

Multi-Detektor-System für das hochauflösende
Pulverdiffraktometer B2 am HASYLAB (DESY)

Entwicklung, Aufbau und Einsatz
eines zeit-effizienten Messsystems zur Strukturanalyse
von Pulverproben mit Synchrotronstrahlung

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolf-Hendrik Kaps

aus Quedlinburg

2001

Tag der mündlichen Prüfung: 03. April 2001

Dekan: Prof. Dr. Wagner
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Prandl
2. Berichterstatter: PD. Dr. Weckert

Abstract

Multi-Detektor-System für das hochauflösende Pulverdiffraktometer B2 am HASYLAB (DESY) - Entwicklung, Aufbau und Einsatz eines zeit-effizienten Messsystems zur Strukturanalyse von Pulverproben mit Synchrotronstrahlung

Kaps, Wolf-Hendrik

Bisher waren für höchstauflösende Pulver-Beugungsexperimente lange Messzeiten an teuren Synchrotronquellen notwendig. Mit dem hier vorgestellten Multi-Detektor-System (MDS) wurde an der Beamline B2 am HASYLAB (DESY) ein entscheidender Schritt zur *Erhöhung der Messeffizienz* und die *Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten* vollzogen. Das Multi-Detektor-System - vier Diffraktometer in Parallelstrahlgeometrie für höchstauflösende Pulver-Beugungsexperimente *in einem kompakten Gerät* - erreicht einen maximalen Gewinnfaktor von fast 4 in der Nettomesszeit gegenüber einem konventionellen Diffraktometer. Außerdem ermöglicht es durch die simultane Detektion mehrerer Winkelbereiche die *Beurteilung der Datenqualität bereits während der Messung*.

Das gerätetechnische Konzept des MDS ist durch ein konsequent modulares Aufbauprinzip geprägt. Einzelne Funktionseinheiten, wie der Antrieb, die synchrone Winkelverstellung, die Analysatoreinheiten und die Abschirmung gewährleisten den präzisen Betrieb des gesamten Systems. Die Steuerung des MDS ist vollständig in das Bedienungskonzept der Beamline B2 integriert. Alle Prozesse werden über einen Steuerrechner ausgeführt und kontrolliert. Die einheitliche Bedienungsoberfläche ermöglicht dem Nutzer eine kurze Einarbeitungszeit. Der *reduzierte Zeitaufwand für die Justierung* der vier Analysatoreinheiten durch den synchronen Antrieb trägt wesentlich zur Effizienz des MDS bei. Die Positioniergenauigkeit der Analysatorkristalle liegt bei 0.00034° . Die Winkelstellungen der Antriebe werden mit Präzisionsdrehgebern (HEIDENHAIN) separat kontrolliert. Aufgrund der austauschbaren Analysatoreinheiten, bestehend aus flachen Si (111)- und Ge (111)-Channel-Cut Analysatorkristallen, kann mit einem Gerät ein Wellenlängenbereich von 0.6 \AA (20.7 keV) bis 2.5 \AA (4.96 keV) genutzt werden. Weitere *Vorteile des MDS* sind: die hohe Quantenausbeute der Detektoren, die Integration des MDS in die bestehende Infrastruktur der Beamline (Kombination mit Kryostaten, Ofen und Vakuumkammer) und die Möglichkeit, sowohl Flach- als auch Kapillarproben untersuchen zu können. Hinzu kommt, dass durch die an die experimentellen Bedingungen adaptierte Abschirmung der Analysatoreinheiten, realisiert durch die *automatisch mitgeführten Abschirmgehäuse*, ein sehr gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis (300:1) erzielt wird. Die Ge (111)-Channel-Cut Analysatorkristalle ermöglichen nun auch höchstauflösende Messungen mit einer Wellenlänge oberhalb von 2 \AA . Durch den Einsatz des MDS sind z. B. interessante Anwendungen mit resonanter Streuung in deutlich kürzerer Zeit als bisher durchführbar.

Vorwort

Die Entwicklung von neuen Instrumenten und Messmethoden ist immer eine spannende Herausforderung, denn am Anfang steht eine Idee und am Ende wird aus ihr Hard- und Software entstanden sein, die den Qualitätsansprüchen der Nutzer gerecht werden. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass ausgehend von physikalischen Gesetzen, unter Einbeziehung von konstruktiven und technischen Aspekten, eine effiziente wissenschaftliche Entwicklung von komplexen Messsystemen möglich ist.

Aus der Idee einen effizienten Mehrfach-Detektor für Synchrotronstrahlung zu bauen, wurde ein Projekt, welches mit einem komplexen Multi-Detektor-System erfolgreich abgeschlossen wurde. Aufgrund des interdisziplinären und sehr anwendungsorientierten Charakters dieser Arbeit ist es für das Verständnis sinnvoll, eine Differenzierung in der Darstellung vorzunehmen. Die physikalisch wissenschaftlichen Aspekte des Projektes sind in dieser Arbeit enthalten. Der technische Teil wird ausführlich im *Technischen Handbuch des Multi-Detektor-Systems* (MDS) dargestellt. Es dient auch dem Nutzer zur Anleitung sowie dem Betreiber zum Service und zu Wartungsarbeiten. Außerdem gibt es ein Skript "*Analysatorkristalle - Monochromatoren*", das Einsteigern wichtige Aspekte für die Instrumentenentwicklung vermittelt und während meiner Einarbeitung in die Thematik entstanden ist. Alle Fertigungszeichnungen der Bauteile des MDS sind in der Dokumentation *Technische Zeichnungen* aufgeführt.

Sollten Sie jetzt ein Buch in der Hand haben, so haben Sie nur eine Kopie der Originalarbeit, denn diese ist als elektronisches Dokument erstellt und auf einer CD-ROM erhältlich. Dies hat mehrere Vorteile. Aufgrund des Umfangs dieser Arbeit ist es nicht praktikabel, diese in gedruckter Form anzufertigen. Papier kennt keine Verknüpfungen, die es Ihnen ermöglicht, sofort in das Technische Handbuch zu wechseln. Des Weiteren können in der elektronischen Version alle Abbildungen vergrößert werden. Sie besitzt außerdem eine sogenannte *Quick Tour*, die dem Leser die Möglichkeit gibt, zunächst einen Überblick über ein Thema zu erhalten und dann gezielt die für ihn interessanten Abschnitte auszuwählen. Genauso bleiben dem Papier Animationen und Programmroutinen verschlossen. Sollten Sie Interesse an der elektronischen Version haben, so können Sie diese unter wtapp@t-online.de anfordern. Die gesamten Inhalte sind im PDF-Datenformat dargestellt und somit von den gängigen Betriebssystemen lesbar.

In der elektronischen Version wird *blauer Text* für Querverweise und Verknüpfungen zu anderen Informationsquellen verwendet. Die Verweise auf Quellen im Internet entsprechen den derzeitig aktuellen URL-Adressen. Vektoren werden im Text in **Fettdruck** geschrieben. Zum Vergrößern der Bilder, Diagramme und Grafiken einfach mit der linken Maustaste auf das entsprechende Objekt klicken.

Die Arbeit wurde nach der neuen Rechtschreibung (21., völlig neu bearb. und erw. Aufl. des Duden von 1997) angefertigt.

Tübingen, im November 2000

Liste der verwendeten Abkürzungen & Variablen

A	Transmissionskoeffizient
B	Magnetfeld
BK	Bragg-Kurve
b	Asymmetrieparameter
C	Polarisationsfaktor
CCM	Channel-Cut Monochromator / Analysatorkristall
CCW	engl. counter clockwise ; entgegen Uhrzeigerrichtung
CW	engl. clockwise ; in Uhrzeigerrichtung
$c = 2.99796 \cdot 10^8$ m/s	Lichtgeschwindigkeit
cps	engl. counts per second , Maßeinheit der Zählrate
D	Breite des Kanals im Channel-Cut Kristall
D_s	Schichtdicke (Absorption)
DESY	Deutschen Elektronen-Synchrotron
$D(x_i, y_i, \epsilon_i)$	Darwin-Breite
d	Netzebenenabstand
E	Energie
E_0	kinetische Energie
E	elektrisches Feld
E_s	vom Detektor registrierte Energie
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility , Frankreich, Grenoble
$e = 1.60203 \cdot 10^{-19}$ C	Elementarladung
\exp^{-M}	Temperaturfaktor
F	Strukturfaktor
F_v	Funktionswert in QUATTRO bzw. QUATTRO-TRANS
FWHM	engl. full width half maximum ; volle Halbwertsbreite
GAP	Abstand der Bleischneide von der Kristalloberfläche
GoF	Maß für die Übereinstimmung verschiedener Daten (engl. Goodness of Fit)
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HWB	relative Halbwertsbreite (Spezifikation Detektor)
H_1, H_2	Impulspaket der reflektierten Strahlen
$H(\alpha, \varphi)$	Winkelverteilung (Auflösungsfunktionen)
h	lateraler Strahlversatz
IP	engl. image plate ; Bildplatte
$I(\gamma)$	transmittierte Intensität
$I_0(\lambda)$	spektrale Verteilung (Auflösungsfunktionen)
I_0	Primärstrahlintensität
I	gemessene Intensität
k_0	Wellenvektor einfallend
k_1	Wellenvektor ausfallend
L	lange Schubstange (Antrieb, Drehgeber)
l	kurze Schubstange (Einheiten untereinander)
M	Anzahl der verfeinerten Parameter

MDS	M ulti- D etektor- S ystem
$M(\beta_i, \epsilon_i)$	Mosaikverteilung
NLSL	N ational S ynchrotron L ight S ource; USA Upton , New York
N_σ	quantitativ statistische Größe N_σ (Datenqualität)
n	Anzahl der Messpunkte
O	Winkeloffset der Detektoren des MDS
ON-LINE	Steuersoftware HASYLAB
p	Anzahl der gekoppelten Parameter (χ^2)
PSD	engl. p osition s ensitive d etector; ortsempfindlicher Detektor
R	Radius der Kreisbahn eines kreisenden Teilchens (Elektrons)
R1	Radius des Kreises, auf dem die Analysatorkristallachsen des MDS liegen
R2	Radius des Kreises, auf dem die Antriebsachsen des MDS liegen
R3	Radius des Kreises, auf dem die Drehgeber des MDS liegen
$R(\epsilon)$	Streukraft der Probe im Strahl
R_M	Radius der Mitnehmerscheibe (MDS)
$R(\theta_o), R(\theta_h)$	Reflexionskurven der einfallenden und ausfallenden Strahlung
$r_e = 2.82 \times 10^{-13}$ cm	klassischer Elektronradius
r1	minimaler Teilkreisradius auf der Mitnehmerscheibe (MDS)
r2	maximaler Teilkreisradius auf der Mitnehmerscheibe (MDS)
S	Fläche der Zähleröffnung
SAM	Skript “ M onochromatoren und A nalySATorkristalle”
SAP	S trahlauftreffpunkt
SH	P rimärstrahlhöhe
SHA	S trahlauflaufweite
SK	bestrahlte K ristallfläche des +n Kristalls
SNR	engl. s ignal to n oise r atio; Signal-Rausch-Verhältnis
SPECTRA	Auswertesoftware HASYLAB
SW	S chrittweite in Grad
THB	T echnisches H and B uch des MDS
T	totale Wegstrecke (Absorption)
T_i	Transmissionsfunktion (Auflösungsfunktionen)
TRA, TRV	Transmissionsfunktion (Aufdatensatz, Vergleichsdatensatz)
U, V, W	Parameter zur Beschreibung der FWHN (Caglioti-Formel)
v	Geschwindigkeit
v_e	Geschwindigkeit des Elektrons
w'	Instrumentenfunktion
w_i	Gewichtungsfaktor
x	horizontale Längskomponente
x_1	Vektor; Positionen der mittleren Analysatoreinheiten (2. und 3.)
x_2	Vektor; Positionen der äußeren Analysatoreinheiten (1. und 4.)
x_3	Vektor; Position vom Motor
x_4	Vektor; Position vom Drehgeber
Y_i	Zählrate (Aufdatensatz)
Y_k	Zählrate (Vergleichsdatensatz)
y	Vertikale Längskomponente
y_i (calc)	berechnete Werte (Zählrate)

y_i (obs)	gemessene Werte (Zählrate)
α	Strahldivergenz des Primärstrahls
α	Extinktionskoeffizient
β_2	Winkelabweichung des zweiten Strahls vom Zentralstrahl (Auflösungsfunktionen)
δ_1, δ_2	Verkippungswinkel des Antriebs (MDS)
Δ_1	Mosaikbreite des Monochromators (Auflösungsfunktionen)
Δ_3	Mosaikbreite des Monochromators (Auflösungsfunktionen)
γ	Strahldivergenz (Synchrotronstrahl)
η	Mosaikbreite (Impulsraumdarstellung), Gewichtungparameter für Profilkfunktionen
ξ_1	Winkel zwischen x_2 und x_3
θ_B	Bragg-Winkel
θ_1	Bragg-Winkel Monochromator (Auflösungsfunktionen)
θ_2	Bragg-Winkel Probe (Auflösungsfunktionen)
θ_3	Bragg-Winkel Analysator (Auflösungsfunktionen)
θ	Einfallswinkel (Glanzwinkel)
2θ	Ausfallswinkel
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
ν	Anzahl der Freiheitsgrade
σ	Streukoeffizient
φ	Verkippungswinkel des Primärstrahls an der Beamline B2
φ_1	oberer Öffnungswinkel Channel Cut
φ_2	unterer Öffnungswinkel Channel Cut
χ^2	statistische Kenngröße (Datenqualität)
Ψ	Divergenz der Primärstrahlung (Auflösungsfunktionen)
Ω	Winkelverstellbereich der Detektoren
ω	Winkelverstellbereich der Analysatorkristalle
ω_p	Winkelgeschwindigkeit Probe (Absorption)
ω_s	tatsächliche Winkelbreite des Bragg-Reflexes
ω_o	Winkelbreite des einfallenden Strahls
ω_h	Winkelbreite des reflektierten Strahls

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	
Liste der verwendeten Abkürzungen & Variablen	5
Inhaltsverzeichnis	8
1. Einleitung	11
1.1 Kapitelübersicht	11
1.2 Synchrotronstrahlung - von den Anfängen bis heute	11
1.3 Detektion von Synchrotronstrahlung	15
1.4 Die parallele Detektion mit dem Multi-Detektor-System	15
1.5 Stand der Technik - andere MDS	17
1.6 Pulverbeugung	18
1.7 Übersicht	19
2. Aufbau des Multi-Detektor-Systems (MDS)	21
2.1 Kapitelübersicht	21
2.2 Die Beugungsgeometrie des Multidetektors	22
2.3 Die synchrone Winkelverstellung der Kristalle und Detektoren	24
2.4 Die Analysatorkristalleinheiten - der Si-Analysatorkristall	28
2.4.1 Prinzip und Idee	28
2.4.2 Auflösungsfunktion des MDS mit Si-Analysatorkristall	35
2.4.3 Aufbau und Realisierung	38
2.4.4 Arbeitsbereich	41
2.5 Der Channel-Cut Monochromator (CCM)	45
2.5.1 Idee und Prinzip	45
2.5.2 Auflösungsfunktion des MDS mit CCM	49
2.5.3 Aufbau und Realisierung	50
2.5.4 Arbeitsbereich	51
2.6 Die Abschirmung der Analysatorkristalleinheiten	58
2.7 Detektoren	64
2.8 Steuerung des MDS	66
2.9 Zusammenfassung	67
3. Justierung des Multi-Detektor-Systems	69
3.1 Kapitelübersicht	69
3.2 Justierung des MDS	69
3.3 Justierung der Analysatorkristalleinheiten	69
3.4 Wellenlängenänderung	71
3.5 Zusammenfassung	71
4. Theoretische und methodische Aspekte	72
4.1 Kapitelübersicht	72
4.2 Der Effekt der axialen Divergenz	73

4.3 Reproduzierbarkeit des MDS	75
4.4 Datenqualität mehrerer Datensätze	79
4.5 Absorptionskorrektur	80
4.5.1 Absorption an Flachproben	83
4.5.2 Absorptionskorrektur für Flachproben	86
4.5.3 Korrektur für kleine $\mu \cdot D_s$ Werte	86
4.5.4 Korrektur für $\mu \cdot D_s$ Werte > 0.7	88
4.5.5 Korrektur für die $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ Messdaten	89
4.6 Zusammenfassung	92
5. Eich- und Testmessungen - Anwendungen	93
5.1 Kapitelübersicht	93
5.2 Winkelauflösung des MDS	94
5.2.1 Auswertung von alpha-Quarz	94
5.2.2 Messung mit dem Einzel-Detektor	95
5.2.3 Messung mit den MDS	96
5.3 Anwendungen	102
5.3.1 Messung von CeO_2 (NBS)	103
5.3.2 Messung von $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} + 50\%$ Diamant	105
5.3.3 Diskussion	108
5.4 Zeitgewinn und Effizienz des Systems	109
5.4.1 Überlappungen und Messbereichserweiterung	109
5.4.2 Blockmessungen	113
5.5 Zusammenfassung	116
6. Zusammenfassung	117
A. Anhang - Berechnungen	118
A.1 Berechnungen zur Beugungsgeometrie des Multidetektorsystems	118
A.1.1 Vektorkonstruktion zum MDS	118
A.1.2 Die Strahlaufweitung bei Flachprobengeometrie	121
A.2 Berechnungen zur Analysatoreinheit mit verschiedenen Kristallgeometrien	123
A.3 Berechnungen zu den Auflösungsfunktionen der Analysatorkristalleinheiten	125
A.4 Berechnungen zur Datenqualität mehrerer Datensätze	125
B. Anhang - Tabellen	128
B.1 Reproduzierbarkeitstest des MDS	128
B.2 Ergebnisse Rietveldverfeinerung der CeO_2 Daten	133
B.3 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} + 50\%$ Diamant Daten	134
B.4 Ergebnisse der Absorptionskorrektur für Flachproben	135
B.4.1 Ergebnisse für die synthetischen SiO_2 Daten	135
B.4.2 Ergebnisse für die synthetischen LaB_6 Daten	136
B.4.3 Ergebnisse für die $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ Messdaten	137
C. Anhang - Diagramme	138
C.1 Messung von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$	138
C.1.1 Beugungsdiagramme	138

C.1.2 Auflösungskennlinien	140
C.2 Synthetische Daten und Messdaten (Absorptionskorrektur)	140
C.2.1 Synthetischer Datensatz SiO ₂	140
C.2.2 Synthetischer Datensatz LaB ₆	140
C.2.3 Messdaten LaB ₆ + Si	142
Literatur	143
Danksagung	
Lebenslauf	

1. Einleitung

1.1 Kapitelübersicht

Um die Faszination der Natur besser verstehen und von ihr lernen zu können, muss man diese genauestens untersuchen. Dazu ist es notwendig möglichst tief in die Materie zu “schauen”, um die atomaren Eigenschaften der Stoffe und die ablaufenden Prozesse, wie Phasenumwandlungen, beobachten zu können. Eines der leistungsfähigsten Instrumente dafür ist die Synchrotronstrahlung. Sie öffnet die Tür zum Mikrokosmos und stellt das “Transportmittel” für die gewonnenen Informationen dar. Diese werden von Detektoren empfangen, die auch die kleinsten Signale registrieren. Durch speziell entwickelte Methoden werden diese Signale bzw. Informationen zu einem Gesamtbild zusammengefügt, welches die Beschreibung der Natur mit wissenschaftlichen Mitteln ermöglicht. Damit man der in dieser Arbeit aufgezeigten gerätetechnischen Entwicklung folgen kann, werden zunächst die wichtigsten Aspekte zur Synchrotronstrahlung wie deren Erzeugung, deren Eigenschaften und ihr Einsatz erläutert. Danach wird das Detektionsprinzip vorgestellt und der Vorzug des Einsatzes des Multi-Detektor-Systems (MDS, siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5) diskutiert. Ein Vergleich des MDS mit anderen Detektorsystemen gibt einen Einblick in den Stand der aktuellen Forschung in diesem Bereich. Abschließend wird die Pulverbeugung, das Einsatzgebiet des MDS, kurz erläutert. Dazu werden verschiedene Beugungsgeometrien vorgestellt, in die die Geometrie des MDS eingeordnet wird.

1.2 Die Synchrotronstrahlung - Von den Anfängen bis heute

Bereits 1944 erkannten die beiden russischen Physiker Ivanenko und Pomeranchuk (*D. Ivanenko, J. Pomeranchuk, 1944*), dass die Synchrotronstrahlung beim Erreichen hoher Energien mit Beschleunigern wie dem Betatron der begrenzende Faktor ist. Entdeckt hat sie der Techniker Floyd Haber drei Jahre später. Ihm fiel an einem Elektronenbeschleuniger der Firma General Electric ein extrem heller Lichtstrahl auf. Doch wie entsteht diese Strahlung? Alle elektrischen Teilchen emittieren Strahlung, wenn sie gebremst (Röntgenröhre; Bremsstrahlung) oder beschleunigt werden oder ihre Flugrichtung ändern. Betrachtet man zunächst ein langsam kreisendes Elektron, so ist seine Geschwindigkeit konstant, aber es ändert seine Flugrichtung ständig. Es strahlt somit elektromagnetische Wellen aus, und zwar sowohl nach vorn als auch nach hinten (Abb. 1.1 oben). Die Frequenz dieser Dipolstrahlung entspricht der Umlauffrequenz des Elektrons auf seiner Kreisbahn. Dabei wird die Intensität der Strahlung umso größer, je enger die Bahn im Verhältnis zur Geschwindigkeit v_e ist. Wird das Elektron auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt, emittiert das Elektron fast die gesamte Strahlung in Flugrichtung (Abb. 1.1 unten). Diese intensive Strahlung in Vorwärtsrichtung heißt Synchrotronstrahlung. Für relativistische Elektronen ($v_e \approx c$) folgt aus dem Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und Lorentzkraft für den Radius R der Kreisbahn

$$R = \frac{E}{ecB} \quad . \quad (1.1)$$

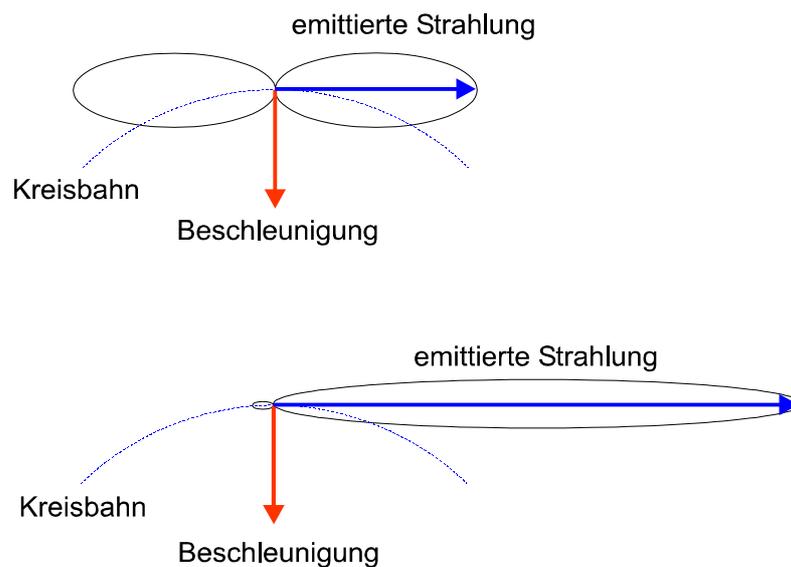


Abb. 1.1 Emittierte Strahlung eines Elektrons: Oben langsam kreisendes Elektron; Dipolstrahlung wird erzeugt. Unten bewegt sich das Elektron mit nahezu Lichtgeschwindigkeit und fast die gesamte emittierte Strahlung wird in Vorwärtsrichtung abgegeben, Synchrotronstrahlung entsteht.

Da die Größe des Magnetfeldes B nicht beliebig erhöht werden kann, wächst mit der Energie E auch der Radius R der Kreisbahn. Dieser unterliegt aber auch technischen Grenzen, so dass man dazu überging, eine stationäre Teilchenbahn mit beliebig großem, aber konstantem Radius R aus einzelnen Ablenkmagneten zusammenzusetzen. Nach Gl. 1.1 folgt für die Konstanz des Radius R , dass das Verhältnis E/B konstant sein muss. Dies wird durch die synchrone Veränderung von Magnetfeld B und Energie E erreicht. Das gibt diesem Typ von Beschleuniger den Namen Synchrotron und damit auch der von ihm erzeugten Strahlung. Im Jahr 1945 entwickelten E. M. McMillan (*E. M. McMillan, 1945*) an der Universität von Kalifornien und V. Veksler (*V. Veksler, 1945*) in der damaligen Sowjetunion fast gleichzeitig das Prinzip des Synchrotrons. Das erste 320 MeV-Elektronen-Synchrotron entstand an der Universität von Kalifornien. In einer

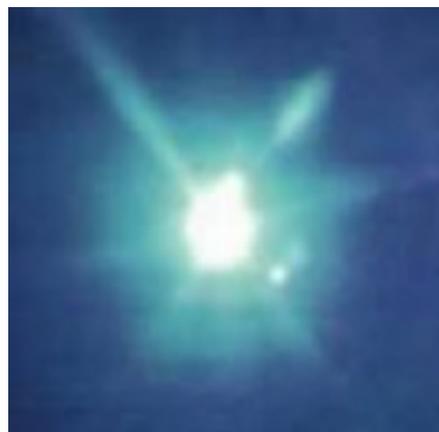


Abb. 1.2 Sichtbarer Anteil der Synchrotronstrahlung von DORIS. (Mit freundlicher Genehmigung von DESY / HASYLAB.)

Übersicht im Internet sind die verschiedensten Synchrotron-Strahlungsquellen aufgeführt. Die Charakteristiken der Synchrotronstrahlung sind das vom Infrarot (Wärmestrahlung) bis zur harten Röntgenstrahlung reichende Frequenzspektrum, die extrem hohe Intensität, die ausgezeichnete Kollimation, die Zeitstruktur und die Polarisation der Strahlung. Die Intensität ist mehr als eine Milliarde Mal stärker als herkömmliche Röntgenstrahler. Die extrem scharfe Bündelung der Strahlung ist eine ihrer attraktiven Eigenschaften. Die Strahldivergenz γ^{-1} wird aus dem Verhältnis von Ruheenergie zur kinetischen Energie der Positronen berechnet.

$$\gamma^{-1} = \frac{E_0}{E} = \frac{0.5 \text{ MeV}}{4.5 \text{ GeV}} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-3} \text{ rad} \quad (1.2)$$

Für den Speicherring DORIS III am HASYLAB ergibt sich eine Strahldivergenz γ^{-1} von nur 0.006° . Die Synchrotronstrahlung enthält auch einen sichtbaren Anteil (Abb. 1.2). Die spektrale Verteilung der emittierten Strahlung ist in Abb. 1.3 dargestellt. Das Intensitätsmaximum E_{krit} liegt deutlich erkennbar im Bereich von 10.3 keV (ca. 1.2 \AA). Dieser Bereich wird auch für die Mehrzahl der Experimente an der Beamline B2 verwendet (Technisches Handbuch (THB), Abschn. 5.1; siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5). Die Zeitstruktur

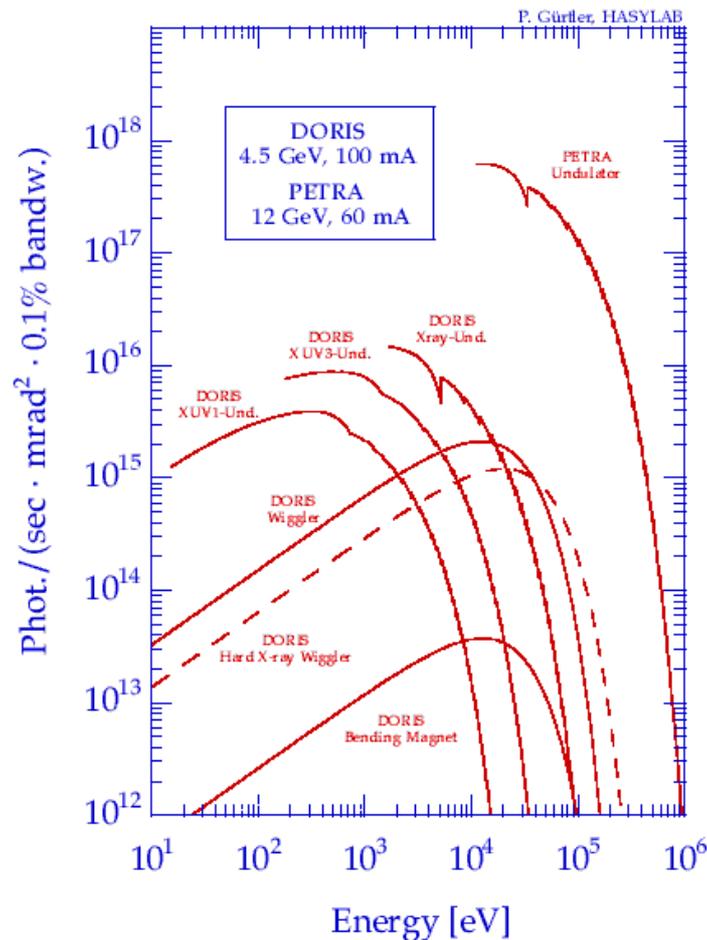


Abb. 1.3 Spektrale Verteilung der emittierten Strahlung DORIS (HASYLAB). (Mit freundlicher Genehmigung von DESY / HASYLAB.)

entsteht aus sehr hellen und extrem schnell aufeinander folgenden Blitzen der Strahlung. Sie resultieren aus der Art der Einspeisung (Injektion) der Elektronen (Positronen) in den Speicherring. Es werden immer mehrere Elektronen (Positronen) zu einem Paket, einem sogenannten Bunch, zusammengeführt. Am HASYLAB ist der 5-Bunch-Betrieb der Regelfall, d. h. dass fünf Elektronenpakete im Speicherring kreisen. Die dadurch erzielte Zeitstruktur ermöglicht das genaue Beobachten von atomaren Vorgängen. Die Synchrotronstrahlung ist im Gegensatz zur Röntgenstrahlung einer konventionellen Quelle, wie der Röntgenröhre oder der Drehanode, polarisiert. In der Ebene des Rings liegt lineare Polarisierung, senkrecht dazu elliptische Polarisierung vor. Die Parameter für den Speicherring DORIS III (HASYLAB) sind im THB, Tab. 1.1 aufgeführt.

Der Ausbau der Synchrotronstrahlungsquellen unterliegt einer ständigen Weiterentwicklung. Bis zum Ende der siebziger Jahre war die Synchrotronstrahlung ein Abfallprodukt der großen Teilchenbeschleuniger. Sie entstand an den Ablenkmagneten der Beschleuniger- und Speicherringe und bedeutete einen Energieverlust für die Experimente der Teilchenphysiker. Nach und nach wuchs das Interesse an dieser interessanten Strahlung und man begann sie bewusst zu nutzen und Labors einzurichten (Gründung des HASYLAB 1980). Zur weiteren Steigerung der Leistungsfähigkeit der Labors und der Erhöhung der Zahl der Messplätze wurden sogenannte "insertion devices" eingebaut. Diese Einheiten, Wiggler und Undulatoren, werden in gerade Teilstücke des Beschleunigers eingebaut und zwingen die Teilchen auf oszillierende Bahnen, so dass wieder Synchrotronstrahlung abgegeben wird. Eine neuere Entwicklung in diesem Bereich ist der Frei-Elektronen-Laser (FEL). Die Idee dazu wurde erstmals von Palmer (*R. B. Palmer, 1972*) diskutiert. Seine Funktionsweise basiert auf der angeregten Compton-Streuung, z. B. durch die angeregte Emission von Photonen, die die Elektronen gleichzeitig und mit der Undulatorwellenlänge begleiten. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Photonen bewirkt ein Microbunching, und die kleinstgruppierten Elektronen senden Licht im Gleichtakt aus (kohärente Überlagerung). Die neueste Konfiguration ist der SASE-FEL (22.2.2000, DESY Hamburg). Er funktioniert nach der selbstverstärkten spontanen Abstrahlung (engl. **Self-Amplified Spontaneous Emission**).

Die Einsatzmöglichkeiten der Synchrotronstrahlung sind aufgrund ihrer Eigenschaften vielseitig. Sie reichen von der physikalischen Grundlagenforschung über molekularbiologische Untersuchungen bis zu Anwendungen für den Alltag. So werden Phasenübergänge, magnetische und atomare Eigenschaften von unterschiedlich dotierten Materialien untersucht, um so Aufschlüsse über deren Verhalten bei bestimmten Umgebungsbedingungen, wie z. B. extrem tiefen Temperaturen, zu erhalten. Auch eine so vertraute Substanz wie Eis wird mit Tieftemperaturmessung mittels Synchrotronstrahlung untersucht (*K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, W.F. Kuhs, 1994*). Ein weiteres interessantes Forschungsgebiet sind Cluster. Dies sind winzige Anhäufungen von Atomen oder Molekülen, die mit Synchrotronstrahlung untersucht werden. Im Clusterzustand zeigt die Materie ganz neue physikalische Eigenschaften.

Die Protein-Kristallographie nutzt Synchrotronstrahlung zur Beugung an der festen Kristallform, der normalerweise in Wasser gelösten Moleküle. So ist es möglich, z. B. mehr über die Funktionsweise der Ribosomen zu erfahren (*H. Bartels et al., 1998*).

Aber auch anwendungsorientiertere Themen, wie der Bau leistungsfähiger Dieselkatalysatoren, möglicher neuer Halbleiterchips und komplexe Umordnungsprozesse während des Glühens in

einer Wolframwendel (Glühbirne) werden mit Synchrotronstrahlung untersucht (*J. Almanstötter, P. Schade, D. Stein, T. Wroblewski, 1999*). Dabei ist die Beugung der Strahlung an der Probe die gemeinsame Grundlage aller angewandten Verfahren. Aufgefangen wird die in ihrer Richtung gestreute Strahlung durch verschiedenste Detektoren.

1.3 Detektion von Synchrotronstrahlung

Aufgrund des breiten Frequenzspektrums der Synchrotronstrahlung (Abschn. 1.2) kommen verschiedene Detektorsysteme zum Einsatz. Hier werden einige aufgeführt, die am häufigsten eingesetzt werden.

Im Bereich der UV-Strahlung (3.1 - 40 eV; 4000 - 310 Å) und der weichen Röntgenstrahlung (40 - 1500 eV; 310 - 8 Å) werden Photodioden eingesetzt. Durch Messung der Photoelektronen wird der auf der Photokathode auftreffende Photonenfluß bestimmt. Eine weitere Möglichkeit der Detektion besteht in der Zählung von Einzelteilchen. Nach diesem Prinzip arbeiten die im MDS eingesetzten Szintillationszähler (THB, Abschn. 3.8). Das vom Detektor eingefangene Teilchen erzeugt einen Strom- oder Spannungsimpuls, der durch die nachgeschaltete Elektronik aufbereitet und gezählt wird. Nach diesem Prinzip arbeiten auch Channel-Multiplier. Letztere, auch Channeltron genannt, besitzen anstatt der vielen Dynoden des Elektronenvervielfachers eine lange Dynode. Diese besitzt die Form eines Rohres, welches aus elektrisch widerstandsfähigem Material besteht und in dem durch eine extern angelegte Spannung ein Feld aufgebaut wird. Gelangt ein Teilchen (Elektron oder Photon) in die Röhre, so erzeugt die Dynode eine Lawine von Elektronen. Dieses Prinzip, nur stark verkleinert, ist auch in den Channel-Plate Detektoren zu finden. Sie bestehen aus einem zweidimensionalen Gitter solcher mikroskopischer Channel-Multiplier. Im Bereich der harten Röntgenstrahlung (1.5 - 100 keV; 8 - 0.1 Å) kommen vorwiegend Halbleiter-Detektoren zum Einsatz. Als Material werden Silizium oder Germanium eingesetzt, die mit Lithium dotiert sind. Sie bestehen aus dünnen Halbleiterplättchen mit einem pn-Übergang. In diesem erzeugt die ionisierende Strahlung Paare von Elektronen und Löchern. Diese werden durch das in der pn-Übergangsschicht stark ausgeprägte Raumladungsfeld getrennt. Die Elektronen wandern ins p-Gebiet, die Löcher ins n-Gebiet. Werden beide Seiten des Detektors über einen Widerstand an eine Spannungsquelle angeschlossen, so entsteht ein kurzer Stromstoß, der von der Zähl Elektronik registriert wird. Die Detektion der Synchrotronstrahlung kann auch mit einem **Bildplatten-System** (IP; siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5) durchgeführt werden. Die Bildplatte besteht aus einer undurchsichtigen Plastikfolie, die mit einem speziellen Phosphor beschichtet ist. Die meisten Phosphormodifikationen fluoreszieren nach einer sehr kurzen Anregungszeit. Dieser Phosphor speichert die einfallende Energie in einem sogenannten Trap (Falle), der weit unterhalb der Energie des Leitungsbandes liegt. Die Platte zeichnet sich durch eine sehr geringe Zerfallsrate des gespeicherten Bildes aus. Ausgelesen wird die IP mit einem HeNe Laser, indem das von ihm angeregte Fluoreszenzlicht detektiert und digitalisiert wird.

1.4 Die parallele Detektion mit dem Multi-Detektor-System

Die höchstauflösenden Pulver-Beugungsexperimente sind auch an Synchrotronstrahlungsquellen zeitaufwendig und somit kostenintensiv. Hinzu kommt, dass Langzeitexperimente dem Einfluß von mechanischen, elektronischen und strahlungstechnischen Instabilitäten ausgesetzt sind. Die bisherige Ausstattung der Beamline B2 am HASYLAB (*H. Arnold et al., 1989*)

bestand neben einem Bildplatten-System aus einem einzelnen Detektor (Szintillationszähler) mit einem Ge-Analysatorkristall oder einer Soller-Blende. Um die Effizienz der Messungen deutlich zu steigern, wird das MDS eingesetzt (Abb. 1.4). Dieses besteht aus vier Analysatoreinheiten und vier Detektoren (Szintillationszählern), basierend auf der Parallelstrahlgeometrie von Cox (*D. E. Cox, 1983*) (Abschn. 2.2).

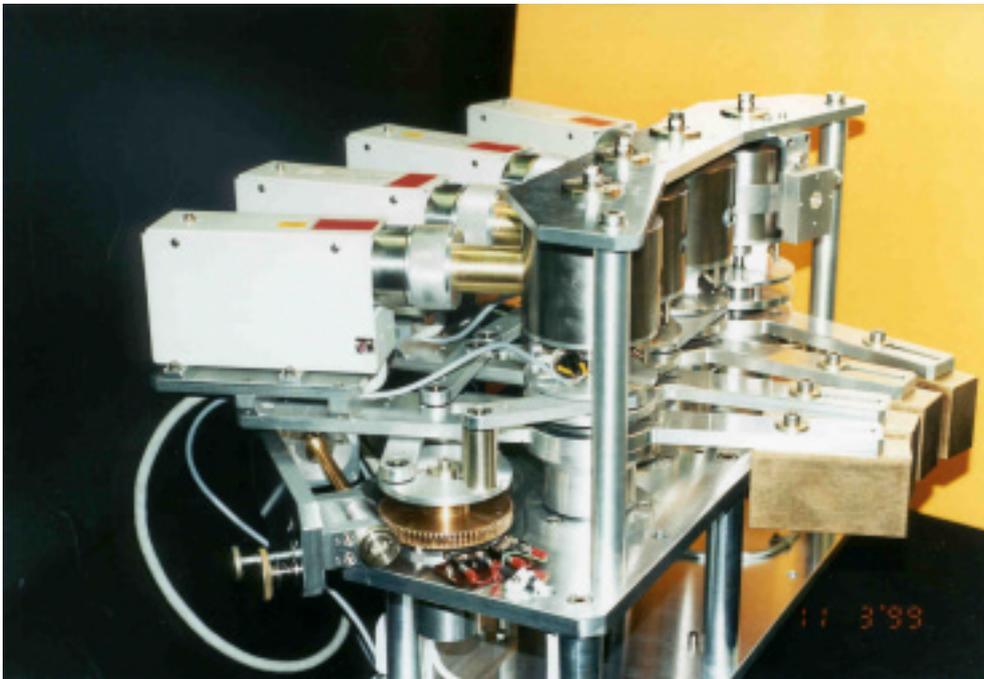


Abb. 1.4 Seitenansicht des MDS, vorn ist der Antrieb für die Analysatorkristalle, darüber sind die mechanische Kopplung der vier Einheiten und die Szintillationszähler angeordnet. Die Analysatorkristalle befinden sich unter den Gehäusen, die mit den Detektoren verbunden sind.

Die Merkmale des Multi-Detektor-Systems (MDS) sind:

- schnelle und präzise Montage des MDS am Diffraktometer,
- geringer Zeitaufwand für die Justierung der vier Einheiten durch synchronen Antrieb,
- eine schnelle Justierung auf die gewünschte Wellenlänge ist gewährleistet,
- maximaler Gewinnfaktor von 3.5 in der Nettomesszeit gegenüber konventionellen Diffraktometern,
- Arbeitsbereich von $0.5 \text{ \AA} < \lambda < 1.7 \text{ \AA}$ mit Si (111)-Analysatorkristall bis $1.2 \text{ \AA} < \lambda < 2.5 \text{ \AA}$ mit Ge (111)-Channel-Cut Analysatorkristall; modulares System der Analysatoreinheiten,
- hohe Quantenausbeute der Detektoren,

- Winkeloffset zwischen den Analysatoreinheiten 12.34° ,
- kombinierbar mit Kryostaten, Ofen und Vakuumkammer,
- sowohl Flach- als auch Kapillarproben können mit dem MDS untersucht werden.

Die geringe Divergenz des einfallenden Strahls ermöglicht ein hochauflösendes Messen der Bragg-Beugungsreflexe, unabhängig von der Probenlage. Die Effizienz des Systems (Abschn. 5.4) wird durch die Nettomesszeit bestimmt. Wesentliche Faktoren sind die Überlappung der Winkelbereiche der einzelnen Detektoren und der gesamte Messbereich.

1.5 Stand der Technik - andere MDS

Die Idee der Mehrfach-Detektor-Systeme wird von verschiedenen Forschungslabors verfolgt. Ziel ist es, die Messzeit ohne Verlust an Auflösung zu reduzieren. Zwei mögliche Geometrien kommen dazu in Frage. Es können mehrere Diffraktometer auf verschiedenen $\theta/2\theta$ Goniometern angeordnet (Photon Factory, MDS am HASYLAB) oder mehrere Analysatorsysteme auf ein Goniometer montiert werden (ESRF, NSLS; siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5).

In der Photon Factory (Japan) wurde 1995 (*H. Toraya, H. Hibino, K. Ohsumi, 1996*) ein MDS mit sechs Detektoren an ein Pulver-Diffraktometer gebaut. Fünf Detektorarme sind radial in Abständen von 25° auf dem 2θ -Kreis angeordnet. Jeder der Szintillationszähler ist mit flachen Ge (111) Analysatorkristallen verbunden und gleichzeitig zeichnen sie ein gesamtes Pulver-Beugungsdiagramm, unterteilt in fünf Abschnitte, auf. Die Intensitäten werden durch schrittweise 2θ -Messungen in asymmetrischer Beugung bei festgehaltenem Einfallswinkel aufgezeichnet. Der sechste Detektorarm kann für konventionelle Messungen mit Einzelzählern ausgestattet werden. Hierzu zählen auch verschiedene Analysatoren, wie Soller-Blenden, flache oder Channel-Cut Analysatorkristalle und Halbleiter-Detektoren. Die durchgeführten Messungen zeigten am Si (111) Reflex einer Pulverprobe eine FWHM von 0.022° und maximale Reflexintensitäten von 40000 cps. Das gesamte Beugungsdiagramm von Mg_2SiO_4 über einen Winkelbereich von 130° (2θ), mit einer Schrittweite von 0.004° (2θ), wurde in 4 Stunden aufgenommen.

In Grenoble am ESRF wurde ein Mehrfach-Analysator-System entwickelt (*J. L. Hodeau et al., 1998*). Bei diesem werden mehrere Analysatorsysteme auf ein Goniometer montiert. Dieses System besteht aus einem einachsigen Diffraktometer, auf dessen Achse eine Einheit mit neun Analysatorkristallen montiert ist. Der Winkeloffset zwischen diesen neun Analysatoreinheiten beträgt 2° . Der Arbeitsbereich reicht von 6 bis 40 KeV (2 bis 0.31 \AA). Das Gerät ist für hochauflösende Experimente konzipiert und mit dem Si (111) Monochromator wurde an der Beamline 16 des ESRF eine Reflexbreite (FWHM) von 0.006° (2θ) erreicht. Von der Probe gelangt die gebeugte Strahlung auf die neun Kristalle des Multi-Analysators. Die äußeren Kristalle und Detektoren unterliegen einem systematischen Versatz, der bei den Kristallen durch eine Verschiebung ihres Mittelpunkts aus dem kammartigen Trägerarm optimiert wird. Bei den Detektoren (Photomultiplier) lässt sich der Versatz des Strahls beim äußeren Detektor durch die

Justierung des Abstandes von Analysator zu Detektor reduzieren. Besonders bei niedrigen Energien (6 - 7 keV; 2 - 1.8 Å) fällt der Strahl nahe an den Rand des Detektors. Zur Reduzierung des Signal-Untergrund-Verhältnis (SNR ; siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5) sind vor den Detektoren Schlitze (3 mm) angebracht. Bei Änderungen der Wellenlänge über größere Bereiche müssen bei Verwendung dieser Schlitze die Abstände von Analysator zu Detektor angepasst werden. Die Daten werden während einer kontinuierlichen 2θ - Bewegung des Detektors aufgezeichnet.

Am NSLS (siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5) in Brookhaven wurde die Idee eines monolithischen Multi-Analysatorkristall-Array verwirklicht (*D. P. Sibbons et al., 1999*). Dazu wurden aus einem Block perfekten Siliziums 16 dünne, reflektierende Wafer herausgearbeitet, die kammartig angeordnet sind. Diese werden von zwei Stegen getragen, die kontrolliert verbogen werden können und so die Wafer in den korrekten Reflexionswinkel bringen. Alle Wafer liegen somit auf einem Kreisradius und haben den gleichen Winkel zur Probe. Die übereinstimmende Orientierung aller 16 Kristalle wird durch die drei Parameter, Biegeradius, Bragg-Winkel und die Neigung aus der Ebene erreicht. In Tests wurde hinter das Multi-Analysatorkristall-Array ein ortsempfindlicher Gas-Detektor (PSD) gestellt, um die an den einzelnen Wafers gebeugten Strahlen zu registrieren. Das so aufgenommene Diffraktogramm besteht aus einer Überlagerung der Beugungsbilder der einzelnen Analysatorkristalle (Wafer). Dieses Signal wurde in eine Reihe von Single-Channel Analyzern eingespeist, so dass die Beiträge der einzelnen Analysatorkristalle getrennt werden konnten.

1.6 Pulverbeugung

Die Pulverbeugung ist eine Untersuchungsmethode von feinkristallinem Material mit Hilfe der Beugung von Röntgenstrahlen, der Elektronen- oder Neutronenbeugung. Bei der Beugung an einem polykristallinen Material mit statistischer Verteilung einer hinreichend großen Anzahl von Kristalliten werden alle aufgrund der Bragg'schen Reflexionsbedingung möglichen Interferenzmaxima gleichzeitig erzeugt. Die nach dem britischen Physiker Sir William Lawrence Bragg benannte Gleichung,

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1.3)$$

beschreibt die Beugungserscheinung als selektive Reflexion an Ebenen der Netzebenenachsen (n = Ordnung (ganze Zahl), d = Netzebenenabstand, θ = Glanzwinkel). Dazu muss die Reflexionsbedingung erfüllt sein, d. h. der Einfallswinkel muss gleich dem Ausfallswinkel sein. Die Richtungen des Primärstrahls, der Netzebenennormale und des reflektierten Strahls müssen in einer Ebene liegen. Gemeinsam mit seinem Vater, dem Physiker Sir William Henry Bragg begründete W. L. Bragg die Röntgenstrukturanalyse und die Röntgenspektroskopie. 1915 erhielten sie hierfür den Nobelpreis für Physik.

Die entwickelten Beugungsgeometrien lassen sich in drei Gruppen untergliedern. Zu den nichtfokussierenden Geometrien zählen die von Debye und Scherrer 1916 (*P. Debye, P. Scherrer, 1916*) entwickelten Methoden. Der recht einfache Aufbau besteht aus einer zylinderförmigen Filmkamera, in deren Mitte die Pulverprobe in einer drehbaren Kapillare angeordnet ist. Die Reflexlagen (θ) erhält man aus dem Abstand r der Beugungslinien vom Primärstrahl gemäß $\theta = r/R$, wobei R der Radius des Films ist. Der Nachteil dieser Methode besteht in der geringen Auflösung.

Diese wurde durch die Entwicklung von parafokussierenden Geometrien, wie die von Seemann (*H. Seemann, 1919*) und Bohlin (*H. Bohlin, 1920*) deutlich verbessert. Sie nutzten die bereits von Rowland 1882 (Konkavgitter für Gitterspektrographen) verwendete Rowland-Kreis-Anordnung. Hier liegen der Brennfleck der Röntgenröhre, die Probe und der auf dem Film fokussierte gebeugte Strahl auf dem Rowlandkreis. Die Fokussierung wird durch die divergente Strahlung der Röntgenröhre erzielt.

Die Gruppe der fokussierenden Geometrien liefert die beste Auflösung. Hierzu gehören die von Guinier 1939 (*A. Guinier, 1939*) entwickelte Methode und die Bragg-Brentano-Geometrie. Die erste Methode ist eine Weiterentwicklung der parafokussierenden Geometrie derart, dass die divergente Strahlung der Röntgenröhre mit einem gebogenen Monochromatorkristall auf einen Bildpunkt fokussiert wird, welcher gemeinsam mit der Probe und dem Zähler auf einem Kreis (Film) liegt. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Intensitätssteigerung und der höheren Auflösung. Ein Nachteil ist der eingeschränkte Winkelbereich. Die Bragg-Brentano-Geometrie zeichnet sich dadurch aus, dass die Probe in der Mitte eines Kreises angeordnet ist, auf dem der Bildfokus und der Zähler liegen. Die Messung erfolgt im $\theta/2\theta$ Modus und der gesamte Winkelbereich kann in einer Messung erfasst werden. Die von Cox (*D. E. Cox, 1983*) vorgestellte Parallelstrahlgeometrie nutzt die geringe Divergenz der Synchrotronstrahlung und ermöglicht somit höchstauflösende Pulver-Beugungsexperimente.

Die Entwicklung und der Bau des MDS knüpft an die methodisch apparativen Erfahrungen des Instituts für Kristallographie und seiner Mitarbeiter an. Es wurden Röntgendiffraktometer für hohe und tiefe Temperaturen entwickelt (*H. Dachs, K. Knorr, 1972*), ein Tieftemperatur-Guinierdiffraktometer für 15 bis 300K (*J. Ihringer, H. Huber, K.L. Weiner, W. Prandl, 1975*), ein Pulverdiffraktometer in Parallelstrahlgeometrie am HASYLAB (*T. Wroblewski, J. Ihringer, J. Maichle, 1988; J. Reinhard, 1989*), dazu ein Closed-Cycle Kryostat (8 bis 300K) (*J. Ihringer, A. Küster, 1993*), sowie ein Guinierdiffraktometer mit automatischer Justierung und Umbau von Transmissions- in Reflexionsgeometrie (*K. Röttger, 1995*).

1.7 Übersicht

Aufgrund des erhöhten Messzeitbedarfs an der Beamline B2 (HASYLAB) wurde das MDS innerhalb von zwei Jahren entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen. Es ist vollständig kompatibel mit der vorhandenen Infrastruktur. Außerdem verbessert und erweitert es das experimentelle Angebot für Messkunden an dieser Beamline. In dieser Arbeit wird das MDS im wissenschaftlichen Kontext dargestellt. Die Arbeit besteht im wesentlichen aus drei Bereichen: Hardware, Theorie und Messergebnisse. In [Kapitel 2](#) werden die Funktionseinheiten des MDS physikalisch beschrieben. Dazu zählen verschiedene Darstellungsmöglichkeiten (z. B. Impulsraumdarstellung der Reflexion an den Analysatorkristallen), die Instrumentenfunktion und die Arbeitsbereiche der Analyseeinheiten. Die Justierung des MDS wird in [Kapitel 3](#) kurz vorgestellt. Theoretische und methodische Aspekte werden im [Kapitel 4](#) behandelt. Hier werden Themen wie die axiale Divergenz, die Reproduzierbarkeit und die Absorptionskorrektur diskutiert. Im [Kapitel 5](#) werden die Eich- und Testmessungen sowie Anwendungen gezeigt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass alle technischen Aspekte im Technischen Handbuch ([THB](#)) des MDS zu finden sind. Es gliedert sich in neun Kapitel. Diese werden hier kurz vorgestellt, damit der Leser einen Überblick über die dort aufgeführten Themen bekommt.

Das Technische Handbuch (THB) ist eigenständig aber auch eine Ergänzung zu dieser Arbeit.

Kapitel 1: Einleitung

Kapitel 2: Die Geometrie des MDS wird hinsichtlich konstruktiver Aspekte diskutiert.

Kapitel 3: Die Funktionseinheiten werden detailliert vorgestellt. Dazu zählen der Aufbau und die Funktionsweise der Antriebe, die mechanische Kopplung der Detektor- und der Analysatoreinheiten, der Aufbau und die Montage der Analysatorkristalleinheiten, die Realisierung ihrer Abschirmung und die Steuerung des MDS. Des Weiteren werden die Detektoren (Szintillationszähler) beschrieben und deren experimentell ermittelte Kennlinien (Linearität) mit der Theorie verglichen.

Kapitel 4: Die Justierung des MDS wird erläutert. Von der Justierung der Kristalle auf den Analysatoreinheiten, über die verschiedenen Justier Routinen (Wellenlängenänderung), bis zur Justierung der Probenträger wird alles detailliert beschrieben, um einen störungsfreien und effizienten Einsatz des MDS zu gewährleisten.

Kapitel 5: Der Routinebetrieb des MDS in den verschiedenen Betriebsmodi, wie mit dem Si-Analysatorkristall, dem Ge-CCM und der Vakuumkammer werden in diesem Kapitel beschrieben. Es wendet sich besonders an den Nutzer und enthält viele nützliche Tipps.

Kapitel 6: Alle verwendeten Programme werden erläutert und der Quellcode ist dokumentiert.

Kapitel 7: Es enthält die Verdrahtungspläne des MDS.

Kapitel 8: Die Datenblätter aller Bauteile von Fremdherstellern sind aufgelistet.

Kapitel 9: Die verwendete Literatur ist in diesem Kapitel aufgeführt.

Die Fertigungszeichnungen der Bauteile des MDS sind in der Dokumentation *Technische Zeichnungen* aufgeführt.

2. Aufbau des Multi-Detektor-Systems

2.1 Kapitelübersicht

Der Aufbau des Multi-Detektor-Systems (MDS) lässt sich aufgrund seines modularen Prinzips in mehrere Funktionseinheiten unterteilen - die Beugungsgeometrie, die synchrone Winkelverstellung der Kristalle und Detektoren, die Analysatoreinheiten, die Abschirmung, die Detektoren und die Steuerung des MDS. Ausgehend von der zugrundeliegenden Beugungsgeometrie des MDS wird zunächst der Strahlengang für die vier Detektoren erläutert. Dabei werden die Aspekte der symmetrischen und asymmetrischen Beugungsgeometrie und der Strahlaufweitung bei Flachproben detaillierter beschrieben. Dann wird die synchrone Winkelverstellung der Kristalle und Detektoren, eines der wesentlichen Merkmale des MDS, vorgestellt. Die vektorielle Beschreibung der Mechanik des MDS zeigt, dass die bestimmenden Parameter des gesamten Systems der Teilkreisradius, auf dem die Analysatorkristallachsen liegen, und der Winkeloffset der einzelnen Detektoren sind. Die gerätetechnischen Parameter des MDS und die Realisierung der synchronen Winkelverstellung werden dargestellt. Die Analysatoreinheiten mit dem Si-Kristall und dem Ge-CCM sind die röntgenoptisch wichtigsten Komponenten des MDS. Ihr physikalisches Funktionsprinzip wird in der Impulsraumdarstellung, mit der Methode von DuMond und mit der Phasenraum-Methode veranschaulicht. Die Auflösungsfunktionen und die Instrumentenfunktion des MDS werden für beide Konfigurationen detailliert beschrieben und mit den experimentellen Daten verglichen. Die wichtigsten Bestandteile des mechanischen Aufbaus der Analysatoreinheiten werden kurz vorgestellt. Dazu zählen die Lagerung und Positionierung der Kristalle sowie die Bedeutung der Bleischneide (Si-Analysatorkristall) zur Vermeidung des direkten Strahleinfalls in den Detektor bei kleinem Einfallswinkel. Die Öffnungsweiten der Blenden, das Leuchtvolumen, die Kristall- und Detektorstellung und die Ausleuchtung des Analysatorkristalls definieren die Arbeitsbereiche des MDS. Aus den physikalisch genau definierten geometrischen Verhältnissen und der Strahlungsoptik des MDS ist es möglich, Prognosen über die optimalen Arbeitsbereiche beider Konfigurationen (Si-Analysatorkristall, CCM) zu erstellen. Parameter, wie die Primärstrahlhöhe, die Strahlweite, die Strahlaufweitung und die Strahlauffretpunkte fließen in die theoretischen Betrachtungen ein und der Vergleich mit den Messdaten unterstreicht die Determiniertheit des MDS. Das konsequente Konzept der Abschirmung trägt mit zum guten Signal-Untergrund-Verhältnis bei (SNR ; siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5). Es umfaßt die Analysatorgehäuse, das Blendensystem und die Kollimatoren. Neben dem Wirkungsprinzip der Analysatorgehäuse wird das SNR für verschiedene Konfigurationen (ohne / mit Kollimator, mit Vakuumkammer) gezeigt. Die wesentlichen Eigenschaften der Kollimatoren, wie die Reduzierung des Raum- und Strahlvolumens werden kurz umrissen. Anschließend werden die Szintillationszähler, deren Aufbau und Einsatz sowie ihre Linearität beschrieben. Zum Schluß dieses Kapitels werden die wichtigsten Punkte zur Steuerung des MDS, im Rahmen des gesamten Bedienkonzeptes der Beamline B2 erläutert.

2.2 Die Beugungsgeometrie des MDS

Das röntgenoptische Grundprinzip des MDS basiert auf der von Cox (*D. E. Cox, 1983*) entwickelten Parallelstrahlgeometrie für höchstauflösende Pulver-Beugungsexperimente. Der parallele Synchrotronstrahl wird über einen Spiegel auf einen Doppelmonochromator geleitet, passiert ein Blendensystem und trifft auf die polykristalline Probe. Diese ist exakt im Mittelpunkt des Diffraktometerkreises angeordnet. Damit möglichst viele Kristallkörner zur Beugung beitragen (Verbesserung der Kristallkorn-Statistik) rotiert die Probe um ihre Normalenachse (bei Kapillarproben erfolgt die Rotation um die Längsachse der Kapillare) (*K. Burger, J. Ihringer, 1997; K. Burger, 1998*). Auf dem Diffraktometerkreis bewegt sich ein Sekundärmonochromator (Analysatorkristall) mit nachgeschaltetem Detektor. Der Vorteil dieser winkeldispersiven Methode besteht darin, dass Probenlagefehler im Gegensatz zu ortsauflösenden Geräten keine Rolle spielen. Im MDS werden vier dieser Parallelstrahlgeometrien vereint (Abb. 2.1).

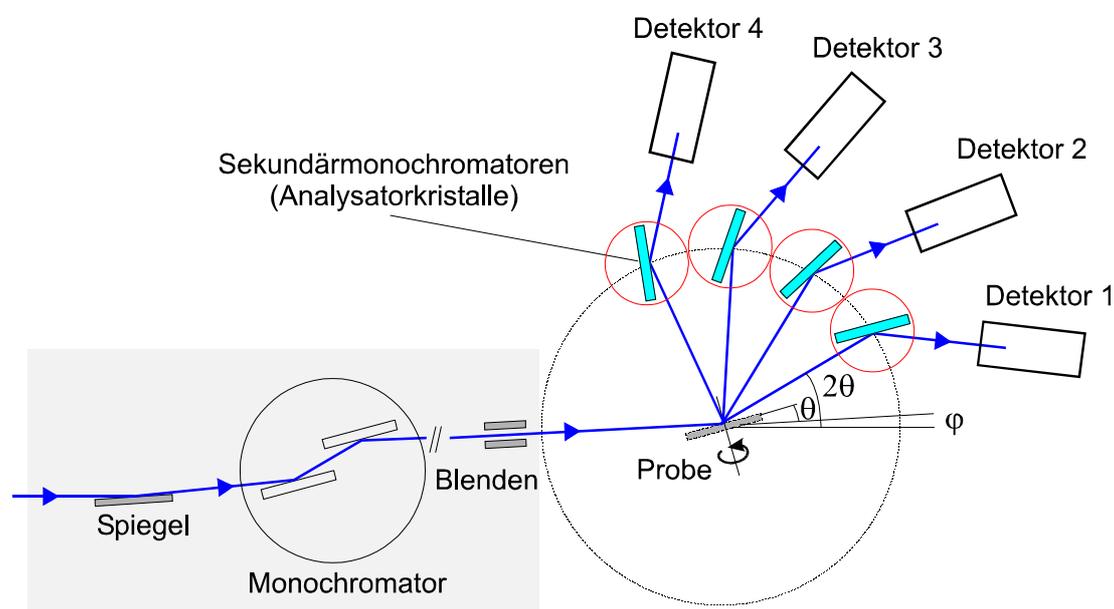


Abb. 2.1 Strahlengang des MDS. Der parallele Synchrotronstrahl wird über einen Spiegel auf den Doppelmonochromator und durch Blenden zur Probe geleitet. Diese rotiert um ihre Normalenachse. Der auf der Probe einfallende Strahl ist gegenüber der horizontalen Ebene um den Winkel φ geneigt. Die Probe wird gegenüber dem einfallenden Strahl um den Winkel θ verkippt. Die Sekundärmonochromatoren (Analysatorkristalle) mit den nachgeschalteten Detektoren um den entsprechenden Winkel 2θ . Die erste Analysatoreinheit (Kristall und Detektor) wird im symmetrischen $\theta/2\theta$ Mode betrieben. Die Einheiten 2 bis 4 besitzen jeweils einen konstanten Winkeloffset. (Der grau unterlegte Teil ist Bestandteil der Beamline B2 und wird im THB des MDS (Abschn. 2.2) detailliert beschrieben).

Der auf der Probe einfallende Strahl ist, bedingt durch die Strahlführung der Beamline B2, um den Winkel φ aus der Horizontalen gekippt. Die Probe wird entsprechend dem $\theta/2\theta$ Mode um den Winkel θ , der Analysatorkristall und der Detektor um den Winkel 2θ , gegenüber dem einfallenden Strahl gestellt. Die erste Analysatoreinheit wird im symmetrischen $\theta/2\theta$ Mode, die anderen werden mit einem konstanten Offset (jeweils 12.334°) betrieben. Bei der Untersuchung von Flachproben kommt es bei den an der Probe gebeugten Strahlen, die von den Analysator-

einheiten 2 bis 4 registriert werden, zu einer Strahlaufweitung (SHA). Die Strahlhöhen sind auf der einfallenden und ausfallenden Seite nicht mehr symmetrisch ($\theta/2\theta$), sondern asymmetrisch, d. h. die Strahlhöhe nimmt von der 1. Analysatoreinheit ($\theta/2\theta$) zu der 4. Analysatoreinheit ($\theta/2\theta + \text{Offset } 37^\circ$) zu (Abb. 2.2). Diese asymmetrische Beugung paralleler Synchrotronstrahlung unterscheidet sich von der von Toraya, Huang und Wu (*H.Toraya, T.C.Huang, Y.Wu, 1993*) untersuchten asymmetrischen Beugung darin, dass der Einfallswinkel θ nicht fixiert ist, sondern sich entsprechend $\theta/2\theta$ verändert.

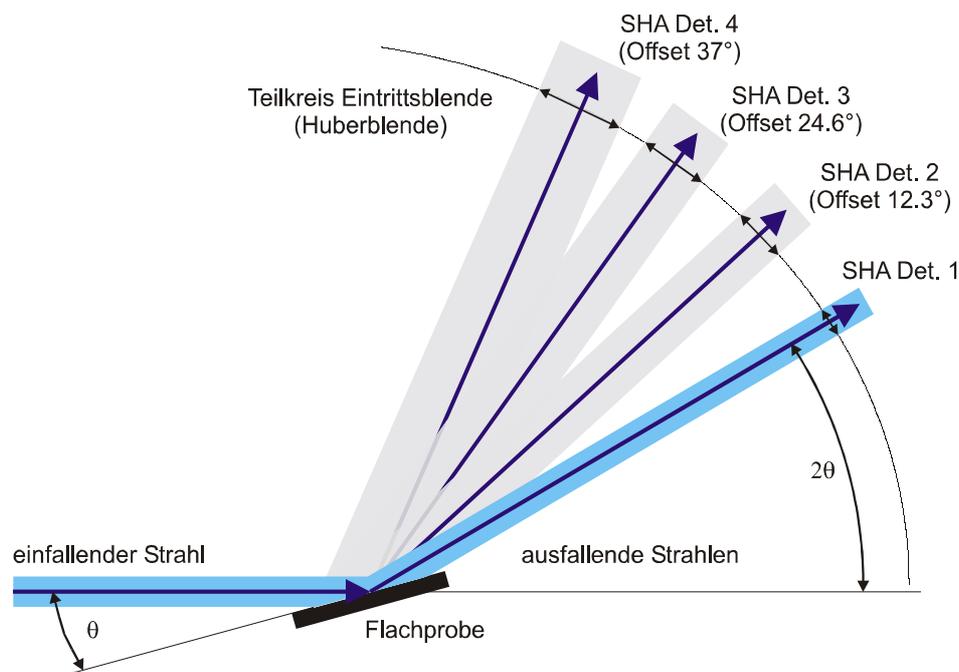


Abb. 2.2 Strahlaufweitung bei Flachprobengeometrie. Der Primärstrahl trifft mit dem Einfallswinkel $\theta = 15^\circ$ auf die Flachprobe. Die erste Analysatoreinheit registriert den ausfallenden Strahl bei $2\theta = 30^\circ$. Die SHA entspricht der Strahlhöhe des einfallenden Strahls. Die Analysatoreinheiten 2 bis 4 detektieren die an der Probe gebeugte Strahlung mit den jeweiligen Offsets. Der Blickwinkel der Detektoren auf das beleuchtete Probenvolumen führt bei diesen Analysatoreinheiten zur SHA.

Bei einem Einfallswinkels $\theta = 15^\circ$ und einer Primärstrahlhöhe von 2 mm ergeben sich für die Detektoren 1 bis 4 die SHA's: *Det.1* = 2 mm, *Det.2* = 3.55 mm, *Det.3* = 4.93 mm und *Det.4* = 6.09 mm. Mit zunehmendem Einfallswinkel werden die Unterschiede in der Strahlhöhe geringer (Abb. A.1.4). Die Spalthöhe der Eintrittsblenden hängt von den verwendeten Analysatorkristallen ab. Für die Si (111)-Analysatorkristalle sind große Spalthöhen einzustellen (Abschn. 2.4.4). Bei dem Einsatz der Ge (111)-Channel-Cut Analysatorkristalle hingegen wird eine optimale Arbeitsweise bei einer Spalthöhe von 1 mm erreicht (Abschn. 2.5.4). Die Eintrittsblenden schneiden aus dem Bereich der SHA einen Teil heraus. Bei der Untersuchung von Kapillarproben tritt keine SHA auf. Aufgrund der Rotationssymmetrie der Probe und ihrer geringen Ausdehnung detektieren alle vier Detektoren unter den gleichen Bedingungen, d. h. es tritt keine asymmetrische Beugung auf.

