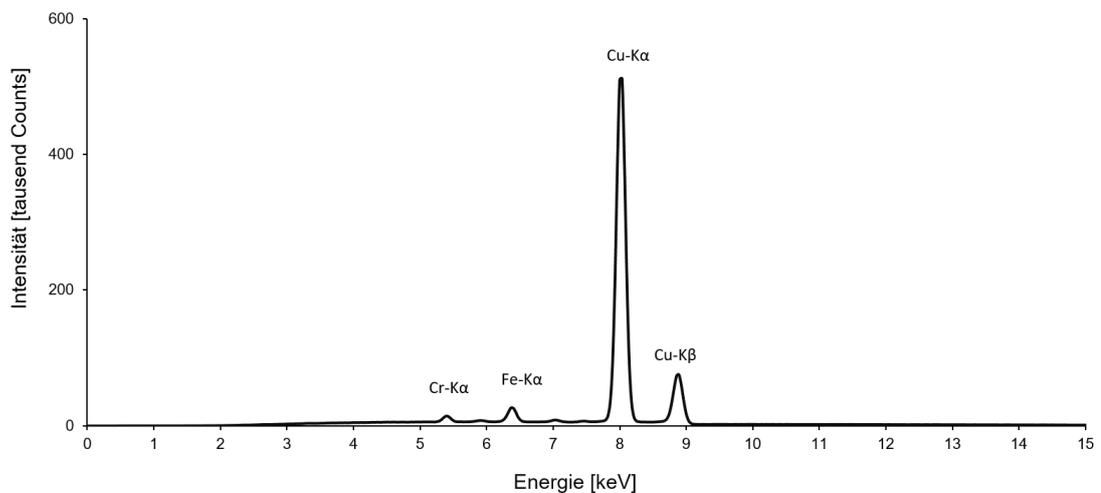


Abb. 5.48: EDX-Spektrum der ausgekoppelten Röntgenstrahlung der pyroelektrischen Röntgenquelle bei Verwendung eines LTA 5,5,6-Kristalls, bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar; aufgezeichnet über einen Zeitraum von 500 s während der Abkühlphase nach Erwärmung auf 130 °C

Das Spektrum zeigt neben den Kupfer-K-Linien des Röntgentargets zusätzlich Linien der Elemente Chrom (Cr) und Eisen (Fe). Diese stammen aus der Anregung von Röntgenfluoreszenz des Gehäuses (1.4301) im Bereich des Röntgenfensters. Da auch diese Röntgenfluoreszenzstrahlung als Anteil der Primärstrahlung zur Anregung von Röntgenfluoreszenz im Probenmaterial beiträgt (als sekundäre Röntgenfluoreszenz), ist dieser Effekt hinsichtlich der detektierbaren Intensität der Röntgenfluoreszenz der Probe nicht negativ zu werten. Allerdings wird ein divergenter Anteil erzeugt, welcher nicht definiert auf die Probe trifft und im Falle der Detektion zu Fehlinterpretationen eines Analyseergebnisses einer Probe führen kann. Die Intensität der Röntgenquelle ist insgesamt als eher moderat zu beschreiben.

Der nachfolgende Arbeitsschritt diente der Kombination aller notwendigen Komponenten zur Integration der Röntgenquelle und des EDX-Detektors in ein Lichtmikroskop. Dabei mussten die bereits beschriebenen Randbedingungen eingehalten werden. Es ist anzumerken, dass eine kombinierte Messgeometrie aus optischem und spektroskopischem System eingehalten werden muss. Insbesondere bei einem Stereomikroskop ergibt sich dabei eine Herausforderung, da in der Regel die Fokussierung der Optik durch Bewegen der gesamten optischen Komponenten bei ruhender Probe und Mikroskopfuß erfolgt. Diese Verfahrensweise hätte einer präzisen Nachführung der spektroskopischen Komponenten bedurft und wurde aufgrund der Komplexität und der Menge an zusätzlichen Bauteilen verworfen. Stattdessen wurde ein verfahrbarer Probenstisch konstruiert, welcher mittels einer Linearführung die Probenoberfläche in den korrekten Arbeitsabstand bewegt. Abbildung 5.49 zeigt die verwendete Linearführung.

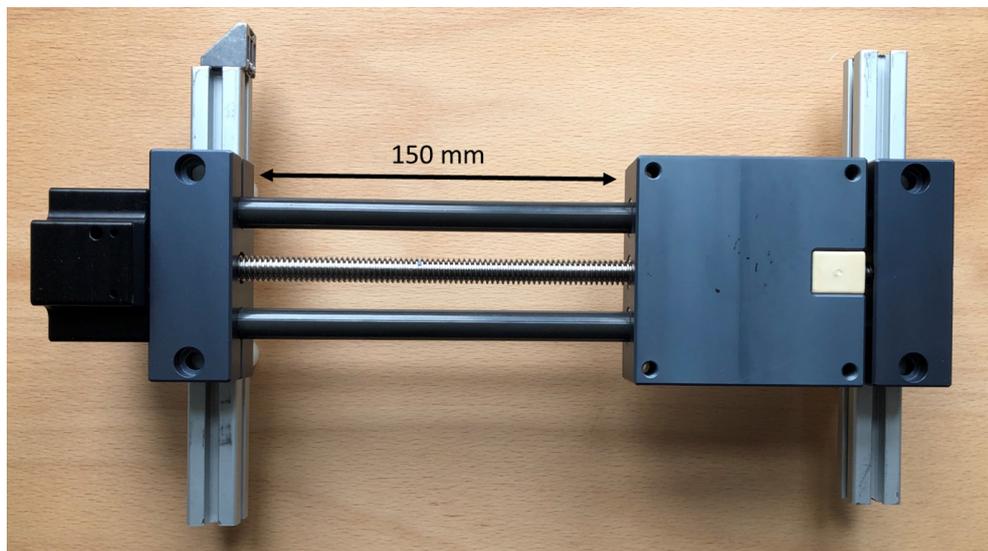


Abb. 5.49: Linearführung zur Tischsteuerung des Prototypen; über Einstellung des Arbeitsabstands (Abstand Probenoberfläche zum Objektiv) wird der Fokusbereich von optischem und analytischem System für die jeweilige Probe eingestellt; maximaler Verfahrensweg 150 mm

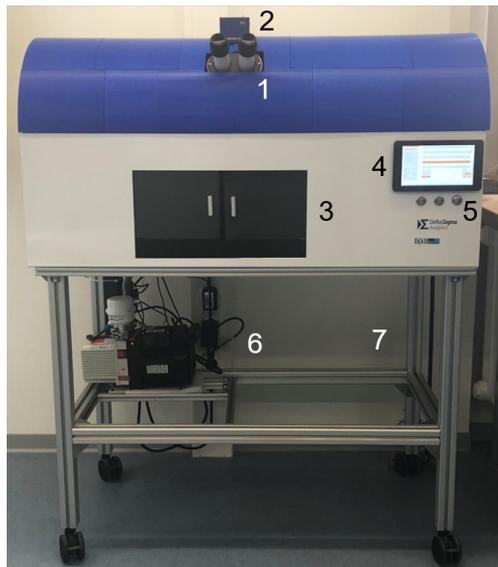
Der maximale Verfahrensweg der Linearführung beträgt 150 mm. Das bedeutet, dass die Proben hinsichtlich ihrer Geometrie im Bereich einiger Zentimeter variieren können ohne dass der Arbeitsabstand nicht eingehalten werden kann. Zur Halterung der Proben wurde mittels Kunststoff-3D-Druck ein Probenstisch gefertigt. Dieser wurde durch Verschraubung an der Linearführung befestigt. Abbildung 5.50 zeigt das beschriebene Tischsystem.



Abb. 5.50: Tischsystem als Probenauflage zur Fixierung an der Linearführung; Kunststoff-3D-Druck

Nach dem Zusammenbau aller Komponenten erfolgte die geometrische Ausrichtung. Dabei wurden Röntgenquelle und EDX-Detektor über die Beobachtung der maximalen Zählraten bei Verfahren einer Probe auf dem Tisch an den Fokusbereich des Mikroskops angepasst. So kann sichergestellt werden, dass sich die spektroskopischen und die optischen Komponenten immer dann in optimaler Anordnung befinden, wenn der Bediener ein scharfes Bild der Probenoberfläche durch das Okular oder die Kamera des Mikroskops wahrnimmt. Der Arbeitsabstand ist im Falle des verwendeten Stereomikroskops unabhängig von der Vergrößerung. Zur Justage wurde aus Kunststoff-3D-Druck eine kipp- und schwenkbare Halterung für den EDX-Detektor konstruiert und hergestellt.

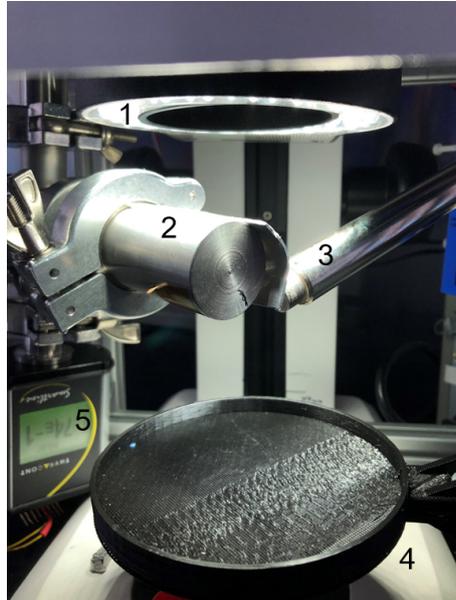
Zur Einhausung aller Komponenten und zum Schutz des Bedieners vor eventuell in Richtung des Bedieners gelangender Röntgenstrahlung wurde ein Blechgehäuse mit verschließbaren Türen zur Probenkammer hin gestaltet. Eine gebogene Abdeckung aus Kunststoff ermöglicht dem Bediener den freien Blick durch das Okular. Zur Bedienung (Ein/Aus für Beleuchtung und Rechentechnik) wurden Taster und zur Tischsteuerung ein Touch-Bedienelement, mit dem die Probenoberfläche in den korrekten Arbeitsabstand gefahren werden kann, verbaut. Die Spektrenerfassung und -auswertung erfolgte über einen in das Gehäuse integrierten Rechner. Das Untergestell mit der integrierten Vakuumeinheit wurde mit dem Oberteil an die Bedienergonomie angepasst und kann über Rollen bewegt werden. Abbildung 5.51 zeigt den Prototypen inklusive der beschriebenen Komponenten.



