

# Direkte Röntgenrefraktion an Mikrostrukturen

Andreas KUPSCH, Manfred P. HENTSCHEL, Axel LANGE, Giovanni BRUNO,  
Bernd R. MÜLLER

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, 12200 Berlin

**Kurzfassung.** Die durch Brechung an Mikrostrukturen abgelenkte Röntgenstrahlung wird direkt zweidimensional abgebildet. Dazu werden Modellproben einfacher Geometrie (Fasern, Kapillaren, monodisperse Nano- und Mikropartikel) mit einem auf 50  $\mu\text{m}$  kollimierten Synchrotronstrahl (20 keV) gescannt. Die nach den Regeln der geometrischen Optik an prismatischen und linsenartigen Grenzflächen abgelenkte Strahlung wird in etwa 3 Metern Entfernung von einem Flächendetektor mit 7  $\mu\text{m}$  Ortsauflösung zusätzlich zu der ungestörten Resttransmission des Primärstrahls registriert. In der Abfolge der Radiogramme werden die lokalen Orientierungsänderungen der Probekörper-Grenzflächen bei deren Abtastung mit wenigen Mikrometern Schrittweite bildhaft verfolgt. Mit der hier erreichten Winkelauflösung von etwa 3 Bogensekunden (Streuvektor-Inkmente  $\Delta k = 10^{-3}\text{nm}^{-1}$ ) kann bei 50  $\mu\text{m}$  Ortsauflösung das Materialvolumen bezüglich innerer Grenzflächen mit Nanometer-Separation auch bei hohen Abtastraten unterhalb einer Sekunde pro Bild charakterisiert werden.

## Einführung

Seit der Entdeckung der Wellennatur des Lichtes von Ch. Huygens [1] ist bekannt, dass Festkörper elektromagnetische Wellen aufgrund der Brechung ablenken, die verursacht wird von der Phasenschiebung durch die veränderte Lichtgeschwindigkeit. Mehr als 200 Jahre später wurde dieses Phänomen auch für Röntgenstrahlen entdeckt [2], jedoch ein weiteres Jahrhundert kaum beachtet. Trotz der im Unterschied zu sichtbarem Licht sehr kleinen Ablenkungswinkel (Brechungsindex nahe Eins) ist das angesichts eines „Streufaktors“ von 100 % bemerkenswert.

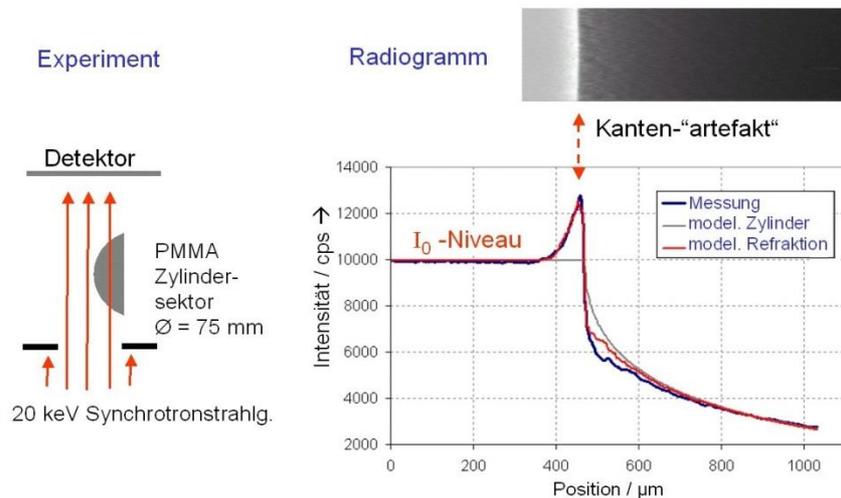
1987 haben Hentschel *et al.* [3] die Röntgenbrechung an zylindrischen Objekten wie Glas- und Polymerfasern sowie Metalldrähten quantitativ mit einer Streuformel beschrieben, welche die Intensitätsverteilung bis zum kritischen Winkel der Totalreflexion bei einigen Bogenminuten angibt. In der Folge wurde diese Entdeckung für die Entwicklung der Refraktions-Topographie zur zerstörungsfreien Charakterisierung spezifischer Oberflächen genutzt [4, 5]. Dieses Abtastverfahren detektiert typischerweise die Kleinwinkelstreuung mit einer konventionellen Kratky-Streukammer [6] der traditionellen Kristallographie.

Die direkte Abbildung der inneren Oberflächen-Struktur und Kantenartefakte auf einen 2D-Detektor haben Müller *et al.* [7] mit einem Analyse-Kristall hoher Winkelselektivität für die monochromatische Synchrotron Refraktions-Tomographie entwickelt.