2.3 Die synchrone Winkelverstellung der Kristalle und Detektoren

Das allgemeine Prinzip der Mechanik des MDS ist in Abb. 2.3 dargestellt, die technische Realisierung ist in Abb. 2.4 zu sehen.

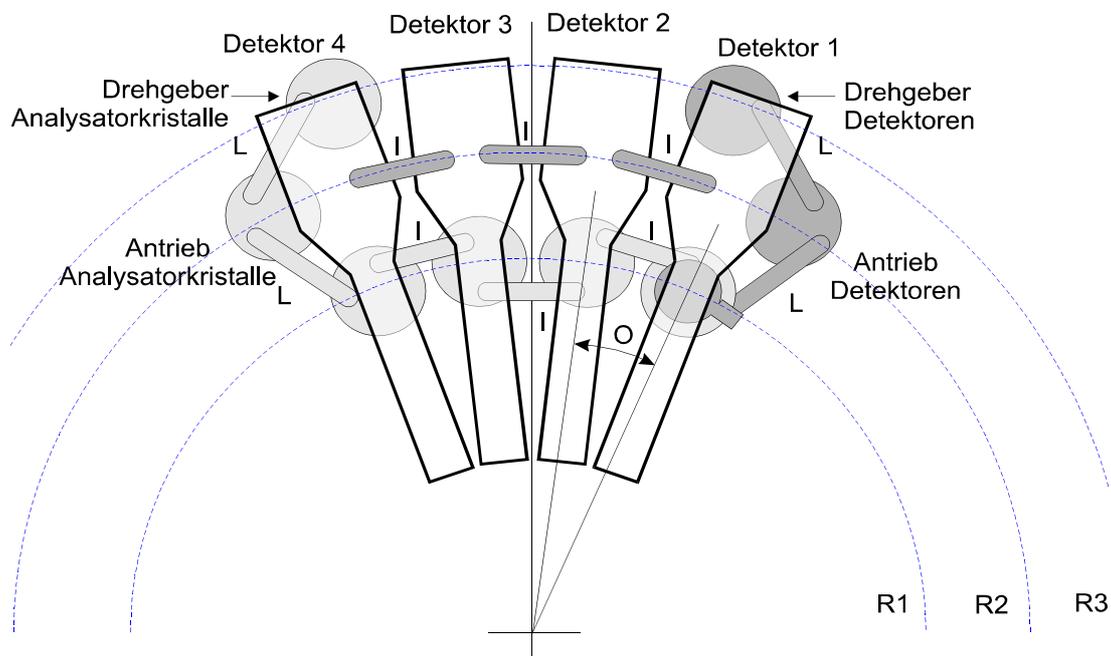


Abb. 2.3 Mechanik der synchronen Winkelverstellung der Analysatorkristalle (hellgrau) und der Detektoren (dunkelgrau). Die Achsen der Analysator- und Detektoreinheiten liegen auf dem Radius R1, die der Antriebe auf R2 und die der Drehgeber auf R3. Die langen Schubstangen L verbinden den Antrieb mit dem Drehgeber und mit einer der vier Einheiten, die kurzen Schubstangen l koppeln die Einheiten untereinander. Der Winkel O ist der konstante Winkeloffset zwischen den einzelnen Einheiten.

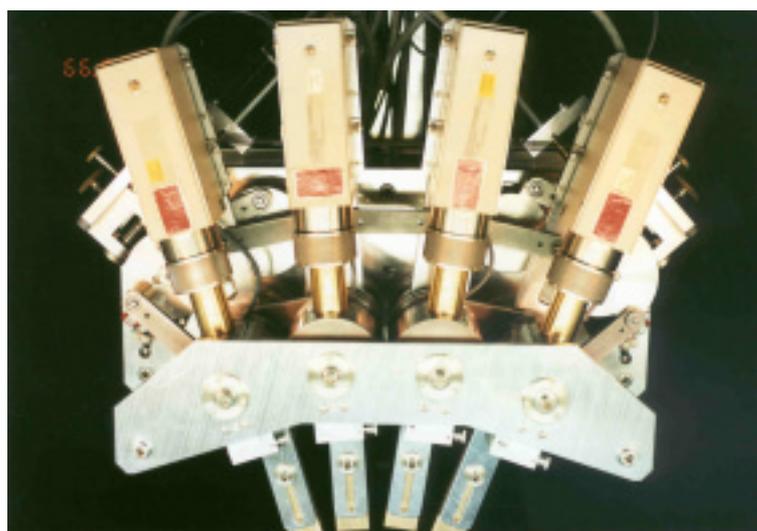


Abb. 2.4 Technische Realisierung der synchronen Winkelverstellung des MDS; Draufsicht entsprechend Abb. 2.3.

Die Mechanik beruht auf:

- vier getrennte Diffraktometer (Abb. 2.1),
- schlupffreie Kopplung der Analysatoreinheiten durch Schubstangen (Abb. 2.3),
- Kopplung der Detektoren durch Schubstangen (die Einheiten sind untereinander mit Federn verspannt),
- je ein Antriebsmotor mit Drehgeber für Analysatoreinheiten und Detektoren.

Das MDS ist eine Detektoreinheit, die an das hochauflösende Pulverdiffraktometer B2 (HASY-LAB) gebaut wird (H. Arnold et al., 1989). Damit ist der Radius des 2θ -Kreises gerätetechnisch vorgegeben. Der Radius ($R1$) des Kreises, auf dem die Analysatorkristallachsen liegen, und der Winkeloffset (O) der einzelnen Analysatoreinheiten sind die für die gesamte Geometrie des MDS bestimmenden Parameter (Abb. 2.3). Über den Winkeloffset (O) wird die Effizienz des MDS, d. h. der Überlapp der Winkelbereiche und die Datenstatistik definiert (Abschn. 5.4). Weitere Parameter sind der Verstellbereich der Analysatorkristalle (ω) und der Detektoren (Ω). Die Schubstangenlänge (L) der mechanischen Verbindungen zwischen dem Antrieb, dem Drehgeber und der Kopplung der vier Einheiten sowie die Radien der Kreise, auf denen die Antriebsachsen ($R2$) und die Drehgeber ($R3$) liegen, sind frei wählbar und den jeweils gegebenen Bedingungen anpassbar. Zu den begrenzenden Parametern gehören der maximale Radius der Mitnehmerscheiben durch den Winkeloffset (O), das Prinzip der Übertragung der Dreh- in die Translationsbewegung (Winkelverstellung) sowie die Korrelation von dem Winkeloffset (O) des MDS und dem Verstellbereich der Detektoren (Ω). Der erste begrenzende Parameter lässt sich leicht an der Kopplung zweier Scheiben darstellen (Abb. 2.5).

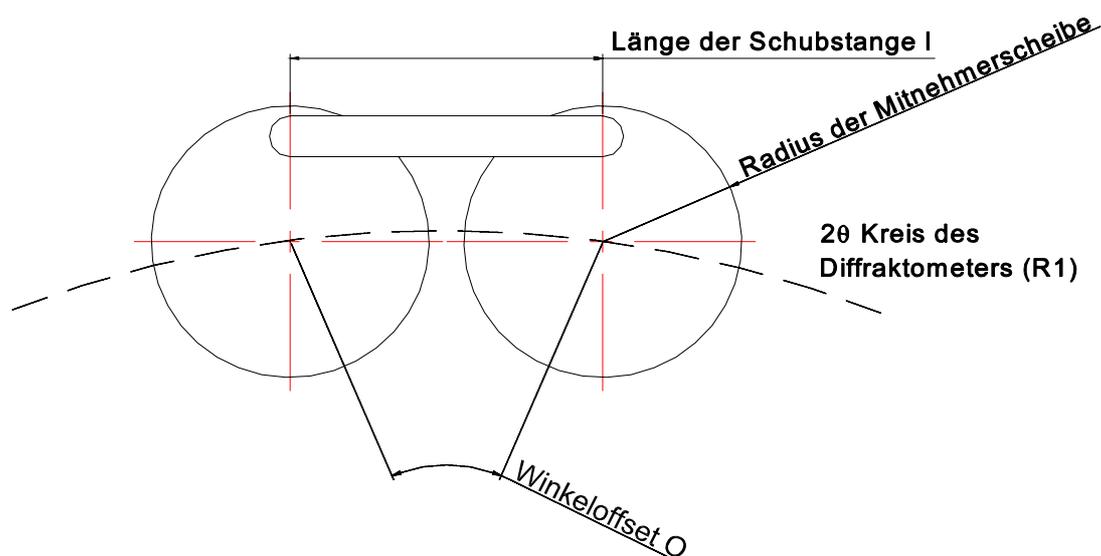


Abb. 2.5 Der Winkeloffset definiert bei vorgegebenem 2θ Kreis des Diffraktometers (Strichlinie) den Abstand der Analysatorkristallachsen (Mittelpunkte der beiden dargestellten Mitnehmerscheiben), den maximalen Radius der Mitnehmerscheiben (R_M) und die Länge der Schubstangen. Die Parameter (O) und ($R1$) definieren somit alle weiteren geometrischen Beziehungen.

Die Achsen der Analysatorkristalleinheiten liegen genau auf dem 2θ -Kreis des Diffraktometers (Mittelpunkte der beiden dargestellten Mitnehmerscheiben, Abb. 2.5) und ihr Abstand wird durch den Winkeloffset (O) vorgegeben. Die Radien der Mitnehmerscheiben (R_M) müssen kleiner als die Hälfte der Sehnenlänge (Verbindungsline zwischen den Mittelpunkten der Mitnehmerscheiben) sein (Gl. 2.1), damit die Bewegung der Scheiben gewährleistet wird.

$$R_M = RI \sin\left(\frac{O}{2}\right) \quad (2.1)$$

Die Schubstangenlänge l entspricht genau dem Abstand der Mitnehmerscheiben (Gl. 2.2). Dieser wird durch den Radius (RI) des 2θ -Kreises des Diffraktometers und den Winkeloffset (O) bestimmt

$$l = 2RI \cdot \sin(O) \quad (2.2)$$

Der zweite begrenzende Faktor, die Übertragung der Dreh- in die Translationsbewegung, wird durch konstruktive Bedingungen hervorgerufen. Die synchrone Kopplung der Scheiben erfolgt durch die Schubstange. Diese kann theoretisch eine maximale Winkelverstellung von $\pm 90^\circ$ übertragen (Abb. 2.6).

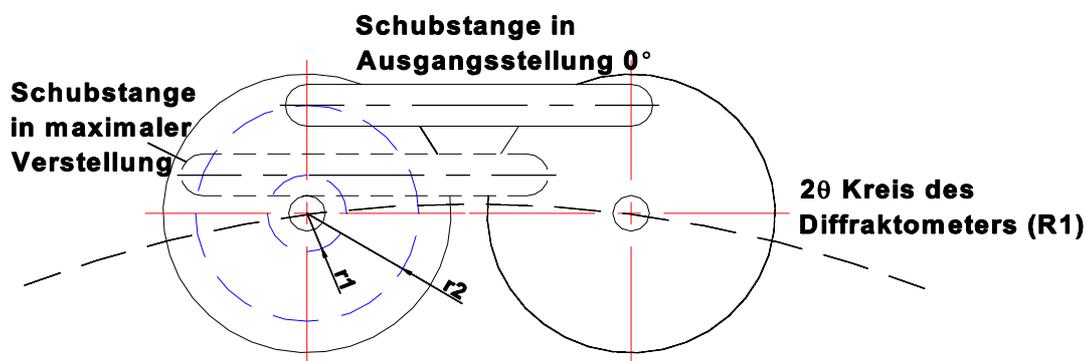


Abb. 2.6 Konstruktive Bedingungen bei der synchronen Kopplung der Scheiben: In der Ausgangsposition (0°) liegt die Schubstange (Mittellinie) in einem Abstand r_2 vom Mittelpunkt der Scheibe entfernt. Durch die Winkelverstellung bewegt sie sich bis zu einem Abstand r_1 an den Mittelpunkt der Scheibe heran. Aufgrund gerätetechnischer Parameter ist diese Bewegung begrenzt.

Der endliche Durchmesser der Drehachsen und die Breite der Schubstangen schränken das im Idealfall erreichbare Intervall der Winkelverstellung ($\pm 90^\circ$) auf $\pm 30^\circ$ ein. Dies bedeutet aber keine Begrenzung der Arbeitsmöglichkeit ($\Delta\lambda$ - Variation) des MDS. Der dritte begrenzende Faktor, die Korrelation von Winkeloffset (O) des MDS und dem Verstellbereich der Detektoren (Ω) ist durch die Länge der Trägerarme der Detektoren bedingt (THB, Abb. 3.10). Da auch die

Drehachsen der Trägerarme auf dem 2θ -Kreis des Diffraktometers liegen, hängen sie ebenfalls vom Winkeloffset (O) ab. Die für die Geometrie des MDS wichtigen Positionen (Gl. 2.3) der unterschiedlichen Achsen auf den Teilkreisen werden durch die Vektorkonstruktion zum MDS im Anhang (Abb. A.1.2) beschrieben.

$$\begin{aligned}
 \vec{x}_1 &= \frac{1}{2} \vec{l} \\
 \vec{x}_2 &= \frac{1}{2} \vec{l} + R_I(O) \vec{l} \\
 \vec{x}_3 &= \frac{1}{2} \vec{l} + R_I(O) \vec{l} + R_{II}(\pi/2 - 3/2O - \delta_1) \vec{L} \\
 \vec{x}_4 &= \frac{1}{2} \vec{l} + R_I(O) \vec{l} + R_{II}(\pi/2 - 3/2O - \delta_1) \vec{L} + R_{III}(\pi/2 - 3/2O - \xi_1 + \delta_1) \vec{L}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Ausgehend von der Symmetrieachse des MDS, y-Achse in Abb. A.1.2, werden die Positionen der mittleren Analysatoreinheiten (2. und 3.) durch den Vektor \mathbf{x}_1 und dessen Spiegelung ($-\mathbf{x}_1$) an der y-Achse definiert. Die Positionen der beiden äußeren Analysatoreinheiten (1. und 4.) werden durch die Vektoren \mathbf{x}_2 ($-\mathbf{x}_2$) dargestellt. Die Lage der Antriebsachsen werden durch \mathbf{x}_3 ($-\mathbf{x}_3$) und die der Drehgeber durch \mathbf{x}_4 ($-\mathbf{x}_4$) beschrieben. Die sich aus der Vektorkonstruktion ergebenden Parameter des MDS sind in der Tab. 2.1 zusammengefasst.

Parameter	Wert
Teilkreis für die Achsen der Analysatoreinheiten Radius (R1)	380 mm
Teilkreis für die Achsen der Antriebsmotoren Radius (R2)	460 mm
Teilkreis für die Achsen der Drehgeber Radius (R3)	470 mm
Länge der langen Schubstangen (L)	90 mm
Länge der kurzen Schubstangen (l)	81.65 mm
Verkippungswinkel Antrieb (δ_1)	30.227 °
Verkippungswinkel Antrieb (δ_2)	89.169 °
Offset zw. den Einheiten (O)	12.334 °

Tab. 2.1 Gerätetechnische Parameter des MDS an der Beamline B2 (HASYLAB).

Die synchrone Winkelverstellung der Detektoren ist komplett von der der Analysatorkristalle entkoppelt. Die mechanische Kopplung der Detektoreinheiten ist in einer oberen Ebene angeordnet (in Abb. 2.3 dunkelgrau dargestellt), die der Analysatorkristalle liegt darunter (in Abb. 2.3 hellgrau dargestellt). Eine detaillierte Beschreibung der Antriebe und der Kopplungen der Detektor- und Analysatorkristalleinheiten ist im THB des MDS zu finden (Abschn. 3.2, 3.3, 3.4). Die synchrone Winkelverstellung der Analysatorkristalle wird ergänzt durch die zusätzliche Möglichkeit der individuellen Korrektur des Verstellwinkels der Analysatorkristalle (THB, Abschn. 3.5.1).

2.4 Die Analysatoreinheiten - Der Si-Analysatorkristall

Die Analysatoreinheiten arbeiten als Sekundärmonochromatoren und sind das zentrale röntgenoptische Element des MDS. Sie dienen erstens, wegen der geringen Darwin-Reflexionsbreiten idealer Kristalle, als sehr enge Kollimatoren, welche das Auflösungsvermögen $\Delta d/d = \cot \theta \Delta \epsilon$ des Gerätes bestimmen. Ein zweiter, davon völlig entkoppelter Vorteil ist die Unterdrückung aller inelastischer Streuprozesse an der Pulverprobe, womit sie außerhalb des engen Intervalls $\lambda_0 \pm \Delta \lambda_0 = \lambda_0 \pm \lambda_0 \cot \theta_{ANAL} \cdot \Delta \theta_{DARWIN}$ liegen. Für Si (111) und Ge (111) liegt $\Delta \theta_{DARWIN}$ bei 7" und 17", wodurch ein $\Delta \lambda_0 = \pm 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ (Si), $\pm 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ (Ge) bedingt ist. Sie werden durch die oben beschriebene Mechanik synchron auf die zu analysierende Wellenlänge eingestellt. Ihr Aufbau untergliedert sich in den Feintrieb zur individuellen Korrektur des Verstellwinkels der Analysatorkristalle, das Analysatorgehäuse (Abschirmung) und die modularen Trägereinheiten mit den Analysatorkristallen. Letztere liegen in zwei Konfigurationen vor: dem flachen Si (111)-Analysatorkristall und dem Ge (111)-Channel-Cut Analysatorkristall. Für den an technischen Details interessierten Leser sei auf das Technische Handbuch des MDS verwiesen, dort wird der Aufbau der Analysatoreinheiten (THB, Abschn. 3.5) ausführlich beschrieben.

2.4.1 Prinzip und Idee

Die Si-Analysatorkristalle sind für einen Einsatz in einem Wellenlängen- (Energiebereich) von 0.5 Å (24.8 keV) bis 1.7 Å (7.3 keV) bestimmt. Sie werden in symmetrischer Bragg-Reflexion betrieben (Abb. 2.7). Für den angegebenen Wellenlängenbereich liegt der Einfallswinkel θ (Analysatorkristall) zwischen 4.5° und 15.7°. Der Detektor ist entsprechend auf den Winkel 2θ (9.15° - 31.46°) einzustellen (THB, Tab. 5.1).

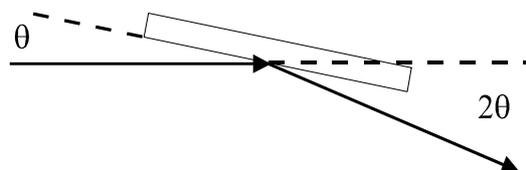
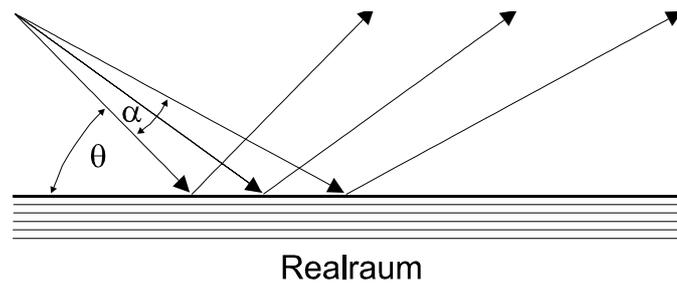


Abb. 2.7 Symmetrische Bragg-Reflexion am Si-Analysatorkristall.

Der Analysatorkristall liefert eine sehr gute Winkelauflösung (Abb. C.1.4), die mit keinem anderen röntgenoptischen Element wie z. B. einem PSD erreicht werden kann. Die hohe Qualität des Si-Materials (geringe Darwin-Reflexionsbreite) gewährleistet eine optimale Beugung der Strahlung an der (111)-Netzebene. Die Wirkungsweise der Beugungsanordnung wird anhand verschiedener Darstellungsmethoden erläutert. Im Folgenden werden die Darstellung im Impulsraum und die beiden graphischen Methoden, die Methode von DuMond (*J. W. M. DuMond, 1937*) und die Phasenraum Methode, vorgestellt. Die beiden Letzteren werden vorwiegend zur Konstruktion röntgenoptischer Geräte verwendet.

Im Impulsraum wird der Synchrotronstrahl als Vektor in einem Sektor mit dem Öffnungswinkel α (Divergenz des einfallenden Strahls) dargestellt. Die unterschiedlich langen Vektoren entsprechen verschiedenen Wellenlängen ($k = 2\pi/\lambda$). Der an der Probe gebeugte Strahl trifft mit dem Einfallswinkel θ im Realraum auf den Analysatorkristall (Abb. 2.8). Die Netzebenen liegen



Realraum

Abb. 2.8 Darstellung des Si-Analysatorkristalls im Realraum. θ ist der Einfallswinkel, α die Divergenz des einfallenden Strahls.

parallel zur Kristalloberfläche, es findet symmetrische Reflexion statt. Entsprechend der Konvention werden der einfallende und ausfallende Wellenvektor mit \vec{k}_0 und \vec{k}_1 bezeichnet. Findet elastische Streuung statt, so gilt $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1|$. Grundlage für die Betrachtungen im Impulsraum ist das Streu-Dreieck (Abb. 2.9).

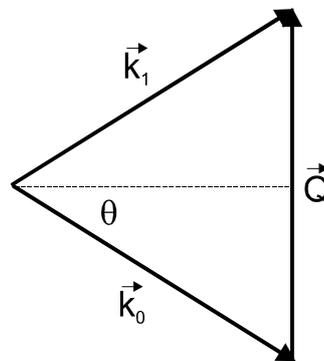


Abb. 2.9 Streu-Dreieck

Bei der Reflexion eines einfallenden Teilchens mit Eingangsimpuls $\hbar \vec{k}_0$ nach $\hbar \vec{k}_1$ ist $\hbar \vec{Q}$ der Impulsübertrag. Ich folge dem üblichen losen Sprachgebrauch und bezeichne den Schließungsvektor des Streu-Dreiecks $\vec{Q} = 2\pi \mathbf{H} = 2\pi$ (Netzebenennormalenvektor) als Impulsübertrag. Die reflektierten Strahlen bilden für einen idealen Kristall (i) (Abb. 2.10 oben) das Impulspaket mit den Komponenten

$$\begin{aligned} \Delta k_{1(i)\perp} &= |k| \alpha = 2\pi \frac{\alpha}{\lambda} \quad , \\ \Delta k_{1(i)\parallel} &= |k| \alpha \cot \theta = \alpha \cot \theta \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned} \quad (2.4)$$

senkrecht und parallel zur mittleren Richtung des reflektierten Strahls. Ein nicht-idealer Kristall besitzt eine Mosaikstruktur, welche durch die Mosaikbreite η beschrieben wird. Sie ist die mittlere Breite des Winkelversatzes im Mosaikkristall und es gilt immer $\eta \gg \Delta\theta_{\text{DARWIN}}$. In den hier durchgeführten Berechnungen im Impulsraum werden für die Mosaikbreiten η die berechneten Darwin-Reflexionsbreiten verwendet. Vernachlässigt man die sehr geringe Divergenz α , so ergibt sich die in Abb. 2.10 (Mitte) dargestellte Impulsraumdarstellung für den Mosaikkristall (m). Werden bei einem Kristall ein endliches α und η zugelassen, folgt die in Abb. 2.10 (unten) abgebildete Darstellung.

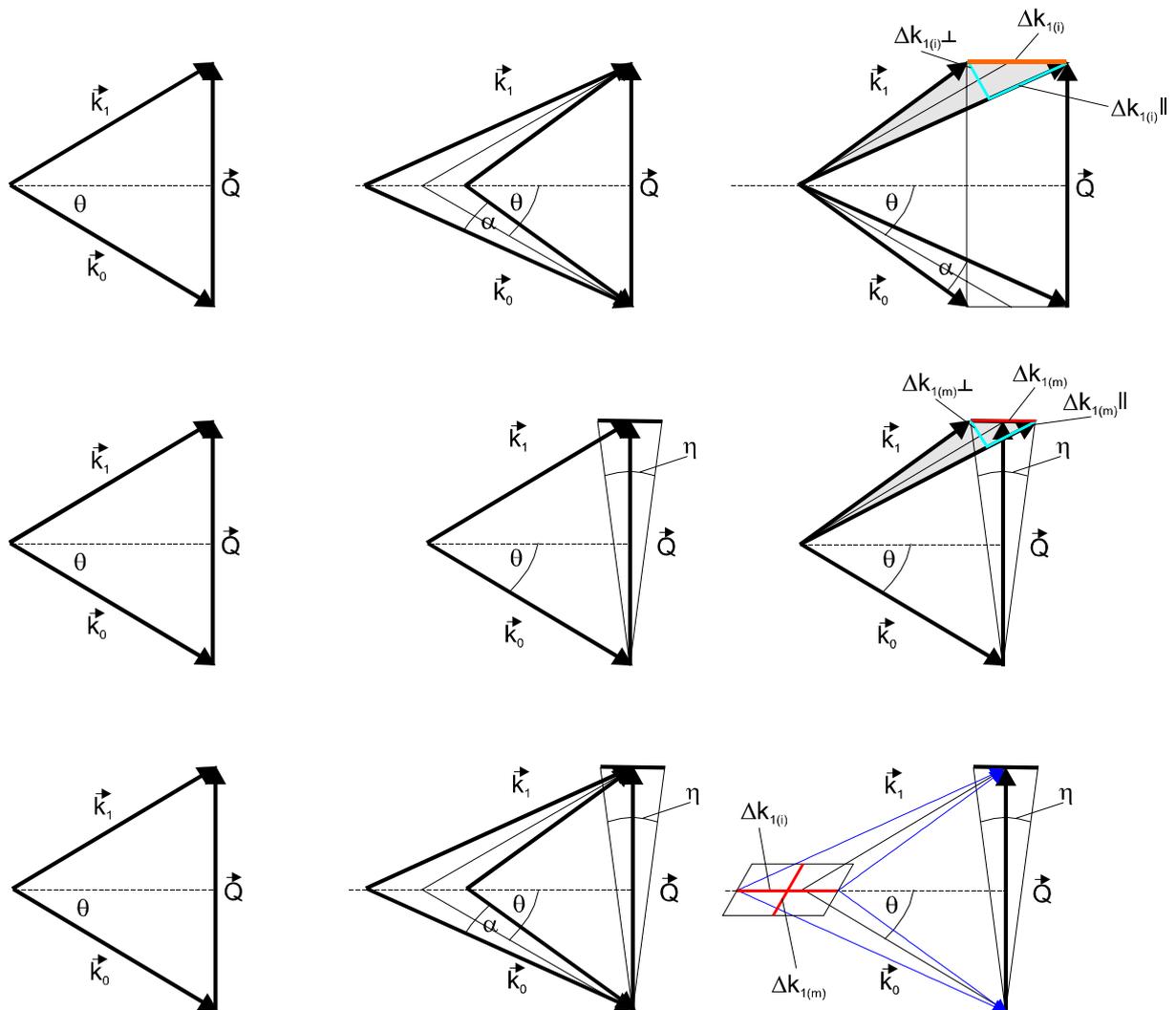


Abb. 2.10 Darstellung des Si-Analysatorkristalls im Impulsraum. In der oberen Reihe sind die Diagramme für den idealen Kristall (i), in der mittleren Reihe die für den Mosaikkristall und in der unteren Reihe die für einen Kristall mit endlichem α und η abgebildet. Ausgangspunkt ist jeweils das Streu-Dreieck (links). Die Impulspakete sind rot, die Komponenten hellblau dargestellt (rechts).

Das Impulspaket eines Kristalls mit der Mosaikbreite η besitzt die Komponenten

$$\begin{aligned} \Delta k_{1(m)\perp} &= \eta \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \quad , \\ \Delta k_{1(m)\parallel} &= \eta \cot \theta \frac{2\pi}{\lambda} \quad . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Sind α und η endliche Größen, so liefern $\Delta k_{1(i)}$ und $\Delta k_{1(m)}$ das Impulspaket des reflektierten Strahls (Abb. 2.11).

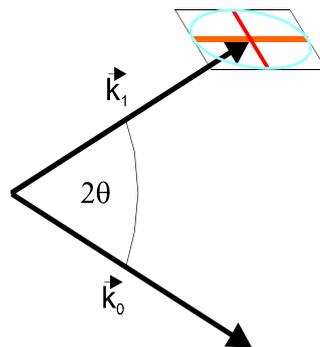


Abb. 2.11 Impulspaket des reflektierten Strahls.

Die Intensität des Strahls ist durch das Volumen des Impulspaketes gegeben.

$$\begin{aligned}
 dN &= N_0 \frac{I}{4\pi} \cdot \Delta\lambda \cdot \Delta\Omega \\
 &= N_0 \frac{I}{4\pi} \Delta V_k \\
 &= N_0 \frac{I}{4\pi} (k_0 \eta) \cdot (k_0 \Delta\alpha_{\text{vertikal}}) \cdot (k_0 \cot\theta \alpha) \\
 &= N_0 \frac{I}{4\pi} \Delta k_{1(m)\perp} \cdot \Delta k_{1(i)\perp} \cdot \Delta k_{1(i)\parallel} \\
 dN &= N_0 \frac{I}{4\pi} (k_0^3 \cot\theta \eta \alpha \Delta\alpha_{\text{vertikal}})
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Um eine möglichst hohe Auflösung zu erzielen, muss die optimale Form für das Impulspaket gefunden werden, bei der das Volumen konstant ist. Dies wird erreicht, wenn von Δk_i die parallele Komponente möglichst groß und die senkrechte Komponente möglichst klein ist (siehe auch Abschn. 2.5.2). Mit einer Divergenz $\alpha = 4 \text{ mrad}$ und einer Mosaikbreite $\eta = 0.015 \text{ mrad}$ ($\lambda = 0.5 \text{ \AA}$) und $\eta = 0.052 \text{ mrad}$ ($\lambda = 1.7 \text{ \AA}$) ergeben sich für den Si-Analysatorkristall die Werte in Tab. 2.2. Für die Mosaikbreiten werden die berechneten Darwin-Reflexionsbreiten (Tab. A.3.1) verwendet.

	$\lambda = 0.5 \text{ \AA}$	$\lambda = 1.7 \text{ \AA}$
$\Delta k_{1(i)\perp}$ in $1/\text{\AA}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
$\Delta k_{1(i)\parallel}$ in $1/\text{\AA}$	0.64	$5 \cdot 10^{-2}$
$\Delta k_{2(m)\perp}$ in $1/\text{\AA}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
$\Delta k_{2(m)\parallel}$ in $1/\text{\AA}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$

Tab. 2.2 Werte der Impulspakete $\Delta k_{1(i)}$ und $\Delta k_{2(m)}$ für den Si-Analysatorkristall bei den Wellenlängen $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ und $\lambda = 1.7 \text{ \AA}$.

Mit Hilfe der Methode von DuMond werden optische Systeme im Winkel-Wellenlängen-Raum beschrieben. Sie wird vor allem zur qualitativen Beurteilung der Kenngrößen von Diffraktometern, wie des Akzeptanzwinkels und der Wellenlänge des Systems und gleichzeitig auch der Größe der Winkel- ($\Delta\theta$) und Wellenlängenstreuung ($\Delta\lambda$) der transmittierten bzw. reflektierten Strahlung, verwendet. Wichtige Kenngrößen der Methode von DuMond sind der Asymmetrieparameter b

$$b = \frac{\sin(\theta_B - \alpha)}{\sin(\theta_B + \alpha)} \quad (2.7)$$

mit dem Bragg-Winkel θ_B und dem Asymmetriewinkel α sowie die Winkelbreiten ω_s , ω_o und ω_h .

$$\omega_s = \frac{2}{\sin 2\theta_B} \frac{r_e \lambda^2}{\pi V} C |F_{hr}| e^{-M} \quad (2.9)$$

$$\omega_o = \frac{\omega_s}{\sqrt{b}} \quad ; \quad \omega_h = \omega_s \sqrt{b} \quad (2.8)$$

Die Eigenwinkelbreite der Bragg-Reflexe wird mit ω_s beschrieben, die des einfallende Strahls mit ω_o und die des reflektierten Strahls mit ω_h . Vertiefende Informationen sind im Skript "Analytorkristalle und Monochromatoren" zu finden (SAM, Abschn. 2.2.5). Für den in symmetrischer Reflexion betriebenen Si-Analysatorkristall ergibt sich ein recht einfaches DuMond-Diagramm (Abb. 2.12).

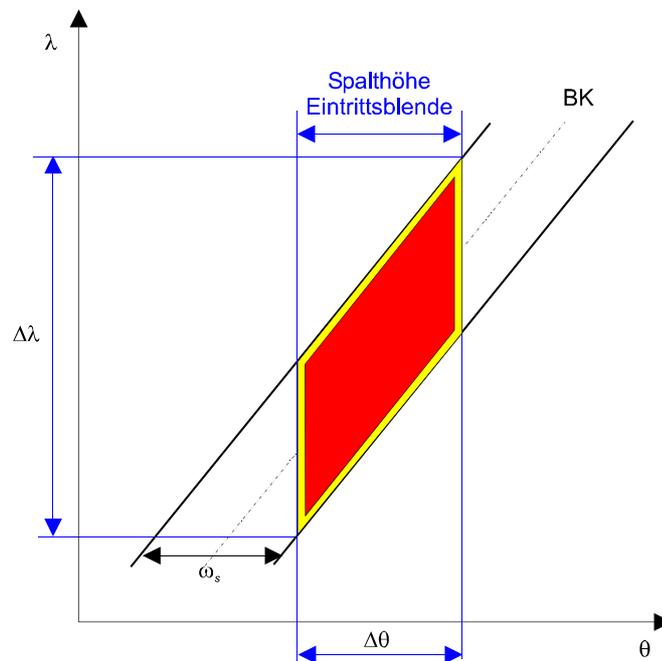


Abb. 2.12 DuMond-Diagramm für den Si-Analysatorkristall; einfallender Strahlbereich (gelbes Parallelogramm), reflektierender Bereich (rotes Parallelogramm). $\Delta\theta$ gibt den Akzeptanzwinkel bzw. die Winkelstreuung der transmittierten Strahlung an, $\Delta\lambda$ entsprechend die Wellenlängenstreuung.

Das Bragg-Gesetz liefert für einen Kristall eine sinusförmige Kurve $\lambda(\theta)$ ($BK = \text{Bragg-Kurve}$, siehe Liste der verwendeten Abkürzungen und Variablen S. 5). Die Breite dieser Kurve entspricht der tatsächlichen Winkelbreite der Bragg-Reflexe ω_s . Durch die Öffnungsweite der Eintrittsblende wird aus BK ein parallelogrammförmiger Bereich herausgeschnitten. Das gelbe Parallelogramm entspricht dem auf den Kristall auftreffenden Strahlbereich, das rote Parallelogramm dem reflektierten Bereich. Da symmetrische Reflexion stattfindet, ist der Asymmetrieparameter $b = 1$. Daraus resultiert zum einen, dass die Winkelbreiten ω_o und ω_h des einfallenden bzw. des reflektierten Strahls gleich ω_s sind und zum anderen die Differenz der Zentren der Reflexionskurven $R(\theta_o)$ und $R(\theta_h)$ gleich Null ist (SAM, Abschn. 2.3.1). Die Kurven und damit die beiden Parallelogramme liegen deckungsgleich aufeinander. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind sie kaskadenförmig dargestellt.

Zur Beschreibung des Transports der Röntgenstrahlen durch die optischen Elemente im Orts-Winkel-Raum wird die Phasenraum-Methode verwendet. Ihren Ursprung hat diese Methode in der Beschreibung von geladenen Teilchenstrahlen (*A. P. Banford, 1966*). Sie wurde erst später auf die Röntgenoptik für Synchrotronstrahlung angewendet (*P. Pianetta, I. Lindau, 1977; J. B. Hastings, 1977*). In der Realraumdarstellung (Abb. 2.13 oben) wird der einfallende Strahl durch den räumlichen Querschnitt l_o , ω_o und den lateralen Versatz x_o , der reflektierte Strahl durch die entsprechenden Komponenten mit dem Index h beschrieben. Unter dem lateralen Versatz (x_o, x_h) ist der durch Strahllageschwankungen variierende Strahlauffreffpunkt auf der Kristalloberfläche zu verstehen. Die durch den lateralen Versatz der Strahlen und der optischen Achse entstehenden Winkel (x_o', x_h') werden in der Phasenraumdarstellung auf der Ordinate, die Ortskomponenten (x_o, x_h) auf der Abszisse aufgetragen (Abb. 2.13 unten). Aufgrund der symmetrischen Reflexion gilt wieder $\omega_o = \omega_h = \omega_s$ ($b = 1$) und das Liouville'sche Theorem ($\omega_o \cdot l_o = \omega_h \cdot l_h$) liefert $l_o = l_h$. Das Abstrahlungsfenster ist die Transformation des Akzeptanzfensters in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters b . Je stärker sich der Asymmetrieparameter b dem Wert eins nähert, desto größer wird die Schnittmenge (Überlagerung) aus Akzeptanz- und Abstrahlungsfenster, bei $b = 1$ sind sie deckungsgleich.

Alle drei gezeigten Darstellungsmethoden geben die symmetrische Reflexion durch die deckungsgleiche Überlagerung von Elementen der einfallenden und der reflektierten Strahlung wieder. Sie liefern somit äquivalente Aussagen, die ihre unabhängige Anwendbarkeit unterstreichen.

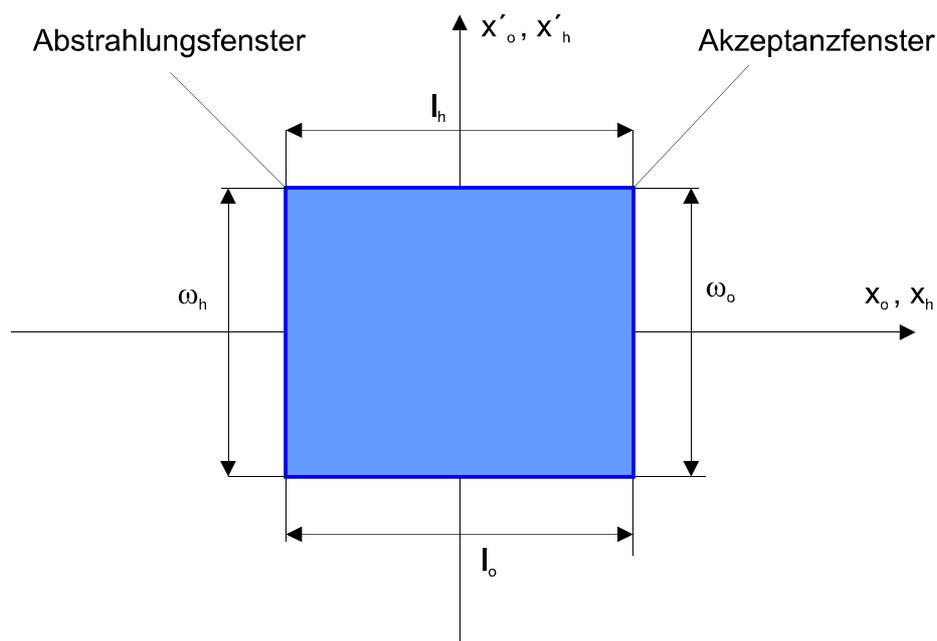
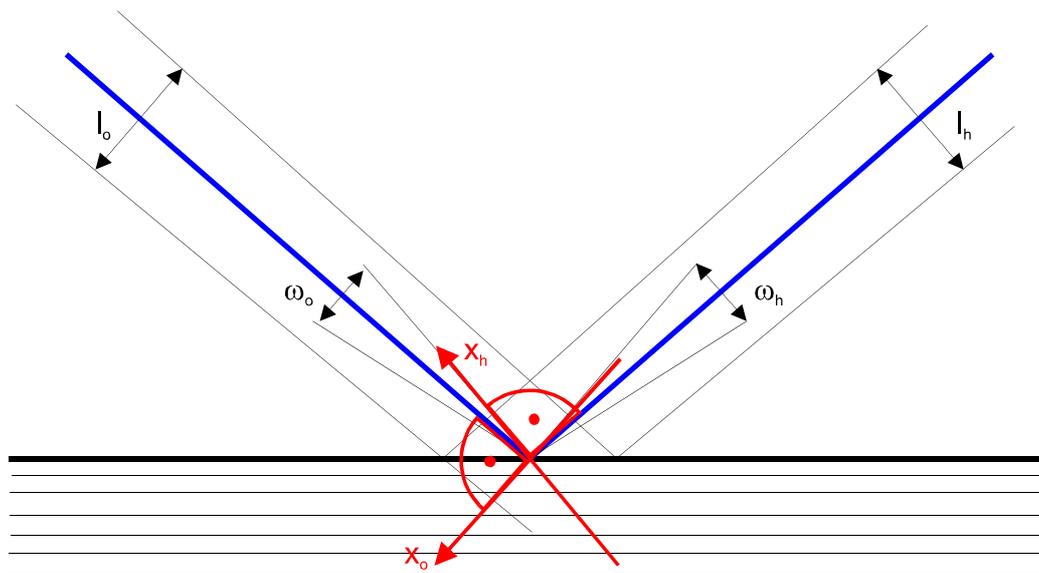


Abb. 2.13 Symmetrische Reflexion an einem Flachkristall. Oben sind die räumlichen Querschnitte der Strahlen l_o (einfallender Strahl), l_h (reflektierter Strahl) mit den entsprechenden Winkelbreiten ω_o und ω_h dargestellt. Aufgrund der symmetrischen Geometrie gilt $\omega_o = \omega_h = \omega_s$ (Asymmetrieparameter $b = 1$) und aus dem Liouville'schen Theorem folgt $l_o = l_h$. Außerdem sind die lateralen Versätze (rote Pfeile) von den optischen Achsen (x_o, x_h) eingezeichnet. Die untere Grafik zeigt die zugehörige Phasenraumdarstellung. Für die symmetrische Geometrie müssen das Akzeptanz- und Abstrahlungsfenster deckungsgleich sein (kaskadenförmig dargestellt).

2.4.2 Auflösungsfunktion des MDS mit Si-Analysatorkristall

Für die Herleitung von Auflösungsfunktionen für Diffraktometer existieren verschiedene Ansätze. Eine allgemeine Behandlung von Auflösungsfunktionen für ein mit drei Kristallen ausgestattetes Diffraktometer wurde von Bubakova, Drahoukupil & Fingerland verwendet (*R. Bubakova, J. Drahoukupil & A. Fingerland, 1961*). Ihre Methode basiert darauf, dass die Pulverprobe als Kristall mit unendlicher Mosaikverbreitung betrachtet wird. Die beiden anderen Kristalle sind der Monochromator und Analysator. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Auflösungsfunktion, speziell für Pulverdiffraktometer, stellte Sabine (*T.M. Sabine, 1987*) vor. Sein geometrisches Konzept wird im Folgenden für die Erläuterung der röntgenoptischen Parameter angewendet. Die Berechnung der Auflösungsfunktionen verschiedener Pulverdiffraktometer und ihr Vergleich mit experimentellen Daten wurde von Wroblewski (*T. Wroblewski, 1991*) durchgeführt. Basierend auf seinen Formulierungen hinsichtlich der verschiedenen Kristallanordnungen wird die Instrumentenfunktion für den MDS mit Si-Analysatorkristall und Ge-CCM (Abschn. 2.5.2) bestimmt und mit den experimentellen Daten verglichen.

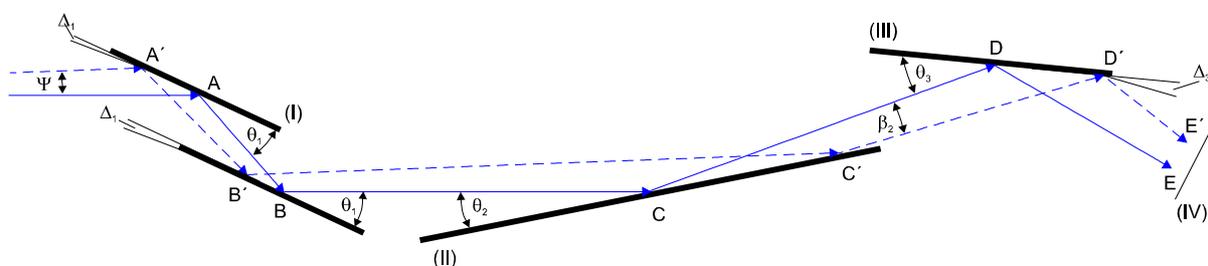


Abb. 2.14 Strahlgeometrie für MDS mit Ge-Doppel-Kristall Monochromator (I), Probe (II), Si-Analysatorkristall (III) und Detektor (IV). Der Zentralstrahl (ABCDE, durchgezogene blaue Linie) stellt den Idealfall, der zweite Strahl (A'B'C'D'E', gestrichelte blaue Linie) den Fall unter Berücksichtigung der Mosaik- bzw. Darwinbreite (Δ_1 , Δ_3) der Kristalle dar. Die Divergenz der Primärstrahlung sei Ψ , die Braggwinkel sind mit θ_1 , θ_2 , und θ_3 angegeben. Die Winkelabweichung des zweiten Strahls vom Zentralstrahl ist mit β_2 angegeben.

Die Gerätekonfiguration des MDS mit Si-Analysatorkristall ist in Abb. 2.14 dargestellt. Der vom kollimierenden Spiegel (THB, Abschn. 2.2) kommende Zentralstrahl trifft auf den Ge (111) Doppel-Kristall Monochromator (I) und wird im Bragg-Winkel θ_1 auf die Pulverprobe (II) reflektiert. An ihr wird der Strahl gebeugt (θ_2) und gelangt über den Si-Analysatorkristall (III) in den Detektor (IV). Der Reflexionswinkel an (III) wird durch θ_3 beschrieben. Die auch bei nahezu perfekten Kristallen vorhandene Mosaikverteilung sowie die Darwinbreite der Kristalle gehen in die Parameter Δ_1 (Monochromator) und Δ_3 (Analysatorkristall) ein. Der Weg des Zentralstrahls sei mit ABCDE bezeichnet. Aufgrund der Winkelverteilung (Divergenz Ψ) des auf den Monochromator einfallenden Strahls wird ein zweiter Strahl (A'B'C'D'E') betrachtet. Dieser Strahl an im Winkel Δ_1 verkippten Mosaikblöcken reflektiert. Der Strahl wird dann unter einem anderen Winkel an der Probe gebeugt als der Zentralstrahl. Die Winkelabweichung des zweiten Strahls vom Zentralstrahl wird durch β_2 beschrieben. Auch im Si-Analysatorkristall sind Mosaikblöcke vorhanden, so dass hier ebenfalls die Reflexion an einer verkippten Ebene (Δ_3) stattfinden kann.

Zunächst wird die Intensität $I(\gamma)$ definiert und die für diese Gerätekonfiguration spezifische Formulierung der Intensität entwickelt. Anschließend wird die Instrumentenfunktion hergeleitet. Die gesamte vom System transmittierte Intensität $I(\gamma)$ bei einem Winkelwert γ ist als Faltung aus der spektralen Verteilung $I_0(\lambda)$ und der Winkelverteilung $H(\alpha, \varphi)$ des Einfallstrahls mit den Transmissionsfunktionen T_i der optischen Komponenten des Systems und dem Akzeptanzbereich des Detektors S definiert (Gl. 2.10).

$$I(\gamma) = \int \dots \int d\lambda \, d\alpha \, d\varphi \, d\beta_1 \dots d\beta_n \, d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_n \, I_0(\lambda) \, H(\alpha, \varphi) \prod_{i=1}^n T_i(\beta_i, x_i, y_i, \varepsilon_i) \, S(\gamma, x_n, \beta_n, \varepsilon_n) \quad (2.10)$$

Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung kann $I_0(\lambda)$ als konstant angenommen werden. Die Winkelverteilung $H(\alpha, \varphi)$ besteht aus einer parallel $F(\alpha)$ und einer senkrecht $G(\varphi)$ zur Reflexionsebene liegenden Komponente. Die Transmissionsfunktionen T_i werden aus dem Produkt von Darwin-Breite $D(x_i - y_i, \varepsilon_i)$ und Mosaikverteilung $M(\beta_i, \varepsilon_i)$ des i -ten Kristalls gebildet. Die Winkelabweichung vom Bragg-Winkel wird mit x_i angegeben und rekursiv aus der Verkippung des Mosaikblockes β_{i-1} und der Winkelabweichung x_{i-1} des zuvor reflektierenden Kristalls $i-1$ berechnet ($x_i = \sigma_{i-1,i}(x_{i-1} + \beta_{i-1}) + \beta_i$). Der Parameter $\sigma_{i-1,i}$ gibt die Orientierung der Kristalle $i-1$ und i gegenüber dem Strahl an. Dabei gilt (+1) für beiderseitig und (-1) für einseitig dem Strahl gegenüber angeordnete Kristalle. Die Variable y_i gibt die Ableitung der Bragg-Bedingung nach der Wellenlängenverteilung an ($y_i = \Delta\lambda(d\Theta_i/d\lambda)$). Die Größe ε_i beschreibt die nicht von der reflektierenden Netzebene stammenden Beiträge zur Divergenz und zur Mosaikverteilung. Da sie von zweiter Ordnung sind, werden sie hier vernachlässigt. Wird mit einem Analytorkristall gearbeitet, so ist die Akzeptanz des Detektors S konstant. In diesem Fall muss β_n in T_n durch $\beta_n - \gamma$ ersetzt werden (Gl. 2.11).

$$I(\gamma) \approx \int \dots \int d\lambda \, d\alpha \, d\varphi \, d\beta_1 \dots d\beta_n \, F(\alpha) \prod_{i=1}^n (D_i(x_i - y_i) \, M_i(\beta_i)) \, D_n(x_n - y_n) \, M_n(\beta_n - \gamma) \quad (2.11)$$

Betrachtet man den hier diskutierten Fall mit perfektem Doppel-Kristall-Monochromator und perfektem Analytorkristall, so gelten folgende Voraussetzungen: für die Mosaikverteilungen des Monochromators $M_i(\beta_i) = \delta(\beta_i)$ und des Analytorkristalls $M_3(\beta_3 - \gamma) = \delta(\beta_3 - \gamma)$, die Bragg-Bedingung liefert $y_i = \Delta\lambda(d\Theta_i/d\lambda) = \Delta\lambda(\tan\Theta_i/\lambda)$ und da beide Monochromatorkristalle aus dem gleichen Material (Ge(111)) bestehen, wird die Darwin-Breite D_i quadriert.

$$\begin{aligned} I(\gamma) &\approx \int \dots \int d\lambda \, d\alpha \, d\beta_2 \, F(\alpha) \, D_1^2(\alpha - y_1) \, D_3[\gamma + \sigma_{2,3}(\sigma_{1,2}\alpha + 2\beta_2) - y_3] \\ I(\gamma) &\approx \int \dots \int d\alpha \, d\beta_2 \, F(\alpha) \, D_1^2 \left[\alpha \left(1 - \sigma_{1,2} \frac{\tan\theta_1}{\tan\theta_2} - \beta_2 \frac{\tan\theta_1}{\tan\theta_2} \right) \right] \\ &\quad \times D_3 \left[\gamma + \alpha \sigma_{1,2} \left(\sigma_{2,3} - \frac{\tan\theta_3}{\tan\theta_2} \right) + \beta_2 \left(2\sigma_{2,3} - \frac{\tan\theta_3}{\tan\theta_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Zur Bestimmung der Auflösungsfunktion wird die Methode der Gaußschen Näherung verwendet. Sie ermöglicht eine analytische Lösung der Gl. 2.12.

$$I(\gamma) \approx \int \int d\alpha \, d\beta_2 \, F(\alpha) \, T_1(\alpha u_1 + \beta_2 v_1) \, T_3(\gamma + \alpha u_3 + \beta_2 v_3) \quad (2.13)$$

Dazu werden alle röntgenoptischen Elemente durch Transmissionsfunktionen T und die von den Beugungswinkeln abhängigen Funktionen u_i und v_i ersetzt (Gl. 2.13) und als Wahrscheinlichkeitsdichten einer Gaußverteilung dargestellt (Gl. 2.14). Die Divergenz der Primärstrahlung wird durch Ψ' , die Darwin-Breite des Monochromators durch Δ_1' und die des Analysator-kristalls durch Δ_3' ausgedrückt.

$$I(\gamma) \approx \int \int d\alpha \, d\beta_2 \, \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\Psi'^2}\right) \exp\left[-\frac{(\alpha u_1 + \beta_2 v_1)^2}{2\Delta_1'^2}\right] \exp\left[-\frac{(\gamma + \alpha u_3 + \beta_2 v_3)^2}{2\Delta_3'^2}\right] \quad (2.14)$$

Die Integration von Gl. 2.14 über α und β_2 liefert Gl. 2.15. Der Exponent dieser Funktion enthält die Breite der Instrumentenfunktion w' . Für den allgemeinen Fall wird w' durch Gl. 2.16 definiert. Es sei an dieser Stelle auf die Ähnlichkeit von Gl. 2.16 zur Caglioti-Formel für die Linienbreite eines Neutronen-Pulver-Diffraktometers hingewiesen (G. Caglioti et al., 1958).

$$I(\gamma) \approx \exp\left(-\frac{\gamma^2 v_1^2}{2[v_1^2 \Delta_3'^2 + v_3^2 \Delta_1'^2 + (v_1 u_3 - v_3 u_1)^2 \Psi'^2]}\right) \quad (2.15)$$

$$w'^2 = \Delta_3'^2 + \left(\frac{v_3}{v_1}\right)^2 \Delta_1'^2 + \left(\frac{v_1 u_3 - v_3 u_1}{v_1}\right)^2 \Psi'^2 \quad (2.16)$$

Die Auflösungsfunktion erhält man durch Substitution der Funktionen u_i und v_i mit den entsprechenden Termen aus Gl. 2.12. Für die Gerätekonfiguration mit Doppel-Kristall Monochromator (Ge (111)) und Analysatorkristall (Si (111)) lautet sie:

$$w^2 = \Delta_3^2 + \left(\frac{\tan\theta_3 - 2\sigma_{2,3}\tan\theta_2}{\tan\theta_1}\right)^2 \Delta_1^2 + \left(\frac{2\sigma_{2,3}\tan\theta_2 - \sigma_{2,3}\sigma_{1,2}\tan\theta_1 - \tan\theta_3}{\tan\theta_1}\right)^2 \Psi^2 \quad (2.17)$$

Die Parameterwerte dieser Konfiguration sind: $\Delta_{1,Ge(111)} = 17.923''$, $\theta_{1,Ge(111)} = 10.584^\circ$, $\Delta_{3,Si(111)} = 7.461''$, $\theta_{3,Si(111)} = 11.032^\circ$ und $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$. Die Divergenz des auf dem Monochromator einfallenden Strahls beträgt $\Psi = 0.15 \text{ mrad}$ ($31''$). Sie setzt sich zusammen aus der Strahldivergenz γ (Gl. 1.2), der Divergenz der Quellgröße und des kollimierenden Elementes (Zylinderspiegel; THB, Abschn. 2.2). In der Theorie rechnet man für die Verbreiterung durch das Pulver mit einer Delta-Funktion. In der Praxis wird zur Gl. 2.17 der Term Δ_2^2 addiert (Gl. 2.18), der den Einfluss der Probe darstellt.

$$w^2 = \Delta_3^2 + \left(\frac{\tan\theta_3 - 2\sigma_{2,3}\tan\theta_2}{\tan\theta_1}\right)^2 \Delta_1^2 + \left(\frac{2\sigma_{2,3}\tan\theta_2 - \sigma_{2,3}\sigma_{1,2}\tan\theta_1 - \tan\theta_3}{\tan\theta_1}\right)^2 \Psi^2 + \Delta_2^2 \quad (2.18)$$

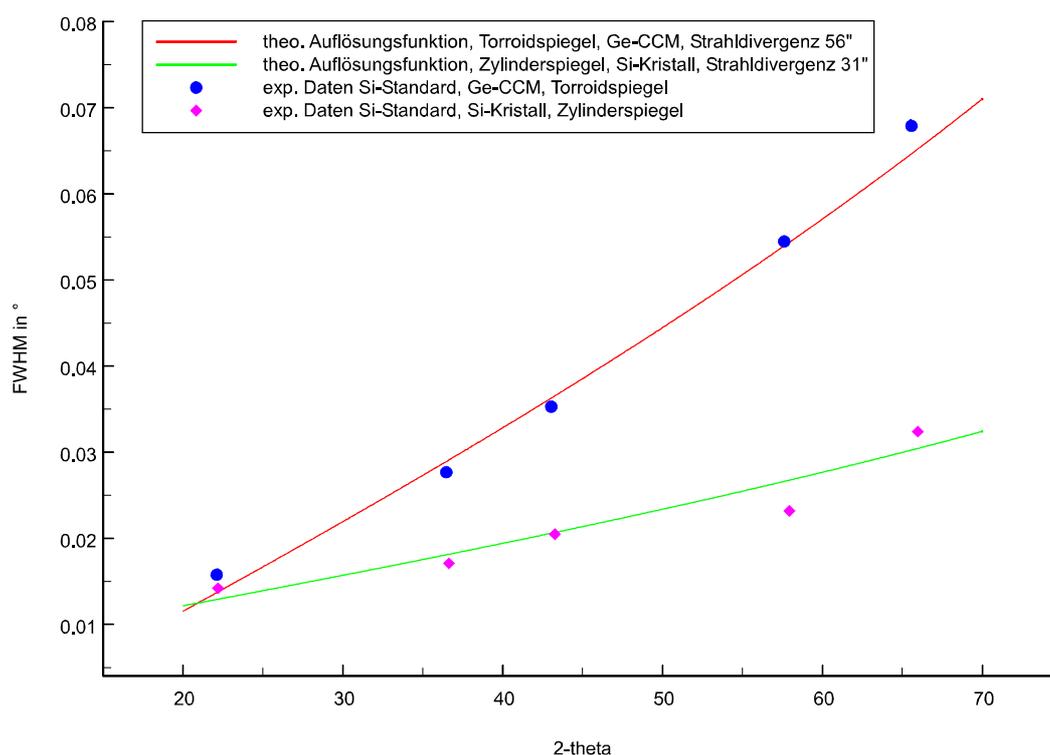


Abb. 2.15 Vergleich der experimentellen Daten der Messung mit dem MDS am Si-Standard (Si SRM640b, $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$) mit den theoretischen Auflösungsfunktionen für die Konfigurationen Ge-CCM mit Torroidspiegel (obere Kennlinie) und Si-Kristall und Zylinderspiegel (untere Kennlinie).

Er liegt im Bereich mindestens einer, meistens aber mehrerer Darwin-Breiten (*ca.* 50"). Die theoretische Auflösungsfunktion wird mit den experimentellen Daten der Messung des Si-Standard (Si SRM640b) verglichen (Abb. 2.15). Die experimentell mit dem MDS ermittelten Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Auflösungsfunktionen. Dabei wurde zwischen den Konfigurationen Si-Kristall und Zylinderspiegel (Messwerte = magenta farbige Rauten, die theoretische Kennlinie = grüne Kurve) und Ge-CCM mit Torroidspiegel (Messwerte = blaue Punkte, die theoretische Kennlinie = rote Kurve) als kollimierende Elemente unterschieden. Die Parameter für die Konfiguration mit dem Ge-CCM sind im Abschn. 2.5.2 aufgeführt.

2.4.3 Aufbau und Realisierung

Die Si-Analysatorkristalle bestehen aus einem perfekten Siliziumstabmaterial (Si (110)) der Firma Wacker. Der Kristall ist 75 mm lang, 25 mm breit und 6 mm dick. Die reflektierende Oberfläche ist parallel zur (111)-Netzebene geschnitten. Nach dem Schneiden wurden die Kristalle für 15 Minuten in CPA4-Beize (Lösung aus 3 Vol. Teilen 65%iger HNO_3 , 2 Vol. Teilen 96%iger CH_3COOH und 1 Vol. Teil 40%iger HF) geätzt. Anschließend wurden sie mit Siliziumkarbid unterschiedlicher Korngrößen geläppt und danach mit Syton (kolloidale Kieselsäure-dispersion) poliert.¹ Damit auf die reflektierende Kristallfläche keine mechanischen Spannungen durch die Befestigung des Kristalls übertragen werden, greifen Kupferfedern in die obere und

¹ Private Mitteilung, Gerda-Ingilt von Appen, DESY / HASYLAB Hamburg

die untere Nut der Kristalle. Diese Federn drücken die Kristalle an justierbare Kristallhalter, welche auf einer Trägerscheibe montiert sind (Abb. 2.16).



Abb. 2.16 Analysatoreinheit mit montiertem Si-Analysatorkristall. Im Hintergrund ist der zugehörige Detektor zu sehen.

Bei kurzen Wellenlängen ist der Einfallswinkel der an der Probe gebeugten Strahlung auf dem Analysatorkristall sehr klein (THB, Tab. 5.1). Um bei diesen Messungen den direkten Einfall der Strahlung in den Detektor zu vermeiden, ist die Analysatoreinheit mit einer Bleischneide ausgestattet (THB, Abschn. 3.5.4).

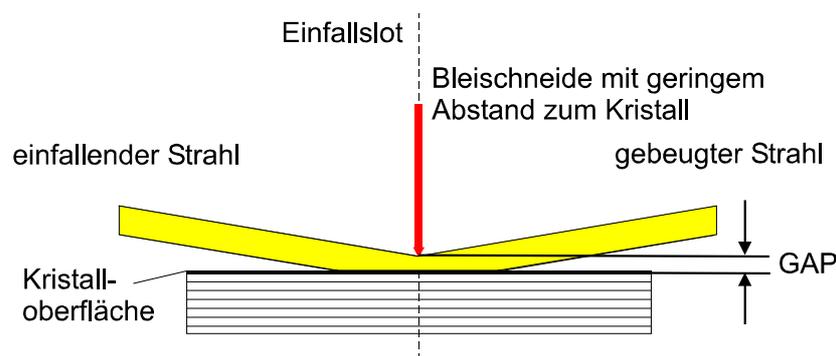


Abb. 2.17 Schematische Darstellung der Bleischneide.

Der Abstand Bleischneide - Kristalloberfläche (GAP) ist hier auf 4 mm (Maximum) eingestellt. Er hängt von der Primärstrahlhöhe (SH) und dem Einfallswinkel der Strahlung auf dem Analysatorkristall ab (Gl. A.2.7). Bei einer SH von 2 mm und einem Wellenlängenbereich von 0.5 Å bis 1.6 Å liegt der Abstand Bleischneide - Kristalloberfläche (GAP) zwischen 1.003 mm bis

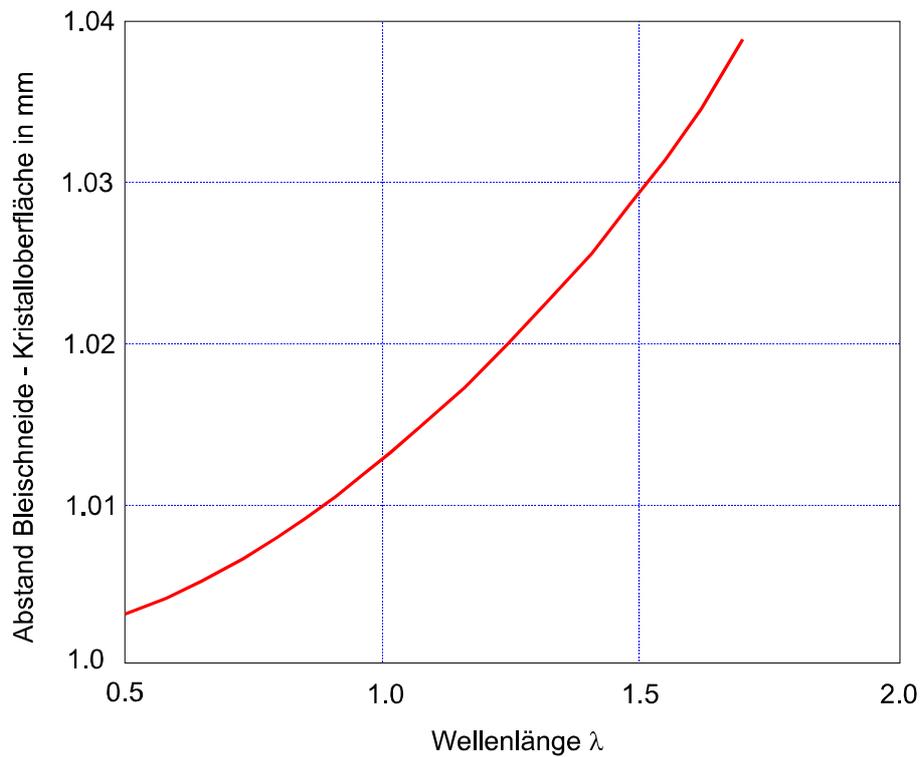


Abb. 2.18 Berechnete Abstandswerte (GAP) für $SH = 2$ mm in einem Wellenlängenbereich von 0.5 \AA bis 1.6 \AA .

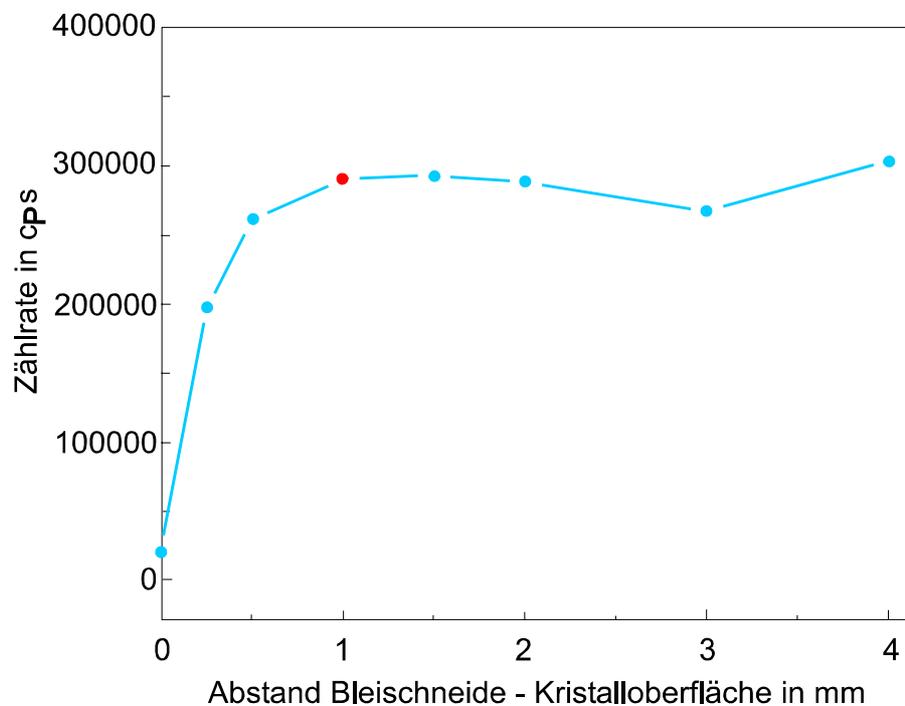


Abb. 2.19 Experimentell ermittelte Zählrate für verschiedene Abstände der Bleischneide von der Kristalloberfläche (0 mm bis 4 mm). Der Primärstrahl fällt direkt auf den Analysatorkristall, wird an der (111) Netzebene gebeugt und vom Detektor registriert.