- 1 – Okular des Lichtmikroskops
- 2 – Kamera
- 3 – Probenkammer
- 4 – Touch-Panel
- 5 – Bedienelemente
- 6 – Vakuumpumpe
- 7 – verfahrbares Gestell

Abb. 5.51: Übersichtsaufnahme des Prototyps mit Lichtmikroskop, Kamerasystem, Probenkammer, Touch-Bedienelement, Vakuumsystem und verfahrbarem Gestell

Abbildung 5.52 zeigt den Blick in die Probenkammer. Durch die Ringbeleuchtung ist eine ausreichende und abschattungsarme Ausleuchtung der Probe gewährleistet. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Komponenten ist hinter dem Probenstisch der Drucksensor zur Überwachung des Arbeitsdrucks sichtbar.



- 1 – Ringbeleuchtung
- 2 – pyroelektrische Röntgenquelle
- 3 – EDX-Detektorfinger
- 4 – Probenstisch
- 5 – Drucksensor

Abb. 5.52: Blick in die Probenkammer des Prototyps mit Ringbeleuchtung, pyroelektrischer Röntgenquelle, EDX-Detektor, Probenstisch und Drucksensor

Bei Verwendung des Prototyps wurde eine Elementanalyse an einer Messingprobe in Blechform durchgeführt. Abbildung 5.53 zeigt das Analyseergebnis nach einer Messdauer von 300 s während der Abkühlphase des Kristalls.

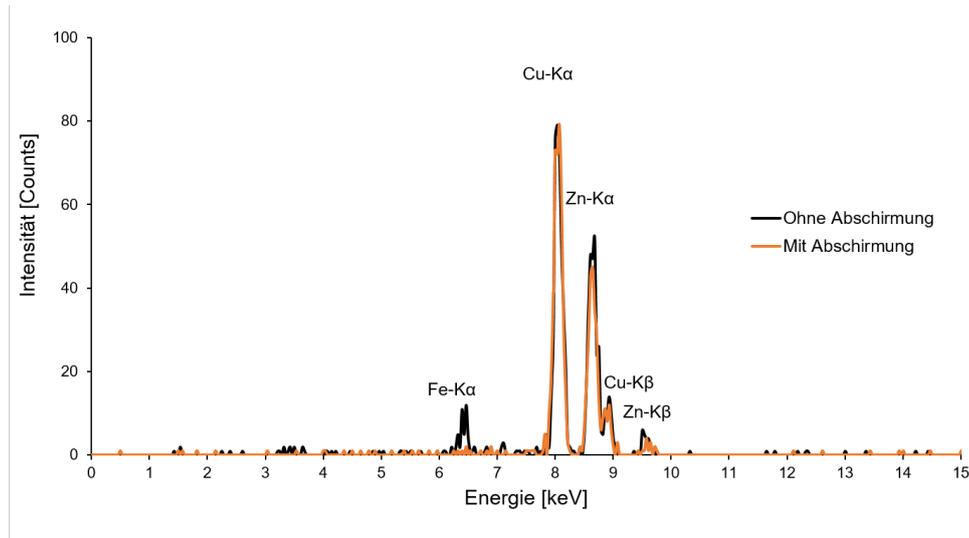


Abb. 5.53: EDX-Spektren einer RFA-Analyse einer Messingprobe als Vergleich einer Messung mit und ohne Bleiabschirmung, aufgezeichnet in 300 s Messdauer nach [76]

Da sich neben den erwarteten Elementen Kupfer (Cu) und Zink (Zn) wie bereits beschrieben Linien für Eisen (Fe) zeigten und zu Fehlinterpretationen führen können, wurde eine gebogene Abschirmung aus Blei (Pb) (siehe Abbildung 5.45) an der Röntgenquelle platziert, sodass die emittierte Strahlung nur die Probe erreichen konnte. Nachfolgend wurde die Analyse wiederholt und es zeigt sich ein Spektrum ohne unerwünschte Anteile der Primärstrahlung.

Zur weiteren Erprobung des Prototyps wurden in der Folge zwei weitere Proben unbekannter Zusammensetzung untersucht. Abbildung 5.54 zeigt die beiden Bleche und die bereits untersuchte Messingprobe als Übersichtsaufnahme.



Abb. 5.54: Übersicht über die mittels Prototyp analysierten Blechmaterialien vorab unbekannter Zusammensetzung; die Proben wurden im Prototypen auf dem Probenstisch positioniert und hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung analysiert

Es wird deutlich, dass die beiden zusätzlichen Proben vom optischen Erscheinungsbild keine Unterscheidung zulassen. Bei der Handhabung der Proben ließ sich aufgrund unterschiedlicher Dicken auch nur schwer eine Aussage zu möglichen Dichteunterschieden treffen, sodass erst das Analyseergebnis Klarheit über die enthaltenen Elemente liefert. Die Blechmaterialien wurden auf dem Probenstisch platziert und in die Fokusebene des Lichtmikroskops verfahren. Abbildung 5.55 zeigt die Ergebnisse der qualitativen Elementanalyse nach einer Messdauer von 900 s im Overlay mit den Ergebnissen der Analyse des Messingbleches aus der vorangegangenen Untersuchung.

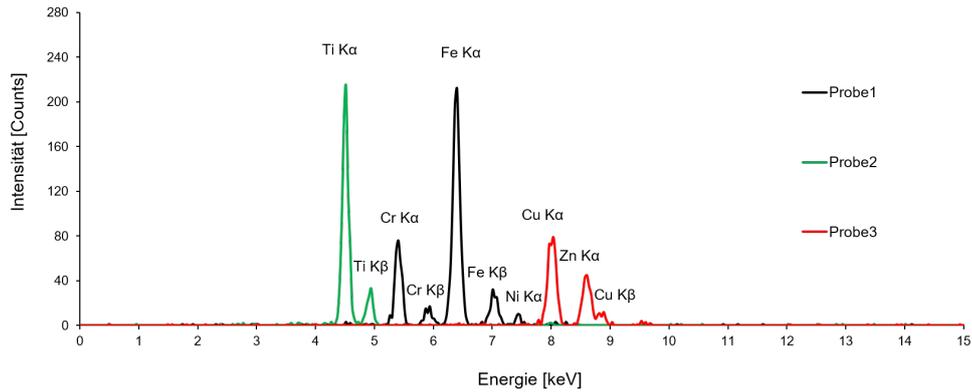


Abb. 5.55: Ergebnisse der Analysen von Blechproben vorab unbekannter Zusammensetzung als qualitative EDX-Analyse; die Spektren wurden in jeweils 900 s Messdauer aufgezeichnet und anschließend mit der Analyse der Messingprobe als Overlay nach [76]

Das Ergebnis der Elementanalyse zeigt, dass es sich bei Probe 1 um ein Blech aus einem höher-legierten Stahl handelt. Die Elemente Eisen (Fe), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) konnten nachgewiesen werden. Probe 2 zeigt lediglich die Linien für Titan (Ti). Es ist wahrscheinlich, dass es sich um ein Blech aus reinem Titan handelt. Im Vergleich der Analyseergebnisse der Proben 1 und 2 mit der bereits durchgeführten Messung zeigt sich, dass eine Verlängerung der Messdauer mit einer Intensitätssteigerung einhergeht. Alle Spektren sind von einem guten Signal-Rausch-Verhältnis gekennzeichnet und es können auch bei kürzeren Messdauern auswertbare Ergebnisse für eine qualitative Elementanalyse erhalten werden. Insgesamt sind die Dauern der Analysen mit 15 Minuten bzw. 5 Minuten vertretbar. Da die Proben nicht evakuiert werden mussten und auch keine weitere Präparation erfolgte, kommt an Vorbereitungszeit nur die einige Sekunden lange Aufheizphase des Kristalls zur eigentlichen Messdauer hinzu.

Nachdem die Analyse der Elementzusammensetzung der unbekannt Blechproben erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde der Prototyp für eine qualitative Analyse der Elementzusammensetzung an zwei verschiedenen medizinischen Implantaten genutzt. Auch hier war die Zusammensetzung vorab unbekannt. Die Proben dienten dem Nachweis der Möglichkeit der Analyse von Bauteilen mit gekrümmten Oberflächen. Abbildung 5.56 zeigt Makroaufnahmen der Implantatsegmente.

Die Proben wurden nacheinander auf dem Probenstisch platziert und erneut mittels Blick durch das Okular des Lichtmikroskops und Bedienen der Tischsteuerung in die Fokusebene und den somit korrekten Arbeitsabstand bewegt. Für beide Proben wurde im Bereich der metallisch blanken Oberflächen für 900 s ein Spektrum erfasst. Abbildung 5.57 zeigt die Analyseergebnisse im Overlay.

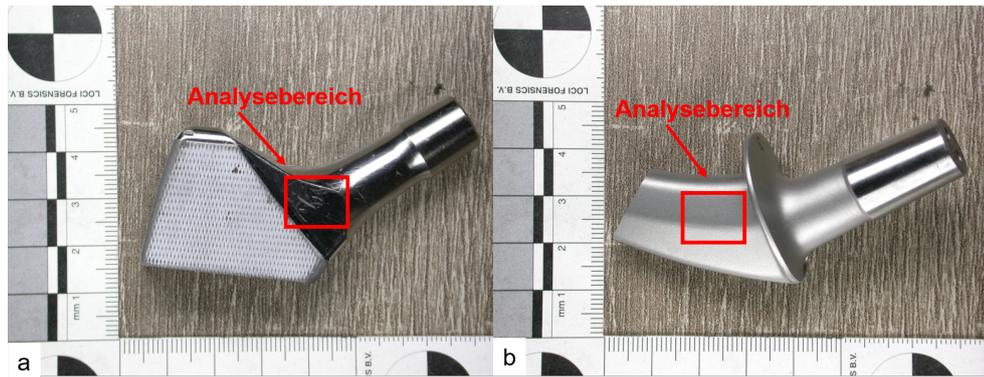


Abb. 5.56: Übersicht über die mittels Prototyp analysierten Implantatmaterialien vorab unbekannter Zusammensetzung; a) Probe 4; b) Probe 5; die Proben wurden im Prototypen auf dem Probenstisch positioniert und hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung analysiert nach [76]