Die Kantenartefakte allein haben Wilkins *et al.* [8] in der hochauflösenden polychromatischen Radiographie bei großen Probe-Detektor-Abständen beobachtet und unter Vernachlässigung der Ablenkung mit einem "Phasenkontrast" begründet. Andere Autoren bevorzugen die Interpretation der Kanteneffekte als Fresnel-Beugung [9]. Die klassischen analytischen Verfahren der kohärenten Kleinwinkelstreuung nach Guinier und Porod werden wegen der kleinen Streuintensitäten der Dipolstrahlung hier nicht als relevant für die Kanten-Artefakte in der Radiographie betrachtet [10, 11].

Beispielhaft zeigt Abb. 1 die hochaufgelöste radiographische Abbildung einer Zylinderkante mit refraktionsbedingter Überhöhung der Primärintensität, die landläufig als Phasenkontrast bezeichnet wird. Diese 20 keV Synchrotronradiographie zeigt links die experimentelle Anordnung mit einem 350 mm von der Probe entfernten Detektor und rechts das Radiogramm mit einem Intensitätsprofil PMMA-Zylinders von 75 mm Durchmesser. Die deutliche Überhöhung der Intensität über das  $I_0$ -Niveau (außerhalb des Zylinderschattens!) ist durch mit klassischen Schwächungsansätzen nicht erklärbar. Die Abb. 1 unterlegten Verläufe der puren geschwächten Intensität (grau) und der modellierten Refraktion (rot) erwiesen bereits in früheren Studien [12,13] als quantitativ konsistent mit den refraktionsrelevanten Parametern (Geometrie, Brechungsindex).



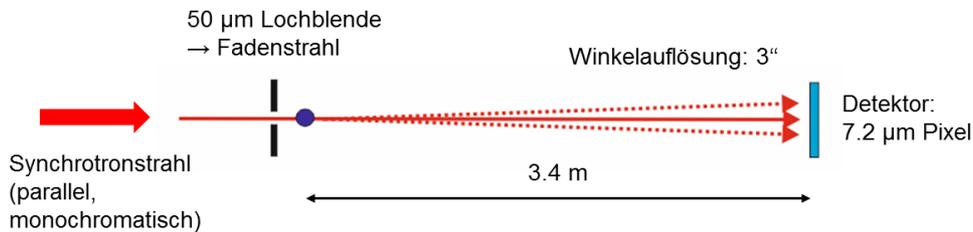
**Abb. 1:** Hochaufgelöste radiographische Abbildung einer Zylinderkante mit refraktionsbedingter Überhöhung der Primärintensität; links: experimentelle Anordnung mit dem Detektor 350 mm hinter der Probe; rechts: Radiogramm, Intensitätsprofil der Messung eines Modellzylinders und der Refraktions-Modellierung [13].

Da derartige in Radiogrammen auftretende „Artefakte“ als Phasenkontrast- oder Brechungseffekte zu diskutieren sind, soll zur eindeutigen Klärung der dadurch bedingten Überlagerung verschiedener Strahlwege im Folgenden die Probenabastung mit individuell unabhängigen Einzelstrahlen durchgeführt werden.

## 1. Messprinzip: direkte Refraktion

Hier wird eine Messaufstellung ohne sekundäre Diskriminierung benutzt (Abb. 2). Die vorgestellten Experimente wurden an der BAMline [14, 15] des Berliner Elektronen-Speicherring-Synchrotron BESSY durchgeführt. Die einfallende, annähernd parallele Strahlung wird mit einem Doppelkristallmonochromator (Si (111)) auf eine Bandbreite von 0.1% beschnitten und auf eine Lochblende gerichtet, so dass lediglich ein Fadenstahl (Durchmesser 50 µm) mit der Probe wechselwirkt. Die nominelle Mittenenergie wurde zu 20 keV gewählt.

Nach Wechselwirkung mit der Probe fällt die Strahlung ungehindert auf den Detektor (Abstand Probe-Detektor 3.4 m). Aufgrund des Primärstrahldurchmessers ergibt sich die Winkelauflösung zu 3 Bogensekunden ( $\Delta k = 10^{-3} \text{ nm}^{-1} = 1 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ ). Ein CdWO<sub>4</sub>-Fluoreszenzschirm (auf Quarzglas) konvertiert die Röntgenphotonen in sichtbares Licht, das durch ein Objektiv ( $f = 100 \text{ mm}$ ) auf ein 2048×2048 Pixel großes CCD-Array geführt wird (eff. Pixelgröße 7.2  $\mu\text{m}$ ).