1.039 mm (Tab. A.2.1, Abb. 2.18). Die erforderliche Einstellgenauigkeit wird mit einer feingängigen Messschraube realisiert. Zur experimentellen Überprüfung der Funktion der Bleischneide wurde der Si (111)-Analysatorkristall für die Wellenlänge $\lambda = 1.668 \text{ \AA}$ in Reflexionsstellung (15.328°) gefahren und der Detektor mit einer 0.5 mm dicken Aluminiumscheibe abgedeckt. Im Strahlweg befand sich keine Probe, so dass der Primärstrahl direkt auf den Analysatorkristall fiel, dort an der (111)-Netzebene gebeugt und vom Detektor registriert wurde. Der Abstand der Bleischneide - Kristalloberfläche (*GAP*) wurde schrittweise von 4 mm auf 0 mm reduziert (4, 3, 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25, 0 mm) (Abb. 2.19). Bei einem Abstand von 1 mm ist deutlich eine Abnahme der Zählrate zu sehen. Bei weiterer Verkleinerung des Bleischneidenabstandes wird der Primärstrahl zunehmend abgeschnitten, die Zählrate sinkt rapide ab. In Abb. 2.20 ist eine komplette Einheit mit Si-Analysatorkristall und Bleischneide dargestellt.



Abb. 2.20 Komplette Analysatorkristalleinheit mit Si-Kristall und Bleischneide. Die Bleischneide ist auf einen Abstand von 4 mm (Maximum) eingestellt.

2.4.4 Arbeitsbereich

Zur Vermeidung von Störsignalen durch Streuung und Anregung zur Fluoreszenz ist der auf den Analysatorkristall einfallende Strahl zu begrenzen. Dabei sind sowohl die Kristallgröße als auch die Bleischneide limitierende Faktoren. Die Ausleuchtung des Analysatorkristalls (Gl. A.2.2) hängt von der Primärstrahlhöhe SH , bzw. der Öffnungsweite der Eintrittsblenden, dem Einfallswinkel θ (Gl. A.2.1) und der Strahlaufweitung SHA (Abb. 2.2) ab. Die Einstellung der SH , und damit die Abbildung des Strahls auf der Probe, erfolgt mit den Blenden S2 und S3 (THB, Abschn. 2.2, bzw. Abb. 2.25). Dabei darf SH nicht zu groß gewählt werden, damit die Flachprobe bei kleinen Einfallswinkeln θ nicht überstrahlt wird; für Kapillarproben gilt dies grundsätzlich. Die Apertur der Eintrittsblenden definiert die Ausleuchtung der Analysatorkristalle. Das Leuchtvolumen, dessen Breite bei kürzeren Wellenlängen und größeren Blendenöffnungen zunimmt (Abb. 2.21), ist der Teil des Kristalls, in dem die Strahlung reflektiert wird. Ab einer Breite von 75 mm (Länge des Si-Analysatorkristalls) läuft ein Teil der Strahlung am Kristall vorbei. Dies wird im Folgenden als Überstrahlung bezeichnet. Der Arbeitsbereich des Kristalls endet somit bei 75 mm (grünes Rechteck in Abb. 2.21). Ab einer Wellenlänge $\lambda \geq 0.9 \text{ \AA}$ kann die Blendenöffnung 10 mm betragen ohne einsetzenden Strahlverlust.

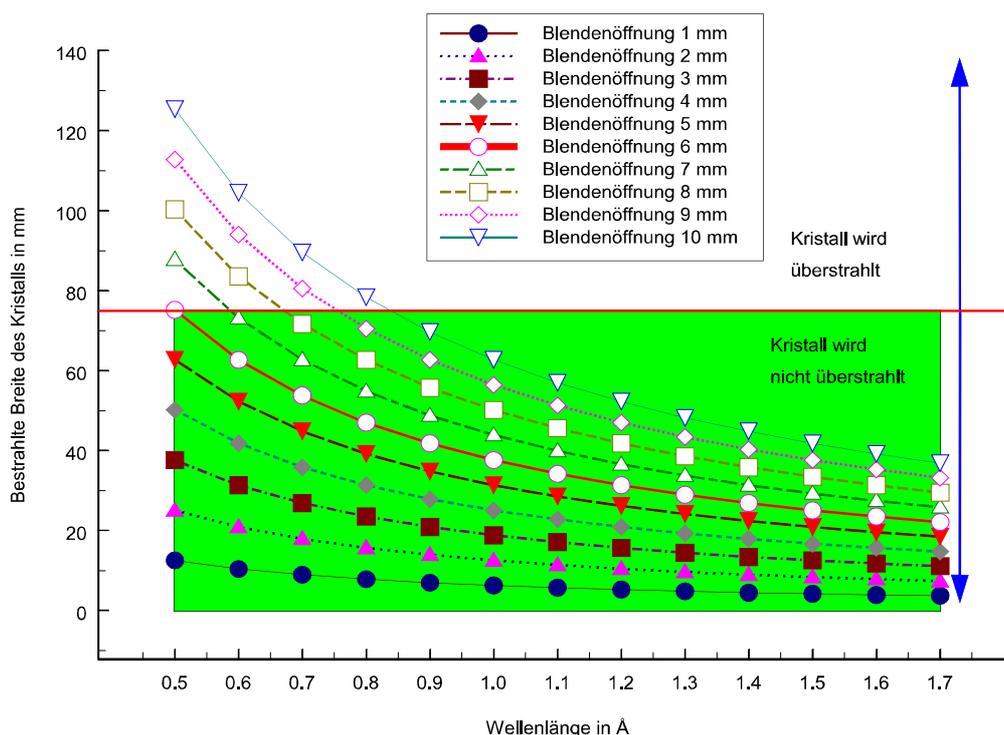


Abb. 2.21 Bestrahlte Breite des Si-Analysatorkristalls für verschiedene Blendenöffnungen. Der grüne Bereich kennzeichnet den Arbeitsbereich dieses Kristalls, wobei die Blendenöffnung mit 6 mm eine optimale Spalthöhe darstellt (siehe auch Abb. 2.22). Oberhalb der roten Referenzlinie wird der Kristall überstrahlt. Dies kann zu Störsignalen infolge von Streuung und Fluoreszenz führen.

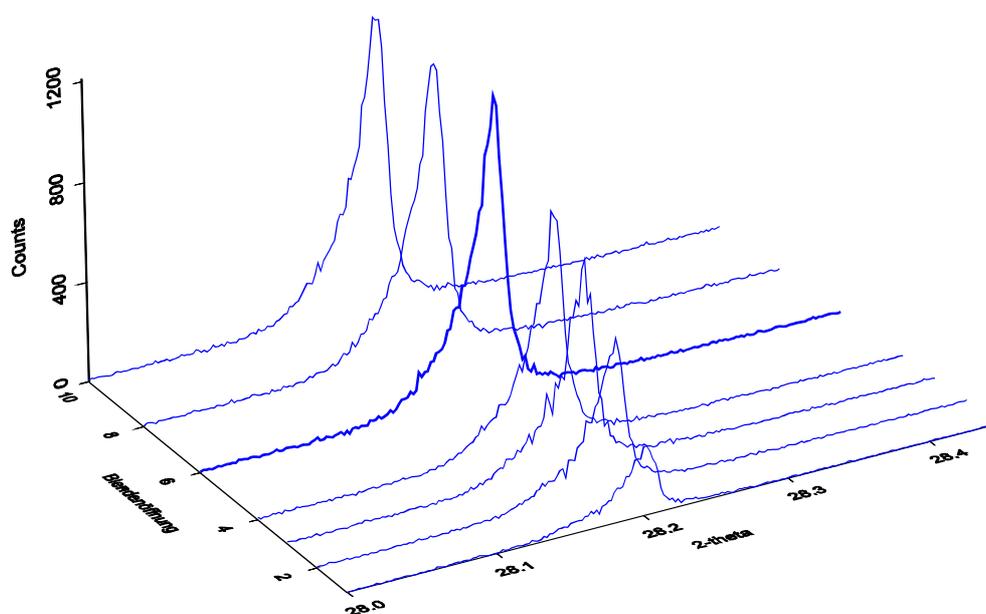


Abb. 2.22 Diffraktogramme vom Si (111) Reflex bei $\lambda = 1.527 \text{ \AA}$, gemessen mit den Blendenöffnungen 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10 mm.

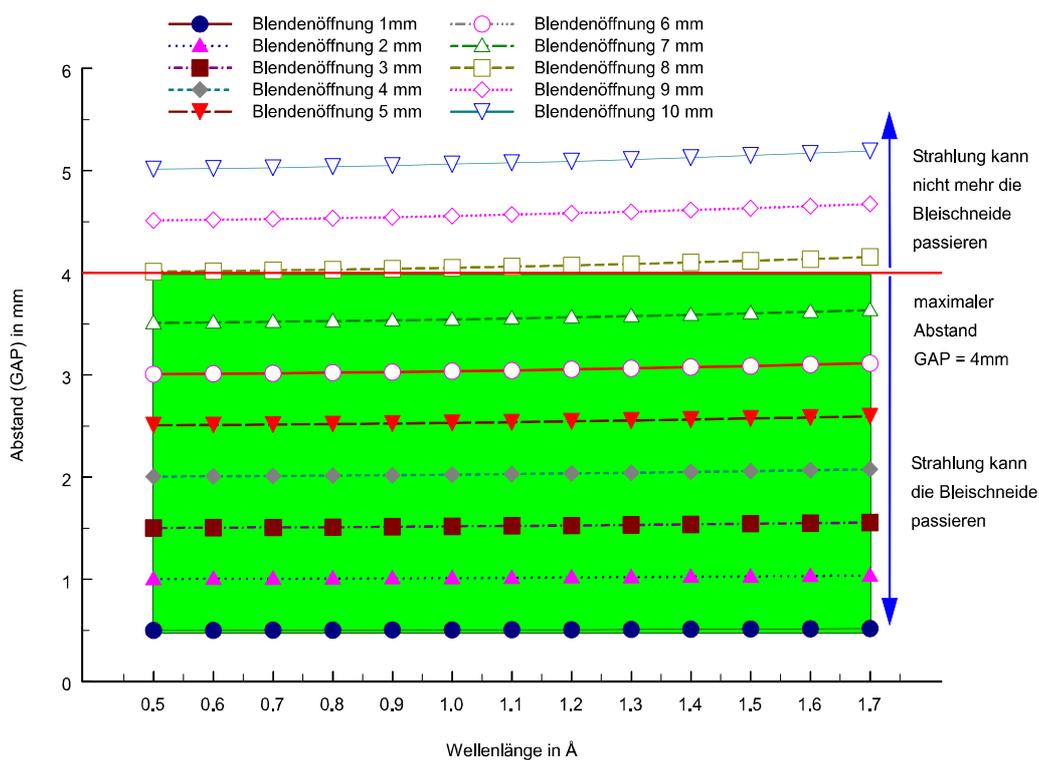


Abb. 2.23 Abstände der Bleischneide zur Kristalloberfläche für verschiedene Blendenöffnungen. Bei Kennlinien außerhalb des Einstellbereiches der Bleischneide wird die einfallende Strahlung durch die Bleischneide abgeschnitten.

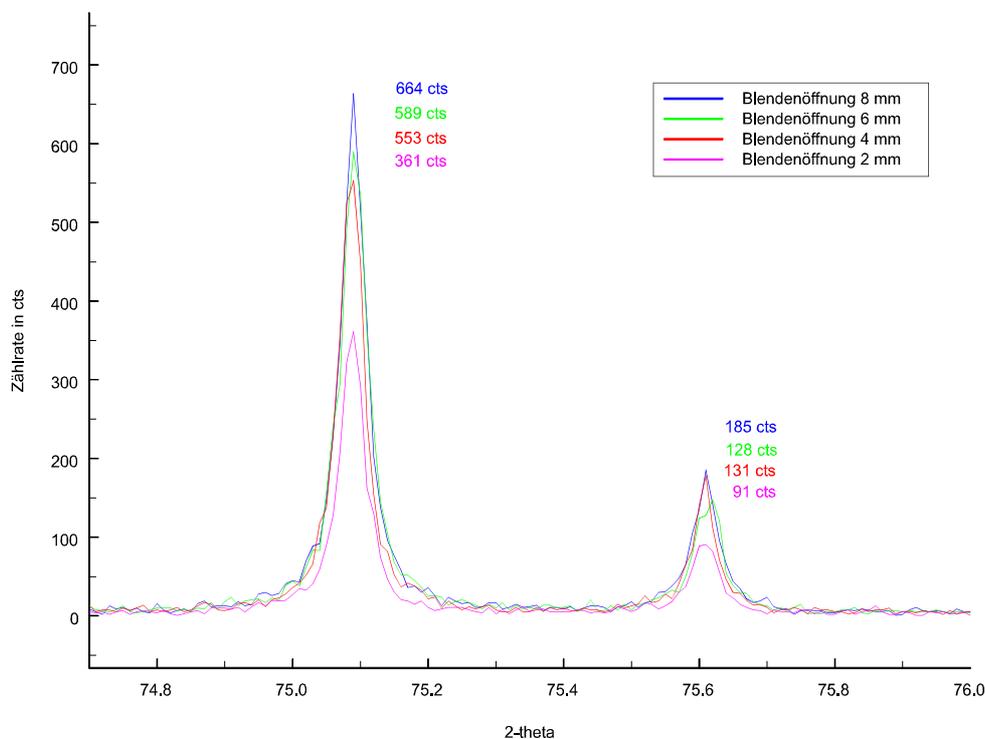


Abb. 2.24 Ausschnittsvergrößerung aus dem Pulverbeugungsdiagramm von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$. Die Unterschiede in den Zählraten, bedingt durch die verschiedenen Blendenöffnungen, sind deutlich sichtbar.

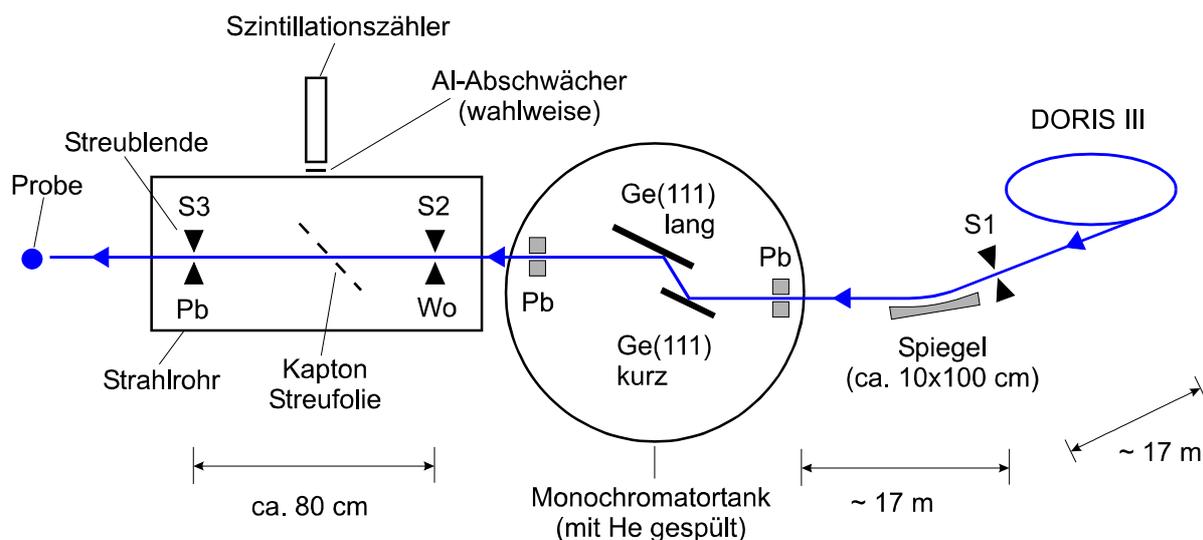


Abb. 2.25 Primärstrahlaufbereitung an der Beamline B2. Die Einstellung der SH des Primärstrahls wird mit den Blenden S2 und S3 durchgeführt. Sie befinden sich im Strahlrohr (links).

Um eine optimale Einstellung der Spalthöhe zu ermitteln, wurde der Reflex Si (111) mit verschiedenen Öffnungsweiten der Eintrittsblende (10, 8, 6, 4, 3, 2 und 1 mm) gemessen (Abb. 2.22). Der Abstand Bleischneide-Kristalloberfläche (*GAP*) kann aus konstruktiven Gründen maximal 4 mm betragen. Daraus resultiert, dass ab einer Blendenöffnung von 8 mm die auf den Kristall einfallende Strahlung abgeschnitten wird (Abb. 2.23). Aus dem Vergleich der Zählraten wird deutlich, dass eine Spalthöhe von 6 mm die optimale Einstellung ist (Abb. 2.24).

An dieser Stelle sei an weitere wichtige Aspekte hinsichtlich der Profilform der Reflexe, wie dem Effekt der axialen Divergenz (Abschn. 4.2) oder dem Einfluss der Absorption auf die Zählraten der verschiedenen Detektoren (Abschn. 4.5) hingewiesen.

2.5 Der Channel Cut Monochromator (CCM)

Die Geometrie des CCM gehört zur Klasse der Doppel-Kristall Monochromatoren. Der Name ist von der Fertigung abgeleitet, da ein Kanal (engl. channel) in den Kristall geschnitten (engl. cut) wird (Abb. 2.26). Es gibt auch Bauformen, bei denen die Kristalle aus verschiedenen Materialien bestehen und somit getrennt sind. Die Einsatzmöglichkeiten dieses Doppel-Kristalls sind vielfältig. Weite Verbreitung findet er als Monochromator, aber auch als Analysatorkristall, wie hier im MDS.

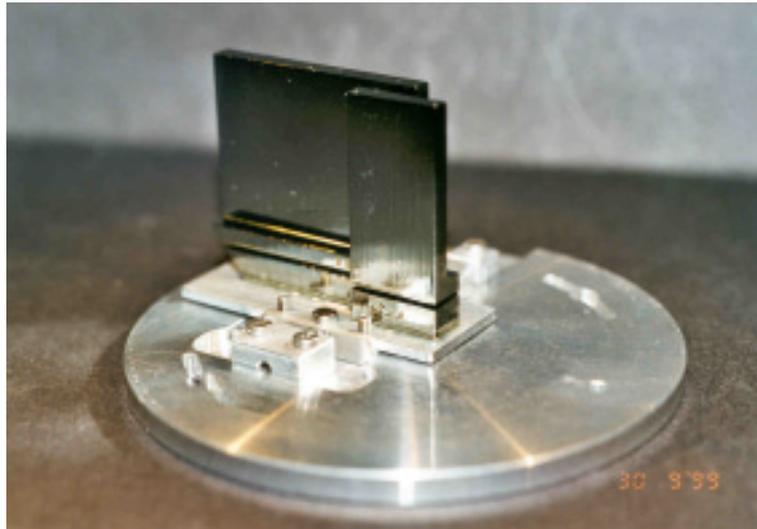


Abb. 2.26 Der montierte CCM Kristall ist auf die positionierbare Trägerplatte der modularen Analysatoreinheit befestigt.

2.5.1 Idee und Prinzip

Einer der Vorteile des MDS besteht in der Möglichkeit, die Analysatorkristalle schnell einer neuen Wellenlänge anzupassen. Damit sind Messungen mit anomaler Streuung zügig durchführbar. Aus konstruktiven und physikalischen Gründen ist der Einsatz der Si-Analysatorkristalle auf einen Bereich von 0.5 \AA (24.8 keV) bis 1.7 \AA (7.3 keV) begrenzt. Zur Untersuchung von Absorptionskanten bei höheren Wellenlängen sowie Messungen in diesem Bereich wird der CCM eingesetzt (1.2 \AA (10.33 keV) bis 2.5 \AA (4.96 keV)). Eine seiner wesentlichen Eigenschaften besteht darin, dass er geradsichtig ist und nur einen geringen parallelen Strahlversatz besitzt, während verschiedene Wellenlängen angefahren werden (Abb. 2.27).

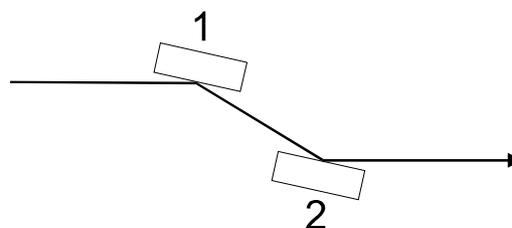


Abb. 2.27 Einfache CCM Geometrie, parallele Anordnung aus gleichen Materialien (+n, -n) mit $1=+n$, $2=-n$.

Dadurch wird gewährleistet, dass der Austrittsstrahl parallel zum Eingangsstrahl ist und somit der Detektor nicht um den doppelten Winkel (2θ) des Einfallswinkel (θ) geschwenkt werden muss. Bedingt durch die kompakte Bauweise des MDS ist der Detektorschwenkbereich maximal 30° . Bei dem Einsatz des CCM muss lediglich der Strahlversatz (Gl. 2.20) korrigiert werden, wozu der Detektor nur ca. 10° aus der Nullposition gefahren wird (Abschn. 2.5.4). In der hier dargestellten parallelen Anordnung bestehen beide Kristalle aus dem gleichen Material (n). Die Kennzeichnung mit plus und minus bedeutet, dass die Kristalle ober- und unterhalb des Strahls angeordnet sind. Beim CCM des MDS entsprechen die Kristalle ($+n$, $-n$) den Kristallflächen ($+n$, $-n$). Neben dieser einfachen Anordnung, die für das MDS verwendet wird, sind verschiedene Konfigurationen hinsichtlich Anordnung und Materialien möglich (SAM, Abschn. 2.4). Die Darstellung des CCM im Real- und Impulsraum basiert auf den gleichen Kenngrößen wie beim Si-Analysatorkristall (Abschn. 2.4.1).

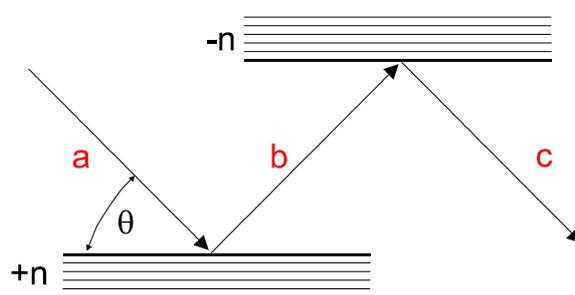


Abb. 2.28 CCM im Realraum.

Der an der Probe gebeugte Strahl a trifft auf die Kristallfläche ($+n$), wird dort reflektiert (Strahl b) und fällt auf die Kristallfläche ($-n$). Hier erfolgt die zweite Reflexion (Strahl c). Sowohl in der Impulsraumdarstellung für den idealen Kristall als auch für den Mosaikkristall, führt die parallele Anordnung der Kristallflächen ($+n$) und ($-n$) zur Spiegelung der Impulsübertragsvektoren $\mathbf{Q}_{(+n)}$ und $\mathbf{Q}_{(-n)}$ (Abb. 2.29). Da diese Kristallflächen parallel zu den (111)-Netzebenen liegen, findet die symmetrische Reflexion statt und es kann davon ausgegangen werden, dass die Primärstrahldivergenz α durch die Reflexion an der Kristallfläche ($+n$) nicht verändert wird. Die Impulspakete $\Delta k_{1(i)}$ und $\Delta k_{2(i)}$ sind somit gleich groß. Besitzt der CCM eine endliche Mosaikbreite η und ist die Strahldivergenz α vernachlässigbar gering, wird der CCM durch die Impulsraumdiagramme für die Mosaikkristalle ($+n$), ($-n$) dargestellt (Abb. 2.29 unten). Unter der Annahme, dass α und η endlich sind, liefern $\Delta k_{1(i)}$ und $\Delta k_{1(m)}$ das Impulspaket für den reflektierten Strahl b und $\Delta k_{2(i)}$ und $\Delta k_{2(m)}$ das entsprechende Impulspaket für den reflektierten Strahl c (Abb. 2.30). Die berechneten Komponenten der Impulspakete sind in der Tab. 2.3 für eine Primärstrahldivergenz $\alpha = 4 \text{ mrad}$ und einer Mosaikbreite $\eta = 0.086 \text{ mrad}$ ($\lambda = 1.2 \text{ \AA}$) und $\eta = 0.193 \text{ mrad}$ ($\lambda = 2.5 \text{ \AA}$) angegeben (Tab. A.3.1). Die parallelen Komponenten sind signifikant größer als die senkrechten Komponenten der Impulspakete, so dass auch hier eine optimale Form für das Impulspaket vorliegt (konstantes Volumen) und eine hohe Auflösung erreicht werden kann (vgl. 2.4.2).

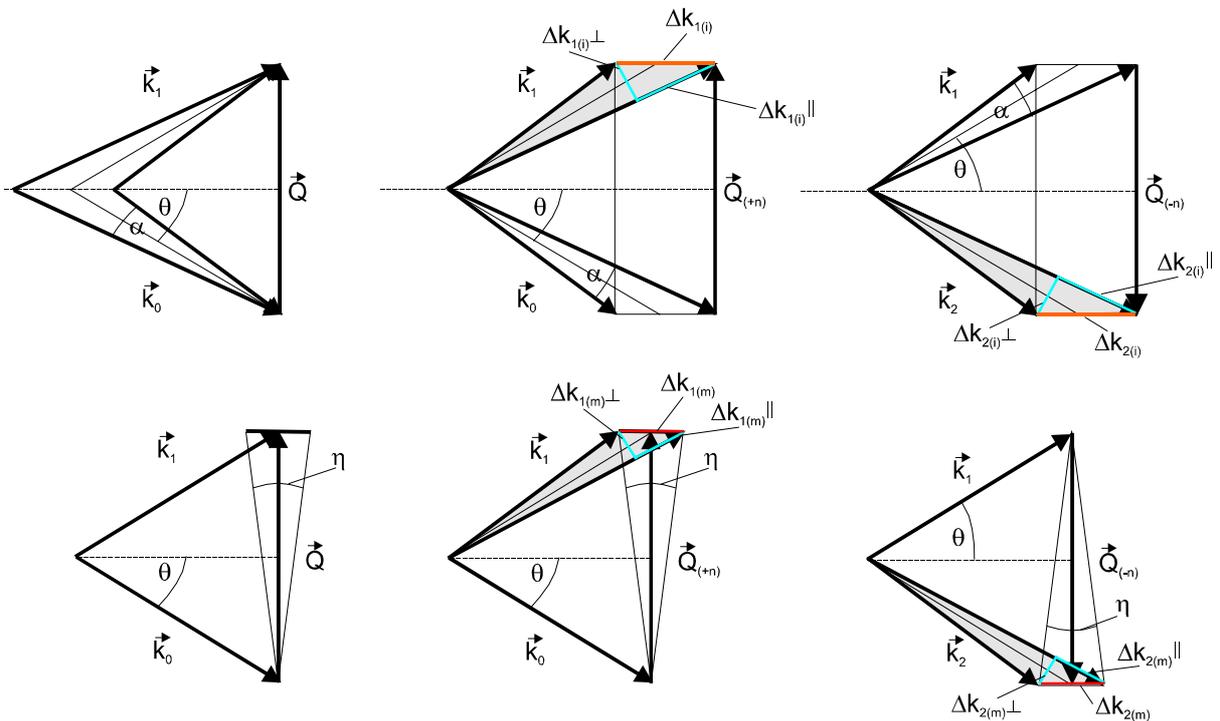


Abb. 2.29 Darstellung des CCM im Impulsraum. In der oberen Reihe sind die Diagramme für die idealen Kristalle (i) und unten für die Kristalle (m) mit der Mosaikbreite η dargestellt. Innerhalb einer Reihe ist links das allgemeine Impulsraumdiagramm, in der Mitte das für die Kristallfläche $(+n)$ und rechts die für die Kristallfläche $(-n)$ abgebildet. Die Parallelität der Kristallflächen im Realraum wird im Impulsraum durch die gespiegelten Impulsübertragsvektoren $\vec{Q}_{(+n)}$ und $\vec{Q}_{(-n)}$ wiedergegeben.

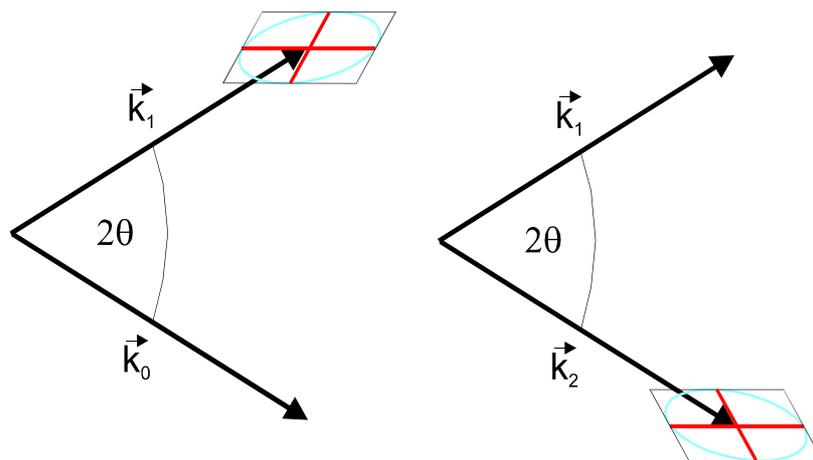


Abb. 2.30 Impulspakete des reflektierten Strahls b (links) und des Strahls c (rechts); CCM Kristall.

	$\lambda = 1.2 \text{ \AA}$	$\lambda = 2.5 \text{ \AA}$
$\Delta k_{1,2(i)\perp}$ in $1/\text{\AA}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$\Delta k_{1,2(i)\parallel}$ in $1/\text{\AA}$	0.112	$2 \cdot 10^{-4}$
$\Delta k_{1,2(m)\perp}$ in $1/\text{\AA}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
$\Delta k_{1,2(m)\parallel}$ in $1/\text{\AA}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$

Tab. 2.3 Werte der Impulspakete $\Delta k_{1,2(i)}$ und $\Delta k_{1,2(m)}$ für den CCM Kristall bei den Wellenlängen $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2.5 \text{ \AA}$.

In der DuMond-Darstellung des CCM Kristall wird die auf der Kristallfläche (+n) einfallende Strahlung durch das gelbe Parallelogramm $abcd$ wiedergegeben (Abb. 2.31). Die von dieser Kristallfläche reflektierte Strahlung entspricht dem roten Parallelogramm $a'b'c'd'$. Da der CCM in symmetrischer Reflexion und der nicht-dispersiven parallelen Anordnung (+n, -n) betrieben wird, gilt $b=1$, die Zentren der Reflexionskurven $R(\theta_0)$ und $R(\theta_h)$ liegen bei demselben Wert, der Abstand der Bänder ω_{o1} und ω_{h1} ist nach $|\Delta\theta_0 - \Delta\theta_h| = 0$, $\omega_{o1} = \omega_{h1} = \omega_s$. Dies erklärt die Überlagerung der Parallelogramme $abcd$ und $a'b'c'd'$. Beide Kristallflächen des CCM bestehen aus dem gleichen Material, so dass es einerseits zur Überlagerung der Bänder ω_{o2} und ω_{h1} und andererseits zur Deckung mit dem grünen Parallelogramm $a''b''c''d''$ kommt, da alle Winkelbreiten ω in diesem System gleich ω_s sind. Die Überlagerung der Parallelogramme wird in Form von Kaskaden dargestellt, damit die einzelnen Parallelogramme sichtbar sind.

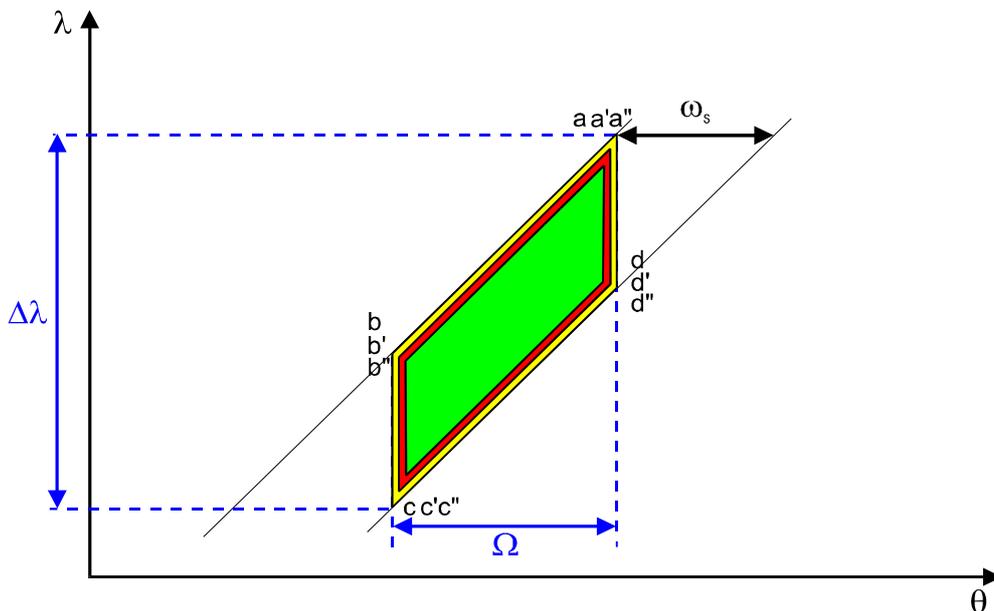


Abb. 2.31 DuMond-Diagramm für die nicht-dispersive parallele Konfiguration (+n, -n) in symmetrischer Reflexion. Signifikant für diese Konfiguration ist die Überlagerung aller drei Parallelogramme (kaskadenförmig dargestellt). Da der Asymmetrieparameter $b = 1$ ist, sind alle Winkelbreiten $\omega = \omega_s$, die Zentren der Reflexionskurven $R(\theta_0)$ und $R(\theta_h)$ deckungsgleich und der Abstand der Bänder null. Aufgrund des gleichen Materials beider Kristalle verlaufen ihre Bänder parallel aufeinander.

2.5.2 Auflösungsfunktion des MDS mit CCM

Zur Bestimmung der Auflösungsfunktion des MDS mit CCM wird das gleiche Konzept wie bei der Konfiguration mit dem Si-Analysatorkristall (Abschn. 2.4.2) genutzt. Die Gerätekonfiguration mit CCM ist in Abb. 2.32 dargestellt.

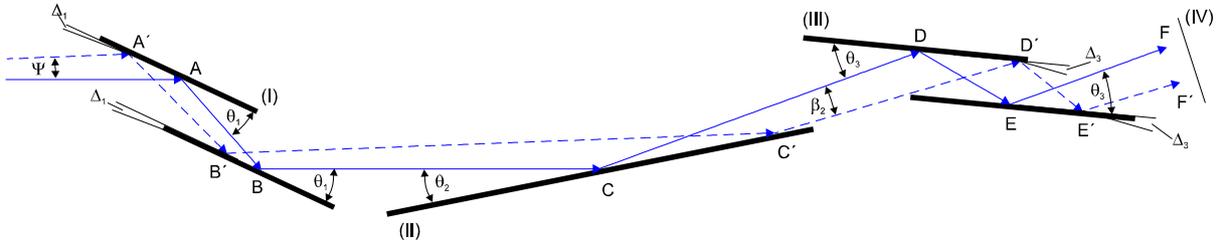


Abb. 2.32 Strahlgeometrie für MDS mit Ge-Doppel-Kristall Monochromator (I), Probe (II), CCM (III) und Detektor (IV). Der Zentralstrahl (ABCDEF, durchgezogene blaue Linie) stellt den Idealfall, der zweite Strahl (A'B'C'D'E'F', gestrichelte blaue Linie) den Fall unter Berücksichtigung einer Mosaikstruktur (Δ_1 , Δ_3) der Kristalle dar. Die Divergenz der einfallenden Strahlung sei Ψ , die Bragg-Winkel sind mit θ_1 , θ_2 , und θ_3 angegeben. Die Winkelabweichung des zweiten Strahls vom Zentralstrahl ist mit β_2 angegeben.

Der Strahlverlauf ist bis zum CCM (III) identisch mit dem der Konfiguration mit Si-Analysatorkristall. Am CCM erfolgt die zweifache Reflexion, bevor der Strahl vom Detektor (IV) registriert wird. Der Weg des Zentralstrahls sei ABCDEF. Der von diesem idealen Strahlweg abweichende Strahl (Divergenz Ψ des einfallenden Strahls) wird mit A'B'C'D'E'F' bezeichnet. Für die Intensität $I(\gamma)$ gelten die gleichen Voraussetzungen wie im Abschn. 2.4.2 beschrieben, nur dass die Darwin-Breite D_3 für den CCM auch quadriert werden muss. Damit ergibt sich aus Gl. 2.6 für die Konfiguration mit CCM die gesamte transmittierte Intensität $I(\gamma)$:

$$\begin{aligned}
 I(\gamma) &\approx \int \dots \int d\lambda \, d\alpha \, d\beta_2 \, F(\alpha) \, D_1^2(\alpha - \gamma_1) \, D_3^2[\gamma + \sigma_{2,3}(\sigma_{1,2}\alpha + 2\beta_2) - \gamma_3] \\
 I(\gamma) &\approx \int \dots \int d\alpha \, d\beta_2 \, F(\alpha) \, D_1^2 \left[\alpha \left(1 - \sigma_{1,2} \frac{\tan\theta_1}{\tan\theta_2} - \beta_2 \frac{\tan\theta_1}{\tan\theta_2} \right) \right] \\
 &\quad \times D_3^2 \left[\gamma + \alpha \sigma_{1,2} \left(\sigma_{2,3} - \frac{\tan\theta_3}{\tan\theta_2} \right) + \beta_2 \left(2\sigma_{2,3} - \frac{\tan\theta_3}{\tan\theta_2} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Die Auflösungsfunktion ist identisch mit Gl. 2.11, da der CCM in symmetrischer Reflexion (Asymmetrieparameter $b=1$, SAM Gl. 2.57, Gl. 2.60) betrieben wird und die Winkelbreiten der einfallenden Strahlung (CD) gleich der Winkelbreiten der reflektierten Strahlung (EF) sind. Die Parameterwerte dieser Konfiguration sind: $\Delta_{1,Ge(111)} = \Delta_{3,Ge(111)} = 17.923''$, $\theta_{1,Ge(111)} = \theta_{3,Ge(111)} = 10.584^\circ$ und $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$. Die Messungen mit dem Si-Standard (Si SRM640b) wurden mit dem Toroidspiegel als kollimierendem Element (THB, Abschn. 2.2) durchgeführt. Die Divergenz des auf den Monochromator einfallenden Strahls beträgt $\Psi = 0.25 \text{ mrad}$ ($51''$). Für den Einfluss der Probe auf die Auflösungsfunktion gilt das bereits im Abschn. 2.4.2 Gesagte, so dass auch hier Gl. 2.18 verwendet wird. Die graphische Darstellung ist in Abb. 2.15 zu sehen.

2.5.3 Aufbau und Realisierung

Das Ausgangsmaterial für den CCM ist hochreines Germanium (111)-Stabmaterial (Sorte "detector grade"), der Firma Union Miniere (Lieferant SOGEM Deutschland GmbH), welches durch Reduktion von GeO_2 durch H_2 erzeugt wird. Das Material wird zunächst poly- und schließlich monokristallin zonengeschmolzen. Die Nettoverunreinigungskonzentration liegt bei 0.01 ppb. Durch **Czochralski-Ziehen** in die kristallographische Achse (100) kann dies auf 0.001 ppb verbessert werden. Dies findet unter H_2 -Atmosphäre in einer clean box statt. Die Oberflächenrauigkeit beträgt maximal $2.5 \mu\text{m RMS}$.² Aus dem Stabmaterial ($\varnothing 100 \text{ mm}$) wird eine ca. 10 mm dicke Scheibe herausgeschnitten, aus deren Quadranten die vier CCM entstehen. Die Kristalle sind 42 mm lang, 10 mm breit und 30 mm hoch. Der Channel ist 2.5 mm breit, der Kristall (+n) hat eine Länge von 14 mm, der Kristall (-n) eine Länge von 35 mm (Abb. 2.33).

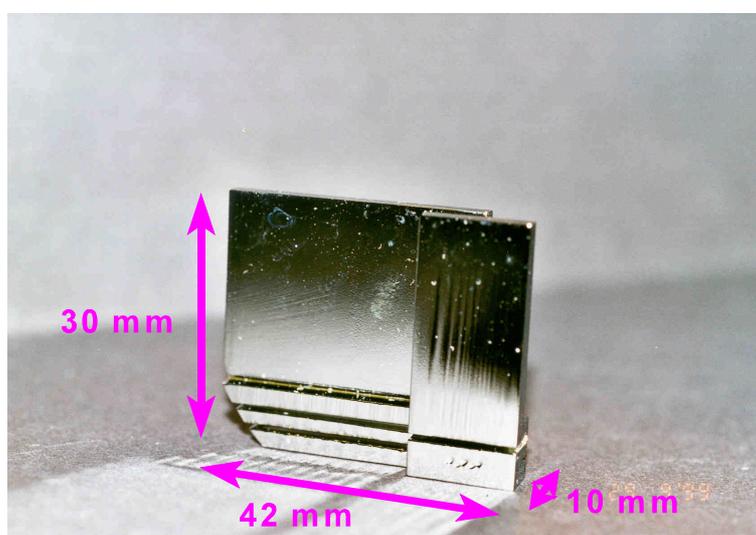


Abb. 2.33 CCM Kristall, vorne Kristall (+n), hinten Kristall (-n). Im unteren Teil sind die Entspannungsfugen eingearbeitet.

Um mechanische Spannungen von der Kristallhalterung auf die reflektierende Kristallfläche zu vermeiden, sind im unterem Teil der Kristalle an beiden Seiten Entspannungsfugen (0.75 mm) eingearbeitet. Die reflektierenden Kristallflächen des Channels sind parallel zu den (111) Netzebenen geschnitten, es findet symmetrische Reflexion statt. Nach dem Schneiden der Kristalle wurde das Politurätzen für 10 Minuten in CPA4-Beize (Lösung aus 3 Vol. Teilen 65%iger HNO_3 , 2 Vol. Teilen 96%iger CH_3COOH und 1 Vol. Teil 40%iger HF) durchgeführt.³ Dies dient zur Verringerung der Störstellenkonzentration und dem Abtragen von Mikrorauigkeiten. Der Kristall ist auf eine positionierbare Trägerplatte geklebt, die von dem modularen Teil der Analytoreinheit getragen wird (Abb. 2.26). Die Justierung der Freiheitsgrade x , y , z erfolgt mit der Montage der Kristalle auf dieser Trägerplatte (THB, Abschn. 3.5.7). Die simultane Winkelverstellung der vier Kristalle wird über eine mechanische Kopplung realisiert, die von einem Schrittmotor angetrieben wird (Abschn. 2.3). Eine individuelle Justierung der Kristalle

² Private Mitteilung, Dr. Sven Jantzen, SOGEM Deutschland GmbH

³ Private Mitteilung, Gerda-Ingilt von Appen, DESY / HASYLAB Hamburg

ist mit separaten Schrittmotoren möglich, die über ein Riemengetriebe und eine Messschraube Winkelverstellungen im Bereich von 0.00001° erlauben.

2.5.4 Arbeitsbereich

Die Geometrie des CCM Kristalls ist für den Einsatz im Wellenlängenbereich von 1.2 \AA (10.33 keV) bis 2.5 \AA (4.96 keV) konzipiert. Der Arbeitsbereich liegt somit unterhalb der K-Kante des Germaniums ($\lambda = 1.11658 \text{ \AA}$; $E = 11.1036 \text{ keV}$) und weit entfernt von der L1-Kante ($\lambda = 8.773 \text{ \AA}$; $E = 1.4132 \text{ keV}$). Damit tritt keine Fluoreszenzstrahlung des Germaniums auf. Der Einfallswinkel auf dem +n Kristall (Ge (111)) reicht von 10.58° (1.2 \AA) bis 22.49° (2.5 \AA). Die schon oben (Abschn. 2.5.1) erwähnte Besonderheit der CCM Geometrie liegt in der Geradsichtigkeit der Ein- und Austrittsstrahlen. Der laterale Strahlversatz h wird von der Breite des Channels $D = 2.5 \text{ mm}$ und vom Einfallswinkel θ bestimmt.

$$h = 2 \cdot D \cdot \cos\theta \quad (2.20)$$

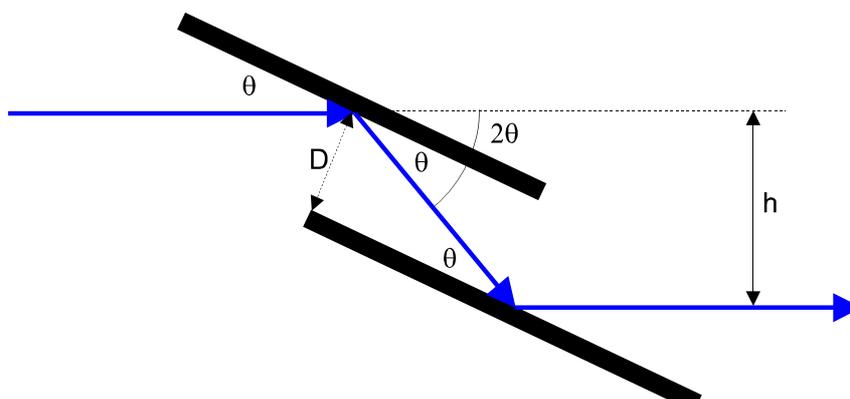


Abb. 2.34 CCM Geometrie: Die Parameter D (Channelbreite ca. 2.5 mm) und der Einfallswinkel θ bestimmen den lateralen Strahlversatz h .

Durch den Einfallswinkel θ wird der laterale Strahlversatz abhängig von der Wellenlänge (Gl. A.2.1). Zur Detektion einer größeren Wellenlänge wird ein größerer Einfallswinkel benötigt und der Faktor $\cos\theta$ wird kleiner. Der laterale Strahlversatz h für den Wellenlängenbereich 1.2 \AA - 2.5 \AA liegt in der Größenordnung von 4.9150 mm - 4.6195 mm (Abb. 2.35).

Aufgrund der geringen Abmessung des CCM Kristalls müssen besondere konstruktive und experimentelle Eigenschaften berücksichtigt werden. Der Kristall (+n) ist gerade 14 mm lang. Um eine Überstrahlung dieses Kristalls zu vermeiden, ist die Akzeptanz des Einfallsstrahls durch die Eintrittsblende auf eine maximale Spalthöhe von höchstens 2 mm zu begrenzen (Abb. 2.36). Der grüne Bereich in Abb. 2.36 stellt den Arbeitsbereich des ersten Kristalls (+n) dar.

Bei Blendenöffnungen von 3 bis 5 mm kommt es bei kurzen Wellenlängen (1.2 \AA bis 1.7 \AA) zur Überstrahlung des ersten Kristalls (+n). Zur Klärung der genauen Strahlage auf dem ersten Kristall wurden die Auftreffpunkte des Primärstrahls für die Werte 0.15° (2θ) (Fall a) und 0.35° (2θ) (Fall b) mit dem grünen Thermopapier aufgenommen (Abb. 2.37). Dazu wurde der Primärstrahl ($\lambda = 1.206 \text{ \AA}$) direkt, d. h. ohne Probe im Strahlweg, auf den ersten Kristall geleitet. Die Strahlhöhe betrug ca. 1 mm .

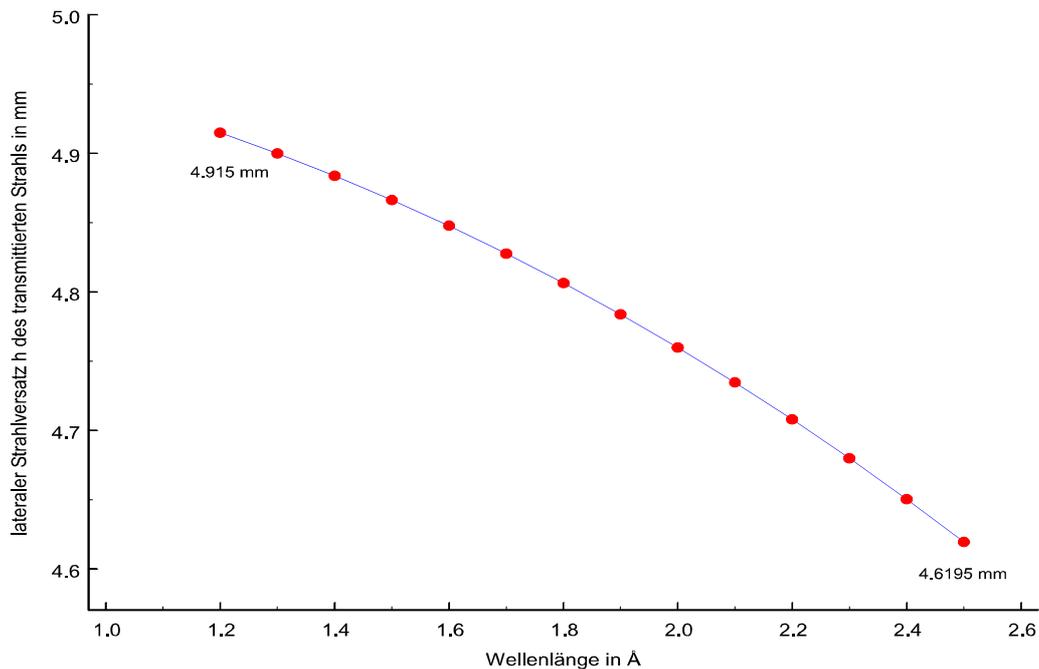


Abb. 2.35 Lateraler Strahlversatz des CCM Kristalls für den gesamten nutzbaren Wellenlängenbereich von 1.2 Å bis 2.5 Å.

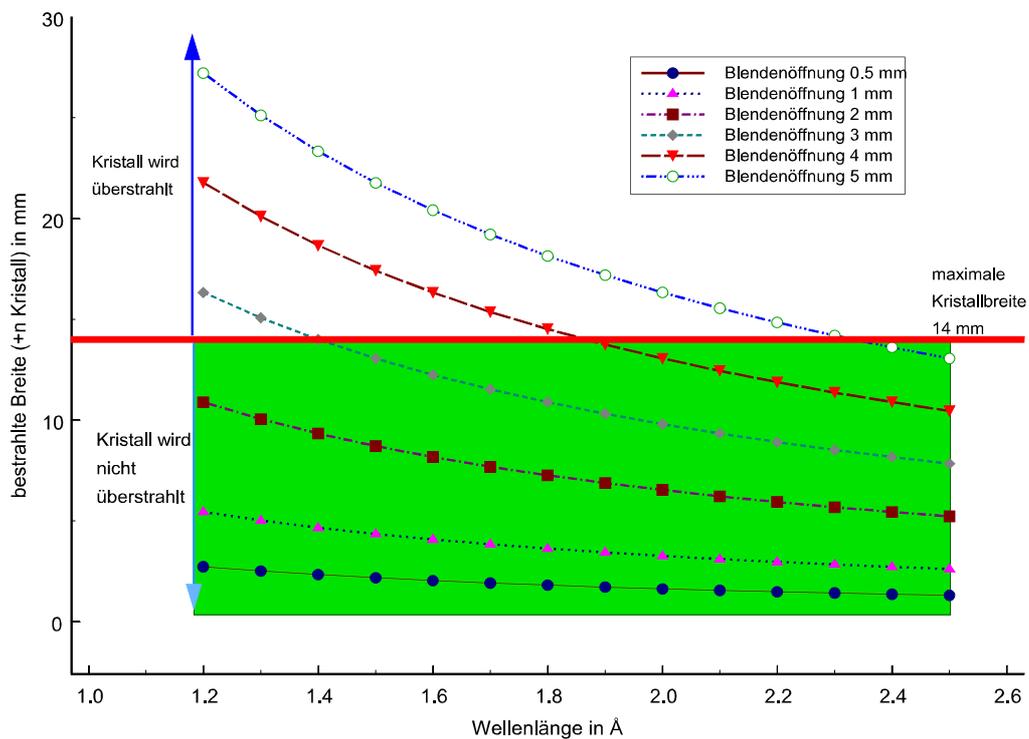


Abb. 2.36 Bestrahlte Breite des ersten Kristalls (+n) des CCM für verschiedene Blendenöffnungen. Der grüne Bereich kennzeichnet den Arbeitsbereich dieses Kristalls. Für kurze Wellenlängen und große Blendenöffnungen liegt eine Überstrahlung des Kristalls vor; Bereich oberhalb der roten Referenzlinie.

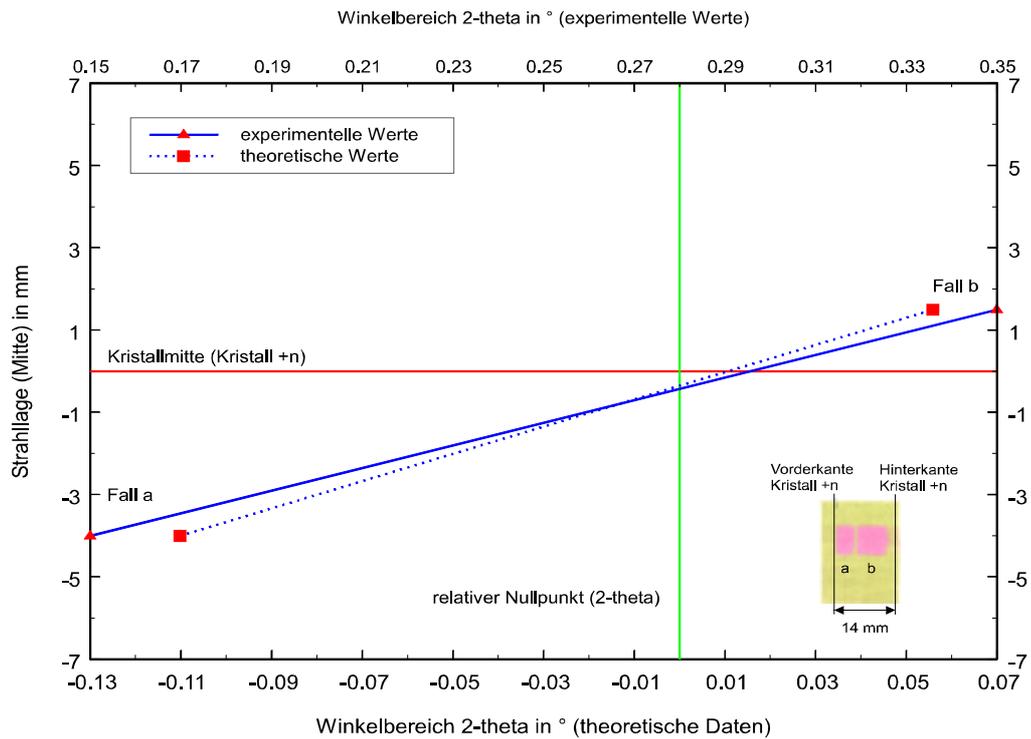


Abb. 2.37 Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte für die Strahlauftreffpunkte $SAP = -4$ (Fall a) und 1.5 (Fall b). Aufgrund des noch nicht kalibrierten Nullpunktes des 2θ Goniometerkreises besitzen die experimentellen Werte einen relativen Offset von 0.28° (2θ). Unten rechts ist das Thermopapier mit beiden Brennflecken zu sehen.

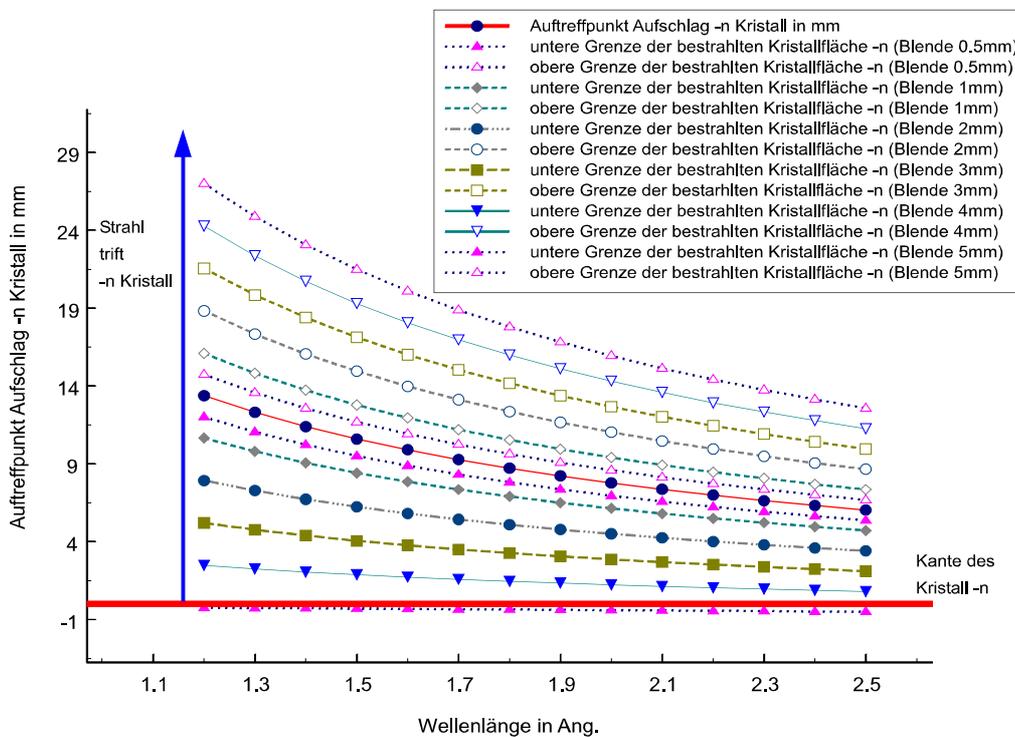


Abb. 2.38 Bestrahlte Kristallfläche (-n) des Ge-CCM für die Blendenöffnungen 0.5 - 5 mm.

Es handelt sich hierbei um eine ausschließlich geometrische Abbildung ohne jeglichen Einfluss der Beugungseigenschaften des Ge-Analysatorkristalls. Der Brennfleck im Fall (a) liegt ca. 4 mm von der Kristallachse entfernt. Da er oberhalb der Kristallachse auftrifft (Abb. A.2.1), liegt er in Abb. 2.37 bei -4 mm. Im Fall (b) liegt der Brennfleck bei ca. 1.5 mm. Der Winkelbereich der experimentellen Werte hat einen relativen Offset von 0.28° (2θ), der in dem noch nicht kalibrierten Nullpunkt des 2θ Goniometerkreises begründet ist. Zum Vergleich sind die theoretischen Werte eingetragen (Gl. A.2.3, Gl. A.2.4), die eine gute Übereinstimmung zeigen.

Für die weiteren Betrachtungen ist die Kenntnis der räumlichen Lage von Blende und Kristall wichtig. In Abb. 2.39 ist die Analysatoreinheit schematisch dargestellt.

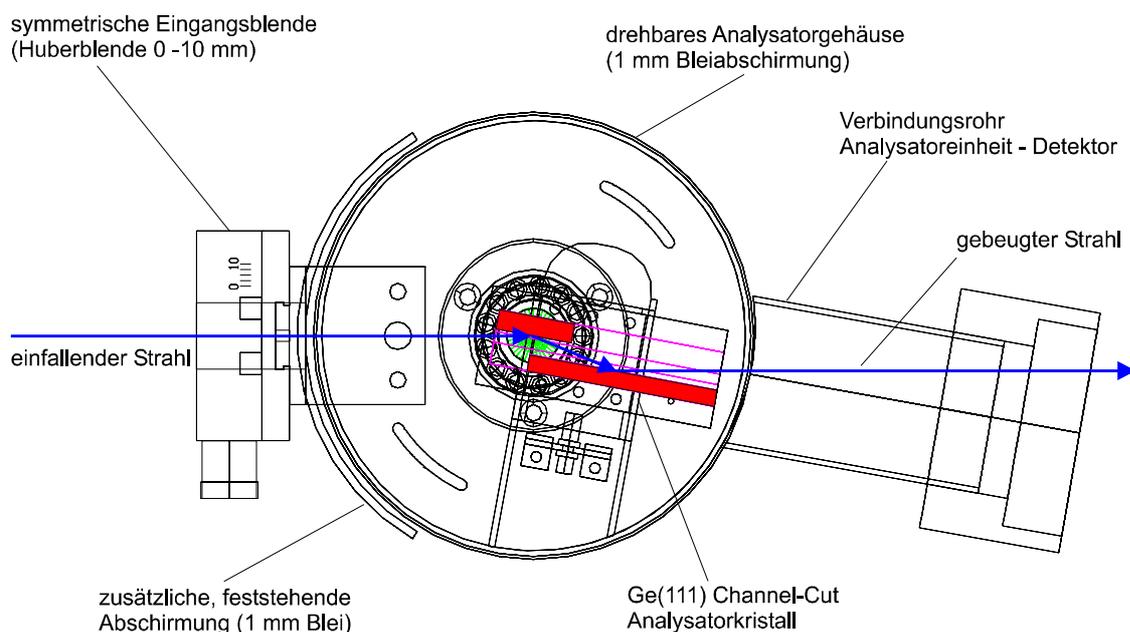


Abb. 2.39 Schematische Darstellung der kompletten Analysatoreinheit mit Ge-CCM. Links ist die symmetrische Blende mit einem Einstellbereich von 0 - 10 mm angeordnet.

Der zweite Kristall (-n) ist mit 42 mm lang genug, um nicht überstrahlt zu werden (Abb. 2.38). Für fast alle Blendenöffnungen liegt der bestrahlte Bereich auf dem Kristall. Lediglich die untere Grenze, damit ist der Rand der bestrahlten Fläche an der vorderen Kante des Kristalls gemeint, liegt bei einer Blendenöffnung von 5 mm außerhalb der Kristallfläche. Die Berechnungen hierzu sind im Anhang A.2 (Gl. A.2.5, Gl. A.2.6) aufgeführt. Aufgrund der sehr kleinen Bauform des CCM ist es möglich, dass Strahlung durch den Channel gelangt, ohne dass eine selektive Beugung an den Kristallen stattfindet. Durch die 2θ -Bewegung des gesamten MDS fährt der Analysatorkristall über den Beugungskegel. Dies kann zu störenden Signalüberlagerungen führen, wenn die Strahlung des Beugungskegels ungehindert zwischen den Kristallen (+n, -n) auf den Detektor gelangen kann. In Abhängigkeit von der gewählten Öffnungsweite der Eintrittsblende (Huberblende) und der eingestellten Wellenlänge kommt es zu einer Überlagerung von dem durch die Eintrittsblende gebildeten Akzeptanzwinkel (Öffnungswinkel) und dem Akzeptanzwinkel des Kristalls (+n). Letzterer wird aus den Teilwinkeln Φ_1 und Φ_2 gebildet (Gl. A.2.4). Dieser Akzeptanzwinkel schneidet aus dem Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende ein Winkelsegment heraus, in dem der CCM Kristall (+n) abschattet (in Abb. 2.40 dunkelgrau dargestellter Bereich). Im nicht abgeschatteten Bereich des Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende kann die Strahlung zwischen den Kristallen (+n) und (-n) ungehindert passieren und wird unter

bestimmen Detektorstellungen registriert (in Abb. 2.40 hellgrau dargestellter Bereich).

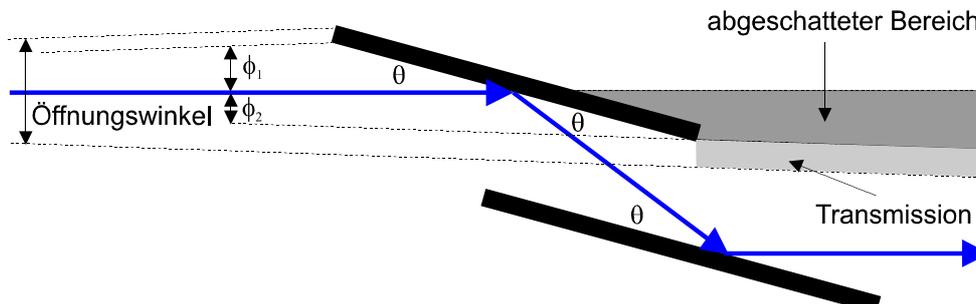


Abb. 2.40 Der Kristall (+n) unterteilt den Öffnungswinkel (Akzeptanzwinkel Eintrittsblende) in einen abgeschatteten und einen durchlässigen Bereich. Der Öffnungswinkel ist von der Öffnungsweite der Eintrittsblende (Huberblende) abhängig. Die Winkel Φ_1 und Φ_2 ändern sich mit der eingestellten Wellenlänge, so dass bei großen Wellenlängen der Kristall (+n) weiter in den Öffnungswinkel gedreht ist und den durchlässigen Bereich reduziert.

Der Einfluss der Spalthöhe (Eintrittsblende) und der Wellenlänge auf den abgeschatteten bzw. durchlässigen Bereich des CCM ist in Abb. 2.41 zu sehen. Zur Betrachtung der Abhängigkeit des abgeschatteten und des durchlässigen Bereichs von den Spalthöhen 2, 3, 4 und 5 mm sind die halben Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende ausreichend, da die Strahlung oberhalb der Strahlachse (vgl. Abb. 2.40) nicht relevant ist.

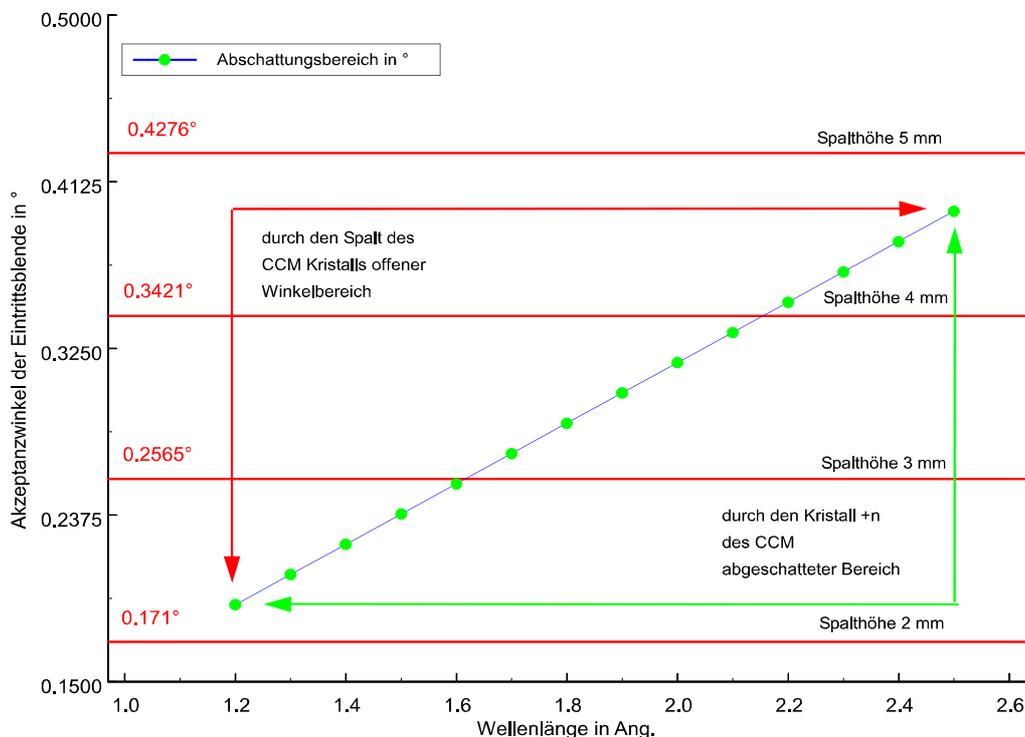


Abb. 2.41 Einfluss der Öffnungsweite (Spalthöhe) auf die Reduzierung nicht gebeugter Strahlung (Störsignal) durch Abschattung des Kristalls (+n). Dargestellt sind verschiedene Spalthöhen (2, 3, 4 und 5 mm) mit den entsprechenden Akzeptanzwinkeln sowie der abgeschattete (grün) als auch der durchlässige Bereich (rot) des CCM Kristalls.

