Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt von

Dieter Heimermann

aus

Dernau

Bonn, März 1995

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Bonn

Referent :	Prof. Dr. H. Mommsen
Korreferent :	Prof. Dr. P. David
Tag der Promotion :	30. 3. 1995

Zusammenfassung

Der vorgestellte Aufbau zur Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SyXRF) an ELSA erlaubt die direkte Bestimmung von Elementkonzentrationen und, für dünne Probenschichten, von elementaren Flächenbelegungen zu untersuchender Proben nach der Methode der fundamentalen Parameter ohne die Verwendung von Standardproben zur Kalibration.

Der Verzicht auf eine Probenentnahme oder -behandlung, die Durchführung der Messungen an Luft und die zerstörungsfreie Analyse durch Röntgenstrahlung machen die SyXRF besonders zur Untersuchung wertvoller kulturhistorischer Objekte interessant.

Die hohe Intensität und die Polarisation der Synchrotronstrahlung ermöglichen bei Anregung mit Strahldurchmessern unterhalb von 100 μm noch Spurenelementanalysen im ppm-Bereich oder die Bestimmung von Flächenbelegungen unterhalb von 100 ng/cm^2.

Die spektrale Verteilung der vom Elektronenbeschleuniger ELSA gelieferten Synchrotronstrahlung wird durch den Einsatz von speziell auf die Bedürfnisse der SyXRF zugeschnittene Strahlungsmonitore überprüft. Der hierdurch erreichte Fehler in der Reproduzierbarkeit der Analysen liegt unterhalb von 5%. Der Vergleich von den nach der Methode der fundamentalen Parametern berechneten mit den gemessenen Werten zeigt eine Übereinstimmung im Bereich der zur Auswertung verwendeten Wirkungsquerschnitte von 5% bis 10%.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SyXRF) bietet eine hervorragende Möglichkeit, die Elementkonzentration oder die elementare Flächenbelegung von Proben verschiedenster Zusammensetzung und unterschiedlichster Geometrie absolut zerstörungsfrei und schnell außerhalb des Vakuums an Luft zu analysieren. Hierbei wird die in den Ablenkmagneten des Elektronenbeschleunigers ELSA produzierte weiße Synchrotronstrahlung(SR), nach Aufhärtung des Spektrums durch geeignete Absorber, zur Anregung von Röntgenfluoreszenzstrahlung in einer Probe verwendet. Aus den gemessenen Fluoreszenzspektren lassen sich genaue Aussagen über die in der Probensubstanz vorhandenen Elemente machen. Die Auswertung der durchgeführten Messungen erfolgt durch die Methode der fundamentalen Parameter (FPM), da neben den Wirkungsquerschnitten zur Erzeugung und Absorption von Röntgenstrahlung die prinzipiell berechenbare anregende spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung (SR) bekannt ist. Diese, im Vergleich zur Kalibration der Methode über Standardproben bekannter Zusammensetzung kompliziertere Auswertung bietet wesentliche Vorteile bei der Untersuchung von Proben variierender Zusammensetzung oder Analysen im Spurenelementbereich, wo die Erstellung geeigneter Standards problematisch ist.

Beim Einsatz in der Archäometrie erweist sich die SyXRF als vollkommen zerstörungsfreie Methode zur Elementanalyse von wertvollen kulturhistorischen Objekten, an denen eine Probenentnahme oder -aufarbeitung undenkbar wäre. Aus den elementaren Flächenbelegungen oder den Elementkonzentrationen können wichtige Rückschlüsse auf auf Herstellungsverfahren, Herkunft oder Echtheit der Objekte gezogen werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau einer Apparatur zur Durchführung von SyXRF-Analysen an ELSA mit besonderer Berücksichtigung der von einem realen Beschleuniger gelieferten spektralen Verteilung der SR und deren Anpassung an die zu untersuchenden Objekte im Bezug auf die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Messungen. Die Auswertung der SyXRF-Spektren nach der Methode der fundamentalen Parameter soll hierbei Elementkonzentrationen und, wenn analysierbar, auch die elementaren Flächenbelegungen der untersuchten Probe erbringen.

1 Überblick

Die ersten Messungen zur Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SyXRF) an ELSA wurden 1989/90 an verschiedenen Strahlrohren des noch im Aufbau begriffenen Synchrotronstrahlungslabors von F.J. Pantenburg [Pan91] durchgeführt. Nach der Fertigstellung des Labors an ELSA konnte im Frühjahr 1992 der entgültige Meßplatz für das SyXRF-Experiment am Strahlrohr BN 1 bezogen werden. Die Geometrie des Aufbaus, aus der wesentliche Parameter zur Berechnung der Synchrotronstrahlung (SR) am Meßplatz folgen, ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

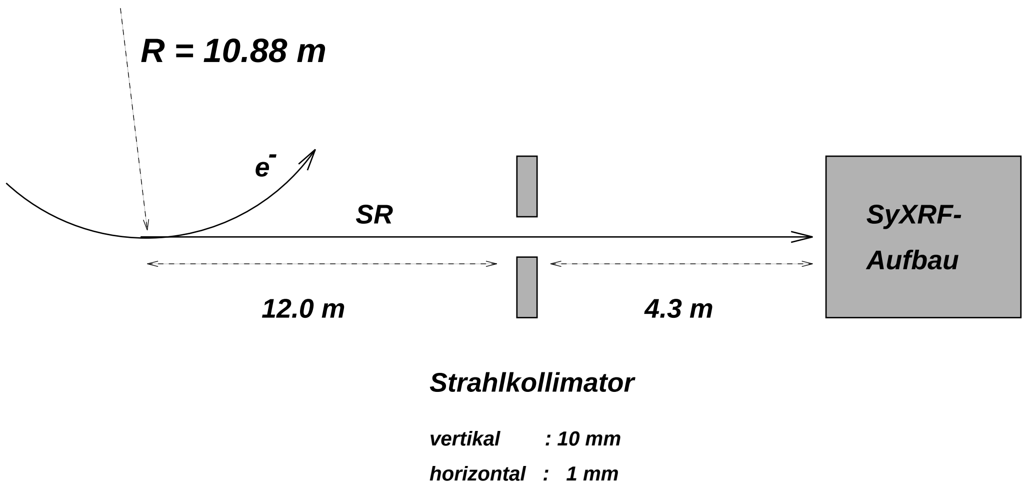


Abb. 1 : *geometrische Verhältnisse des SyXRF-Meßplatzes am Strahlrohr BN 1 an ELSA*

Die SR entsteht in einem Ablenkdipolmagneten von ELSA, der die Elektronen durch ein zur Elektronenenergie passend eingestelltes Magnetfeld auf einer Kreisbahn mit einem Bahnradius von 10.88 m ablenkt. Sie gelangt durch Vakuumrohre, beschnitten von einem aus strahlenschutztechnischen Gründen eingebauten 1 mm breiten und 10 mm hohen Eingangskollimator zum SyXRF-Experiment.
Da die Röntgenfluoreszenzmessungen an Luft durchgeführt werden, ist der hintere Bereich des SyXRF-Aufbaus, wo sich der Probenhalter befindet, ebenfalls aus Gründen des Strahlenschutzes in einer mit Bleiblech ausgekleideten Kammer untergebracht.