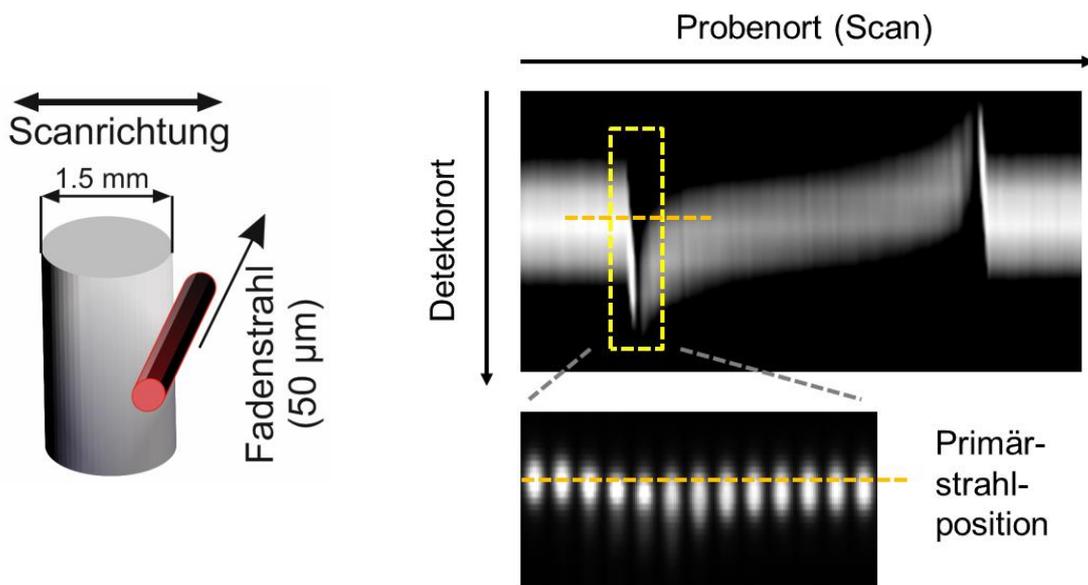


**Abb. 2:** Messprinzip zur direkten Refraktion mittels Fadenstrahl. Die Probe kann per Translation oder Rotation relativ zum Fadenstrahl manipuliert werden.

## 2. Experiment: Vollzylinder

Als Musterprobe bekannter Geometrie wurde ein Vollzylinder aus Polyamid mit einem Durchmesser von 1.5 mm ausgewählt. Dieser wurde in 10  $\mu\text{m}$ -Schritten durch den Primärstrahl verfahren (Abb. 3, links).

Beginnend mit der direkten Primärstrahlabbildung zeigt sich mit Eintritt in den Zylinderbereich sowohl eine Aufweitung als eine unstetige Änderung der Schwerpunktlage der ursprünglichen Intensitätsverteilung. Darüber hinaus wird über den gesamten Zylinderdurchmesser eine *kontinuierliche Schwerpunktsverschiebung* beobachtet. Diesen Verlauf gibt Abb. 3, rechts, wieder. Hier werden vertikale Schnitte durch Streubilder über dem Probenort seriell angeordnet (oben) und eine Auswahl von Einzelbildern im Bereich des Zylinderrandes gezeigt (unten).



**Abb. 3:** Zylinderabtastung (Translation) mit Fadenstrahl; links: Abtastgeometrie; rechts: vertikale Schnitte durch Streubilder über Probenort (oben) und Auswahl von Einzelbildern wie gemessen.

### 3. Modellierung

#### 3.1 Geometrische Optik

In völliger Analogie zum sichtbaren Licht findet das Brechungsgesetz nach Snellius auch für Röntgenstrahlung Anwendung. Trifft ein Röntgenstrahl aus dem Vakuum unter dem Winkel  $\beta_1$  (gemessen zur Oberfläche) auf eine Grenzfläche zu einem Material mit dem Brechungsindex  $n$  (Abb. 4), ändert er dahinter seine Richtung und es gilt:

$$\cos \beta_1 / \cos \beta_2 = n \quad (1)$$

wobei den Austrittswinkel  $\beta_2$  relativ zur Grenzfläche angibt. Der Brechungswinkel  $\theta$  (Streuwinkel) ergibt sich zu:

$$\theta = \beta_1 - \beta_2 = \beta_1 - \arccos(\cos \beta_1 / n) \quad (2)$$

An zylindrischen Querschnitten (formal: Radius  $R = 1$ ) ist der Eintrittsort  $x$  direkt mit dem Einstrahlwinkel  $\beta_1$  verknüpft (siehe Abb. 5):