Für die oben genannten Öffnungsweiten betragen diese halben Akzeptanzwinkel 0.171° , 0.2565° , 0.3421° und 0.4276° . Diese sind als rote Referenzlinien eingezeichnet. Der Winkel Φ_2 liefert die Kurve, die den durchlässigen vom abgeschatteten Bereich trennt. Bei einer Öffnungsweite kleiner als 2 mm kann über den gesamten Wellenlängenbereich (1.2 \AA bis 2.5 \AA) keine störende Strahlung den CCM Kristall passieren. Für die Wellenlänge $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ wurde im Winkelbereich $21.75^\circ - 23^\circ$ (2θ) der Si (111) Reflex für die Spalthöhen 0.5, 1, 2 und 5 mm gemessen (Abb. 2.43). Der Szintillationszähler ist mit -10° aus der Nullstellung gefahren (Abb. 2.42). Der Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende erhöhte sich bis auf 0.4276° , bei einem konstanten Winkel Φ_2 von 0.1904° . Bei den Öffnungsweiten 0.5 und 1 mm treten keine störenden Signale neben dem Reflex Si (111) auf. Für diese Blendeneinstellungen betragen die Akzeptanzwinkel 0.0428° (0.5 mm), bzw. 0.0855° (1 mm) und sind deutlich kleiner als $\Phi_2 = 0.1904^\circ$. Der Kristall (+n) lässt keine störende Strahlung durch den CCM Kristall passieren. Bereits bei einer Öffnungsweite von 2 mm (0.171°) baut sich rechts neben dem Reflex ein störendes Signal auf. Wird die Öffnungsweite weiter auf 5 mm (0.4276°) geöffnet, ist der Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende doppelt so groß wie Φ_2 , und beim Überstreichen des Beugungskegels von Si (111) gelangt die an der Probe gebeugte Strahlung durch den Channel des CCM auf den Detektor. In diesem Zusammenhang ist auch die Stellung des Detektors zum CCM zu untersuchen. Wird der Si (111) Reflex bei einer Öffnungsweite (Eintrittsblende) von 5 mm für die Detektorstellungen -7° , -8° , -9° , -10° , -11° und -12° analysiert (Abb. 2.44), so ist erkennbar, dass mit zunehmender Abweichung von der Nullstellung ($> -12^\circ$) der Einfluss der nicht am Kristall gebeugten Strahlung reduziert wird. Die geometrischen Verhältnisse sind in Abb. 2.42 skizziert. In der Nullstellung des Detektors dominiert der Bereich der nicht am Kristall gebeugten Strahlung.

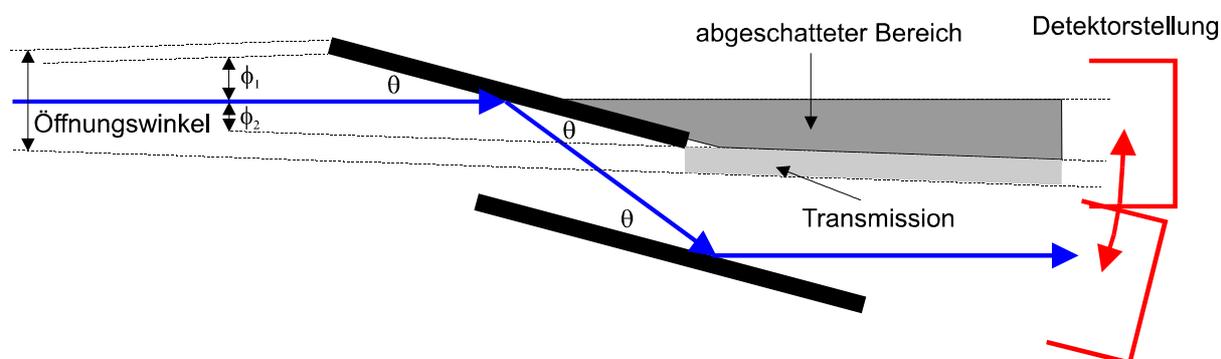


Abb. 2.42 Einfluss der Detektorstellung auf das zu analysierende Signal. In Nullstellung wird der nicht am Kristall gebeugte Strahl detektiert. Mit zunehmender Detektorverstellung zu größeren Werten, z. B. -10° (das Minuszeichen ist eine gerätetechnische Konvention) kommt der versetzt am CCM Kristall gebeugte Strahl ins Detektorfeld und der Untergrund wird reduziert.

Der Si (111) Reflex wird erst ab einer Detektorstellung von -9° sichtbar. Betrachtet man den möglichen Detektionsbereich der Detektoren für die verschiedenen Verstellungen aus der Nulllage, so wird ersichtlich, dass bei einer Öffnungsweite von 5 mm die Detektorstellung -11° das beste Ergebnis liefert (Abb. 2.45).

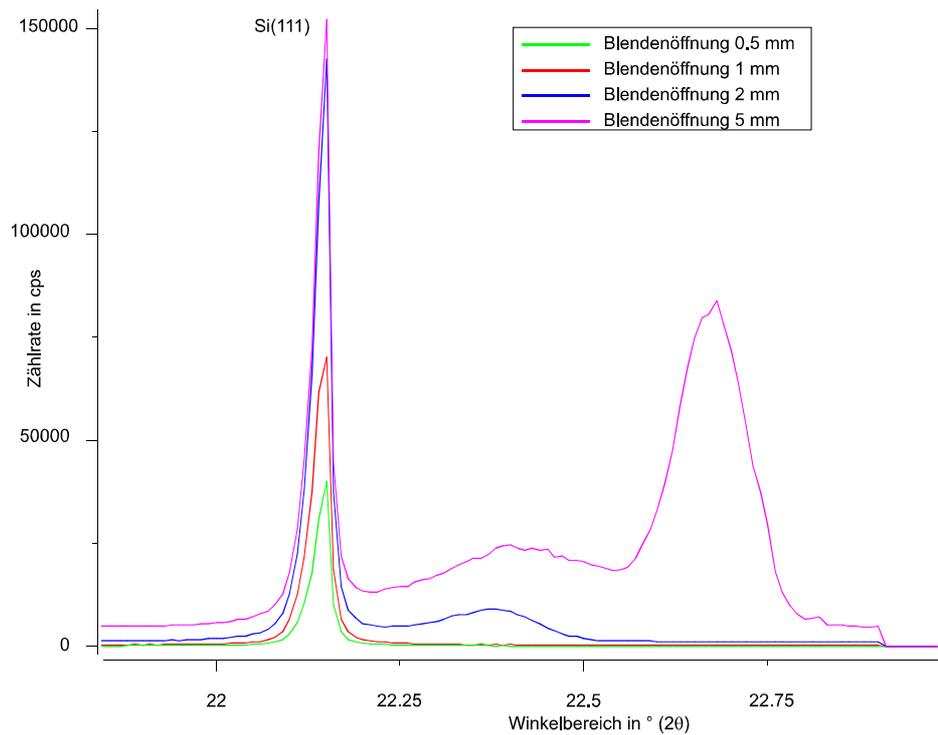


Abb. 2.43 Messung des Si (111) Reflexes bei $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ für die Öffnungsweiten 0.5, 1, 2 und 5 mm. Ab einer Öffnungsweite von 2 mm treten störende Signale neben dem Reflex auf, die durch den nicht abgeschatteten Bereich des CCM in den Detektor gelangen (Abb. 2.39).

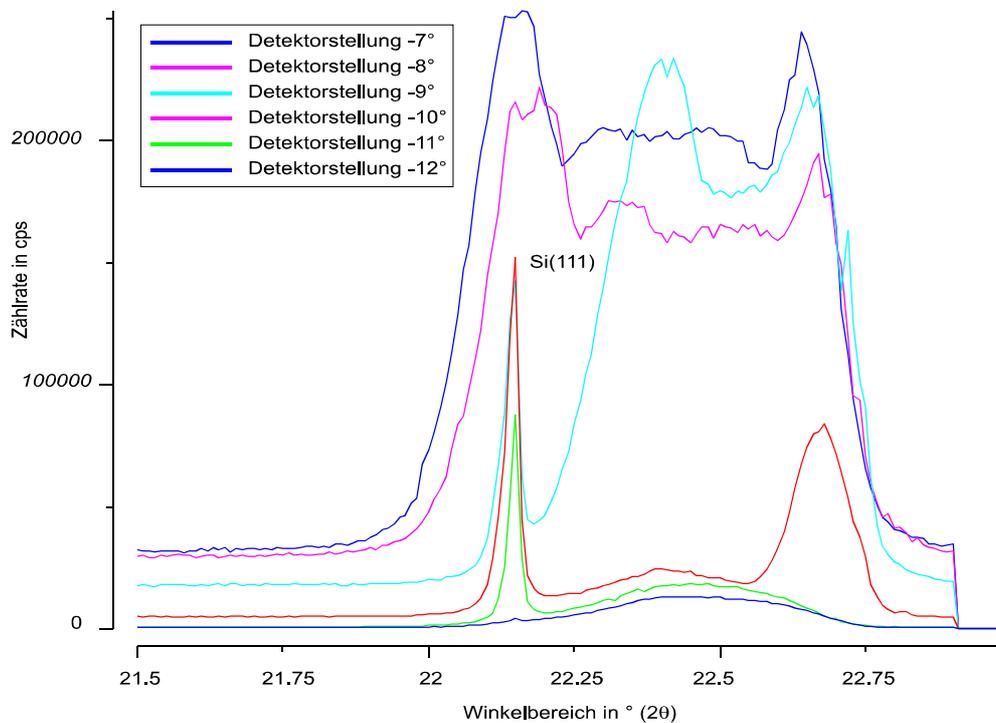


Abb. 2.44 Messung des Si (111) Reflexes bei $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ mit der Öffnungsweite 5 mm bei den Detektorstellungen -7° , -8° , -9° , -10° , -11° und -12° .

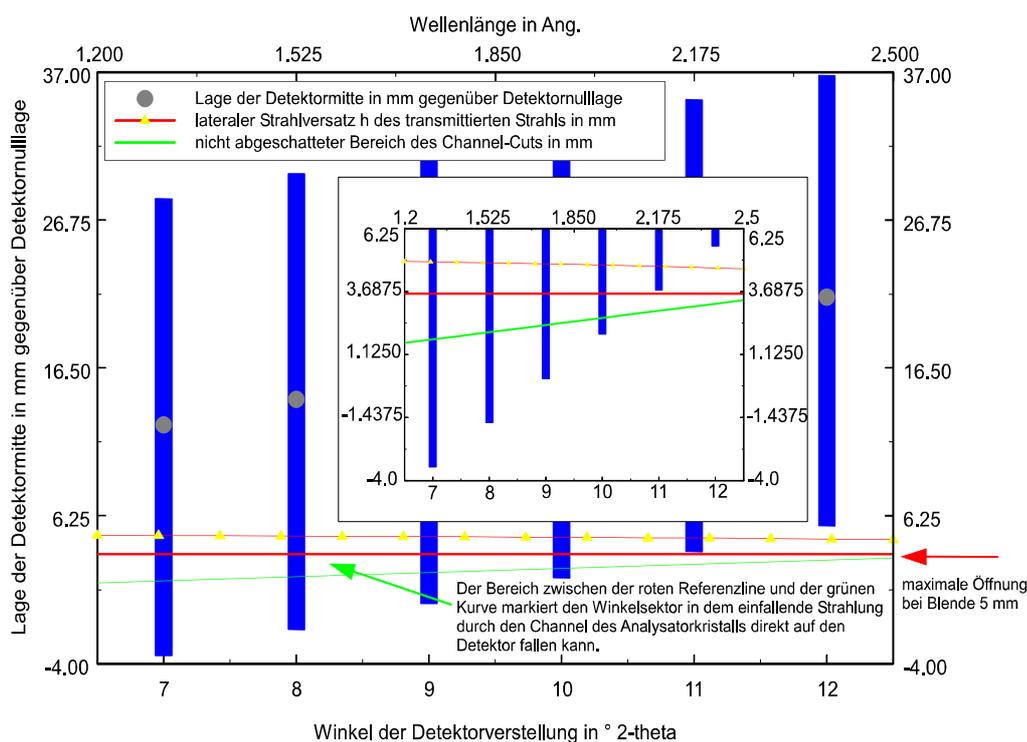


Abb. 2.45 Detektionsbereiche für verschiedene Detektorstellungen ($7^\circ > 12^\circ$). Zwischen der roten Referenzlinie (Öffnungsweite 5 mm) und der grünen Kurve liegt der, für nicht am Kristall gebeugte Strahlung, durchlässige Bereich. Die Kurve des lateralen Strahlversatzes muss vom Detektor erfasst werden, damit ein Reflex registriert wird (bei 12° kein Reflex, vgl. Abb. 2.44).

Um ein Diffraktogramm ohne Überlagerungen aufzunehmen, sind der Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende (Öffnungsweite) und die Detektorverstellung von entscheidender Bedeutung. Damit der erste Kristall (+n) nicht überstrahlt wird und der Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende möglichst klein ist, sollten die Blenden maximal 1 mm geöffnet sein. Die Detektoren sollten ca. 10° bis 11° aus der Detektornulllage gedreht sein (in negativem Drehsinn (-)). Mit diesen Parameterwerten lassen sich optimale Ergebnisse erzielen.

2.6 Die Abschirmung der Analyatoreinheiten

Aufgrund der kompakten Bauweise des MDS sind die röntgenoptischen Komponenten und Detektoren in geringen räumlichen Abständen angeordnet. Ohne eine Abschirmung kann neben dem von der Probe gebeugten und vom Analysatorkristall reflektierten Strahl außerdem Störstrahlung vom Detektor registriert werden. Diese kann durch direkten Einfall, durch Fluoreszenzstrahlung oder durch reflektierte Strahlung von den benachbarten Einheiten des MDS stammen. Außerdem liefert die Beugungsgeometrie des MDS (der erste Detektor steht näher zum Primärstrahl als die Detektoren 2 bis 4) für die Detektoren unterschiedliche Störgrößen, wenn keine ausreichende Abschirmung vorhanden ist (Abb. 2.46). Die Abschirmung setzt sich aus drei Komponenten zusammen: dem Analysatorgehäuse (THB, Abschn. 3.6.1), dem Blendensystem (THB, Abschn. 3.6.4) und dem Kollimator (THB, Abschn. 3.6.5). Ein bestmögliches SNR wird gewährleistet durch die Reduzierung des Untergrundsignals, die Vermeidung der Beeinflussung der Analyator- und Detektoreinheiten untereinander und die Unterdrückung von

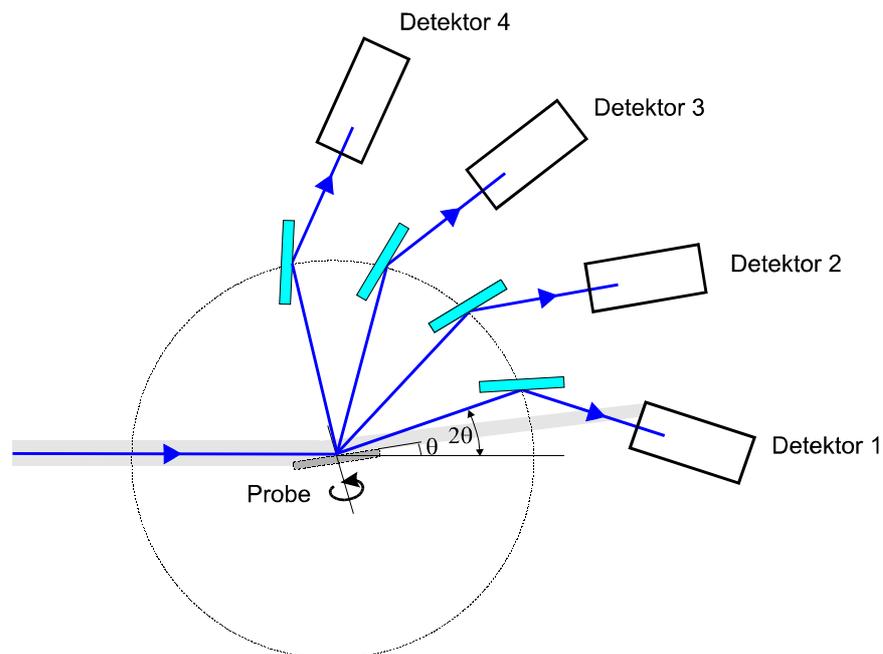


Abb. 2.46 Ohne Abschirmung gelangt bei kleinen Beugungswinkeln Streu- und auch teilweise Primärstrahlung (beides grau dargestellt) in den ersten Detektor.

Überstrahlung aus einfallender und gebeugter Strahlung. Ohne das Analysatorgehäuse könnte bei kleinen Beugungswinkeln sowohl Streustrahlung als auch teilweise Primärstrahlung ungehindert in den Detektor gelangen.

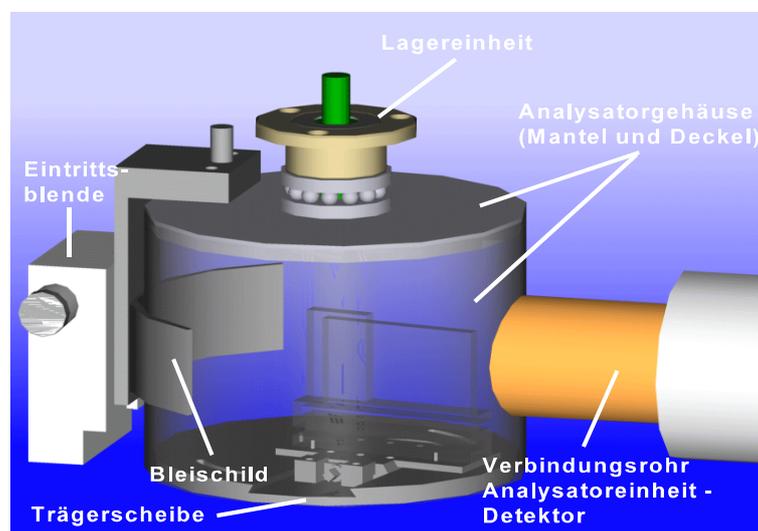


Abb. 2.47 Schematische Darstellung des Analysatorgehäuses, mit Channel Cut Analysatorkristall. Der Mantel ist transparent dargestellt.

In Abb. 2.48 ist das Diffraktogramm einer Messung von LaB_6 abgebildet, welches mit dem ersten Detektor des MDS ohne Abschirmung aufgenommen wurde. Die Primärstrahlung ist deutlich im vorderen Winkelbereich als Untergrunderhöhung zu erkennen. Eine vergleichbare Messung mit Abschirmung ist in Abb. 2.49 zu sehen. Die Abschirmung der Analysatoreinheiten (roter Kreis in Abb. 2.50) blockiert einerseits den direkten Strahleinfall in den Detektor und

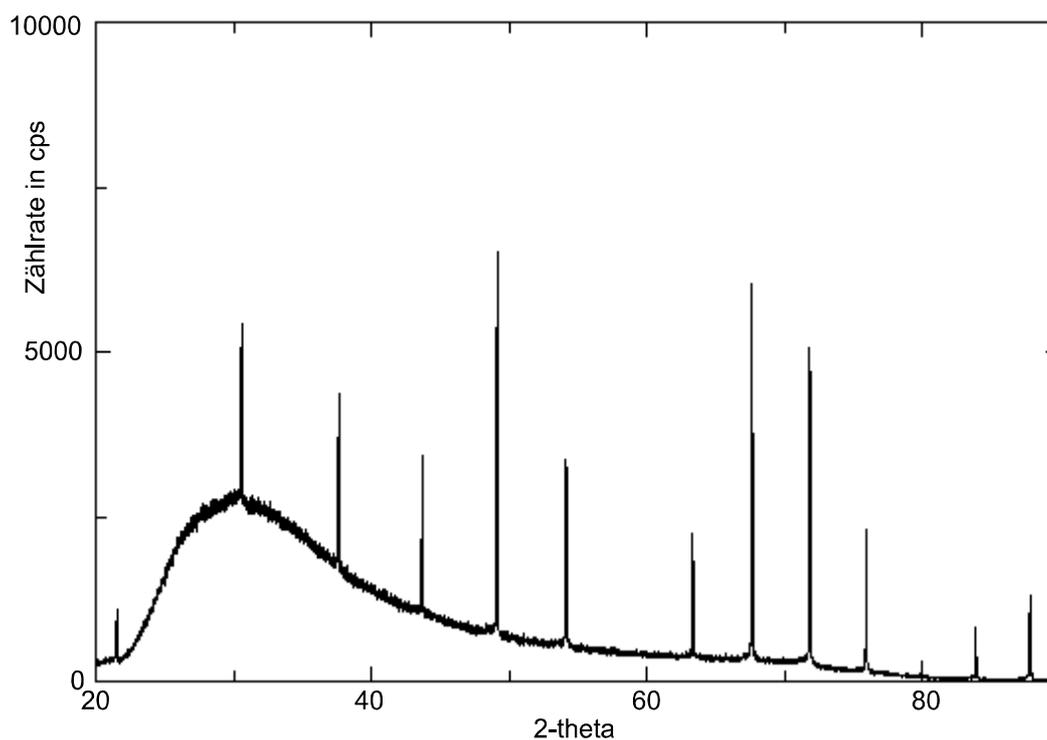


Abb. 2.48 Diffraktogramm von LaB_6 , aufgenommen mit dem ersten Detektor des MDS ohne Abschirmung der Analysatoreinheit ($\lambda = 1.53 \text{ \AA}$). Deutlich erkennbar ist die vom Detektor registrierte Primärstrahlung als Untergrunderhöhung im vorderen Winkelbereich.

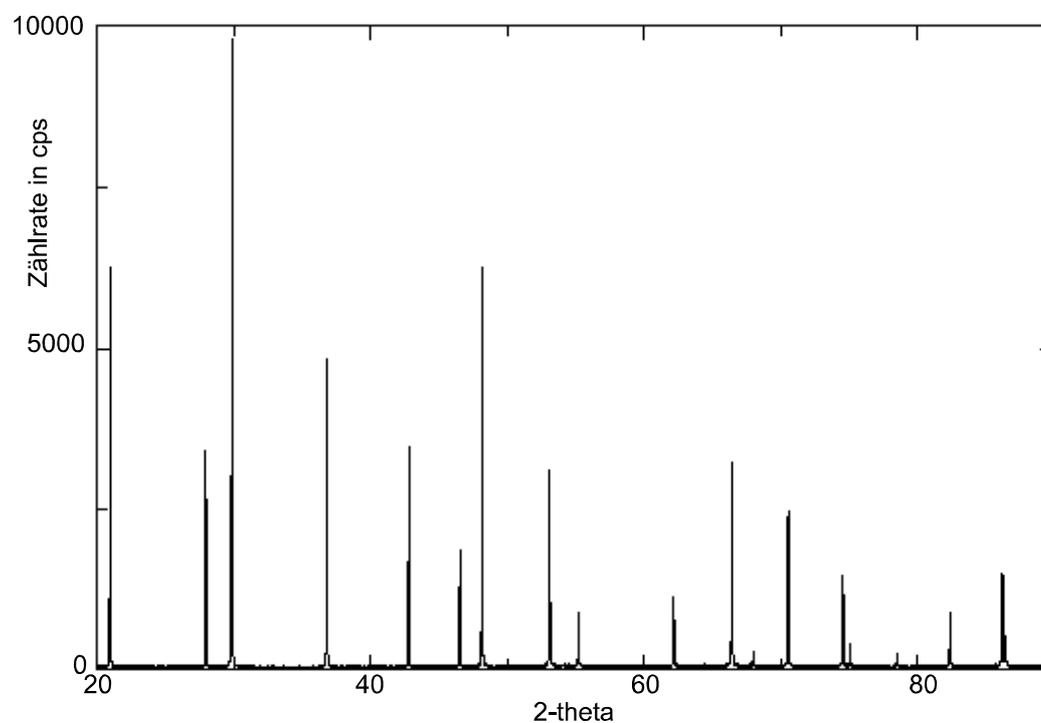


Abb. 2.49 Diffraktogramm von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$, aufgenommen wie oben, aber mit Abschirmung der Analysatoreinheit ($\lambda = 1.52 \text{ \AA}$). Der Untergrund ist frei von Überlagerungen (Primärstrahlung).

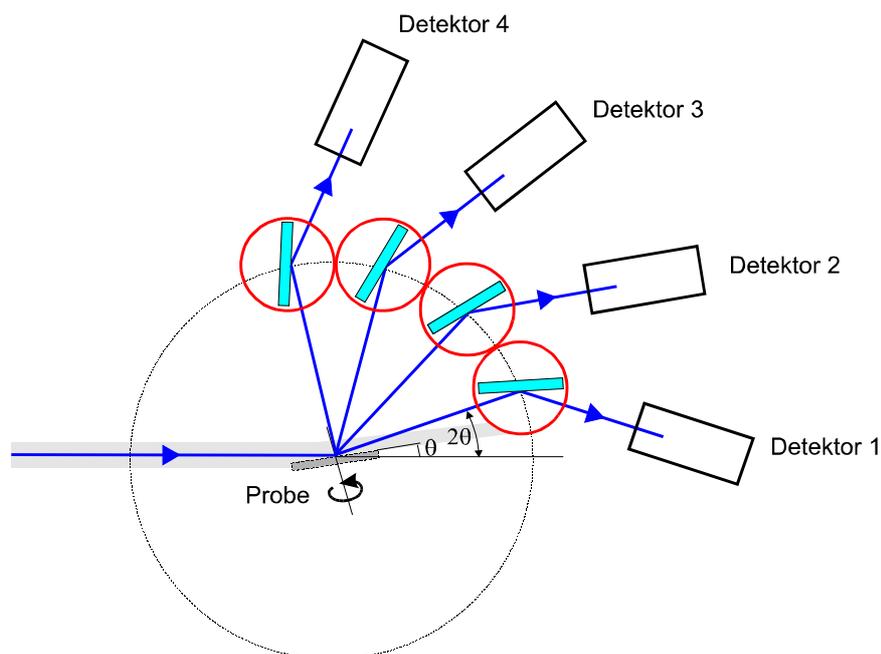


Abb. 2.50 Durch die Abschirmung der Analysatoreinheiten wird einerseits der direkte Weg der Strahlung in den Detektor blockiert und andererseits verhindert sie den Austritt von Störstrahlung.

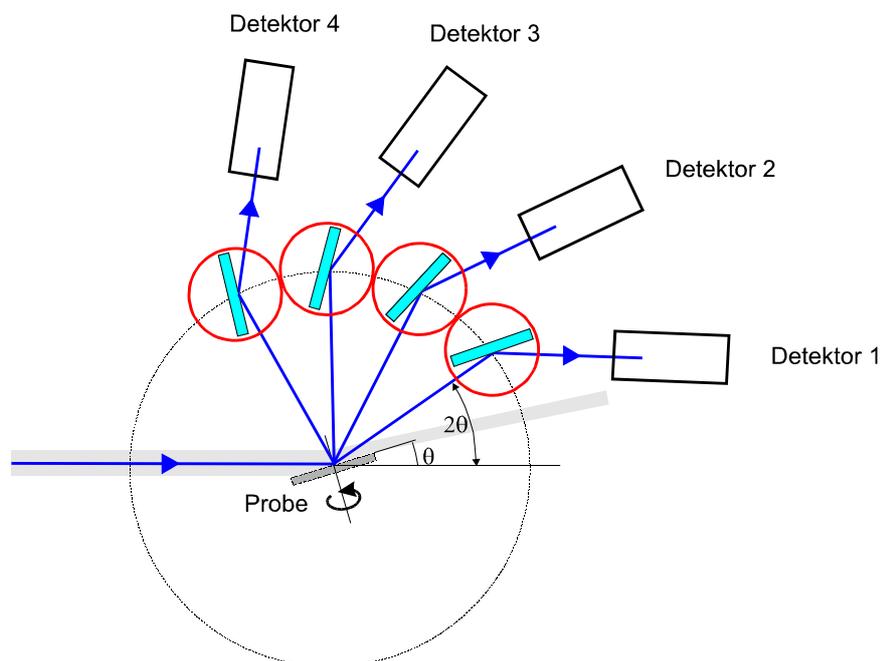


Abb. 2.51 Mit größer werdenden Beugungswinkeln hat der erste Detektor den Streubereich der Primärstrahlung durchfahren und ist außerhalb des kritischen Bereiches.

verhindert gleichzeitig den Austritt von Störstrahlung. Diese kann durch das Auftreffen der Strahlung auf Bauteile innerhalb der Abschirmeinheit entstehen. Der störende Einfluss der Primärstrahlung schwindet mit größer werdenden Beugungswinkeln (Abb. 2.51). Die zweite Komponente der Abschirmung, das Blendensystem, besteht aus einer symmetrisch verstellbaren Eintrittsblende und dem Halter zur Aufnahme von Abschwächerblechen. Die Eintrittsblende

trägt entscheidend zur Verbesserung des SNR bei (Abb. 2.55) und definiert die Arbeitsbereiche der Analysatorkristalle (Abschn. 2.4.4, 2.5.4). Eine weitere Verbesserung des SNR wird erreicht durch die Reduzierung der Luftstreuung mit dem Einsatz von Kollimatoren vor den Eintritts-

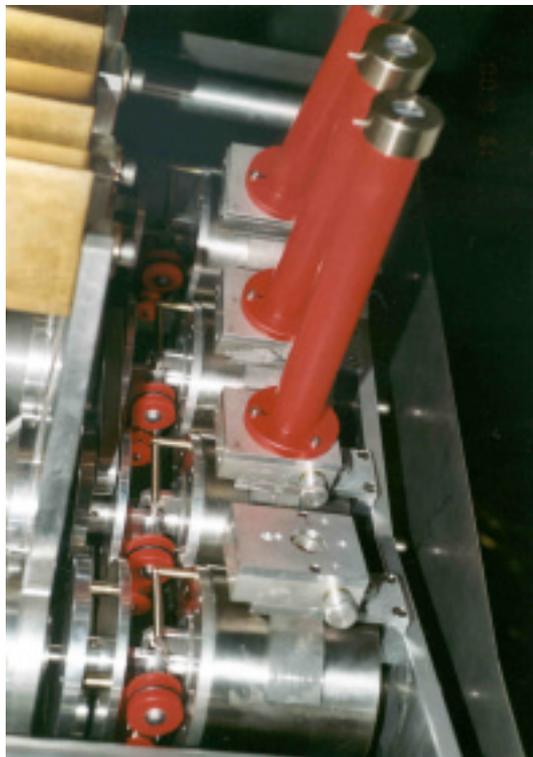


Abb. 2.52 Montierte Kollimatoren mit Schlitzblende 2 mm (Blei).

blenden. Der Einfluss der Kollimatoren (Abb. 2.52) auf das SNR wird anhand zweier Vergleiche mit verschiedenen Konfigurationen dargestellt. Zunächst wird der Si (111) Reflex einer Si-Flachprobe bei einer Wellenlänge $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ mit dem Ge (111) CCM gemessen. Die Eintrittsblende ist 1 mm geöffnet. Es werden die Konfigurationen ohne Kollimator, mit Kollimator und mit Kollimator & Schlitzblende verglichen (Abb. 2.53). In der Konfiguration ohne Kollimator ist das SNR 7 zu 1 (blaue Kurve). Mit dem Kollimator wird es auf 169:1 verbessert (grüne Kurve) und mit der zusätzlichen Schlitzblende wird ein SNR von 1074:1 erzielt (rote Kurve). Durch den Einsatz der Kollimatoren wird das von dem Analysatorkristall erfasste Raumvolumen (Kegel) verkleinert (ohne Kollimator 69 cm^3 , mit Kollimator 6.3 cm^3 , mit Kollimator und Schlitzblende 1.4 cm^3). Außerdem wird das Schnittvolumen mit dem Primärstrahl durch die Verwendung des Kollimators verringert (ohne Kollimator 1 cm^3 , mit Kollimator 0.3 cm^3 , mit Kollimator und Schlitzblende 0.1 cm^3) (Abb. 2.54). Mit der Volumenverringerng wird die Luftstreuung und somit der Untergrund reduziert.

Im zweiten Beispiel werden die Reflexe Si (111) und Si (422) einer Kapillarprobe (0.5 mm) bei einer Wellenlänge $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ und mit Ge-CCM gemessen. Die Messungen werden ohne Kollimator, mit Kollimator und mit der Vakuumkammer durchgeführt. Zusätzlich werden die Öffnungsweiten der Eintrittsblenden variiert (1, 2, 4 und 6 mm). Überraschenderweise liefern die Messungen mit Kollimator bessere SNR als die mit der Vakuumkammer (Abb. 2.55).

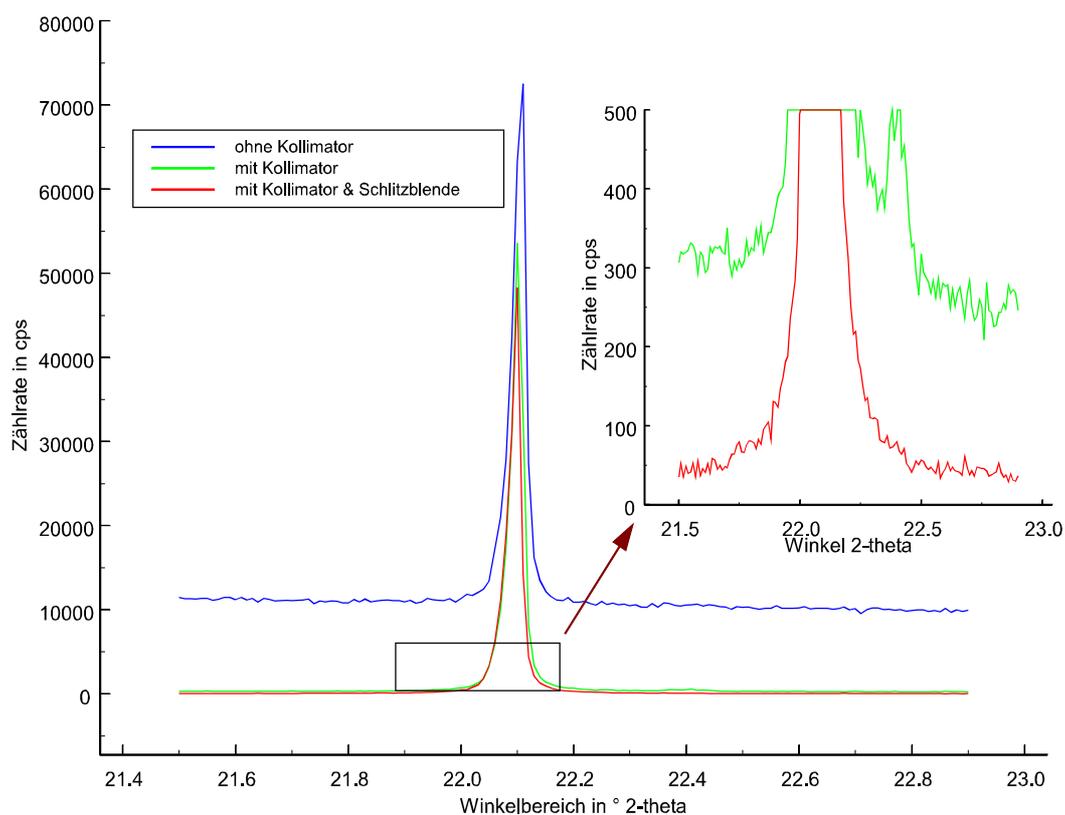


Abb. 2.53 Vergleich des SNR für die Konfigurationen ohne Kollimator, mit Kollimator und mit Kollimator und Schlitzblende. Gemessen wurde der Si (111) Reflex bei $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ mit Ge (111) CCM und Flachprobe. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die zusätzliche Verbesserung des SNR durch den Einsatz der Schlitzblende.

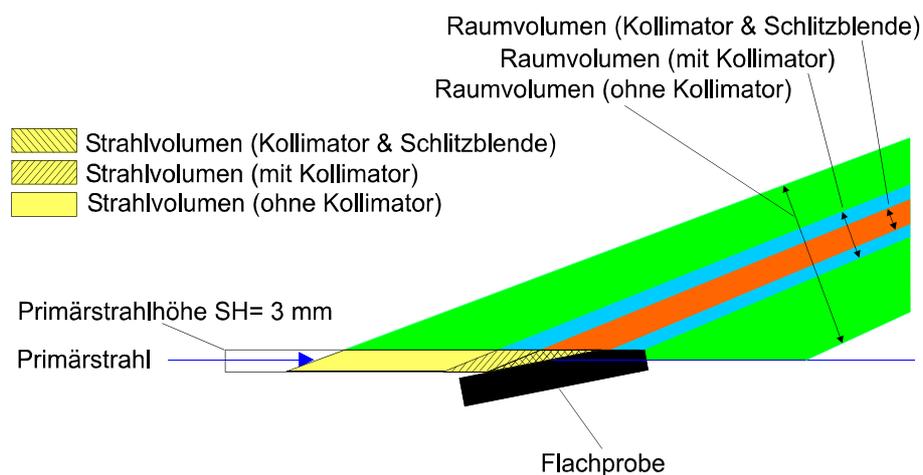


Abb. 2.54 Reduzierung des Untergrundsignals durch Verringerung des Raumvolumens (vom Analysatorkristall erfaßte Raumbereich) mittels Kollimator und Schlitzblende, sowie durch Verringerung des Strahlvolumens. Letzteres ist das Schnittvolumen aus Primärstrahlvolumen und dem jeweiligen Raumvolumen (gelb dargestellt).

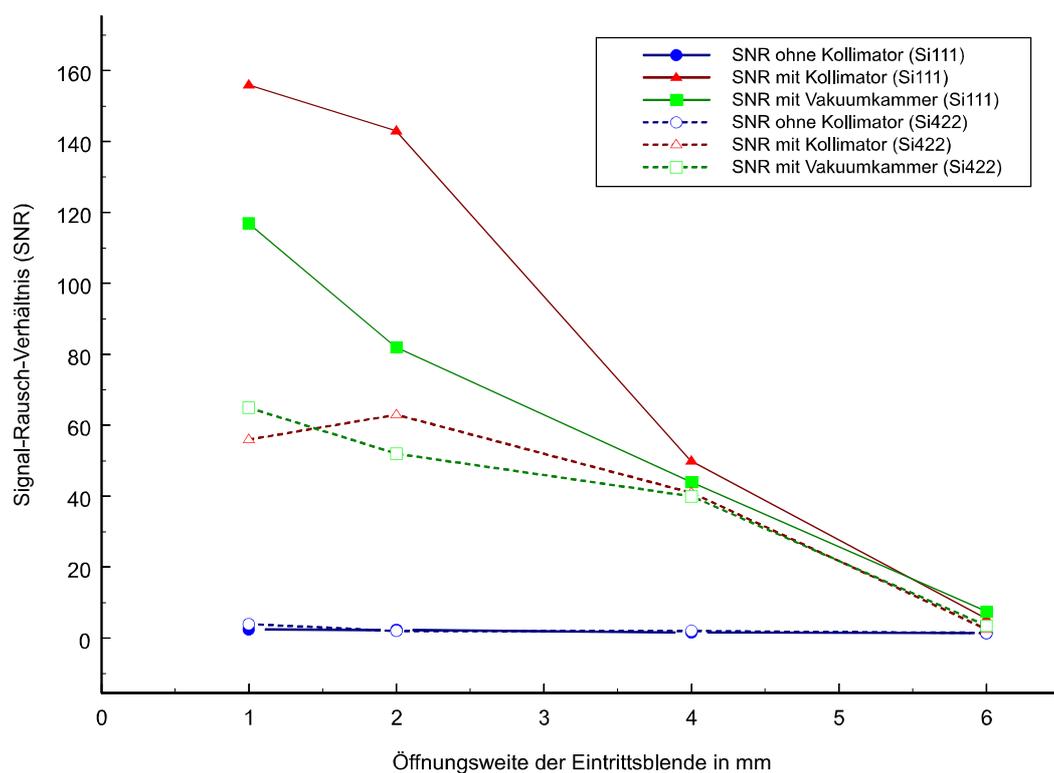


Abb. 2.55 Vergleich der SNR für die Konfigurationen ohne Kollimator, mit Kollimator und mit Vakuumkammer. Gemessen wurden die Reflexe Si (111) und Si (422) einer Kapillarprobe (0.5 mm) bei einer Wellenlänge $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ und mit GeCCM.

Insgesamt sind die SNR für den Si (111) Reflex höher als für den Si (422) Reflex, bedingt durch die geringere Intensität dieses Reflexes bei gleichem Untergrund. Der Einfluss der Öffnungsweiten der Eintrittsblenden ist signifikant. Dieses Verhalten unterstreicht im Abschn. 2.5.4 dargestellten Ergebnisse zum Arbeitsbereich des CCM. Öffnungsweiten im Bereich von 1 bis 2 mm liefern optimale Ergebnisse. Diese zeigen, dass die Abschirmung der Analysatoreinheiten ein wesentlicher Faktor für die Ergebnisqualität und somit für die Effizienz des MDS ist.

2.7 Detektoren

Die Röntgenstrahlung wird mit Szintillationszählern (Bruker AXS C71249-A58-A19) registriert. Aufgrund der hohen Quantenausbeute können sie im gesamten Wellenlängenbereich von 0.5 \AA bis 2.5 \AA eingesetzt werden (über 90 % Quantenausbeute im Wellenlängenbereich 0.5 \AA bis 2.0 \AA). Die Zählerelektronik ist im Elektronenrack auf der Messbühne eingebaut. Die gesamte Auswerteelektronik (Abb. 2.56) besteht aus folgenden Komponenten:

- Szintillationszähler mit Vorverstärker (Bruker AXS),
- Hochspannungsversorgung (Ortec 556) für die Szintillationszähler,
- Verstärker (Ortec 855) mit Niederspannungsstromversorgung für den Vorverstärker,

- Quad Single-Channel Analyzer (Ortec 850),
- Zählerkarte für CAMAC Interface (Quad Scaler 1008).

Die Röntgenquanten geben ihre Energie zum größten Teil an die Elektronen des Szintillationskristalls (NaJ(Tl)) ab und schlagen diese aus dem Atom heraus. Die so entstehenden freien Elektronenplätze werden mit Valenzelektronen aufgefüllt und charakteristische Fluoreszenzstrahlung wird abgegeben (Photoeffekt). Diese Lichtblitze lösen aus der optisch (mit Siliconöl) angekoppelten Kathode des Elektronenvervielfachers Elektronen heraus, die über eine Kaskade von Dynoden vervielfältigt werden. Durch den nachgeschalteten ladungsempfindlichen Vorverstärker wird der an der Anode erzeugte Stromimpuls verstärkt.

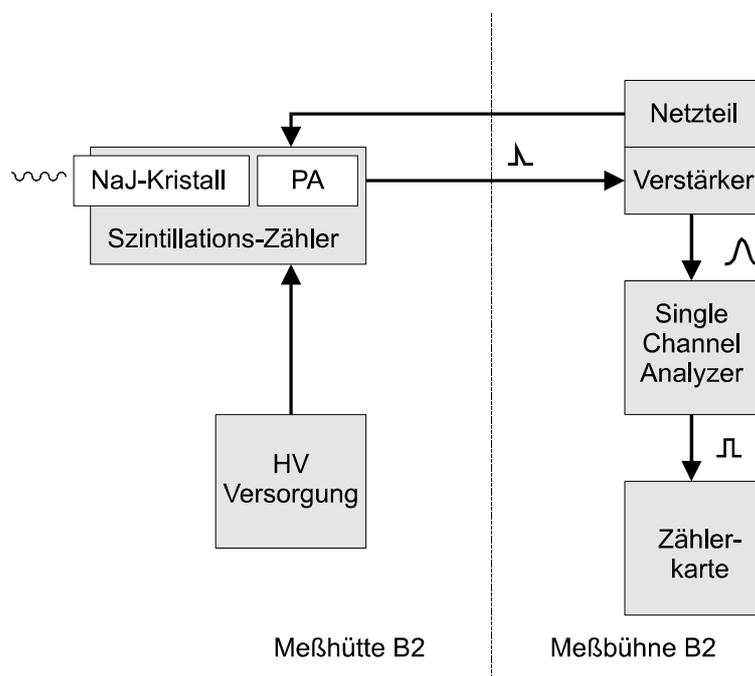


Abb. 2.56 Szintillationszähler und Zählerelektronik. Das vorverstärkte Signal wird in einem weiteren Verstärker auf 5V Pegel gebracht und der SCA liefert einen TTL-Impuls, der mit einer Zählerkarte registriert wird.

Mit der Verstärkerbaugruppe Ortec 855 erfolgt eine weitere Verstärkung (Pegelanpassung), so dass der Single-Channel Analyzer (Ortec 850) daraus ein Rechtecksignal erzeugen kann. Diese Baugruppe bietet auch die Möglichkeit, die Energiefenster der einzelnen Zähler einzustellen, so dass die Energien der höheren harmonischen Wellenlängen ausgeblendet werden können. Die nachfolgende Zählerkarte (Quad Scaler 1008) registriert die Rechtecksignale und leitet diese über das CAMAC Interface an den Steuerrechner (Linux PC) weiter. Die Pulslänge des Vorverstärkers des Detektors wurde experimentell bestimmt. Dazu wurde der Detektor mit einer Strahlungsquelle bestrahlt, die Fluoreszenz anregt. Die Signalausgänge des Vorverstärkers liefern einen Sägezahnimpuls, der eine Anstiegsflanke im Bereich von ns und eine abfallende Flanke (Pulslänge) von $10 \mu s$ besitzt. Des Weiteren wurde die Linearität der Detektoren exemplarisch am ersten Detektor (symmetrische Beugungsgeometrie) getestet (Abb. 2.57). Dazu

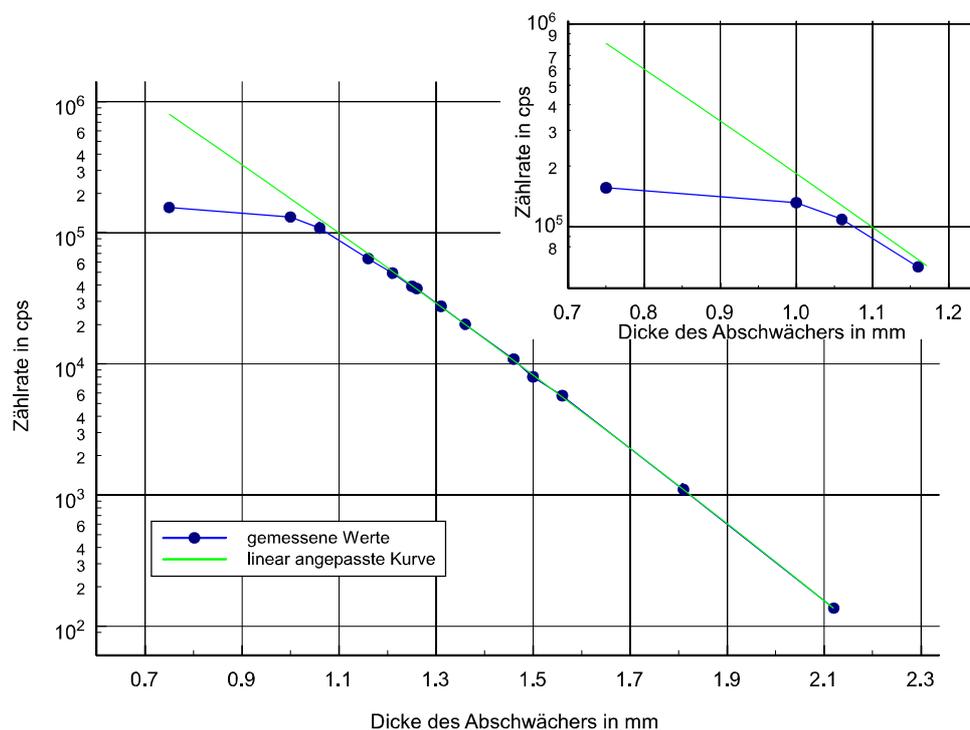


Abb. 2.57 Linearität des Szintillationszählers. Die verwendeten Aluminiumabsorber haben eine Schichtdicke von 0.75 mm bis 2.12 mm. Die linear angepasste Kurve zeigt, dass ab 60000 cps der Detektor den linearen Bereich verlässt.

wurde der Primärstrahl an einem Saphirplättchen gebeugt ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Reflex 0006). Vor dem Kollimator werden unterschiedlich dicke Absorberplättchen (0.75 - 2.12 mm) aus reinem Aluminium (99.999 %) gestellt, so dass die in den Detektor einfallende Strahlung unterschiedlich stark geschwächt wird. Der Detektor ist mit einer Betriebsspannung von 800 V zu betreiben, da hohe Betriebsspannungen die Linearität des Detektors verbessern. Weitere Parameter sind: Pulshöhe 1.2-1.8 V, grober Verstärkungsfaktor 10, feiner Verstärkungsfaktor 2.8, Single-Channel Analyzer mit unterem Grenzwert 0.4 und oberem Grenzwert 3.6. Die mit den verschiedenen Absorberplättchen erreichbaren Zählraten sind in Abb. 2.57 dargestellt. Die linear angepasste Kurve zeigt den linearen Arbeitsbereich des Detektors. Aus dem Massenabsorptionskoeffizienten für Aluminium ergibt sich bei der Wellenlänge $\lambda = 1.219 \text{ \AA}$ ein Absorptionskoeffizient $\mu = 65.13 \text{ l/cm}$. Das Lambertsche Gesetz liefert dann

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = 6.513 \cdot d \text{ [mm]} \quad . \quad (2.21)$$

Für einen Intensitätsfaktor von 100 beträgt die Differenz der Dicke der Aluminiumabsorberplättchen $\Delta d = 0.707 \text{ mm}$. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen (Abb. 2.57) sehr gut überein.

2.8 Steuerung des MDS

Die Steuerung des Multidetektors ist vollständig in das Bedienkonzept der Beamline B2 integriert. Alle Prozesse werden über einen Steuerrechner (Linux PC) ausgeführt und kontrolliert. Die einheitliche Bedienoberfläche ermöglicht dem Nutzer eine kurze Einarbeitungszeit.

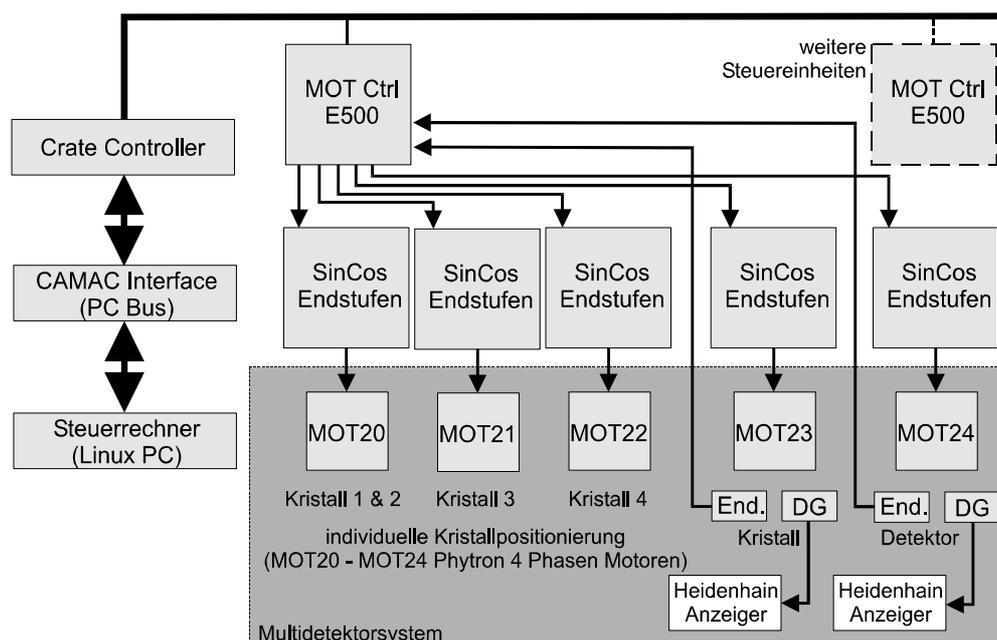


Abb. 2.58 Blockschaubild der Steuerung des Multidetektors. Der Steuerrechner ist über das CAMAC Interface mit dem Crate Controller verbunden, der die Steuereinheiten E500 bedient. Die Schrittmotoren (MOT20 - MOT24) werden über die SinCos Endstufen angesprochen.

Bestehende Standards und Eingabemasken unterstützen ihn bei der Spezifikation seiner Messaufgabe. Der Signalfluß und die Funktionseinheiten der Steuerung sind in Abb. 2.58 dargestellt. Die Bedienung erfolgt am Steuerrechner (Linux PC). Dieser greift über das CAMAC Interface (PC-Bus) auf den Crate Controller. Von dieser Funktionseinheit werden die Steuerbausteine (E500) für die Motoren und andere Baugruppen, wie z. B. die Zähler angesprochen. Sie liefern für jede SinCos Endstufe jeweils ein gepulstes Signal und ein Signal für die Motordrehrichtung. Die SinCos Endstufen setzen dieses in das entsprechende Phasenmuster für die Phytron 4-Phasen Motoren um. Die Motoren MOT20 bis MOT22 führen die individuelle Korrektur der Kristalle 1 bis 4 durch. Sie werden für die Synchronisation der Analyatoreinheiten eingesetzt (THB, Abschn. 4.3). Der Schrittmotor MOT23 dient zur simultanen Einstellung der vier Analytorkristalle, der Schrittmotor MOT24 entsprechend für die vier Detektoren. Bei beiden Antrieben werden die Winkelstellungen mit Präzisionsdrehgebern (HEIDENHAIN) separat angezeigt. Außerdem sind beide Antriebe mit Endschaltern (End) ausgestattet.

2.9 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Informationen zum Aufbau des MDS vermittelt. Von der Beugungsgeometrie ausgehend werden die einzelnen Funktionseinheiten bis zur Steuerung des MDS kurz vorgestellt. Die speziellen Vorteile des MDS sind:

- vier Diffraktometer für Parallelstrahlgeometrie für höchstauflösende Pulver-Beugungsexperimente in einem kompakten Gerät,
- nutzbarer Wellenlängenbereich von 0.6 \AA (20.7 keV) bis 2.5 \AA (4.96 keV),

- Integration in die bestehende Infrastruktur der Beamline B2 (Öfen, Vakuumkammer, Flachprobe (Transmission, Reflexion), Kapillare),
- präzise und synchrone Winkelverstellung der Kristalle und Detektoren mit jeweils nur einem Antrieb,
- modularer Aufbau ermöglicht einen schnellen Wechsel der Analysatoreinheiten (Si-Analysatorkristall, CCM),
- sehr gutes SNR, durch an die experimentellen Bedingungen adaptierte Abschirmung (automatisch mitgeführte Abschirmgehäuse).

Alle genannten Punkte tragen ganz entscheidend zur Erhöhung der Effizienz der Messungen an der Beamline B2 mit dem MDS bei.

3. Justierung des Multi-Detektor-Systems

3.1 Kapitelübersicht

Das MDS ist schnell an neue Messaufgaben anpassbar. Die exakte Justierung ist eine wesentliche Voraussetzung für den effizienten Einsatz des Gerätes. Obwohl vier Diffraktometer in einem Gerät vereint sind, ist der Aufwand für die Justierung vergleichsweise gering. Spezielle Programmroutinen (THB, Abschn. 6.2) unterstützen die Justierung des MDS. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Schritte für die Justierung der einzelnen Funktionseinheiten kurz vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf den Justierstrategien liegt. Auch an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass technische Details zur Justierung des MDS im Technischen Handbuch des MDS (THB, Kap. 4) zu finden sind.

3.2 Justierung des MDS

Die Justierung des MDS ist nur einmalig nach der Montage des Gerätes am Diffraktometer durchzuführen. Aufgrund des modularen Aufbaus des MDS können alle weiteren Justierarbeiten, bezogen auf die jeweilige Messaufgabe unabhängig voneinander durchgeführt werden. Hierzu zählen die Justierung der kompletten Analysatoreinheiten, die Justierung der Kristalle in diesen Einheiten, die Einstellung der Bleischneiden und der Eintrittsblenden. Die Änderung der mit dem Analysatorkristall selektierten Wellenlänge ist eine routinemäßig ablaufende Justierung, die keinen Eingriff in das Gerät erfordert, soweit der gewählte Wellenlängenbereich vom jeweiligen Modul (Si-Analysatorkristall oder CCM) angefahren werden kann.

3.3 Justierung der Analysatoreinheiten

Im normalen Betrieb, der auch den Wechsel der Analysatoreinheiten einschließt, ist nur die Justierung der gesamten Einheit am MDS notwendig. Dazu sind folgende Schritte auszuführen:

- Justierung der Kristalle mit Laserstrahl,
- Überprüfung der Primärstrahl Lage,
- Justierung auf einen Reflex und mit der Methode des monochromatisierten Untergrundes (S.70).

Mit dem Laserstrahl wird die exakte Lage des Kristalls zum Strahl eingestellt. Es werden die Nullstellung des Kristalls, d. h. seine Oberfläche muss parallel zum Laserstrahl liegen, und die Zentrierung der Kristallachse durch Drehung des Kristalls überprüft (THB, Abschn. 4.3.2-.3).

Ein wesentlicher Punkt für die Messgenauigkeit des MDS ist die Kenntnis der exakten Nullpunkte der einzelnen Analysatoreinheiten. Die Überprüfung der Primärstrahl Lage gibt Auskunft über die Offsets und die Winkelabstände (engl. detector spacing) zwischen den Detektoren.

Hierzu muss die Rotationsachse der Probe (2θ -Achse des Diffraktometers) exakt justiert sein. Damit eine exakte Bestimmung der Strahlage (Gerade) möglich ist, werden zwei Punkte benötigt (THB, Abb. 4.7). Einer wird durch eine **Blende**, die genau auf der Rotationsachse der Probe justiert ist (**Mikroskop**), festgelegt (THB, Abb. 4.8). Der zweite Punkt wird durch die minimale Öffnung der Eintrittsblende der Analysatoreinheit definiert. Diese wird iterativ reduziert, wobei für jeden Schritt ein zweidimensionales Datenfeld (diskrete 2θ -Werte, Kristall wird gescannt) aufgenommen wird. Das Datenfeld liefert die exakten Nullpunkte und damit auch die Offsets der Detektoren untereinander sowie die Bragg-Beugungswinkel der einzelnen Kristalle.

Verschiedene Justierstrategien sind anwendbar: die Justierung auf einen Reflex und die Methode des monochromatisierten Untergrundes. Die erste Strategie wird vor allem zur Bestimmung der exakten Wellenlänge verwendet. Die zweite Strategie findet bei der Synchronisation der Detektoren untereinander ihre Anwendung. Die Bragg-Gleichung liefert bei vorgegebenem Netzebenenabstand und angenommener Wellenlänge einen theoretischen Beugungswinkel θ , der als Startwert dient und auf den die Kristalle und Detektoren (2θ) einzustellen sind. Als Referenzprobe wird der Si-Standard (NBS 640b) eingesetzt. Unter der symmetrischen Beugungsbedingung, d. h. mit dem ersten Detektor, wird der Bereich um den Reflex Si (111) gemessen und mit SPECTRA ausgewertet. Mit der Justieroutine *si_1_2.gra* (THB, Abschn. 6.2.3) werden weitere Reflexe gemessen. Mit diesen Daten wird die Wellenlänge verfeinert und der Offset der Reflexlage bestimmt (Programm CELREF). Aus der verfeinerten Wellenlänge lässt sich für die Analysatorkristalle die exakte Position berechnen und einstellen. Die Detektoren werden entsprechend den Arbeitsbereichen (Abschn. 2.4.4, 2.5.4) eingestellt. Die zur Synchronisation der vier Detektoren genutzte Methode des monochromatisierten Untergrundes basiert auf der Messung eines für alle vier Detektoren reflexfreien Winkelbereiches (Abb. 3.1).

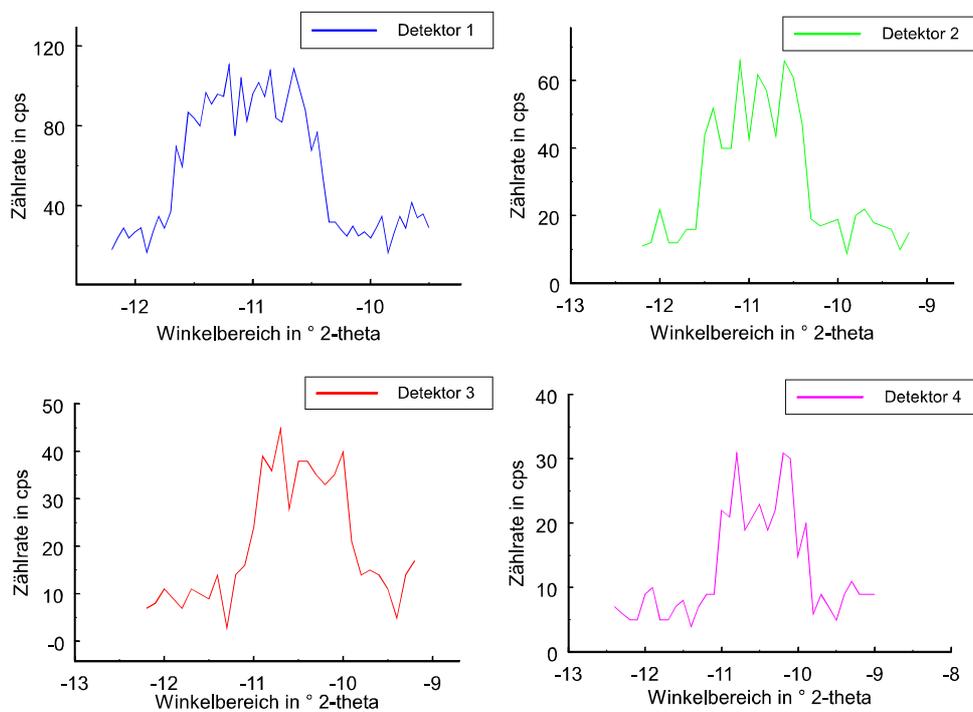


Abb. 3.1 Methode des monochromatisierten Untergrundes, Signalerhöhung in einem reflexfreien Winkelbereich durch die diffuse Komponente der Streuung an der Pulverprobe.

Stehen die Analysatorkristalle in Reflexionsbedingung, wird nur die diffuse Komponente der Streuung an der Pulverprobe (z. B. durch Phononen, elastische Streuung an Defekten bzw. Defekt-Clustern) reflektiert und führt zu einer plateauähnlichen Signalerhöhung. Das Zentrum dieser Signalerhöhung sollte für alle Detektoren bei dem theoretischen θ -Winkel liegen, der für die eingestellte Wellenlänge und das verwendete Analysatorkristallmaterial die Bragg-Bedingung erfüllt. Die unterschiedlichen Niveaus der Signalerhöhungen resultieren aus den verschiedenen Winkelbereichen, welche, bedingt durch den Winkeloffset der Detektoren, betrachtet werden (1. Det. 100 cps, 2. Det. 60 cps, 3. Det. 40 cps, 4. Det. 25).

3.4 Die Wellenlängenänderung

Die neue Wellenlänge wird über die Steuersoftware ON-LINE mit dem Monochromator (Gedoppel-Kristall Monochromator; THB, Abschn. 2.2) eingestellt. In Abhängigkeit von den experimentellen und applikativen Bedingungen kann zwischen direktem Strahl und fokussiertem Strahl gewählt werden. Letzterer bietet die Möglichkeit, mit einem Zylinder- oder Toroidspiegel die Auflösung und Intensität des Primärstrahls einzustellen. Für höchstauflösende Pulver-Beugungsexperimente wird der Zylinderspiegel eingesetzt. Ist eine höhere Primärstrahlintensität gefragt, so kommt der Toroidspiegel zum Einsatz. Am MDS werden die Analysatorkristalle und Detektoren ebenfalls mit ON-LINE auf die neue Wellenlänge eingestellt. Anschließend erfolgt wie oben beschrieben die Überprüfung der eingestellten Wellenlänge.

3.5 Zusammenfassung

Für das MDS sind einfache und klar strukturierte Justierstrategien entwickelt worden, die den zeitlichen Aufwand der Justierung deutlich unter den von vier einzelnen Diffraktometern reduziert. Die Grundjustierung des MDS ist einmalig nach der Montage desselben am Diffraktometer durchzuführen. Im normalen Betrieb des MDS ist lediglich nach dem Wechsel der Analysatoreinheiten (Si-Analysatorkristall, CCM) und der Wellenlängenänderung eine Justierung durchzuführen, so dass die erzielte Effizienz durch den Einsatz des Gerätes nicht durch komplizierte und zeitaufwendige Justierarbeiten geschmälert wird.

4. Theoretische und methodische Aspekte

4.1 Kapitelübersicht

Ziel dieses Kapitels ist es, eine Verbindung zwischen theoretischen Gesichtspunkten und methodischen Aspekte herzustellen und diese mit experimentellen Ergebnissen zu belegen. Zu den theoretischen Gesichtspunkten zählen die statistische Beurteilung der Qualität und der Reproduzierbarkeit des MDS. Außerdem werden speziell in der Physik der Synchrotronstrahlung auftretende Aspekte, wie die axiale Divergenz, näher betrachtet. Im Rahmen der methodischen Entwicklung des MDS wird die Absorptionskorrektur für Flachproben vorgestellt. Im Vordergrund dieses Kapitels steht somit die Einordnung gerätespezifischer Eigenschaften in ein theoretisches Umfeld. Konkrete Anwendung des MDS werden im nächsten Kapitel behandelt.

Mit der Pseudo-Voigt Profildfunktion und einer speziellen Asymmetriekorrektur kann der Effekt der axialen Divergenz theoretisch beschrieben werden. Dabei fließen in die Korrektur nur gerätespezifische Parameter ein. Die theoretischen Berechnungen werden mit den experimentell ermittelten Daten verglichen.

Die Reproduzierbarkeit des MDS, d. h. die messtechnische Stabilität, wird sowohl für die Detektoren, als auch die Analysatorkristalle untersucht. Dazu wird mehrfach ein Reflex mit allen Detektoren gemessen. Die Kurvenanpassung liefert die Werte der Parameter Reflexlage ($2\theta_{OBS}$), FWHM, η und die Fläche des Reflexes (I_{OBS}). Diese werden statistisch ausgewertet und dargestellt. Da das MDS mit vier Detektoren ausgestattet ist, gilt es die Qualität der einzelnen Detektoren zu überprüfen. Dies erfolgt im Bereich der Messbereichsüberlappung zweier benachbarter Detektoren. Mittels der quantitativen statistischen Größe N_σ ist eine Beurteilung der Qualität verschiedener Messdaten möglich. Diese Untersuchungen bilden auch die Grundlage für eventuelle Langzeitstudien zur Qualitätssicherung der Messdaten des MDS.

Ein wichtiger Punkt bei Pulverbeugungsmessungen ist die Korrektur der Absorption durch die Probe. Speziell für das MDS wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt, das absorptionskorrigierte Daten für alle vier Detektoren liefert. Die theoretischen Grundlagen dieser Korrektur werden erläutert und anhand verschiedener Beispiele, sowohl synthetischer als auch realer Messdaten, wird die Absorptionskorrektur mit dem Programm QUATTRO-TRANS demonstriert.

4.2 Der Effekt der axialen Divergenz

Die von einer nichtdivergenten Quelle ausgehende Strahlung wird an einer ungeordneten Pulverprobe gebeugt. Die Beugungslinien liegen auf einem Beugungskegel mit dem halben Öffnungswinkel 2θ . Die Detektoröffnung (Schlitzblende) liegt auf der Mantelfläche eines Zylinders, dessen Achse parallel zur 2θ -Achse des Diffraktometers steht (Abb. 4.1). Nähert sich der Detektor, von kleineren Winkeln kommend, dem exakten Bragg-Winkel (2θ), so registriert er zunächst nur die gestreute Strahlung an den Enden des in Abb. 4.1 fett dargestellten Ausschnitts (Ellipsenausschnitt) aus dem Debye-Scherrer Ring. Fährt der Detektor weiter, so wird immer mehr gestreute Strahlung registriert. Überschreitet er den exakten Bragg-Winkel, fällt die Zählrate sehr schnell ab. Dies hat zur Folge, dass die Reflexflanke auf der Seite kleinerer Winkel langsamer ansteigt, als sie auf der Seite größerer Winkel abfällt. Diese Asymmetrie ("Besen-Effekt") ist ein Effekt der axialen Divergenz. Sie tritt besonders bei kleinen 2θ Winkeln auf, da hier der Krümmungsradius des Debye-Scherrer Rings klein ist. Damit beeinträchtigt sie speziell die hochauflösenden Pulverbeugungsdiagramme, die mit Synchrotronstrahlung erzielt werden.