Zwischen Juli 1992 und Dezember 1994 wurden 31 Strahlzeiten bei der Elektronenenergie 2.3 GeV an ELSA durchgeführt. Bei dieser Elektronenenergie reicht das Spektrum der von ELSA erzeugten Synchrotronstrahlung zur Anregung von Röntgenfluoreszenz für die geplanten SyXRF-Analysen aus.

2 Die Untersuchung der anregenden Synchrotronstrahlung (SR)

Schon die ersten Testmessungen mit Standardproben am Strahlrohr BN 1 zeigten eine schlechte Reproduzierbarkeit und die Auswertung der Messungen nach der Methode der fundamentalen Parameter (FPM) [Pan91] deutete auf hohe Intensitätsverluste in den aufgenommenen Spektren hin. Deshalb wurde das einfallende SR-Spektrum direkt durch Bestimmung von Ionisationsströmen im SR-Strahl und indirekt durch Messung der erzeugten Röntgenfluoreszenz an bekannten Targets auf die spektrale Verteilung und die absolute Intensität überprüft. Hierbei wurden folgende, von den Erwartungen für eine ideale SR-Quelle abweichende Beobachtungen gemacht :

- Die erwartete proportionale Abnahme des Elektronenstroms und der SR-Intensität hinter einer vertikalen Blende ist nicht vorhanden.
- Die vertikale Winkelverteilung der SR zeigt eine deutliche stromabhängige Verbreiterung. Diese Aufweitung der vertikalen Verteilung des SR-Strahls liegt um das zwei- bis fünffache über der für ideale Strahlbedingungen berechneten.
- Die spektrale Verteilung der SR verändert sich abhängig vom Elektronenstrom in ELSA.
- Die SR-Intensität schwankt um bis zu 50% mit unterschiedlichen Frequenzen zwischen 45 Hz und 90 Hz. Diese Schwankungen sind ebenfalls abhängig vom Elektronenstrom in ELSA.
- Das horizontale Strahlprofil zeigt deutliche Intensitätsverluste durch Abschattung des horizontalen Blickfeldes.

2.1 Die Abhängigkeit der SR-Intensität vom Elektronenstrom

Die gesamte abgestrahlte SR-Intensität eines Elektronenbeschleunigers ist proportional zur Anzahl der umlaufenden Elektronen. Für ideale Strahlbedingungen kann nach der Lippmann-Schwinger Gl. [Kap. 3.1] auch in jedem Raumwinkelsegment, in das SR emitiert wird, diese Proportionalität erwartet werden. Da die Intensität der von einem Target erzeugten Fluoreszenzstrahlung proportional zur Intensität der anregenden Strahlung ist, sollte die durch eine Blende auf das Target fallende SR dort Fluoreszenzintensitäten proportional zum Elektronenstrom im Beschleuniger erzeugen.

Die hinter einer, in der vertikalen Strahlmitte feststehenden Spaltblende durch die SR erzeugte Ag-K Strahlung eines Silber-Targets zeigt jedoch über weite Elektronenstrombereiche eine konstante Fluoreszenzintensität, obwohl der Elektronenstrom bis auf ein Drittel des Ausgangswertes abnimmt [Abb. 2]. Die erwartete

proportionale Abnahme des Elektronenstroms und der erzeugten Fluoreszenzstrahlung ist nicht zu erkennen. Auffallend ist in Abb. 2 ein starkter Intensitätsverlust bei 2500s, der nicht die Folge eines Elektronenverlustes ist.
Die über weite ELSA-Strombereiche annähernd konstante Intensität der SR hinter einer in der vertikalen Strahlmitte positionierten Blende wurde in bisher allen durchgeführten Strahlzeiten festgestellt, während das Auftreten und die Größe von Intensitätssprüngen von den individuell für eine Strahlzeit eingestellten Betriebsparametern von ELSA abzuhängen scheint.

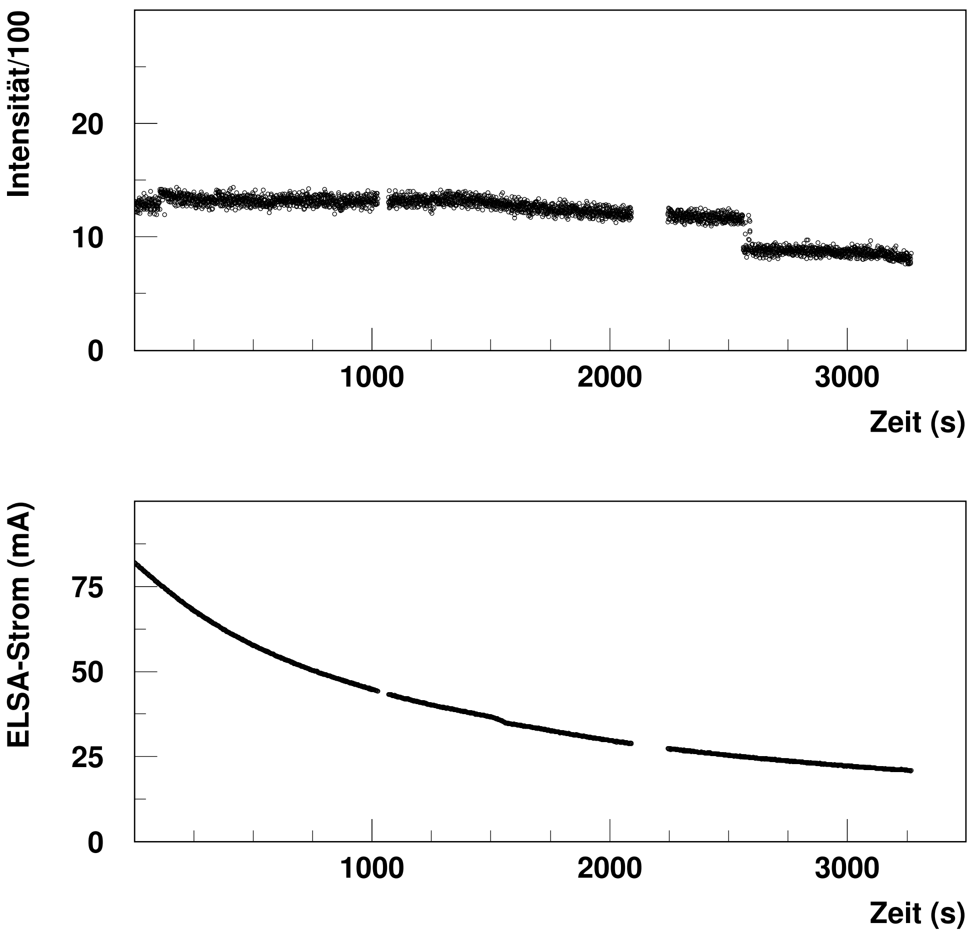


Abb. 2 :
Die obere Messung zeigt die hinter einer 250 μm hohen, in der vertikalen Strahlmitte feststehenden Spaltblende gemessene Fluoreszenzintensität der Ag-K Linie eines Silber-Targets, die untere den zugehörigen Elektronenstrom in ELSA über den Zeitraum eines Speicherzyklus.
(Die Lücken in den Kurven entstanden durch kurze Meßpausen zur Datensicherung)