$$x = \cos \beta_1 \text{ bzw. } \beta_1 = \arccos x \quad (3)$$

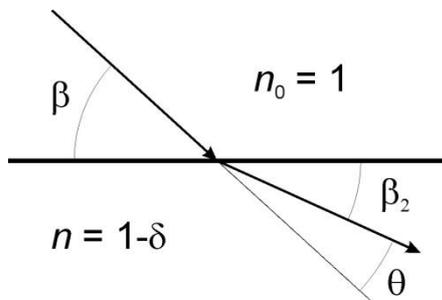
Da der Realteil des Brechungsindex

$$n = 1 - \delta \quad (4)$$

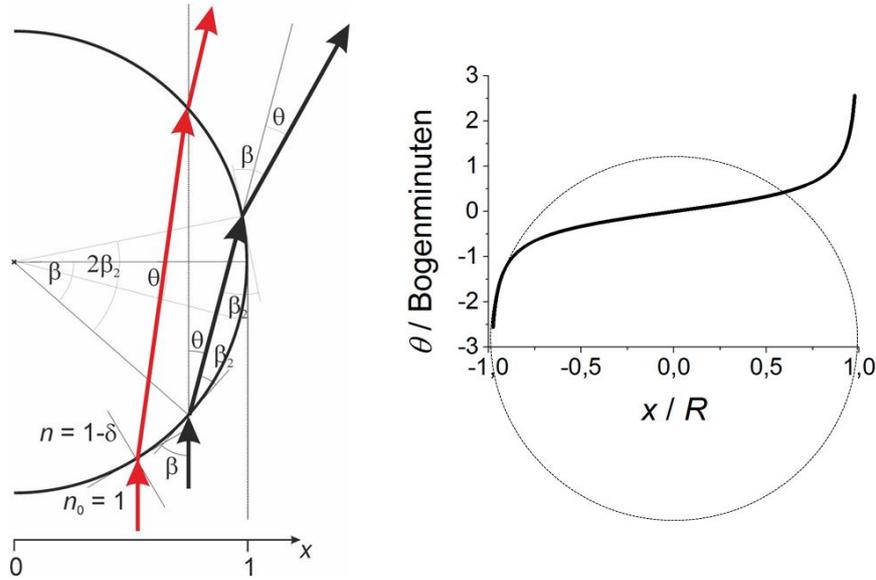
mit dem Brechungsdekrement  $\delta$  (geringfügig) kleiner als Eins ist (beispielsweise:  $\delta = 6.7 \times 10^{-7}$  für Polyamid bei 20 keV), wirken konvexe Objekte, wie ein Zylinder, als Zerstreulinse (d.h. Brechung vom Lot weg, in der Konsequenz *äußere* Totalreflexion, Abb. 5). Aus einfachen geometrischen Überlegungen folgt, dass die Brechungswinkel  $\theta$  bei Ein- und Austritt identisch sind.  $\theta$  als Funktion des Eintrittsortes  $x$  ergibt sich zu:

$$\theta(x) = \text{sign}(x)[\arccos x - \arccos(x/n)] \approx \text{sign}(x)\delta\sqrt{1/x^2 - 1} \quad \text{für } -1 \leq x \leq 1 \quad (5)$$

Die Funktion ist in Abb. 5 rechts abgebildet. Sie gibt quantitativ den gemessenen geometrischen Strahlversatz wieder.



**Abb. 4:** Strahlableitung durch Brechung und Totalreflexion an ebenen Grenzflächen; Strahlgeometrie mit einfallendem Strahl  $\beta$ , gebrochenem Strahl  $\beta_2$ .



**Abb. 5:** Zylinderabtastung mit Fadenstrahl; links: Strahlablendung an den Grenzflächen anhand zweier parallel einfallender Strahlen; rechts: Brechungswinkel als Funktion des Auftreffortes.

### 3.2 Wavelet-Transformation

Im Folgenden wird gezeigt, dass neben dem strahlenoptischen Ansatz im vorhergehenden Abschnitt wellenoptische Ansätze zwanglos zu analogen Resultaten führen.