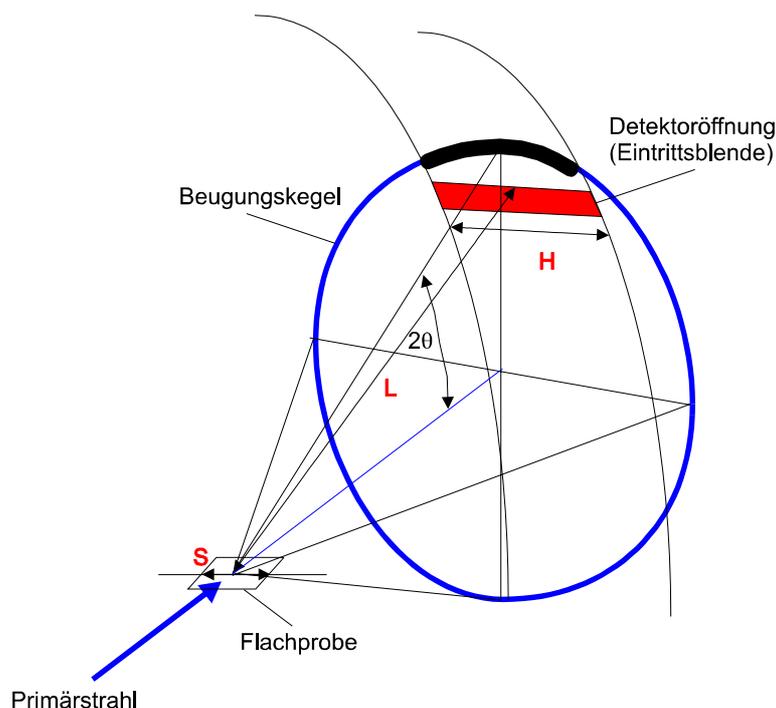


Abb. 4.1 Geometrische Darstellung der axialen Divergenz. Die beschreibenden Parameter sind der Abstand Probe - Detektor (L), die Breite der Probe (S) und die Breite der Detektor- bzw. Blendenöffnung (H).

Die Auswertung der Pulverbeugungsdaten zur Kristallstrukturbestimmung erfolgt mit der Rietveld-Methode (*H. M. Rietveld, 1967; 1969*), die auf der Anpassung von mathematisch definierten Profildfunktionen (z. B. Pseudo-Voigt Funktion) an die Messdaten basiert. Die meisten dieser Profildfunktionen können nicht oder nur unzureichend diese Asymmetrie wiedergeben. Die ersten Beschreibungen dieser Asymmetrie gehen auf Eastabrook (*J. N. Eastabrook, 1952*), Pike (*E.R. Pike, 1957*), Wilson (*A.J.C. Wilson, 1963*) und Klug & Alexander (*H.P. Klug, L.E. Alexander, 1974*) zurück. Die grundlegende Idee der mathematischen Beschreibung dieser

Asymmetrie wurde von van Laar & Yelon (*B. van Laar, W. B. Yelon, 1984*) für Neutronendiffraktometer weiterentwickelt. Sie implementierten die Breite der Probe (S), den Abstand Probe - Detektor (L) und die Breite der Detektoröffnung bzw. die Öffnungsweite der Eintrittsblende (H). Auf ihrem Formalismus aufbauend stellten Finger, Cox und Jephcoat (*L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, 1994*) eine Korrektur der axialen Divergenz für die Pulverbeugung vor.

Im Folgenden wird anhand der Messung des Si (111) Reflexes ($\lambda = 1.527 \text{ \AA}$) untersucht, ob die Profilmfunktion nach Finger, Cox und Jephcoat den Messdaten des MDS bei verschiedenen Öffnungsweiten der Eintrittsblende (1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10 mm) angepaßt werden kann. Die Anpassung wird mit dem Programm **CMPR** (*B. Toby, 1999*) durchgeführt, in welches die Korrektur nach Finger, Cox und Jephcoat implementiert ist. Die freien Parameter des Programms sind die halbe Probenbreite ($S/2$), die halbe Öffnungsweite der Eintrittsblende ($H/2$), der Untergrund, FWHM, η , die Lage und der Flächeninhalt des Reflexes. Es sei an dieser Stelle daraufhin gewiesen, dass hier die Höhe der Eintrittsblende und nicht die Breite, also der Parameter H , verändert wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Intensität des Reflexes verändert. Für den MDS sind die gerätetechnischen Parameter $L = 380 \text{ mm}$, $S \text{ ca. } 18 - 20 \text{ mm}$ und $H = 10 \text{ mm}$. Die Ergebnisse in Tab. 4.1 zeigen, dass die Anpassung der Profilmfunktion an die Messdaten bei jeder eingestellten Öffnungsweite möglich ist und die zu verfeinernden Parameter, besonders S und H , den gerätetechnischen Parametern entsprechen (Abb. 4.2).

Öffnungsweite (mm)	halbe Probenbreite $S/2$ (mm)	halbe Blendenbreite $H/2$ (mm)	FWHM ($^{\circ}$)	η	GoF
10	9.53(7)	5.20(7)	0.0133	0.899	1.44
8	9.61(10)	5.28(10)	0.0144	0.82(5)	1.65
6	9.40(8)	5.08(8)	0.0141	0.80(5)	1.45
4	9.53(11)	5.23(11)	0.0139	0.882	1.58
3	9.58(12)	5.28(12)	0.0137	0.85(6)	1.69
2	9.51(11)	5.21(11)	0.0135	0.903	1.27
1	9.65(20)	5.26(20)	0.0146	0.63(9)	1.58

Tab. 4.1 Ergebnisse der Profilanpassung mit CMPR für die Messung des Si (111) Reflexes ($\lambda = 1.527 \text{ \AA}$).

Bei den Öffnungsweiten von 6 bis 10 mm liegen die Reflexlagen bei 28.207° (2θ) und bei den restlichen Öffnungsweiten bei 28.206° (2θ). Der Schwerpunkt der Reflexlage ist zu höheren Winkeln verschoben. Die FWHM ist gegenüber einer Anpassung mit der symmetrischen Pseudo-Voigt Profilmfunktion um den Faktor zwei verringert. Beides sind typische Merkmale der Korrektur der axialen Divergenz. Das MDS liefert somit Messdaten, die durch eindeutig definierte Profilmfunktionen wiedergegeben werden können und keine Artefakte aufweisen.

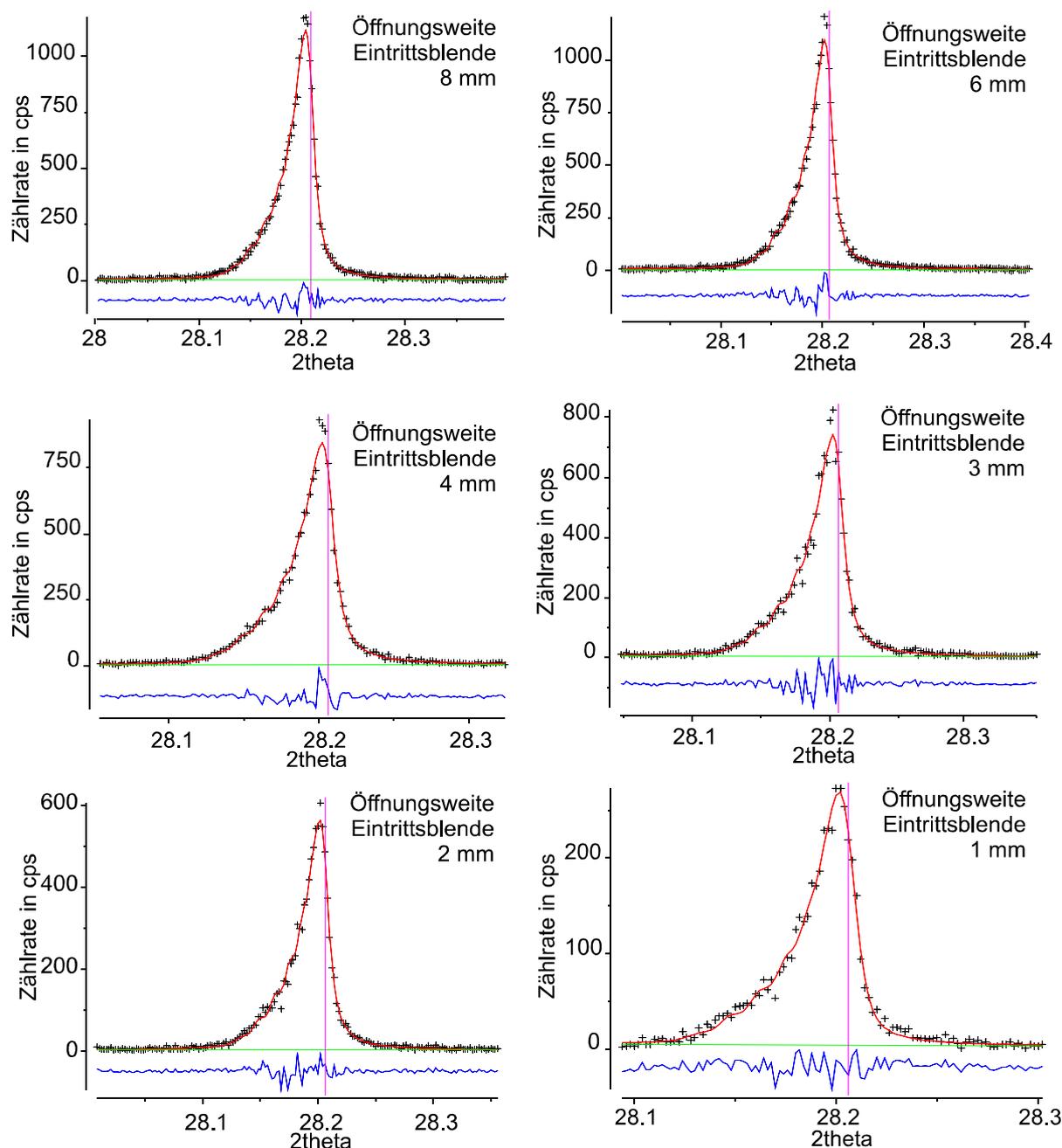


Abb. 4.2 Gemessene und mit CMPR verfeinerte Si (111) Reflexe bei verschiedenen Öffnungsweiten der Eintrittsblende (1, 2, 3, 4, 6, und 8 mm). Die Messpunkte sind die schwarzen Pluszeichen, die rote Kurve ist die angepasste Profilkurve, die grüne Linie der Untergrund und die Reflexlage wird durch die magenta farbige Linie markiert. Die Differenzkurve zwischen Messdaten und angepasster Profilkurve ist blau dargestellt.

4.3 Reproduzierbarkeit des MDS

Die Reproduzierbarkeit des MDS wird mit der Messung des Si (111) Reflexes für alle vier Detektoren bei einer Wellenlänge von 1.20672 \AA überprüft. Die Messung wird im symmetrischen $\theta/2\theta$ Modus ausgeführt, so dass die Offsets der Detektoren 2 bis 4 vom 2θ Startwert subtrahiert werden. Der Startwert für den ersten Detektor liegt bei 21.9° , für den zweiten

Detektor bei 9.56° (21.9° - Offset Detektor 2 (12.34°) = 9.56°), für den dritten Detektor -2.78° (21.9° - Offset Detektor 3 (24.68°) = -2.78°) und für den vierten Detektor -15.12° (21.9° - Offset Detektor 4 (37.02°) = -15.12°). Die Winkelpositionen der Detektoren und Kristalle werden so gewählt, dass die Reflexionsbedingung für den Si (111) Reflex erfüllt ist. Nach erfolgter Messung werden die Detektoren auf den vom Steuerrechner angezeigten Nullpunkt gefahren und anschließend wieder auf denselben Wert für die Reflexionsbedingung eingestellt. Danach erfolgt wieder eine Messung. Diese Sequenz wird mehrfach wiederholt; im hier diskutierten Fall viermal. Die gleiche Prozedur wird mit den Analysatorkristallen durchgeführt. Damit läßt sich die Reproduzierbarkeit für die Detektoren und Kristalle getrennt untersuchen. Aufgrund der axialen Strahldivergenz wird die Asymmetrie des Si (111) Reflexes für die verwendete Profildfunktion; Pseudo-Voigt-Funktion, zusätzlich korrigiert (Abschn. 4.2).

Die Kurvenanpassung wird mit dem Programm [CMPR](#) ausgeführt. Mit dieser Routine werden die Reflexlage ($2\theta_{OBS}$), die FWHM, der Parameter η und die Fläche des Reflexes (I_{OBS}) mit der jeweiligen Standardabweichung σ_i ermittelt. Aus den Messdaten wird der Mittelwert μ

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^4 2\theta_{OBS}^{(i)} \quad (4.1)$$

berechnet und von jedem Messwert subtrahiert. Diese Differenz wird quadriert ($2\theta_{OBS} - \mu$)² und die Standardabweichung σ (Ausdruck unter der Wurzel in Gl. 4.2) ermittelt.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum [2\theta_{OBS}^{(i)} - \mu]^2} \quad (4.2)$$

In das so erhaltene σ gehen die Einstellfehler direkt ein, die σ_i 's gehen auf die statistischen Gewichte der Einzelmessungen zurück. Es gilt $\sigma \geq \sigma_i$. Zur Beschreibung der Güte der jeweiligen Analysatoreinheit wird das berechnete σ durch die σ_i 's der Einzelmessungen dividiert. Dieser Gütefaktor ist in den Abb. 4.3 bis 4.6 dargestellt. Die Ergebnisse der einzelnen Parameter der Reproduzierbarkeitstests bei Detektor- und bei Kristallverstellung werden einander gegenübergestellt. Im Anhang B sind die Ergebnisse für die Reproduzierbarkeitstests tabellarisch aufgeführt (Tab. B.1.1 bis B.1.4). Der Idealwert des Gütefaktors liegt bei eins. Der Gütefaktor für die Reflexlage weicht von dem Idealwert ab und zeigt Unterschiede zwischen der Detektor- und der Kristallverstellung. Während bei der Detektorverstellung die Werte zwischen 3 und 11.5 (Mittelwert 7.2) liegen, zeigt die Kristallverstellung deutlich höhere Werte; 14 bis 24 (Mittelwert 19). Da mit einer Flachprobe gemessen wurde und der Si (111) Reflex im vorderen Winkelbereich liegt, tritt der Effekt der axialen Divergenz auf (Abschn. 4.2). Die Korrektur der Asymmetrie beeinflusst den Schwerpunkt der Reflexlage, macht ihn sehr empfindlich. Des Weiteren ist die Verstellung der Kristalle ein für die Reflexlage deutlich kritischer Parameter, so dass diese Schwankungen durchaus realistisch sind. Der Parameter FWHM ist wesentlich unempfindlicher und liegt bei der Detektorverstellung zwischen 0.3 und 1.6 (Mittelwert 0.95), welches dem Idealwert sehr nahe kommt. Auch bei der Kristallverstellung werden akzeptable Werte erreicht, 1.05 bis 2.05 (Mittelwert 1.55). Der Parameter η zeigt im Mittel bei der Detektorverstellung einen Wert von 1.1 und bei der Kristallverstellung von 0.95. Betrachtet man den Parameter I_{OBS} , so liefert die Kristallverstellung für alle Detektoren Werte nahe eins. Bei der Detektorverstellung weicht der zweite Detektor etwas von den sonst sehr guten Werten der andere Detektoren ab.

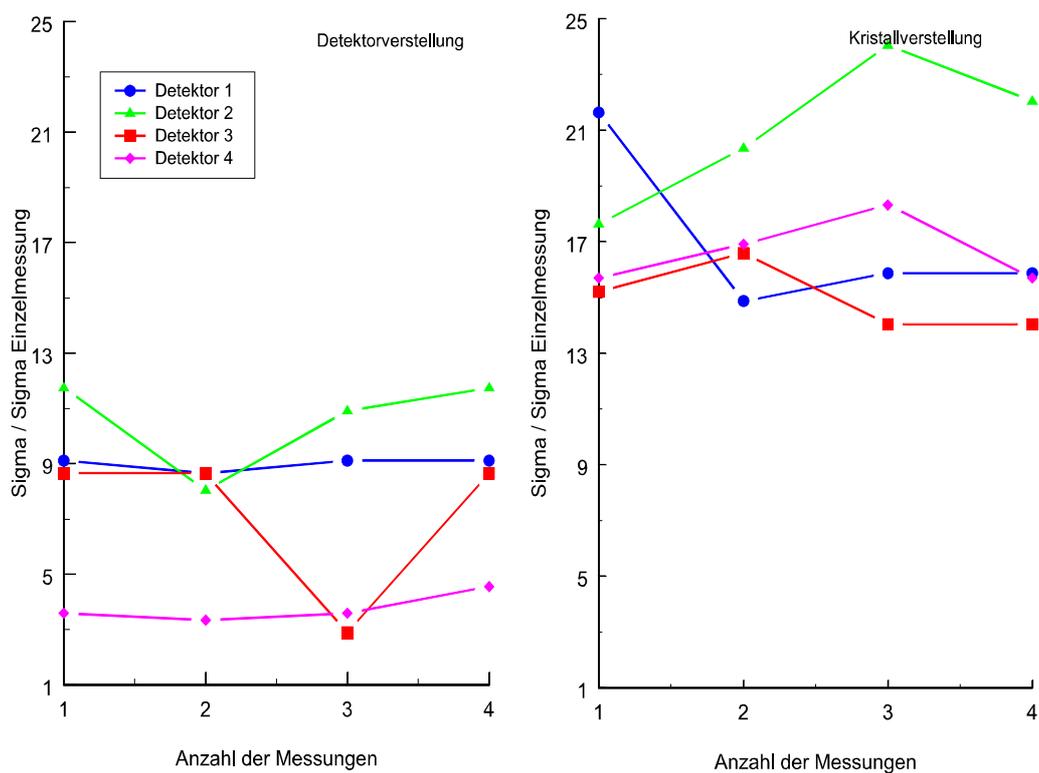


Abb. 4.3 Vergleich der Reproduzierbarkeit der Reflexlage: links für die Detektoren, rechts für die Kristalle.

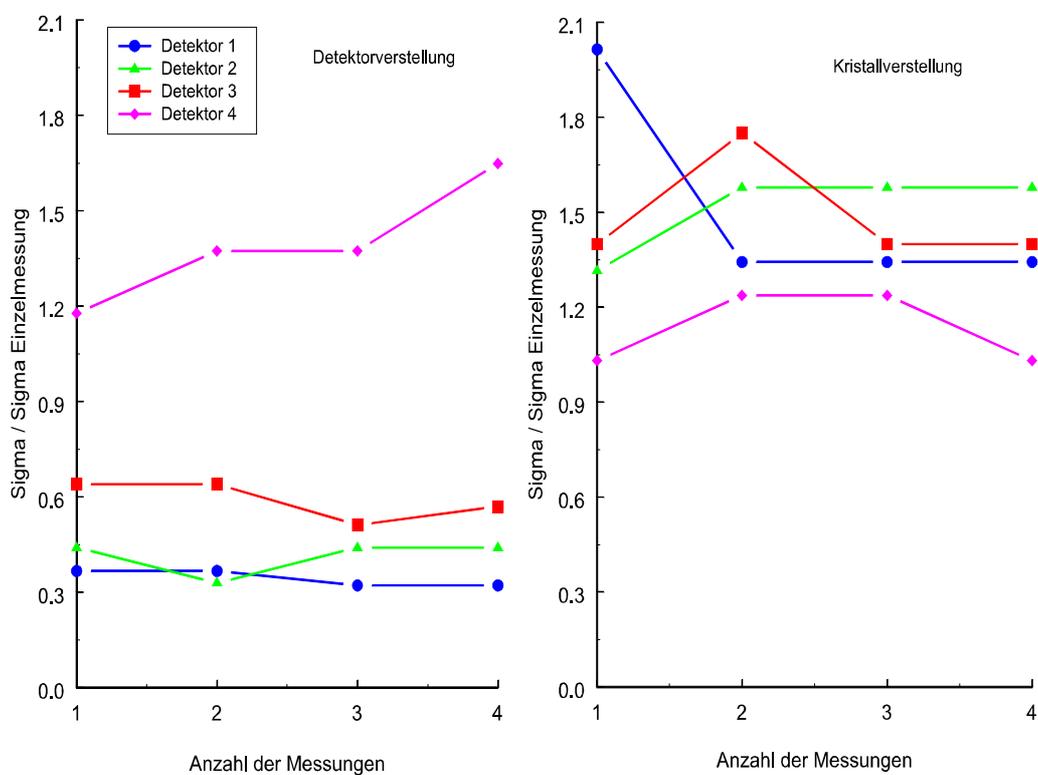


Abb. 4.4 Vergleich der Reproduzierbarkeit der FWHM: links für die Detektoren, rechts für die Kristalle.

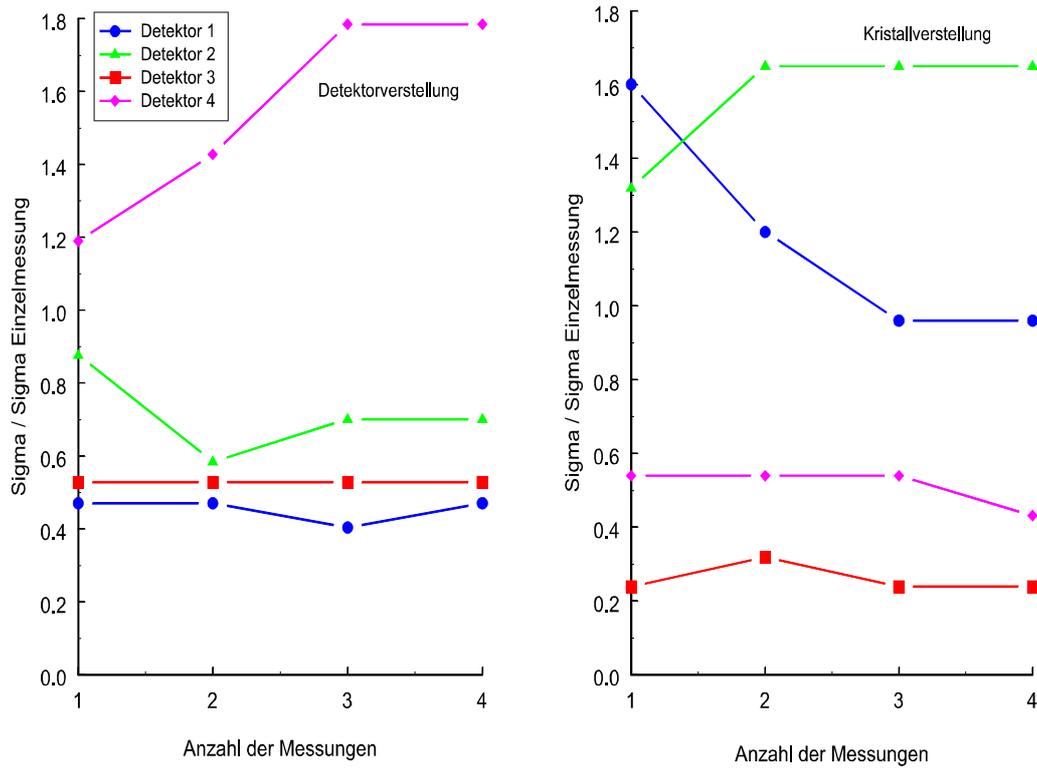


Abb. 4.5 Vergleich der Reproduzierbarkeit von η : links für die Detektoren, rechts für die Kristalle.

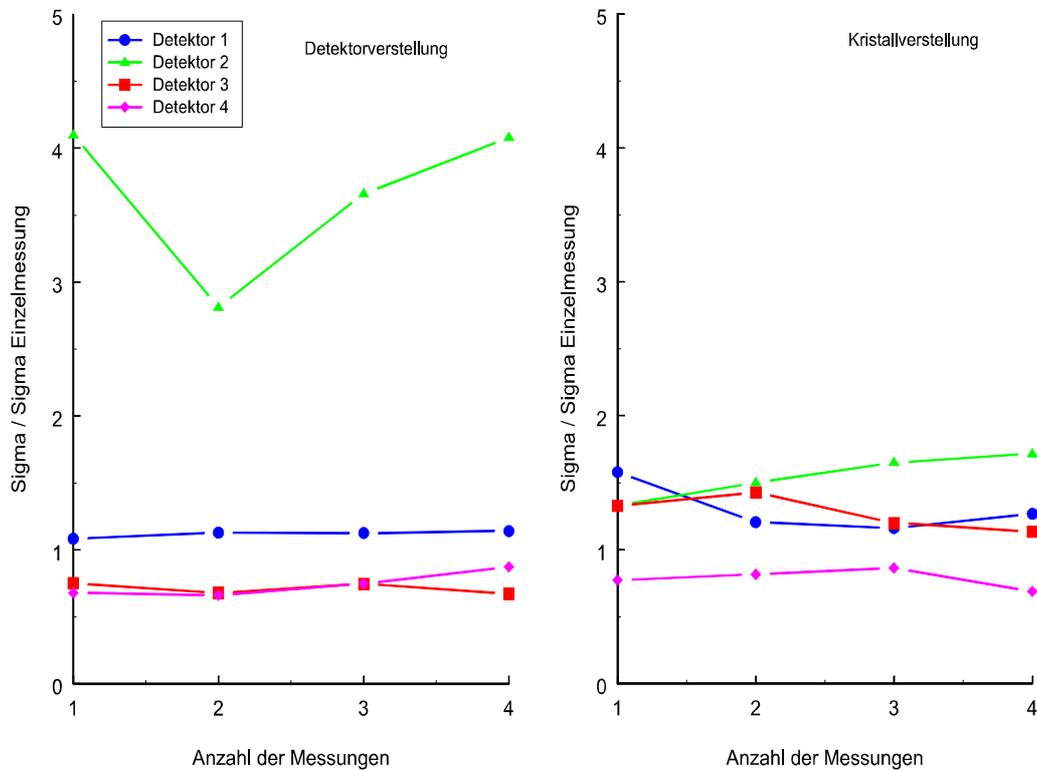


Abb. 4.6 Vergleich der Reproduzierbarkeit von I_{OBS} : links für die Detektoren, rechts für die Kristalle.

4.4 Datenqualität mehrerer Datensätze

Das MDS liefert mit seinen vier Detektoren gleichzeitig vier Datensätze, die in einer Rohdatendatei enthalten sind. Die Zuverlässigkeit dieser Daten ist zu beurteilen. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten. In der Photon Factory (Japan) wurde 1995 (*H. Toraya, H. Hibino, K. Ohsumi, 1996*) ein MDS mit sechs Detektoren gebaut. Das dort eingesetzte Programm PROCESS arbeitet nach der Methode der kleinsten Quadrate und paßt die Lage der Reflexe und Intensitäten benachbarter Detektoren an. In Grenoble am ESRF wurde ein Mehrfach-Analysator-System mit neun Analysatoreinheiten entwickelt (*J. L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne, A. Prat, A. N. Fitch, E. Dooryhée, G. Vaughan, A. Freund, 1998*). Jeder Reflex wird von 9 Detektoren zu unterschiedenen Zeiten gemessen. Die 9 Datensätze werden anschließend aufsummiert. Um eine objektive Beurteilung der Datenqualität durchführen zu können, reicht nur die Angabe von χ^2 allein nicht aus. Besser ist es, die quantitativ statistische Größe N_σ (*J. Ihringer, 1995*) zu verwenden, da sie ein Maß für die Übereinstimmung der Daten, ihrer Gewichtung und dem Modell, unabhängig von der Zahl der Freiheitsgrade ν liefert. Je kleiner der Betrag von N_σ ist, desto besser passen Daten zueinander.

$$N_\sigma = \frac{M-\nu}{\sqrt{2\nu}} \quad , \quad \text{mit} \quad M = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_i^{(1)} - Y_i^{(2)})^2}{\sigma_i^2} \quad (4.3)$$

Darin ist n die Anzahl der Messpunkte, $Y_i^{(1)}$ sind die Zählraten eines Detektors und $Y_i^{(2)}$ die eines weiteren Detektors. Der Term im Nenner von M wird aus dem arithmetischen Mittel von $Y_i^{(1)}$ und $Y_i^{(2)}$ gebildet und gewichtet die Abweichungsquadrate. Im Folgenden wird die Datenqualität der Datensätze der Messung von Si-Al₂O₃-NaCl ($\lambda = 1.20672 \text{ \AA}$, Kapillarprobe) zunächst statistisch berechnet und danach mit dem Optimierungsprogramm QUATTRO untersucht.

Die beste Möglichkeit, zwei Datensätze miteinander zu vergleichen, besteht in dem Bereich, der von zwei Detektoren gemessen wird. Es werden zwei Fälle untersucht: der erste mit einer Winkelüberlappung von ca. 7° (2 θ) und der zweite mit einer auf ca. 4° (2 θ) verringerten Winkelüberlappung. Die Verringerung der Winkelüberlappung spielt hinsichtlich der Effizienz des MDS eine wesentliche Rolle (Abschn. 5.4), so dass auch in diesem Fall eine gute Datenqualität gewährleistet sein muss. Im ersten Fall liegen die überlappenden Winkelbereiche für das hier ausgewählte Beispiel bei 22.88° - 29.99° (2 θ) für [Det. 1 und Det. 2](#), Abb. 4.7; 35.21 - 42.25° (2 θ) für [Det. 2 und Det. 3](#) und 47.67° - 54.58° (2 θ) für [Det. 3 und Det. 4](#) (THB, Abb. 6.6). Im zweiten Fall mit der verringerten Winkelüberlappung liegen die Winkelbereiche bei 22.88° - 27° (2 θ) für [Det. 1 und Det. 2](#); 35.21° - 39.26° (2 θ) für [Det. 2 und Det. 3](#) und 47.67° - 51.59° (2 θ) für [Det. 3 und Det. 4](#). Die ausführlichen Berechnungen sind im Anhang (Abschn. A.4) zu finden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt. Sie zeigen deutlich, dass die Qualität der Datensätze vergleichbar ist. Alle Detektoren und Analysatoreinheiten liefern zuverlässige Messdaten. Die Verringerung der Winkelüberlappung führt zu keiner Verschlechterung der Datenqualität. QUATTRO liefert signifikant bessere Ergebnisse als die einfache Berechnung mit Gl. 4.3. Die Abweichung des Parameters N_σ bei Winkelüberlappung von Detektor 2 und 3 ist auf einen angeschnittenen Reflex am Anfang des Datensatzes von Detektor 3 zurückzuführen.

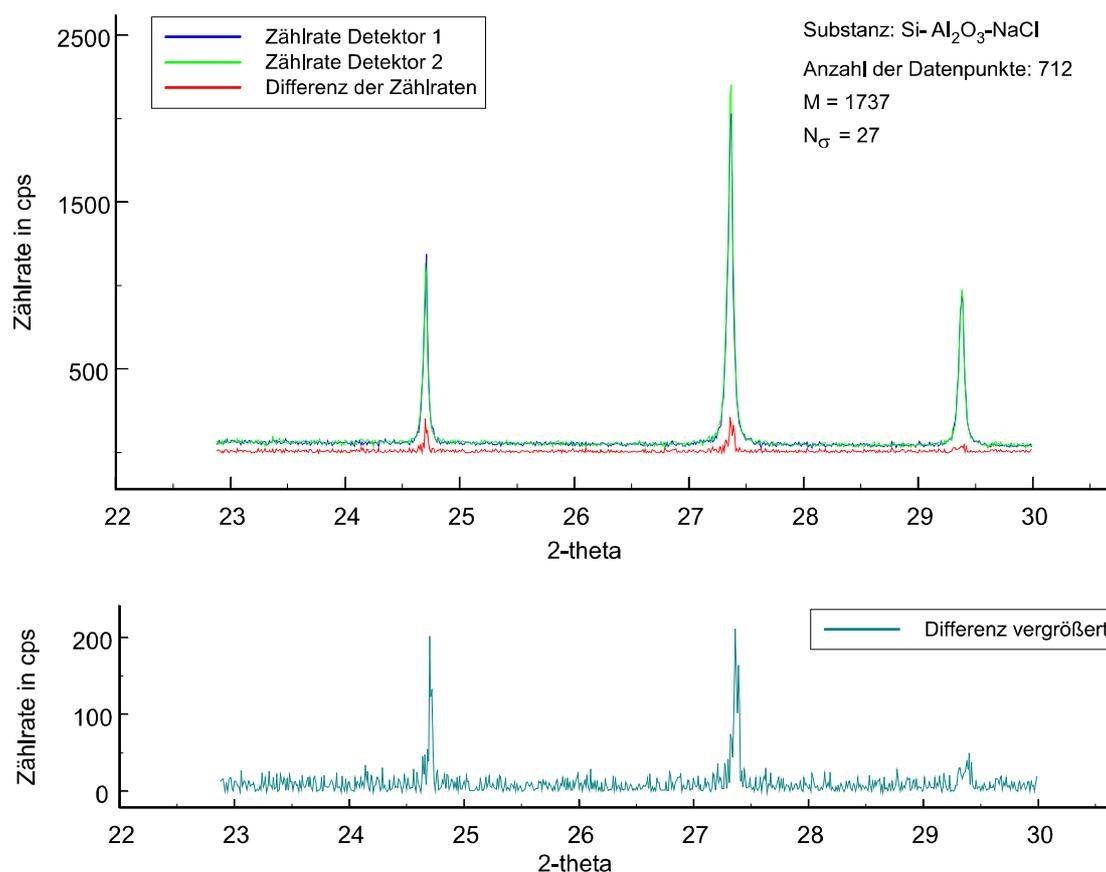


Abb. 4.7 Überlappender Winkelbereich der Rohdaten (Si-Al₂O₃- NaCl, $\lambda = 1.20672 \text{ \AA}$) von Detektor 1 und 2 (22.88° - 29.99° (2 θ)).

Winkelüberlappung zwischen	N _σ mit Gl. 4.3 berechnet		N _σ mit QUATTRO bestimmt	
	Überlappung 7°	Überlappung 4°	Überlappung 7°	Überlappung 4°
Detektor 1, 2	27	20	6.5	9
Detektor 2, 3	30	14	63	86
Detektor 3, 4	19	15	0.4	0.1

Tab. 4.2 Datenqualität von mehreren Datensätzen; Zusammenfassung der Ergebnisse des Parameters N_σ berechnet mit Gl. 4.3 und mit QUATTRO.

4.5 Absorptionskorrektur

Die korrekte Behandlung von Absorptionseffekten ist entscheidend für die Anwendung der Strukturanalyse mit Pulverbeugungsdaten. Die Geometrie der Probe (Kapillare, Flachprobe) und die Beugungsgeometrie (Transmission, Reflexion) des Diffraktometers sind entscheidende Faktoren der Absorptionskorrektur. Während eine einfache Geometrie wie bei Kapillaren durch Zylinderformen beschrieben werden (H. Ehrenberg, M. Knapp, T. Hartmann, H. Fuess, T.

Wroblewski, 2000) und numerische Lösungen möglich sind, kommen bei einer speziellen Proben- und Beugungsgeometrie (Flachprobe, asymmetrische Beugung) analytisch lösbare Integrale zur Anwendung (E. N. Maslen, 1992). Für das MDS wird hier eine Absorptionskorrektur entwickelt, die die gerätespezifische asymmetrische Beugungsgeometrie der vier Detektoren berücksichtigt. Bei den folgenden Ausführungen folge ich der Nomenklatur von James (R. W. James, 1967).

Die vom Detektor registrierte Energie E_s (Gl. 4.4) ist abhängig von der Intensität I_0 des Primärstrahls ($h\nu$), der Fläche der Zähleröffnung S , dem Zeitintervall $d\varepsilon/\omega_p$, welches benötigt wird, um die Probe um den Winkel $d\varepsilon$ zu verstellen, und der Streukraft $R(\varepsilon)$ des im Strahl befindlichen Teils der Probe.

$$E_s = I_0 \cdot S \int_{\text{Winkel}} R(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{\omega_p} \quad (4.4)$$

Da die Reflexion in der unmittelbaren Nähe vom Bragg-Winkel θ_B betrachtet wird, gilt für den Einfallswinkel $\theta = \theta_B + \varepsilon$, wobei ε sehr klein ist. Für die von der Zähleröffnung S und der Winkelgeschwindigkeit ω_p der Probe unabhängigen integralen Intensität gilt:

$$\frac{E_s \cdot \omega_p}{I_0 \cdot S} = \int_{\text{Winkel}} R(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.5)$$

Die Integration der Streukraft $R(\varepsilon)$ liefert das beleuchtete Volumen der Probe Δv_s (in Abb. 4.8 grau dargestellt) und den Faktor Q , der die Streukraft in Richtung von $2\theta_B$ und in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ beschreibt.

$$\begin{aligned} \frac{E_s \cdot \omega}{I_0} &= \frac{N^2 \lambda^3}{\sin 2\theta_B} |F|^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{dz S}{\sin \theta_B} \\ \frac{E_s \cdot \omega}{I_0} &= Q \cdot \Delta v_s \end{aligned} \quad (4.6)$$

Weitere Größen sind die Anzahl N der Atome pro Einheitsvolumen, die Wellenlänge λ und der Strukturfaktor F . Im hier betrachteten Fall liegt der Vektor des elektrischen Feldes parallel zur reflektierenden Netzebene. Steht er senkrecht zur reflektierenden Netzebene, muss Q mit dem Lorentz-Polarisationsfaktor ($\cos 2\theta$) multipliziert werden. Wird mit unpolarisierter Strahlung gearbeitet, lautet dieser $(1 + \cos^2 2\theta)/2$. Der Querschnitt der Primärstrahlung S_0 (gelbe Fläche) und die Primärstrahlhöhe SH (magenta) sind konstant. Die wesentliche Aussage der Abb. 4.8 ist, dass durch den flacheren Einfallswinkel das Leuchtvolumen Δv_s vergrößert wird und sich die Anzahl der angeregten Elektronen ebenfalls vergrößert. Diese werden in Abb. 4.8 durch die roten Stäbe symbolisiert. Bei steilem Einfall werden 6 Elektronen (Stäbe), bei flachem Einfall werden 9 Elektronen (Stäbe) angeregt. Die Volumenvergrößerung geht nicht mit einer Verringerung der Elektronendichte einher.

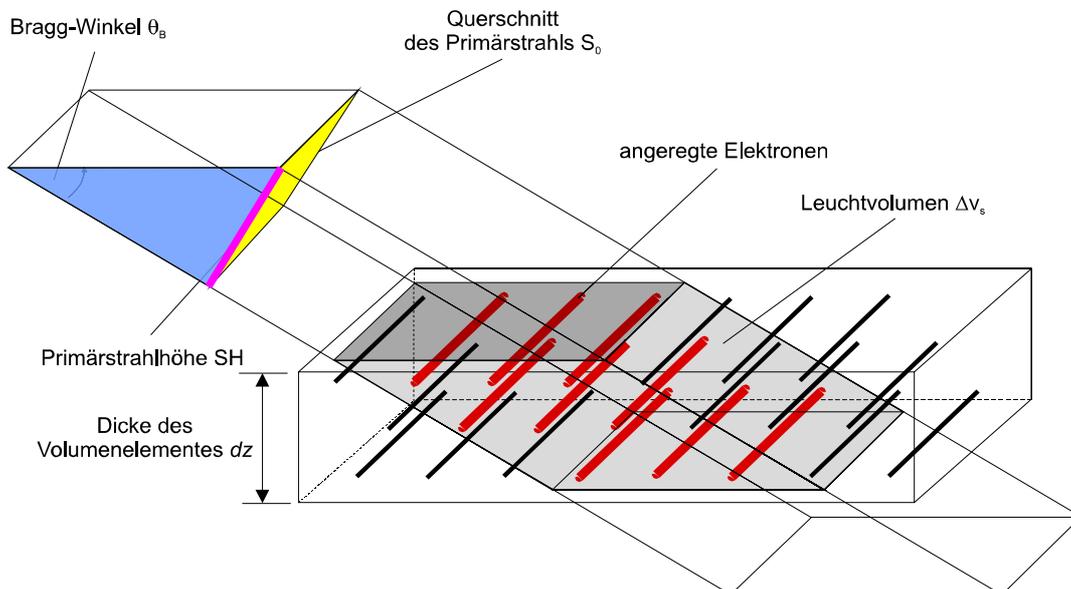
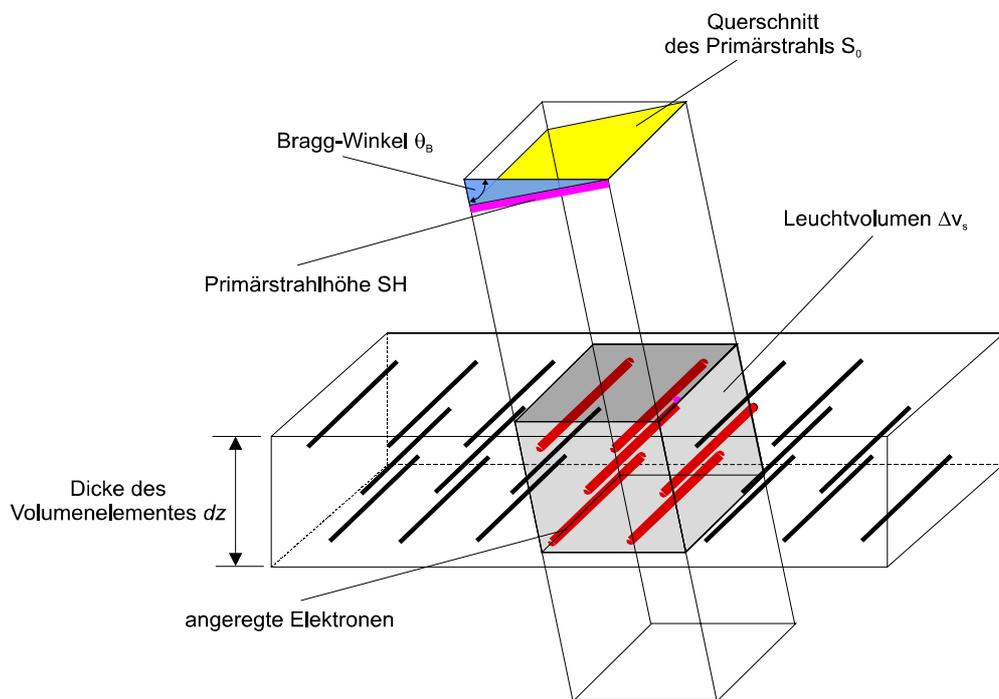


Abb. 4.8 Die Primärstrahlung fällt steil (oben) oder flach (unten) auf die Probe. Der Querschnitt der Primärstrahlung S_0 (gelb) und die Primärstrahlhöhe SH (magenta) sind in beiden Fällen jeweils gleich groß. Die Bragg-Winkel seien θ_B (blau). Die Anzahl der vom elektromagnetischen Feld angeregten Elektronen (rot) ist proportional zum beleuchteten Volumen Δv_s (grau). Die Dicke des betrachteten Volumenelementes ist dz . Bei steilem Strahlungseinfall (oben) ist das beleuchtete Volumen kleiner (6 angeregte Elektronen) als bei flachem Einfall (unten, 9 Elektronen).

4.5.1 Absorption an Flachproben

Zunächst wird der symmetrische Fall betrachtet, d. h. der Streuvektor \mathbf{h} steht senkrecht zur Probenoberfläche (Abb. 4.9). Zur Berechnung der Absorption wird die Probe in einzelne Teile eingeteilt, in denen die Summe der Wege für den ein- und ausfallenden Strahl konstant ist. Jedes Teilvolumen strahlt Energie in Richtung des Zählers ab. Die gesamte im Zähler registrierte Energie ist die Summe aus allen Teilvolumina. Bei Flachproben sind diese Teilvolumina infinitesimal dünne Scheiben im beleuchteten Volumen, die im symmetrischen Fall parallel zur Probenoberfläche angeordnet sind. Aufgrund von $S_0/\sin\theta_B$ und der Dicke des Volumenelemen-

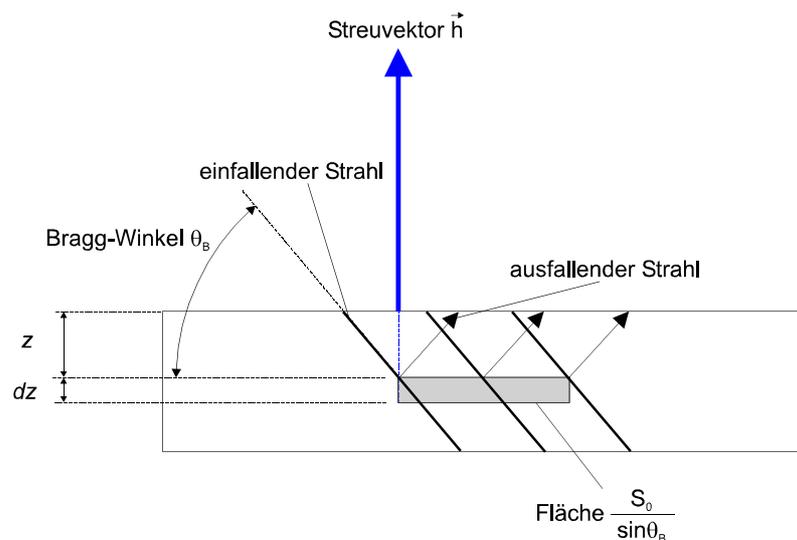


Abb. 4.9 Das Volumenelement dv für Rückstreuexperimente mit senkrecht zur Probenoberfläche stehenden Streuvektor \mathbf{h} . Die betrachtete Scheibe (Volumenelement) liegt in der Tiefe z und hat das Volumen $dz \cdot (S_0/\sin\theta_B)$. Die vom einfallenden als auch ausfallenden Strahl zurückgelegte Weg betragen $z/\sin\theta_B$.

tes dz verhält sich der Querschnitt des ausfallenden Strahls umgekehrt proportional zum Sinus des Bragg-Winkel θ_B und proportional zur Anzahl der angeregten Elektronen. Der Querschnitt des ausfallenden Strahls im asymmetrischen Fall ist signifikant größer als beim symmetrischen Fall (Strahlaufweitung SHA, Abschn. 2.2). Die integrale Intensität unter Berücksichtigung der Absorption ergibt sich aus Gl. 4.6 durch Multiplikation mit dem exponentiellen Faktor $e^{-\mu T}$ (Gl. 4.7). Der Absorptionskoeffizient ist μ und die gesamte im Medium zurückgelegte Wegstrecke (ein- und ausfallender Strahl) ist T . Im symmetrischen Fall wird T sowohl für den einfallenden als auch ausfallenden Strahl durch $z/\sin\theta_B$ ersetzt.

$$\frac{dE_S \cdot \omega}{I_0} = \frac{S_0}{\sin\theta_B} \cdot Q \cdot \exp^{-2\mu \frac{z}{\sin\theta_B}} dz \quad (4.7)$$

Die Integration über die Schichtdicke D_S liefert die integrale Intensität bei Absorption in Abhängigkeit vom Beugungswinkel (Bragg-Winkel θ_B).

$$\frac{E_S \cdot \omega}{I_0} = \frac{S_0}{\sin \theta_B} \cdot Q \cdot \frac{\sin \theta_B}{2\mu} \cdot \left[-\exp^{-2\mu \frac{z}{\sin \theta_B}} \right]_0^{D_S} \quad (4.8)$$

$$\frac{E_S \cdot \omega}{I_0} = \frac{S_0}{2\mu} \cdot Q \cdot \left[1 - \exp^{-2 \frac{\mu \cdot D_S}{\sin \theta_B}} \right]$$

Hinsichtlich der Werte von $\mu \cdot D_S$ ist folgende Fallunterscheidung zu treffen: für kleine Werte von $\mu \cdot D_S$ bleibt der exponentielle Term in Gl. 4.8 erhalten, für große Werte von $\mu \cdot D_S$ (>10) hingegen, wie z. B. im Bragg-Brentano Verfahren, ist die Exponentialfunktion gleich null und die Schwächung der integralen Intensität durch die Absorption unabhängig vom Beugungswinkel.

Im asymmetrischen Fall steht der Streuvektor \mathbf{h} im Winkel ε zur Normalen der Probenoberfläche. Der einfallende Strahl trifft mit dem gleichen Winkel auf die Probenoberfläche wie im symmetrischen Fall, wird aber von einer nicht parallel zur Probenoberfläche liegenden Netzebene reflektiert (Abb. 4.10).

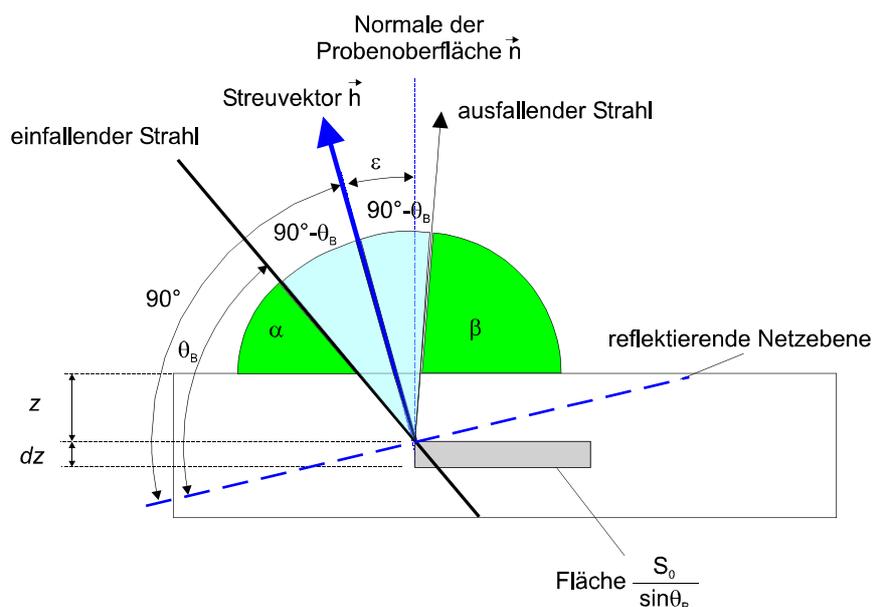


Abb. 4.10 Rückstreuexperiment mit um den Winkel ε zur Normalen der Probenoberfläche verkippten Streuvektor \mathbf{h} . Der einfallende Strahl trifft im gleichen Winkel (α) wie im symmetrischen Fall auf die Probenoberfläche, wird aber von einer anderen Netzebene, die nicht parallel zur Probenoberfläche liegt, reflektiert. Der Austrittswinkel des ausfallenden Strahls (β) ist nicht gleich dem des einfallenden Strahls (asymmetrisch).

Der Glanzwinkel zwischen einfallendem Strahl und der Probenoberfläche sei α , der entsprechende Winkel des ausfallenden Strahls $\beta = \theta_B + \text{offset}$. In der Definition der Glanzwinkel liegt der Unterschied zu den Darstellungen von James (R. W. James, 1967) und Maslen (E. N. Maslen, 1992). Sie betrachten reflektierende Netzebenen, die nicht parallel zur Probenober-

fläche liegen. Bei ihnen geht somit in den Glanzwinkel des ein- als auch des ausfallenden Strahls der Winkel zwischen reflektierender Netzebene und Probenoberfläche ein. Im hier diskutierten Fall ist der Weg des einfallenden Strahls in der Probe immer gleich; unabhängig davon ob in symmetrischer (Det. 1) oder asymmetrischer (Det. 2 bis 4) Beugungsgeometrie gemessen wird. Die Wege der ausfallenden Strahlen in der Probe sind in Abhängigkeit von den jeweils registrierenden Detektor unterschiedlich. Für die Wegstrecken im Medium ergeben sich $z/\sin\alpha$ (einfallender Strahl) und $z/\sin\beta$ (ausfallender Strahl). Dies führt zu einem modifizierten Exponenten in Gl. 4.7 und es gilt

$$\frac{dE_S \cdot \omega}{I_0} = \frac{S_0}{\sin\alpha} \cdot Q \cdot \exp^{-\mu \left(\frac{z}{\sin\alpha} + \frac{z}{\sin\beta} \right)} dz \quad (4.9)$$

In diesem Fall liefert die Integration über die Schichtdicke D_S einen zusätzlichen, vom Bragg-Winkel θ_B abhängigen Term.

$$\frac{E_S \cdot \omega}{I_0} = \frac{S_0 \cdot Q}{\mu \cdot \left(1 + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \right)} \cdot \left[1 - \exp^{-\mu \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\beta} \right) D_S} \right] \quad (4.10)$$

Aufgrund dieses Terms bleibt die Schwächung der integralen Intensität durch die Absorption auch bei großen Werten von $\mu \cdot D_S$ abhängig von den Winkeln α , β und damit vom Bragg-Winkel θ_B und dem Offset, der beim MDS in asymmetrischer Beugungsgeometrie arbeitenden Detektoren 2 bis 4. Die Fallunterscheidung zwischen kleinen und großen Werten von $\mu \cdot D_S$ definiert für die Zählrate die Gleichungen 4.11 und 4.12.

$$\frac{E_S \cdot \omega}{I_0 \cdot S_0} = \frac{Q}{\mu \cdot \left(1 + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \right)} \cdot \left[1 - \exp^{-\mu \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\beta} \right) D_S} \right] \quad \text{für kleine Werte von } \mu \cdot D_S \quad (4.11)$$

$$\frac{E_S \cdot \omega}{I_0 \cdot S_0} = \frac{Q}{\mu \cdot \left(1 + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \right)} \quad \text{für große Werte von } \mu \cdot D_S \quad (4.12)$$

Der Term $(\sin\alpha / \sin\beta)$ ist identisch mit dem aus der dynamischen Theorie bekannten Asymmetrieparameter b . Der Offset der Detektoren des MDS entspricht dem dortigen Asymmetriewinkel α (SAM, Gl. 2.57). Der Verlauf des Asymmetrieparameters b im Einfallswinkelbereich ($1^\circ < \theta_{Bragg} < 90^\circ$) zeigt drei charakteristische Punkte (Abb. 4.11). Bei $\theta_{Bragg} = 1^\circ$ strebt b gegen -1 , ist θ_{Bragg} gleich dem Offsetwinkel der einzelnen Detektoren ist $b = 0$ und bei $\theta_{Bragg} = 90^\circ$ strebt b gegen $+1$.

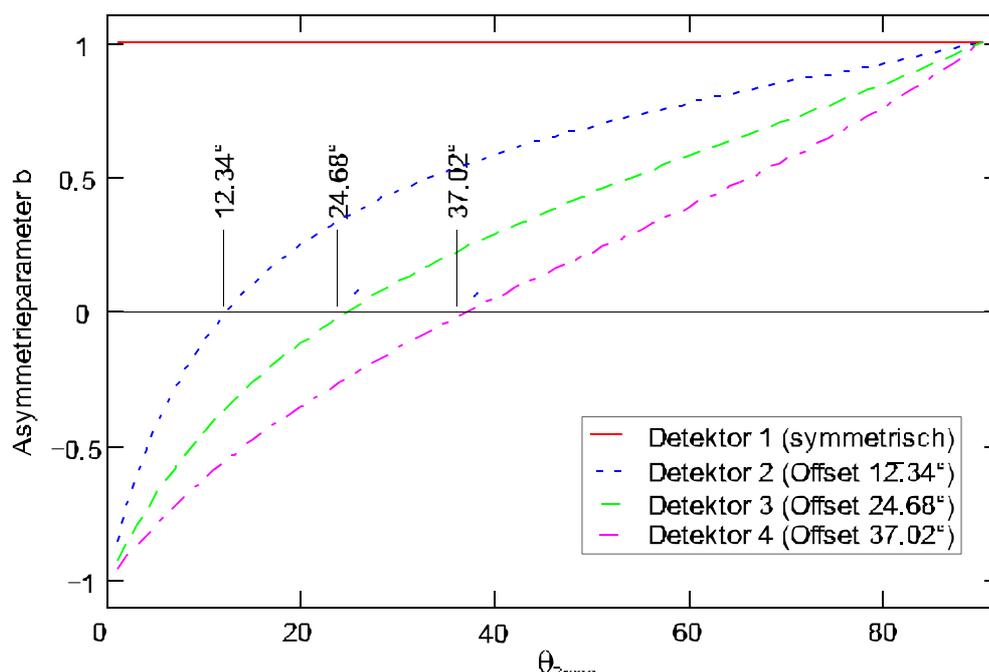


Abb. 4.11 Asymmetrieparameter b für den Einfallswinkelbereich 1° bis 90° θ_{Bragg} für die Detektoren 1 bis 4. Die charakteristischen Punkte der Kennlinien sind: $\theta_{Bragg}=1^\circ$ b strebt gegen -1 , $\theta_{Bragg}=\text{Offset}$ $b=0$, $\theta_{Bragg}=90^\circ$ b strebt gegen $+1$.

4.5.2 Absorptionskorrektur für Flachproben

Die hier vorgestellte Absorptionskorrektur für Flachproben basiert auf dem Vergleich eines Aufdatensatzes (Referenzdatensatz) mit einem Vergleichssatz (Gl. 4.14). Bei dem MDS mit vier Detektoren werden maximal 6 Vergleiche dieser Art durchgeführt. Unter Vorgabe des Absorptionskoeffizienten μ (Gl. 4.13) werden, ausgehend von den gewählten Startparametern, die Winkeloffsets und die Skalierungen der Zählraten der Detektoren und die Schichtdicke D_s iterativ verfeinert (QUATTRO-TRANS; THB, Abschn. 6.5). Der Absorptionskoeffizient μ wird durch das Zellvolumen V_C und den Absorptionsquerschnitt σ (Int.Tables, 1992) der Atome definiert.

$$\mu = \frac{1}{V_C} \cdot \sum_i \sigma_i \quad (4.13)$$

Durch die Ausgabe der exakten Winkeloffsets und der Skalierungen der Zählraten unter Berücksichtigung der Absorption, können die vier Datensätze des MDS zueinander in Beziehung gestellt werden. Im Folgenden werden für kleine und große $\mu \cdot D_s$ Werte Beispiele vorgestellt, die die Absorptionskorrektur erläutern.

4.5.3 Korrektur für kleine $\mu \cdot D_s$ Werte

Die Absorptionskorrektur für kleine $\mu \cdot D_s$ Werte wird anhand eines synthetisch erzeugten SiO_2 Datensatzes gezeigt. Dies bietet den Vorteil, dass mathematisch exakt definierte Messdaten vorliegen, die frei von Artefakten sind. Dieser Datensatz wurde mit SIMREF (H. Ritter, J. Ihringer, J. K. Maichle, W. Prandl, 1996) erzeugt und anschließend verrauscht (Abschn. C.2.1).

Die Strukturdaten von SiO_2 sind: $a = b = 4.91304 \text{ \AA}$, $c = 5.40643 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$, $V_c = 112.74 \text{ \AA}^3$, $\sigma_{\text{Si}} = 3000 \text{ barn}$, $\sigma_{\text{O}} = 304 \text{ barn}$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $D_s = 0.001 \text{ cm}$. Es ergibt sich nach Gl. 4.13 ein Absorptionskoeffizient $\mu = 96 \text{ 1/cm}$. Als Startwert für die Verfeinerung der Schichtdicke wird $D_s = 0.00001 \text{ cm}$ angenommen. Aus Gl. 4.11 lassen sich die Transmissionsfunktionen für die vier Detektoren errechnen (Abb. 4.12).

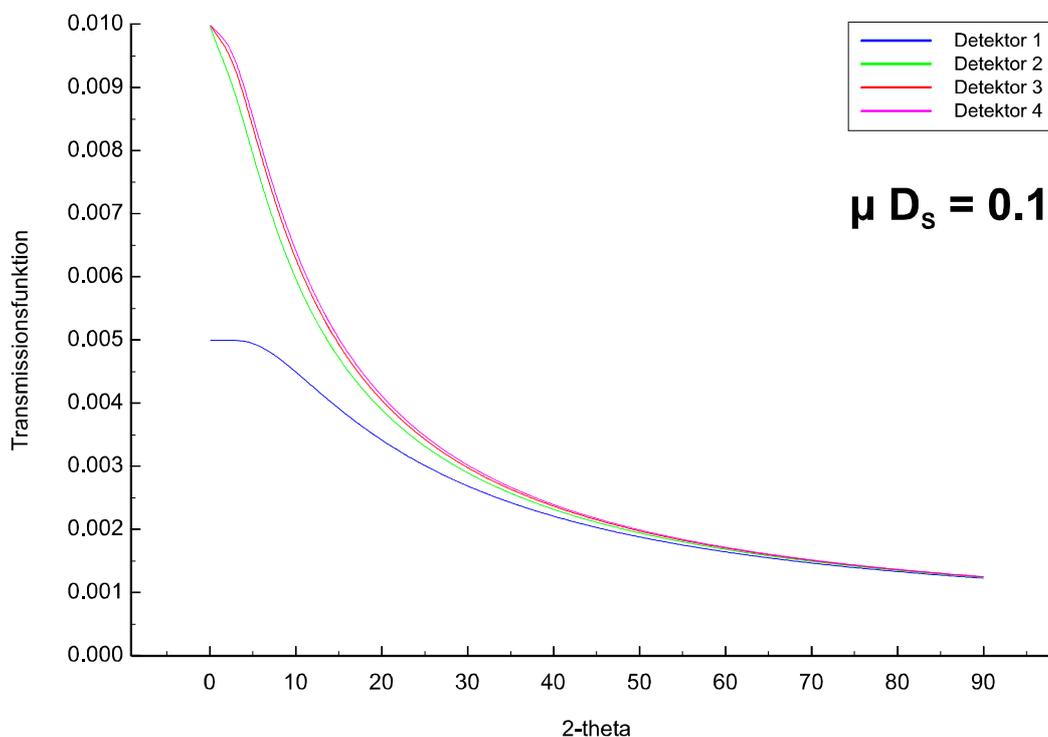


Abb. 4.12 Transmissionsfunktionen für $\mu \cdot D_s = 0.1$ (SiO_2 ; 0.096). Der erste Detektor (blaue Kurve, Referenzdatensatz) unterscheidet sich signifikant von den Vergleichsdatensätzen (Detektoren 2 bis 4). Letztere sind in ihrem Verlauf untereinander sehr ähnlich.

Der Verlauf der Transmissionsfunktionen lässt sich anhand der Abb. 4.8 erklären. Bei zunehmendem Einfallswinkel (Glanzwinkel) der Strahlung wird das Leuchtvolumen ΔV_s verkleinert und die Anzahl der angeregten Elektronen verringert sich. Es wird somit weniger Strahlung aus der Probe abgegeben, die Transmission nimmt ab. Da der Vorfaktor in der Transmissionsfunktion für alle vier Detektoren monoton steigend ist und sich der winkelabhängige Verlauf der Vorfaktoren der einzelnen Detektoren nicht wesentlich unterscheidet, ist vor allem der Kehrwert dieses Vorfaktors in der Exponentialfunktion für den charakteristischen Kurvenverlauf verantwortlich. Zur Ermittlung der Startwerte für die zu verfeinernden Parameter wird zunächst das Optimierungsprogramm QUATTRO verwendet (THB, Abschn. 6.4). Es führt eine Anpassung der Datensätze ohne Berücksichtigung der Absorption durch und liefert die Winkeloffsets und Skalierungswerte der Zählraten der Detektoren. Das Gütekriterium für den Vergleich der Datensätze ist der Funktionswert F_v . Dieser Funktionswert wird für jedes zu vergleichende Detektorpaar nach

$$F_v = Y_i - pa(1) \cdot Y_k(pa(2)) \cdot \frac{TRA}{TRV} \quad (4.14)$$

berechnet. Darin sind Y_i die Zählrate des jeweiligen Referenzdatensatzes, Y_k die des zu vergleichenden Datensatzes, der Parameter $pa(1)$ die Skalierung der Zählraten und der Parameter $pa(2)$ der Winkeloffset des Vergleichsdatsatzes. TRA und TRV stehen für die Transmissionsfunktionen des Referenz- bzw. des Vergleichsdatsatzes. Diese beiden Parameter sind nur in QUATTRO-TRANS enthalten. Der Funktionswert F_V sollte für eine optimale Überstimmung einen Werte nahe eins haben. Ebenso sollte χ^2 einen Wert nahe eins besitzen. Da jedoch die Absorption in QUATTRO nicht mit verfeinert wird, ist ein davon abweichender Wert zu erwarten. Ähnliches gilt auch für N_σ . Ein optimaler Wert ist ein Betrag kleiner 3. Mit den von QUATTRO ermittelten Werten wird QUATTRO-TRANS gestartet. Zunächst werden immer zwei Detektoren miteinander verglichen und anschließend erfolgt der Vergleich mit 3 und 4 Detektoren. Für die Schichtdicke D_s liefert QUATTRO-TRANS $10 \mu\text{m}$.

	F_V	χ^2	N_σ
QUATTRO	1	10.5	143.6
QUATTRO-TRANS	46	0.6912	-4.7

Tab. 4.3 Gütefaktoren der Verfeinerungen

Bis auf den Funktionswert F_V liefert die Verfeinerung mit Berücksichtigung der Absorption bessere Ergebnisse. Die detaillierten Ergebnisse sind im Anhang (Abschn. B.4) tabellarisiert.

4.5.4 Korrektur $\mu \cdot D_s$ Werte > 0.7

Zunächst soll auch hier ein synthetischer Datensatz untersucht werden. Die Strukturdaten von LaB_6 sind: $a = b = c = 4.15640 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V_C = 71.8045 \text{ \AA}^3$, $\sigma_B = 25.4 \text{ barn}$, $\sigma_{La} = 50900 \text{ barn}$, $\lambda = 1.2188 \text{ \AA}$, $D_s = 0.001 \text{ cm}$. Es ergibt sich nach Gl. 4.13 ein $\mu = 710.991 \text{ 1/cm}$.

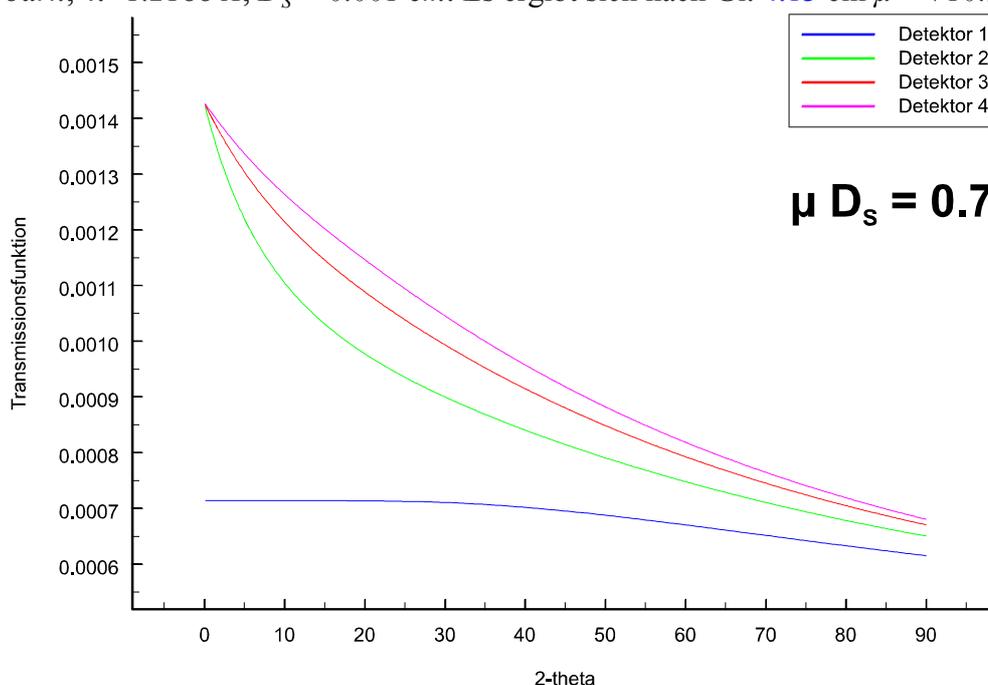


Abb. 4.13 Transmissionsfunktionen für synthetische LaB_6 Daten (SIMREF), Wellenlänge $\lambda = 1.2188 \text{ \AA}$.