2.2 Die vertikale Winkelverteilung

Die Lippmann-Schwinger Gl. liefert nicht nur die Energieverteilung, sondern auch die Winkelverteilung der SR eines Elektrons auf einem idealen Orbit. Für Elektronenbeschleuniger, deren Elektronenbahn normalerweise in der horizontalen Ebene liegt, beschreibt die Gleichung damit die vertikale Winkelverteilung der emittierten Synchrotronstrahlung. Wegen der vertikalen Ausdehnung des Elektronenstrahls und seiner vertikalen Divergenz bezüglich des idealen Orbits verändert sich die Winkelverteilung der SR und damit die spektrale Verteilung der SR hinter einer vertikalen Blende. Die Berechnung der resultierenden spektralen Verteilung der SR hinter dieser Blende kann mit Hilfe einer effektiven vertikalen Elektronenverteilung [Kap. 3.1] erfolgen.

Über die Form der Elektronenverteilung und -divergenz in dem vom SyXRF-Aufbau aus betrachteten Quellvolumen ist nur wenig bekannt. Deshalb wird zur Bestimmung der eff. vert. Elektronenverteilung [Kap. 3.2, Gl. 4] mit einer schrittmotorgesteuerten Spaltblende das vertikale Intensitätsprofil der SR abgerastert und während dessen die produzierte Fluoreszenzstrahlung eines Targets gemessen. Da die natürliche Divergenz der SR mit steigender Photonenenergie abnimmt und dieses die Auswertung der Strahlprofile vereinfacht, muß die Wahl des Targetmaterials sowohl eine hohe K-Absorptionskantenenergie und gleichzeitig eine hinreichend starke Anregung von Fluoreszenzstrahlung durch das mit steigender Photonenenergie stark abfallende SR-Spektrum berücksichtigen.

Bei einer Elektronenenergie von 2.3 GeV an ELSA ist Silber ein geeignetes Material zur Durchführung dieser Strahlprofilmessungen. Die durch die Blende fallende SR dient zur Erzeugung von Ag-K Fluoreszenzstrahlung, aus deren Intensität unter Berücksichtigung der Blendenposition und der natürlichen Strahlungsdivergenz der SR auf die eff. vert. Elektronenverteilung geschlossen werden kann. Da die K-Fluoreszenzstrahlung nur von Photonen mit Energien oberhalb der K-Absorptionskante angeregt wird, die SR-Intensität zu höheren Energien stark abfällt und die Abhängigkeit der natürlichen Strahlungdivergenz von der Photonenenergie (bei 2.3GeV Elektronenenergie an ELSA) in dem betrachteten Bereich schwach ist, kann das Strahlprofil als monochromatisch an der Ag-K-Absorptionskante (26 keV) gemessen angesehen werden.

In Abb. 3 sind Abrasterungen des vertikalen Intensitätsprofils in verschiedenen ELSA-Strombereichen dargestellt. Die Messungen zeigen eine abnehmende Breite der Verteilungen mit abnehmendem ELSA-Strom. Außerdem ist die Intensität im Maximum der Verteilungen beinahe unabhängig vom Elektronenstrom. Diese Feststellung stimmt mit der in Abb.2 dargestellten Messung überein. Die Verteilungen bei hohen Strömen (44mA - 22mA) sind an den Rändern durch den 10 mm hohen Eintrittskollimator abgeschnitten. Für die niedrigen Ströme (20mA - 13mA) ergibt sich eine gaußkurvenförmige Verteilung.

Neben der Bestimmung der Breite des vertikalen Strahprofils dient die Messung natürlich auch der Festlegung der vertikalen Blendenposition für die eigentlichen Röntgenfluoreszenzmessungen. Wegen der starken stromabhängigen Veränderung des Strahlprofils erfolgt die Positionierung der vertikalen Blende im Intensitäts-

maximum, das i.a. nur eine schwache Stromabhängigkeit zeigt. Um den Einfluß der vertikalen Strahlbewegung auf die spektrale Verteilung bei einer festgewählten Blendeneinstellung zu mininieren, wird als Blendenposition das Maximum des schmalsten Profils gewählt.
Die Abnahme der Breite des vertikalen SR-Strahlprofils mit sinkendem ELSA-Strom zeigte sich bei bisher allen Messungen. Die genaue Abhängigkeit der gemessenen Strahlprofilbreiten vom Elektronenstrom ändert sich aber von Strahlzeit zu Strahlzeit mit den eingestellten oder vorhandenen Betriebsparametern von ELSA. Die Veränderung der Position des Strahlprofilmaximums bei konstanten ELSA-Einstellungen innerhalb einer Strahlzeit liegt ebenso wie die Positionsschwankungen von Strahlzeit zu Strahlzeit meistens unterhalb von 1mm. Die Abrasterung des vertikalen Strahlprofils wird zu Beginn jeder Strahlzeit vor den eigentlichen Röntgenfluoreszenzmessungen in verschiedenen ELSA-Strombereichen durchgeführt, um die aktuelle Elektronenstrahlqualität zu ermitteln und die Position der vertikalen Blende festzulegen.