Der komplexe Brechungsindex  $n = 1 - \delta + i\kappa$  umfasst neben der Dispersionskorrektur  $\delta$  im Imaginärteil die Absorptionskorrektur  $\kappa$  (verantwortlich für die Schwächung:  $\kappa = \mu\lambda/4\pi$ ). Eine ebene, in  $z$ -Richtung einfallende Welle mit der Wellenzahl  $k$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ) sei durch  $\Psi(z) = \exp(ikz)$  gegeben. Nach Durchdringung eines Objektes mit dem Brechungsindex  $n$  und einer Sehnenlängenverteilung  $d(x)$  (in  $z$ -Richtung) hat die Welle an den Orten  $(x, d(x))$  die Form

$$\Psi(d(x)) = \exp(iknd(x)) = \exp(-k\kappa d(x)) \exp(ik\delta d(x)) = A \exp(i\varphi) \quad (6)$$

wobei sowohl in die Amplitudendämpfung als auch in den (oszillierenden) Phasenterm die Sehnenlängenverteilung des Objektes direkt eingeht. Diese stellt sich für den Zylinderquerschnitt (Kreis) als

$$d(x) = 2\sqrt{R^2 - x^2} \quad (7)$$

bzw. mit  $R=1$  und Gl. (3) als  $d(\beta_1) = 2\sin\beta_1$  dar (Abb. 5).

Es ist anschaulich klar, dass  $d(x)$  an den Rändern des Zylinders besonders schnell ändert. Wird also  $d(x)$  als Polygonzug genähert, kann endlichen Intervallen  $\Delta x$  eine mittlere Steigung zugeschrieben werden, die an den Rändern groß wird.

Die folgende Betrachtung der Fouriertransformierten (FFT) solcher Intervalle hat den Hintergrund, dass die Bereiche unterschiedlicher Steigungen in Projektionsprofilen von Objekten zugleich Bereiche mit unterschiedlichen „Phasenrampen“ sind. Betrachten wir nun den Phasenverlauf im Objektraum als Frequenzinformation, so kann die nach FFT entstehende Verschiebung als Resultat im dazugehörigen dualen (Fourier-) Raum, hier dem Ortsraum, verstanden werden.

Die FFT  $F(k)$  einer beliebigen Funktion  $f(x)$  sei gegeben durch

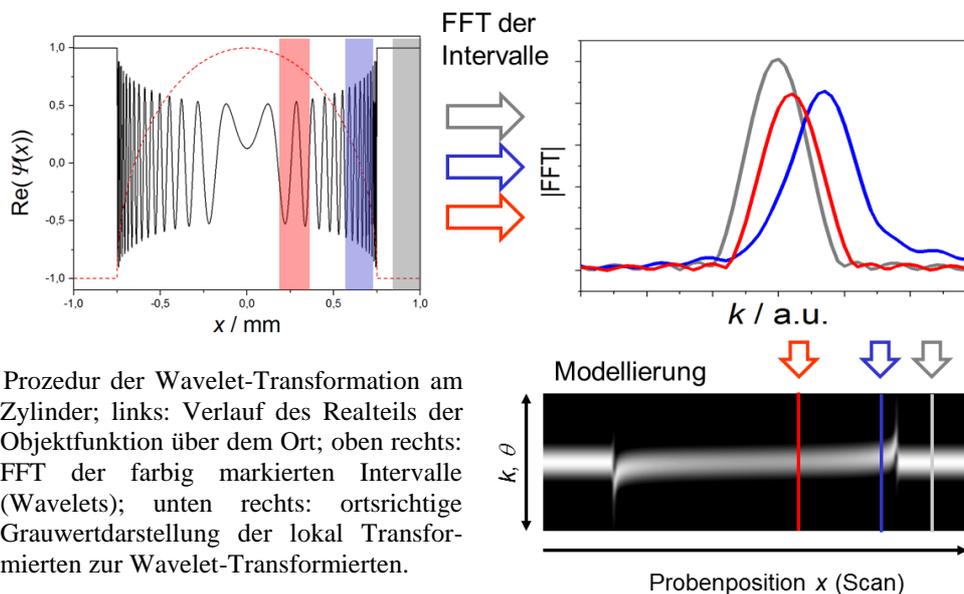
$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (8)$$

Die FFT des Produktes von  $f(x)$  mit einer Phasenrampe  $e^{ik_0x}$  ( $g(x) = f(x) e^{ik_0x}$ ) ergibt eine Verschiebung im Fourierraum

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{-ikx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i(k-k_0)x} dx = F(k - k_0) \quad (9)$$

In Analogie zur experimentellen Abtastung des Zylinders in endlichen Schritten wird die FFT für endliche Intervalle der Welle  $\Psi(d(x))$  ausgeführt, wie in Abb. 6 durch die verschiedenfarbigen Bereiche skizziert. Außerhalb des Zylinders (graues Intervall) wird die Welle nicht modifiziert; ihre FFT dient als Referenz mit Schwerpunkt bei  $k = 0$  (willkürlich). Nahe dem Zylinderdurchmesser ändert sich die Phase als Funktion des Ortes  $x$  nur geringfügig; der Schwerpunkt der FFT verschiebt sich. Nahe dem Zylinderrand (blaues Intervall) wird erwartungsgemäß die stärkste Verschiebung beobachtet. Über die simple Betrachtung von Anstiegen hinaus steigt auch der Anstieg innerhalb eines Intervalls (2. Ableitung) im Randbereich stärker, was zu einer Verbreiterung der Profile führt und damit die beobachtete Strahlaufweitung erklärt.