Verglichen mit den Transmissionsfunktionen für kleinere $\mu \cdot D_s$ Werte sind die Transmissionsfunktionen für LaB_6 stark gestaucht (größeres μ im Nenner des Vorfaktors). Der Verlauf der Kurven untereinander ist ähnlich dem der Kurven für kleinere $\mu \cdot D_s$ Werte (SiO_2) (Abb. 4.13). Die verfeinerten Werte für die Schichtdicke D_s konvergieren bei $16 \mu\text{m}$.

	F_V	χ^2	N_σ
QUATTRO	1	0.87	-3.9
QUATTRO-TRANS	2	0.7375	-8

Tab. 4.4 Gütefaktoren der Verfeinerungen

Die Schichtdicke D_s ist bei den Verfeinerungen, an denen der erste Detektor (symmetrische Beugungsgeometrie) beteiligt ist, am kleinsten. Hier findet der Algorithmus die größte Differenz zwischen dem Referenzdatensatz (erster Detektor) und dem Vergleichsdatensatz, welches die Verfeinerung der Schichtdicke D_s offenbar begünstigt. Die detaillierten Ergebnisse sind wieder im Anhang (Abschn. B.4) zu finden.

4.5.5 Korrektur für die LaB_6 + Si Messdaten

Bei den mit dem MDS gemessenen LaB_6 + Si (Absorptionskoeffizient $\mu = 861 \text{ l/cm}$) konvergiert die Schichtdicke D_s bei $11 \mu\text{m}$. Die detaillierten Ergebnisse sind ebenfalls im Anhang (Abschn. B.4) aufgeführt.

	F_V	χ^2	N_σ
QUATTRO	1	9.9	181.7
QUATTRO-TRANS	3	14.6	361.6

Tab. 4.5 Gütefaktoren der Verfeinerungen

Die Unterschiede in den Verfeinerungsergebnissen zwischen den synthetischen Daten und den realen Messdaten können vielfältige Ursachen haben: die Qualität der Probe, deren Verteilung und Befestigung auf dem Probenhalter sowie Einflüsse des Analysatorkristalls auf die Messsignale. In diesem Zusammenhang ist es interessant, einen Blick auf die Skalierungsfaktoren der Verfeinerungen zu werfen (Tab. 4.6). Um diese Unterschiede zu verstehen, werden die synthetischen Daten und die Messdaten der Detektoren 1 und 3 gegenübergestellt (Abb. 4.14 und 4.15). Die exakten Zählraten der markierten Reflexe (Reihenfolge jeweils von kleineren zu größeren Winkeln) sind in Tab. 4.7 aufgelistet. In den synthetischen Daten sind die Zählraten der markierten Reflexe des Detektors 3 größer als die gleichen Reflexe des Detektors 1. Der Vergleich der Transmissionsfunktionen (Abb. 4.13) für beide Detektoren zeigt, dass im kleineren Winkelbereich die Transmission für den dritten Detektor deutlich höher ist, als für den ersten Detektor. Dies spiegelt sich in den Zählraten des synthetischen Datensatzes wieder. Bei den realen Messdaten stehen die Detektoren 1 und 3 zur selben Zeit an verschiedenen Positionen und registrieren die Strahlung in unterschiedlichen Winkeln zur Probe. Dies wird im Glanzwinkel β in den Transmissionsfunktionen berücksichtigt. Der Vergleich zeigt, dass sich die synthetischen Daten deutlich von den realen Messdaten unterscheiden.

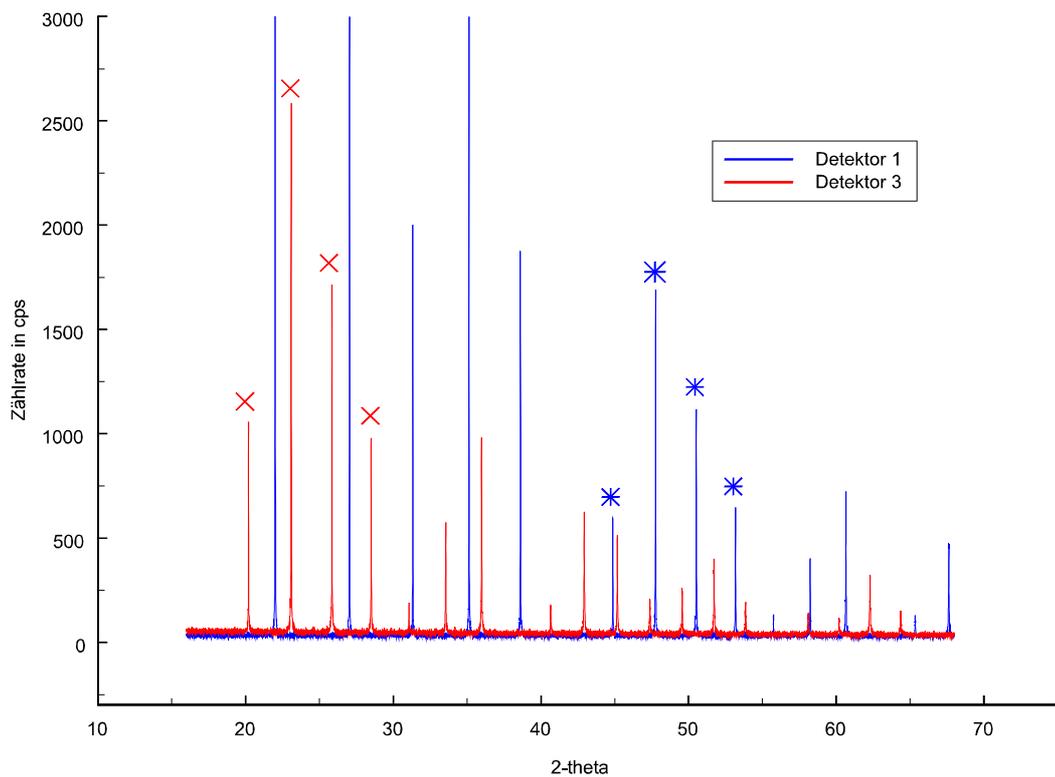


Abb. 4.14 Synthetische LaB_6 Daten des Referenzdatensatzes (Detektor 1) und des Vergleichsdatensatzes (Detektor 3). Die markierten Reflexe werden verglichen.

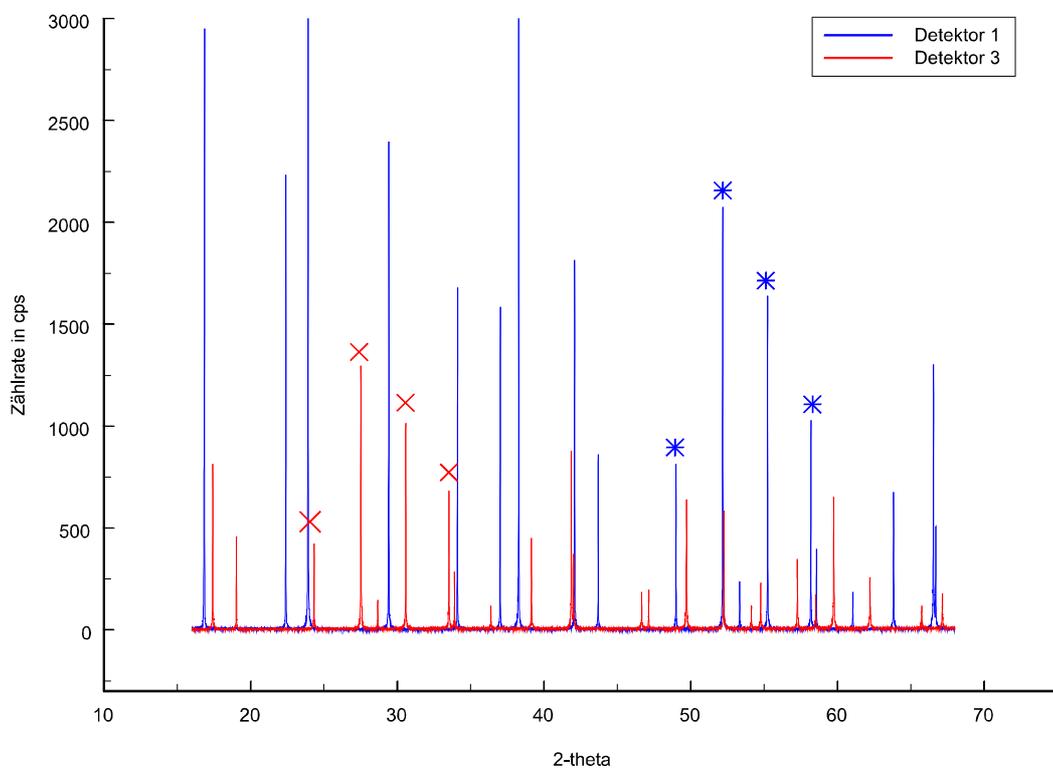


Abb. 4.15 Messdaten von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ für den Referenzdatensatz (Detektor 1) und den Vergleichsdatensatz (Detektor 3). Die markierten Reflexe werden verglichen.

Skalierung	Detektor 1	Detektor 2	Detektor 3	Detektor 4	
Detektor 1		1.01	1.05	1.08	synth. Daten
Detektor 2	1.19		1.01	0.99	
Detektor 3	2.2	1.91		0.97	
Detektor 4	2.2	1.79	0.99		
Messdaten					

Tab. 4.6 Vergleich der Werte für den Parameter Skalierung. Oberhalb der Diagonalen sind die Werte für die synthetischen Daten, unterhalb die für die realen Messdaten aufgelistet.

	synthetischer Datensatz				Messdaten			
	Reflex 1	Reflex 2	Reflex 3	Reflex 4	Reflex 1	Reflex 2	Reflex 3	Reflex 4
Det. 1	600	1692	1119	649	819	2076	1641	1030
Det. 3	1058	2587	1716	980	425	1298	1015	683
Det.1/3	0.56	0.65	0.65	0.66	1.92	1.23	1.62	1.5
	Mittelwert: 0.63		QUATTRO: 0.66		Mittelwert: 1.56		QUATTRO: 1.55	

Tab. 4.7 Vergleich der Zählraten ausgewählter Reflexe der synthetischen Daten und der Messdaten. Die Reflexe sind in der Reihenfolge, jeweils von kleineren zu größeren Winkeln, in den Spalten 2 bis 9 aufgelistet. Der errechnete Mittelwert des Quotienten aus den Zählraten des Detektors 1 durch den Detektor 3 ist in der untersten Reihe aufgeführt. Zum Vergleich ist daneben der jeweilige Wert, den QUATTRO liefert, eingetragen.

Die synthetischen Daten sind aus exakt definierten mathematischen Funktionen erzeugt wurden. Die Messdaten beinhalten alle möglichen messtechnischen Einflüsse, die während der Messung registriert wurden. Es hat sich als nützlich erwiesen, bei realen Messdaten sowohl die Winkeloffsets als auch die Werte für die Skalierung (Tab. 4.7) explizit in die Startparameter einzugeben. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Erzeugung der synthetischen Daten die Informationen (Transmissionsfunktionen, statistisches Rauschen) eingebracht werden, die mit QUATTRO-TRANS dann wieder rückgewonnen werden, sind die Skalierungswerte gleich eins. Dies ist bei den realen Daten nicht der Fall. Trotz unterschiedlicher Daten gelangt der Algorithmus zu fast gleichen Ergebnissen.

4.6 Zusammenfassung

Die Überprüfung der Messdaten hinsichtlich asymmetrischer Profilformen hat gezeigt, dass die vom MDS gelieferten Daten sehr gut mit der Pseudo-Voigt-Funktion einschließlich der Korrektur der axialen Divergenz beschrieben werden können. Die Reproduzierbarkeit des MDS ist sehr gut. Es hat sich bestätigt, dass die Verstellung der Kristalle ein sensibler Parameter für die Reflexlage ist. Dennoch liegen die Schwankungen in einem akzeptablen Bereich. Auf die Verstellung der Detektoren reagiert das System deutlich unempfindlicher, welche in dem größeren Akzeptanzbereich der Detektoren begründet ist. Hinsichtlich der Datenqualität mehrerer Datensätze wurden zwei Konfigurationen (Winkelüberlappung 7° und 4°) statistisch berechnet und mit QUATTRO ausgewertet. Dabei ergab sich, dass die mit QUATTRO ermittelten N_σ Werte besser sind als die nur nach der entsprechenden Formel berechneten Werte. Dies ist in der in QUATTRO durchgeführten Anpassung der vergleichenden Datensatz mit der Methode der kleinsten Quadrate begründet. Die Verringerung der Winkelüberlappung ergab keine Qualitätsverluste. Damit ist die Erhöhung der Effizienz durch die Reduzierung der Winkelüberlappung ohne Qualitätsverluste gewährleistet. Ausgehend von den theoretischen Grundlagen wurde die Absorptionskorrektur für die Datensätze des MDS vorgestellt. Die Besonderheit der Beugungsgeometrie, die asymmetrische Reflexion der Primärstrahlung an der Probe für die Detektoren 2 bis 4, fließt dabei unmittelbar in die Korrektur ein. Für verschiedene Beispiele mit kleinen und großen Absorptionskoeffizienten werden die Korrekturen exemplarisch gezeigt. Die Absorptionskorrektur mit QUATTRO-TRANS liefert sehr gute Ergebnisse, welches durch die kleinen N_σ Werte bestätigt wird. Damit ist QUATTRO-TRANS das Programm zur Erstellung absorptionskorrigierter Messdaten für das MDS.

5. Eich- und Testmessungen - Anwendungen

5.1 Kapitelübersicht

Die bereits im Kapitel 2 diskutierten instrumentellen Parameter des MDS, wie die Auflösungs- und die Instrumentenfunktion, werden hier mit realen experimentellen Anwendungen dargestellt. Dabei wurde eine Auswahl aus den verschiedensten Einsatzbereichen des MDS getroffen.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden Messungen zur Darstellung der Winkelauflösung des MDS gezeigt. Dies schließt einen Vergleich mit dem bisher an der Beamline B2 betriebenen Einzel-Detektor ein. Messungen mit dem Ge-Channel-Cut Analysatorkristall (CCM), bei verschiedenen Wellenlängen, zeigen die hohe Auflösung des MDS. Diese Messungen liefern die Daten für die anschließend durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen, deren Ergebnisse verglichen werden.

Im zweiten Teil des Kapitels liegt der Schwerpunkt auf Messungen mit der resonanten Streuung. Diese Messmethode findet heutzutage eine breite Anwendung, so dass das neue MDS auch in diesem Bereich solide Daten liefern muss. Zwei Messungen im oberen Wellenlängenbereich (1.9 Å, 2.2 Å) werden exemplarisch gezeigt. Sie demonstrieren auch die Integrierbarkeit des MDS in die bestehende Infrastruktur der Beamline durch die völlige Kompatibilität mit der Vakuumkammer, die für diese Messungen notwendig ist. Die ermittelten Korrekturterme für den Atomformfaktor werden diskutiert.

Der dritte Teil dieses Kapitels befasst sich mit dem Leitgedanken für die Entwicklung des MDS - der Effizienz eines neuen Messsystems. Dazu werden ausgehend, von einer Messung mit Flachprobe und Si-Analysatorkristall, verschiedene Messstrategien diskutiert, die es dem Nutzer ermöglichen, eine für seine Bedürfnisse optimale Messzeit zu erhalten. Begriffe wie Winkelüberlappung, Messbereichserweiterung und Blockmessungen werden erläutert und anhand von Beispielen illustriert.

5.2 Winkelauflösung des MDS

5.2.1 Auswertung von α -Quarz

Quarz eignet sich sehr gut zur Überprüfung der Winkelauflösung von Diffraktometern. Es gibt keine Reflexüberlappungen, aber nahe beieinander liegende Reflexe, an denen die Auflösung verifiziert werden kann. Der hier verwendete α -Quarz ist eine Niedertemperaturmodifikation, die neben den beiden anderen Niedertemperaturformen α -Tridymit und α -Cristobalit die einzige bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Modifikation. Die Probe befindet sich in einer 0.5 mm dicken Kapillare, die während der Messung rotiert. Die Auswertung der Beugungsdiagramme erfolgt mit **GSAS** (C. Larson, R. B. Von Dreele, 1994). Im Folgenden werden eine Messung mit dem einzelnen Detektor (frühere Konfiguration des Diffraktometers an der Beamline B2) und zwei Messungen mit dem neuen MDS gezeigt. Die Auswertung basiert auf der Anpassung eines aus dem Strukturmodell berechneten Beugungsdiagrammes an die gemessenen Beugungsprofile mit der Methode der kleinsten Quadrate. Dieses Verfahren wird die Rietveld-Methode genannt (H. M. Rietveld, 1969). Das berechnete Beugungsprofil wird hier mit einer Pseudo-Voigt-Funktion (PV) beschrieben.

$$PV(x) = \eta L_1(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (5.1)$$

Die einfache Lorentzfunktion L_1 und die Gaußfunktion G werden über den Parameter η gewichtet, so dass eine bestmögliche Anpassung an die gemessenen Profile erzielt wird. Die Qualität der Anpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate wird mit verschiedenen Kenngrößen, sogenannte Profil-R-Werte, beschrieben (Howard und Preston, 1989). Der Profil-R-Wert R_p gibt die Anpassung der berechneten $y_i(\text{calc})$ -Werte an die gemessenen $y_i(\text{obs})$ Werte an, der gewichtete Profil-R-Wert R_{WP} korrigiert durch die Gewichtung die mangelhafte Anpassung der Profildfunktion an die Reflexspitzen.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i y_i(\text{obs})}, \quad R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \times [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i \times [y_i(\text{obs})]^2}} \quad (5.2)$$

Für die Beurteilung der Auflösung des Gerätes wird die Winkelabhängigkeit der Halbwertsbreiten durch die Caglioti-Formel (G. Caglioti et al., 1958) ausgedrückt.

$$FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (5.3)$$

Mit χ^2 wird die Datenqualität anhand der Übereinstimmung von einem gegebenen Modell (Profildfunktion) und den Messdaten, unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade der Verfeinerung, beschrieben. Der optimale Wert liegt bei eins.

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i \times [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{n - M + p} \quad (5.4)$$

Darin sind n die Anzahl der Messpunkte, M die der verfeinerten und p die der gekoppelten Parameter (vgl. Gl. 4.3).

5.2.2 Messung mit dem Einzel-Detektor

Die Gerätekonfiguration besteht aus der Kapillarprobe (Durchmesser 0.5 mm) und dem flachen Ge (111) Analysatorkristall. Die Parameter der Messung sind: $\lambda = 1.2558 \text{ \AA}$, $16.5^\circ - 75^\circ$, SW 0.003° , 3 s pro Schritt, gesamte Messzeit 21 h 40' (Abb. 5.1). Die Auswertung liefert ein $\chi^2 = 1.508$ und die Werte in Tab. 5.1.

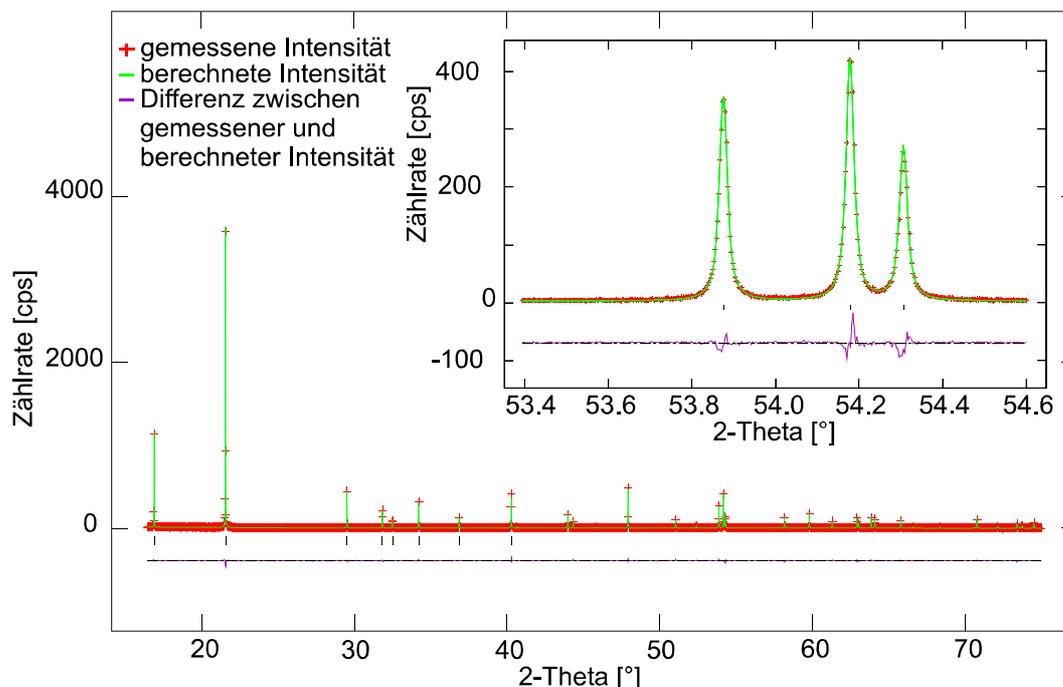


Abb. 5.1 Mit dem Einzeldetektor gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die für den Quarz typische Reflexgruppe.

	Atom Parameter			Detektor	Rwp	Rp	Skalierung
	x	y	z				
Atom	x	y	z	1	0.1193	0.0821	97.32
Si	0.4708	0.0	0.3333			sigma	0.21
sigmas	0.0002	0.0	0.0	2	/	/	/
shft/esd	0.0	0.0	0.0				
O	0.4122	0.2686	0.2159	3	/	/	/
sigmas	0.0003	0.0002	0.0002				
shft/esd	0.0	0.0	0.0	4	/	/	/
Gitterkonstanten							
a: 4.91347±0.00001	c: 5.40506±0.00001			total	0.1193	0.0821	

Tab. 5.1 Ergebnisse der Verfeinerung des α -Quarz, gemessen mit dem Einzeldetektor.

5.2.3 Messung mit dem MDS

Die Gerätekonfiguration besteht aus der Kapillarprobe (Durchmesser 0.5 mm) und den Ge-Channel-Cut Analysatorkristallen. Es werden zwei Messungen gezeigt. Die Parameter der ersten Messung sind: $\lambda = 1.2517 \text{ \AA}$, $4^\circ - 107^\circ$, SW 0.003, 2s pro Schritt, gesamte Messzeit 12 h (Abb. 5.2, 5.3, 5.4, 5.5).

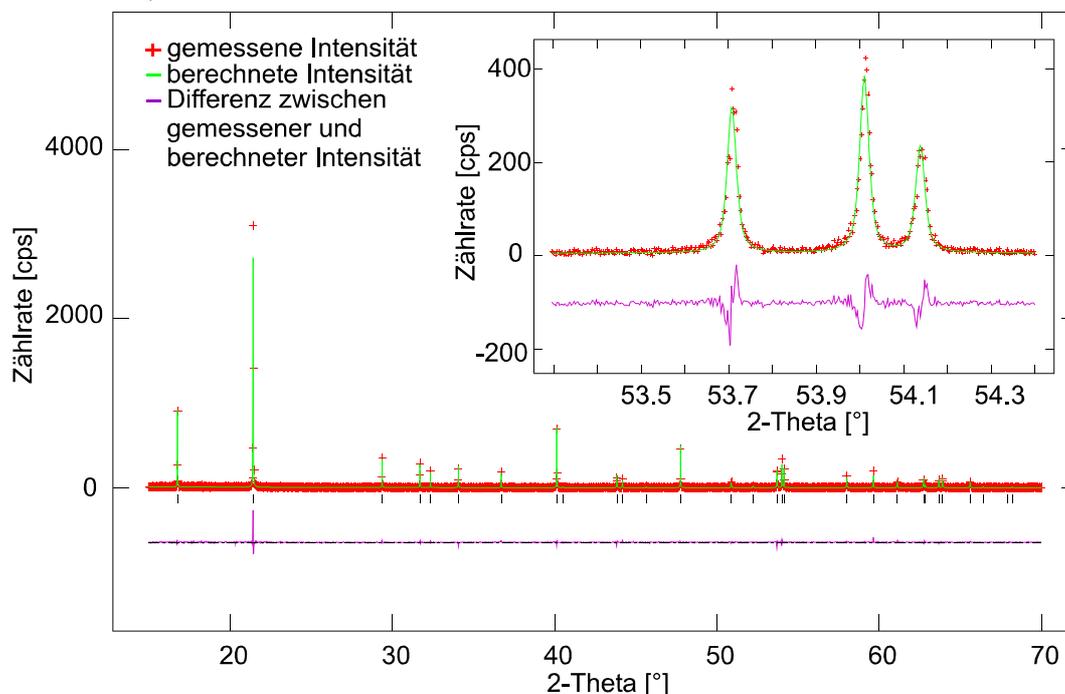


Abb. 5.2 Mit dem ersten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.2517 \text{ \AA}$).

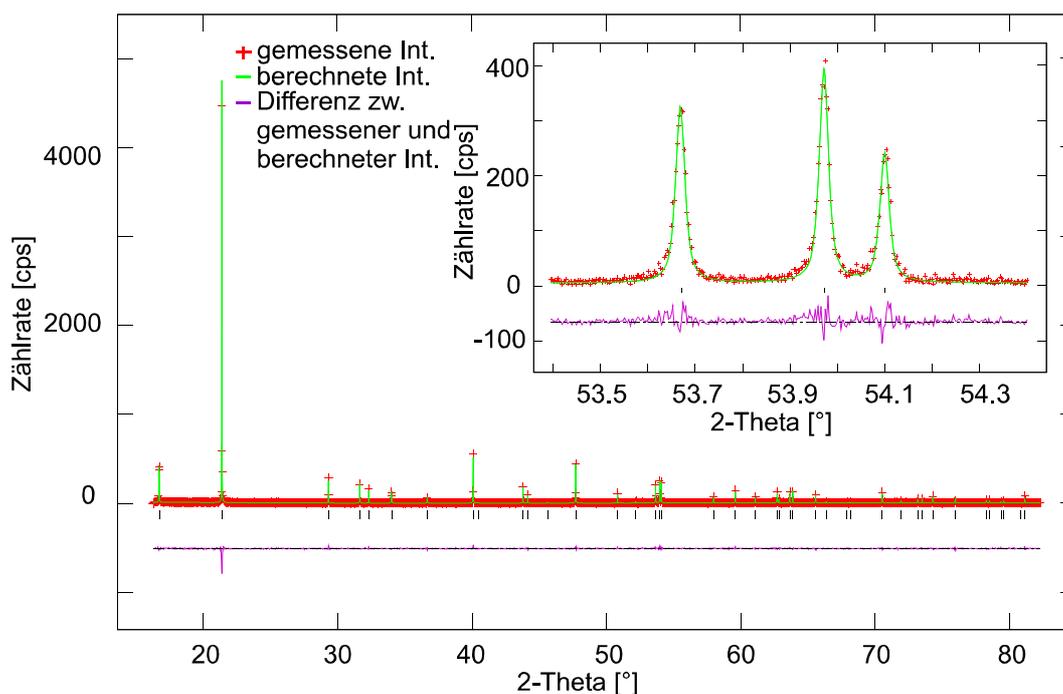


Abb. 5.3 Mit dem zweiten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.2517 \text{ \AA}$).

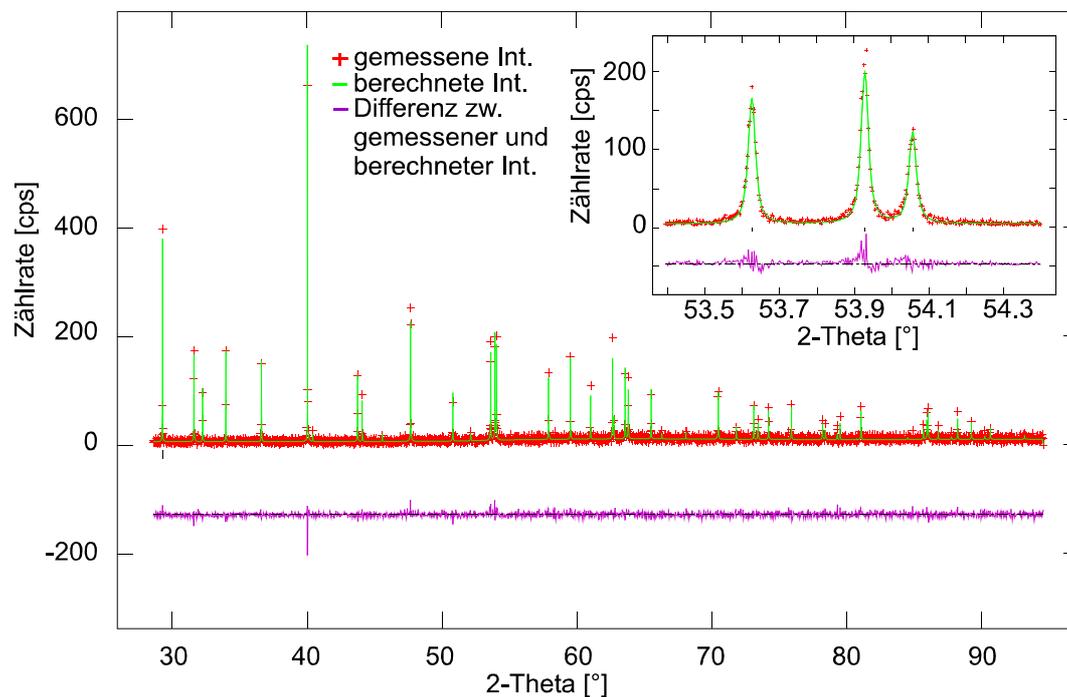


Abb. 5.4 Mit dem dritten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.2517 \text{ \AA}$).

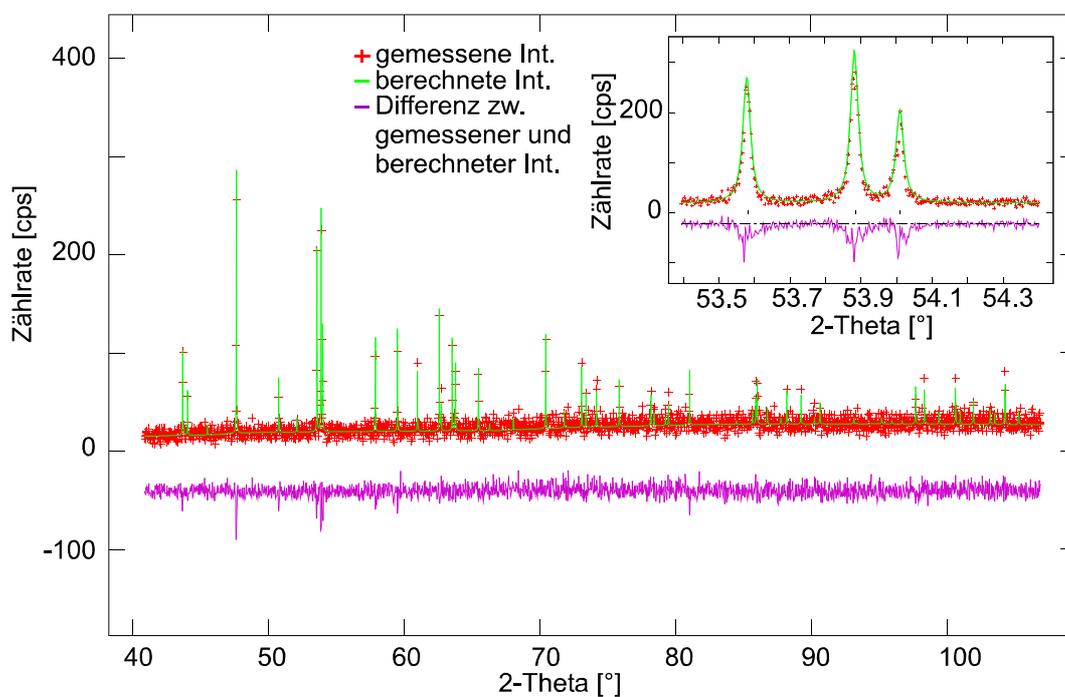


Abb. 5.5 Mit dem vierten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.2517 \text{ \AA}$).

Mit der gleichen Gerätekonfiguration wurde die zweite Messung bei einer Wellenlänge von 1.6385 \AA durchgeführt, um die Qualität des Ge-Channel-Cut Analysatorkristalls zu überprüfen. Die Parameter dieser Messung sind: $9.5^\circ - 97^\circ$, SW 0.004 , 2 s pro Schritt, gesamte Messzeit 7 h (Abb. 5.6, 5.7, 5.8, 5.9).

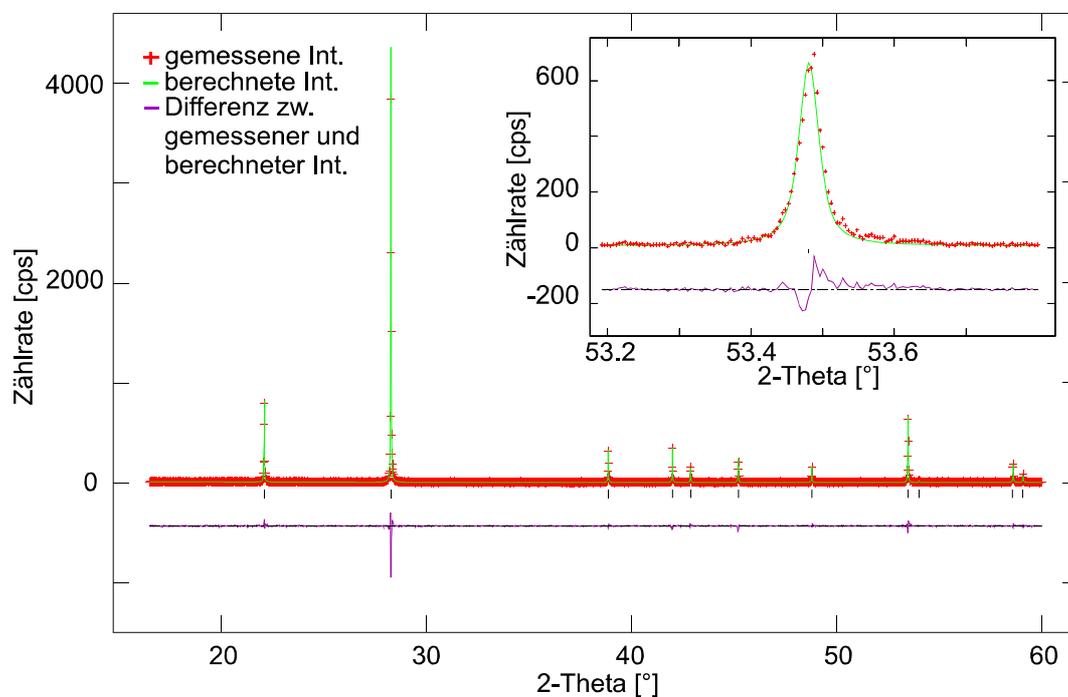


Abb. 5.6 Mit dem ersten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.6385 \text{ \AA}$).

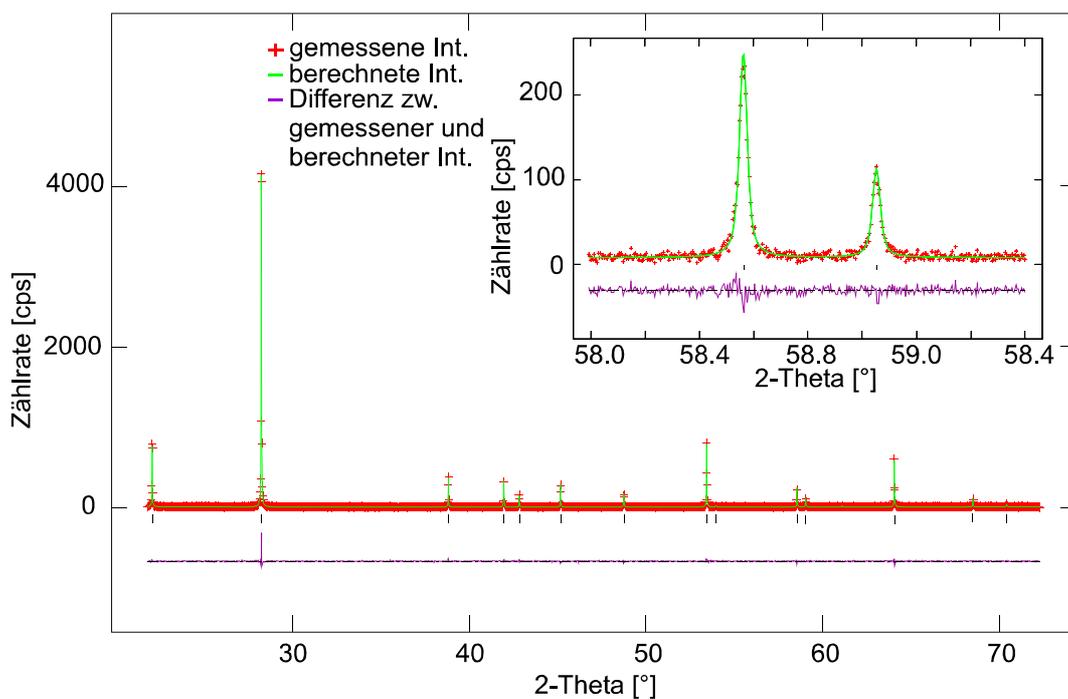


Abb. 5.7 Mit dem zweiten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.6385 \text{ \AA}$).

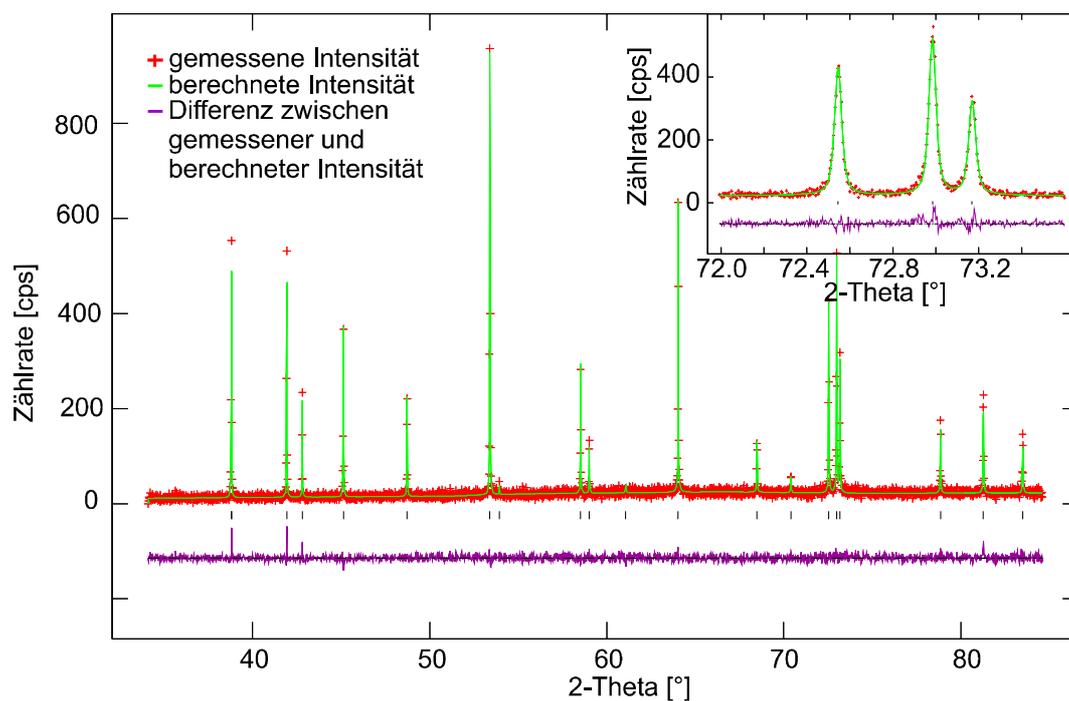


Abb. 5.8 Mit dem dritten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.6385 \text{ \AA}$).

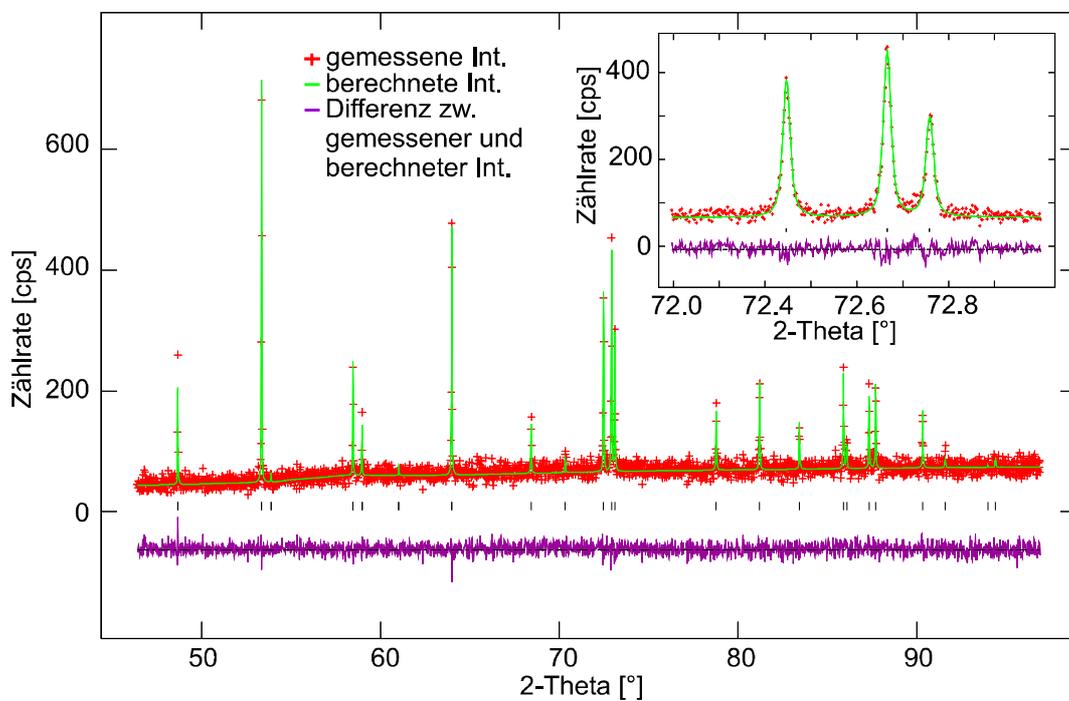


Abb. 5.9 Mit dem vierten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von α -Quarz ($\lambda = 1.6385 \text{ \AA}$).

Die Auswertung für die erste Messung mit einer Wellenlänge von 1.2517 Å liefert ein $\chi^2 = 1.356$ und folgende Daten:

	Atom Parameter			Detektor	Rwp	Rp	Skalierung
Atom	x	y	z	1			
Si	0.4701	0.0	0.3333			sigma	0.03
sigmas	0.0002	0.0	0.0	2	0.3409	0.2111	9.31
shft/esd	0.01	0.0	0.0			sigma	0.04
O	0.4141	0.2666	0.2127	3	0.3093	0.2201	9.66
sigmas	0.0003	0.0003	0.0003			sigma	0.06
shft/esd	0.0	0.0	0.0	4	0.2059	0.1607	8.6
Gitterkonstanten						sigma	0.0
a: 4.91346 ±0.00001		c: 5.40508 ±0.00001		total	0.2838	0.1913	

Tab. 5.2 Ergebnisse der Verfeinerung des α -Quarz, gemessen mit dem MDS ($\lambda = 1.2517 \text{ \AA}$)

Die entsprechenden Werte für die zweite Messung mit einer Wellenlänge von 1.6385 Å ($\chi^2 = 1.231$) sind:

	Atom Parameter			Detektor	Rwp	Rp	Skalierung
Atom	x	y	z	1			
Si	0.4706	0.0	0.3333			sigma	0.13
sigmas	0.0003	0.0	0.0	2	0.2774	0.1653	25.77
shft/esd	0.0	0.0	0.0			sigma	0.16
O	0.4142	0.2660	0.2137	3	0.2081	0.1502	29.9
sigmas	0.0003	0.0003	0.0003			sigma	0.3
shft/esd	0.0	0.0	0.0	4	0.1244	0.0990	23.01
Gitterkonstanten						sigma	0.26
a: 4.91347 ±0.00001		c: 5.40506 ±0.00001		total	0.1935	0.1284	

Tab. 5.3 Ergebnisse der Verfeinerung des α -Quarz, gemessen mit dem MDS ($\lambda = 1.6386 \text{ \AA}$)

Die Auswertungen der drei Messungen (Tab. 5.1, 5.2, 5.3) zeigen, dass die Ergebnisse des MDS absolut vergleichbar zu denen des Einzeldetektors sind. Wegen der zweifachen Reflexion am CCM sind die Intensitäten etwas kleiner als beim Einzeldetektor mit nur *einem* Analysator-kristall. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des MDS für die verschiedenen Wellenlängen

bestätigt die Einsatzfähigkeit und die Qualität der Ge-CCM Module. Des Weiteren zeigt der Vergleich der Gesamtmesszeiten, dass das MDS auch hier deutlich kürzere Messzeiten ermöglicht. Die Winkelüberlappung wurde bewusst sehr groß gewählt, damit die beiden ersten Reflexe auch vom zweiten Detektor registriert werden. Bezogen auf die Parameter der Messung mit dem Einzeldetektor wäre nach Gl. 5.6 mit dem MDS ein Gewinnfaktor von 2.73 erreichbar. Für die Messung ($\lambda = 1.2 \text{ \AA}$) mit Ge-CCM und Zylinderspiegel (THB, Abschn. 2.2) sind die FWHM der Reflexe winkelabhängig in Abb. 5.10 aufgetragen. Die Kurve zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in Abb. 2.15 dargestellten Daten.

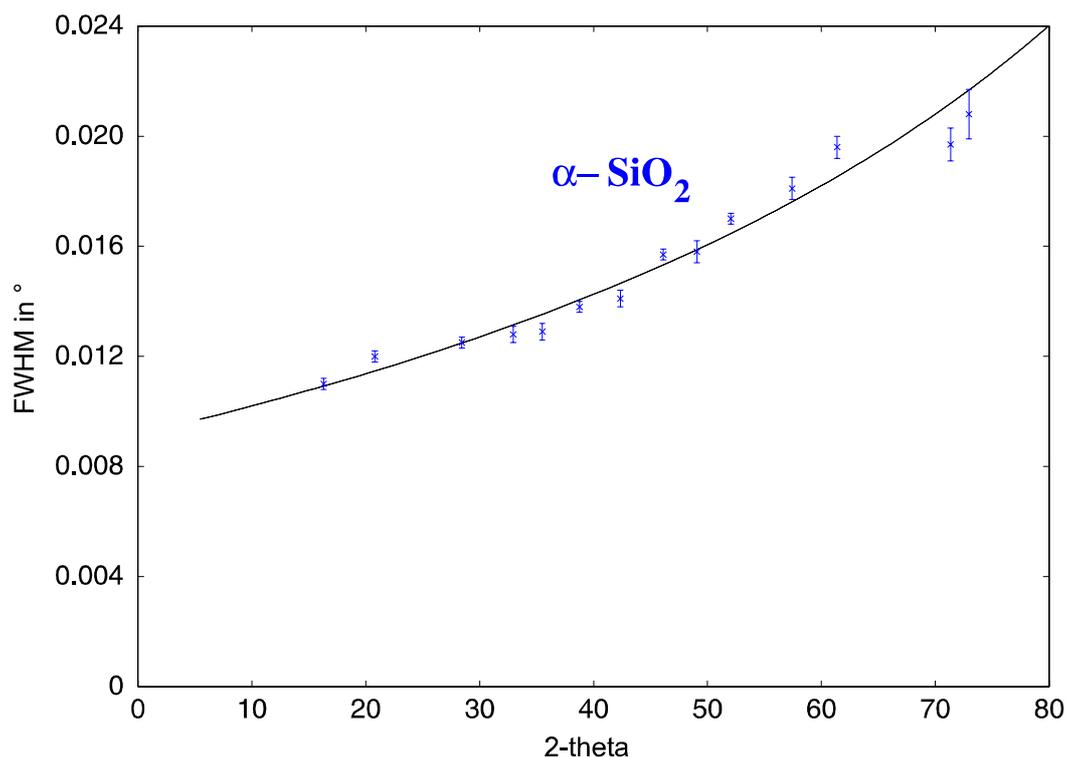


Abb. 5.10 Auflösungsfunktion des MDS für α -Quarz bei einer Wellenlänge von 1.2 \AA . Die Gerätekonfiguration ist Zylinderspiegel, Kapillarprobe, Ge-CCM.

5.3 Anwendungen

Im Folgenden werden zwei Messungen vorgestellt, die einerseits den vielfältigen Einsatzbereich des MDS zeigen und andererseits an wichtige frühere Arbeiten des Instituts für Kristallographie anknüpfen (K. Burger, 1997; K. Burger, W. Prandl, 1997; K. Burger et al., 1998; K. Burger, W. Prandl, 1999). Beide Messungen werden mit Hilfe der anomalen Dispersion, auch resonante Streuung genannt, durchgeführt. Darunter ist ein Prozess zu verstehen, der einsetzt, wenn die auf ein Atom wirkende monochromatische Strahlung energetisch nahe der Absorptionskante des Atoms liegt. Die Photonenenergie liegt dann in der Größenordnung der Bindungsenergien der Elektronen im Atom und es treten resonante Effekte auf. Diese werden durch Korrekturen des Atomformfaktors $f = f(\sin\theta/\lambda)$ berücksichtigt (Gl. 5.5). Der Atomformfaktor f beschreibt die Streukraft eines Atoms (einer Atomsorte) für Röntgenstrahlung.

$$f = f_0 + f' + f'' \quad (5.5)$$

Dabei ist f_0 der energieunabhängige Anteil (Thomson -Streuung), f' und f'' sind der reale und der imaginäre Korrekturterm. Beide Terme zeigen einen deutlich unterschiedlichen energieabhängigen Verlauf. Während f' im Bereich der Absorptionskante nahezu symmetrisch ist, zeigt f'' einen markanten Versatz zu höheren Werten (Abb. 5.19). Der imaginäre Teil gibt eine geringe Phasenverschiebung der gestreuten Strahlung wieder. Beide Korrekturterme stehen durch die Kramers-Kronig Relation in Beziehung zueinander. Die exakte Energie- bzw. Wellenlängeneinstellung mit einer Synchrotronstrahlungsquelle eröffnet die Möglichkeit, sehr nahe, d. h. bis auf einige eV, an die Absorptionskante heranzufahren und resonante Streuung zu erzeugen. Bei ihrer Erzeugung treten auch sogenannte EXAFS-Oszillationen auf (E. Straube, 1997). Sie enthalten neben den für EXAFS-Messungen typischen Informationen (Bindungslängen, Koordinationszahlen) zur lokalen Umgebung des absorbierenden Atoms zusätzlich Informationen, basierend auf der Streuvektor- und Positions-Selektivität. Diese Selektivität begünstigt die Untersuchung von Phasengemischen (D. E. Cox, A. P. Wilkinson, 1994). Weitere wichtige Anwendungen der resonanten Streuung sind die Bestimmung der Dotierung von supraleitenden Materialien durch Kontrastunterschiede zwischen den Elementen (R. S. Howland et al., 1989).

Im ersten Beispiel wurde resonante Streuung an der L_3 -Absorptionskante (2.1 Å) des Ce durchgeführt. Im zweiten Beispiel wurden mehrere Messungen ober- und unterhalb der K-Absorptionskante des Mn (1.9 Å) vorgenommen. In beiden Fällen wurde mit der Vakuumkammer gearbeitet. Die Messungen dokumentieren somit auch die Funktionsfähigkeit des gesamten Systems, bestehend aus MDS und Vakuumkammer, in diesem Wellenlängenbereich.

Die Substanz CeO_2 gehört zu einem Standard Referenz Material Set (SRM 674a), welches als interner Standard für die quantitative Röntgenbeugungsanalyse und als externer Standard zur Überprüfung der von röntgenoptischen Instrumenten gelieferten Intensitätswerte dient. Die Teilchengrößenverteilung des hier verwendeten Pulvers liegt bei ca. 1 µm. Dadurch werden Effekte wie die Mikroabsorption und die Extinktion minimiert. In der Praxis findet CeO_2 Verwendung als Poliermittel für optische Gläser, als Überzug für Infrarotfilter, zum Färben und Entfärben von Glas (CeO_2 liegt in gelbbraunen, kubischen Kristallen vor). Ceriumglas wird z. B. in der Kerntechnik verwendet, da es unter dem Einfluss ionisierender Strahlung nicht nachdunkelt.

Damit der Umfang dieser Arbeit im Rahmen bleibt, sind jeweils nur die Beugungsdiagramme einer Messung abgebildet. Die Beugungsdiagramme der anderen Messungen können im Anhang unter B.2 für CeO_2 und B.3 für $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ abgerufen werden. Beide Messungen wurden zur Reduzierung der Luftstreuung mit der Vakuumkammer durchgeführt. Da diese aus konstruktiven Gründen einen Steg hat, ist im Bereich von 61° bis 66° keine Detektion möglich, so dass hier das Signal null ist. Dies ist in Abb. 5.15 deutlich zu erkennen.

5.3.1 Messung von CeO_2 (NBS)

Die Gerätekonfiguration besteht aus der Kapillarprobe (Durchmesser 0.2 mm), dem Ge-Channel-Cut Analysatorkristall sowie der Vakuumkammer (THB, Abschn. 5.5) und dem Toroidspiegel. Es werden mehrere Messungen in der Nähe der L_3 -Absorptionskante des Ce ($\lambda = 2.166 \text{ \AA}$, 5.723 keV) durchgeführt. Die Parameter dieser Messungen sind:

- $\lambda = 2.202 \text{ \AA}$, $3.3^\circ - 132.4^\circ$, SW 0.01, 4s pro Schritt, gesamte Messzeit 10 h 14' (Abb. 5.11, 5.12, 5.13, 5.14),
- $\lambda = 2.16625 \text{ \AA}$, $3.3^\circ - 135.1^\circ$, SW 0.01, 4s pro Schritt, gesamte Messzeit 10 h 58'
- $\lambda = 2.106 \text{ \AA}$, $2^\circ - 135^\circ$, SW 0.01, 4s pro Schritt, gesamte Messzeit 11 h 33',
- $\lambda = 1.546 \text{ \AA}$, $2^\circ - 135^\circ$, SW 0.008, 4s pro Schritt, gesamte Messzeit 15 h 41'.

Außerdem wurden mit dem dritten Detektor bei $\lambda = 2.170 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2.173 \text{ \AA}$ noch einzelne Reflexe gemessen, um die Absorptionskante besser beschreiben zu können.

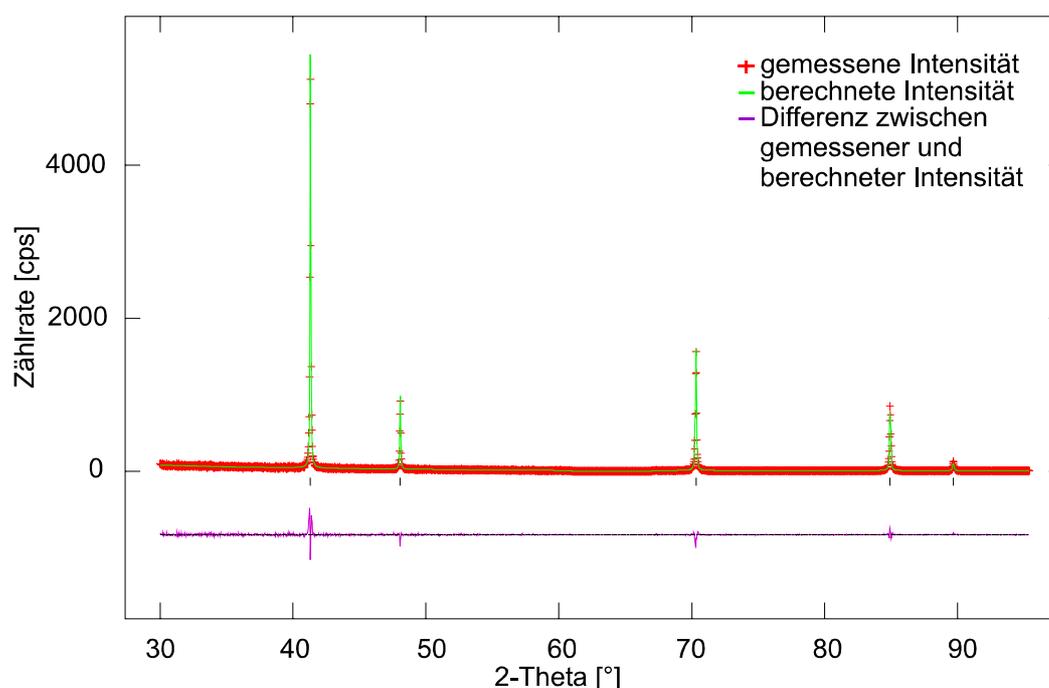


Abb. 5.11 Mit dem ersten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von CeO_2 ($\lambda = 2.202 \text{ \AA}$).

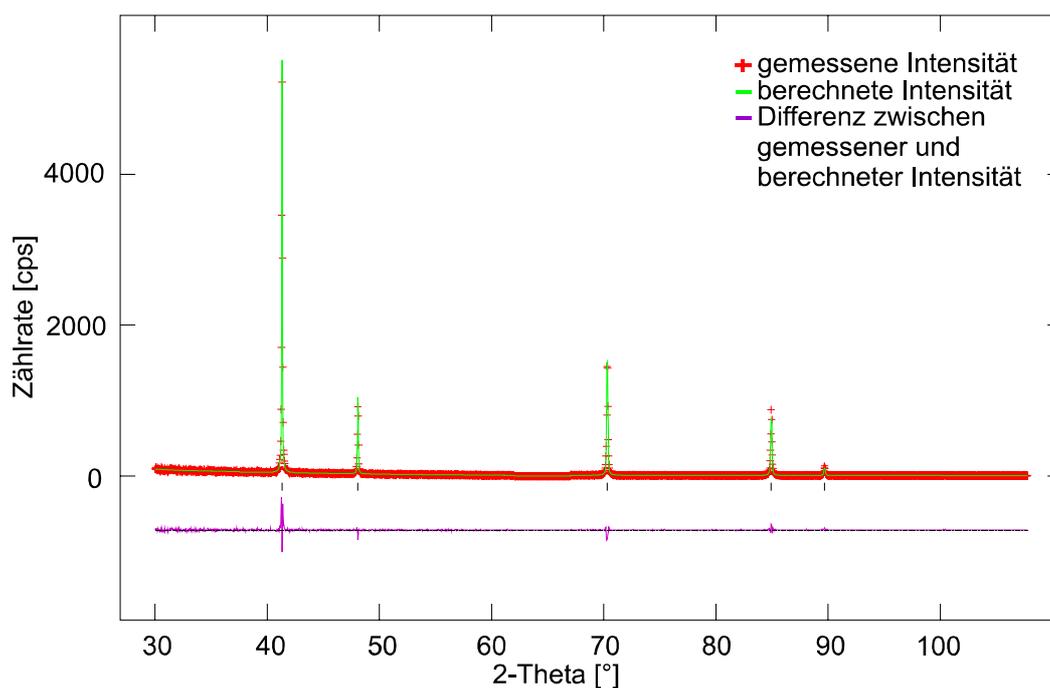


Abb. 5.12 Mit dem zweiten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von CeO₂ ($\lambda = 2.202 \text{ \AA}$).

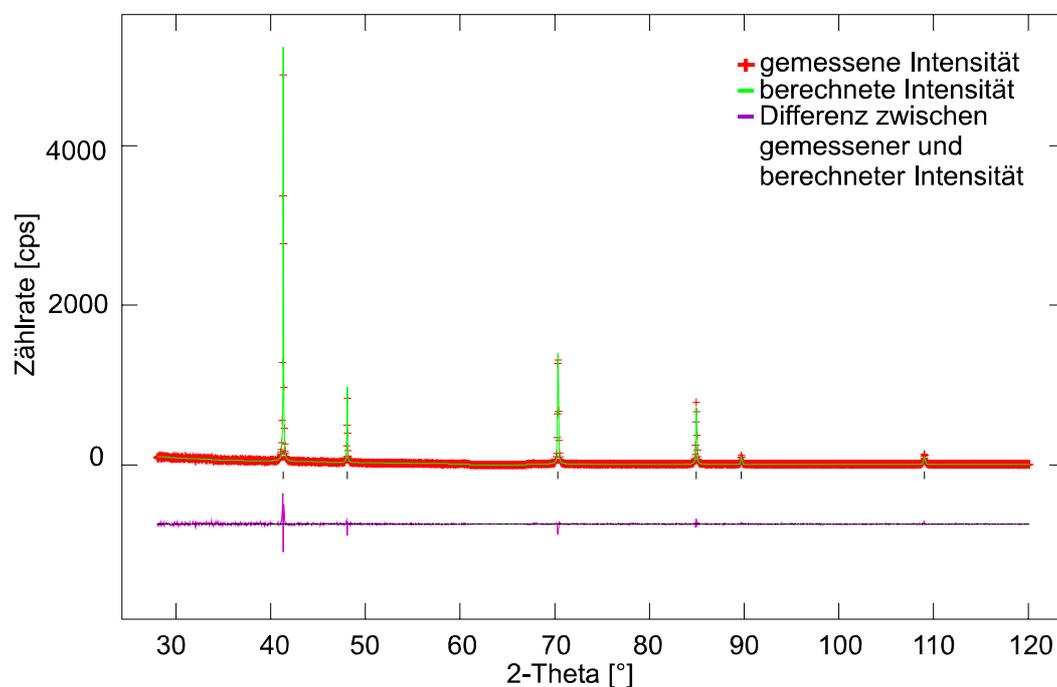


Abb. 5.13 Mit dem dritten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von CeO₂ ($\lambda = 2.202 \text{ \AA}$).

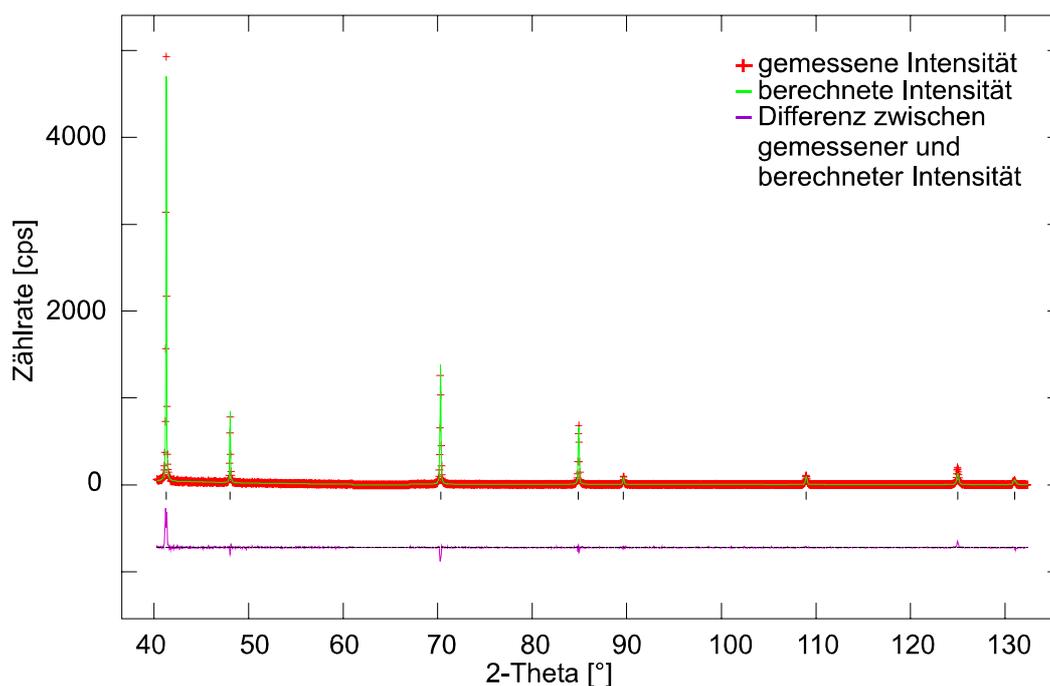


Abb. 5.14 Mit dem vierten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von CeO_2 ($\lambda = 2.202 \text{ \AA}$).

Die Diskussion der Messergebnisse findet zusammen mit den Ergebnissen der Messung von $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ + 50% Diamant im Abschnitt 5.3.3 statt.

5.3.2 Messung von $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ + 50% Diamant

Die zu messende Substanz wurde zu 50% mit Diamant (Partikelgröße $< 4 \mu\text{m}$) verdünnt, um die Absorption zu verringern. Die errechnete Schüttungsdichte beträgt 0.35, was bei 100% eine Schüttungsdichte von 0.7 ergeben würde und damit einen sehr realistischen Wert liefert. Die Gerätekonfiguration besteht aus der Kapillarprobe (Durchmesser 0.3 mm), dem Ge-Channel-Cut Analysatorkristall sowie der Vakuumkammer und dem Toroidspiegel. Es werden mehrere Messungen in der Nähe der K-Absorptionskante des Mn ($\lambda = 1.89643 \text{ \AA}$, 6.5376 keV) durchgeführt. Die Parameter dieser Messungen sind:

- $\lambda = 1.9398 \text{ \AA}$, $22^\circ - 107^\circ$, SW 0.01, 3.8s pro Schritt, gesamte Messzeit 5 h 4',
- $\lambda = 1.901 \text{ \AA}$, $22^\circ - 107^\circ$, SW 0.01, 3.8s pro Schritt, gesamte Messzeit 5 h 10' (Abb. 5.15, 5.16, 5.17, 5.18)
- $\lambda = 1.8809 \text{ \AA}$, $22^\circ - 107^\circ$, SW 0.01, 6s pro Schritt, gesamte Messzeit 8 h 6',
- $\lambda = 1.2189 \text{ \AA}$, $13.5^\circ - 87^\circ$, SW 0.006, 3s pro Schritt, gesamte Messzeit 5 h 14'.

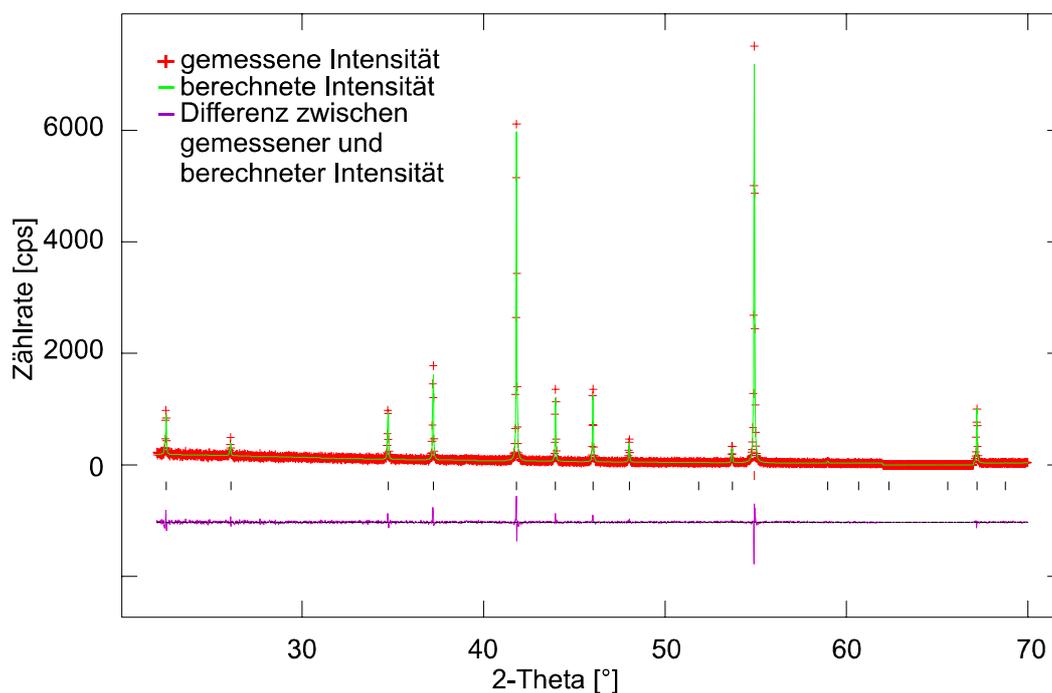


Abb. 5.15 Mit dem ersten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ + 50% Diamant ($\lambda = 1.9398 \text{ \AA}$).