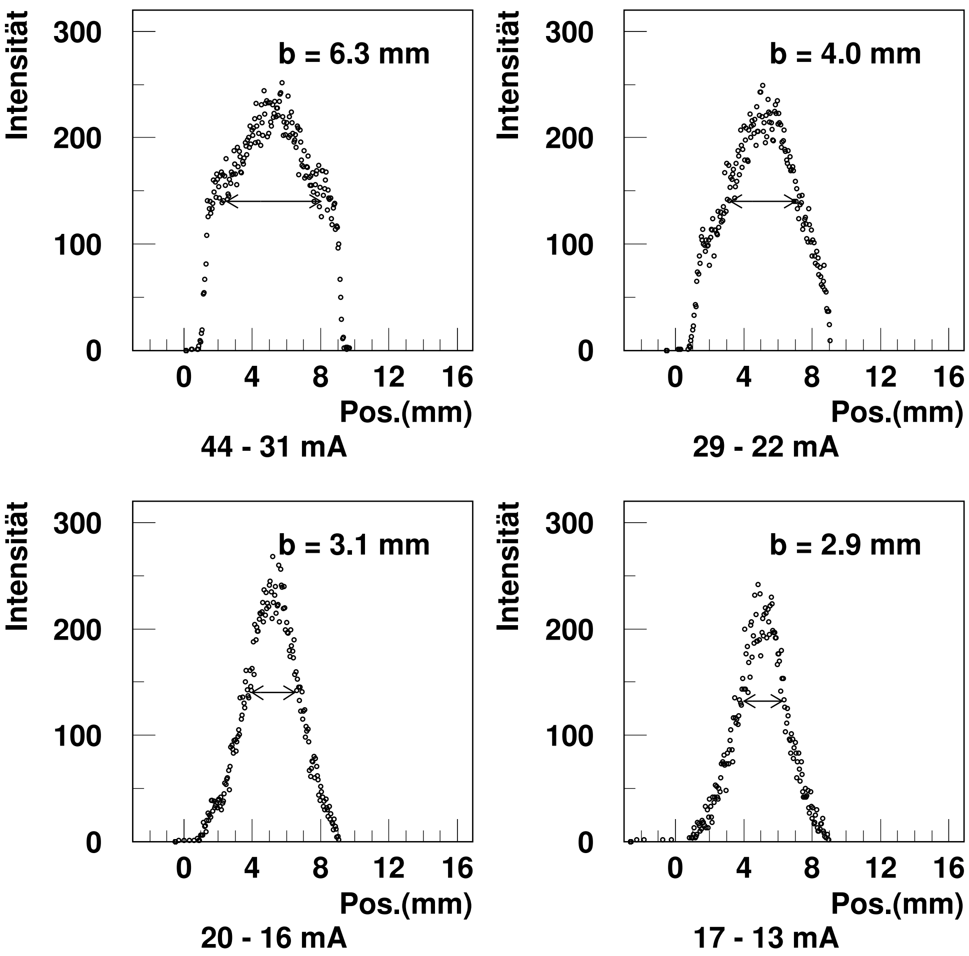


Abb. 3 :
Die hinter einer vertikalen 250μm breiten Spaltblende durch die SR produzierte Ag-K Fluoreszenzintensität eines Silber-Targets ist in vier verschiedenen ELSA-Strombereichen gegen die vertikale Blendenposition aufgetragen.

2.3 Die spektrale Verteilung

Die stromabhängige Veränderung des vertikalen SR-Strahlprofils bewirkt eine Verschiebung der spektralen Verteilung der SR hinter einer Blende [Kap. 3.2], wodurch die produzierten Fluoreszenzintensitäten von Elementen relativ zueinander in Abhängigkeit von ihren Kantenabsorptionsenergien beeinflußt werden. Diese Intensitätsverhältnisse sind leicht und mit hoher Reproduzierbarkeit zu bestimmen. In Tab. 1 sind die Intensitätsverhältnisse der Cu-Kα- zu Ag-Kα-Linie einer Kupfer/Silber-Legierung bei abfallendem ELSA-Strom innerhalb eines Speicherzyklus bei ansonsten konstanten Meßbedingungen aufgeführt.

ELSA-Strom	I(Cu-Kα)/I(Ag-Kα)	I(Cu-Kα)	I(Ag-Kα)
29.3	0.495 $\pm$ 0.005	16677	33723
27.0	0.484 $\pm$ 0.004	16897	34881
25.3	0.491 $\pm$ 0.004	17599	35836
24.0	0.492 $\pm$ 0.004	18195	36975
22.6	0.478 $\pm$ 0.004	18312	38300
20.7	0.480 $\pm$ 0.004	18766	39079
19.2	0.474 $\pm$ 0.004	18789	39632
18.1	0.466 $\pm$ 0.003	21974	47211

Tab. 1

Der verwendete 2 mm dicke Aluminiumabsorber vermindert die Abhängigkeit der Messungen von der Elektronenstrahlqualität stark [Kap.3.4, Abb. 14]. Das Verhältnis der Cu/Ag-Intensitäten ändert sich dennoch durch das Absinken des ELSA-Stromes um 6%. Bemerkenswert sind auch die auf gleiche Meßzeit (300 s) normierten, mit fallendem Strom sogar leicht ansteigenden Linienintensitäten. Dies kann ebenfalls mit der Veränderung der Elektronenstrahlqualität erklärt werden.

2.4 Intensitätsschwankungen und -verluste

Mit einer Ionisationskammer und Halbleiterdioden wurden kurzzeitige Schwankungen der SR-Intensität um bis zu 50% mit unterschiedlichen Frequenzen zwischen 45 Hz und 90 Hz festgestellt [Abb. 4]. Diese Veränderungen sind, wie die zuvor besprochenen, ebenfalls abhängig vom Elektronenstrom in ELSA. Derart große Intensitätschwankungen können aber nicht von Schwankungen der Elektronenstrahlenergie oder des Magnetfeldes in den Dipolmagneten herrühren, da ein stabiler Betrieb von ELSA als Speicherring unter solchen Bedingungen nicht möglich ist. Störungen in der hierzu benötigten Stärke hätten den sofortigen Verlust der im Strahl gespeicherten Elektronen zur Folge.
Da der Elektronenstrom in ELSA bei Speicherzeiten von einer Stunde für Zeitbereiche von 10ms - 20ms als konstant angenommen werden kann, lassen die beobachteten Intensitätsschwankungen sich durch Elektronenstrahlbewegungen erklären. Hierbei ist von der Targetposition aus ein ständig wechselnder Teil des Elektronenstromes im Quellvolumen sichtbar. Da auch in den Maxima der Intensitätsschwankungen nicht der gesamte Elektronenstrom sichtbar sein muß, kann nur der mindestens auftretende Intensitätsverlust aus dem Verhältnis der mittleren gemessenen Intensität zur maximalen Intensität berechnet werden.
Zur Bestimmung von Veränderungen der spektralen Verteilung in Verbindung mit diesen kurzzeitigen Intensitätsschwankungen wurde eine simultane Messung von zwei Fluoreszenzspektren einer Kupfer/Silber-Legierung bei jeweils hoher oder niedriger Intensität durchgeführt. Eine computergesteuerte Meßelektronik tastet hierzu den in Abb. 5a dargestellten, durch die SR erzeugten Ionisationsstrom einer Photodiode im 1 ms-Takt ab und schaltet während der durch hell b.z.w. dunkel schraffierte Rechtecke markierten Zeiträume für jeweils 1 ms den zugehörigen Vielkanal zur Spektrenaufnahme ein. Die so gemessenen Spektren sind in Abb. 5b für die hohe und Abb. 5c für die niedrige SR-Intensität gezeigt.
Die Linienintensitäten der beiden Spektren unterscheiden sich erwartungsgemäß in der absoluten Größe entspechend der unterschiedlichen SR-Intensitäten bei ihrer Aufnahme. Die Intensitätsverhältnisse der Cu-Kα zur Ag-Kα-Linie in den beiden Spektren, an denen sich eine Veränderung der spektralen Verteilung bemerkbar machen würde, sind innerhalb des statistischen Meßfehlers von 2% gleich. Schwankungen der vertikalen Elektronenverteilung oder -divergenz können deshalb ausgeschlossen werden [Kap. 3, Abb. 14].
Eine Erklärung dieser starken Intensitätsschwankungen ohne merkliche Veränderung der spektralen Verteilung der SR sind horizontale Bewegungen einer breiten horizontalen Elektronenverteilung. Wegen des schmalen, nur 1 mm breiten und aus Gründen des Strahlenschutzes eingebauten Eingangskollimators sind von einem Punkt am Blendensystem des SyXRF-Aufbaus aus nur 3.8 mm horizontaler Strahlbereich einzusehen [Abb. 1]. Liegen horizontale Ausdehnung und Bewegung des Elektronenstrahls in diesem Bereich oder darüber, folgen die Intensitätsschwankungen aus einer teilweisen Abschattung des Elektronenstrahls.