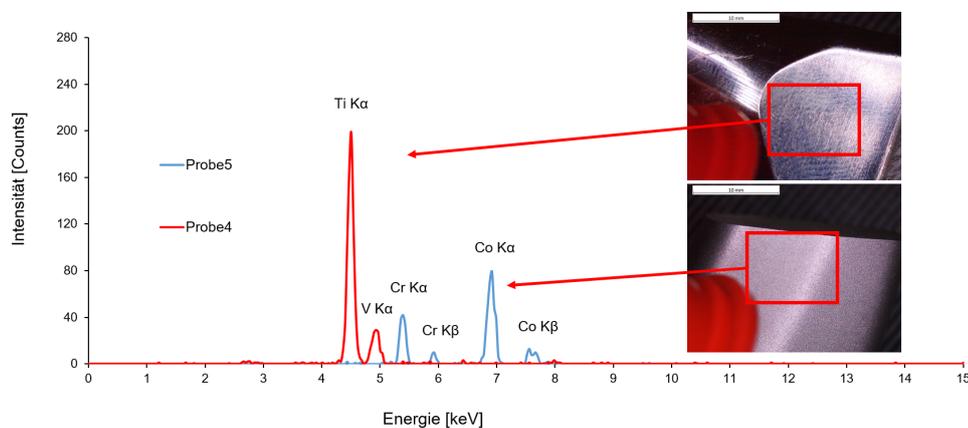


Abb. 5.57: Ergebnisse der mikroskopischen Oberflächenaufnahmen mit den dazugehörigen Elementanalysen von Implantatproben unbekannter Zusammensetzung als qualitative EDX-Analyse; die Spektren wurden in jeweils 900 s Messdauer aufgezeichnet und anschließend übereinandergelegt nach [76]

Es zeigt sich, dass eine Trennung der Materialien möglich ist. Die qualitativen Elementanalysen weisen nach, dass es sich bei Probe 4 um eine Titan-Vanadium-Legierung und bei Probe 5 um eine Kobalt-Chrom-Legierung handelt. Die Spektren verfügen über ausreichend Intensität für die Elementanalyse und über ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Analysedauer ist mit 15 Minuten ohne weitere Präparation vertretbar. Die Ausrichtung der gekrümmten Oberflächen zur Einhaltung der Messgeometrie bereitete durch die Ausrichtung der spektroskopischen Komponenten auf die Fokusebene des Lichtmikroskops keine Probleme.

Bei Betrachtung der Probenoberflächen zeigte sich bei Probe 4 eine Beschichtung. Auch diese sollte mikroskopisch erfasst und parallel dazu hinsichtlich der Elementzusammensetzung analysiert werden. Abbildung 5.58 zeigt die Probenoberfläche im Schaftbereich von Probe 4 mit einer perforierten Beschichtung. Links im Bildbereich ist der EDX-Detektor erkennbar.

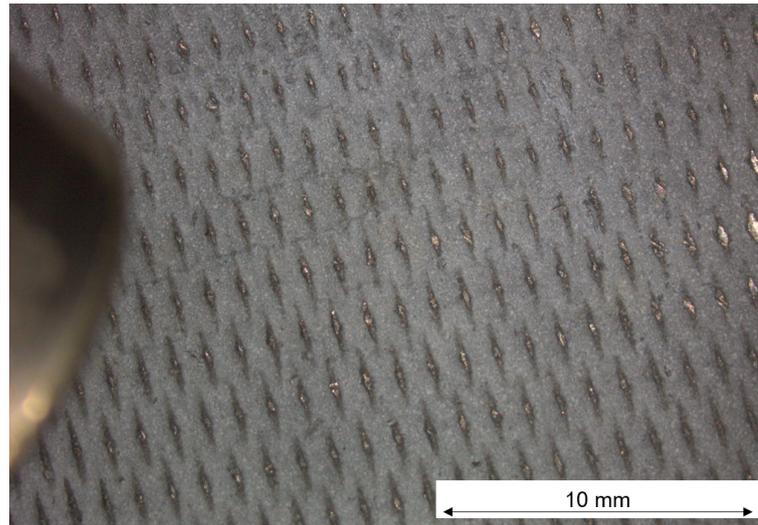


Abb. 5.58: Mikroskopische Aufnahme der Implantatoberfläche des Implantats aus einer Titanlegierung, aufgenommen mittels Prototyp; die Proben wurden im Prototypen auf dem Probenstisch positioniert, aufgenommen und zeitgleich hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung analysiert; links im Bild ist der EDX-Detektor erkennbar

Die qualitative Elementanalyse wurde für eine Messdauer von 900 s durchgeführt. Das dabei erhaltene Spektrum ist in Abbildung 5.59 dargestellt und zeigt neben den Linien für Titan (Ti) und Vanadium (V) auch Linien für Kalzium (Ca).

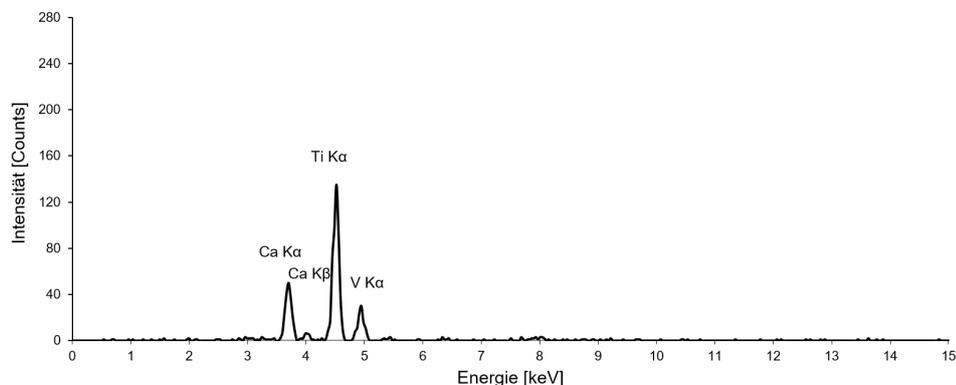


Abb. 5.59: Ergebnis der Analyse der Oberfläche des Implantats aus einer Titanlegierung; Zusammensetzung vorab unbekannt; qualitative EDX-Analyse; das Spektrum wurde in 900 s Messdauer aufgezeichnet und zeigt neben den charakteristischen Linien für Titan und Vanadium auch einen deutlichen Kalzium-Peak nach [76]

Kalzium kann im Zusammenhang mit der Beschichtung von Implantaten mit großer Wahrscheinlichkeit auf Hydroxylapatit zurückgeführt werden. Diese Beschichtungen werden auf titanbasierten Implantaten als bioaktive Schicht eingesetzt [79]. Da es sich bei Hydroxylapatit um ein Phosphat handelt, müsste Phosphor (P; Phosphor- K_{α} bei 2,012 keV) als Element im Spektrum enthalten sein. Aufgrund der geringen Gesamtintensität konnte jedoch bei der verwendeten Messdauer in Kombination mit der geringen Ordnungszahl kein Phosphor nachgewiesen werden.

5.4 Möglichkeiten und Grenzen

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen und die Konzeption eines Prototyps konnten nachweisen, dass eine Anwendung einer pyroelektrischen Röntgenquelle zur RFA in einem Lichtmikroskop den Anwendernutzen erweitern kann. Die Methodenkombination erlaubt es, die lichtmikroskopisch untersuchten Proben parallel zur vergrößerten Abbildung der Oberflächen hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung zu charakterisieren. Die Methode der Röntgenfluoreszenz-Elementanalyse für mikroskopische Anwendung, kurz X-ELMA (Markenname; Registernummer Deutsches Patent- und Markenamt: 302015101475) kann dabei auch als Erweiterung an bereits bestehenden Lichtmikroskopen genutzt werden [80, 81]. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass es mit Hilfe der pyroelektrischen Röntgenquellen möglich ist, in einem Probenvolumen Röntgenfluoreszenzstrahlung in einem weiten Bereich des energiedispersiven Röntgenspektrums anzuregen und auszuwerten. Bedingt durch die Wechselwirkungsmechanismen, wie dem dominierenden Auger-Effekt bei Elementen mit geringen Ordnungszahlen, ist der Ordnungszahlenbereich auf Elemente $> OZ\ 12$ (entspricht $> 1,4\text{ keV}$) beschränkt. Bei vorliegenden Anregungsenergien $> 30\text{ keV}$ bedeutet dies, dass nachweislich alle Elemente im Ordnungszahlenbereich 13 bis 92 (Aluminium bis Uran) angeregt und ausgewertet werden können. Dies beinhaltet viele Materialklassen und den Großteil technisch eingesetzter metallischer Werkstoffe. Dabei ist die Methode prinzipiell zerstörungsfrei. Die Dauer der Analyse ist mit 5 Minuten bis 15 Minuten vertretbar. Bedingt durch die Tatsache, dass keine Kalibrierung des Systems notwendig ist und die Proben nicht speziell vorbereitet oder evakuiert werden müssen, sind einfache qualitative Elementanalysen in kürzeren Zeiträumen als beispielsweise bei REM und EDX möglich. Durch die Untersuchung verschiedener Legierungen (1.4301, 1.4401, Messing, Nordisches Gold, Titanbasis- und Kobaltbasislegierungen) konnte gezeigt werden, dass Haupt- und Nebenbestandteile analysiert werden können. Anhand von Molybdän in 1.4401 konnte gezeigt werden, dass dabei Nachweisgrenzen im unteren m% - Bereich erreicht werden können. Spurenbestandteile können nicht analysiert werden.

Durch das Arbeiten ohne Schutzgas und Vakuum in der Umgebung der Probe sind die Erscheinungsform (Partikel, Pulver, Festkörper, Schicht, Flüssigkeit) und der Zustand (ölig, porig, verunreinigt) prinzipiell irrelevant. Eine Präparation ist nicht zwingend erforderlich.

Die Untersuchungen zur Fokussierung der emittierten Röntgenstrahlung haben gezeigt, dass lokale Elementanalysen prinzipiell möglich sind. Dabei konnte unter Verwendung einer Blende eine orts aufgelöste Messung in Form eines Linescans durchgeführt werden. Die Nutzung einer Röntgenoptik ist ebenfalls möglich, aber herausfordernd im Hinblick auf die Auslegung der Röntgenquelle und der Röntgenoptik. Das Vermögen des entwickelten Systems zur Nutzung zur lokalen Elementanalyse wird als bedingt möglich angesehen und bedarf deutlich höherer Primärintensitäten bei zeitlich homogenem Emissionsverhalten der Elektronen.

