Die Nachweisgrenzen der Röntgenfluoreszenzanalyse an der Synchrotronstrahlungungsquelle ELSA

von
Guido Sarrazin

Diplomarbeit in Physik

angefertigt im
Institut für Strahlen– und Kernphysik

vorgelegt der
Mathematisch– Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität
Bonn

im Juli 1995

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Referent	: Prof. Dr. H. Mommsen
Korreferent	: Prof. Dr. J. Ernst

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die Planung des Synchrotronlabors am **EL**ectronen **S**tretcher **A**ccelerator Ring (ELSA) des Physikalischen Instititus Bonn begann Anfang der achtziger Jahre. Nach Fertigstellung von ELSA 1989 erfolgte der Aufbau und die erste Erprobung der Synchrotronröntgenfluoreszenzanalyse (SYXRF[1]) [PAN91].

Um die Methode der SYXRF auch in dem Bereich des Nachweises von Spurenelementen anzuwenden, ist es nötig, die genauen Nachweisgrenzen der Methode an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA zu kennen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit von Spurenelementen wird durch die nicht zuordenbaren Zählraten in den gemessenen Spektren begrenzt. Den Verlauf der nicht zuordenbaren Zählraten im gesamten Spektrum bezeichnet man auch als Untergrundverlauf. Ziel der Arbeit ist es, diesen Untergrundverlauf für verschiedene Proben zu messen und daraus die Nachweisgrenzen der SYXRF für den bestehenden Meßaufbau an dem Synchrotronlabor im Physikalischen Institut Bonn zu bestimmen.

Im ersten Teil werden einige theoretische Überlegungen zur Nachweiswahrscheinlichkeit vorgestellt, und zwar an Hand der in der Literatur gängigen Definitionen der minimal nachweisbaren Zählrate. Die Nachweisgrenze verknüpft die minimal nachweisbare Zählrate mit dem Fehler der Untergrundzählraten unter dem Peakbereich. Die Definition der minimal nachweisbaren Zählrate in der Näherung für einen nicht exakt bestimmbaren Untergrund entspricht dem normalen Untergrundverlauf in einem gemessenen Spektrum, da hier in der Regel viele störende Röntgenfluoreszenzlinien vorhanden sind. Diese Definition der minimalen Zählrate wird deshalb für die Auswertung zu grundgelegt.

Die durchgeführten Messungen, die den experimentellen Untergrundver-

[1] Synchrotron X–Ray Fluorescence

lauf bei den verschiedenen Proben bestimmen, werden im folgenden Teil der Arbeit beschrieben und ausgewertet. Der Untergrundverlauf wird von störenden Röntgenfluoreszenzlinien, die durch minimale Verunreinigungen in der Probe entstehen können, bereinigt. Um die so aufbereiteten Spektren vergleichen zu können, werden sie absolut auf die Intensität der einfallenden Synchrotronstrahlung (SR) normiert.

Für die aufbereiteten und normierten Untergrundspektren werden nach der angegebenen Nachweiswahrscheinlichkeit die minimal nachweisbaren Zählraten für die jeweiligen Elemente bestimmt. Um diese Zählraten in minimal nachweisbare Konzentrationen für unendlich dicke Proben oder in absolute Flächenbelegungsdichten für dünne Proben an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA umrechnen zu können, wird die Methode der fundamentalen Parameter angewendet [SPA76]. Um die Nachweisgrenzen auch für die geplanten höheren Energien an ELSA abschätzen zu können, werden für dünne Proben zusätzliche theoretische Rechnungen durchgeführt. Bei dicken Proben ist eine derartige theoretische Berechnung nicht möglich, da sich hier der Untergrundverlauf durch die charakteristischen Röntgenfluoreszenzlinen der Probe nicht mehr rechnerisch erfassen läßt.

Um die SYXRF an Hand von Messungen zu erproben, werden drei Targets auf ihren Gehalt an Spurenelementen hin untersucht. Es handelt sich hierbei um ein Siliziumkristall und um zwei gepreßte Pillen aus Quarz und Silizium.

Kapitel 2

Sensitivität der Synchrotron-röntgenfluoreszenzanalyse

Die experimentelle Sensitivität der SYXRF hängt von den folgenden Parametern ab, die die absolute Intensität der Bestrahlung auf der Probe verändern:

- Form der anregenden spektralen Verteilung
- Meßzeit
- Blendenform und Größe
- Meßgeometrie

Darüber hinaus beeinflussen die Efficiency des verwendeten Röntgenfluoreszenzdetektors und die Zusammensetzung der zu untersuchenden Probenmatrix die Sensitivität. Aus diesen Größen und den tabellierten Röntgenproduktions– und Absorptionsquerschnitten [STO70] [VEI73] lassen sich mit Hilfe der Fundamentalparametermethode (FPM) die theoretisch zu erwartenden Röntgenfluoreszenzintensitäten entsprechend der Zusammensetzung der Probenmatrix berechnen [SPA76].

Das Programm SXNAX erlaubt es nach der FPM aus den gemessenen Linienintensitäten auf die Elementkonzentrationen in der bestrahlten Probe zu schließen [SXN90].

Wird der Hauptteil der anregenden Strahlung in der Probe absorbiert, gibt man von dieser *unendlich dicken* Probe die prozentuale Konzentration der in der Oberfläche angeregten Elemente an. Ist die Dichte und die Dicke der zu untersuchenden Probe bekannt, können darüber hinaus die absoluten Flächenbelegungsdichten der angeregten Elemente bestimmt werden.

2.1 Definition der minimalen Nachweisgrenze

Wenn die Peakzählraten in die Größenordnung des Fehler des Untergrunds kommen, läßt sich der Peak nur noch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit aus dem Untergrund heraus identifizieren. In der Literatur wird in der Regel ein Vertrauensintervall von 95% für die Peakidentifikation angegeben [JEN81].

Energiedispersive Detektoren nehmen Untergrund und Peak gleichzeitig auf. Um eine statistisch möglichst hohe Präzision für die Zählrate des Peaks zu erhalten, integriert man bei Spurenelementen über das 1.2 fache der *full width half maximum* (FWHM) der Peakmitte[1]. Für die Zählrate N_t eines in der Lifetime t aufgenommenen Peaks P folgt damit:

$$N_t = P + U \tag{2.1}$$

mit U als exakt angenommenem Untergrundwert unter dem integrierten Peakbereich. Der Peak P und seine Varianz σ_P sind damit folgendermaßen gegeben:

$$P = N_t - U \tag{2.2}$$

$$\sigma_P = \sqrt{\sigma_{N_t}^2 + \sigma_U^2} = \sqrt{N_t + \sigma_U^2} \tag{2.3}$$

Um die Grenze für die minimal nachweisbaren Zählraten festzulegen, muß die Streuung des Untergrunds betrachtet werden. Liegt kein Peak vor, so ist die in Gleichung 2.2 und 2.3 angegebene Zählrate $P = \delta$ und ihr Fehler $\sigma_P = \sigma_\delta$ nur abhängig von der Streuung des Untergrunds. Nimmt man einen poissonverteilten Untergrund an, wird die Zählrate δ normalverteilt sein mit dem Erwartungswert Null, da die Gesamtzählraten $N_t = N_U$ und der Untergrundwert U sich im Mittel aufheben [JEN81].

Als Nachweisgrenze für die minimalen Zählraten eines echten Peaks legt man den Wert fest, bei dem nur noch maximal 5 Prozent der Untergrundschwankungen irrtümlich als Peak identifiziert werden können und erhält so ein Vertrauensintervall von 95% für die Peakidentifikation. Da die Zählrate δ normalverteilt ist, erhält man aus der tabellierten Normalverteilung einen Wert von $+1.645\sigma_\delta$ für die 5% der Untergrundschwankungen. Für die mini-

[1] Trägt man die Integrationbreite in Einheiten von $FWHM$ gegen den relativen Fehler der Standardabweichung für den integrierten Peak auf, sieht man, daß für kleine Peak zu Untergrundverhältnise der optimale Integrationbereich zu $1.2FWHM$ gegenüber $2FWHM$ bei großen Verhältnisen verschoben ist [JEN81].

malen Zählraten δ_{MDL}[2] gilt demnach:

$$\delta_{MDL} \geq F_{MDL}\sigma_\delta = 1.645\sigma_\delta \tag{2.4}$$

Die minimale Zählrate hängt also von dem Fehler der Untergrundzählraten und dem Fehler des Untergrundwerts unter dem integrierten Peakbereich ab. Abhängig von der Methode der Untergrundbestimmung variiert der Fehler des Untergrundwerts und damit die Nachweisgrenze. Die beiden wichtigen Näherungen für einen genau bestimmten Untergrundwert und einen über die Breite des integrierten Peakbereichs abgeschätzten Untergrundwert werden im Folgenden kurz dargestellt.

Bei einem linearen Untergrundverlauf kann durch Mittelung über eine große Anzahl von Kanälen symmetrisch zur Peakmitte der Untergrundwert sehr genau bestimmt werden. Der Fehler des Untergrundwerts läßt sich dann gegenüber dem Fehler der Gesamtzählrate in Gleichung 2.3 vernachlässigen.

Mittelt man die Untergrundzählrate über $\frac{k_U}{2}$ Kanäle auf jeder Seite des Peaks, so ergibt sich der Untergrundwert U unter den k_P Kanälen des integrierten Peakbereichs zu:

$$U = \frac{N_U}{k_U}k_P \tag{2.5}$$

Der Fehler des Untergrundwerts ist dann:

$$\sigma_U = \frac{\partial U}{\partial N_U}\sigma_{N_U} = \frac{k_P}{k_U}\sqrt{N_U} \tag{2.6}$$

Ist die Anzahl der Kanäle $k_U \gg k_P$, kann man die Streuung des Untergrundwerts gegenüber der Streuung der Untergrundzählrate in Gleichung 2.3 vernachlässigen und es ergibt sich:

$$\sigma_\delta \approx \sqrt{N_U} \tag{2.7}$$

Für die minimal nachweisbaren Zählrate ergibt sich dann nach Gleichung 2.4 für einen genau bestimmten Untergrundwert folgender Zusammenhang:

$$\delta_{MDL} \geq 1.645\sigma_\delta = 1.645\sqrt{N_U} \tag{2.8}$$

In einem Spektrum mit vielen Linien läßt sich der Untergrundwert nicht mehr über eine große Anzahl von Kanälen genau ermitteln. Hier wird der Untergrundwert normalerweise über $\frac{k_U}{2} = \frac{k_P}{2}$ Kanäle, wobei k_P die Anzahl der Kanäle im integrierten Peakbereich sind, jeweils recht und links von der Peakmitte im Untergrundbereich gemittelt. Aus einer linearen Näherung

[2] δ_{MDL} ist die Abkürzung für *minimum detection limit.*

über die beiden Untergrundbereiche wird der Untergrundwert im Peakbereich bestimmt. In Gleichungen 2.5 und 2.6 ist dann $k_P = k_U$ und nach der Gleichung 2.3 ergibt sich für die Streuung des Untergrunds:

$$\sigma_\delta = \sqrt{N_U + N_U} \tag{2.9}$$

Die Nachweisgrenze für den ungenau bestimmten Untergrundwert ist demnach:

$$\delta_{MDL} \geq 1.645\sigma_\delta = 1.645\sqrt{2N_U} \tag{2.10}$$

Für die Nachweisgrenze der Röntgenfluoreszenzanalyse an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA wird Gleichung 2.10 zu Grunde gelegt, da in der Regel von einem nicht exakt bestimmbaren Untergrundwert ausgegangen werden muß. Der Untergrund wird hier über $1.2FWHM$ integriert.

In der Literatur werden noch andere Werte für das Vertrauensintervall, um einen Peak zu identifizieren, angegeben. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Faktoren, die sich in Abhängigkeit des angenommen Vertrauensintervalls nach Gleichung 2.4 ergeben. Für die beiden Speziallfälle eines genauen und über den Peakbereich gemittelten Untergrundwerts werden die Peakidentifikationswahrscheinlichkeiten in der linken und rechten Spalte angegeben.

Tabelle 2.1: Die Faktoren F_{MDL} in Gleichung 2.4, um einen Peak aus den Untergrundschwankungen mit der entsprechend angebenen Wahrscheinlichkeit, abhängig vom Fehler des Untergrundwerts, zu identifizieren.

F_{MDL}	$\sigma_\delta = \sqrt{N_U}$	$\sigma_\delta = \sqrt{2N_U}$
1.645	95 %	88 %
2	97.8 %	92.1 %
$1.645\ \sqrt{2} = 2.33$	99 %	95 %
$2\sqrt{2} = 2.83$	99.77 %	97.8 %
3	99.86 %	98.3 %

Die minimal nachweisbare Zählrate für ein Vertrauensintervall von 95% kann auch als doppelter Fehler des Untergrunds integriert über $2FWHM$ oder als dreifacher Fehler des Untergrunds integriert über $1FWHM$ angegeben werden [MOM78]. Um diese Nachweisgrenzen besser mit der Gleichung 2.10 vergleichen zu können, wurde der Integrationsbereich des Untergrunds auf $1FWHM$ umgerechnet. Vergleicht man die minimalen Zählraten δ^2_{MDL}

und δ^3_{MDL} mit der oben abgeleiteten Form δ^1_{MDL}, sieht man, daß alle drei Gleichungen zu recht ähnlich Ergebnissen führen.

$$\delta^1_{MDL} \geq 1.645\sqrt{2.4N_U} \simeq 2.5\sqrt{N_U} \tag{2.11}$$

$$\delta^2_{MDL} \geq 2\sqrt{2N_U} \simeq 2.8\sqrt{N_U} \tag{2.12}$$

$$\delta^3_{MDL} \geq 3.0\sqrt{N_U} = 3.0\sqrt{N_U} \tag{2.13}$$

Die sich aus dem Grenzkriterium ergebenden Zählraten müssen noch in Elementkonzentrationen oder bei endlicher Dicke des Targets in absolute Flächenbelegungsdichten umgerechnet werden.