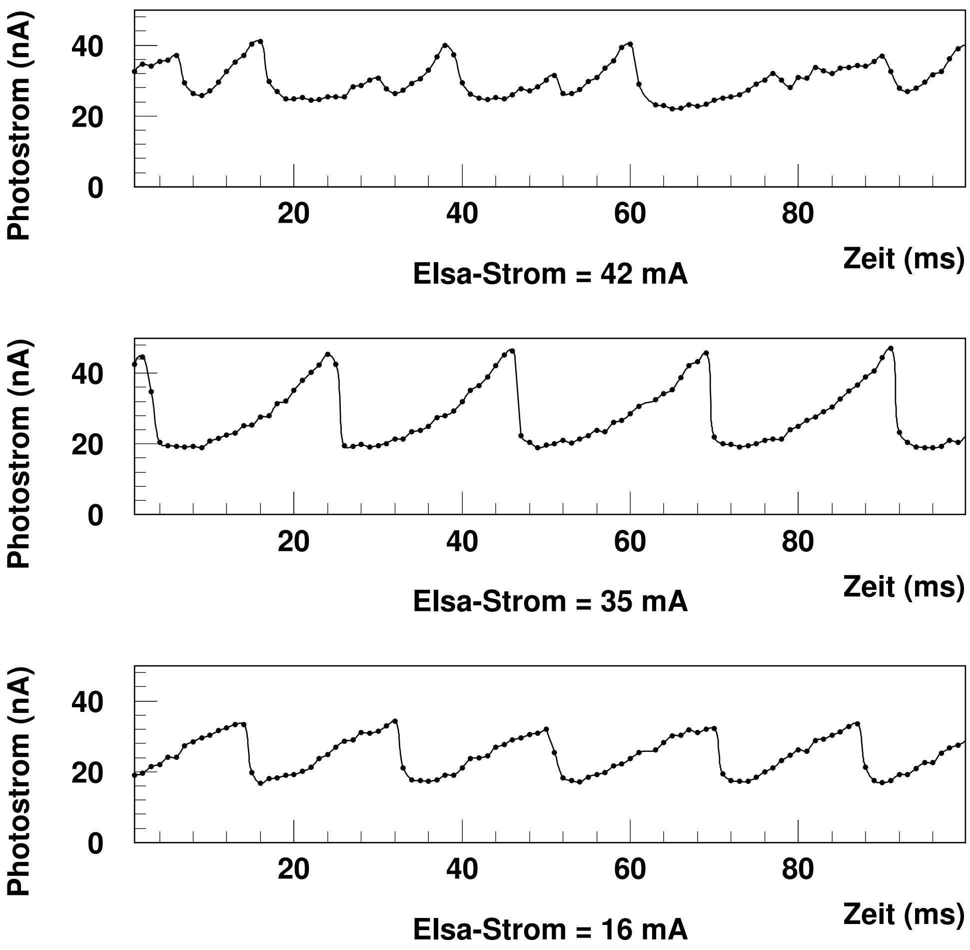


Abb. 4 :
Ionisationsstromschwankungen in einer PIN-Photodiode aufgrund von Intensitätsschwankungen der SR am SyXRF-Aufbau, für drei ELSA-Ströme gegen die Zeit aufgetragen.

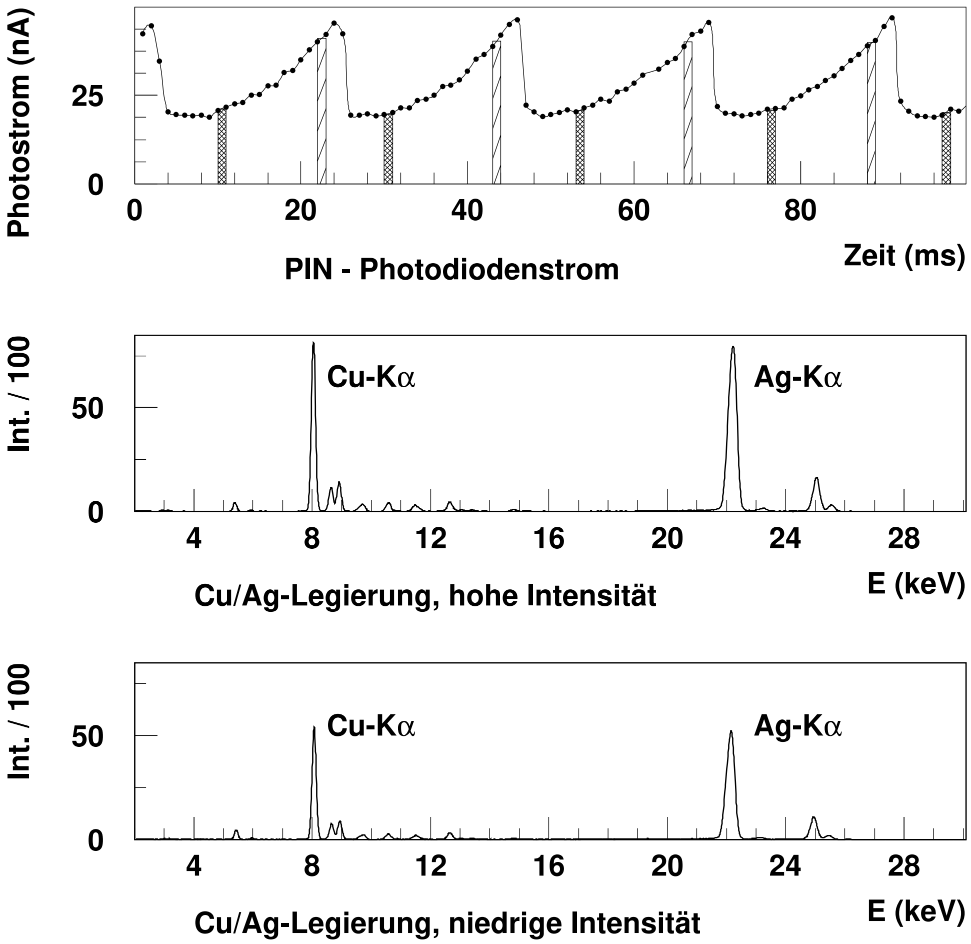


Abb. 5a (oben) :
Die Ionisationsstromschwankungen in einer PIN-Photodiode sind gegen die Zeit aufgetragen. Die hell, b.z.w. dunkel schraffierten Rechtecke markieren die Aufnahmebereiche für die Spektren (mitte,unten) der beiden Vielkanalanalysatoren
Abb. 5b (mitte) :
Das Spektrum der Kupfer/Silber-Legierung, aufgenommen nur in den hell markierten Bereichen mit hoher Intensität (Abb. 5a)
Abb. 5c (unten) :
Das Spektrum der Kupfer/Silber-Legierung, aufgenommen nur in den dunkel markierten Bereichen mit niedriger Intensität (Abb. 5a)