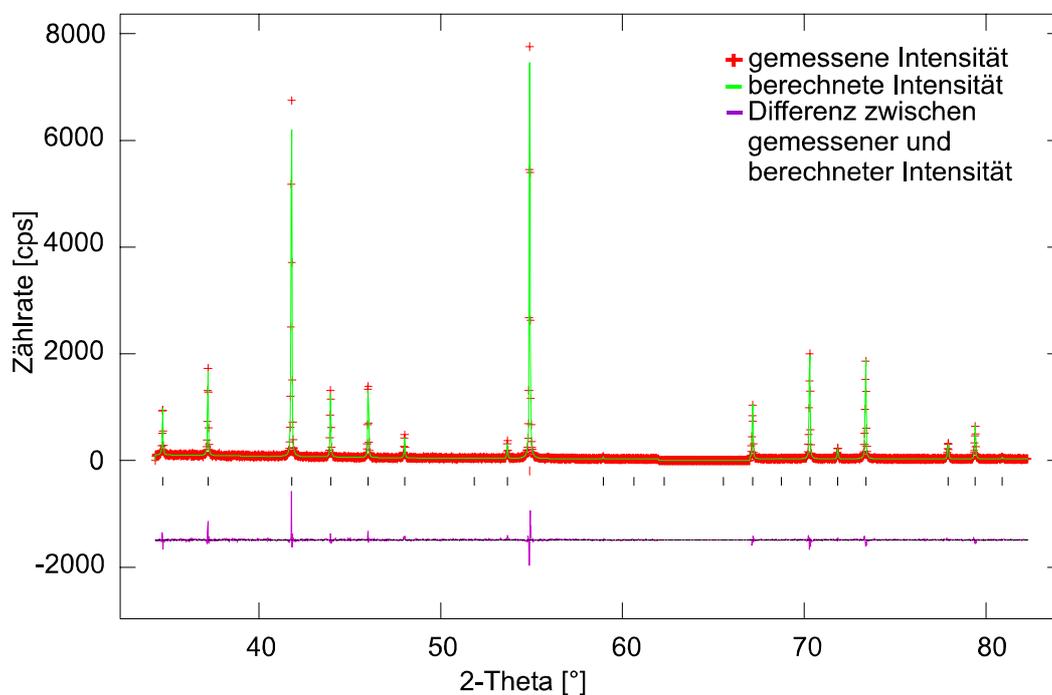


Abb. 5.16 Mit dem zweiten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ + 50% Diamant ($\lambda = 1.9398 \text{ \AA}$).

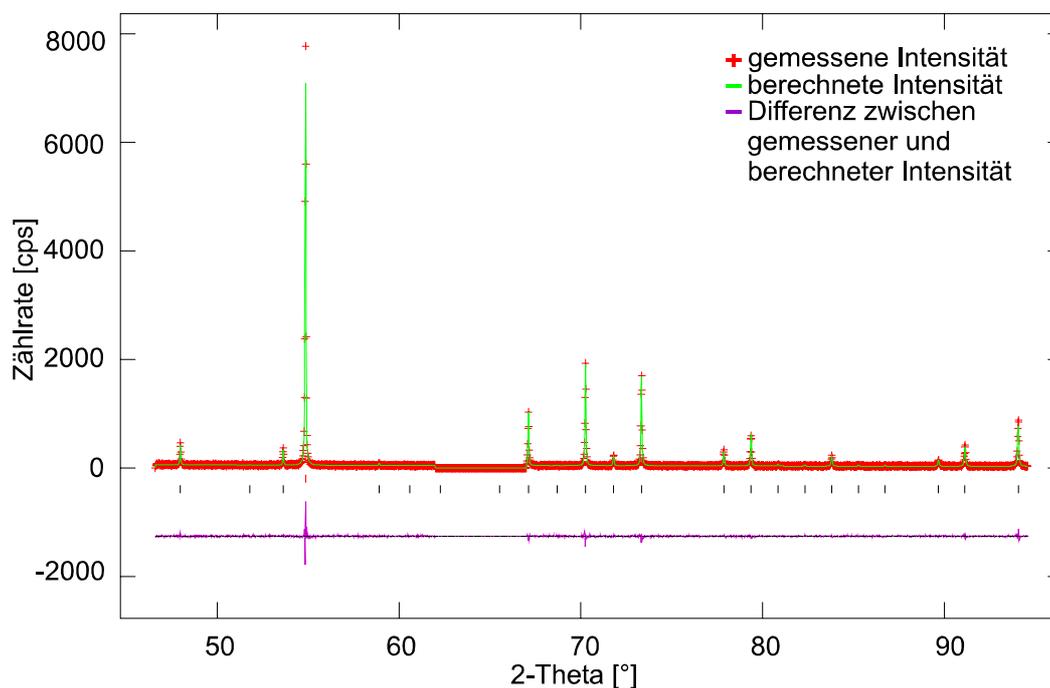


Abb. 5.17 Mit dem dritten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ + 50% Diamant ($\lambda = 1.9398\text{\AA}$).

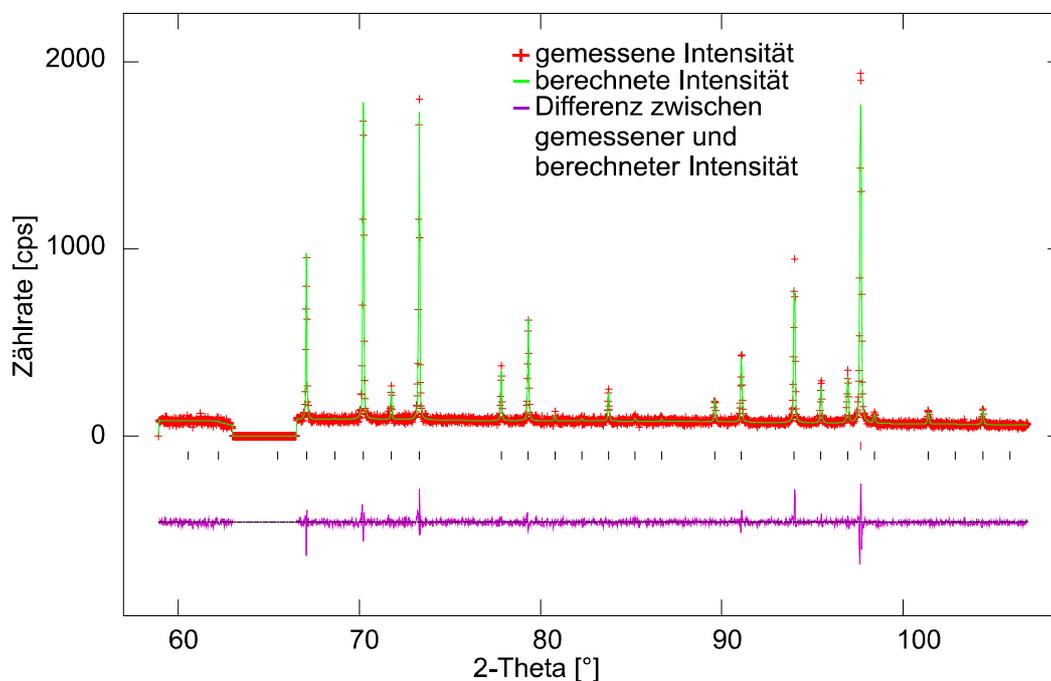


Abb. 5.18 Mit dem vierten Detektor des MDS gemessenes und mit GSAS verfeinertes Beugungsdiagramm von $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ + 50% Diamant ($\lambda = 1.9398\text{\AA}$). Zwischen 63° und 67° liegt aus konstruktiven Gründen ein Steg im Fenster der Vakuumkammer.

5.3.3 Diskussion

Die für beide Messungen ermittelten Verfeinerungswerte (Rwp, Rp, χ^2) sind sehr gut (Tab. B.2.1, B.3.1). Die berechneten resonanten Korrekturfaktoren f' und f'' sind zusammen mit den theoretischen Kurven für Ce in Abb. 5.19 und für Mn in Abb. 5.20 aufgetragen. Für Ce zeigen die Werte von f'' eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Daten, die von f' unterliegen einem Versatz zu größeren Werten. Bei den Ergebnissen von Mn liegen alle Werte gut bis auf den Wert f' für die Wellenlänge 1.88 Å. Dieser Wert sollte bei ca. +4 liegen. Da der zugehörige Wert von f'' korrekt ist, kann für die Abweichung von f' keine Erklärung gefunden werden.

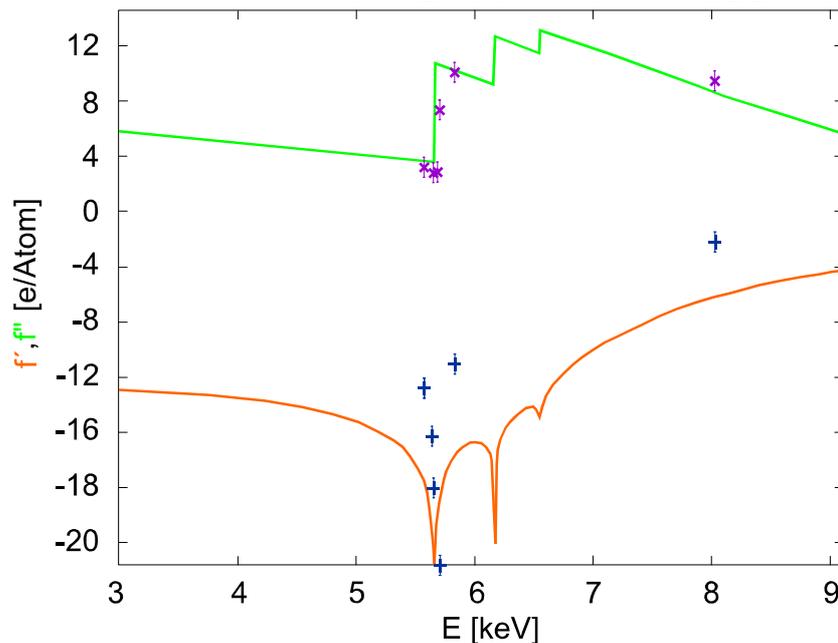


Abb. 5.19 Resonante Korrekturfaktoren f' und f'' für Ce mit theoretischen Kurven.

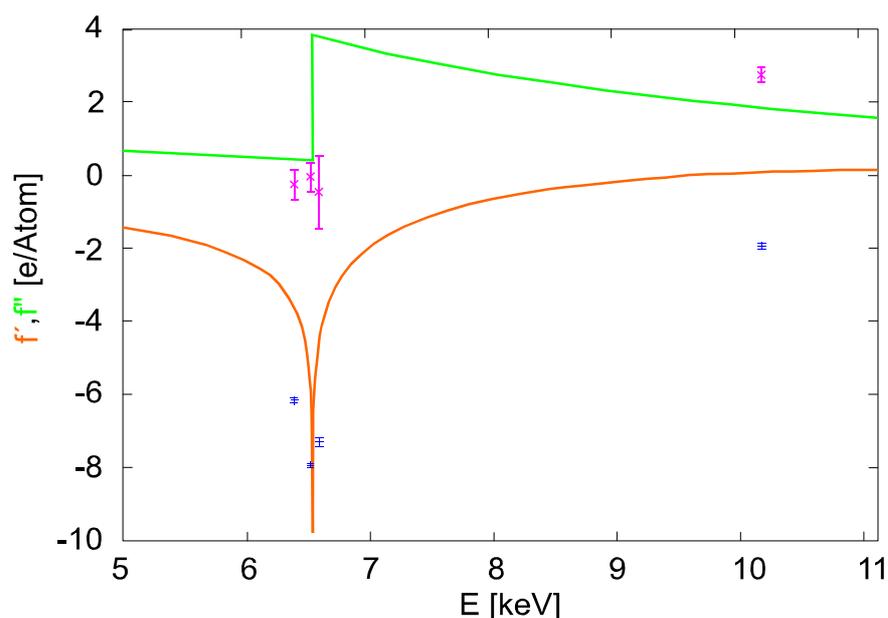


Abb. 5.20 Resonante Korrekturfaktoren f' und f'' für Mn mit theoretischen Kurven.

5.4 Zeitgewinn und Effizienz des MDS

Die Grundidee des Projektes, aus dem diese Arbeit entstanden ist, lautet "Entwicklung zeit-effizienter Mess- und Auswerteverfahren zur Strukturanalyse von Pulverproben mit Synchrotronstrahlung". Das MDS ist die Realisierung dieser Vorgabe. An keiner anderen Stelle in dieser Arbeit wird die Verbindung von Zeitgewinn - Effizienz - MDS so deutlich wie hier. **Effizienz steht für Wirtschaftlichkeit und Wirksamkeit.** Anhand mehrerer Beispiele wird gezeigt, wie *Wirtschaftlichkeit* und *Wirksamkeit* im MDS vereint sind. Aus applikativen Gründen, d.h. in Abhängigkeit von der zu untersuchenden Substanz, werden verschiedene methodische Lösungen angeboten. Einerseits sind dies die Überlappungen der detektierten Winkelbereiche benachbarter Detektoren sowie die damit verbundene Messbereichserweiterung und andererseits die Anwendung von sogenannten Blockmessungen.

5.4.1 Überlappungen und Messbereichserweiterung

Was unter Überlappungen der detektierten Winkelbereiche benachbarter Detektoren und der Messbereichserweiterung zu verstehen ist, wird im Folgenden mit der Messung von Lanthan-Hexaborid (LaB_6) + Silizium (Si) gezeigt (Abb. 5.21, Abschn. C.1). Beide Substanzen werden als Kalibrierungsstandard eingesetzt, da sie über den gesamten Winkelbereich (16° bis 65° , mit Messbereichserweiterung 103°) nicht überlappen und als gerätespezifischer Standard für Reflexprofile gelten. Die Parameter der Messung sind: Messbereich $15^\circ - 65^\circ$ (2θ), Si-Analysatorkristall, Flachprobengeometrie, Raumtemperatur, Schrittweite (SW) = 0.004° , Messzeit pro Schritt 3 - 4s, $\lambda = 1.20672 \text{ \AA}$.

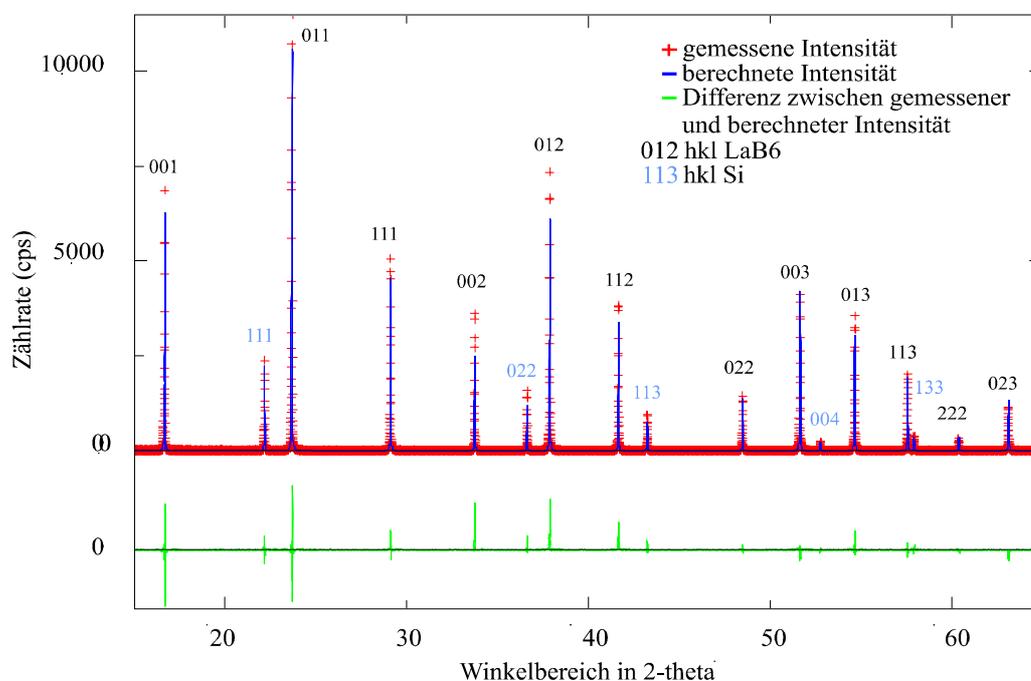


Abb. 5.21 Gemessenes und mit dem Rietveld-Programm (SIMREF) verfeinertes Beugungsdiagramm von LaB_6 + Si für den ersten Detektor (symmetrische Beugungsgeometrie). Die Beugungsdiagramme (Det. 2 bis Det. 4) sind im Anhang C.1 einzeln abgebildet.

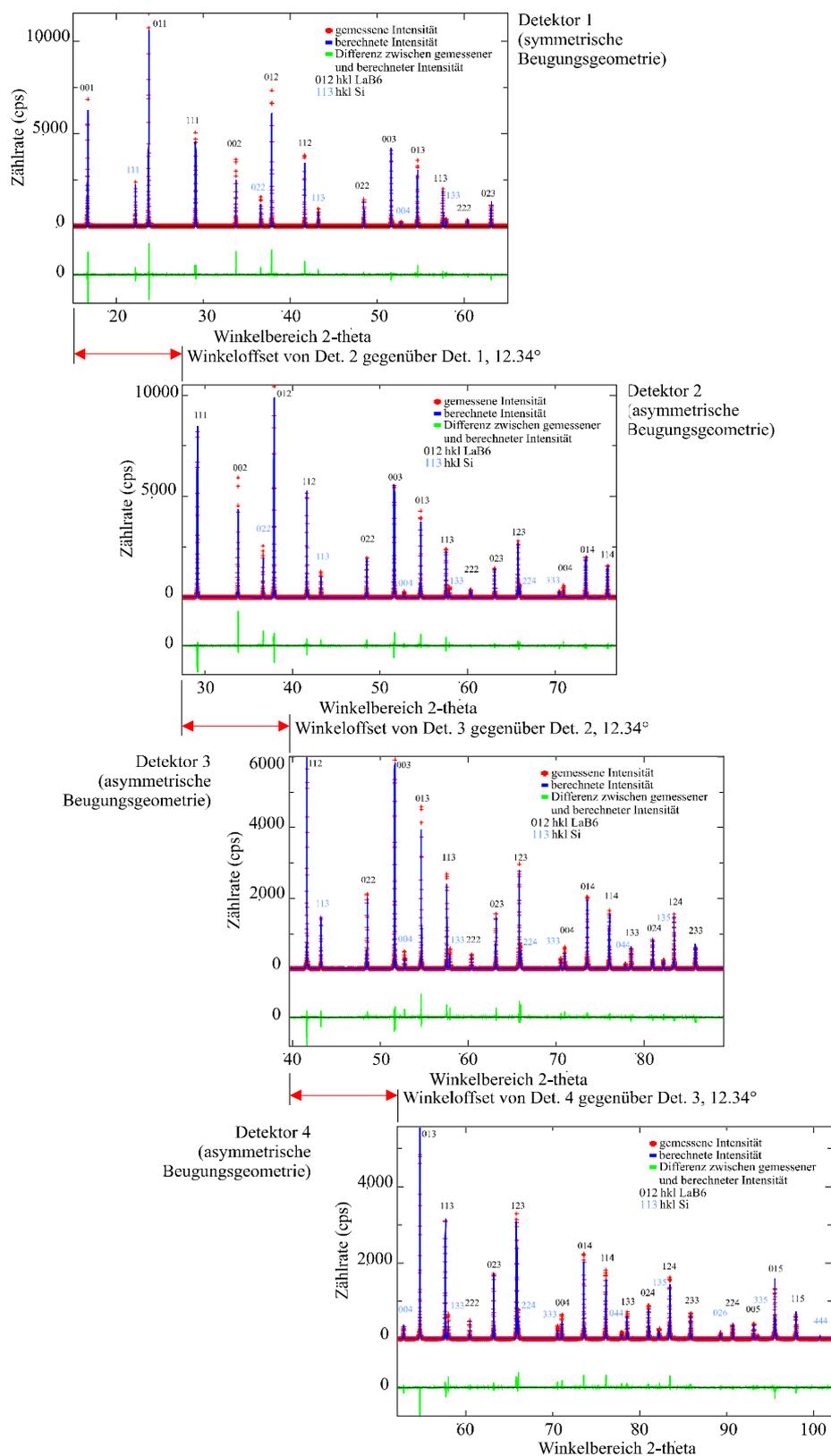


Abb. 5.22 Gemessene und verfeinerte Beugungsdiagramme von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$, versetzt um die Winkeloffsets der einzelnen Detektoren. Die Beugungsdiagramme sind im Anhang C.1 einzeln abgebildet.

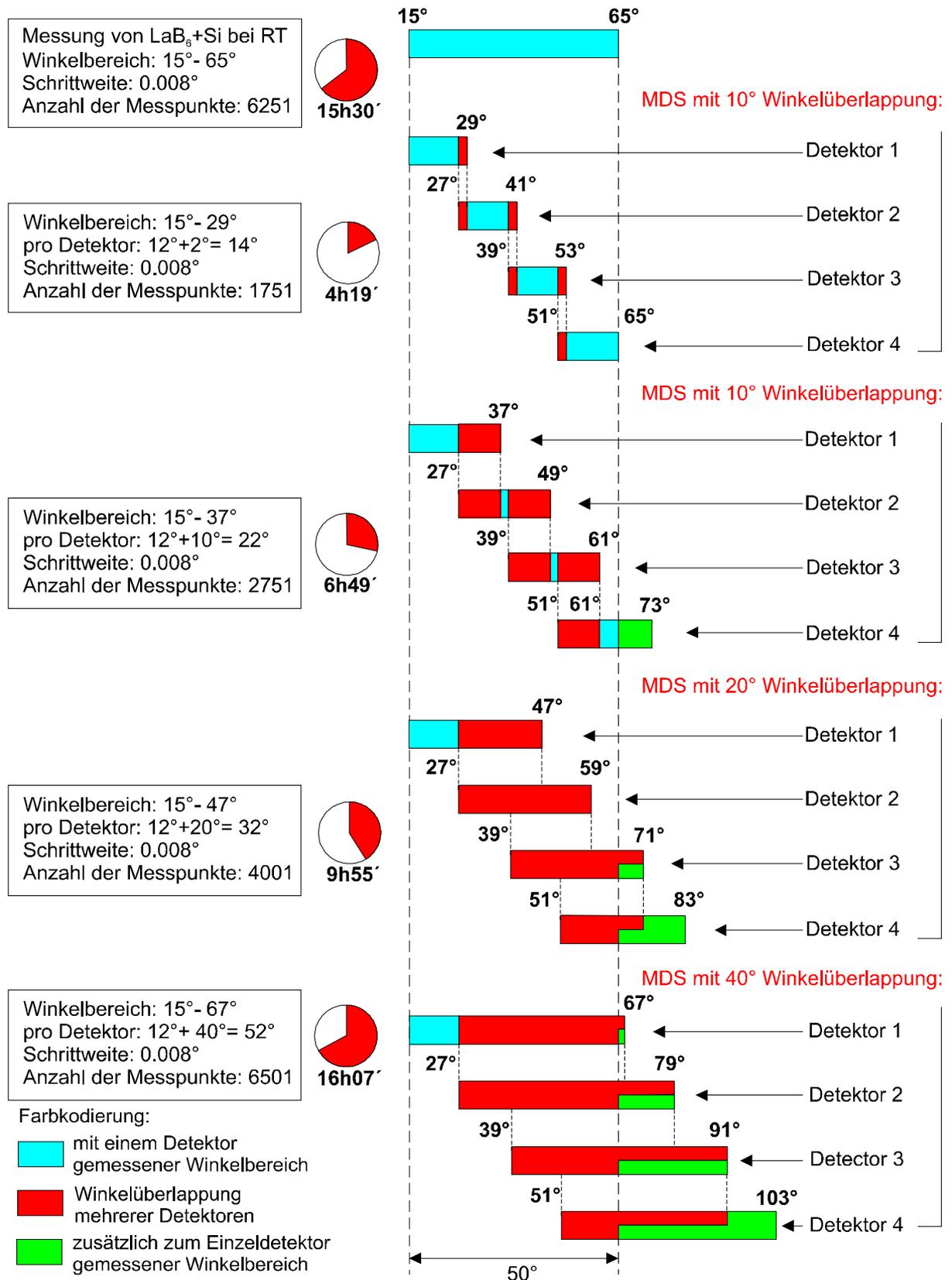


Abb. 5.23 Schematische Darstellung von Winkelüberlappung und Messbereichserweiterung anhand der Messung von $LaB_6 + Si$ mit dem MDS. Die Messzeit pro Schritt (SW) beträgt in diesem Beispiel ca. 9 Sekunden.

Die Messung von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ wurde mit einer relativ großen Winkelüberlappung von ca. 38° durchgeführt (Abb. 5.22). Dadurch wird eine Reihe von Reflexen von allen vier Detektoren registriert. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen den einzelnen Einheiten. Die ermittelten Werte für die FWHM (deren Standardabweichung, der Parameter η) können im Anhang C.1.2 nachgeschlagen werden. Die Qualitätsgrößen der Verfeinerung sind in Tab. C.1.1 aufgelistet. Die Ordinatenachsen wurden bewusst nicht aufeinander skaliert, um mehrfach registrierte Reflexe besser vergleichen zu können.

Ausgehend von der Messung mit einem Detektor über den Winkelbereich von 15° bis 65° , werden verschiedene Messstrategien diskutiert (Abb. 5.23). Die Schrittweite (SW) (0.008°) und die Messzeit pro Schritt (8.926 Sekunden) werden als feste Parameter betrachtet. Letztere unterliegt einer kontinuierlichen Veränderung durch den DORIS Strom, deshalb ist sie gemittelt.

Messung mit einem Detektor:

Der Detektor fährt einen Winkelbereich von 15° bis 65° ab. Es werden 6251 Messpunkte erfasst und die gesamte Messzeit beträgt 15 h 30'. Der Winkelbereich und die Messzeit sind für die weiteren Betrachtungen die Referenzwerte.

Messung mit dem MDS und einer Winkelüberlappung von 2° :

Zur Abdeckung des gesamten Winkelbereichs, der mit dem einzelnen Detektor gemessen wurde (15° - 65°), braucht der erste Detektor nur von 15° bis 29° fahren, denn durch die mechanische Kopplung mit den anderen drei Detektoren wird der noch verbleibende Winkelbereich von diesen durchfahren. Die Startwerte für die Detektoren zwei bis vier sind immer gleich (27° , 39° , 51°), bedingt durch den festen Winkeloffset von ca. 12° zwischen den einzelnen Detektoren. Die Endwerte hingegen variieren, denn sie werden durch die Überlappung definiert. Konkret heißt das, dass der erste Detektor bis 29° misst, während der zweite Detektor bei 27° beginnt. Für die Detektoren zwei und drei liegt die Überlappung von 39° bis 41° , für die Detektoren drei und vier zwischen 51° bis 53° . Der Messbereich pro Detektor beträgt $12^\circ + 2^\circ = 14^\circ$, das sind 1751 Messpunkte zu je 9 Sekunden Messzeit. Für den Winkelbereich von 15° bis 65° ergibt dies eine Messzeit von 4 h 19'.

Messung mit dem MDS und einer Winkelüberlappung von 10° :

Der Messbereich pro Detektor beträgt $12^\circ + 10^\circ = 22^\circ$. Dies sind 2751 Messpunkte, entspricht einer Gesamtmesszeit von 6 h 49'. Die Endwerte der Messbereiche liegen bei Det. 1 37° , Det. 2 49° , Det. 3 61° und Det. 4 73° . Bei einer Winkelüberlappung von 10° wird bereits eine Messbereichserweiterung von 8° erzielt. Die Messzeit liegt mit 6 h 49' bei 44 % der Messzeit des einzelnen Detektors für 15° bis 65° und zusätzlich werden 16 % des Winkelbereichs des einzelnen Detektors gemessen.

Messung mit dem MDS und einer Winkelüberlappung von 20° :

Es ergibt sich ein Messbereich pro Detektor von $12^\circ + 20^\circ = 32^\circ$, dieser entspricht 4001 Messpunkten mit einer Gesamtmesszeit von 9 h 55'. Die Endwerte der Messbereiche liegen bei Det. 1 47° , Det. 2 59° , Det. 3 71° und Det. 4 83° , womit eine Messbereichserweiterung von 18°

erzielt wird. Die Messzeit steigt auf 64 % der Messzeit des einzelnen Detektors, es werden aber auch zusätzlich 36 % des Winkelbereichs des einzelnen Detektors gemessen.

Messung mit dem MDS und einer Winkelüberlappung von 40°:

In diesem Fall liegt ein Messbereich pro Detektor von $12^\circ + 40^\circ = 52^\circ$ vor. Daraus resultieren 6501 Messpunkte mit einer Gesamtmesszeit von 16 h 7'. Die Gesamtmesszeit ist etwas länger als die des einzelnen Detektors, jedoch beträgt die Messbereichserweiterung mit 36°, 76 % des Winkelbereichs des einzelnen Detektors.

Zusammengefasst ergeben sich folgende Werte:

gesamter Winkelbereich in ° (2 θ)	Winkelbereich Detektor 1 in ° (2 θ)	Überlappung in ° (2 θ)	gewonnener Faktor gegenüber einem Detektor *)	zusätzlich gemessener Winkelbereich gegenüber einem Detektor in %
15 - 65	15 - 29	2	3.59	-
15 - 68	15 - 32	5	2.94	6
15 - 73	15 - 37	10	2.27	16
15 - 83	15 - 47	20	1.56	36
15 - 93	15 - 57	30	1.19	56
15 - 101	15 - 65	38	1.00	72
15 - 103	15 - 67	40	0.96	76

Tab. 5.4 Effizienz des MDS: Einfluss der Winkelüberlappung auf die Messbereichserweiterung und Gewinnfaktoren. *) Berechnung erfolgt nach: Gesamtmesszeit mit einem Detektor, dividiert durch die Gesamtmesszeit mit MDS.

5.4.2. Blockmessungen

Das Prinzip der Blockmessungen wird oft angewendet, wenn uninteressante Bereiche aus dem Pulver-Beugungsdiagramm ausgeblendet werden. Dies sind meistens reflexfreie Bereiche, in denen die Messung des Untergrundes nur kostbare Messzeit verschwenden würde. Die Anwendbarkeit der Blockmessung hängt stark von den Reflexlagen ab. Liegen die Reflexe zu dicht oder können keine sinnvollen Reflexgruppen gebildet werden, ist die Blockmessung nicht praktikabel. Am Beispiel der Messung von Si-Al₂O₃-NaCl ($\lambda = 1.5071 \text{ \AA}$, Kapillarprobe) wird der Vorteil der Blockmessung mit dem MDS demonstriert (Abb. 5.24). Die Beugungsdiagramme sind entsprechend den Winkeloffsets der Detektoren angeordnet. Der MDS fährt fünf nicht überlappende Winkelbereiche ab. Sie sind als Blöcke A, B, C, D und E durch grau unterlegte Rechtecke dargestellt. Für den ersten Detektor haben die Blöcke folgende Werte: 1A 24° - 28.7°, 1B 29° - 32.5°, 1C 33° - 35.5°, 1D 36.2° - 39.5° und 1E 41.3° - 49.6°. Durch die synchrone mechanische Kopplung der Detektoren untereinander werden diese Winkelbereiche entsprechend den Winkeloffsets auf die anderen Detektoren übertragen (2A, 2B, 2C, ... , 4E).

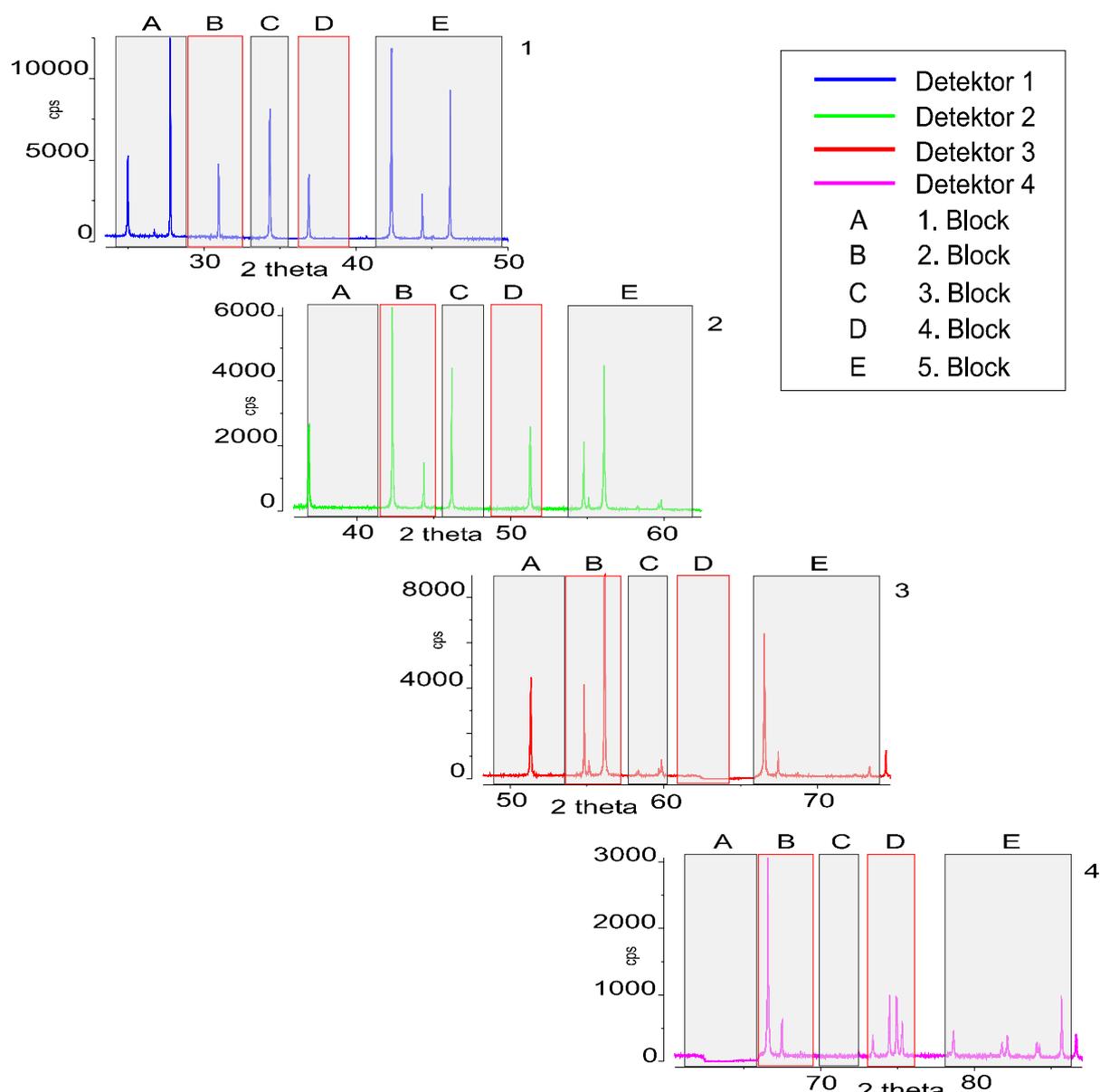


Abb. 5.24 Blockmessung mit dem MDS. Die Messung von $\text{Si-Al}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$ ($\lambda = 1.5071 \text{ \AA}$, Kapillarprobe) wird in mehreren Blöcken im Winkelbereich von 23.5° bis 50° durchgeführt. Hier sind symbolisch fünf Blöcke (A, B, C, D, E) als graue Rechtecke dargestellt. Der Versatz der Beugungsdiagramme entspricht dem Winkeloffset der Detektoren.

Der MDS ist somit in der Lage, in fünf Blöcken einen Winkelbereich von 23.5° bis 87° zu messen. Um seine Effizienz zu demonstrieren, werden folgende Messstrategien verglichen: die kontinuierliche Messung mit einem einzelnen Detektor gegenüber der kontinuierlichen Messung mit dem MDS, die Blockmessung mit einem einzelnen Detektor gegenüber der Blockmessung mit dem MDS (Abb. 5.25, Tab. 5.5). Für die kontinuierliche Messung des Winkelbereichs von 23.5° bis 50° benötigt der einzelne Detektor 4 h 47' (blau markiert). Das MDS misst in der gleichen Zeit einen Winkelbereich von 23.5° bis 87° (gelb markiert), wofür der einzelne Detektor 11 h 25' benötigt. Der Gewinnfaktor in diesem Vergleich liegt bei 2.39 (Gesamtmesszeit mit einem Detektor, dividiert durch die Gesamtmesszeit mit MDS). Für die Blockmessungen ergibt sich ein Gewinnfaktor von 2.41. Dies erscheint wenig, man würde Werte nahe 4

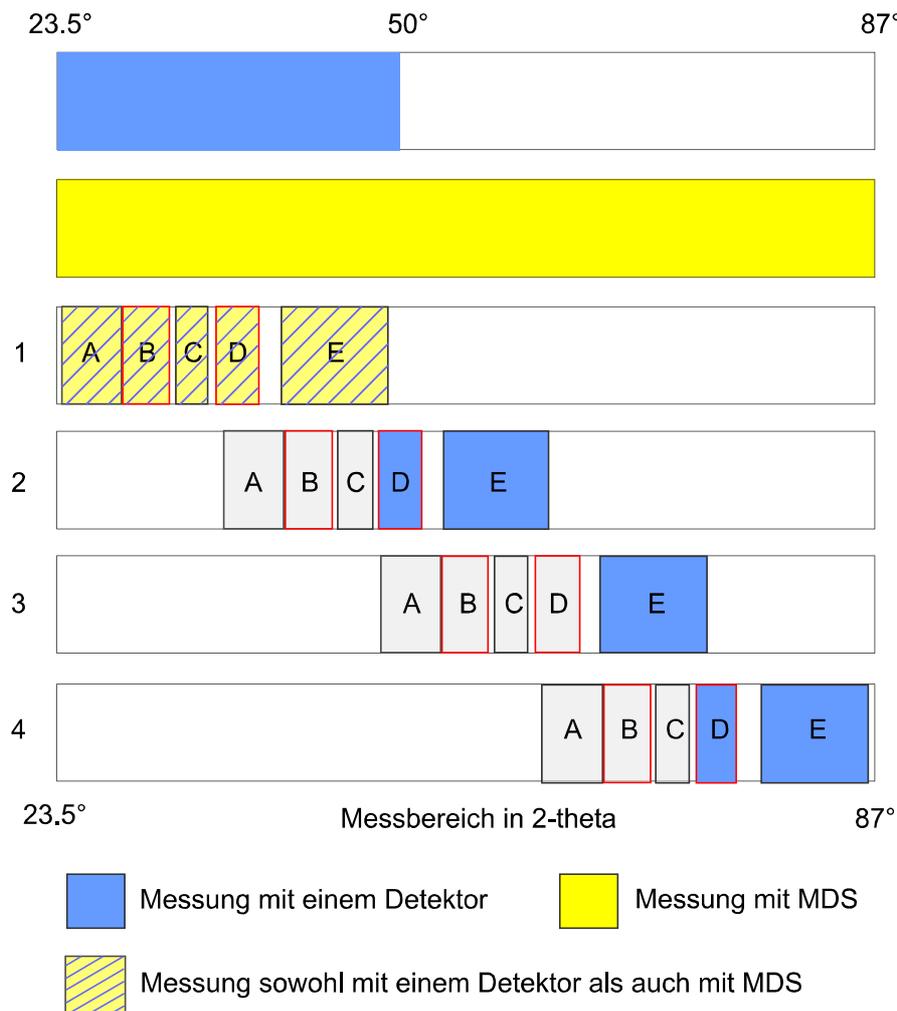


Abb. 5.25 Schematischer Vergleich verschiedener Messstrategien

Blöcke in °	A	B	C	D	E	Messzeit MDS	Messzeit 1 Det.
1	24.0 - 28.7	29.0 - 32.5	33.0 - 35.5	36.2 - 39.5	41.3 - 49.6	4 h 2'	4 h 2'
2	36.34 - 41.04	41.34 - 44.84	45.34 - 47.84	48.54 - 51.84	53.64 - 61.94		2 h 6'
3	48.68 - 53.38	53.68 - 57.18	57.68 - 59.18	60.88 - 64.18	65.98 - 74.28		1 h 30'
4	61.02 - 65.72	66.02 - 69.52	70.02 - 72.52	73.22 - 76.52	78.32 - 86.62		2 h 6'
Gesamtmesszeit Blockmessung						4 h 2'	9 h 44'
Gesamtmesszeit kontinuierliche Messung						4 h 47'	11 h 25'

Tab. 5.5 Reale Messzeiten für die zu vergleichenden Messstrategien (Schrittweite (SW) 0.01°, Messzeit pro Datenpunkt 6.5 Sekunden (gemittelt)). Farbkodierung wie in Abb. 5.25.

erwarten (4 Detektoren), aber wie bereits unter 5.4.1 beschrieben, ist der bestimmende Parameter die Winkelüberlappung, und die ist hier ca. 14.5° . Würde man ohne Überlappung der Winkelbereiche messen, so muss mindestens ein Winkelbereich von 12.34° abgefahren werden (Offset der Detektoren). Dies bedeutet für die hier vorgestellte Messung, dass das MDS von 23.5° bis 72.86° misst. Bei den gleichen Parameterwerten wie oben (SW 0.01° ; 6.5 Sekunden) benötigt das MDS 2 h 14'. Die Messung mit einem Einzel-Detektor würde 8 h 55' dauern. Der Gewinnfaktor in diesem Fall wäre 3.997, also fast 4. Der Nutzer entscheidet in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen, wie groß die Winkelüberlappung ($\Delta 2\theta - 12.34^\circ$) sein muss, daraus ergeben sich automatisch die Messbereichserweiterung und der Gewinnfaktor.

$$\text{Gewinnfaktor} = \frac{\Delta 2\theta}{\Delta 2\theta - 37.02^\circ} \quad (5.6)$$

Die Reduzierung der Messzeit durch den Einsatz dieses neuen Systems erhöht die *Wirtschaftlichkeit* an der Beamline B2, denn die Nutzer sind somit in der Lage, ihre Experimente schneller bei gleicher Hochauflösung durchzuführen und / oder mehrere Experimente in gleicher Zeit auszuführen. Ein wichtiger Punkt sind auch die Messzeitkosten. Durch weniger benötigte Messzeit wird eine Kostenreduzierung erzielt. Die *Wirksamkeit* des Systems basiert auf der parallelen Datenerfassung. Die Überlappung der gemessenen Winkelbereiche (Messzeitreduzierung, bessere Datenstatistik) und die zusätzlich gegenüber dem Einzel-Detektor erzielte Erweiterung des gesamten Winkelbereiches gehen in die *Wirksamkeit* dieses Systems ein.

5.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel untergliedert sich in drei Teile: Winkelauflösung, Anwendungen und Effizienz des Systems. Zur Winkelauflösung haben die Messungen des α -Quarzes gezeigt, dass die mit dem MDS erzielten Ergebnisse die gleiche Hochauflösung liefern, wie dies mit dem alten System möglich war, doch in einer deutlich kürzeren Messzeit. Die Ge-Channel-Cut Analysator-kristalle liefern für die zwei ausgewählten Wellenlängen (1.2 \AA , 1.63 \AA) identische Strukturdaten und Verfeinerungskenngrößen. Die beiden Beispiele aus dem Bereich der Anwendungen (CeO_2 , $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) der resonanten Streuung zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Hinsichtlich der Effizienz des Systems wurde veranschaulicht, dass Gewinnfaktoren bis nahezu 4 erreichbar sind. Dieser Punkt ist in Bezug auf die starke Auslastung der Beamline B2 am HASYLAB und den Messzeitkosten besonders wichtig. Ob der Nutzer die Winkelüberlappung reduziert oder die Messbereichserweiterung ausdehnt, er gewinnt mit dem MDS in jedem Fall. Die geschickte Ausnutzung der Geometrie des MDS zur weiteren Messzeitreduzierung wurde am Beispiel der Blockmessungen demonstriert.

6. Zusammenfassung

Das Multi-Detektor-System - vier Diffraktometer für Parallelstrahlgeometrie für höchstauflösende Pulver-Beugungsexperimente in einem kompakten Gerät - zielt auf die Erhöhung der Messeffizienz und die Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten an der HASYLAB Beamline B2 ab. Das gerätetechnische Konzept des MDS ist durch ein konsequent modulares Aufbauprinzip geprägt. Die Umsetzung physikalischer Aspekte der Detektion von Synchrotronstrahlung ist in einzelnen Funktionseinheiten, wie dem Antrieb, der synchronen Winkelverstellung, den Analysatoreinheiten und der Abschirmung, realisiert. Die schnell und präzise durchführbare Montage des MDS und der reduzierte Zeitaufwand für die Justierung der vier Analysatoreinheiten durch den synchronen Antrieb tragen wesentlich zur Effizienz des MDS bei. Aufgrund des modularen Systems der Analysatoreinheiten, bestehend aus flachen Si (111)- und Ge (111)-Channel-Cut Analysatorkristallen, kann mit einem Gerät ein Wellenlängenbereich von 0.6 Å (20.7 keV) bis 2.5 Å (4.96 keV) genutzt werden. Die gezeigten Anwendungen der resonanten Streuung bei Wellenlängen oberhalb 2 Å eröffnen experimentelle Möglichkeiten, die in dieser Form bisher nicht an der Beamline B2 bestanden. Die Vorteile des MDS liegen in der hohen Quantenausbeute der Detektoren, der Kombination mit Kryostaten, Ofen und Vakuumkammer und der Möglichkeit, sowohl Flach- als auch Kapillarproben untersuchen zu können. Hinzu kommt, dass durch die an die experimentellen Bedingungen adaptierte Abschirmung, realisiert durch die automatisch mitgeführten Abschirmgehäuse, ein sehr gutes SNR erzielt wird. Die Effizienz des MDS wird durch den maximal erreichbaren Gewinnfaktor von fast 4 in der Nettomesszeit gegenüber konventionellen Diffraktometern unterstrichen.

Die statistischen Tests zur Qualitätsuntersuchung der Messdaten und die Analyse der Beugungsdiagramm mit den standardisierten Profilkfunktionen zeigen, dass die vom MDS gelieferten Daten keine Artefakte aufweisen. Die Untersuchungen des α -Quarzes dokumentieren die hohe Winkelauflösung des MDS im Vergleich mit dem alten System und verdeutlichen gleichzeitig den Gewinn durch den Einsatz des MDS.

Zur Auswertung und Aufbereitung der vom MDS gelieferten Messdaten wurden die Programme QUATTRO und QUATTRO-TRANS entwickelt, die die Daten der vier Detektoren aufeinander skalieren und die Absorptionskorrektur durchführen. Spezielle Transmissionsfunktionen berücksichtigen die asymmetrische Beugungsgeometrie des MDS. Tests mit wohldefinierten Messdaten, sogenannten synthetischen Datensätzen, und realen Messdaten demonstrieren die Wirkungsweise der Absorptionskorrektur.

Es sei an dieser Stelle daraufhin gewiesen, dass jedes Kapitel eine eigene Zusammenfassung besitzt, in der detaillierter auf den jeweiligen Inhalt eingegangen wird.

A. Anhang - Berechnungen

A.1 Berechnungen zur Beugungsgeometrie des MDS

Die zum Verständnis der geometrischen Beschreibung der Funktionsweise des MDS (Abschn. 2.2) notwendigen Formeln und Herleitungen sind im Folgenden aufgeführt.

Koordinatentransformation:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\delta & \sin\delta \\ -\sin\delta & \cos\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.1})$$

$$\vec{x} = R(\delta) \vec{x}'$$

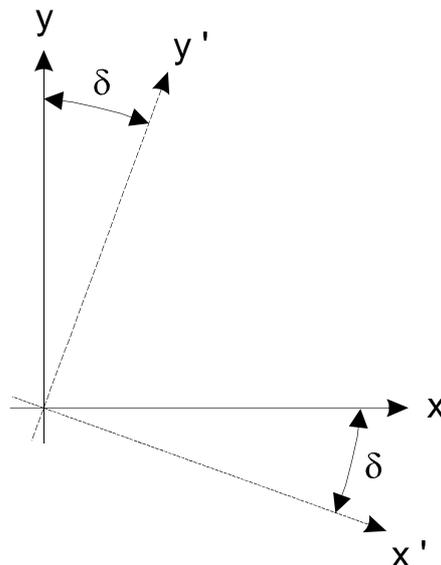


Abb. A.1.1 Koordinatentransformation der Achsen x, y in x', y' .

A.1.1 Vektorkonstruktion zum MDS

Zur Darstellung des geometrischen Grundprinzips des MDS wird die Vektorkonstruktion (Abb. A.1.2) verwendet. Der Koordinatenursprung ist so gewählt, dass die Abszisse genau durch die horizontale Position der Analysatoreinheiten 2 (\mathbf{x}_1) und 3 ($-\mathbf{x}_1$) verläuft. Die Ordinate bildet die vertikale Symmetrieachse des MDS. Auf dem Radius (RI), der gerätetechnisch vorgegeben ist, liegen die Achsen der Analysatoreinheiten. Dabei ist die 1. Einheit (\mathbf{x}_2) die in symmetrischer $\theta/2\theta$ Stellung messende Einheit, die 2. Einheit (\mathbf{x}_1) die mit einfachem Offset (O), die 3. Einheit ($-\mathbf{x}_1$) die mit zweifachem Offset ($2O$) und die 4. Einheit ($-\mathbf{x}_2$) die mit dreifachem Offset ($3O$). Die vier Einheiten sind über die kurzen Schubstangen der Länge l gekoppelt (\mathbf{I}). Ausgehend vom Koordinatenursprung zeigt $l/2$ auf die Position der 2. Analysatoreinheit (\mathbf{x}_1) (Gl. 2.3). Dort

$$\begin{aligned}
 a) \quad & \sin \delta_1 = \frac{S_1}{L} \\
 b) \quad & \sin \xi_1 = \frac{S_1}{R_2} \\
 c) \quad & R_1 + L \cos \delta_1 = R_2 \cos \xi_1
 \end{aligned}
 \tag{A.1.2}$$

$$\frac{L}{R_2} = \frac{\sin \xi_1}{\sin \delta_1} \quad \text{und} \quad \cos \delta_1 = \frac{R_2^2 - R_1^2 - L^2}{2 R_1 \cdot L}
 \tag{A.1.3}$$

Der Winkel δ_1 geht in die vektorielle Beschreibung der Positionen der Motoren ein (R_{II}). Der Vektor \mathbf{x}_2 wird um die Rotationsmatrix R_{II} ergänzt, welche die Drehung von L gegenüber \mathbf{x}_2 beschreibt (Gl. 2.3). Die Antriebe, hier nur einer dargestellt, liegen auf dem Radius R_2 . Der zweite Antrieb würde, an der y-Achse gespiegelt, auf der linken Seite liegen. Zur Kontrolle der Winkelverstellung wird diese synchron auf die Drehgeber (HEIDENHAIN) übertragen. Für die Kopplung Antrieb-Drehgeber ($\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4$) gelten die gleichen Beziehungen (Gl. A.1.2, A.1.3), lediglich die Indizes werden um eins erhöht. Damit lässt sich der Winkel δ_2 berechnen, welcher die Verkippung der Schubstange L zwischen Antrieb und Drehgeber angibt. Bezogen auf die Rotationsachse der Probe ist zwischen der 1. Analysatoreinheit (\mathbf{x}_2) und dem Antrieb (\mathbf{x}_3) der Winkel ξ_1 aufgespannt. Dieser muss auch in der Rotationsmatrix R_{III} berücksichtigt werden. In der Winkelsumme dieser Rotationsmatrix werden von 90° der Winkel $3/2 O$, der zwischen der Ordinatenachse und \mathbf{x}_2 aufgespannt ist, und der Winkel ξ_1 zwischen \mathbf{x}_2 und \mathbf{x}_3 subtrahiert. Der Verkippungswinkel δ_2 der zweiten Schubstange wird, da sie gegenläufig ist, addiert (Abb. A.1.3). Der Aufbau der Winkelsummen in den Rotationsmatrizen R_I, R_{II} und R_{III} ist in Abb. A.1.3 vektoriell dargestellt.

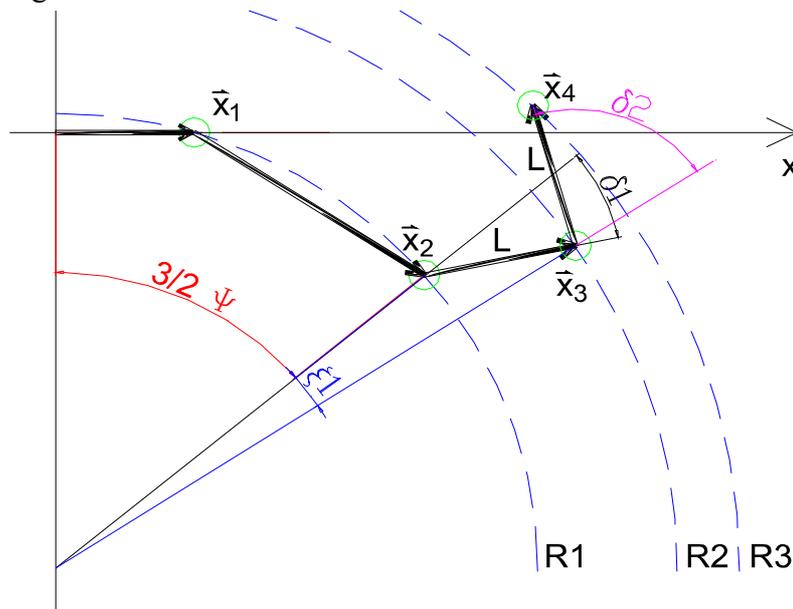


Abb. A.1.3 Die Winkel für den Aufbau der Rotationsmatrizen sind: der Offsetwinkel O , der Winkel $3/2 O$, der Winkel ξ_1 zwischen \mathbf{x}_2 und \mathbf{x}_3 und die Verkippungswinkel δ_1 und δ_2 der Schubstangen L .

Die Argumente in den Gleichungen 2.3 resultieren letztlich aus den beiden bestimmenden Größen: dem Radius (RI) des Kreises, auf dem die Analysatorkristallachsen liegen, und dem Winkeloffset (O) der einzelnen Analysatoreinheiten.

A.1.2 Die Strahlaufweitung bei Flachprobengeometrie

Bei der Untersuchung von Flachproben kommt es bei den Analysatoreinheiten 2 bis 4, die gegenüber der ersten Analysatoreinheit ($\theta/2\theta$) mit einem Offset versehen sind, zu einer Strahlaufweitung (SHA) (Abb. 2.2). Für eine Primärstrahlhöhe von 2 mm und einen Einfallswinkel von 15° ergeben sich die Werte in der Tab. A.1.1.

Detektor #	Detektorposition in $^\circ 2\theta$	SHA in mm	Abstand Probe Eintrittsblende in mm *	Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende in $^\circ$
1	30	2	334.9985	0.3421
2	42.34	3.55	334.9953	0.6072
3	54.68	4.93	334.9910	0.8432
4	67.02	6.09	334.9862	1.0416

Tab. A.1.1 Strahlaufweitung bei Flachprobengeometrie; Einfallswinkel 15° , Primärstrahlhöhe 2 mm. * Mit zunehmender SHA wird auch die Sekante größer, die durch die SHA aus dem Teilkreis der Eintrittsblenden herausgeschnitten wird (Abb. 2.2). Die Sekante wandert dadurch in Richtung des Teilkreismittelpunktes, welcher zur Folge hat, dass der Abstand zur Probe kleiner als der Radius dieses Teilkreis (335 mm) wird.

Betrachtet man die SHA über einen Einfallswinkelbereich von $5 - 30^\circ$, so ist deutlich erkennbar, dass sie mit zunehmendem Winkel geringer wird (Abb. A.1.4). Sind die Analysatoreinheiten mit den Ge-CCM Modulen ausgestattet, so wird ein optimaler Arbeitsbereich mit einer Öffnungsweite von 1 mm bei den Eintrittsblenden (Huberblenden) erzielt (Abschn. 2.5.4, THB, Abschn. 3.6.5). Unter diesen Bedingungen liegen die detektierbaren Strahlbreiten unter 50% (Abb. A.1.5). Bei einer Öffnungsweite von 1 mm und einer Primärstrahlhöhe von 2 mm, erfaßt der erste Detektor (symmetrische Beugungsgeometrie) nur die Hälfte der vom beleuchteten Probenvolumen ausgehenden Strahlung. Für die anderen Detektoren verkleinert sich der prozentuale Anteil deutlich, da bei gleichbleibender Öffnungsweite (1 mm) der Eintrittsblende die SHA zunimmt. Der Akzeptanzwinkel der Eintrittsblende beträgt bei einer Spalthöhe von 1 mm 0.17103° .

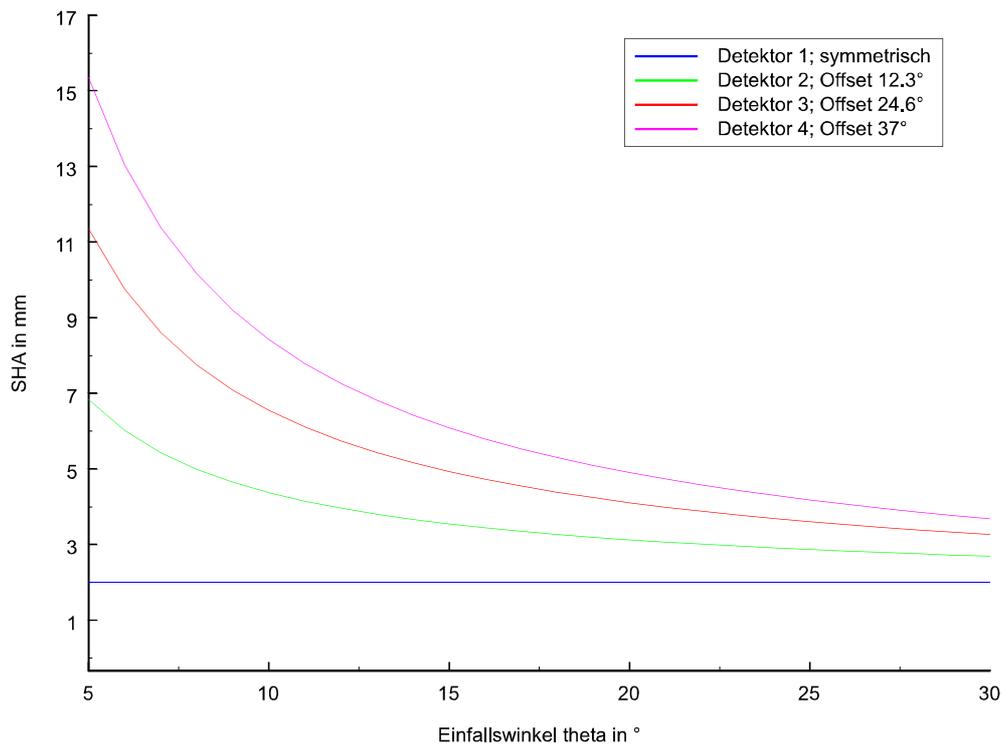


Abb. A.1.4 Strahlaufweitung (SHA) der ausfallenden Strahlen bei Flachprobengeometrie für eine Primärstrahlhöhe von 2 mm.

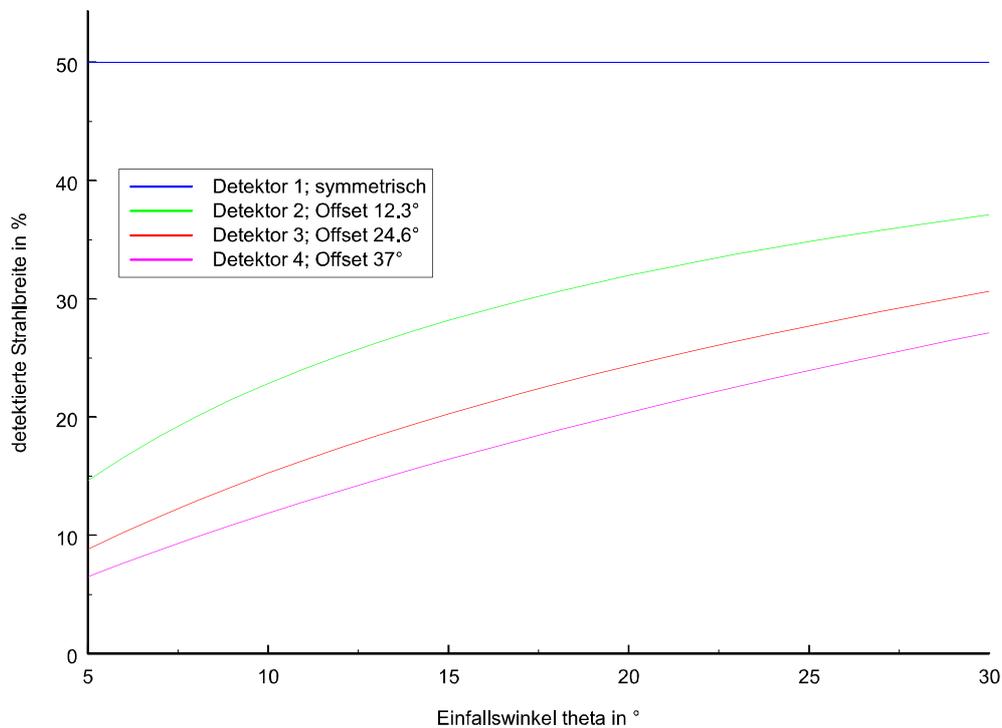


Abb. A.1.5 Prozentualer Anteil der detektierbaren Strahlbreite bezogen auf die sich durch die SHA ergebende Strahlbreite. Die Primärstrahlhöhe beträgt 2 mm, die Spalthöhe der Eintrittsblenden (Huberblenden) 1 mm.

A.2 Berechnungen zur Analysatoreinheit mit verschiedenen Kristallgeometrien

Im Folgenden werden die Berechnungen zur Analysatoreinheit mit den verschiedenen Kristallgeometrien aufgeführt. In Abb. A.2.1 sind die wesentlichen geometrischen Größen für einen Kristall (Einzelkristall, wie beim Si-Flachkristall, oder dem ersten Kristall (+n) des CCM) dargestellt. Die Abbildung gibt nur das Prinzip wieder und ist daher nicht maßstäblich. Der einfallende Strahl (blaue Linie) trifft den Kristall genau zentrisch auf der Drehachse des Kristalls. Er schließt mit dem Kristall den Einfallswinkel θ ein. Der Akzeptanzwinkel des Kristalls setzt sich aus den Winkel φ_1 und φ_2 zusammen. Der Radius des Umlaufkreises der Kristallachsen beträgt 380 mm. Die Größen x und y dienen zur Berechnung verschiedener Parameter.

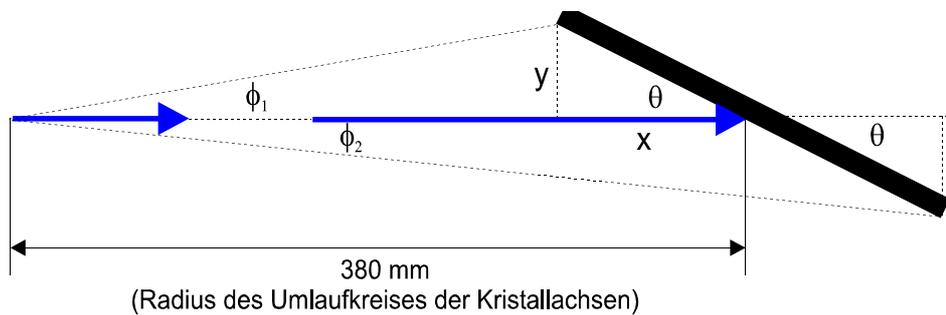


Abb. A.2.1 Strahlgeometrie an einem Kristall mit den Parameter θ Einfallswinkel, den Winkeln φ_1 und φ_2 , dem Radius des Umlaufkreises und den Hilfsgrößen x und y .

Zunächst wird der von der Wellenlänge abhängige Einfallswinkel θ berechnet. Der Netzebenenabstand $d_{(111)}$ für Ge(111) ist 3.267 \AA (der für Si(111) beträgt 3.135 \AA).

$$\theta(\lambda) = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2 \cdot d_{(111)}}\right) \quad (\text{A.2.1})$$

Die Breite der möglichen bestrahlten Kristallfläche (SK) des ersten Kristalls (+n) hängt von der eingestellten Öffnungsweite der Huberblenden, im Folgenden auch als Strahlweite bezeichnet, ab.

$$SK(\lambda) = \frac{\text{Strahlweite}}{\sin\theta(\lambda)} \quad (\text{A.2.2})$$

Für die Blendenöffnungen von $0.5 - 5 \text{ mm}$ sind die bestrahlten Kristallflächen in Abb. 2.36 für den Wellenlängenbereich von $1.2 \text{ \AA} - 2.5 \text{ \AA}$ abgebildet. Der laterale Strahlversatz des Channel-Cut Kristalls wird mit Gl. 2.20 berechnet und ist in Abb. 2.35 dargestellt. Zum Vergleich der experimentell ermittelten Werte für die Strahlage (Abb. 2.37) werden die theoretischen Werte der Strahlauftreffpunkte (SAP) berechnet. Für die Wellenlänge $\lambda = 1.206 \text{ \AA}$ ist der Bragg-Winkel für Ge(111) 10.6362° θ . Der Strahl wandert von -7 mm bis 7 mm auf dem Kristall und erfüllt am Punkt der Kristallachse (0 mm) die Beugungsbedingung und wird reflektiert. Mit den geometrischen Hilfsgrößen x und y

$$x = \cos(10.6362^\circ) \cdot SAP \quad , \quad y = \sin(10.6362^\circ) \cdot SAP \quad (\text{A.2.3})$$

werden die Teilwinkel φ_1 und φ_2 , die zusammen den Akzeptanzwinkel [°] des Kristalls bilden, berechnet.

$$\varphi_1 = \arctan\left(\frac{y}{380\text{mm}-x}\right) \quad , \quad \varphi_2 = \arctan\left(\frac{y}{380\text{mm}+x}\right) \quad (\text{A.2.4})$$

Für $SAP = -4 \text{ mm}$ und 1.5 mm sind die Werte in Abb. 2.37 abgebildet. Werden die Werte von φ_1 mit 10.6362° addiert und die von φ_2 von 10.6362° subtrahiert, liefert dies die Einfallswinkel für den jeweiligen Strahlauftreffpunkt auf dem Kristall (+n). Für den zweiten Kristall des Channel-Cuts (-n) geht in die Berechnung des Strahlauftreffpunktes [mm] die Breite des Channels $D = 2.5 \text{ mm}$ ein.

$$SAP(-n) = \frac{D}{\tan(\theta(\lambda))} \quad (\text{A.2.5})$$

Um festzustellen, ob dieser Kristall überstrahlt wird, berechnet man die untere Grenze (vordere Kante des Kristalls) und die obere Grenze (hintere Kante des Kristalls) der bestrahlten Kristallfläche.

$$SK(-n) = SAP(-n) \pm \frac{SK(\lambda)}{2} \quad (\text{A.2.6})$$

Das Minuszeichen in Gl. A.2.6 gilt für die untere Grenze, das Pluszeichen für die obere Grenze der bestrahlten Kristallfläche. Die Kennlinien für den zweiten Kristall sind in Abb. 2.38 abgebildet.