Die derart berechneten Profile werden gemäß ihrem Ursprungsort (Mitte des Intervalls) zusammengesetzt und als Grauwertbild dargestellt (Abb. 6, rechts unten). Das modellierte Bild gibt das Messergebnis (vgl. Abb. 3) phänomenologisch richtig wieder.



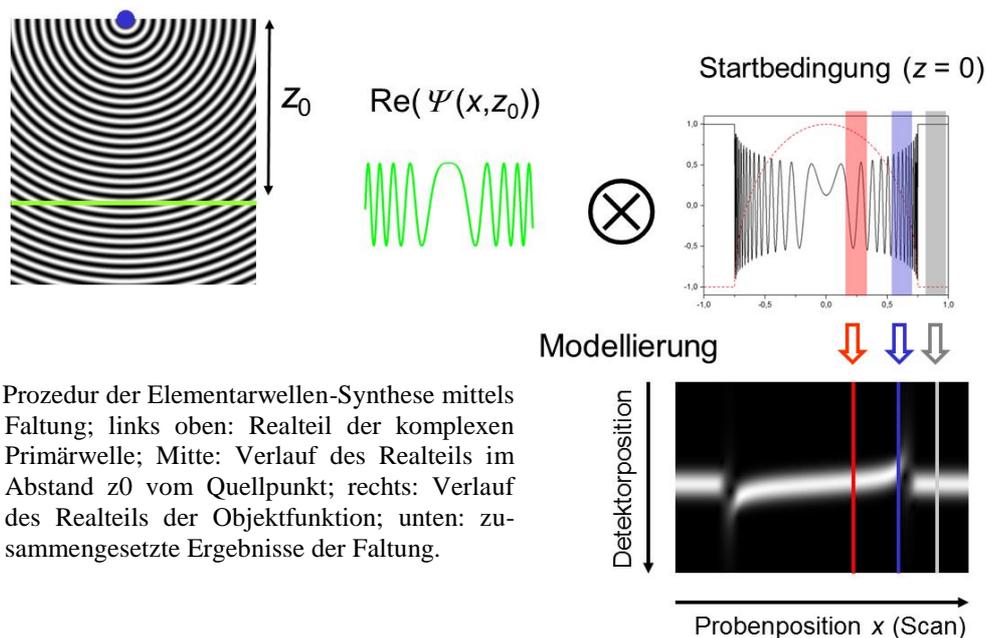
**Abb. 6:** Prozedur der Wavelet-Transformation am Zylinder; links: Verlauf des Realteils der Objektfunktion über dem Ort; oben rechts: FFT der farbigen markierten Intervalle (Wavelets); unten rechts: ortsrichtige Grauwertdarstellung der lokal transformierten zur Wavelet-Transformierten.

### 3.3 Synthese Huygens'scher Elementarwellen

Die Ergebnisse der Wavelet-Betrachtungen im vorhergehenden Abschnitt gelten unabhängig vom Beobachtungsabstand (Objekt-Detektor). Im Folgenden wird die Überlagerung von Elementarwellen, die bei Durchdringung gemäß Gl. (6) vom Objekt bezüglich Amplitude und Phase relativ zur Primärwelle modifiziert werden. Fehlweisungen durch Objektausdehnung in Strahlrichtung sind wegen der geringen Ablenkwinkel (resp. Brechungsdekrement  $\delta \ll 1$ ) vernachlässigbar. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt in

der voraussetzungslosen Wellenausbreitungsprozedur (ohne die diskriminierenden Randbedingungen des Kirchhoff-Fresnel'schen Beugungsintegrals).

Die numerische Umsetzung der Huygens'schen Elementarwellensynthese zur Erzeugung von Intensitätsmustern erfolgt durch ortsrichtige Addition aller *komplexen* Wellenamplituden und anschließender Bildung der Betragsquadrate. Abb. 7 skizziert die Abfolge dieser Prozedur anhand des hier betrachteten zylindrischen Objektes. Zur Beschleunigung der Rechnung wird die Überlagerung der modifizierten Objektfunktion (6) mit der Primärwelle im Abstand der Detektorebene  $z_0$  als Faltung beider komplexer Funktionen ausgeführt. Wie zuvor beschrieben werden auch hier die so berechneten Profile gemäß ihrem Ursprungsort zu einem Grauwertbild zusammengesetzt (Abb. 7, rechts unten). Auch diese Modellierung Bild gibt das Messergebnis (vgl. Abb. 3) phänomenologisch richtig wieder.