2.5 Das horizontale Strahlprofil

Die spektrale Verteilung der SR für ideale Strahlbedingungen ist unabhängig von der betrachteten horizontalen Position. Das am SyXRF-Aufbau hinter der Blende erwartete horizontale Strahlprofil ist eine Rechteckverteilung mit der Breite der horizontalen Blende, die durch die gekrümmte Flugbahn der Elektronen im betrachteten Winkelsegment und die horizontale Strahlungsdivergenz der SR geringfügig verbreitert wird.
Wegen der, im vorangegangenen Abschnitt festgestellten, möglichen Abschattung in der Horizontalen wird das horizontale Strahlprofil bestimmt und auch die unerwartete Veränderung der spektralen Verteilung in Abhängigkeit von der Position der horizontalen Blende überprüft.
Die Messung des horizontalen Strahlprofils erfolgt ähnlich wie die des vertikalen Strahlprofils durch das horizontale Abrastern des SR-Strahls mit einer schmalen Spaltblende. Die von der durch die Spaltblende fallende SR produzierte Ag-K Fluoreszenzintensität eines Silber-Targets ist proportional zur einfallenden Strahlintensität an der Position der Spaltblende.
Das horizontale Strahlprofil in Abb. 6 weist durch seine Breite von 3 mm, das Fehlen eines Plateau-Bereiches und dem Intensitätsmaximum in der Mitte der Verteilung ebenfalls auf eine Abschattung des horizontal breiten oder divergenten Elektronenstrahls hin. Die erwartete Rechteckverteilung mit der Breite des Eingangskollimators ist nicht zu erkennen. Deshalb muß selbst bei der Verwendung schmaler horizontaler Blendeneinstellungen am SyXRF-Blendensystem und der Wahl der horizontalen Blendenposition im Maximum des gezeigten Strahlprofils mit hohen Intensitätsverlusten gerechnet werden.
Die Veränderung der spektralen Verteilung wird wiederum durch die Bestimmung des Intensitätsverhältnises der Cu-Kα- zu Ag-Kα-Linie einer Kupfer/Silber-Legierung überprüft. Tab. 2 zeigt die Resultate der Messungen an der Legierung bei verschiedenen horizontalen Positionen der Spaltblende des SyXRF-Blendensystems. Die Messungen wurden mit unveränderten Meßparametern schnell hintereinander ausgeführt, um den Einfluß der Veränderung der spektralen Verteilung durch das Absinken des ELSA-Stromes gering zu halten.
Eine Veränderung der spektralen Verteilung kann innerhalb des statistischen Fehlers der Messungen nicht festgestellt werden. Die absoluten Intensitäten der Cu-Kα- und Ag-Kα-Linie zeigen die nach der Bestimmung des horizontalen Strahlprofils erwartete Intensitätsabhängigkeit.

Position (mm)	I(Cu-Kα)	I(Ag-Kα)	I(Cu)/I(Ag)
0.00	3014	5784	0.528 $\pm$ 0.012
0.75	14336	27684	0.523 $\pm$ 0.006
1.50	20366	39566	0.521 $\pm$ 0.004
2.25	9098	17562	0.522 $\pm$ 0.006
3.00	916	1789	0.528 $\pm$ 0.019

Tab. 2

Die Abrasterung des horizontalen Strahlprofils dient, analog zu der des vertikalen, der Einstellung der Position der horizontalen Blende auf das Intensitätsmaximum. Eine größere Abweichung der horizontalen Blendenposition von diesem Maximum bewirkt aber nur einen generellen Intensitätsverlust ohne Verschiebung der spektralen Verteilung.
Die Position des Profilmaximums ist ähnlich der des Maximums in der Vertikalen nur schwach abhängig vom ELSA-Strom und verändert sich innerhalb einer Strahlzeit (bei konstanten ELSA-Betriebsparametern) kaum. Die Veränderung der Position für verschiedene Strahlzeiten liegt ebenfalls unterhalb von 1mm. Die horizontale Blendenposition wird zu Beginn jeder Strahlzeit, genau wie die vertikale Position, nach dem Ergebnis der Abrasterung neu festgelegt.

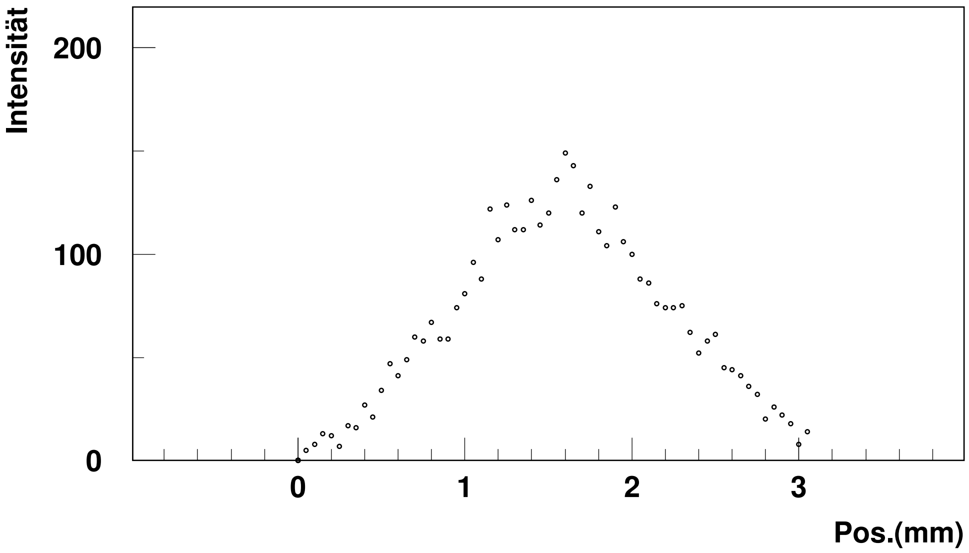


Abb. 6 :
Die hinter einer horizontalen 100 μm breiten Spaltblende an verschiedenen horizontalen Positionen des SR-Strahls produzierte Ag-K Fluoreszenzintensität ist aufgetragen gegen die horizontale Blendenposition.

3 Die anregende spektrale Verteilung

Die Übereinstimmung der experimentell zur Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalysen verwendeten anregenden SR mit der bei der Auswertung nach der FPM berechneten spektralen Verteilung bestimmt entscheident die Genauigkeit der Methode. Der Einsatz einer vertikalen Blende zur Strahlkollimation koppelt die spektrale Verteilung der SR hinter dieser an die natürliche Strahlungsdivergenz der SR und an die vertikale Elektronenverteilung und -divergenz im Quellvolumen. Die Verwendung von Absorbern zur Anpassung der SR an die Probe und die mit der Analyse verbundene Problemstellung verschiebt ebenfalls die spektrale Verteilung. Die hieraus resultierende Veränderung des SR-Spektrums wird mit Hilfe von totalen Absorptionsquerschnitten für die in den Absorbern vorhandenen Elemente berechnet.