Neben einer rein qualitativen Elementanalyse ist grundsätzlich eine Quantifizierung möglich. Auch dies konnte anhand der Analyse einer Münze mit hinreichender Genauigkeit erfolgreich gezeigt werden. Die Versuche konnten im Rahmen der Methodenentwicklung mit einem im REM vorhandenen EDX-System durchgeführt werden. Für eine quantitative RFA mittels X-ELMA ist eine angepasste Software notwendig, die im Rahmen der Arbeiten nicht zur Verfügung stand. Es ist festzuhalten, dass das zeitlich inhomogene Emissionsverhalten der Elektronen und die in den Proben enthaltenen, aber methodenbedingt nicht erfassten Elemente, zu Problemen mit einer quantitativen Analyse führen. Ohnehin sind für exakte Aussagen zu den Methodengrenzen standardfreie Analysen und Analysen mit

externem Standard abzugleichen, sodass zunächst von einer bedingten Möglichkeit zur Quantifizierung ausgegangen wird.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, neben der lichteoptischen Abbildung durch das Mikroskop auch eine Abbildung durch Nutzung der emittierten Röntgenstrahlung durchzuführen. Dazu ist ein zusätzlicher röntgenempfindlicher Flächendetektor notwendig. Bedingt durch die geringen Intensitäten und vergleichsweise geringen Energien, die mittels der pyroelektrischen Röntgenquelle erreicht werden, ist eine Durchstrahlungsprüfung bei Verwendung der beschriebenen Anordnung nicht möglich. Es kann lediglich eine Abbildung der Probenkontur erfolgen.

Abbildung 5.60 zeigt in übersichtlicher Form die Möglichkeiten und Grenzen der Anwendbarkeit von X-ELMA.

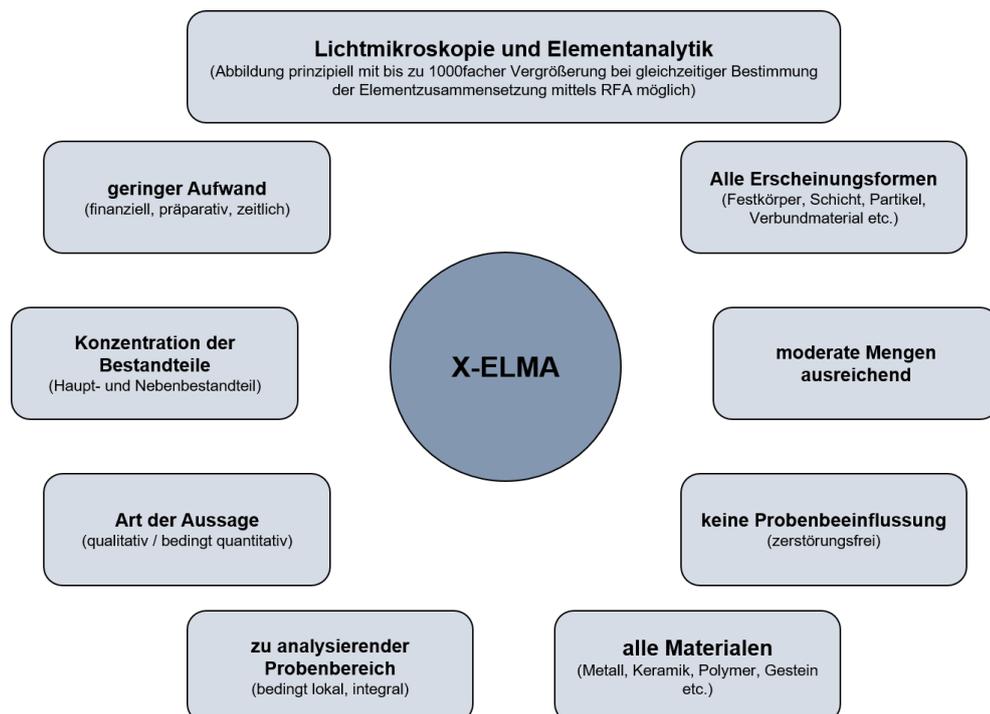


Abb. 5.60: Übersicht der Anwendbarkeit einer Röntgenfluoreszenz-Elementanalyse für mikroskopische Anwendungen (X-ELMA) im Bereich der Materialwissenschaft und Werkstofftechnik

Es wird deutlich, dass die als X-ELMA beschriebene Methode eine breite Anwendung auf dem Gebiet der Materialanalyse finden kann. Dabei kann festgehalten werden, dass, basierend auf den Erkenntnissen der durchgeführten Arbeiten, eine Anpassung der pyroelektrischen Röntgenquelle an das jeweilige Einsatzgebiet möglich ist. Es gibt neben den beschriebenen Möglichkeiten, wie der Anpassung des Arbeitsdrucks, des Targets und der Kristallgröße, eine Vielzahl weiterer Stellgrößen, die zur Intensitätssteigerung genutzt werden können. Es können mehrere Kristalle, eine aktive Kühlung, eine externe Beschleunigungsspannung zwischen Kristall und Target, eine elektronenoptische Fokussierung zur Erzeugung kleiner Fokuspunkte auf dem Primärtarget, mehrere EDX-Detektoren zur Steigerung der erfassbaren Röntgenfluoreszenz und Weiteres eingesetzt werden. So ließe sich die Dauer einer Analyse deutlich verringern, die Ortsauflösung einer Analyse reduzieren, der nachweisbare Ordnungszahlenbereich erweitern und weitere Anwendungsfelder erschließen. Dabei würde jedoch der gerätetechnische Aufwand und auch die damit einhergehenden Kosten ansteigen. Der Fokus der Arbeit lag darauf, eine möglichst robuste, flexible und kostengünstige Alternative oder Ergänzung zu

klassischer RFA und den Methoden REM mit EDX und AES zu entwickeln und die Möglichkeiten und Grenzen insbesondere im Vergleich zu diesen Methoden aufzuzeigen.

Tabelle 5.3 zeigt eine Gegenüberstellung und Bewertung einer Auswahl von Anwendungsmerkmalen der Methoden REM mit EDX, AES und μ -RFA mit der hier vorgestellten Methode der Röntgenfluoreszenz-Elementanalyse für mikroskopische Anwendungen (X-ELMA).

Tab. 5.3: Vergleich der Anwendungsmerkmale von REM mit EDX, X-ELMA und AES; Symbolbedeutung: + trifft voll zu; o trifft bedingt zu; - trifft nicht zu

	lokale Analyse	integrale Analyse	qualitativ	quantitativ	prinzipiell zerstörungsfrei	geringer Kalbrieraufwand	flexible Probenbeschaffenheit	Abbildung möglich	kostengünstig
REM mit EDX	+	+	+	+	+	+	-	+	-
X-ELMA	o	+	+	o	+	+	+	+	+
AES	-	+	o	+	-	-	-	-	o
μ -RFA	+	+	+	+	+	+	+	+	o

Der Vergleich der Methoden zeigt, dass sich X-ELMA für eine Vielzahl an Fragestellungen im Bereich der Materialcharakterisierung einsetzen lässt. Die Flexibilität und Größe der pyroelektrischen Röntgenquelle und der zusätzlich notwendigen EDX-Detektoreinheit und Rechentechnik erlaubt die Erweiterung bereits vorhandener Mikroskoptechnik und eine Anpassung und Integration an und in Prozesse. Bei permanenter Evakuierung der Röntgenquelle ist ein portabler und batteriebetriebener Einsatz möglich. Dabei ergibt sich ein breiter Anwenderkreis in den Bereichen:

- Beschichtungsindustrie
- Kunststoffindustrie
- Archäologie
- Geologie
- Qualitätssicherung
- Metallverarbeitung
- Materialwissenschaft
- Schadensanalyse

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurde erstmals eine umfassende Untersuchung zur Anwendbarkeit des pyroelektrischen Effekts für Röntgenquellen im Bereich der Materialanalyse durchgeführt. Dabei erfolgte basierend auf dem Stand der Technik eine Auswahl und Erprobung geeigneter Methoden zur zeitaufgelösten Charakterisierung des Emissionsverhaltens von Elektronen bei Erwärmung und Abkühlung pyroelektrischer Kristalle, zur Targetauswahl und zu den analytischen Möglichkeiten der Nutzung pyroelektrischer Röntgenquellen. Basierend auf diesen Erkenntnissen konnten geeignete Komponenten zum Aufbau eines Vakuumprüfstands ausgewählt und wichtige Fragestellungen zur Auslegung der Röntgenquellen abgeleitet werden. Mit Hilfe des entwickelten Prüfstands und einer Vorrichtung zur Bestimmung der Kapazität der verwendeten pyroelektrischen Kristalle erfolgten anschließend die gezielte Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, die Auslegung der Röntgenquelle und die Erprobung hinsichtlich der Möglichkeiten zur Elementanalytik von Materialien. Alle Erkenntnisse mündeten in einem Prototyp, der es ermöglicht, eine Elementanalyse eines Probenmaterials parallel zu einer mikroskopischen Untersuchung durchzuführen. Die Erkenntnisse der einzelnen Untersuchungsschwerpunkte sind in der Folge beschrieben.

Methodenentwicklung zur Auslegung und Konzeptionierung

Während der Methodenentwicklung konnten wesentliche Erkenntnisse gewonnen werden, die eine wichtige Grundlage für die Anwendung des pyroelektrischen Effekts im Bereich der Röntgenanalytik bilden. So konnte gezeigt werden, dass mittels SMD-Widerstand eine Erwärmung der Kristalle im Bereich der angestrebten Maximaltemperatur von ca. 160 °C erreicht werden kann. Die permanente Temperaturüberwachung konnte über Pt1000-Temperatursensoren sichergestellt werden. Dabei wurde eine passive und unregelmäßige Abkühlung genutzt. Eine Ein-Kristall Anordnung zeigte dabei im Vergleich zur Nutzung mehrerer Kristalle Vorteile hinsichtlich einer kontinuierlichen Elektronenemission. Als Phase für die Beschleunigung der Elektronen zum Target wurde die Abkühlphase ausgewählt und die Z-Oberfläche der Kristalle wurde zum Target ausgerichtet. Der gesamte Vorgang der Elektronenemission wurde erstmals mittels verschiedener Methoden zeitaufgelöst beschrieben. Dies ermöglicht deutliche Aussagen zur Kontinuität der Elektronenemission in verschiedenen Stadien der Temperierung der Kristalle. Während der Abkühlphase konnten verschiedene Metalle als Targetmaterial (Al, Cu, Pb und Mo) zur intensitätsstarken Emission von Primärstrahlung und zur Anregung von Röntgenfluoreszenz genutzt werden. Auch eine Quantifizierung der Elementzusammensetzung einer 20 Euro-Cent Münze war mit einer zur EDX-Analyse im REM vergleichbaren Genauigkeit und Abweichungen im Bereich um einen Massenprozent pro Element möglich (vergl. Kapitel 5.1).