Die Umrechnung geschieht entweder mit Standards, deren Zusammensetzung genau bekannt sind, oder über die FPM. Wegen der erheblichen Absorptionseffekte in dicken Proben müßten die Standards relativ ähnliche Zusammensetzungen aufweisen wie die zu untersuchenden Proben, um die Absorptionseffekte in der unbekannten Probe zu berücksichtigen.

Da das Verfahren über Standards zur Bestimmung der Konzentrationen in einer Probe relativ aufwendig ist, wird die Methode der fundamentalen Parameter zur Berechnung von Konzentrationen und absoluten Flächenbelegungsdichten verwendet.

Kapitel 3

Experiment

Die experimentellen Messungen an verschiedenen Reinelementtargets sollen den vollständigen Untergrundverlauf in den Fluoreszenzspektren für den von der SR angeregten Energiebereich von 1.5 keV bis 30 keV bestimmen. Hieraus läßt sich dann die Größe der Nachweisgrenzen der Röntgenfluoreszenzanalyse an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA für den bestehenden Meßaufbau ableiten.

3.1 Experimenteller Aufbau der SYXRF

Der Meßplatz für die Röntgenfluoreszenzanalyse befindet sich im Synchrotronlabor des Physikalischen Instituts Bonn am ELSA–Ring. Die verwendete Meßapparatur liegt am Ende vom Strahlrohr Bonn 1.

Da die Meßergebnisse nach der FPM ausgewertet werden, ist es notwendig, die Form und Intensität der anregenden spektralen Verteilung und die Intensitäten der Röntgenfluoreszenzlinien der enthaltenen Elemente für die zu untersuchende Probe genau zu kennen. Entsprechend besteht der Meßaufbau der SYXRF aus zwei Hauptkomponenten. Im vorderen Teil der Meßapparatur wird die Form und die absolute Intensität der anregenden spektralen Verteilung bestimmt. In der bleiausgeschlagenen Meßkammer im hinteren Teil der Apparatur wird die durch die SR angeregte Fluoreszenzstrahlung (FS) in der Probe von einem energiedispersiven Detektor nachgewiesen.

Die auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigten Elektronen im ELSA–Ring strahlen tangential SR ab, die in der Ebene des ELSA–Rings polarisiert ist. Die SR tritt am Anfang des Meßaufbaus der SYXRF (Abbildung 3.1 Punkt 1) durch ein 200 μm dickes Aluminiumfenster aus dem Vakuum in Luft ein.

Die vertikale Breite des Elektronenstrahls in ELSA läßt sich indirekt über

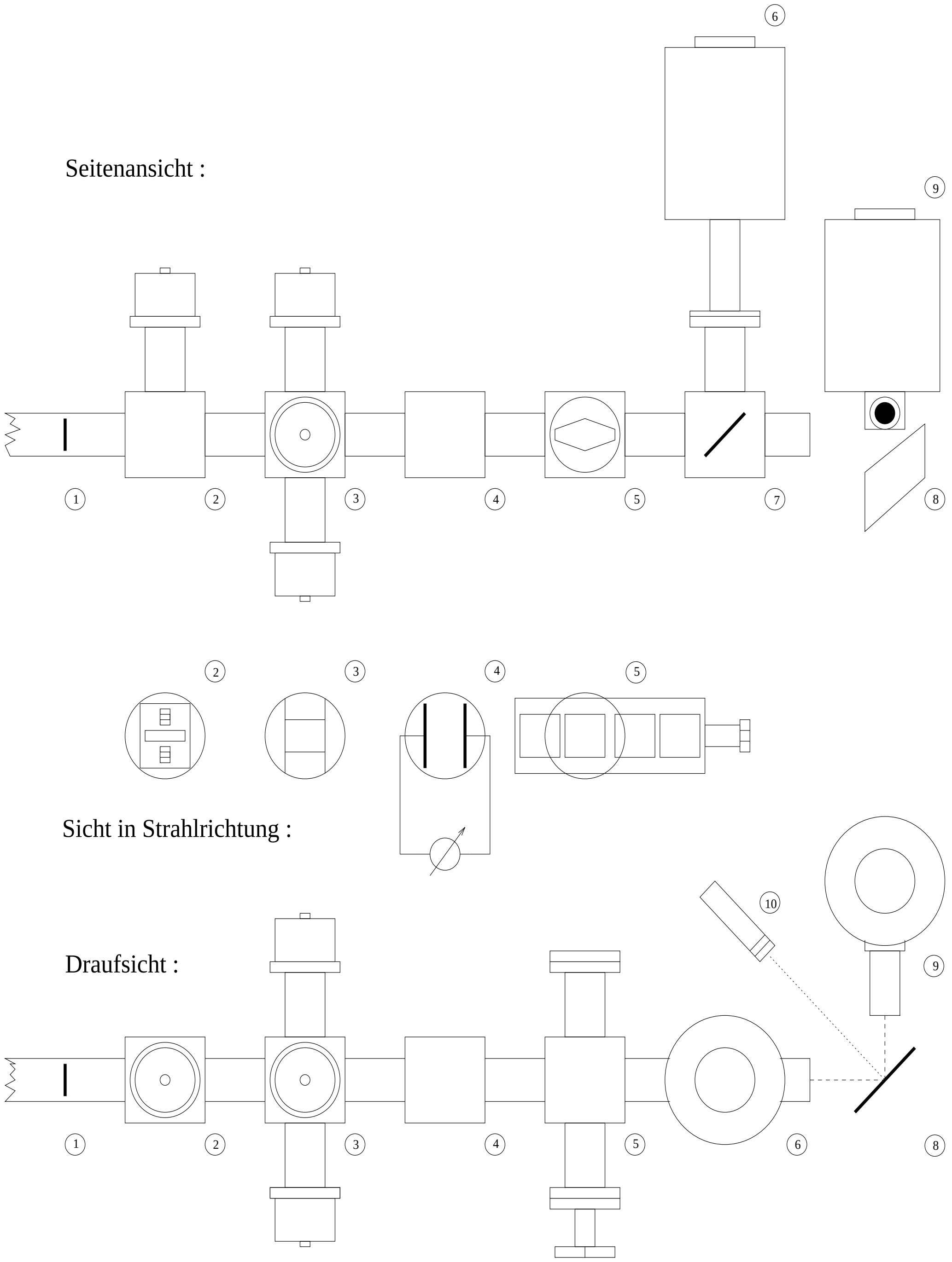

Abbildung 3.1: Prinzipeller Meßaufbau der Synchrotronröntgenfluoreszenzanalyse mit (1) 200 μm Alu. Eintrittsfenster, (2) Diodenarray, (3) Blendensystem, (4) Ionisationkammer, (5) Al–Absorber, (6) Streudetektor, (7) Streutarget, (8) Fluoreszenztarget, (9) Röntgenfluoreszenzdetektor, (10) Justagelaser.

die Breite der SR bestimmen. Das Diodenarray [HEIM95] (Abbildung 3.1 Punkt 2), was vertikal zur Polarisationsebene auf den Strahlschwerpunkt zentrierbar ist, mißt mit je drei Siliziumdioden in der vertikalen Richtung die Intensität der SR am Rand. Aus den häufigeren Einzelmessungen der Dioden während einer Messung wird eine mittlere Intensität für jede Diodenposition arithmetisch gemittelt. Mit Hilfe der inneren vier Stützpunkte wird eine Verteilung nach der Gaußschen Glockenkurve extrapoliert. Entfaltet man die gemessene Verteilung der SR mit der natürlichen Strahlungsbreite der SR, erhält man die Breite des Elektronenstrahls in ELSA.

Bei bekannter Halbwertsbreite des Elektronenstrahls, eingestellter vertikaler Blendenbreite und den festen Maschinenparametern von ELSA[1] läßt sich die Form der anregenden spektralen Verteilung nach der Lippman–Schwinger–Gleichung berechnen [KUN78] [WEB83].

Die SR wird an einer 124 μm dicken Kaptonfolie[2] (Abbildung 3.1 Punkt 7) gestreut. Die hier entstehende Streustrahlung wird vertikal zur Polarisationsebene in einem energiedispersiven Detektor (Abbildung 3.1 Punkt 6) nachgewiesen. Als Streudetektoren werden KeVeX 10[3] und KeVeX 30[4] verwendet. Die Intensität der SR wird hierbei kaum abgeschwächt.

Die Streustrahlung läßt sich bei bekannter Zusammensetzung des Streutargets nach der FPM berechnen. Der kohärent gestreute Anteil wird nach der Thomson Gl. [JAC83] und der inkohärente Anteil nach der Klein–Nishina Gl. [EVA55] unter Verwendung der tabellierten kohärenten Form– und inkohärenten Streufaktoren berechnet [HUB75] [HUB79]. Aus dem Verhältnis der theoretischen zu der experimentell gemessenen Streustrahlung läßt sich dann auf die absolute Intensität der anregenden spektralen Verteilung schließen [STR93].

Die Ionisationskammer (Abbildung 3.1 Punkt 4), bei einem Druck von 100 mbar betrieben, stellt die veraltete Komponente zur Bestimmung der Strahlintensität dar [PAN91].

Das Blendensystem (Abbildung 3.1 Punkt 3) gestattet es, über die vertikalen und horizontalen Blendeneinstellungen die Form und die absolute Intensität der anregenden SR für die jweiligen Messungen zu optimieren [DITT93].

Die unterschiedlich dicken Aluminiumabsorber (Abbildung 3.1 Punkt 5) erlauben eine Aufhärtung der anregenden spektralen Verteilung. Hierbei wird für härtere anregende spektrale Verteilungen die Streustrahlung zu höheren

[1] Elektronenenergie von 2.3 GeV und einem Krümmungsradius von 10.88 m.

[2] Kapton ist ein Polymer, daß aus 3% Wasserstoff, 69% Kohlenstoff, 7% Stickstoff und 21% Sauerstoff besteht.

[3] KeVeX, Burlingame, USA; Si(Li) Detektor mit $10 mm^2$ Kristalloberfläche.

[4] KeVeX, Burlingame, USA; Si(Li) Detektor mit $30 mm^2$ Kristalloberfläche.

Energien verschoben.

Um einen möglichst geringen Streustrahlungsuntergrund bei der Messung der RF zu erhalten, steht der Fluoreszenzdetektor (Abbildung 3.1 Punkt 9) vertikal zum Synchrotronstrahl in der Polarisationsebene im Minimum der Streustrahlung. Als Fluoreszenzdetektor wird ein Link–Detektor[5] mit einer Auflösung von 133 eV bei 5.9 keV verwendet.

Die Flächen der RF–Linien werden mit dem Spektrenauswerteprogramm CSA ermittelt und können dann mit der FPM weiterbearbeitet werden [KUM89].

3.2 Messungen

Bei der Untersuchung von Proben mit SR ergeben sich zwei typische Strukturen für den Untergrundverlauf in den gemessenen Fluoreszenzspektren. Bei dünnen organischen Proben, die keine direkt nachweisbaren RF–Linien aufweisen, ist die Streustrahlung auf Grund der unvollständigen Polarisation der SR die größte Untergrundkomponente, die den Nachweis von Elementen im Energiebereich der Streustrahlung entscheidend senkt.

Die andere Klasse von Proben sind die Metalltargets, die durch ihre angeregten charakteristischen RF–Linien den Untergrundverlauf in den gemssenen Spektren stark prägen.

In der Strahlzeit am 15. Dezember 1994 wurden hauptsächlich Reinmetallspektren aufgenommen. Als Vertreter der Metalltargets wurden für die K–Schalen Anregung Kupfer, Molybdän und Silber, und für die L–Schalen Anregung Blei ausgewählt. Bei den leichten Targets wurde eine 115 μm dicke Kaptonfolie bei verschieden dicken Aluminiumabsorbern, sowie ein Glasobjektträger aus Siliziumdioxid untersucht.

Da jedoch der Streudetektor KeVeX 30 bei den Messungen teilweise kurzfristig aussetzte, gab es für diese Spektren keine unabhängigen Normierungsgrößen.

Der bei der Nachmessung am Mittwoch, dem 8. Februar 1995 geteste-te Ersatzdetektor KeVeX 10 für das Streuspektrum lieferte ebenfalls keine verläßlichen Streuspektren zur unabhängigen Normierung.

Ziel der letzten Messung am 28. März 1995 war es, die bestehenden Röntenfluoreszenzspektren der beiden vorhergehenden Strahlzeiten durch kurze Wiederholungsmessungen bei funktionierendem Streudetektor nachzunormieren.

---

[5]Oxford Analytical/Link Systems Ltd., Abingdon, England; Si(Li) Detektor mit 10 mm^2 Kristalloberfläche.