3.1 Die Berechnung der spektralen Verteilung der SR

Ein einzelnes Elektron der Energie E_e auf einer Kreisbahn mit dem Krümmungsradius R strahlt ein kontinuierliches elektromagnetisches Spektrum nach der Lippmann-Schwinger Gl. ab [Kun78, Wes83] :

$$\underbrace{I_{Ph}\ (E_e, R, E_{Ph}, \psi)}_{I_{\|}+I_{\perp}} \sim \frac{\gamma^2}{(E_c/E_{Ph})^2}(1+(\gamma\psi)^2)^2\{\underbrace{K^2_{2/3}(\xi)}_{\|} + \underbrace{\frac{(\gamma\psi)^2}{1+(\gamma\psi)^2}K^2_{1/3}(\xi)}_{\perp}\}$$

$$K_{1/3}, K_{2/3} \qquad modifizierte\ Besselfunktionen\ 2.\ Art \tag{1}$$

$$\gamma = \frac{E_e}{m_e c^2}$$

$$\xi = \frac{(1+\gamma\psi)^{2/3}}{2(E_c/E_{Ph})^2}$$

$$E_c = \frac{3hc\gamma^3}{4\pi R} \qquad charakteristische\ Energie\ der\ SR$$

$$P = \frac{I_{\|} - I_{\perp}}{I_{\|} + I_{\perp}} \qquad Polarisationsgrad\ der\ SR$$

Die Intensität der SR hängt über γ stark von der Energie E_e der Elektronen und über E_c vom Krümmungsradius ihrer Flugbahn R ab. Beim Betrieb eines Speicherringes zur Erzeugung von SR ist die Elektronenenergie fest gewählt und der Krümmungsradius der Elektronenbahn (i.a. in der horizontalen Ebene) durch die Vakuumrohre und die Ablenkmagnete fest vorgegeben.
Die abgestrahlte Intensität I_{Ph} variiert hierdurch nur noch mit der Energie der emittierten Photonen E_{Ph} und deren Emissionswinkel ψ in der Vertikalen bezüglich

der horizontalen Bahnebene des Elektrons. Die spektrale Verteilung der SR zeigt einen starken Intensitätsabfall zu höheren Photonenenergien, der sich bei Abstrahlung unter einem Winkel noch verstärkt [Abb. 7a]. Mit steigender Photonenenergie wird die SR stärker gebündelt emittiert [Abb. 7b], wodurch sich das Aufweichen der spektralen Verteilung mit steigendem Emissionswinkel erklärt. Die Breite dieser Winkelverteilung, die natürliche Divergenz der SR, nimmt von kleiner Photonenenergie an rasch mit steigender Energie ab und geht in einen flachen, schwach abfallenden Bereich bei höheren Photonenenergien über [Abb. 7c]. Die Gesamtintensität I_{Ph} der SR setzt sich aus einer parallel ($I_{\|}$) zur Bahnebene des Elektrons und einer senkrecht ($I_{\perp}$) dazu polarisierten Strahlungskomponente zusammen [Gl. 1]. Die parallel polarisierte Intensität (vorderer Teil des Summanden in der geschweiften Klammer, $K_{2/3}$) kann, ebenso wie die senkrechte Komponente (hinterer Teil, ...$K_{1/3}$) separat berechnet werden. Während die Intensität der parallel polarisierten SR von ihrem Maximum in der Bahnebene bei Emission unter einem Winkel stark abfällt, zeigt die senkrecht polarisierte Komponente zwei symetrisch zur Bahnehene liegende Maxima und eine verschwindende Intensität in der Elektronenbahnebene [Abb. 7d]. Die insgesamt abgestrahlte spektrale Verteilung wird von der parallel polarisierten Komponente dominiert, der genaue Polarisationsgrad der SR in einem Raumwinkelsegment ist von dessen vertikaler Lage und Größe abhängig. Die in der Beschleunigerebene abgestrahlte SR ist für die ideal angenommenen Verhältnisse vollständig parallel polarisiert.

Die Berechnung der spektralen Verteilung hinter einer, in einem Abstand zum Quellvolumen stehenden vertikalen Blende erfolgt durch Integration der Lippmann-Schwinger Gl. über den vertikalen Emissionswinkel. Hierbei trägt nur der Teil der insgesamt emittierten Strahlung zur spektralen Verteilung hinter der Blende bei, der die Bedingungen dieser geometrischen Einschränkung erfüllt. Die Grenzen $\psi 1$ und $\psi 2$ für die Integration über den vertikalen Emissionswinkel ψ in Gl. 2 sind durch den Abstand der Blende vom Quellvolumen, die vertikale Blendenposition und die vertikale Blendengröße bestimmt.

Die Elektronen in einem Beschleuniger erscheinen i.a. nicht alle genau auf ihrer Sollbahn, sondern mit einer Ablage *(Offset)* von der Sollebene und unter einem Winkel *(Divergenz)* zu dieser. Die von einem Quellvolumen abgestrahlte spektrale Verteilung ergibt sich als Überlagerung der Strahlung aller Elektronen mit individuellem Offset und individueller Divergenz. Die spektrale Verteilung des insgesamt abgestrahlten Spektrums wird hierdurch nicht beeinflußt, aber das SR-Spektrum hinter einer vertikalen Blende ist von der Position und der Flugrichtung der Elektronen senkrecht zur Beschleunigerebene abhängig. Da die vertikale Blende, je nach Position und Flugrichtung der Elektronen für diese unter verschiedenen Winkeln erscheint, wird die vert. Elektronenverteilung und die vert. Elektronendivergenz mit der spektralen Verteilung der SR hinter der Blende gekoppelt. Die Lippmann-Schwinger Gl. muß aber nicht über die vert. Elektronenverteilung und -divergenz getrennt integriert werden, sondern beide Strahleigenschaften können durch eine effektive vertikale Elektronenverteilung ρ_e, die beide Effekte berücksichtigt, zusammengefaßt werden [Spe90, Pan91]. Unmittelbar hin-