Es wurde deutlich, dass für eine umfassende Beschreibung der Prozessbedingungen ein Vakuumprüfstand entwickelt werden musste. Dieser musste einen Druckbereich von Normaldruck bis ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar abdecken. Es wurden Drehschieber- und Turbomolekularpumpen für die Vakuumerzeugung verwendet. Die Regelung erfolgte per Feinnadelventil. Zusätzlich wurden für die jeweiligen

Durchbereiche Sensoren zur Überwachung benötigt. Für die Erfassung aller im Prüfstand benötigten Sensorik und der damit verbundenen Daten wurde ein Multidatenlogger integriert. Über Maßstäbe an verstellbaren Schienensystemen konnte die Prüfgeometrie erfasst und variiert werden. Zur Erfassung der teilweise diskontinuierlichen Primärintensitäten wurde ein SDD-Detektor als EDX-System verwendet. Für eine verbesserte Handhabbarkeit beim Tausch von pyroelektrischen Kristallen wurden Steckverbinder konstruiert. Zur Positionierung von Targets und Proben wurden winkelverstellbare Halter gefertigt. Aus diesem Entwicklungsprozess entstand eine effiziente und flexible Methode zur Charakterisierung von pyroelektrischen Kristallen und Röntgenquellen (vergl. Kapitel 5.2). Die gewonnenen Erkenntnisse bildeten die Basis für die definierte Abfolge von Versuchen für eine anwendungsorientierte Auslegung von pyroelektrischen Röntgenquellen.

Die neuen Erkenntnisse ermöglichen es erstmals anhand von vorab definierten Versuchsschritten, ausgewählten Methoden und Parametern eine anwendungsbezogene Auslegung der verwendeten Komponenten durchzuführen. Dabei können je nach Einsatzfeld Fragestellungen wie bspw. Miniaturisierung der Röntgenquelle, Begrenzung der maximalen Röntgenenergie aus Strahlenschutzgründen, eine Erhöhung der Intensität oder Implementierbarkeit in andere Messsysteme berücksichtigt werden.

Charakterisierung der verwendeten Kristalle

Für die Anwendung der pyroelektrischen Röntgenquellen in technischen Produkten ist eine Charakterisierung der pyroelektrischen Kristalle unabdingbar. Dabei erwiesen sich die Messung der Kapazität und die Bestimmung der Permittivität als geeignete Methoden. Es erfolgte eine direkte und umfangreiche experimentelle Gegenüberstellung der verwendeten Materialien LiTaO_3 und LiNbO_3 . Bei Variation der Grundfläche wurden je drei geometrisch identische Kristalle mittels LCR-Meter hinsichtlich ihrer Kapazitäten untersucht und die sich daraus ergebende Permittivität ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Methode geeignet ist, um die Polarisationsrichtung der Kristalle zu ermitteln. Die Werte der Permittivität sind als Qualitätskriterium geeignet. Anhand von Messungen zur erreichten Intensität und Energie von pyroelektrischen Röntgenquellen bei Verwendung geometrisch gleicher, sich aber in den Permittivitätswerten unterscheidenden Kristallen, konnte gezeigt werden, dass eine große Abweichung der Permittivität auch mit verringerten Intensitäten und Energien der emittierten Röntgenstrahlung korrelieren (vergl. Kapitel 5.2.1). Es konnten grundsätzlich anhand der vorab durchgeführten Kapazitätsmessung Aussagen zur Qualität der gelieferten Kristalle getroffen werden. Die Messung der Kapazität ist im Vergleich zur Herstellung und Erprobung einer pyroelektrischen Röntgenquelle effizient und unkompliziert. Im Resultat wurde dieses neu implementierte Qualitätskriterium für die weitere Verwendung pyroelektrischer Materialien berücksichtigt und wird weiterhin Anwendung finden, um fehlerhafte Kristalle vor Beginn der weiteren Verwendung auszusortieren.

Charakterisierung der primären Röntgenstrahlung

Unter Verwendung einer großen Anzahl von pyroelektrischen Kristallen beider Materialien (LiTaO_3 und LiNbO_3) erfolgte die systematische Untersuchung zur Intensität und Energie der primären Röntgenstrahlung. Ziel war es, einen Überblick über die Einflussfaktoren und Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich der Intensität und der Energie der ausgekoppelten Röntgenstrahlung zu gewinnen. Die Möglichkeiten der Reduzierung des Anregungsvolumens in einem Probenmaterial sollten zudem abgeschätzt werden.

Dazu wurde erstmals eine mögliche Selbstfokussierung der emittierten Elektronen anhand von quaderförmigen Kristallen untersucht und dazu genutzt, den Abstand zwischen Target und Kristalloberfläche

festzulegen. Die Versuche zeigten, dass eine Selbstfokussierung im Abstand von ca. 19 mm zwischen Kristalloberfläche und dem zur Abbildung der Elektronen genutzten ZnS-Schirm auftritt (vergl. Kapitel 5.2.2). Dabei lagen die detektierten Fokusburchmesser im Bereich einiger Millimeter und wurden von Ecken- und Kanteneffekten überlagert. Weiterhin zeigte sich, dass der Fokusabstand bei sich ändernden Abkühlraten durch die passive Abkühlung variiert. Als Anhaltspunkt für die einzuhaltenden Abstände ist der Wert dennoch nutzbar. Für weitere Versuche wurden ca. 20 mm als Richtwert verwendet, welcher auch bei einer leichten Dynamik mit hoher Wahrscheinlichkeit vom Fokuspunkt durchlaufen wird.

Anschließend wurden Versuche zum Arbeitsdruck durchgeführt. Es wurde nachgewiesen, dass ab einem Druck unterhalb von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ mbar ein konstantes Energieniveau der ausgekoppelten Röntgenstrahlung erreicht wird. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung geometrisch identischer Kristalle ($5 \cdot 5 \cdot 6 \text{ mm}^3$) aus LiTaO_3 mit bis zu 60 keV höhere Energien als bei LiNbO_3 mit ca. 35 keV erreicht werden. Hinsichtlich der maximalen Intensität konnte ein Optimum im Bereich von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mbar ermittelt werden (vergl. Kapitel 5.2.3).

Für die Auslegung einer pyroelektrischen Röntgenquelle ist die Geometrie der Kristalle ein entscheidendes Kriterium. Es konnte gezeigt werden, dass das Abmaß der Kristalle in Polarisationsrichtung direkt mit der ausgekoppelten Energie der Röntgenstrahlung korreliert. So erzeugen Kristalle mit einem größeren Abmaß in Z-Richtung größere Energien als kleinere Kristalle. Dagegen war ein vernachlässigbarer Effekt einer größeren Grundfläche auf die Energie nachweisbar. Jedoch korreliert eine größere Grundfläche direkt mit höheren erreichbaren Intensitäten (vergl. Kapitel 5.2.4). Es ist dabei anzumerken, dass unter den verwendeten Versuchsbedingungen größere Kristalle und größere erreichte Feldstärken mit einem diskontinuierlichem Emissionsverhalten einhergehen und somit Anpassungen an die Gesamtmessgeometrie und die Prozessbedingungen ratsam sind.

Es folgte die geometrische Auslegung der Röntgenquelle. Dabei wurden verschiedene Targetmaterialien (Cu, Pb, Ta und Mo) in verschiedenen Anordnungen (Transmission und Remission) erprobt. Als Abstand zwischen Kristalloberfläche und Röntgentarget wurden die vorab ermittelten ca. 20 mm konstant gehalten. Dabei zeigte eine Remissionsanordnung mit einem Kupfertarget und einem Targetwinkel von 12° die intensitätsstärksten Röntgenspektren (vergl. Kapitel 5.2.5).

Die Ergebnisse liefern erstmals einen umfassenden und systematischen experimentellen Überblick über die Möglichkeiten der Auslegung pyroelektrischer Röntgenquellen hinsichtlich der Energie und der Intensität. Dies ist insbesondere für eine technische Nutzung von Bedeutung, da beim Umgang mit Röntgenstrahlung bekannt sein muss, welche Energien emittiert werden und welchen Strahlendosen ein potentieller Anwender/Bediener ausgesetzt ist. Die Erkenntnisse können beispielsweise dazu genutzt werden, dem Strahlenschutz ausreichend Rechnung zu tragen und im Vorfeld definierbare Bedingungen zu schaffen.

Fokussierung mittels Blende und Optik

Bei Verwendung einer Blende und einer Optik wurde, ausgehend von der als optimal angesehen Konfiguration der pyroelektrischen Röntgenquelle, versucht, das Anregungsvolumen auf der Probe zu minimieren, um potentiell orts aufgelöste Elementanalysen durchzuführen. Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl die genutzte PTFE-Blende, als auch eine Glasfaserkapillarohtik, die von der pyroelektrischen Röntgenquelle emittierte Strahlung passieren lässt, bzw. unter Umständen fokussiert. Dieser Vorgang ist in beiden Fällen mit erheblichen Verlusten verbunden (vergl. Kapitel 5.2.6). Dennoch

konnte erstmals für die Kombination aus pyroelektrischer Röntgenquelle und einer Polykapillaroptyk eine Potentialabschätzung vorgenommen werden. Eine gezielte Auslegung der Optik auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Fokussierung der Primärelektronen, deren Dynamik sowie der Energie und Intensität selbiger wird als erfolgversprechend für die Möglichkeit der Fokussierung der primären Röntgenstrahlung angesehen. Im Erfolgsfall lassen sich so erstmals hoch orts aufgelöste Elementbestimmungen mittels RFA in Verbindung mit einer pyroelektrischen Röntgenquelle durchführen. Für die weitere Erprobung im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die weniger verlustbehaftete Blendenanordnung (~ 97 % Verlust) genutzt.

Praktische Erprobung

Die Erprobung einer möglichen Anordnung im Hinblick auf eine miniaturisierte Anwendung in Kombination mit einem Lichtmikroskop zeigte, dass Elemente im Ordnungszahlbereich von Aluminium₁₃ bis Uran₉₂ zur Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung mit hinreichender Intensität zur Auswertung angeregt werden können. Dazu wurden verschiedene Blechmaterialien als reine Materialien (Titan, Aluminium, Kupfer) oder Legierungen (1.4301, 1.4401) und Schichtsysteme (verzinktes Stahlblech, Pulverlack) hinsichtlich ihrer qualitativen Elementzusammensetzung analysiert. Dabei war die Dauer für die einzelnen Analysen mit 10 Minuten vergleichbar oder teilweise geringer als bei anderen Standardmethoden der Elementanalytik. Es konnten Nachweisgrenzen im unteren einstelligen Prozentbereich erreicht werden (vergl. Kapitel 5.3.1).