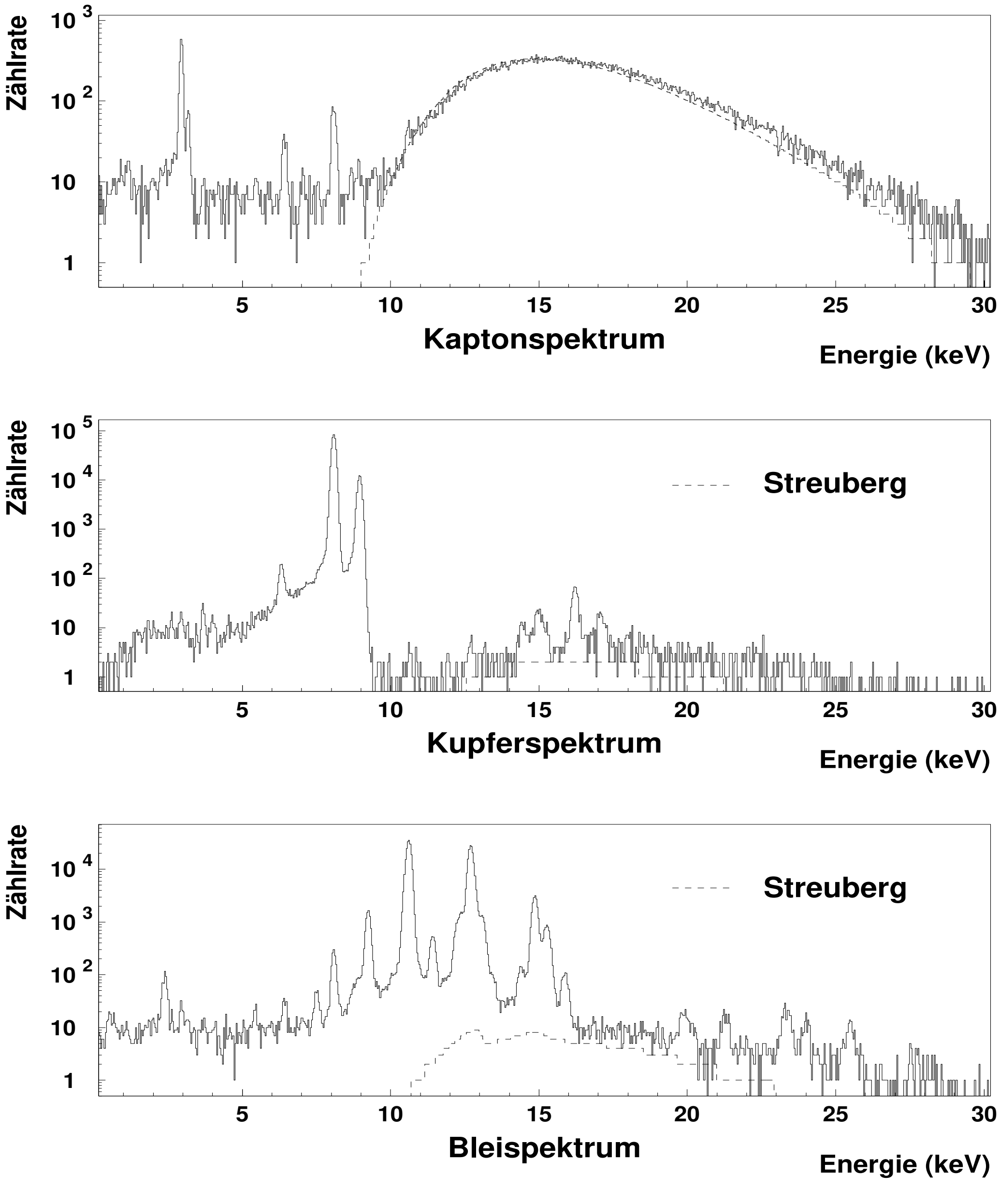

Abbildung 3.2: Spektren aufgenommen bei 2.3 GeV, 1.2 mm Al–Absorber und 1000 s lang an

a) (Oben) einer 115 μm dicken Kaptonfolie, bei einem ELSA–Strom von 16.5 mA und einer Blende von 500 x 1000 μm^2.

b) (Mitte) einem *unendlich dicken* Kupfertarget, bei einem ELSA–Strom von 12.3 mA und einer Blende von 150 x 150 μm^2.

c) (Unten) einem *unendlich dicken* Bleitarget, bei einem ELSA–Strom von 4.8 mA und einer Blende von 200 x 200 μm^2.

Mit eingezeichnet ist die normierte Streustrahlung.

In der Märzstrahlzeit wurden darüber hinaus zwei hochreine Proben für das Physikalische Institut untersucht, bei denen eine genaue Bestimmung der Spurenelementkonzentration gewünscht wurde.

Für den geplanten Aufbau der XYZ–Schrittmotoren wurden einige ortsaufgelöste Testmessungen durchgeführt. An einem hochreinen Siliziumkristall sollte eine Veränderung in der Spurenelementkonzentration über eine bestehende Grenzschicht nachgewiesen werden.

Die drei Spektren, die in den Abbildungen 3.2 a, b und c wiedergegeben sind, stammen aus der Strahlzeit vom Februar und wurden bei 2.3 GeV ELSA–Energie mit 1.2 mm Al-Absorber und einer Messzeit von 1000 s aufgenommen.

Die theoretisch zu erwartende Streustrahlung, normiert auf die einfallende Intensität der anregenden spektralen Verteilung, ist in allen drei Spektren gestrichelt eingezeichnet. Es liegt gut sichtbar eine Übereinstimmung mit der gemessenen Form im Spektrum vor. Bei der Berechnung der Streustrahlung in dem Bleispektrum wirken sich die Absorptionskanten ($L_{IIIab} = 13.04$ keV und $L_{IIab} = 15.2$ keV) aus und bewirken ein Absinken der Streustrahlung bei 13.0 keV und 15.5 kev, da die Streustrahlung von dem Blei hier absorbiert wird.

Im Kaptonspektrum (Abbildung 3.2 a) ist der durch die Streustrahlung entstehende Streuberg die dominante Komponente im Untergrundverlauf ab einer Energie von 10 keV. Im Zwischenbereich von Probe und Fluoreszenzdetektor wird das Argon in der Luft angeregt und im Detektor nachgewiesen. Die charakteristischen RF–Linien des Argons bei 2.96 keV für die Kα–Linie und 3.19 keV für die Kβ–Linien sind im vorderen Teil des Spektrums deutlich zu erkennen. Im Kaptonspektrum ist der Untergrundverlauf im Energiebereich von 1.5 keV bis zur vorderen Flanke des Streubergs fast konstant und läßt sich durch eine konstante Untergrundzählrate pro Kanal nähern.

Im Kupferspektrum (Abbildung 3.2 b) sieht man die charakteristischen RF–Linien der K–Schale bei K$\alpha = 8.04keV$ und K$\beta = 8.91keV$. Bei der Verwendung von Halbleiterdetektoren gibt es eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, daß bei dem Nachweis von einem Röntgenquant die charakteristische Energie des verwendeten Halbleiterelements im Kristall entweicht. Die dadurch entstehende Linie im Spektrum bezeichnet man als Escape Peak. Bei dem verwendeten Siliziumhalbleiterdetektor sieht man den Escape Peak für die Kupfer Kα–Strahlung deutlich bei einer Energie von 6.3 keV. Die Anhebung des Untergrundverlaufs vor den beiden K–Linien ensteht durch unvollständige Ladungssammlungen im Detektorkristall. Auf dem gestirchelt eingezeichneten Streuberg sieht man die Summenpeaks der beiden K–Linien des Kupfers.

Da Blei sich bei einer ELSA Energie von 2.3 GeV nur über die L–

Strahlung nachweisen läßt, sieht man in dem Bleispektrum (Abbildung 3.2 c) die vielen Linien der L–Schale. In dem Energiebereich der L–Linien ist der Nachweis von Spurenelementen wesentlich schwieriger.

3.3 Aufbereitung der Untergrundspektren

Der Untergrundverlauf in den gemessenen Spektren bei der SYXRF besteht aus folgenden Komponenten:

- Streustrahlung
- Escape–Peaks
- Unvollständige Ladungssammlung im Detektor
- Statistisches Rauschen

Die gemessenen Röntgenfluoreszenzspektren zeigen, wie in den drei Spektren in Abbildungen 3.2 a, b und c zu sehen ist, gerade im Energiebereich von 3.0 keV bis 10 keV eine Vielzahl von kleinen Linien, verursacht durch Verunreinigungen in den Reinelementproben, die durch die hohe Sensitivität deutlich sichtbar den reinen Untergrundbereich überdecken. Diese Linien müssen für die Bestimmung der Nachweisgrenze in den jeweiligen Reinelementspektren korrigiert werden.

Das bei der Dezemberstrahlzeit aufgenommene Molybdänspektrum ist in der Abbildung 3.3 vor und nach der Aufbereitung des Untergrundes wiedergegeben. Im vorderen Energiebereich des Spektrums wurde die sich nach der Röntgenfluoreszenzauswertung ergebende Untergrundzählrate pro Kanal eingesetzt. Gleichzeitig wurde der gesamte Zählratenverlauf geglättet, um statistische Schwankungen bei der Sensitivitätbestimmung zu minimieren.

Die durch das Reinelement auftretenden charakteristischen RF–Linien wurden nicht herausgefittet, da sie bei einer Messung die Nachweiswahrscheinlichkeit in der jeweiligen Probe entscheidend senken.

Analog wurden die anderen Reinelementspektren aufbereitet.

3.4 Bestimmung der Halbwertsbreiten

Für die experimentelle Bestimmung der Nachweisgrenze aus den aufbereiteten Untergrundspektren muß die energieabhängige Halbwertsbreite für die jeweiligen Spurenelemente bekannt sein. In der Literatur wird die Beziehung der FWHM zur Energie wie folgt angegeben [JEN81]:

$$FWHM^2 = a_0 + a_1 E \tag{3.1}$$

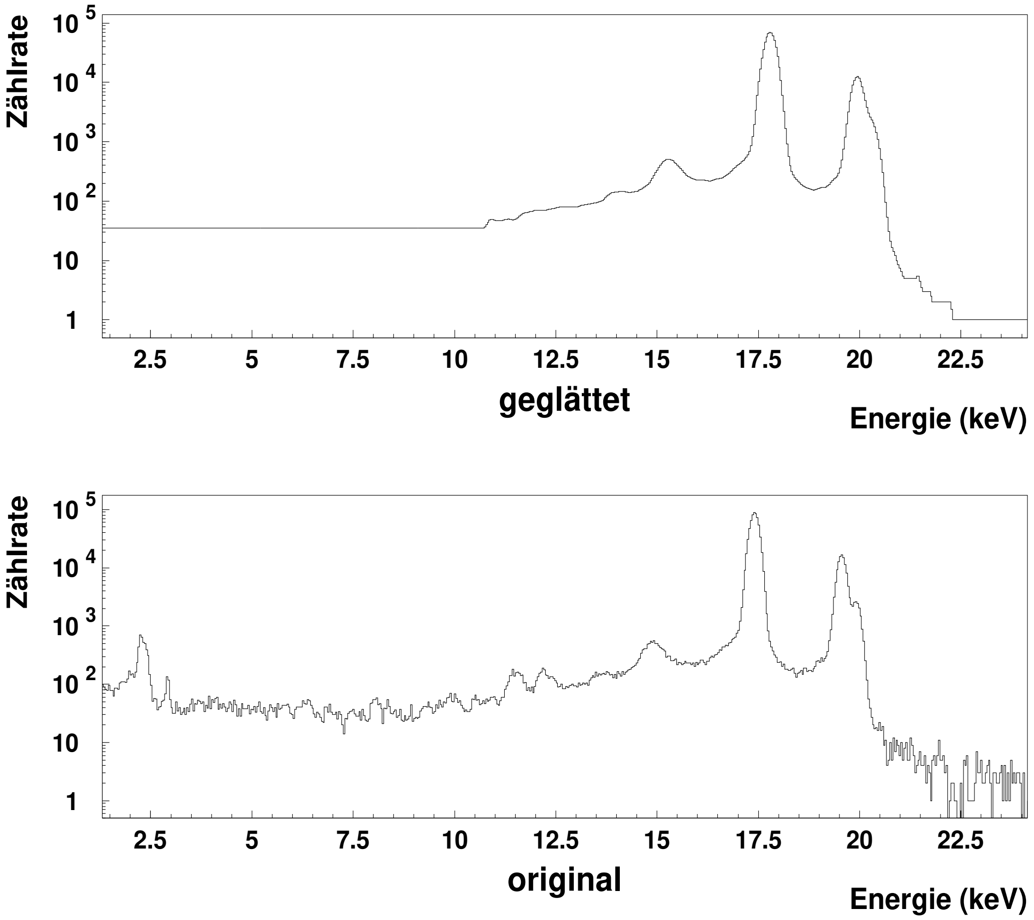

Abbildung 3.3: Molybdänspektrum vor und nach der Untergrundaufbereitung, aufgenommen bei 2.3 GeV, 22.8 mA, 0.7 mm Al–Absorber, Blende von 50 mal 150 μm^2 und 1000 s Meßzeit.

Anhand der Argon K_α, der Kupfer K_α und der Silber $K_{\beta 1}$ Linie wurden die Konstanten in Gleichung 3.1 zu $a_0 = 0.48$ und $a_1 = 2.136$ mit einem $\chi^2 = 2.3$ bestimmt.

3.5 Normierung der Spektren

Wegen fehlender Streuspektren bei den ersten beiden Messungen im Dezember 94 und Februar 95 ist hier eine Normierung der Spektren nur indirekt möglich. Die experimentell gemessenen Linienintensitäten an dem SYXRF–Aufbau werden von der FPM mit einer sehr hohen Präzision bestätigt [HEIM95].