Berechnung des Bleischneidenabstands von der Kristalloberfläche:

Der Abstand (GAP) der Bleischneide von der Kristalloberfläche ist eine Funktion der Primärstrahlhöhe (SH) und des Einfallswinkel θ .

$$GAP = \frac{SH}{2 \cdot \cos \theta} \quad (\text{A.2.7})$$

Für den Si (111)-Analytorkristall ergeben sich bei einer SH von 2 mm und einem Wellenlängenbereich von 0.5 Å bis 1.6 Å Abstände zwischen 1.003 mm bis 1.039 mm (Tab. A.2.1).

Wellenlänge in Å	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Einfallswinkel in °	4.573	5.49	6.409	7.329	8.251	9.176
bestrahlte Kristallbreite in mm	25.084	20.903	17.917	15.678	13.936	12.542
Abstand in mm	1.003	1.005	1.006	1.008	1.01	1.013

Tab. A.2.1 (Teil 1) Berechnete Abstandswerte (GAP) für $SH = 2 \text{ mm}$ und einem Wellenlängenbereich von 0.5 Å bis 1.6 Å.

Wellenlänge in Å	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Einfallswinkel in °	10.103	11.032	11.964	12.9	13.839	14.782
bestrahlte Kristallbreite in mm	11.402	10.452	9.648	8.959	8.361	7.839
Abstand in mm	1.016	1.019	1.022	1.026	1.03	1.034

Tab. A.2.1 (Teil 2) Berechnete Abstandswerte (GAP) für $SH = 2$ mm und einem Wellenlängenbereich von 0.5 Å bis 1.6 Å.

A.3 Berechnungen zu den Auflösungsfunktionen der Analysatorkristalleinheiten

Zur Beschreibung der Winkelauflösung des MDS mit den theoretischen Funktionen (Gl. 2.12) ist unter anderem die Kenntnis der Eigenwinkelbreite der Bragg-Reflexe ω_s (Darwin-Breite) (SAM, Gl. A.3.1) entscheidend.

$$\omega_s = \frac{2r_e}{\sin 2\theta_B} \frac{N\lambda^2}{\pi} C|F| \exp^{-M} \quad (\text{A.3.1})$$

In dieser Formel stehen r_e für den klassischen Elektronradius, θ_B sei der Bragg-Winkel, N die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen (cm^{-3}), λ die Wellenlänge, C der Polarisationsfaktor, F der Strukturfaktor und \exp^{-M} der Temperaturfaktor. Für die folgenden Berechnungen werden die thermischen Schwingungen der Atome vernachlässigt, so dass der Temperaturfaktor nicht berücksichtigt wird und der Vektor des elektrischen Feldes liegt parallel zur reflektierenden Netzebene ($C=1$).

Kristall	N pro cm^{-3}	F *	ω_s (0.5 Å)	ω_s (1.7 Å)	ω_s (1.2 Å)	ω_s (2.5 Å)
Si(111)	$4.996 \cdot 10^{22}$	10.525	0.015 mrad 3.062"	0.052 mrad 10.78"		
Ge(111)	$4.413 \cdot 10^{22}$	27.504			0.086 mrad 17.923"	0.193 mrad 39.74"

Tab. A.3.1 Parameter und berechnete Werte für die Eigenwinkelbreite der Bragg-Reflexe ω_s (Darwin-Breite) für die Grenzwellenlängen des jeweiligen Einsatzbereiches der Kristalle. * Int. Tabellen, Vol. IV. Tab. 2.2A.

A.4 Berechnungen zur Datenqualität mehrerer Datensätze

Die Berechnungen werden anhand der Messdaten von Si-Al₂O₃-NaCl ($\lambda = 1.20672$ Å, Kapillarprobe) mit Gl. 4.3 durchgeführt. Es werden zwei Fälle betrachtet: (a) mit einer Winkelüberlappung von ca. 7° (2θ) und (b) mit der reduzierten Winkelüberlappung von ca. 4° (2θ). Die Parameter und Ergebnisse für Fall (a) sind in Tab. A.4.1 und Tab. A.4.2 eingetragen.

Detektor Nr.	Messbereich in $^{\circ} 2\theta$	Anzahl Datenpunkte	Offset in $^{\circ} 2\theta$	Winkelüberlappung in $^{\circ} 2\theta$	Anzahl Datenpunkte	M	N_{σ}
1	10.62-29.99	1938					
2	22.88-42.25	1938	12.26	22.88-29.99	712	1737	27
3	35.21-54.58	1938	12.33	35.21-42.25	705	1839	30
4	47.67-67.04	1938	12.46	47.67-54.58	692	1408	19

Tab A.4.1 Parameter und Ergebnisse für den Vergleich der vier Datensätze des MDS mit einer Winkelüberlappung von ca. 7° (2θ).

Die Verfeinerung der gleichen Datensätze mit dem Optimierungsprogramm QUATTRO (THB, Abschn. 6.4) liefert die Ergebnisse in Tab. A.4.2. Dabei ist zu beachten, dass QUATTRO aufgrund der Subtraktion des Untergrundes aus der Gesamtzahl der Datenpunkte nur eine Teilmenge benutzt. Dies erklärt die Unterteilung der Winkelüberlappung in die Reflexbereiche (Spalte 5, Tab. A.4.2). Im Fall des Vergleichs der Detektoren 1 und 2 (Zeile 3, Tab. A.4.2) sind dies die in Abb. 4.7 abgebildeten Reflexe. Der Vergleich von Detektor 2 mit 3, führt ähnlich wie in Tab. A.4.1 zu einem höherem N_{σ} . Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Datensatz von Detektor 3 in der Flanke eines Reflexes beginnt (Det. 2 & Det. 3).

Detektor Nr.	Messbereich in $^{\circ} 2\theta$	Anzahl Datenpunkte	Offset in $^{\circ} 2\theta$	Winkelüberlappung in $^{\circ} 2\theta$	Anzahl Datenpunkte	M	N_{σ}
1	10.62-29.99	1938					
2	22.87-42.24	1938	12.25	24.62-24.78 27.23-27.48 29.3-29.45	58	125	6.5
3	35.19-54.56	1938	12.32	35.24-35.29 36.62-36.73 40.55-40.7	34	536	63
4	47.58-66.95	1938	12.39	50.75-50.94 51.95-52.15 52.72-52.74	42	44	0.4

Tab A.4.2 Parameter und Ergebnisse des Optimierungsprogramms QUATTRO für den Vergleich der vier Datensätze des MDS mit einer Winkelüberlappung von ca. 7° (2θ).

Durch die Reduzierung der Winkelüberlappung (Fall (b)) wird die Effizienz des MDS wesentlich beeinflusst (Abschn. 5.4). Die Datenqualität leidet nicht unter dieser Reduzierung wie die Ergebnisse in Tab. A.4.3 und Tab. A.4.4 zeigen. Die Erhöhung des Parameters N_{σ} von 63 auf 86 (QUATTRO) ist in dem stärkeren Einfluss des angeschnittenen Reflexes am Anfang des Datensatzes von Detektor 3 begründet.

Detektor Nr.	Messbereich in ° 2 θ	Anzahl Datenpunkte	Offset in ° 2 θ	Winkelüberlappung in ° 2 θ	Anzahl Datenpunkte	M	N $_{\sigma}$
1	10.62-27.0	1639					
2	22.88-39.26	1639	12.26	22.88-27.0	413	991	20
3	35.21-51.59	1639	12.33	35.21-39.26	406	1187	14
4	47.67-64.05	1639	12.46	47.67-51.59	393	798	15

Tab A.4.3 Parameter und Ergebnisse für den Vergleich der vier Datensätze des MDS mit der reduzierten Winkelüberlappung von ca. 4° (2 θ).

Detektor Nr.	Messbereich in ° 2 θ	Anzahl Datenpunkte	Offset in ° 2 θ	Winkelüberlappung in ° 2 θ	Anzahl Datenpunkte	M	N $_{\sigma}$
1	10.62-27.0	1639					
2	22.87-39.25	1639	12.25	24.62-24.78	17	64	9
3	35.19-51.57	1639	12.32	35.24-35.29 36.62-36.73	18	505	86
4	47.58-63.96	1639	12.39	50.75-50.94	19	18	0.1

Tab A.4.4 Parameter und Ergebnisse des Optimierungsprogramms QUATTRO für den Vergleich der vier Datensätze des MDS mit der reduzierten Winkelüberlappung von ca. 4° (2 θ).

QUATTRO liefert allgemein bessere Werte als die einfache Berechnung mit Gl. 4.3.

B. Anhang - Tabellen

B.1 Reproduzierbarkeitstest des MDS

In Abschnitt 4.3 wird die Reproduzierbarkeit des MDS hinsichtlich der Parameter Reflexlage, FWHM, η und der integralen Intensität I_{OBS} diskutiert. Die Einzelergebnisse sind hier in tabellarischer Form aufgeführt. Zum besseren Verständnis der durchgeführten Rechnungen sind einzelne Felder für den Reproduzierbarkeitstest der Reflexlage (Detektor) farblich codiert.

In der Tabelle für den Reproduzierbarkeitstest der Reflexlage enthalten die Spalten 2 (Detektor) und 6 (Kristall) die approximativen Reflexlagen ($2\theta_{OBS}$), den berechneten Mittelwert μ (Gl. 4.1) aus den Einzelmessungen und deren Standardabweichung σ . In den Spalten 3 und 7 sind die durch die Kurvenanpassung ermittelten Standardabweichungen σ_i aufgeführt. Das Quadrat der Differenz aus der Reflexlage und dem berechneten Mittelwert ($2\theta_{OBS} - \mu$)² ist in den Spalten 4 (blau unterlegt) und 8 eingetragen. Daraus wird nach Gl. 4.2 das σ berechnet (grün unterlegt). Dieses σ sollte mit den σ_i 's der Einzelmessungen (gelb unterlegt) vergleichbar sein. Der Gütefaktor σ / σ_i steht in den Spalten 5 (rot unterlegt) und 9. Für die Parameter FWHM (Tab. B.1.2), η (Tab. B.1.3) und I_{OBS} (Tab. B.1.4) gilt Entsprechendes.

Einheit / Messung	Detektorverstellung				Kristallverstellung			
	Reflexlage in ° $2\theta_{\text{OBS}}$	Std. Abw. σ_i	Differenz $(2\theta_{\text{OBS}} - \mu)^2$	Gütefaktor σ / σ_i	Reflexlage in ° $2\theta_{\text{OBS}}$	Std. Abw. σ_i	Differenz $(2\theta_{\text{OBS}} - \mu)^2$	Gütefaktor σ / σ_i
1 / 1	22.2060	0.0002	$6.25 \cdot 10^{-6}$	9.116	22.2000	0.0001	$6.25 \cdot 10^{-6}$	21.641
1 / 2	22.2030	0.0002	$0.25 \cdot 10^{-6}$	8.660	22.1990	0.0002	$2.25 \cdot 10^{-6}$	14.878
1 / 3	22.2030	0.0002	$0.25 \cdot 10^{-6}$	9.116	22.1950	0.0002	$6.25 \cdot 10^{-6}$	15.870
1 / 4	22.2020	0.0002	$2.25 \cdot 10^{-6}$	9.116	22.1960	0.0002	$2.25 \cdot 10^{-6}$	15.870
Mittel. μ	22.2035				22.1975			
σ	0.0017		$1.73 \cdot 10^{-3}$		0.00238		$2.38 \cdot 10^{-3}$	
2 / 1	22.1990	0.0001	$2.25 \cdot 10^{-6}$	11.750	22.1950	0.0002	$1.22 \cdot 10^{-5}$	17.638
2 / 2	22.1970	0.0002	$0.25 \cdot 10^{-6}$	8.040	22.1920	0.0001	$0.25 \cdot 10^{-6}$	20.352
2 / 3	22.1960	0.0001	$2.25 \cdot 10^{-6}$	10.910	22.1900	0.0001	$2.25 \cdot 10^{-6}$	24.052
2 / 4	22.1960	0.0001	$2.25 \cdot 10^{-6}$	11.750	22.1890	0.0001	$6.25 \cdot 10^{-6}$	22.048
Mittel. μ	22.1975				22.1915			
σ	0.0013		$1.52 \cdot 10^{-3}$		0.00265		$2.64 \cdot 10^{-3}$	
3 / 1	22.2020	0.0002	$6.25 \cdot 10^{-6}$	8.660	22.1980	0.0001	$1.0 \cdot 10^{-6}$	15.214
3 / 2	22.1990	0.0002	$0.25 \cdot 10^{-6}$	8.660	22.1990	0.0001	$4.0 \cdot 10^{-6}$	16.598
3 / 3	22.1980	0.0006	$2.25 \cdot 10^{-6}$	2.886	22.1960	0.0001	$1.0 \cdot 10^{-6}$	14.044
3 / 4	22.1990	0.0002	$0.25 \cdot 10^{-6}$	8.660	22.1950	0.0001	$4.0 \cdot 10^{-6}$	14.044
Mittel. μ	22.1995				22.1970			
σ	0.0017		$1.73 \cdot 10^{-3}$		0.00183		$1.82 \cdot 10^{-3}$	
4 / 1	22.1840	0.0001	$0.64 \cdot 10^{-6}$	3.588	22.1840	0.0001	$2.25 \cdot 10^{-6}$	15.703
4 / 2	22.1830	0.0002	$0.04 \cdot 10^{-6}$	3.349	22.1870	0.0001	$2.25 \cdot 10^{-6}$	16.911
4 / 3	22.1830	0.0001	$0.04 \cdot 10^{-6}$	3.588	22.1850	0.0001	$0.25 \cdot 10^{-6}$	18.321
4 / 4	22.1830	0.0001	$0.04 \cdot 10^{-6}$	4.556	22.1860	0.0001	$0.25 \cdot 10^{-6}$	15.703
Mittel. μ	22.1832				22.1855			
σ	0.0005		$0.50 \cdot 10^{-3}$		0.00129		$2.19 \cdot 10^{-3}$	

Tab. B.1.1 Reproduzierbarkeit der Reflexlage: Die für die Reflexionsbedingung korrekte Stellung der Detektoren und Kristalle wird viermal angefahren (Messung #) und der Si (111) Reflex gemessen. Die Überprüfung der Detektoren (Spalten 2 bis 5) und Kristalle (Spalten 6 bis 9) erfolgt getrennt und wird verglichen. Die farbliche Codierung dient dem besseren Verständnis der durchgeführten Berechnungen. Graphische Darstellung in Abb.4.3.

Einheit / Messung	Detektorverstellung				Kristallverstellung			
	FWHM in °	Std. Abw. σ_i	Differenz (FWHM - μ) ²	Gütefaktor σ / σ_i	FWHM in °	Std. Abw. σ_i	Differenz (FWHM - μ) ²	Gütefaktor σ / σ_i
1 / 1	0.0128	0.0007	$0.16 \cdot 10^{-6}$	0.368	0.0134	0.0004	$0.25 \cdot 10^{-6}$	2.015
1 / 2	0.0132	0.0007	0.0	0.368	0.0150	0.0006	$1.21 \cdot 10^{-6}$	1.344
1 / 3	0.0130	0.0008	$0.4 \cdot 10^{-7}$	0.322	0.0139	0.0006	0.0	1.344
1 / 4	0.0138	0.0008	$0.36 \cdot 10^{-6}$	0.322	0.0132	0.0006	$0.49 \cdot 10^{-6}$	1.344
Mittel. μ	0.0132				0.0139			
σ	0.0004		$0.25 \cdot 10^{-3}$		0.0008		$0.80 \cdot 10^{-3}$	
2 / 1	0.0140	0.0006	$0.1 \cdot 10^{-7}$	0.441	0.0132	0.0006	$0.81 \cdot 10^{-6}$	1.316
2 / 2	0.0135	0.0008	$0.16 \cdot 10^{-6}$	0.331	0.0138	0.0005	$0.9 \cdot 10^{-7}$	1.579
2 / 3	0.0141	0.0006	$0.4 \cdot 10^{-7}$	0.441	0.0145	0.0005	$0.16 \cdot 10^{-6}$	1.579
2 / 4	0.0139	0.0006	0.0	0.441	0.0150	0.0005	$0.81 \cdot 10^{-6}$	1.579
Mittel. μ	0.0139				0.0141			
σ	0.0003		$0.26 \cdot 10^{-3}$		0.0008		$0.78 \cdot 10^{-3}$	
3 / 1	0.0123	0.0008	$0.16 \cdot 10^{-6}$	0.641	0.0143	0.0005	$0.25 \cdot 10^{-6}$	1.40
3 / 2	0.0124	0.0008	$0.9 \cdot 10^{-7}$	0.641	0.0138	0.0004	0.0	1.75
3 / 3	0.0133	0.0010	$0.36 \cdot 10^{-6}$	0.513	0.0141	0.0005	$0.9 \cdot 10^{-7}$	1.40
3 / 4	0.0130	0.0009	$0.9 \cdot 10^{-7}$	0.570	0.0132	0.0005	$0.36 \cdot 10^{-6}$	1.40
Mittel. μ	0.0127				0.0138			
σ	0.0005		$0.51 \cdot 10^{-3}$		0.0005		$0.70 \cdot 10^{-3}$	
4 / 1	0.0120	0.0007	$1.21 \cdot 10^{-6}$	1.178	0.0130	0.0006	$0.1 \cdot 10^{-7}$	1.032
4 / 2	0.0132	0.0006	$0.1 \cdot 10^{-7}$	1.374	0.0136	0.0005	0.25	1.238
4 / 3	0.0140	0.0006	$0.81 \cdot 10^{-6}$	1.374	0.0136	0.0005	0.25	1.238
4 / 4	0.0130	0.0005	$0.1 \cdot 10^{-7}$	1.649	0.0123	0.0006	0.64	1.032
Mittel. μ	0.0131				0.0131			
σ	0.0008		$0.82 \cdot 10^{-3}$		0.0006		$0.61 \cdot 10^{-3}$	

Tab. B.1.2 Reproduzierbarkeit der FWHM: Die für die Reflexionsbedingung korrekte Stellung der Detektoren und Kristalle wird viermal angefahren und der Si (111) Reflex gemessen. Die ermittelten Werte für FWHM werden in die Spalten 2 (Detektoren) und 6 (Kristalle) eingetragen. Die restlichen Spalten folgen dem oben beschriebenen Schema. Die für den Parameter FWHM ermittelten Gütefaktoren sind in Abb. 4.4 dargestellt.

Einheit / Messung	Detektorverstellung				Kristallverstellung			
	η	Std. Abw. σ_i	Differenz $(\eta - \mu)^2$	Gütefaktor σ / σ_i	η	Std. Abw. σ_i	Differenz $(\eta - \mu)^2$	Gütefaktor σ / σ_i
1 / 1	0.76	0.06	0.0004	0.471	0.79	0.03	$0.30 \cdot 10^{-3}$	1.601
1 / 2	0.70	0.06	0.0016	0.471	0.72	0.04	$2.80 \cdot 10^{-3}$	1.201
1 / 3	0.76	0.07	0.0004	0.404	0.75	0.05	$0.50 \cdot 10^{-3}$	0.961
1 / 4	0.74	0.06	0.0	0.471	0.83	0.05	$3.30 \cdot 10^{-3}$	0.961
Mittel. μ	0.74				0.77			
σ	0.03		0.0283		0.05		$4.80 \cdot 10^{-2}$	
2 / 1	0.79	0.04	0.0002	0.877	0.88	0.05	$5.25 \cdot 10^{-3}$	1.321
2 / 2	0.74	0.06	0.0014	0.585	0.84	0.04	$1.05 \cdot 10^{-3}$	1.651
2 / 3	0.76	0.05	0.0003	0.701	0.78	0.04	$0.75 \cdot 10^{-3}$	1.651
2 / 4	0.82	0.05	0.0018	0.701	0.73	0.04	$6.00 \cdot 10^{-3}$	1.651
Mittel. μ	0.78				0.81			
σ	0.04		0.03507		0.07		$6.60 \cdot 10^{-2}$	
3 / 1	0.77	0.07	0.00202	0.528	0.76	0.04	$5.62 \cdot 10^{-5}$	0.239
3 / 2	0.72	0.07	0.00003	0.528	0.77	0.03	$6.25 \cdot 10^{-6}$	0.319
3 / 3	0.73	0.07	0.00003	0.528	0.76	0.04	$5.62 \cdot 10^{-5}$	0.239
3 / 4	0.68	0.07	0.00202	0.528	0.78	0.04	$1.56 \cdot 10^{-4}$	0.239
Mittel. μ	0.72				0.77			
σ	0.04		0.03697		0.01		$9.57 \cdot 10^{-3}$	
4 / 1	0.95	0.06	0.00904	1.190	0.83	0.04	$4.00 \cdot 10^{-4}$	0.540
4 / 2	0.83	0.05	0.00062	1.428	0.78	0.04	$9.00 \cdot 10^{-4}$	0.540
4 / 3	0.78	0.04	0.00561	1.785	0.81	0.04	0.0	0.540
4 / 4	0.86	0.04	0.00003	1.785	0.82	0.05	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.432
Mittel. μ	0.85				0.81			
σ	0.07		0.07141		0.02		$2.16 \cdot 10^{-2}$	

Tab. B.1.3 Reproduzierbarkeit des Parameters η : Die für die Reflexionsbedingung korrekte Stellung der Detektoren und Kristalle wird viermal angefahren und der Si (111) Reflex gemessen. Die ermittelte Werte für η werden in die Spalten 2 (Detektoren) und 6 (Kristalle) eingetragen. Die restlichen Spalten folgen dem oben beschriebenen Schema. Die für den Parameter η ermittelten Gütefaktoren sind in Abb. 4.5 dargestellt.

Einheit / Messung	Detektorverstellung				Kristallverstellung			
	I_{OBS} in cps	Std. Abw. σ_i	Differenz $(I_{OBS} - \mu)^2$	Gütefaktor σ / σ_i	I_{OBS} in cps	Std. Abw. σ_i	Differenz $(I_{OBS} - \mu)^2$	Gütefaktor σ / σ_i
1 / 1	40148	525	543169	1.085	39127	281	2500	1.580
1 / 2	38761	504	422500	1.130	39429	368	123904	1.207
1 / 3	39318	506	8649	1.126	39316	382	57121	1.162
1 / 4	39419	499	64	1.142	38439	359	407044	1.267
Mittel. μ	39411				39077			
σ	570		570		444		444	
2 / 1	41064	391	3312400	4.100	42737	420	131044	1.329
2 / 2	42064	570	672400	2.812	42471	372	9216	1.500
2 / 3	43855	438	942841	3.660	42735	338	129600	1.651
2 / 4	44554	393	2788900	4.079	41560	325	664225	1.716
Mittel. μ	42884				42375			
σ	1603		1603		558		558	
3 / 1	39264	550	219024	0.752	40249	312	1764	1.327
3 / 2	39569	607	26569	0.680	39987	290	92416	1.428
3 / 3	40234	553	252004	0.748	40040	345	63001	1.200
3 / 4	39861	616	16641	0.672	40888	365	356409	1.134
Mittel. μ	39732				40291			
σ	414		414		414		414	
4 / 1	38188	385	4225	0.680	38336	357	36	0.773
4 / 2	38531	395	77284	0.663	37959	338	146689	0.817
4 / 3	37920	350	110889	0.748	38589	320	61009	0.863
4 / 4	38374	300	14641	0.873	38484	401	20164	0.688
Mittel. μ	38253				38342			
σ	262		262		276		276	

Tab. B.1.4 Reproduzierbarkeit der beobachteten Intensität I_{OBS} : Die für die Reflexionsbedingung korrekte Stellung der Detektoren und Kristalle wird viermal angefahren und der Si (111) Reflex gemessen. Die ermittelten Werte für I_{OBS} werden in die Spalten 2 (Detektoren) und 6 (Kristalle) eingetragen. Die restlichen Spalten folgen dem oben beschriebenen Schema. Die für die beobachteten Intensität I_{OBS} ermittelten Gütefaktoren sind in Abb. 4.6 dargestellt.

B.2 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der CeO₂ Daten

Die Rietveldverfeinerung wurde durch mit GSAS durchgeführt. Alle 18 Datensätze wurden simultan verfeinert. Ein $\chi^2 = 6.415$ wurde erzielt.

Wellenlänge in Å *)	Detektor	Rwp	Rp	Skalierung	sigmas Skalierung
2.202	1	0.1894	0.1341	18.13	0.13
2.202	2	0.1896	0.1309	18.55	0.13
2.202	3	0.1921	0.1359	17.05	0.12
2.202	4	0.2333	0.1644	15.88	0.11
2.166	1	0.1679	0.1175	11.08	0.11
2.166	2	0.1971	0.1283	10.41	0.11
2.166	3	0.2287	0.1415	8.70	0.09
2.166	4	0.2168	0.1533	8.86	0.09
2.102	1	0.1949	0.1422	8.21	0.08
2.102	2	0.4120	0.2462	2.69	0.04
2.102	3	0.2355	0.1369	7.99	0.07
2.102	4	0.2198	0.1441	8.50	0.07
1.546	1	0.2330	0.1116	32.16	0.10
1.546	2	0.3003	0.1300	30.26	0.11
1.546	3	0.2611	0.1255	37.92	0.11
1.546	4	0.2932	0.1772	34.87	0.13
2.170	3	0.2188	0.1763	15.39	0.13
2.173	3	0.2232	0.1327	20.69	0.14

Tab. B.2.1 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von CeO₂ mit GSAS. *) Die verfeinerten Beugungsdiagramme können über die Werte der Wellenlänge ausgewählt werden.

B.3 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ + 50% Diamant Daten

Die Rietveldverfeinerung wurde durch mit GSAS durchgeführt. Alle 16 Datensätze wurden simultan verfeinert. Ein $\chi^2 = 1.484$ wurde erzielt.

Wellenlänge in Å)	Detektor	Rwp	Rp	Skalierung	sigmas Skalierung
1.940	1	0.1392	0.1027	2.67	0.01
1.940	2	0.1694	0.1286	2.46	0.01
1.940	3	0.1699	0.1345	2.13	0.01
1.940	4	0.1319	0.1047	2.02	0.01
1.901	1	0.1379	0.1042	3.15	0.01
1.901	2	0.1442	0.1075	3.27	0.01
1.901	3	0.1520	0.1169	3.10	0.01
1.901	4	0.1237	0.0962	2.95	0.02
1.880	1	0.1388	0.1003	1.11	0.01
1.880	2	0.1553	0.1225	1.14	0.01
1.880	3	0.1448	0.1172	1.07	0.01
1.880	4	0.1237	0.0994	0.84	0.01
1.219	1	0.2277	0.1761	0.613	0.003
1.219	2	0.2166	0.1634	0.812	0.004
1.219	3	0.1819	0.1374	0.930	0.006
1.219	4	0.1396	0.1115	0.577	0.005

Tab. B.3.1 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ + 50% Diamant mit GSAS. *) Die verfeinerten Beugungsdiagramme können über die Werte der Wellenlänge angewählt werden.

B.4 Ergebnisse der Absorptionskorrektur für Flachproben

B.4.1 Ergebnisse für die synthetischen SiO₂ Daten

	Skalierung	Winkeloffset in °	Iterationen = 70
Detektor 2	0.685(7)	12.4751(3)	$\chi^2 = 10.4$
Detektor 3	0.523(6)	24.9979(5)	$N_\sigma = 143.6$
Detektor 4	0.342(5)	37.4893(5)	$F_V = 1$

Tab. B.4.1 Verfeinerungsergebnisse mit QUATTRO.

	Detektor 1	Detektor 2	Detektor 3	Detektor 4				
Detektor 1		0.00099(5)	0.0011	0.00105(1)	D_s in cm			
		0.8128	0.7697	0.4404	χ^2			
		-1.1	-1.3	-2.8	N_σ			
Detektor 2	173		0.00096(8)	0.00102(3)	D_s in cm			
Iterationen			0.6	0.6	χ^2			
F_V			2	-2.6	-2.1	N_σ		
Detektor 3	477	32		0.00096(3)	D_s in cm			
Iterationen				0.8	χ^2			
F_V				7	5	-1.1	N_σ	
Detektor 4	928	127	71					
Iterationen						6	1	1
F_V								

Tab. B.4.2 Verfeinerungsergebnisse mit QUATTRO-TRANS für jeweils zwei Detektoren. Die Schichtdicke D_s ist der entscheidende Parameter für die Absorptionskorrektur.

	D_s in cm	χ^2	N_σ	Iterationen	F_V
Detektoren 1-2-3	0.00103(5)	0.7046	-3.083	38	4
Detektoren 1-2-3-4	0.00102(1)	0.6912	-4.6771	376	46

Tab. B.4.3 Verfeinerungsergebnisse mit QUATTRO-TRANS für 3 und 4 Detektoren.

B.4.2 Ergebnisse für die synthetischen LaB₆ Daten

	Skalierung	Winkeloffset in °	Iterationen = 20
Detektor 2	0.787(2)	12.34297(6)	$\chi^2 = 0.8$
Detektor 3	0.669(2)	24.68776(7)	$N_\sigma = -3.9$
Detektor 4	0.570(2)	37.0299(1)	$F_V = 1$

Tab. B.4.4 Verfeinerungsergebnisse mit QUATTRO.

	Detektor 1	Detektor 2	Detektor 3	Detektor 4	
Detektor 1		0.00063(7)	0.00051(2)	0.00056(2)	D_s in cm
		0.8	0.7	0.6	χ^2
		-2.2	-3.4	-3.4	N_σ
Detektor 2			0.00069(3)	0.00086(3)	D_s in cm
Iterationen	47		0.7	0.7	χ^2
F_V	7		-4.5	-3.6	N_σ
Detektor 3				0.00100(6)	D_s in cm
Iterationen	46	46		0.9	χ^2
F_V	7	6		-1.4	N_σ
Detektor 4					
Iterationen	61	66	49		
F_V	6	4	3		

Tab. B.4.5 Verfeinerungsergebnisse mit QUATTRO-TRANS für jeweils zwei Detektoren. Die Schichtdicke D_s ist der entscheidende Parameter für die Absorptionskorrektur.

	D_s in cm	χ^2	N_σ	Iterationen	F_V
Detektoren 1-2-3	0.00092(5)	0.7255	-6.0697	189	5
Detektoren 1-2-3-4	0.0016(1)	0.7375	-7.9828	600	2

Tab. B.4.6 Verfeinerungsergebnisse mit QUATTRO-TRANS für 3 und 4 Detektoren.

B.4.3 Ergebnisse für die LaB₆ + Si Messdaten

	Skalierung	Winkeloffset in °	Iterationen = 39
Detektor 2	0.930(7)	12.3401(2)	$\chi^2 = 9.9$
Detektor 3	1.55(1)	24.6728(2)	$N_\sigma = 181.8$
Detektor 4	1.14(2)	37.0477(7)	$F_V = 1.3$

Tab. B.4.7 Verfeinerungsergebnisse mit QUATTRO

	Detektor 1	Detektor 2	Detektor 3	Detektor 4				
Detektor 1			0.0008(2)	0.0009(1)	0.0009(2)	D_S in cm		
			7.3	14.3	16.8	χ^2		
			95.74	134.9	113.6	N_σ		
Detektor 2	68			0.0009(1)	0.0010(1)	D_S in cm		
Iterationen				9.9	15.3	χ^2		
F_V				25	107.7	140.2	N_σ	
Detektor 3	59	62			0.00070(8)	D_S in cm		
Iterationen					6.3	χ^2		
F_V					17	23	46.5	N_σ
Detektor 4	123	87	174					
Iterationen							4	18
F_V							17	18

Tab. B.4.8 Verfeinerungsergebnisse der Messdaten mit QUATTRO-TRANS für jeweils zwei Detektoren. Die Schichtdicke D_S ist der entscheidende Parameter für die Absorptionskorrektur.

	D_S in cm	χ^2	N_σ	Iterationen	F_V
Detektoren 1-2-3	0.0010(1)	10.6	211.5	113	4
Detektoren 1-2-3-4	0.0011(1)	14.6	361.6	608	3

Tab. B.4.9 Verfeinerungsergebnisse der Messdaten mit QUATTRO-TRANS für 3 und 4 Detektoren.

C. Anhang - Diagramme

C.1 Messung von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$

C.1.1 Beugungsdiagramme

Messung von Lanthan-Hexaborid (LaB_6) + Silizium (Si), die Parameter der Messung sind: Messbereich $15^\circ - 65^\circ$ (2θ), Si-Ansattorkristall, Flachprobengeometrie, Raumtemperatur, Schrittweite 0.004° , Messzeit pro Schritt 3 - 4s. Die Verfeinerungen wurden mit dem Rietveld-Programm **SIMREF** durchgeführt (H. Ritter, J. Ihringer, J.K. Maichle, W.Prandl, 1999). Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tab. C.1.1 aufgelistet. Das Beugungsdiagramm vom ersten Detektor (symmetrische Beugungsgeometrie) ist im Abschnitt 5.4.1 abgebildet.

	R_p	R_{wp}	R_{exp}	Gof	N_σ	R_{Bragg}
Detektor 1	17.028	22.688	13.435	1.688	146.276	9.36
Detektor 2	15.402	21.279	12.750	1.668	140.586	5.71
Detektor 3	15.243	21.087	13.795	1.528	104.965	7.75
Detektor 4	16.086	20.941	14.341	1.460	89.438	10.82

Tab. C.1.1 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von den gemessenen Daten der $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ Flachprobe.

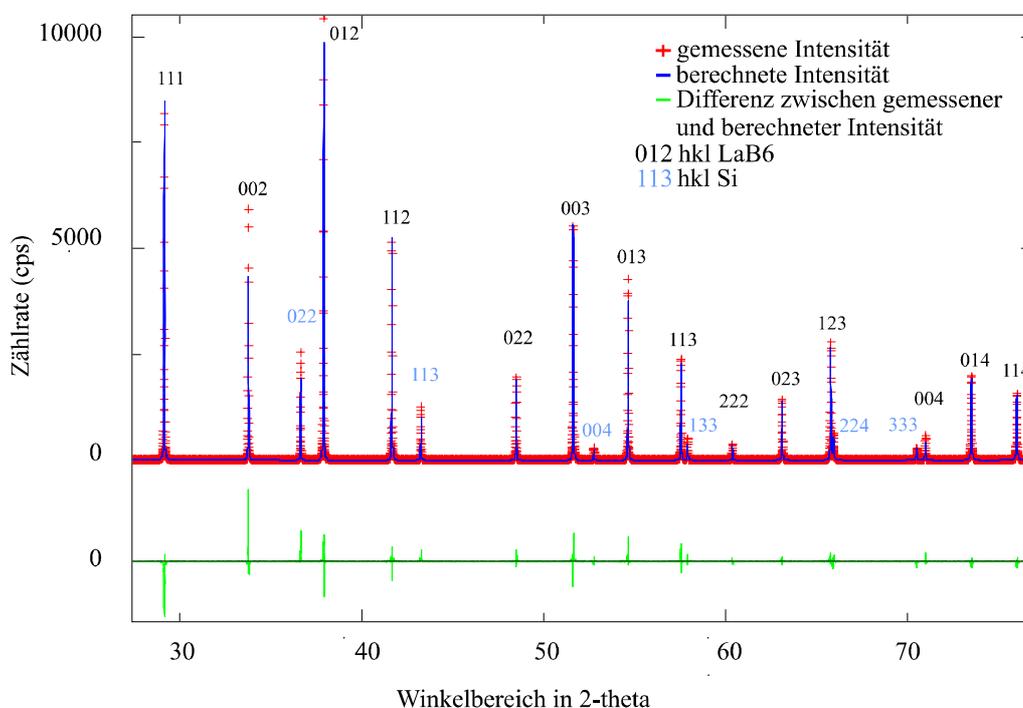


Abb. C.1.1 Gemessenes und verfeinertes Beugungsdiagramm von $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ für den zweiten Detektor (asymmetrische Beugungsgeometrie, Offset 12.34°).

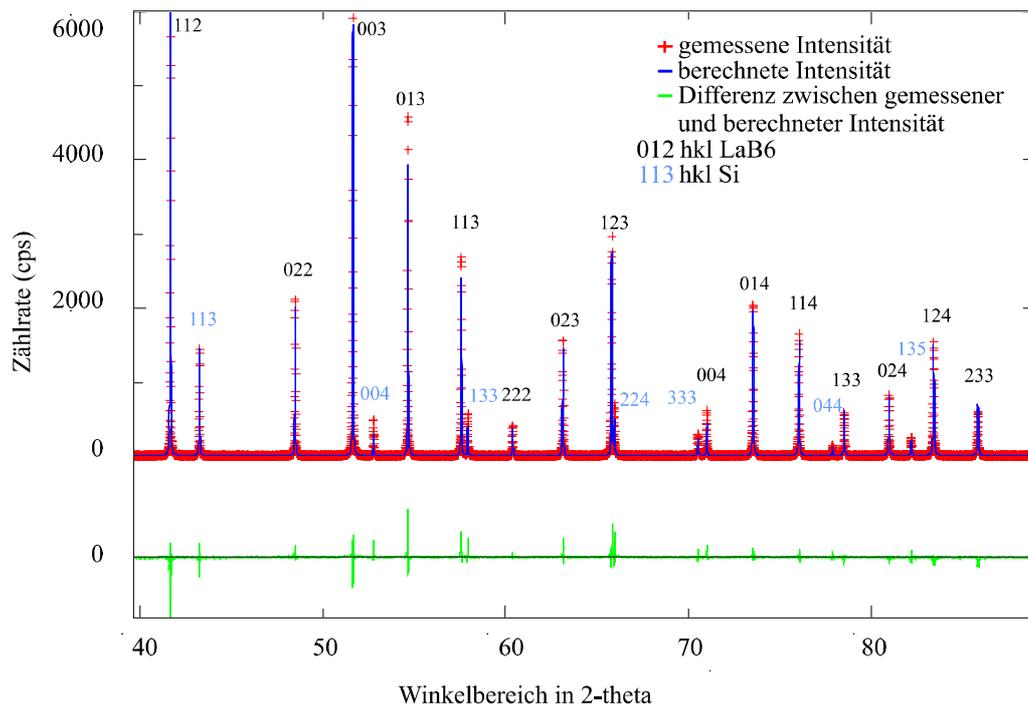


Abb. C.1.2 Gemessenes und verfeinertes Beugungsdiagramm von LaB₆ + Si für den dritten Detektor (asymmetrische Beugungsgeometrie, Offset 24.68°).

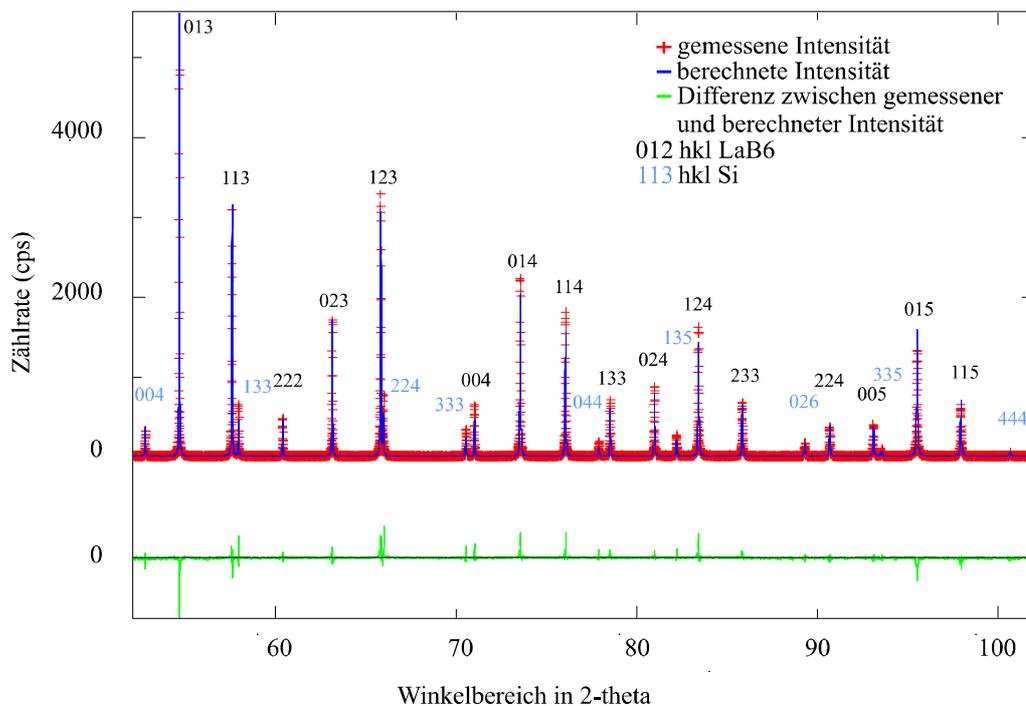


Abb. C.1.3 Gemessenes und verfeinertes Beugungsdiagramm von LaB₆ + Si für den vierten Detektor (asymmetrische Beugungsgeometrie, Offset 37.02°).

C.1.2 Auflösungskennlinien

Die Standardabweichungen von FWHM und der Parameter η , winkelabhängig aufgetragen, können hier abgerufen werden ([Std.Abw.](#), η).

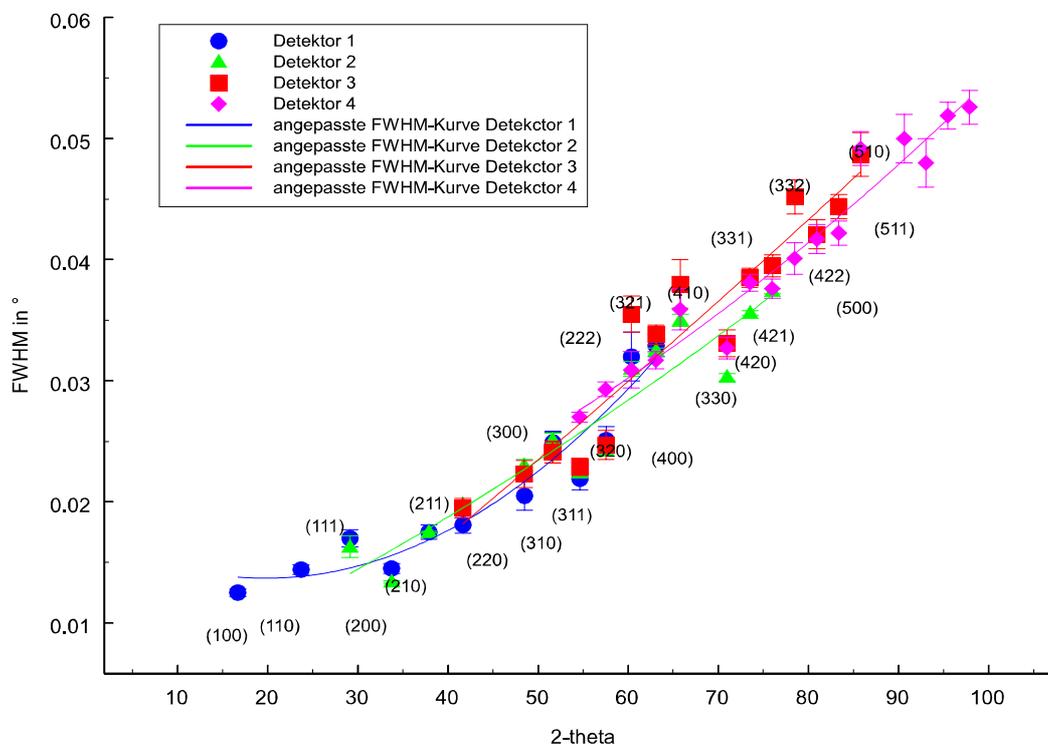


Abb. C.1.4 Auflösungskennlinien (FWHM) für alle vier Detektoren des MDS anhand der LaB_6 Reflexe, ermittelt durch Einzelverfeinerung mit CMPR.

C.2 Synthetische Daten und Messdaten zur Absorptionskorrektur

Die folgenden Beugungsdiagramme sind Rohdaten des MDS oder entsprechend synthetisch erzeugte Daten, bei denen die Winkeloffsets der Detektoren 2 bis 4 nicht korrigiert sind.

C.2.1 Synthetischer Datensatz SiO_2

Der SiO_2 Datensatz wurde mit SIMREF erzeugt. Ein Winkeloffset von 12.5° für die einzelnen Detektoren des MDS ist berücksichtigt. Der Untergrund ist mit 50, die Skalierung mit $0.2 \cdot 10^{-2}$ angegeben. Anschließend werden die Daten mit den berechneten Transmissionsfunktionen (Abb. 4.12) multipliziert. Mit einer AXUM / ORIGIN Routine werden sie abschließend statistisch verrauscht.

C.2.2 Synthetischer Datensatz LaB_6

Dieser Datensatz wurde mit der gleichen Routine, wie der SiO_2 Datensatz erzeugt. Er wurde für eine Wellenlänge $\lambda = 1.2188 \text{ \AA}$ erstellt, um ihn direkt mit den experimentellen Daten (Abschn. C.2.3) vergleichen zu können. Aufgrund des größeren Absorptionskoeffizienten ($\mu = 711 \text{ l/cm}$)

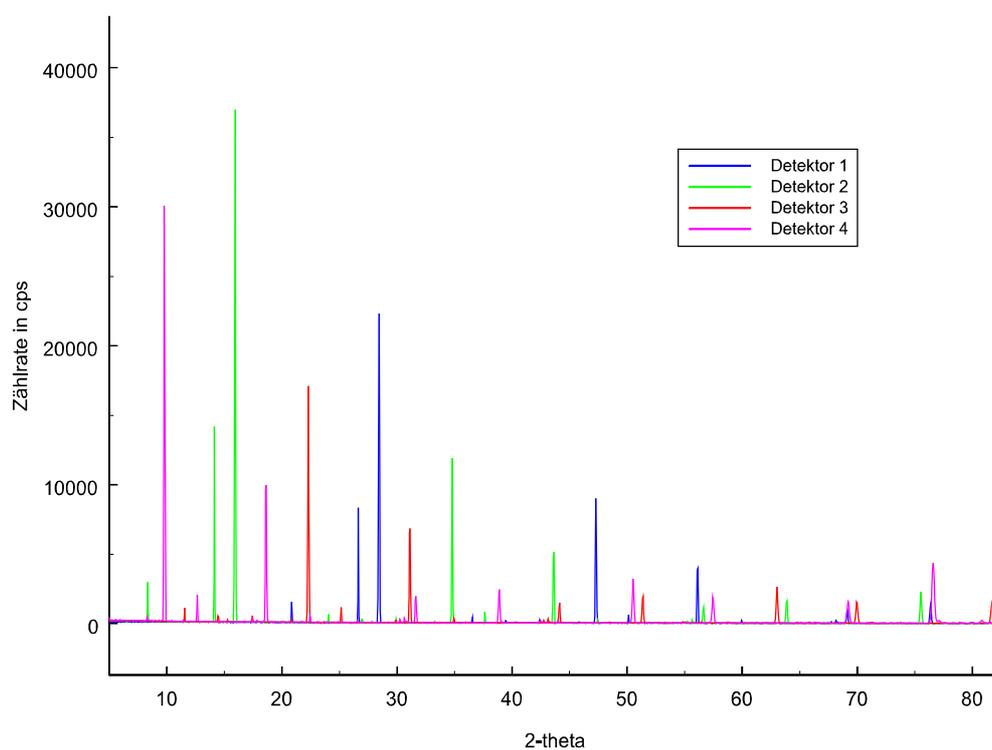


Abb. C.2.1 Mit SIMREF erzeugter synthetischer SiO₂ Datensatz für die Detektoren 1 bis 4 des MDS.

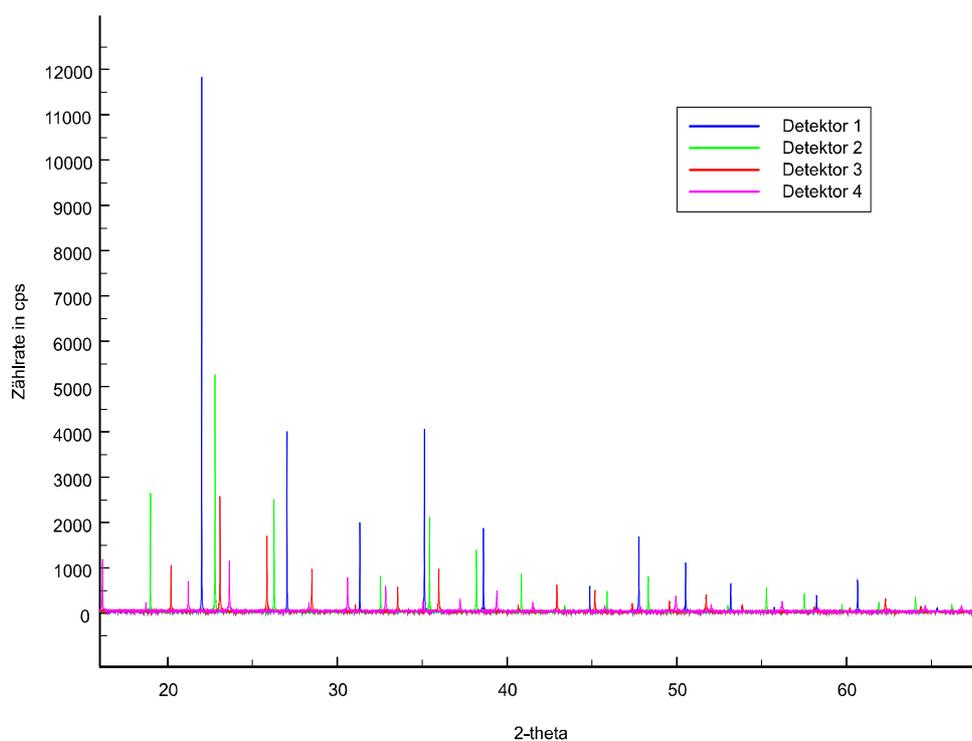


Abb. C.2.2 Mit SIMREF erzeugter synthetischer LaB₆ Datensatz für die Detektoren 1 bis 4 des MDS.

sind die Zählraten etwa eine Größenordnung kleiner als die der SiO_2 Daten. Dazu sei auch auf die Transmissionsfunktion (Abb. 4.13) verwiesen.

C.2.3 Messdaten $\text{LaB}_6 + \text{Si}$

Die mit dem MDS gemessenen $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ Daten (Absorptionskoeffizient $\mu = 861 \text{ l/cm}$) liefern bei einer Wellenlänge $\lambda = 1.2188 \text{ \AA}$ folgende Beugungsdiagramme.

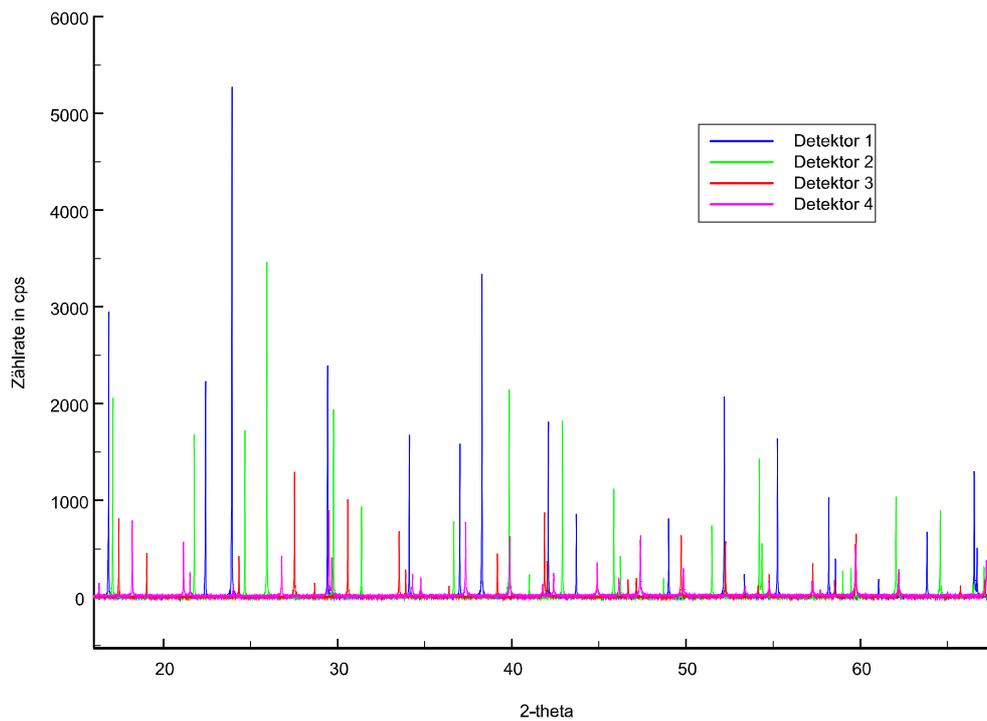


Abb. C.2.3 Beugungsdiagramme der mit dem MDS gemessenen $\text{LaB}_6 + \text{Si}$ Flachprobe.

Literatur

- J. Almanstötter**, P. Schade, D. Stein, T. Wroblewski, Diffraction imaging of recrystallization in tungsten wire coils for incandescent lamps, HASYLAB Jahresbericht, 891-892, 1999
- H. Arnold**, H. Bartl, H. Fuess, J. Ihringer, K. Kosten, U. Löchner, P. U. Pennartz, W. Prandl, T. Wroblewski, New powder diffractometer at HASYLAB / DESY. Rev. Sci. Instrum. **60**, 2380-2381, 1989
- A. P. Banford**, *The Transport of Charged Particle Beams*, (E. & F.N. Spon Ltd., London) chs. 2 & 3, 1966
- H. Bohlin**, Eine Anwendung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver, Ann. Phys. **61**, 421-439
- R. Bubakova**, J. Drahokoupil & A. Fingerland, Czech. J. Phys. **B11**, 205-222, 1961 *
- H. Bartels** et al., Ribosomes, HASYLAB Jahrebericht, 285-286, 1998
- K. Burger**, *Neue Möglichkeiten der Kristallstrukturbestimmung aus Pulverdaten durch die Nutzung resonanter Streuung von Röntgenstrahlung und der "Maximum Entropy" Methode*, Dissertation, Universität Tübingen, Shaker Verlag, Aachen, 1997
- K. Burger**, W. Prandl, Structure determination from powder data using anomalous scattering: difference and partial, Patterson densities, and phases of structure factors, Z. f. Kristallographie **212**, 493-505, 1997
- K. Burger**, J. Ihringer, Influence of sample-movement on particle-randomization of powder-samples in the parallel-beam geometry, Textures and Microstructures **29**, 27-37, 1997
- K. Burger**, Einfluß der Probenbewegung auf die Teilchenstatistik und Reflexintensitäten der Beugungsreflexe von Pulverproben, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1998
- K. Burger**, D. E. Cox, R. Papoular, W. Prandl, The Application of Resonant Scattering Techniques to Ab Initio Structure Solution from Powder data using SrSO₄ as a Test Case, J. Appl. Cryst. **31**, 789-797, 1998
- K. Burger**, W. Prandl, A new type of constraint in the maximum-entropy method using ambiguous phase information from anomalous-scattering powder data, Acta Cryst. **A55**, 719-728, 1999

* Die mit einem Stern markierten Literaturquellen liegen dem Autor leider nicht vor. Aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit sind sie hier aufgeführt.

- G. Caglioti**, A. Paoletti, E. P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instr. Methods*, **3**, 223-228, 1958
- D. E. Cox**, J. B. Hastings, W. Thomlinson, C. T. Prewitt, Application of synchrotron radiation to high resolution powder diffraction and Rietveld refinement, *Nucl. Instr. Methods*, **208**, 573-578, 1983
- D. E. Cox**, A. P. Wilkinson, Powder diffraction studies using anomalous dispersion, *Resonant Anomalous X-Ray Scattering, Theory and Applications*, G. Materlik, C. J. Sparks, K. Fischer, Elsevier Science B.V., 195-219, 1994
- H. Dachs**, K. Knorr, Guinier camera for single crystal investigation, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 338-342, 1972
- P. Debye**, P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I., *Phys. Z.*, **17**, 277-283, 1916
- J. W. M. DuMond**, Theory of the Use of More Than Two Successive X-Ray Crystal Reflections to Obtain Increased Resolving Power, *Phys. Rev.* **2**, 872-883, 1937
- J. N. Eastabrook**, Effect of vertical divergence on the displacement and breadth of X-ray powder diffraction lines, *Br. J. Appl. Phys.* **3**, 349-352, 1952
- H. Ehrenberg**, M. Knapp, T. Hartmann, H. Fuess, T. Wroblewski, Resonant X-ray diffraction using high-resolution image-plate data, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 953-957, 2000
- L. W. Finger**, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *J. Appl. Cryst.* **27**, 892-900, 1994
- A. Guinier**, *Ann Phys. Paris*, **12**, 161, 1939 *
- J. B. Hastings**, X-ray optics and monochromators for synchrotron radiation, *J. Appl. Phys.* **48**, 1576-1584, 1977
- J. L. Hodeau**, P. Bordet, M. Anne, A. Prat, A. N. Fitch, E. Dooryhée, G. Vaughan, A. Freund, Nine crystal multi-analyser stage for high resolution powder diffraction between 6 am 40 keV, *Proceedings SPIE Conf, SanDiego USA*, 1998
- Howard** und Preston, 1989. Profile fitting of powder diffraction patterns, *Reviews in Mineralogy*, vol. 20, MSA, 217-275
- R. S. Howland**, T. H. Geballe, S. S. Laderman, A. Fischer-Colbrie, M. Scott, J. M. Tarascon, P. Barboux, Determination of dopant site occupancies in Cu-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-b}$ by anomalous x-ray scattering, *Phys. Rev.* **B39**, 9017-9027, 1989
- J. Ihringer**, H. Huber, K. L. Weiner, W. Prandl, A low temperature Guinier camera and diffractometer, *Acta Cryst.*, supp. **A 31**, 240, 1975

- J. Ihringer**, A. Küster, Cryostat for synchrotron powder diffraction with sample rotation and controlled gas atmosphere in the sample chamber, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 135-137, 1993
- J. Ihringer**, A quantitative measure for the goodness of fit in profile refinements with more than 20 degrees of freedom, *J. Appl. Cryst.* **28**, 618-619, 1995
- Int. Tables**, International Tables for Crystallography, Vol. C, 220, 1992
- D. Ivanenko**, J. Pomeranchuk, On the maximal energy attainable in a betatron, *Phys. Rev.* **65**, 343, 1944
- R. W. James**, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, London: Bell, (The Crystalline State - VOL II), 46 ff., 1967
- H. P. Klug**, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, New York: Wiley, 1974
- B. van Laar**, W. B. Yelon, The Peak in Neutron Powder Diffraction, *J. Appl. Cryst.*, **17**, 47-54, 1984
- C. Larson**, R. B. Von Dreele, GSAS - General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, 1994
- E. N. Maslen**, Absorption corrections, Transmission coefficients, International Tables for Crystallography, Vol. C, 521-522, 1992
- E. M. McMillan**, The Synchrotron - A proposed high energy particle accelerator, *Phys. Rev.*, **68**, 143-144, 1945
- R. B. Palmer**, Interaction of Relativistic Particles and free Electromagnetic Waves in the Presence of a Static helical Magnet, *J. Appl. Phys.*, **43**, 3014-3023, 1972
- P. Pianetta**, I. Lindau, High resolution x-ray spectroscopy using synchrotron radiation: source characteristics and optical systems, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **11**, 13-38, 1977
- E. R. Pike**, Counter diffractometer - the effect of vertical divergence on the displacement and breadth of powder diffraction lines, *J. Sci. Instrum.* **34**, 355-363, 1957
- W. Prandl**, Phase Determination and Patterson Maps from Multiwavelength Powder Data, *Acta Cryst.*, **A46**, 988-992, 1990
- W. Prandl**, Phase Determination from X-ray Powder Diffraction Data. II. Partial Patterson Maps and the Localization of Anomalously Scattering Atoms, *Acta Cryst.*, **A50**, 52-55, 1994

- J. Reinhard**, Aufbau und Inbetriebnahme eines höchstauflösenden Pulverdiffraktometers im HASYLAB, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1989
- H. M. Rietveld**, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acts Cryst.* **22**, 151-152, 1967
- H. M. Rietveld**, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71, 1969
- H. Ritter**, J. Ihringer, J.K. Maichle, W. Prandl, SIMREF - Simultaneous Structure Refinement with Multiple Powder Diffraction Data Set, Institut für Kristallographie, Universität Tübingen, 1996
- K. Röttger**, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, W. F. Kuhs, Lattice constants and thermal Expansion of H₂O and D₂O Ice Ih between 10 and 265 K, *Acta Cryst.* **B50**, 644-648, 1994
- K. Röttger**, Rechnergesteuertes Guinierdiffraktometer mit automatischer Justierung und Umbau von Transmissions- in Reflexionsgeometrie. Dissertation, Universität Tübingen, Institut für Kristallographie, 1995
- T. M. Sabine**, A powder diffractometer for Synchrotron Source, *J. Appl. Cryst.* **20**, 173-178, 1987
- H. Seemann**, Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver, *Ann. Phys.*, **59**, 455-464, 1919
- D. P. Sibbons**, L. Furenlid, P. Pietraski, Z. Yin, Z. Li, G. Smith, B. Yu, R. Harlow, Instrumentation Developments for X-ray Powder Diffraction at Brookhaven, *Synchrotron Radiation News*, No. **4**, 21-26, 1999
- E. Straube**, Überstrukturen im Hoch-T_c-Supraleiter YBa₂Cu₃O_{6.5}, Dissertation, Universität Tübingen, Institut für Kristallographie, 1997
- H. Toraya**, T. C. Huang, Y. Wu, Asymmetric diffraction with parallel-beam synchrotron radiation, *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. **36**, Edited by J. V. Gilfrich et al. Plenum Press, New York, 609-616, 1993
- B. Toby**, Programm CMPR, NIST, 1999
- H. Toraya**, H. Hibino, K. Ohsumi, A new powder diffractometer for synchrotron radiation with a multiple-detector-system, *J. Synchrotron rad.* **3**, 75 -83, 1996
- V. Veksler**, *J. Phys. (U.S.S.R.)*, **9**, 153, 1945 *
- A. J. C. Wilson**, *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffraction*, Eindhoven: Philips Technical Library, 1963 *

-
- T. Wroblewski**, J. Ihringer, J. Maichle, High resolution powder diffraction at HASYLAB. Nucl. Instru.Methods, **A266**, 664-667, 1988
- T. Wroblewski**, Resolution Functions of Powder Diffractometers at a Synchrotron-Radiation Source, Acta Cryst. **A47**, 571-577, 1991

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Prandl und Herrn Prof. Dr. J. Ihringer für die interessante Themenstellung, den kreativen Freiraum, die konstruktiven Anregungen und die entgegengebrachte Unterstützung während des gesamten Projektes danken. Das unermüdliche Engagement von Herrn Prof. Dr. J. Ihringer bei der Erstellung von wichtigen Programmroutinen sei hier ausdrücklich erwähnt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn M. Schilling für die gute Zusammenarbeit und die konstruktive und mechanische Realisierung des MDS. Nur durch seine langjährige Erfahrung und sein technisches Know-how war der Bau dieses komplexen Detektorsystem möglich.

Einen wesentlichen Anteil am Erfolg des MDS hat das Team vom HASYLAB in Hamburg. An erster Stelle sei hier Herr M. Knapp zu nennen, welcher durch seine umfangreichen experimentellen Erfahrungen ganz entscheidende Impulse für die Entwicklung des MDS gab. Für die stete Unterstützung hinsichtlich konstruktiver Aspekte und der Beratung in Fragen zur Strahlungsoptik möchte ich Herrn Dr. T. Wroblewski danken. Außerdem gilt mein Dank Frau Gerda-Ingilt von Appen für die Fertigung der Analysatorkristalle, Herrn A. Berghäuser für die Arbeiten an der Elektronik und der Einbindung des MDS in die Steuerung der Beamline B2, Herrn W. Ternes für die mechanischen Arbeiten und Herrn Dr. T. Kracht für die Unterstützung bei Frage zur Software. Herrn Dr. H. Ehrenberg möchte ich für seinen engagierten Einsatz bei der Auswertung der Messdaten danken.

Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie, die mit zum Gelingen des Projektes beigetragen haben, danke ich. Hier sei Herrn Dr. K. Knorr für seine experimentellen Anregungen, den sehr interessanten Diskussionsrunden und der finanziellen Unterstützung zur Realisierung effizienter Arbeitsmethoden gedankt. Frau A. Treftz danke ich für die Unterstützung bei den mechanischen Arbeiten an wesentlichen Funktionseinheiten des MDS. Ein Dank der besonderen Art geht an Herrn K. Hagdorn, als Garant für die angenehme, menschliche Atmosphäre während meiner Arbeit im Institut. Herrn T. Lonkai und Herrn S. Mogck möchte ich für ihre Unterstützung bei den umfangreichen Testmessungen am MDS danken.

Außerdem danke ich Frau Dr. P. Schiebel und meiner Schwester für die gewissenhafte Durchsicht der doch umfangreichen Manuskripte und des Technischen Handbuchs des MDS.

Meiner Familie fühle ich mich zu besonderem Dank für die Opferbereitschaft und die Entbehrungen während der Zeit der Dissertation verpflichtet.

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des BMBF Projektes “Entwicklung zeit-effizienter Mess- und Auswerteverfahren zur Strukturanalyse von Pulverproben und Einkristallen mit Synchrotronstrahlung” unter dem Kennzeichen 05 SM8VTA 3 gefördert.

Lebenslauf

Name: Wolf-Hendrik Kaps
Geburtsdatum: 01.06.1965
Geburtsort: Quedlinburg
Familienstand: verheiratet, 1 Kind
Eltern: Joachim Kaps, Architekt
Ingrid Kügler, geb. Hoffmeyer, MTA

Schulbildung: 1972 - 1982 Realschule in Erfurt
1988 - 1991 Abitur-Fernstudium an der SGD in Darmstadt
1992 Abitur als Schulfremder am Gymnasium Neureut in Karlsruhe

Berufsausbildung: 1982 - 1985 Ausbildung zum MSR-Facharbeiter im Siemens Anlagenbau Teltow GmbH

Berufstätigkeit: 1985 - 1986 Außenmontage und Inbetriebnahme bei der Siemens Agententechnik und Energierverteilung Leipzig GmbH
1986 - 1992 Applikateur im Laborbereich Prozessgaschromatographie und im Engineering, tätig bei der Siemens AG in Karlsruhe
1993 Bereich HPLC und Diode Array Detection bei Hewlett Packard GmbH Waldbronn
1995 Systemhaus und analytische Entwicklung bei der Siemens AG in Karlsruhe
1996 - 1997 Erstellung und Produktion von Softwaredemos bei Siemens Analytical X-ray Systems in Karlsruhe
gewerbliche Tätigkeit WTA-Kaps seit 1997
seit August 1998 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Studium: 1992 - 1998 Physik-Studium an der Universität Tübingen
Juli 1998 Diplomprüfung - Thema der Diplomarbeit: "Analyse von Pulverbeugungsdaten mit der Maximum-Entropy Methode" in Zusammenarbeit mit der Bruker AXS GmbH Karlsruhe und MSL Cambridge

Dissertation: 1998-2000: Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. W. Prandl im Institut für Kristallographie in Zusammenarbeit mit HASYLAB Hamburg, Thema "Multi-Detektor-System für das hochauflösende Pulverdiffraktometer B2 am HASYLAB (DESY)"

Fortbildung: 1986 - 1987 Fernstudium an der AKAD in Stuttgart (Englisch, Französisch)
1988 Besuch der Alliance Française in Paris und des Oxford-House-College in London

Meine akademischen Lehrer waren:

Baumann, Clement, Fischer, Hübner, Ihringer, Kaul, Kern, Knorr, Lindner, Lutz, Müther, Plies, Prandl, Schief, Staudt, Wagner