Anhand eines Kupferstreifens auf einem Titanblech konnte bei Verwendung der PTFE-Blende ein Linescan durchgeführt werden. Dabei sind die minimal erreichbaren Ortsauflösungen in etwa im Bereich des Bohrungsdurchmessers der genutzten 1,5 mm Blende. Die gesamte Dauer des Linescans betrug 50 Minuten (vergl. Kapitel 5.3.2).

Insgesamt konnte die praktische Erprobung nachweisen, dass die umfangreiche Methodenentwicklung und die Konzeptionierung der Vakuumpüfvorrichtung zur strukturierten Auslegung pyroelektrischer Röntgenquellen genutzt werden können und ein praktikables Verfahren bilden. Erstmals konnten bei der Anwendung einer pyroelektrischen Röntgenquelle orts aufgelöste Elementanalysen in Form eines Linescans durchgeführt werden. Weiterhin konnte durch Kombination einer pyroelektrischen Röntgenquelle mit einem röntgenempfindlichen Flächendetektor eine abbildende Röntgenmethode erfolgreich getestet werden, wodurch weitere Anwendungspotentiale aufgezeigt werden konnten (vergl. Kapitel 5.3.3).

Konzeption und Test eines Prototyps

Alle Erkenntnisse wurden abschließend für die Konzeption und den Test eines Prototyps genutzt, welcher das Ziel einer Kombination aus lichtmikroskopischer Abbildung und Elementanalyse mittels RFA verfolgte. Bei Verwendung der als optimal angesehenen Prozessparameter und geometrischen Bedingungen wurde eine möglichst kleine und variabel positionierbare pyroelektrische Röntgenquelle mit einem Lichtmikroskop und einem SDD-Detektor als EDX-System kombiniert. Zum Einhalten des korrekten Arbeitsabstands wurde ein Probenstisch mit Z-Steuerung konstruiert und die Messgeometrie angepasst, sodass die optische Achse des Lichtmikroskops und die spektroskopische Achse von Röntgenquelle und EDX-Detektor übereinstimmen, sobald die Probe im Fokus des Lichtmikroskops ist. Eine Messung des Arbeitsabstands oder eine elektronische, optische oder physische Positionierhilfe ist nicht notwendig. In Kombination mit den erforderlichen Bedienelementen, Rechen- und Vakuumtechnik konnte ein funktionstüchtiger Prototyp hergestellt und getestet werden. Bei Verwendung verschiedener

Proben (Bleche, Implantatteile mit und ohne Beschichtung) konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass die lichtmikroskopische Abbildung mit einer parallelen qualitativen Elementanalyse möglich ist. Die Dauer der Analyse betrug dabei 15 Minuten. Auch dünne Schichten von Hydroxylapatit auf einem Implantat aus einer Titan-Vanadiumlegierung konnten nachgewiesen werden (vergl. Kapitel 5.3.4). Das als X-ELMA vorgestellte System ist dabei im Vergleich zu Methoden wie REM mit EDX kostengünstig und stellt geringe Anforderungen an die Beschaffenheit des Probenmaterials (auch ölige oder porige Proben analysierbar). Es ist im Vergleich zu AES prinzipiell zerstörungsfrei und es sind neben Festkörpern auch Partikel und Flüssigkeiten analysierbar. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Anpassung der pyroelektrischen Röntgenquelle hinsichtlich der Intensität der primären Röntgenstrahlung Messungen in kürzeren Zeiträumen und lokale Analysen möglich sind.

Ausblick

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen ein erhebliches Potential für neuartige Anwendungen pyroelektrischer Kristalle im Bereich der Materialanalytik. Es erschließen sich dabei eine Vielzahl weiterer Anwendungen und Möglichkeiten zur Optimierung des bestehenden Prototypensystems. Wie in Abbildung 6.1 ersichtlich, können zunächst Verbesserungen an den Einzelkomponenten vorgenommen werden.

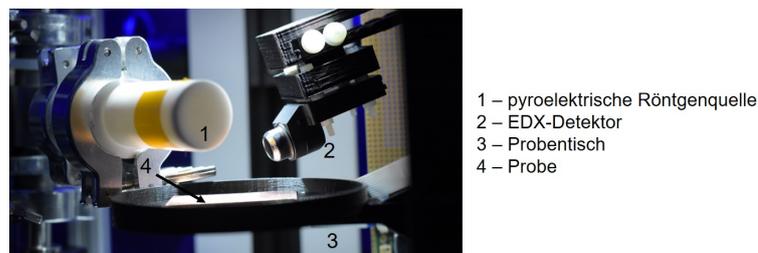


Abb. 6.1: Blick in die Probenkammer des angepassten Prototyps mit Keramikgehäuse für die pyroelektrische Röntgenquelle und fingerlosem EDX-Detektor

Die Verwendung bearbeitbarer Glaskeramik als Gehäusematerial ist angedacht um auch größere Kristalle ohne eine erhöhte Neigung zu Entladungseffekten zu nutzen und größere Intensitäten zu erzielen. Dadurch kann die Dauer einer Messung reduziert werden, ohne weitere Änderungen am Prozess vornehmen zu müssen. Zusätzlich verringert die Glaskeramik Fluoreszenzeffekte des Gehäuses im detektierbaren Bereich, wodurch eine Abschirmung wahrscheinlich nicht länger notwendig sein wird. Über die Verwendung von fingerlosen EDX-Detektoren, wie in Abbildung 6.1 ersichtlich, können zusätzliche Flexibilität bei der Einstellung der Messgeometrie und ein verringerter Bauraum erzielt werden. Durch eine permanente Evakuierung der Röntgenquelle könnte ein System entwickelt werden, welches Röntgenquelle und EDX-Detektor in einem objektivähnlichen Gehäuse kombiniert, sodass eine Implementierung in jegliche Lichtmikroskope mit Objektivrevolver möglich wird. Bei einer Auslegung hinsichtlich hoher Intensitäten und Anpassung der Primärtargets oder Nutzung von elektronenoptischen Systemen in Kombination mit einer angepassten Glasfaseroptik ist eine lokale Elementanalyse mit Ortsauflösungen $< 100 \mu\text{m}$ denkbar. Die Einstellung des Arbeitsabstandes in einem Lichtmikroskop kann, falls erforderlich, über die Verwendung von Laserdioden realisiert werden. Abbildung 6.2 zeigt ein Rendering zur Visualisierung.

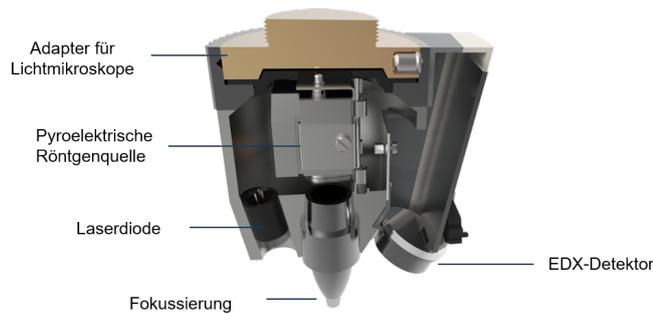


Abb. 6.2: Rendering einer Integration aller Komponenten in ein objektivähnliches Gehäuse zur Anwendung im Objektivrevolver eines Lichtmikroskops

Unabhängig von der Anwendung im Lichtmikroskop bietet die Miniaturisierung aller Komponenten neue Möglichkeiten zur Integration in Fertigungsprozesse oder für mobile Anwendungen. Es wurde darauf geachtet, dass alle Komponenten prinzipiell mit einer 9V-Batterieverorgung betrieben werden können. Auch eine Spektrenauswertung per App am Smartphone ist prinzipiell möglich. Es ergeben sich insbesondere im Bereich mobiler Schadensanalyse, Geologie und Archäologie vielfältige Einsatzszenarien und große Anwendungspotentiale.

Weiterhin kann ein derartiges System im Bereich der Lehre und Ausbildung eingesetzt werden. Die pyroelektrischen Röntgenquellen sind keine permanenten Strahler, mit Energien, die bei entsprechender Auslegung auf < 30 keV reduziert werden können. Die Strahlströme im Bereich von pA bis nA sind in Kombination mit Energien < 30 keV als unbedenklich einzuordnen (Störstrahler nach §8 der Verordnung zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung) [82].

Losgelöst von der Röntgenfluoreszenzanalyse sind bei Verwendung von Elektronenoptiken zur Fokussierung und zum Erreichen monoenergetischer Primärelektronen Anwendungen zur Analyse von kristallinen Materialien mittels Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD) denkbar [83]. So ließen sich Strukturbestimmungen und Orientierungsmessungen an Metallen durchführen. Weiterhin können Elementanalysen bei Nutzung der Anregung durch die von den pyroelektrischen Kristallen emittierten Primärelektronen durchgeführt werden. Mit dieser Methode sind lokale und integrale Elementanalysen, vergleichbar zu denen in einem REM mit EDX, bei erheblich geringerem Geräte- und Kostenaufwand möglich. Auch hier kann eine Kombination mit einer lichtoptischen Abbildung erfolgen. Die erreichbaren Vergrößerungen in der Abbildung der analysierten Proben wären bei Nutzung entsprechender Optiken und/oder digitalen Vergrößerungsmöglichkeiten vergleichbar mit denen moderner Lichtmikroskope.

Die vorliegende Arbeit liefert wichtige Erkenntnisse zur technischen Nutzung des pyroelektrischen Effekts auf dem Gebiet der Materialanalyse. Darauf aufbauend bieten verschiedene Verfahrens- und Methodenkombinationen ein enormes Potential für weitere Innovationen. Dabei können Anwendungsbereiche erschlossen werden, in denen nach dem derzeitigen Stand der Technik auf aufwändigere Methoden und Geräte zurückgegriffen werden muss oder in denen die Elementanalytik aus Gründen der Zugänglichkeit, der anfallenden Kosten oder der mangelnden Implementierbarkeit keine Anwendung findet.