Somit besteht die Möglichkeit, über die bekannte Zusammensetzung der bestrahlten Targets auf die absolute Intensität der anregenden spektralen Verteilung zu schließen. Die so gewonnenen Normierungsfaktoren für die ersten beiden Meßzyklen wurden zur Sicherheit noch einmal mit den nachgemessenen Reinelementtargets bei funktionierendem Streudetektor der Märzstrahlzeit verglichen, um etwaige Fehler bei der Normierung zu vermeiden.

In die Normierung nach der FPM fließen ein:

- Geometrie des Meßaufbaus
- Anregende spektrale Verteilung[6]
- Aufhärtung der spektralen Verteilung
- Zusammensetzung des Targets
- Zählrate des Hauptelements im Target[7]

Der sich nach dem Programm SXNAX daraus ergebende Intensitätsfaktor ist das Produkt aus Elektronenstrom, Meßzeit und, falls eine nicht quadratische Blende gewählt wurde, dem Faktor der horizontalen Blendenabweichung. Da die Meßzeit und die Blendeneinstellungen sehr genau bekannt sind, läßt sich somit der effektive Elektronenstrom in ELSA berechnen, der die jeweiligen Spektren erzeugt hat. Vergleicht man die reellen ElSA Elektronenströme mit den nach der FMP berechneten effektiven Elektronenströmen, ergibt sich für die einzelnen Meßzyklen ein relativ konstanter Verlustfaktor, wogegen zwischen den Strahlzeiten teilweise erhebliche Unterschiede bestehen. Diese Differenz zwischen den beiden Strömen lassen sich durch Abschattungseffekte der SR erklären [HEIM95].

Da das Untergrundverhalten in den Reinelementspektren aus den ersten beiden Strahlzeiten mit einer hinreichend hohen Statistik aufgenommen wurde, ist es ausreichend, diese Spektren mit dem effektiven ELSA–Elektronenstrom zu korrelieren.

[6] Indirekt geht hier die vertikale Blendenbreite ein.

[7] Abhängig von der Art des Spektrums wird hier die stärkste Röntgenfluoreszenzlinie oder die Zählrate des Streubergs genommen.

Im Normalfall berechnet man mittels der FPM bei genauer bekannter Zusammensetzung des Streutargets den Intensitätsfaktor für das gemessene Streuspektrum. Bei der März–Strahlzeit wurden die gemessenen Targets nach beiden Verfahren ausgewertet. Der sich daraus ergebende Zusammenhang zwischen Röntgenfluoreszenzintensität des jeweiligen Reinelements und des dazugehörigen Intensitätsfaktors sollte sich bei den ersten beiden Strahlzeiten bestätigen. Vergleicht man die Intensitätsfaktoren nach den verschieden Normierungsmethoden für die jeweiligen Spektren, stimmen diese bei den Metallspektren innerhalb eines Fehlers von 10 % gut überein.

Die Normierung nach den Röntgenfluoreszenzspektren überschätzt bei den Kaptonspektren den effektiven Strom systematisch, da hier die Luftstreuung vernachlässigt wurde. Aufgrund der offenen Probenhalterung ist es schwer, hier eine Näherung für die Luftstreung bei der theoretischen Normierung nach den Röntgenfluoreszenzspektren zu berücksichtigen. Da alle Kaptonspektren bei ähnlicher Meßgeometrie durchgeführt wurden, kann man die Messungen der März Strahlzeit gut zur Nachnormierung verwenden. Weil der Anteil der Luftstreuung mit härter werdender spektraler Verteilung abnimmt, wird der Korrekturfaktor für die Kaptonspektren, die mit härterer SR gemessen worden sind, kleiner. Die Korrekturfaktoren stehen in Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Normierungsfaktoren für die bei unterschiedlichem Al–Absorber gemessenen Kaptonspektren aus den ersten beiden Strahlzeiten für die Röntgenfluoreszenznormierung.

Al–Absorber	0.7 mm	1.2 mm	2.2 mm
Kapton	0.582	0.56	0.538

Um Spektren bei verschiedenen Blendeneinstellungen vergleichen zu können, muß der Effekt des Intensitätzuwachses bei vertikaler oder horizontaler Blendenveränderung berücksichtigt werden. Aufgrund der Strahlgeometrie liefert eine horizontale Veränderung der Blenden einen linearen Zusammenhang [DITT93]. In der vertikalen Strahlebene liegt eine Gaußverteilung vor. Nur bei kleinen Blendenvariationen kann man hier einen linearen Zusammenhang annehmen. In der Abbildung 3.4 sieht man den Intensitätszuwachs der vertikalen Blendenbreite in Einheiten der Halbwertsbreite gegen die Gesamtintensität aufgetragen. Die Gesamtintensität ist auf eins normiert. Bis zu 0.5 Halbwertsbreiten läßt sich der vertikale Intensitätszuwachs gut durch eine lineare Näherung wie in der Abbildung 3.4 eingezeichnet wiedergeben. Die verwendeten vertikalen Blendenbreiten liegen deutlich unter der halben

Halbwertsbreite der SR, und es kann in erster Näherung ein linearer Intensitätszuwachs angenommen werden.

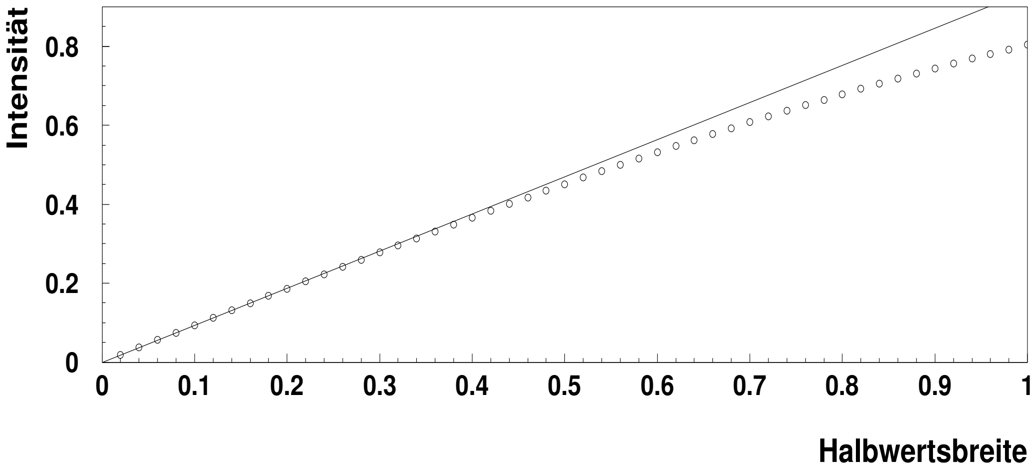

Abbildung 3.4: Der Intensitätszuwachs für die vertikale Blendenbreite bei einer angenommenen Gaußverteilung gegen die Gesamtintensität aufgetragen (gepunktet eingezeichnet). Die Näherung des linearen Intensitätszuwachs ist als durchgezogene Gerade eingezeichnet.

Die Form der spektralen Verteilung, d.h. das Verhältnis der hochenergetischen zu niederenergetischen Strahlung im anregenden Spektrum ist auch von der Halbwertsbreite des Elektronenstrahls abhängig. Der Effekt der Verbreiterung des Elektronenstrahls macht sich hauptsächlich im niederenergetischen Bereich des Spektrums bemerkbar und wird durch die Verwendung von Aluminiumabsorbern zur Strahlaufhärtung minimiert [HEIM95]. Bei den gemessenen absoluten Strahlhalbwertsbreiten von 2.0 mm bis 6.0 mm und Verwendung von Aluminiumabsorbern ist der Effekt der Deformierung der anregenden spektralen Verteilung zu vernachlässigen.

Kapitel 4

Ergebnisse

Aus den aufbereiteten und normierten Untergrundspektren werden entsprechend der angegebenen Nachweisgrenze aus Kapitel 2 (Gleichung 2.10) die minimalen Zählraten abhängig von der Energie des nachzuweisenden Elements bestimmt.

Für die *unendlich dicken* Targets wird die untere Nachweisgrenze in prozentualen Konzentrationen angegeben, bei der 115 μm dicken Kaptonfolie in absoluten Flächenbelegungsdichten.

4.1 Prozentuale Sensitivität

Die Reinmetalltargets wurden bei ELSA Energien von 2.3 GeV und einem Strahlabsorber von 0.7 mm Aluminium aufgenommen.

Um die Meßzeit optimal auszunutzen, werden bei den einzelnen Messungen für die Untergrundverläufe der Reinelemente verschieden große Blendeneinstellungen gewählt. Für Kupfer ergeben sich wegen der optimalen Anregung und der guten Nachweisempfindlichkeit im Link–Detektor bei größeren Blenden als 30 mal 30 μm^2 Totzeiteffekte. Um die Nachweisgrenze bei realistischen Meßbedingungen zu vergleichen, wurden alle Untergrundspektren auf eine quadratische Blendengröße von 30 μ normiert.

Die bei unterschiedlichem Strom aufgenommenen Spektren werden auf einen mittleren ELSA-Strom[1] von 30 mA und einer Meßzeit von 1000 s normiert.

Für die oben beschreibene Meßbedingung werden alle Untergrundspektren skaliert und entsprechend der energieabhängigen Halbwertsbreite die minimale Zählrate nach Gleichung 2.10 bestimmt.

[1] Es wird der effektive ELSA-Strom, der über die FPM berechnet wird, verwendet.

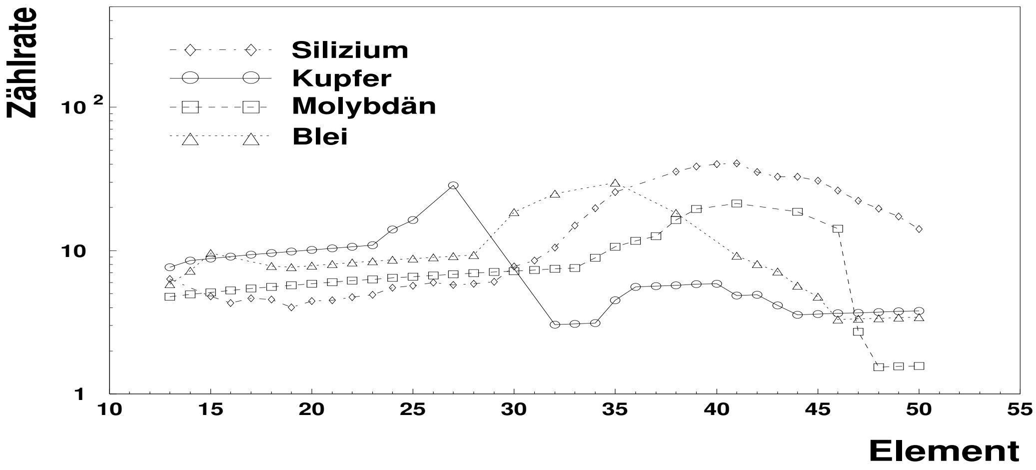

Abbildung 4.1: Die minimal nachweisbaren Zählraten in den jeweiligen *unendlich dicken* Reinmetallen.

Trägt man die minimalen Zählraten gegen die nachzuweisenden Elemente auf, sieht man (Abbildung 4.1), daß für die verschiedenen Reinmetalle die Zählraten im unteren Energiebereich innerhalb des Fehlers annähernd gleich sind. In diesem Bereich ist der Untergrund unabhängig von der Ordnungszahl des bestrahlten Elements.

In unmittelbarer Umgebung der jeweiligen Röntgenfluoreszenzlinien der Metalle steigt die minimale Zählrate für die nachzuweisenden Elemente, wie erwartet, stark an. Silizium mit einer Ordnungszahl von $Z = 14$ und einer angeregten Kα–Linie bei 1.74 keV wird von dem verwendeten Fluoreszenzdetektor kaum nachgewiesen. Hier ist die Streustrahlung ähnlich wie bei den organischen Proben die dominate Größe im Untergrundspektrum.

Nach der FPM werden aus den minimal nachweisbaren Zählraten die Elementkonzentrationen unter Berücksichtigung der Absorptionseffekte berechnet, die bei *unendlich dicken* Proben einen erheblichen Einfluß auf die nachzuweisende Konzentration in der Probe haben. Für die anregende spektrale Verteilung, normiert auf die oben angegebene Blende, wird die schwankende Elektronenstrahlhalbwertsbreite berücksichtigt. Die Unterschiede in der absoluten Bestrahlungsintensität für die verschiedenen Messungen, die bei Vernachlässigung der schwankenden Halbwertsbreite auftreten, würden die Nachweisgrenzen verzerrren, wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt wird.

Die so ermittelten Nachweisgrenzen sind für die verschiedene Metalle in den Abbildungen 4.2 und 4.3 jeweils für die über die Kα– und Lα–Strahlung nachzuweisenden Elemente graphisch wiedergegeben.