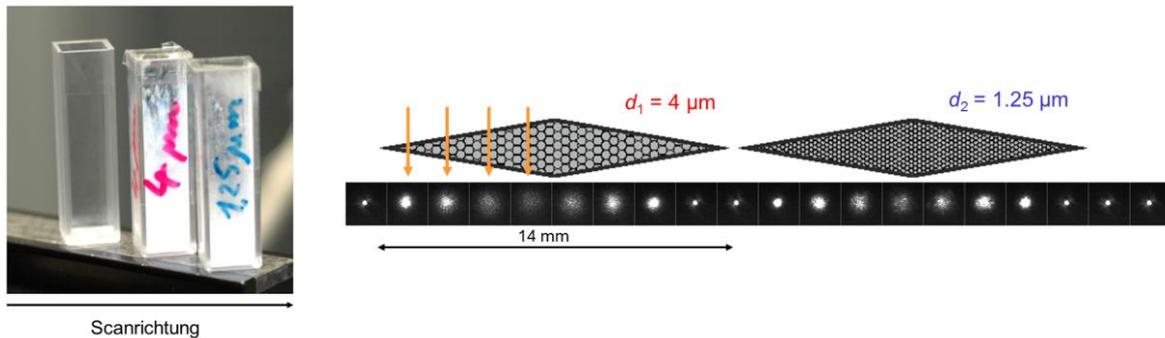


**Abb. 7:** Prozedur der Elementarwellen-Synthese mittels Faltung; links oben: Realteil der komplexen Primärwelle; Mitte: Verlauf des Realteils im Abstand  $z_0$  vom Quellpunkt; rechts: Verlauf des Realteils der Objektfunktion; unten: zusammengesetzte Ergebnisse der Faltung.

#### 4. Anwendung: monodisperse Pulver

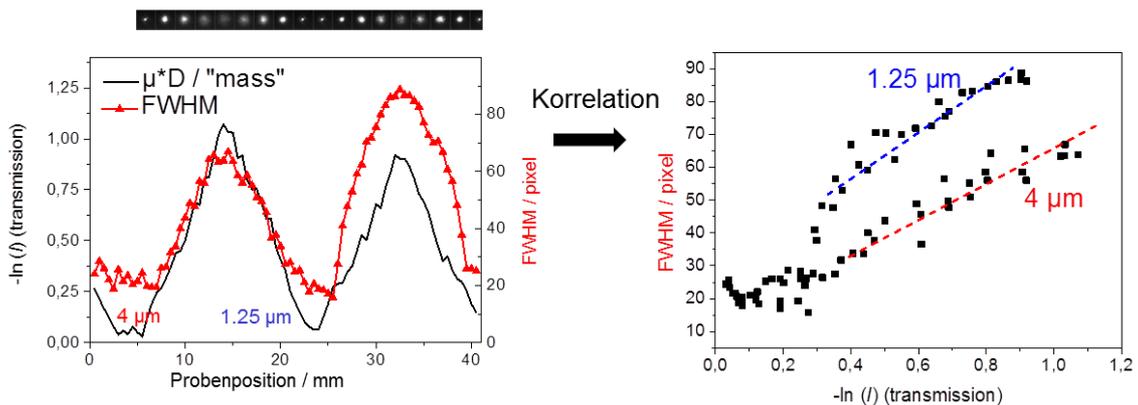
Mit der beschriebenen Messanordnung (Abb. 2) werden über das modellhafte Einzelobjekt eines Zylinders hinaus Schüttungen monodisperser sphärischer Pulver (Melaminharz ( $C_3H_6N_6$ ),  $\rho = 1.57 \text{ g/cm}^3$ ) in Küvetten mit quadratischem Querschnitt, die unter  $45^\circ$  zur Einfallsrichtung angeordnet wurden, untersucht.

Es handelt sich um zwei Fraktionen mit Kugeldurchmessern  $d_1 = 4 \mu\text{m}$ ,  $d_2 = 1.25 \mu\text{m}$  (gleiche Schüttdichte / schwächende Masse). Ausgehend von identischem Brechungsverhalten beider Partikelgrößen soll hier wegen der praktischen Bedeutung von Partikel- und/oder Porenagglomerationen in der Materialforschung jedoch das unterschiedliche Brechungsverhalten infolge multipler Grenzflächen beispielhaft vorgeführt werden, insbesondere weil die Konzentration solcher unterschiedlichen Grenzflächendichten innerhalb eines Einheitsvolumens eine wesentliche Kenngröße zur Charakterisierung von technisch relevanten Festkörpern wie Keramiken, Sinter- und Filtermaterialien sowie Pulvern aller Art bedeutet: die *spezifische Oberfläche*. Die Nachweismöglichkeit für spezifische Oberflächen wird mit dem beschriebenen Küvettenaufbau realisiert.