Literaturverzeichnis

- [1] ROSENBLUM, B. ; BRAEUNLICH, P. ; CARRICO, J. P.: *Thermally stimulated field emission from pyroelectric LiNbO₃*. In: *Applied Physics Letters* 25 (1974), jul, Nr. 1, S. 17–19. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1655260>. – DOI 10.1063/1.1655260
- [2] BROWNRIDGE, J.D.: *Pyroelectric x-ray generator*. 358 (1992), S. 287–288
- [3] BJEUMIKHOV, A. ; BJEUMIKHOVA, S. ; WEDELL, R.: *Capillary Optics in X-Ray Analytics*. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 22 (2005), dec, Nr. 6, S. 384–390. <http://dx.doi.org/10.1002/ppsc.200501004>. – DOI 10.1002/ppsc.200501004
- [4] BRANDON, W.D. D.; K. D.; *Kaplan: Microstructural Characterization of Materials*, 2nd Edition. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. – ISBN 978-0-470-02785-1
- [5] EBERHART, J. P.: *Structural and Chemical Analysis of Materials*. Chichester: John Wiley & Sons, 1995
- [6] GRASSERBAUER, M ; DUDEK, H.J. ; EBEL, M.F.: *Angewandte Oberflaechenanalyse mit SIMS, AES und XPS*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986. – ISBN 3-05-500059-5
- [7] SIBILIA, J.P.: *Materials Characterization and Chemical Analysis*. 2. VCH Publishers, Inc - New York, 1996
- [8] HUNGER, H.J.: *Werkstoffanalytische Verfahren*. Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, Leipzig, 1995
- [9] KRAUSE, M.O.: *Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells*. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 8 (1979), S. 307 ff
- [10] BECKHOFF, B. ; KANNGIESSER, B. ; LANGHOFF, N. ; WEDELL, R. ; WOLFF, H.: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. – ISBN 978-3-540-28603-5
- [11] LANG, S.B.: *Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool*. In: *Physics Today* 58 (8) (2005)
- [12] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H.J. ; BOHM, J. ; KLIMM, D.: *Einfuehrung in die Kristallographie*. 19. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2010
- [13] SCHAUMBURG, H.: *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Band 5 - Keramik*. B.G. Teubner Stuttgart, 1994
- [14] ABRAHAMS, S.C. ; BUEHLER, E. ; W.C., Hamilton ; S.J., Laplaca: *Ferroelectric Lithium Tantalate - Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the paraelectric structure at 940 K*. In: *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973), S. 521–532. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90047-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(73)90047-4). – DOI 10.1016/0022-3697(73)90047-4

- [15] WEIS, R.S. ; GAYLORD, T.K.: *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure*. In: Applied Physics A 37 (1985), S. 191–203
- [16] WEMPLE, S. H. ; DiDOMENICO, M. ; CAMLIBEL, I.: *Relationship between linear and quadratic electro-optic coefficients in LiNbO₃ and LiTaO₃ based on spontaneous polarization*. In: Applied Physics Letters 12 (1968), mar, Nr. 6, S. 209–211. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1651955>. – DOI 10.1063/1.1651955
- [17] BROWNRIDGE, J.D. ; SHAFROTH, M.: *Using static charge on pyroelectric crystals to produce self-focusing electron and ion beams and transport through tubes*. In: Journal of Electrostatics 63 (2005), S. 249–259
- [18] GEUTHER, J. ; DANON, Y. ; SAGLIME, F.: *Nuclear Reactions Induced by a Pyroelectric Accelerator*. In: Physical Review Letters 96 (2006)
- [19] GEUTHER, Jeffrey A. ; DANON, Yaron: *Enhanced neutron production from pyroelectric fusion*. In: Applied Physics Letters 90 (2007), Nr. 17, 174103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2731310>. – DOI 10.1063/1.2731310
- [20] GILlich, Don ; KOVANEN, Andrew ; HERMAN, Bryan ; FULLEM, Travis ; DANON, Yaron: *Pyroelectric crystal neutron production in a portable prototype vacuum system*. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 602 (2009), Nr. 2, S. 306–310
- [21] FULLEM, T. Z. ; KOVANEN, A. M. ; GILlich, D. J. ; DANON, Y.: *Focused ion beam production using a pyroelectric crystal and a resistive glass tube*. In: IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC), Orlando, FL (2009), S. 282–285
- [22] NASSERI, Mohammad M.: *A virtual experiment on pyroelectric X-ray generator*. In: Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B 358 (2015), S. 255–257
- [23] KLOPFER, Michael ; SATCHOUK, Vladimir ; CAO, Anh ; WOLOWIEC, Thomas ; ALIVOV, Yahya ; MOLLOI, Sabeel: *Demonstration of a non-contact x-ray source using an inductively heated pyroelectric accelerator*. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 779 (2015), 124 - 131. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.12.099>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.12.099>. – ISSN 0168–9002
- [24] GEUTHER, Jeffrey A. ; DANON, Yaron: *High-energy x-ray production with pyroelectric crystals*. In: Journal of Applied Physics 97 (2005), Nr. 10, 104916. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1915536>. – DOI 10.1063/1.1915536
- [25] WARNER, A. W. ; ONOE, M. ; COQUIN, G. A.: *Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m)*. In: The Journal of the Acoustical Society of America 42 (1967), Nr. 6, 1223–1231. <http://dx.doi.org/10.1121/1.1910709>. – DOI 10.1121/1.1910709
- [26] SMITH, R. T. ; WELSH, F. S.: *Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate*. In: Journal of Applied Physics 42 (1971), Nr. 6, 2219–2230. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1660528>. – DOI 10.1063/1.1660528

- [27] YAMADA, T ; IWASAKI, H. ; NIIZEKI, N.: *Piezoelectric and Elastic Properties of LiTaO₃: Temperature Characteristics*. In: Japanese Journal of Applied Physics 8 (1969), Nr. 9
- [28] ANDRIANOV, V.A. ; BUSH, A.A. ; ERZINKYAN, A.L. et a.: *Space and time inhomogeneity of the electron flow in pyroelectric X-ray sources*. In: Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 11 (2017), S. 704–709
- [29] BROWNRIDGE, James D. ; RABOY, Sol: *Investigations of pyroelectric generation of x rays*. In: Journal of Applied Physics 86 (1999), Nr. 1, 640-647. <http://dx.doi.org/10.1063/1.370778>. – DOI 10.1063/1.370778
- [30] SHAFROTH, S.M. ; KRUGER, W. ; BROWNRIDGE, J.D.: *Time dependence of X-ray yield for two crystal X-ray generators*. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 422 (1999)
- [31] BROWNRIDGE, J. D. ; SHAFROTH, S. M.: *Self-focused electron beams produced by pyroelectric crystals on heating or cooling in dilute gases*. In: Applied Physics Letters 79 (2001), Nr. 20, 3364-3366. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1418458>. – DOI 10.1063/1.1418458
- [32] HANAMOTO, K. ; KATAOKA, T. ; YAMAOKA, K.: *Pressure dependence of X-rays produced by an LiTaO₃ single crystal over a wide range of pressure*. In: Applied Radiation and Isotopes 135 (2018), S. 40–42
- [33] HANAMOTO, K. ; T., Kataoka. ; YAMAOKA, K.: *Pressure dependence of X-rays produced by an LiTaO₃ single crystal at the pressures of 1 to 20Pa*. In: Applied Radiation and Isotopes 116 (2016), 134 - 137. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.08.003>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.08.003>. – ISSN 0969–8043
- [34] FUKAO, S. ; NAKANISHI, Y. ; MIZOGUCHI, T. ; ITO, Y. ; YOSHIKADO, S.: *Radiation of X-Rays Using Polarized LiNbO₃ Single Crystal in Low-Pressure Ambient Gas*. In: IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 56 (2009), Nr. 9, S. 1850–1855
- [35] BROWNRIDGE, James D. ; RABOY, Sol: *Saturation of Spontaneous Polarization Charge in Pyroelectric Crystals of LiNbO₃, LiTaO₃ and CsNO₃ at Low Temperature Above 4.2 K*. In: International Journal of Current Research 7 (2015), Nr. 7, S. 17768–17776.
- [36] IMASHUKU, S. ; IMANISHI, A. ; KAWAI, J.: *Development of miniaturized electron probe X-ray microanalyzer*. In: Analytical Chemistry 83 (2011)
- [37] KISA, T. ; MURAKAMI, K. ; ABO, S. ; WAKAYA, F. ; TAKAI, M. ; ISHIDA, T.: *Electron emission from LiNbO₃ crystal excited by ultraviolet laser*. In: Journal of Vacuum Science & Technology B 28 (2010), Nr. 2, C2B27-C2B29. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3333438>. – DOI 10.1116/1.3333438
- [38] BROWNRIDGE, J. D. ; SHAFROTH, S. M.: *Electron and Positive Ion Beams and X-rays Produced by Heated and Cooled Pyroelectric Crystals such as LiNbO₃ and LiTaO₃ in Dilute Gases: Phenomenology and Applications*. In: Arkin, W.T., New Research on Lasers and Electro-Optics (2007), S. 37–75
- [39] HANAMOTO, Katsumi ; KAWABE, Atsushi ; SAKODA, Akihiro ; KATAOKA, Takahiro ; OKADA, Mari ; YAMAOKA, Kiyonori: *Pressure dependence of X-rays produced by an LiTaO₃ single*