Das starke Abfallen der Sensitivität in Abbildung 4.2 für alle Reinele-

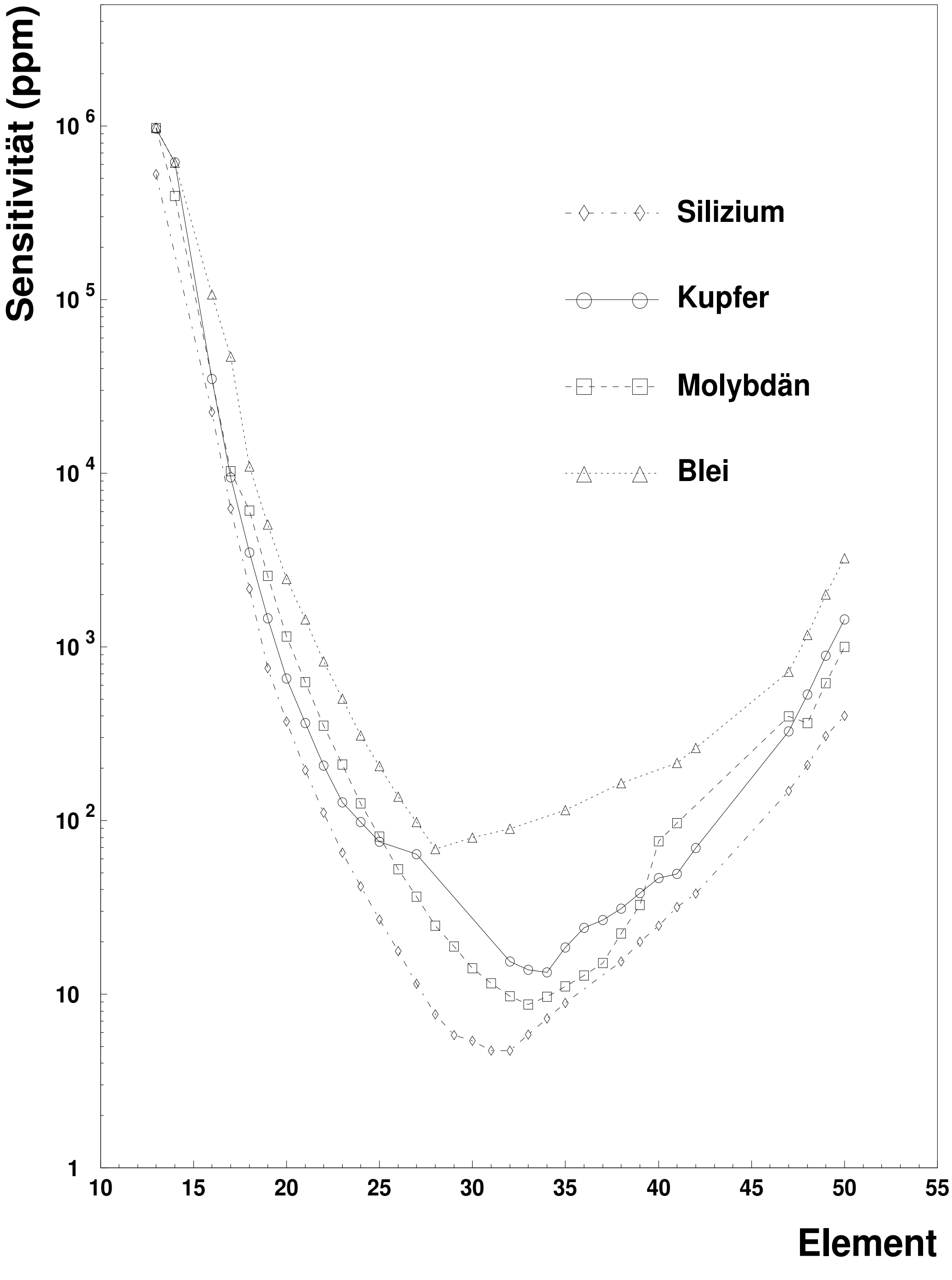

Abbildung 4.2: Nachweisgrenze der über die Kα–Strahlung nachgewiesenen Elemente in ppm berechnet aus den aufbereiteten Untergrundspektren von Silizium, Kupfer, Molybdän und Blei für den Standardaufbau (2.3 GeV, 30 mA, 1000 s Meßzeit)

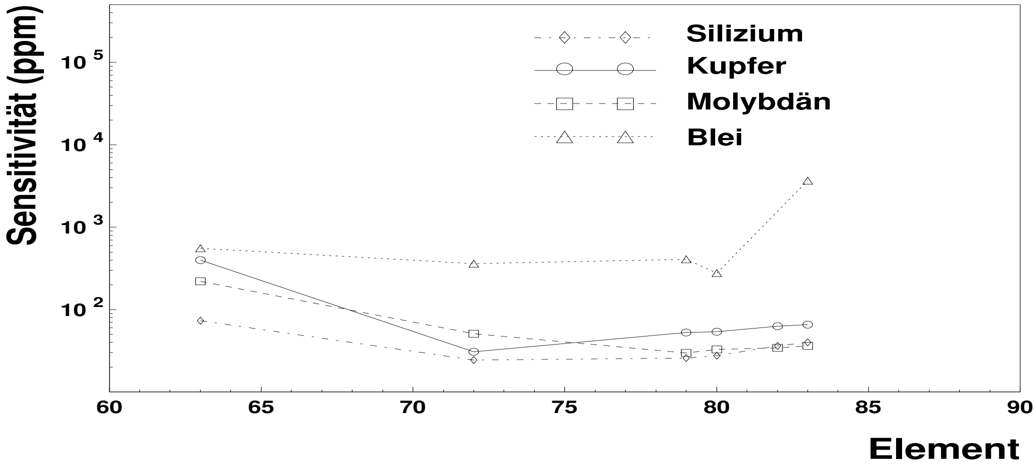

Abbildung 4.3: Nachweisgrenze der über die Lα–Strahlung nachgewiesenen Elemente in ppm berechnet aus den aufbereiteten Untergrundspektren von Silizium, Kupfer, Molybdän und Blei für den Standardaufbau (2.3 GeV, 30 mA, 1000 s Meßzeit)

mente bei $Z < 19$ und $Z > 40$ hängt unter anderem von der abnehmenden Nachweisempfindlichkeit des Fluoreszenzdetektors in diesem Energiebereich ab.

Obwohl die minimalen Zählraten im unteren Energiebereich für die verschiedenen Reinelemente ähnlich groß sind, zeigen sich nun die Absorptionseffekte, die von der FPM berücksichtigt werden. Die Nachweisgrenze steigt von Silizium bis Blei kontinuierlich an, wie in Abbildung 4.2 und 4.3 zu sehen ist. Die schlechtere Sensitivität von Elementen mit $Z > 26$ in Kupfer als in Molybdän hängt zum einem mit der durch die angeregte Kα–Linie des Kupfers zusammen, die den Untergrundverlauf im dem davor liegenden Energiebereich durch unvollständige Ladungssammlung im Fluroeszenzdetektor anhebt, und zum anderen ab $Z > 30$ mit der Absorptionskante von Kupfer (8.98 keV). Im Bereich der RF–Linien des Molybdän (Z=42) fällt die Nachweisgrenze für Kupfer wieder unter die von Molybdän.

Die Sensitivität für die über die Lα–Strahlung nachzuweisende Elemente liegen im Vergleich zu der über die Kα–Strahlung nachzuweisenden Elemente um eine Zehnerpotenzen höher.

Bei diesem Verfahren wird angenommen, daß ein Element sich schon anhand einer Linie indentifizieren läßt, was in einem Spektrum, in dem viele Elemente auftauchen, in der Regel nicht funktioniert. Erst der Nachweis von mehreren charakteristischen Röntgenfluoreszenzlinien gestattet eine eindeutige Elementzuordnung.

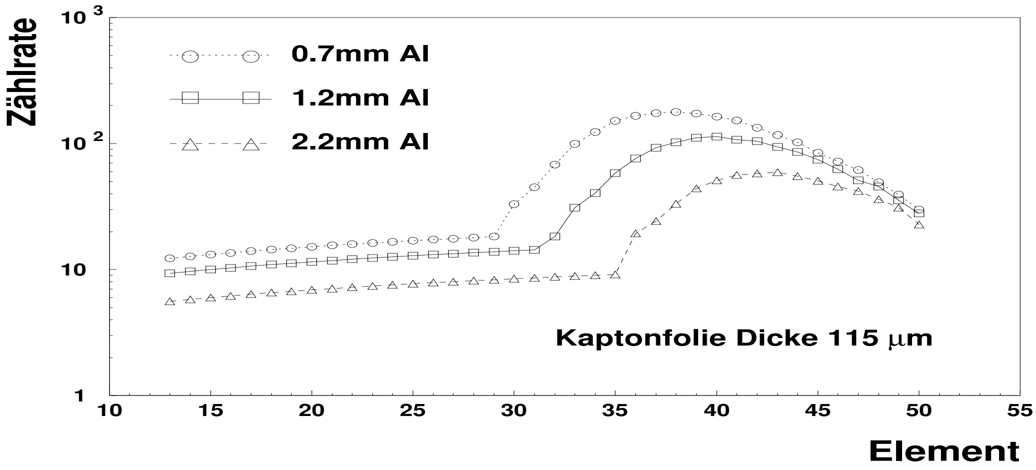

Abbildung 4.4: Die minimal nachweisbaren Zählraten in der Kaptonfolie, bei verschiedener Strahlaufhärtung.

Bei Elementen, die über die Lα–Linien nachgewiesen werden, gibt es solche Probleme nicht, da hier α– und β–Linien in etwa gleich groß sind und somit eine eindeutige Identifizierung leichter möglich ist.

4.2 Absolute Sensitivität

Die drei Kaptonspektren aus der Strahlzeit vom 8. Feburar 95 werden auf einen Strom von 30 mA und 1000 s Meßzeit normiert. Die Meßbedingungen waren bis auf die unterschiedlichen Al–Absorber gleich. Um eine möglichst hohe Zählrate bei der Bestrahlung erhalten, wurde bei einer Blende von vertikal 500 μm, horizontal 1000 μm gemessen.

Die minimalen Zählraten wurden bei einer quadratischen Blende von 500 μm analog zu dem Verfahren, wie es bei der Prozentualen Sensitivität beschrieben wurde, ermittelt. Die kleinere quadratische Blende wurde deshalb gewählt, weil die Spektren bei einem sehr niedrigen effektiven ELSA–Strom aufgenommen wurden und bei einer Normierung auf 30 mA ein übermässiges Aufblasen der Untergrundspektren vermieden wurde.

Die minimalen Zählraten im vorderen Energiebereich von 1.5 keV bis zur vorderen Flanke des Streubergs, liegen bei einer Strahlaufhärtung von 0.7 mm Al–Absorber am höchsten und nehmen mit dem Grad der Aufhärtung kontinuierlich ab. Da die Streustrahlung auch mit zunehmender Aufhärtung geringer wird, scheint ein direkter Zusammenhang zwischen dem vorderen Untergrundverlauf und der Größe der Streustrahlung zu bestehen.

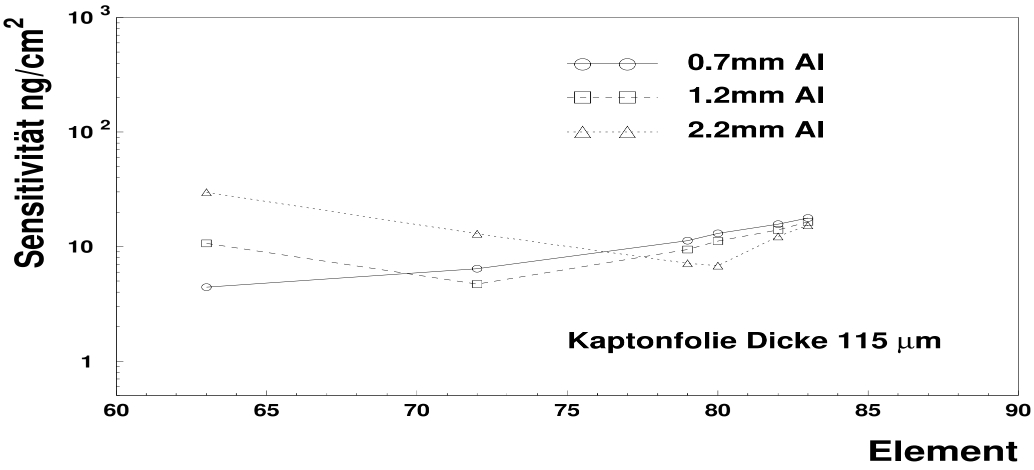

Abbildung 4.5: Nachweisgrenze der über die Lα–Strahlung nachgewiesenen Elemente in ng/cm^2 berechnet aus den Spektren der Untergrundstrahlung für 115 μm dicke Kaptonfolie bei verschiedenen Al–Absorber gemessen am Standardaufbau (2.3 GeV, 30 mA, verschieden Al-Absorberdicken, 1000 s Meßzeit).

Ob sich die niedrigen minimalen Zählraten auch in einer hohen Sensitivität niederschlagen, hängt entscheidend von der durch die Strahlaufhärtung beeinflußten anregenden spektralen Verteilung ab.

Bei der Berechnung der absoluten Flächenbelegungsdichten aus den minimalen Zählraten wurden die Absorptionseffekte in der 115 μm dicken Kaptonfolie nach der FPM vernachlässigt. In Abbildung 4.5 und 4.6 sind die Nachweisgrenzen für die jeweils über die Lα und Kα–Strahlung nachzuweisenden Elemente wiedergegeben.

Für dünne organische Proben lassen sich mit der SYXRF absolute Flächenbelegungsdichten im Bereich von 1 ng/cm^2 für anregende spektrale Verteilungen mit 0.7 mm Al–Absorber nachweisen. Entsprechend der geringeren Anregung fällt die Sensitivität für Elemente im Energiebereich vor der Streustrahlung für eine härter werdende anregende spektrale Verteilung, trotz geringeren Untergrundwerten.