**Abb. 8:** Anordnung der Küvetten mit Melamin-Pulver und rechts deren Durchstrahlungsanordnung mit den darunter dargestellten einzelnen Streubildern.

Abb. 8 zeigt links die Küvetten mit Pulverfüllung und rechts deren Durchstrahlungsanordnung mit den darunter dargestellten einzelnen Streubildern. Ausgehend von einem kleinen Primärstrahl (linkes Bild der Serie) zeigen sich erhebliche Aufweitungen der Intensitätsverteilung mit zunehmender Durchstrahlungslänge und umgekehrt bis zum Erreichen des ursprünglichen Primärstrahls. Für die kleineren Partikel ergibt sich ein größerer Anstieg der Verbreiterung, d.h. der Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung (bei jeweils gleicher Schwächung, Abb. 9, links). Selbst unter Weglassung der Ortszuordnung gestattet die Korrelation der Halbwertsbreiten zur Schwächung (Abb. 9, rechts) eine eindeutige Zuordnung zur jeweiligen Partikelgröße.



**Abb. 9:** Verlauf der Halbwertsbreiten der Intensitätsverteilung und der „Masse“ über der Probenposition und rechts die Korrelation beider Größen mit eindeutiger Zuordnung zur jeweiligen Partikelgröße.

## Referenzen:

- [1] C. Huygens: Traité de la lumière, où sont expliquées les causes de ce qui luy arrive dans la reflexion et dans la refraction, et particulièrement dans l'étrange refraction du cristal d'Islande; Pierre van der Aa, Leiden (1690).
- [2] A. Larsson, M. Siegbahn, I. Waller: Der experimentelle Nachweis der Brechung von Röntgenstrahlen, Naturwissenschaften **12** (1924) 1212-1213.
- [3] M.P. Hentschel, R. Hosemann, A. Lange, B. Uther, R. Brückner: Röntgenkleinwinkelbrechung an Metalldrähten, Glasfäden und hartelastischem Polypropylen, Acta Cryst. A **43** (1987) 506-513.
- [4] M.P. Hentschel, K.-W. Harbich, A. Lange: Non-destructive evaluation of single-fiber debonding in composites by x-ray refraction, NDT & E International **27** (1994) 275-280.
- [5] K.-W. Harbich, M.P. Hentschel, J. Schors: X-ray refraction characterization of nonmetallic materials, NDT&E International **34** (2001) 297-302.
- [6] O. Kratky: Small Angle X-ray Scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky. Academic Press, London (1982).
- [7] B.R. Müller, A. Lange, M. Harwardt, M.P. Hentschel, B. Illerhaus, J. Goebels, J. Bamberg, F. Heutling: Refraction computed tomography, MP Materials Testing **46** (2004) 314-319.

- [8] S.W. Wilkins, T.E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany, A.W. Stevenson: Phase-contrast imaging using polychromatic hard X-rays, *Nature* **384** (1996) 335–338.
- [9] P. Modregger, D. Luebbert, P. Schaefer, R. Koehler, T. Weitkamp, M. Hanke, T. Baumbach: Fresnel diffraction in the case of an inclined image plane, *Optics Express* **16** (2008) 5142-5149.
- [10] A. Guinier, G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, 1955
- [11] G. Porod: Die Roentgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen, *Kolloidzeitschrift* **124** (1951) 83-114.
- [12] A. Lange, A.Kupsch, B.R. Müller, M.P. Hentschel: Edge Artefacts of Radiographic Images by X-ray Refraction, *Proceedings 18<sup>th</sup> World Conference on Non-Destructive Testing*, Durban (2012).
- [13] M.P. Hentschel, A. Kupsch, A. Lange, B.R. Müller: Refraktions-Interface-Radiographie, *Proceedings DGZfP-Jahrestagung, Dresden (2013), DGZfP-Proceedings BB 141-CD (2013)*.
- [14] W. Görner, M.P. Hentschel, B.R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm: BAMline: The first hard X-ray beamline at BESSY II, *Nucl. Instrum. Meth. A* **467–468** (2001) 703–706.
- [15] A. Rack, S. Zabler, B.R. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbels, M.P. Hentschel, W. Görner: High resolution synchrotron-based radiography and tomography using hard X-rays at the BAMline (BESSY II). *Nucl. Instrum. Meth. A* **586** (2008) 327–344.