- crystal at low pressures. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 669 (2012), 66 - 69. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.12.028>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.12.028>. – ISSN 0168–9002*
- [40] GEUTHER, J. ; DANON, Y. ; SAGLIME, F. ; SONES, B.: *Electron acceleration for X-ray production using paired pyroelectric crystals. In: Paper presented at Sixth International Meeting on Nuclear Applications of Accelerator Technology (AccApp'03): Accelerator Applications in a Nuclear Renaissance, San Diego, CA, United States (2003), S. 591–595*
- [41] BAYSSIE, M. ; BROWNRIDGE, J.D. ; KUKHTAREV, N. ; KUKHTAREV, T. ; WANG, J.C.: *Generation of focused electron beam and X-rays by the doped Lithiumniobate crystals. In: Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B 241 (2005), S. 913–916*
- [42] KUKHTAREV, N. ; KUKHTAREVA, J. D. T. ; BAYSSIE, M. ; WANG, J. ; BROWNRIDGE, J. D.: *Generation of focused electron beam by pyroelectric and photogalvanic crystals. In: Journal of Applied Physics 96 (2004), Nr. 11, 6794-6798. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1808479>. – DOI 10.1063/1.1808479*
- [43] GHADERI, R. ; DAVANI, F. A.: *Determination of surface electric charge profile in pyroelectric crystals. In: Applied Physics Letters 105 (2014), Nr. 23, 232906. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4903891>. – DOI 10.1063/1.4903891*
- [44] NAKANISHI, Y ; MIZOTA, H ; ITO, Y ; TAKANO, M ; FUKAO, S ; YOSHIKADO, S ; OHYAMA, K ; YAMADA, K ; FUKUSHIMA, S: *Relation between x-ray emission mechanism and crystal structure in LiNbO₃. In: Physica Scripta 73 (2006), apr, Nr. 5, 471–477. <http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/73/5/010>. – DOI 10.1088/0031-8949/73/5/010*
- [45] CHEPURNOV, et a. A.S.: *Carbon nanotubes in pyroelectric X-ray source. In: Journal of Instrumentation 12 (2017)*
- [46] TORNOW, W. ; LYNAM, S. M. ; SHAFROTH, S. M.: *Substantial increase in acceleration potential of pyroelectric crystals. In: Journal of Applied Physics 107 (2010), Nr. 6, 063302. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3309841>. – DOI 10.1063/1.3309841*
- [47] FULLEM, T. Z. ; DANON, Y.: *Electrostatics of pyroelectric accelerators. In: Journal of Applied Physics 106 (2009), Nr. 7, 074101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3225916>. – DOI 10.1063/1.3225916*
- [48] ANDREW KOVANEN, Don G. Yaron Danon D. Yaron Danon: *X-Ray Production Using Stacked Pyroelectric Crystals. In: Transactions of the American Nuclear Society 98 (2008), Nr. 1, S. 406–407*
- [49] KLOPFER, Michael ; WOLOWIEC, Thomas ; SATCHOUK, Vladimir ; ALIVOV, Yahya ; MOLLOI, Sabea: *Characterization and optimization of pyroelectric X-ray sources using Monte Carlo spectral models. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 689 (2012), S. 47–51*
- [50] N.N.: *Miniature X-Ray Generator with Pyroelectric Crystal. In: Firmenschrift: AMPTEK INC., Bedford Massachusetts, USA (2003)*

- [51] IDA, Hiroyuki ; KAWAI, Jun: *Portable x-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric x-ray generator*. In: *X-Ray Spectrometry* 34 (2005), Nr. 3, 225-229. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/xrs.800>. – DOI <https://doi.org/10.1002/xrs.800>
- [52] IDA, H. ; KAWAI, J.: *An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel*. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005), Nr. 1, 89 - 93. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.11.003>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.11.003>. – ISSN 0584-8547
- [53] IDA, H. ; KAWAI, J.: *Identification of glass and ceramics by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator*. In: *Analytical Science* 20 (2004), S. 1211-1215
- [54] IDA, H. ; KAWAI, J.: *Identification of steel by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator*. In: *Anal Bioanal Chem.* 379 (2004), S. 735-738
- [55] IDA, H. ; KAWAI, J.: *X-ray fluorescence analysis at mg level with an X-ray source powered by a dry battery*. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004), 1524-1528. <http://dx.doi.org/10.1039/B411980K>. – DOI 10.1039/B411980K
- [56] IDA, H. ; KAWAI, J.: *Portable x-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric x-ray generator*. In: *X-Ray Spectrometry* 34 (2005), S. 225-229
- [57] IMASHUKU, Susumu ; KAWAI, Jun: *Note: Development of target changeable palm-top pyroelectric x-ray tube*. In: *Review of Scientific Instruments* 83 (2012), Nr. 1, 016106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3677843>. – DOI 10.1063/1.3677843
- [58] IMASHUKU, S. ; FUYUNO, N. ; HANASAKI, K. ; KAWAI, J.: *Note: Portable rare-earth element analyzer using pyroelectric crystal*. In: *Review of Scientific Instruments* 84 (2013), Nr. 12, 126105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4846635>. – DOI 10.1063/1.4846635
- [59] IMASHUKU, S. ; FUYUNO, N. ; HANASAKI, K. ; KAWAI, J.: *Note: Portable rare-earth element analyzer using pyroelectric crystal*. In: *Review of Scientific Instruments* 84 (2013)
- [60] In: MICHETTE, Alan: *X-ray Optics*. American Cancer Society, 2007. – ISBN 9783527600441
- [61] COMPTON, A.H.: *The total reflexion of x-rays*. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1923), Nr. 45, S. 1121-1121. <http://dx.doi.org/10.1080/14786442308634208>. – DOI 10.1080/14786442308634208
- [62] HIRSCH, P B. ; KELLAR, J N.: *An X-Ray Micro-Beam Technique: I - Collimation*. In: *Proceedings of the Physical Society B* 64 (1951), Nr. 369
- [63] KUMAKHOV, M.A. ; KOMAROV, F.F.: *Multiple reflection from surface X-ray optics*. In: *Physics Reports* 191 (1990), Nr. 5, 289 - 350. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90135-0](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90135-0). – DOI [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90135-0](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90135-0). – ISSN 0370-1573
- [64] MACDONALD, Carolyn: *Focusing Polycapillary Optics and Their Applications*. In: *X-Ray Optics and Instrumentation*, 2010. Special Issue on X-Ray Focusing: Techniques and Applications, id.867049 2010 (2010), 01. <http://dx.doi.org/10.1155/2010/867049>. – DOI 10.1155/2010/867049

- [65] RUTHERFORD, E. ; GEIGER, H.: *An Electrical Method of Counting the Number of alpha-Particles from Radio-active Substances*. In: Proceedings of the Royal Society A 81 (1908), July, Nr. 546. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1098/rspa.1908.0065>. – DOI <https://doi.org/10.1098/rspa.1908.0065>. – ISSN 2053–9150
- [66] LEO, W.R.: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-57920-2_7. http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-57920-2_7. – ISBN 978–3–540–57280–0
- [67] LECHNER P., et. a.: *Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy*. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 377 (1996), S. 346–351
- [68] EGGERT, Frank ; EGGERT, Frank (Hrsg.): *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit EDX am Rasterelektronenmikroskop*. Books on Demand GmbH, Norderstedt, 2005. – ISBN 3–8334–2599–7
- [69] WILKE, M. ; KNAPP, W. ; ECKE, M. ; HARNISCH, K. ; SENFT, T. ; T, Halle.: *Investigations on electrical properties and correlations to electron and X-ray energies of pyroelectric LiTaO₃ and LiNbO₃*. In: IEEE Xplore, 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), Kyoto (2018), S. 1–2
- [70] KAWAI, J. ; IDA, H. ; MURAKAMI, H. ; KOYAMA, T.: *X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator*. In: XRAY SPECTROMETRY 34 (2005), S. 521–524
- [71] WILKE, Markus ; HARNISCH, Karsten ; KNAPP, Wolfram ; ECKE, Martin ; HALLE, Thorsten: *Focusing of x-rays emitted by a pyroelectric x-ray generator for micro x-ray fluorescence*. In: Journal of Vacuum Science & Technology B 37 (2019), Nr. 1, 011203. <http://dx.doi.org/10.1116/1.5067322>. – DOI 10.1116/1.5067322
- [72] WILKE, M. ; HARNISCH, K. ; KNAPP, W. ; ECKE, M. ; HALLE, T.: *Optimization of pyroelectric electron sources for the generation of x-rays for x-ray fluorescence applications*. In: Journal of Vacuum Science & Technology B 36 (2018), Nr. 2, 02C101. <http://dx.doi.org/10.1116/1.5004749>. – DOI 10.1116/1.5004749
- [73] WILKE, M. ; KNAPP, W. ; ECKE, M. ; HARNISCH, K. ; ZIERAU, M. ; T, Halle.: *Investigations of pyroelectric crystals for vacuum electron sources and X-ray applications*. In: IEEE Xplore, 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), Regensburg (2017), S. 304–305
- [74] RECKNAGEL, Sebastian: *Bericht zur Zertifizierung der Gehalte und Verunreinigungen in einer Kupfer-Aluminium-Zink-Zinn-Legierung (CuAl₅Zn₅Sn, Nordisches Gold), BAM-M388*. In: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-nonferrous/Copper/erm_eb388e.html(2004, letzter Zugriff 22.01.2021)
- [75] HARNISCH, K. ; WILKE, M. ; KNAPP, W. ; ECKE, M. ; HANNS, L. ; HALLE, T.: *Self-focusing of electrons emitted by rectangular pyroelectric crystals: A study on geometrical conditions for optimized X-ray intensities*. In: 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), Kyoto, IEEE Xplore (2018). <http://dx.doi.org/10.1109/IVNC.2018.8520278>. – DOI 10.1109/IVNC.2018.8520278

-
- [76] WILKE, M. ; HANNS, L. ; HARNISCH, K. ; KNAPP, W. ; ECKE, M. ; HALLE, T.: *Pyroelectric X-ray Generator for XRF in Combination with Optical Microscopy*. In: IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 882 (2020), Nr. 012026
- [77] *Werkstoffdatenblatt 1.4301 / X5CrNi18-10, Stahl- und Metallhandel GmbH*; <https://www.hsm-stahl.de/fileadmin/user-upload/datenblatt/HSM-Datenblatt-1.4301.pdf>. (letzter Zugriff 23.02.2021)
- [78] *Werkstoffdatenblatt 1.4401 / X5CrNiMo17-12-2; Stahl- und Metallhandel GmbH*; <https://www.hsm-stahl.de/fileadmin/user-upload/datenblatt/HSM-Datenblatt-1.4401.pdf>. (letzter Zugriff 23.02.2021)
- [79] WINTERMANTEL, E. ; HA, S.W.: *Medizintechnik: Life Science Engineering*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. – ISBN 9783540939351
- [80] WILKE, M. ; WENDT, U.: *Vorrichtung zur Elementaranalyse an Abbildungsvorrichtungen*. DE 10 2015 105 293 A1 2015.11.12
- [81] WILKE, M. ; WENDT, U.: *Vorrichtung zur Elementaranalyse an Mikroskopen*. DE 20 2014 105 158 U1 2014.12.31
- [82] Bundesamt fuer Justiz.: : Bundesamt fuer Justiz.: – *Verordnung zum Schutz vor der schaedlichen Wirkung ionisierender Strahlung (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV)*; in der Fassung vom 20.11.2020
- [83] WILKE, M. ; WENDT, U. ; ECKE, M.: *Vorrichtung und Verfahren zur Analyse von kristallinen Materialien mittels Rueckstreuelektronenbeugung*. DE 10 2015 106 758 B3 2016.06.09