Für die nachzuweisenden Elemente ($Z > 32$), die im Energiebereich der Streustrahlung liegen, wird durch die Strahlaufhärtung die Streuung unterdrückt und damit das Peak zu Untergrundverhältnis angehoben, was zu einer leicht besseren Nachweisgrenze führt.

Für Elemente, die über die Lα–Strahlung nachgeweisen werden, liegt die Nachweisgrenze um etwa eine Zehnerpotenz nach oben verschoben im Vergleich zu den über die Kα–Strahlung nachgewiesenen Elemente. Die

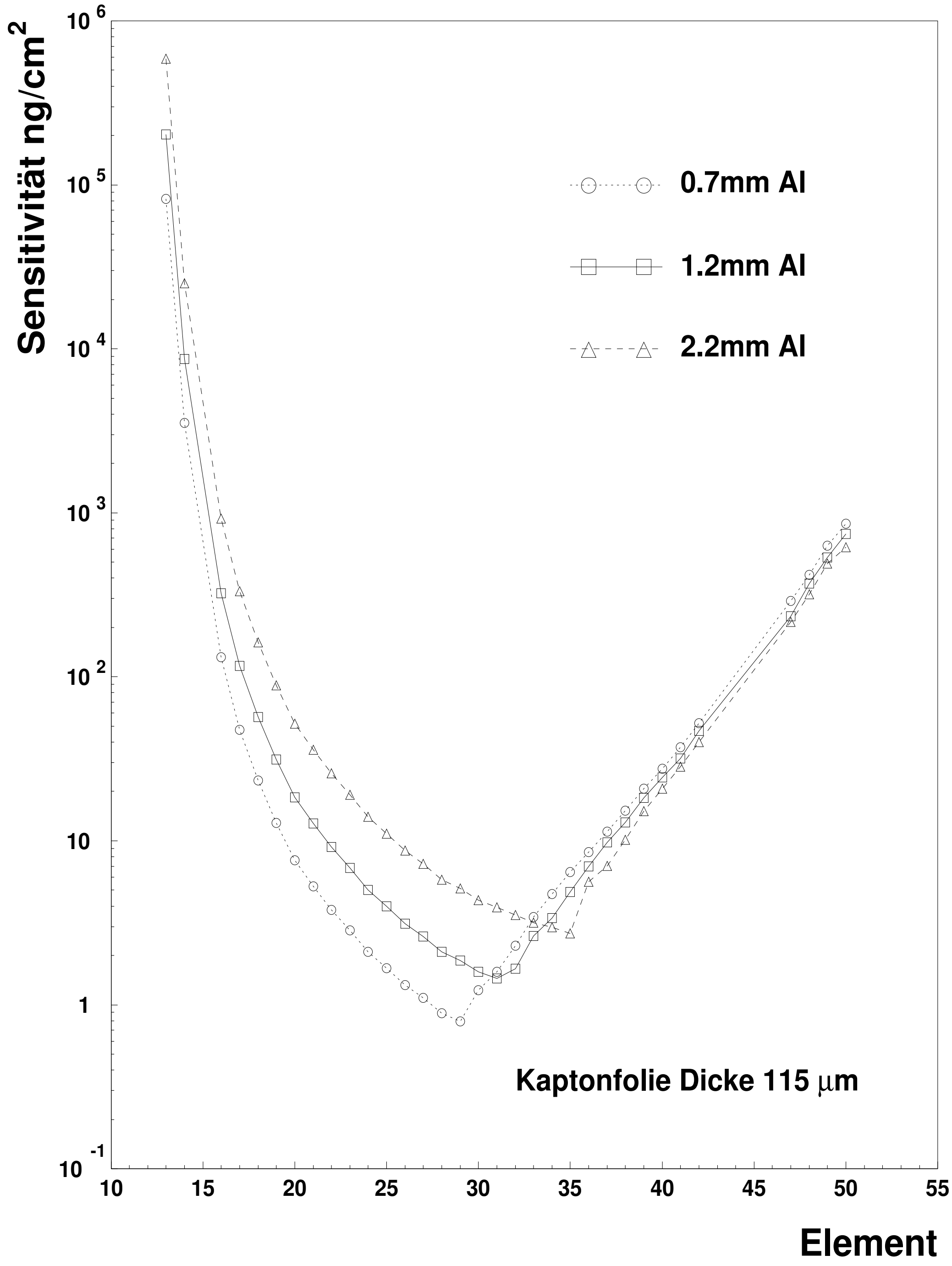

Abbildung 4.6: Nachweisgrenze der über die Kα–Strahlung nachgewiesenen Elemente in ng/cm^2 berechnet aus den Spektren der Untergrundstrahlung für 115 μm dicke Kaptonfolie bei verschiedenen Al–Absorber gemessen am Standardaufbau (2.3 GeV, 30 mA, verschieden Al-Absorberdicken, 1000 s Meßzeit).

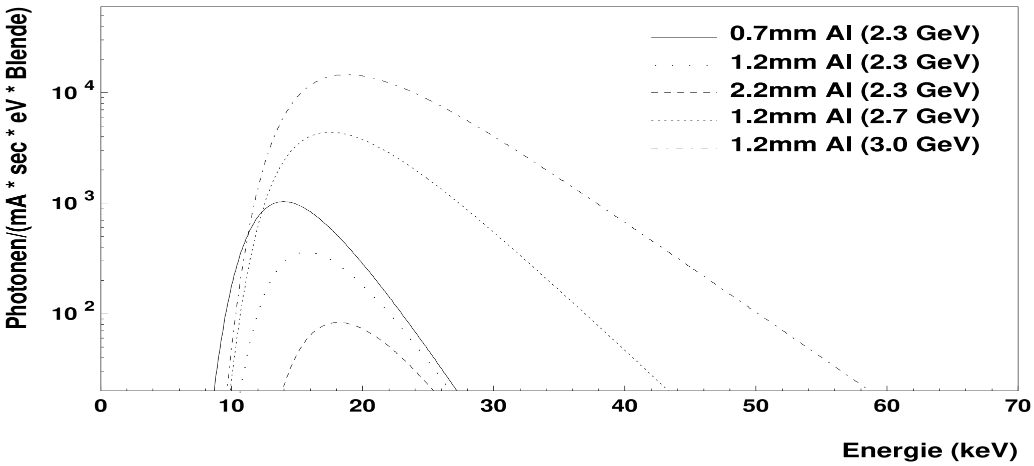

Abbildung 4.7: Anregende spektrale Verteilungen bei verschieden dicken Al–Absorbern und verschiedenen ELSA–Energien, bei einer einer Blende von 250 mal 250 μm^2 und einer vertikalen Elektronenstrahlhalbwertsbreite von 2.0 mm.

Abhängigkeit von der Aufhärtung der anregenden spektralen Verteilung ist gleich zu der über die Kα–Strahlung nachgewiesenen Elemente.

4.3 Abhängigkeit der Sensitivität von der spektralen Verteilung

Die Form und die Intensität der anregenden spektralen Verteilung wird weitgehend durch die Verwendung von SR am Bonner Elektronenbeschleuniger ELSA und seinen festen Maschinenparametern vorgegeben. Verschiedene anregende spektrale Verteilungen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die zur Zeit einzige Möglichkeit, die anregende spektrale Verteilung gezielt zu verändern, liegt darin, die SR mit Aluminiumabsorbern aufzuhärten[2].

Aufgrund der schlechten Fokussierung des Elektronenstrahls im ELSA–Ring schwankt die Halbwertsbreite des Elektronenstrahls abhängig vom ELSA–Strom. Die anregende spektrale Verteilung wird bei breiter werdenden Verteilungen des Elektronenstrahls schwächer in der Intensität der SR. Dieser Effekt muß bei der Berechnung der FPM berücksichtigt werden.

Zur Zeit läuft ELSA im Normalbetrieb bei 2.3 GeV, wobei eine Erhöhung

[2]Die Untersuchung von Proben mittels Totalreflection X–Ray Fluorescence (TXRF) ist im Aufbau.

der Elektronenenergie auf 3.0 GeV auf Dauer geplant ist. Der Einbau einer Wasserkühlung in den Elektronenspeicherring ELSA, der Mitte dieses Jahres abgeschlossen wurde, erlaubt eine Elektronenenergie von 2.7 GeV. Dies bedeutet eine erhebliche Intensitätssteigerung der SR. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.7 die anregende spektrale Verteilung bei 2.7 und 3.0 Gev bei einem Al–Absorber von 1.2 mm ebenfalls eingezeichnet. Eine Erhöhung der Intensität ergibt ein lineares Wachstum der RF–Linien, wobei die Sensitivität nur mit der Wurzel wächst, da sie durch den Fehler des Untergrundes bestimmt wird, der über die Wurzel eingeht.

Die Auswirkungen dieser Effekte der Veränderung der spektralen Verteilung auf die Nachweisgrenze sollen durch einige theoretische Simulationsrechnungen überprüft werden. Falls möglich werden die experimentellen Ergebnisse mit den Rechnungen verglichen.

Die Streustrahlung, verursacht durch die unvollständige Polarisation der SR, läßt sich theoretisch als einzige Komponente des Untergrundes einfach berechnen. Für die theoretischen Rechnungen wurde folgende Parameter angenommen, die dem Standardaufbau der SYXRF entsprechen:

- 2.3 GeV Elektronenenergie im ELSA–Ring
- Halbwertsbreite des Elektronenstrahls von 2.0 mm
- Effektiver Elektronenstrom von 30 mA
- Al–Absorber 1.2 mm
- Quadratische Blende von 500 μm
- Meßzeit von 1000 s
- Target: 115 μm dicke Kaptonfolie im Vakuum
- Link–Detektor bei einem Abstand von 2.9 cm[3]

4.3.1 Einfluß der Aufhärtung auf die Sensitivität

Durch die Aufhärtung werden die niederenergetischen Anteile der SR stark unterdrückt. Die Streustrahlung wird dadurch zu höheren Energien im Spektrum verschoben.

Entsprechend der möglichen Einstellungen am Meßaufbau wurde mit den verschieden dicken Al–Absorbern von 0.7 mm, 1.2 mm und 2.2 mm gerechnet.

[3]Die theoretisch nach der FPM berechneten Zählraten wurden mit der Efficiency des Link–Detektors gefaltet.

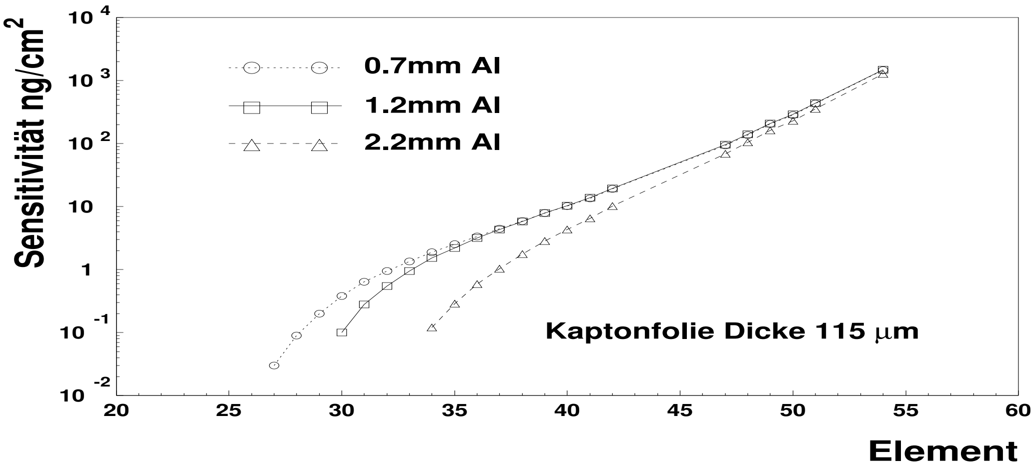

Abbildung 4.8: Der Einfluß der Aufhärtung der anregenden spektralen Verteilung durch verschiedene Al-Absorber auf die Sensitivität, Standardaufbau der SYXRF.

Vergleicht man die theoretischen Rechnungen in Abbildung 4.8 mit den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 4.6, so sieht man für den Bereich, in der die Streustrahlung die dominante Untergrundkomponente ist, eine ähnliche Abhängigkeit. Da der lineare Untergrundverlauf in den Spektren nicht berechnet wurde, fallen die Flächenbelegungsdichten im vorderen Energiebereich der Streustrahlung zu unrealistisch tiefen Werten ab.

Betrachtet man die absoluten Werte für die Flächenbelegungsdichten, wird deutlich, daß für die Elemente, in der die Streustrahlung die Hauptuntergrundkomponente ist, die theoretischen und experimentellen Werte sehr gut übereinstimmen.

Der Verlust der anregenden Intensität ist so stark, daß sich die Nachweisgrenze der Elemente, die in dem Bereich der Streustrahlung liegen, nicht wesentlich verbessert.

4.3.2 Einfluß der Elektronenstrahlhalbwertsbreite auf die Sensitivität

Die Auswirkungen der schwankenden Halbwertsbreite des Elektronenstrahls auf die Sensitivität sollen durch einige theoretische Rechnungen untersucht werden. Auf die allgemeinen Probleme der sich verändernden SR während eines Speicherzyklus in Abhängigkeit auf die Elektronenstrahlqualität an ELSA ist Heimermann in seiner Dissertation ausführlich eingegangen [HEIM95].

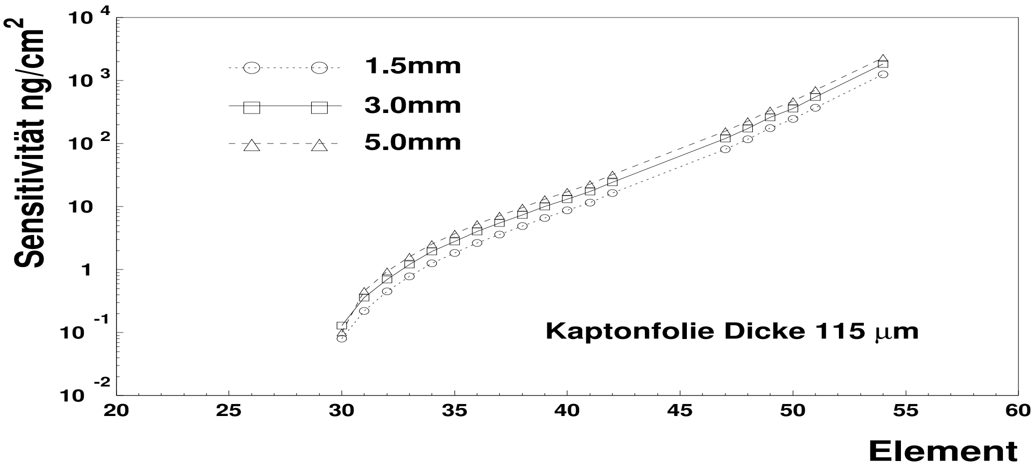

Abbildung 4.9: Der Einfluß der Elektronenstrahlhalbwertsbreite an ELSA auf die Sensitivität, Standardaufbau der SYXRF.

Für die Simulationsrechnung wurden die Parameter des Standardaufbaus verwendet. Der Untergrundverlauf wurde für Halbwertsbreiten des Elektronenstrahls von 1.5 mm, 3.0 mm und 5.0 mm berechnet. Abbildung 4.9 zeigt die gegen die Spurenelemente aufgetragene Nachweisgrenze.

Die Verschlechterung der Nachweisgrenze von 1.5 mm zu 5.0 mm Strahlhalbwertsbreite ist deutlich sichtbar. Beim Vergleich von Spurenelementkonzentrationen aus Messungen, in der die Halbwertsbreite stark geschwankt hat, sollte dieser Effekt berücksichtigt werden.

Für Messungen bei breiten Strahlhalbwertsbreiten von 3.0 mm bis 5.0 mm ist der Unterschied bei der Nachweisgrenze nur sehr schwach und kann entsprechend durch eine mittlere Elektronenstrahlhalbwertsbreite abgeschätzt werden.

4.3.3 Einfluß der Elektronenenergie auf die Sensitivität

Die Elektronenenergie sollte den deutlichsten Einfluß auf die Nachweisgrenze haben. Wie Abbildung 4.10 zeigt, wächst die Sensitivität bei Zunahme auf 2.7 Gev oder 3.0 Gev um zwei Zehnerpotenzen.

Für die Simulationsrechungen wurden wieder die Parameter des Standardaufbaus verwendet. Die Streustrahlung wurde für eine anregende spektrale Verteilung bei 2.3, 2.7 und 3.0 GeV berechnet.

Da bei der Berechnung der Nachweiswahrscheinlichkeit über die FPM die

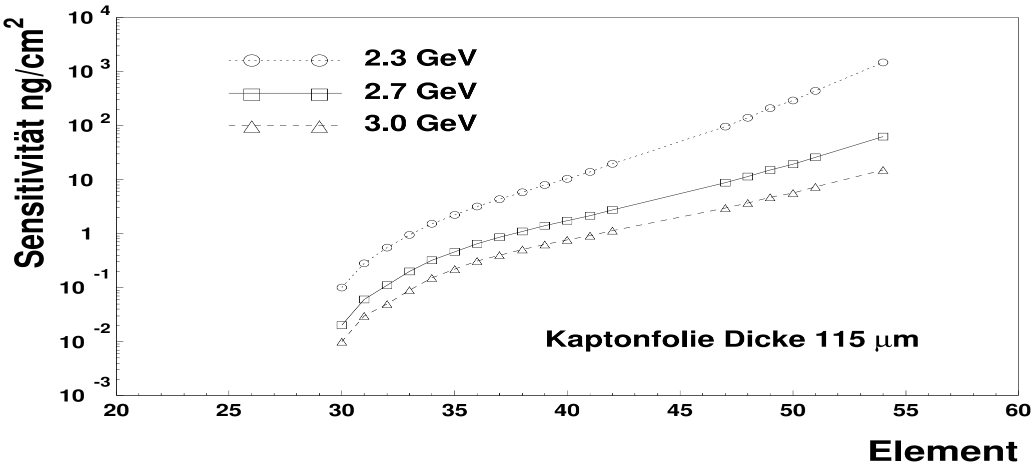

Abbildung 4.10: Der Einfluß der ELSA–Energie auf die Sensitivität im Bereich des Streustrahlungs, Standardaufbau der SYXRF.

Efficiency des Link–Detektor mit berücksichtigt wurde, ergibt sich bei den Nachweisgrenzen für 2.7 und 3.0 GeV die gleiche Form der Kurven wie bei 2.3 GeV, die entsprechend den höheren Anregungen nach unten verschoben sind.

Die geplante Erhöhung der ELSA–Energie wird die Nachweisgrenze der SYXRF noch einmal entscheidend anheben. Durch die Verwendung eines in der Nachweisempfindlichkeit angepaßten neuen Röntgenfluoreszenzdetektors lassen sich dann die Vorteile der höheren spektralen Anregung für den Nachweis der Lanthanoide, die in der Regel nur in sehr kleinen Konzentrationen vorkommen, besser ausnutzen.

4.4 Vergleich mit anderen Methoden

Mit den oben dargestellten Ergebnissen liegt die SYXRF in einem ähnlichen Nachweisbereich von Spurenelementkonzentrationen wie andere Methoden, zum Beispiel die Totalrefection X–Ray Fluorescence (TXRF), die Particle Induced X–Ray Emission (PIXE) und die Neutron Activation Analysis (NAA) [MOM78][MAE90][KNÖ90].

Die SYXRF an dem Brookhaven National Laboratory Upton erreicht ähnlich hohe Sensitivitäten bei Elektronenenergien von 2.5 GeV und weisser SR [JON89].

Die TXRF schafft noch höhere Nachweisgrenzen im ppb Bereich [KNÖ90]. Ein gewisser Nachteil ist hier, daß kleine Probenmengen in der Größenordnung von einigen μg entnommen werden müssen. Die TXRF befindet sich an der bestehenden Meßapparatur im Aufbau und wird in Zukunft auch diese Nachweismöglichkeit an ELSA erlauben.

Die PIXE arbeitet bei der Analyse von Spurenelementen in einem ähnlichen Nachweisbereich wie die SYXRF [MOM78][MAE90]. Wegen der Anregung durch Teilchen, in der Regel Protonen bei einigen MeV, kann es zur radioaktiven Anregung der Proben führen und stellt einen gewissen Nachteil der PIXE gegenüber der SYXRF da.

Die NAA ist für den Nachweis von Spurenelementen für eine große Anzahl von Elemente im Periodensystem hervorragend geeignet und erreicht hier Nachweisgrenzen von ungefähr 0.01 ppm, stark abhängig von dem nachzuweisenden Element [MAE90]. Gerade im Bereich der Lanthanoide ist die NAA der SYXRF überlegen. Ein gewisser Nachteil der NAA liegt darin, daß meist kleine Probenmengen entnommen werden müssen und daß einige wenige Elemente sich überhaupt nicht über die NAA nachweisen lassen.

Der Anwendungsbereich der SYXRF liegt in der Materialanalyse. Wenn es um den Nachweis von Verunreinigungen in Proben, die jenseits der hier bestimmten Nachweisgrenzen liegen, geht, gibt es andere Verfahren, z.B. TXRF und NAA, die der SYXRF hier eindeutig überlegen sind. Gerade bei der Archäometrie liegen die Spurenelemente aber häufig in höheren Konzentrationen vor. Außerdem wird, wegen der wertvollen einmaligen Objekte, eine absolut zerstörungsfreie Spurenelementanalyse gefordert. Hier ist die SYXRF als Analyseverfahren besonders geeignet.

Kapitel 5

Test und Anwendungen

Der Nachweis von Elementanreicherungen in einer Siliziumschicht ist eine geeignete Möglichkeit, die Nachweisempfindlichkeit zu testen.

Darüberhinaus werden für das Physikalischen Institut Bonn zwei Proben auf ihren Gehalt an Spurenelementen hin untersucht.

5.1 Erste Versuche einer ortsaufgelösten Rastermessung

Bei einem hochreinem Siliziumtarget mit einer klar sichtbaren Grenzschicht sollten ortsaufgelöst Unterschiede in der Spurenelementkonzentration über die Grenzschicht hin nachgewiesen werden. Um die Möglichkeit von Rastermessungen an ELSA mit dem bestehenden Aufbau abzuschätzen zu können, wurden 25 Messungen vor, auf und hinter der Grenzschicht mit verschiedenen Blenden- und Absorbereinstellungen aufgenommen.

Die ersten drei Messungen mit einer Blende von 250 mal 250 μm und einem Aluminiumabsorber von 1.2 mm in der Nähe der Grenzschicht zeigten, daß nur minimale Verunreinigungen von leichten Elementen im Bereich der Nachweisgrenze in der Probe vorliegen können (Abbildung 5.1). Daraufhin wurde ein Aluminiumabsorber von 0.7 mm gewählt, um eine höhere Sensitivität bei leichten Elementen zu erzielen.

Bei den deutlich sichtbaren Linien auf dem Streuberg, die in Abbildung 5.1 zu sehen sind, handelt es sich offensichtlich um Reflexe, da bei Elementlinien β–Linien auftauchen müßten. Die Vermutung wurde bestätigt, da durch kleine Winkelvariationen die Zählraten in den Linien deutlich niedriger wurden bzw. ganz verschwanden.

Die nächsten sieben Messungen wurden bei einem Strahlabsorber von 0.7 mm Aluminium und einer Blende von 30 mal 30 μm^2 aufgenommen. Bei einer

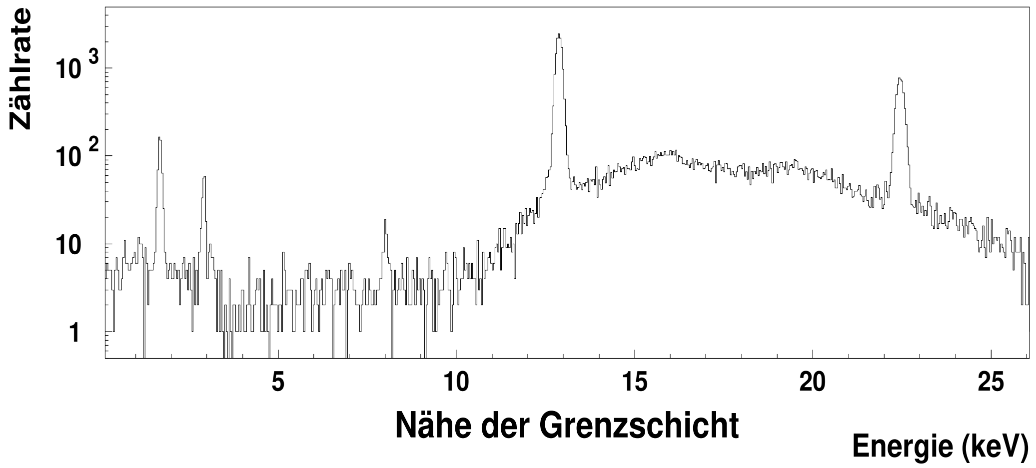

Abbildung 5.1: Siliziumkristall bei 300 s Meßzeit, 1.0 mm Al–Absorber und einer Blende von 250 mal 250 μm^2.

Meßzeit von 200 s ist die Gesamtzählrate in den aufgenommenen Spektren sehr gering und es können keine Spurenelemente im ppm Bereich nachgewiesen werden. Bei der momentanen Energie von 2.3 GeV erscheint es nicht sinnvoll, ortsaufgelöste Scans in der Größenordnung von 30 μm durchzuführen, wenn eine sehr hohe Nachweisgrenze im ppm Bereich verlangt wird.

Die folgenden Messungen wurden bei einer Blende von 200 mal 200 μm^2 und einem Strahlabsorber von 0.7 mm Aluminium bei einer Meßzeit von 200 s aufgenommen. Bei den eindeutig zu treffenden Punkten vor und hinter der Grenzschicht wurden drei bzw. zwei Spektren aufgenommen. Die wesentlich schwieriger zu treffende Grenzschicht wurde dreimal anjustiert (G1 drei Spektren, G2 drei Spektren und G3 vier Spektren) und dabei insgesamt zehnmal beschossen[1].

Die Röntgenfluoreszenzspektren wurden in den drei Gruppen zusammenaddiert und mit einem Linienauswerteprogramm auf Spurenelementkonzentrationen ausgewertet. Mit diesen Zählraten wurden mit Hilfe von SXNAX unter der Annahme eines unendlich dicken Siliziumtargets die prozentuale Zusammensetztung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt und zeigen bis auf Kupfer alle Elemente an der Grenze der Nachweiswahrscheinlichkeit. In der untersten Zeile ist der abgeschätzte Fehler angegeben, der bis auf Kupfer im Bereich von 30 bis 40 Prozent liegt.

[1] Es wurden mehrere einzelne Spektren aufgenommen, um etwaige Ausfälle des Streudetektors beobachten zu können.

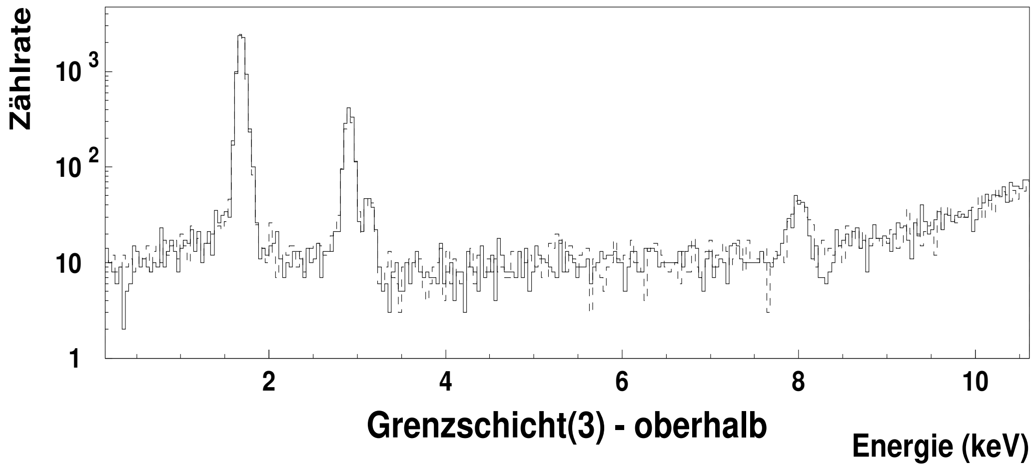

Abbildung 5.2: Siliziumkristall bei 300 s Meßzeit und 0.7 mm Aluminium und einer Blende von 200 mal 200 μm^2. Das Spektrum der Grenzschicht(G3) ist durchgezogen eingezeichnet, wogegen das Vergleichsspektrum hinter der Grenzschicht gestrichelt auf gleiche Argonzählrate normiert eingezeichnet ist.

Inwieweit es sich bei den gemessenen Verunreinigungen um echte Dotierungen in dem Siliziumkristall handelt, ist schwer zu entscheiden, da gerade minimale Konzentrationen von Eisen und Kupfer überall zu finden sind, und bei einer unsachgemäßen Handhabung leicht eine Kontamination stattgefunden haben kann. Somit läßt sich aus diesen ersten Messungen heraus nicht entscheiden, inwieweit eine Elementanreicherung in der Grenzschicht des Siliziumkristalls wirklich vorhanden ist.

Tabelle 5.1: Spurenelementkonzentrationen für die verschiedenen Bereiche im Siliziumkristall in ppm angegeben.

Messung	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
G1	70.3	-	-	2.5	2.0	5.65
G2	-	6.0	-	4.8	-	5.77
G3	-	-	1.8	1.2	1.0	6.83
hinter	-	4.4	-	2.2	-	6.49
vor	-	9.9	-	2.2	-	5.62
Fehler [ppm]	±30	±4	±0.8	±1	±0.8	±0.6

5.2 Bestimmung der absoluten und prozentualen Konzentration in zwei hochreinen Proben

Die beiden hochreinen Proben aus Quarz und Silizium wurden zu Pillen gepresst, um absolute Flächenbelegungsdichten berechnen zu können[2]. Die Pillen wurden wieder mehrmals 200 s lang bestrahlt, um etwaige Ausfälle des Streudetektors überprüfen zu können.

Die Quarzpille wurde insgesamt dreimal bei einer Blende von 200 mal 200 μm^2 und einem Abstand des Röntgenfluoreszenzdetektors von 2.9 cm bestrahlt. Es wurde ein Strahlabsorber von 0.7 mm Aluminium verwendet, um möglichst sensitiv für leichte Elemente zu sein.

Bei der 0.594 g schweren Quarzpille war die genaue Konzentration des Polyethylen (PE) nicht bekannt, so daß hier ein Wert abgeschätzt werden mußte, um Flächenbelegungsdichten zu erhalten. Durch den exakt arbeitenden Streumonitor konnte über das Verhältnis der theoretischen zur experimentellen Zählrate bei dem gegebenen Strom indirekt auf den Anteil der unsichtbaren Elemente geschlossen werden. Bei einer exakt bestimmten Gesamtflächenbelegungsdichte und genau bekanntem Normierungsfaktor sollte nach der Rechnung der Fundamentalparametermethode das Verhältnis von theoretischen zu experimentellen Zählraten bei 1.0 liegen. Nimmt man einen Anteil von PE von 22 Prozent an, kommt man auf ein Normierungsverhältnis von 1.00, was als erste Näherung gute Ergebnisse liefert.

Tabelle 5.2: Spurenelementkonzentrationen in den Quarz– und Siliziumpillen in ppm angegeben.

Messung	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Quarz	109.8	177.6	15.0	18.1	169.3	-	38.8	2.1
Silizium07	-	187.4	89.9	14.6	1132.9	27.5	24.6	5.0
Silizium12	-	116.1	97.7	14.6	851.8	26.5	25.5	4.1
Fehler [%]	5	5	5	6	5	5	5	8

Messung	As	Br	Sr	Zr	Au
Quarz	-	13.7	6.8	15.5	-
Silizium07	10.3	-	-	68.1	7.8
Silizium12	8.0	4.5	-	56.3	5.0
Fehler [%]	6	6	8	5	8

[2]Als Verdickungsmittel wurde dabei Polyethylen verwendet.

Die gesamte Flächenbelegungsdichte der zylindrischen Quarzprobe wurde bei einem Durchmesser von 13.05 mm zu 0.445 g/cm^2 bestimmt. Mit diesem Wert und dem absoluten Normierungsfaktor aus dem Streudetektor von 2357 mA·s konnten die absoluten Flächenbelegungsdichten und die prozentualen Konzentrationen der einzelnen Elemente mit Hilfe von SXNAX aus den experimentellen Zählraten berechnet werden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 wiedergegeben.

Die Siliziumpille enthielt 66.7% Si und 33.3% PE und wurde zweimal bei den gleichen Einstellungen wie die Quarzprobe gemesen und darüber hinaus noch zweimal bei einem Strahlabsorber von 1.2 mm Aluminium und einer Blende von 300 mal 300 μm^2.

Tabelle 5.3: Flächenbelegungsdichten in den Quarz– und Siliziumpillen in μg/cm^2 angegeben.

Messung	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Quarz	48.8	78.9	6.7	8.0	75.3	-	17.3	0.9
Silizium07	-	89.5	42.9	7.0	540.7	13.1	11.7	2.4
Silizium12	-	55.4	46.6	6.9	406.6	12.6	12.1	2.0
Fehler [%]	5	5	5	6	5	5	5	8

Messung	As	Br	Sr	Zr	Au
Quarz	-	6.1	3.0	6.9	-
Silizium07	4.9	-	-	32.4	3.7
Silizium12	3.8	2.1	-	26.9	2.3
Fehler [%]	6	6	8	5	8

Die aufsummierten Spektren für 0.7 mm und 1.2 mm Aluminium wurden nach dem vorgestellten Standardverfahren ausgewertet. Bei einem gesamten Probengewicht von 0.634 g und einem Durchmesser von 13.0 mm ergab sich eine Flächenbelegungsdichte von 0.488 g/cm^2 für die zylindrische Siliziumpille. Mit den Normierungsfaktoren von 1251 mA·s für das Silizium07[3] Spektrum und 1040.87 mA·s für das Silizium12[4] Spektrum konnten dann mit Hilfe von SXNAX die prozentualen Konzentrationen und absoluten Flächenbelegungsdichten berechnet werden, die in den Tabellen 5.2 und 5.3 unter den Quarzwerten stehen.

[3]Gemessen bei einem Al–Absorber von 0.7mm.

[4]Gemessen bei einem Al–Absorber von 1.2 mm.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die SYXRF an ELSA gestattet es, durch die Verwendung der FPM die gemessenen Spektren schnell und einfach auszuwerten, so daß auch größere Mengen von Proben leicht untersucht werden können.

Der Untergrundverlauf der Spektren bei der SYXRF ist auf Grund der polarisierten SR sehr klein. Hierdurch lassen sich in relativ kurzer Zeit (300 s) Spurenelemente in Proben nachweisen, da der Fluroreszenzdetektor durch den geringen Anteil von Untergrundzählraten die weitaus längere Zeit der Messung echte Peakzählraten aufnehmen kann.

Die Arbeit zeigt, daß die Röntgenfluoreszenzanalyse an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA bei 2.3 GeV Elektronenenergie und einer quadratischen Blende von nur 30 μm eine Nachweisgrenze von 10 ppm bei *unendlich dicken* Proben für 1000 s lange Messungen erreicht. In dünnen Targets könne sogar Flächenbelegungsdichten von 1 ng/cm^2 für Spurenelementen bei einer quadratischen Blende von 500 μm und einer Meßzeit von 1000 s nachgewiesen werden.

Ein gewisser Nachteil der SYXRF besteht darin, daß für schwerere Elemente, die über die Lα–Strahlung nachgewiesen werden, die Sensitivität abnimmt.

Mit diesen Ergebnissen liegt die SYXRF, wie der Vergleich mit anderen Methoden gezeigt hat, in einem ähnlichen Nachweisbereich bezüglich Spurenelementkonzentrationen. Da sie zudem absolut zerstörungsfrei ist, eignet sie sich besonders zur Untersuchung von wertvollen archäologischen Artefakten.

Literaturverzeichnis

[DITT93] H. Dittmann, *Ein computergesteuertes Blendenpositioniersystem für die Synchrotron – XRF – Analysen an ELSA*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen– und Kernphysik, Bonn 1993.

[EVA55] R. D. Evans, *The atomic nucleus*, McGraw–Hill, New York 1955.

[HEIM95] D. Heimermann, *Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Institut für Strahlen– und Kernphysik, Bonn 1995.

[HUB75] J. H. Hubbel, WM. J. Veigele and E. A. Briggs, R. T. Brown and D. T. Cromer, R. J. Howerton, *J. Phys. Chem. Data*, Vol. 4, No. 3, 1975.

[HUB79] J. H. Hubbel and I. Overbo, *J. Phys. Chem. Data*, Vol. 8, No. 1, 1979.

[JAC83] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter, 1983.

[JEN81] R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke, *Quantitiative X–Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc. New York 1981.

[JON89] K. W. Jones and B. M. Gordon, *Trace Element Determinations with Synchrotron–Induced X–Ray Emission*, in: Analytical Chemestry, Vol.61 No.5, 341A–358A.

[KNÖ90] A. Knöchel, *TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparision and applications*, in: Fresenius' Journal of Anal Chem(1990)337, 614–621.

[KUM89] CSA, C–Programm von G. Kumbartzki, Programmbibliothek Institut für Strahlen– und Kernphysik.

[KUN78] C. Kunz (Editor), *Synchrotron radioation–techniques and applications*, Topics in current physics, Springer Verlag, 1978.

[MAE90] W. Maenhaut, *Recent Advances in Nuclear and Atomic Spectrometric Techniques for Trace Element Analysis*, in: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B49, 1990.

[MOM78] H. Mommsen, K. G. Bauer and Q. Fazly, *Sensitivity of high energy PIXE bulk analysis*, in: Nuclear Instruments and Methods 157 (1978), 305–309.

[PAN91] F.J. Pantenburg, *Über die Anwendung der Methode der fundamentalen Parameter auf Röntgenfluoreszenzanalysen mit Synchrotronstrahlung an ELSA*, Dissertation, Institut für Strahlen– und Kernphysik, Bonn 1991.

[SPA76] C. J. Sparks jr.,*Quantitative X–Ray fluorescent analysis using fundamental parameters* in: Advances in X–raz analysis, Vol. 19(1976), 19-52.

[SPE90] Spekform, Fortran–Programm von F.J. Pantenburg, Programmbibliothek Institut für Strahlen– und Kernphysik.

[STO70] E. Storm and H. I. Israel, *NDT A7*, 1970.

[SXN90] SXNAX, Fortran–Programm von F.J. Pantenburg, Programmbibliothek Institut für Strahlen– und Kernphysik.

[STR93] Streu, Fortran–Programm von D. Heimermann, Programmbibliothek Institut für Strahlen– und Kernphysik.

[WEB83] W. B. Westerveld, A. McPherson, J. S. Riseley, *Synchrotron Radiation Intensity for 50 MeV to 50 GeV Electrons*, ADNDT 28, No. 1, 1983.

[VEI73] WM. J. Veigele, *Atomic Data*, Vol. 5, No. 1, 1973.

Dank

Den Institutsdirektoren Prof. Dr. K. Maier und Prof. Dr. W. von Witsch danke ich, daß sie mir es ermöglichten, diese Arbeit am Institut für Strahlen– und Kernphysik zu schreiben.

Für die intensive Betreuung meiner Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Mommsen danken.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. J. Hormes und Prof. Dr. D. Husmann vom Physikalischen Institut für die Möglichkeit an ELSA zu experimentieren.

Allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich für ihre stete Hilfsbereitschaft danken.

Den jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe A. Brüning, H. Dittmann, A. Hein, K. Park, H. Ihmsen, A. Rosenberg und dem ehemaligen Mitglied Dr. D. Heimermann schulde ich Dank für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen, die wesentlich zu dieser Arbeit beitrugen.

Nicht zu letzt möchte ich meinen Eltern Isolde und Viktor Sarrazin ganz herzlich dafür danken, daß sie durch ihre Unterstützung mir das Studium der Physik ermöglichten.

Meiner Freundin Christiane Patz danke ich, daß sich mich in den Höhen und Tiefen meines Studiums begleitet hat.