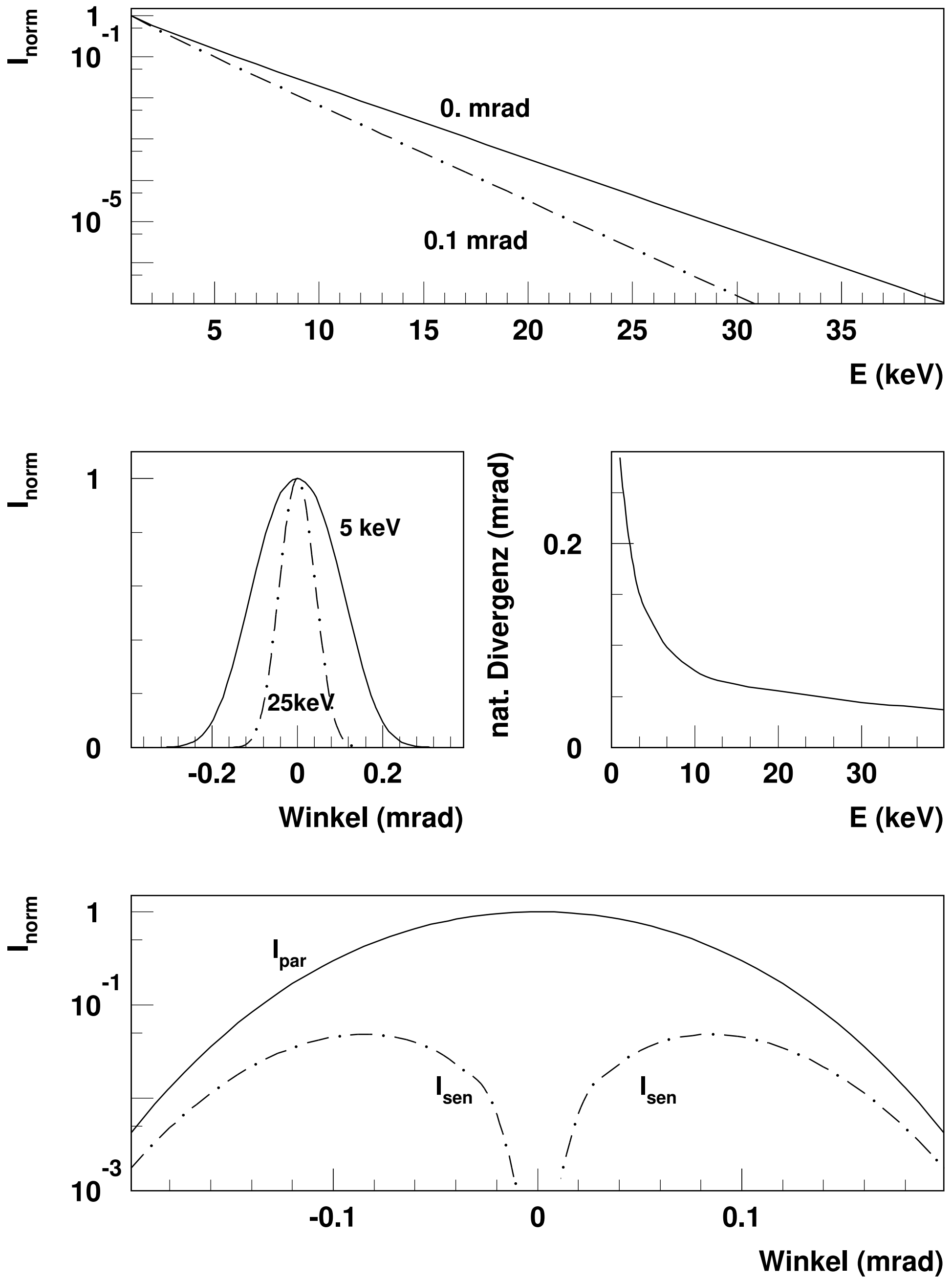


Abb. 7a (oben) : *normierte Intensität der SR für die Emissionswinkel 0.mrad und 0.1mrad, aufgetragen gegen die Photonenenergie.*
Abb. 7b (mitte links) : *Winkelverteilung der SR bei 5 keV und bei 25 keV Photonenenergie*
Abb. 7c (mitte rechts) : *Abhängigkeit der natürlichen Strahlungsdivergenz (HWHM) der SR-Strahlung von der Photonenenergie.*
Abb. 7d (unten) : *Winkelverteilung der SR bei 10KeV für die parallel und die senkrecht polarisierte Komponente*

Die Berechnungen sind für eine ideale Elektronenverteilung mit der Elektronenenergie $E = 2.30GeV$ und dem Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88m$ durchgeführt.

ter einer festen vertikalen Blende kann wegen der kleinen Emissionswinkel der SR im betrachteten Bereich (< 1 mrad) nämlich nicht zwischen den Auswirkungen der vert.Elektronenverteilung und der vert. Elektronendivergenz auf die spektrale Verteilung der SR unterschieden werden. Unter der Annahme einer effektiven vertikalen Elektronenverteilung vereinfacht sich die Berechnung der spektralen Verteilung zu :

$$I\ (E_{Ph}) = \int_{\psi 1}^{\psi 2} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_e(\tau)\ I_{Ph}(E_e, R, E_{Ph}, \psi)\ d\tau\ \ d\psi \tag{2}$$

Während die separate Bestimmung von vert. Elektronenverteilung und vert. Elektronendivergenz im Quellvolumen nur schwierig durchführbar ist, läßt sich die effektive vertikale Elektronenverteilung einfach aus der Abrasterung des vertikalen Intensitätsprofils bei bekanntem Abstand Quellvolumen - Blende und definierter Photonenenergie errechnen. Das gemessene Intensitätsprofil muß sich möglichst gut aus der Faltung der, nach der Lippmann-Schwinger Gl. berechneten, idealen Winkelverteilung der SR mit der angenommenen eff. vert. Elektronenverteilung ergeben.

3.2 Der Einfluß der Elektronenstrahlqualität

Die Betriebsparameter von ELSA beeinflussen über die eingestellte Elektronenenergie E und den durch die Beschleunigergeomtrie vorgegebenen Krümmungsradius R direkt die in den Ablenkmagneten erzeugte SR. Hierbei werden die Elektronen durch ein zur eingestellten Elektronenenergie passendes Magnetfeld in den Ablenkdipolen und durch fokusierende magnetische Quadrupole in der Nähe der Sollbahn in der horizontalen Beschleunigerebene gehalten. Die Elektronen laufen dort aber nicht auf starren Bahnen um, sondern führen horizontale Schwingungen (*Betatronschwingungen*) um ihre Sollbahn aus, wodurch eine horizontale Elektronenverteilung und eine horizontale Verteilung der Elektronendivergenz entsteht. Durch geringe Dejustagen der magnetischen Felder der zur Strahlführung verwendeten Magnete werden ebenfalls vertikale Schwingungen anregt [Bry91]. Die Kopplung von horizontalen und vertikalen Schwingungen der Elektronen und die Wechselwirkung der Elektronen miteinander erzeugen die im vorhergehenden Abschnitt angesprochene vert. Elektronenverteilung und vert. Divergenz der Elektronen. Diese sind auch abhängig von der Position des betrachteten Quellvolumens in der Magnetstruktur und von den individuellen Einstellungen der verschiedenen Dipole, Quadrupole und Korrekturmagnete in ELSA.
Um trotz der vielen verschiedenen, teilweise zeit- und elektronenstromabhängigen Einflüsse verlässliche Aussagen über die von dem betrachteten Quellvolumen ausgehende SR zu machen, ist die Bestimmung der oben eingeführten eff. vert. Elektronenverteilung während jeder Fluoreszenzmessung unumgänglich.
In Abb. 8 ist die relative Veränderung der spektralen Verteilung zum einen für die an ELSA zu erwartenden Abweichungen von der Energie der Elektronen und dem Krümmungsradius ihrer Bahn gezeigt, zum anderen für mögliche auftretende Schwankungen in Breite und Lage der eff. vert. Elektronenverteilung. Die

Elektronenenergie E und der Krümmungsradius R des Elektronenstrahls im Dipolmagneten sind mit einer relativen Genauigkeit in der Größenordnung von 10^{-3} festgelegt, um den Betrieb eines Speicherringes zu ermöglichen [Wil92].
Nach Abb. 8 ist die Verschiebung der spektralen Verteilung durch Abweichungen von Elektronenenergie oder Krümmungsradius vernachlässigbar gegenüber den Auswirkungen durch die beobachteten Veränderungen [Kap. 2] der eff. vert. Elektronenverteilung.

Die durchgeführten Abrasterungen der vertikalen SR-Strahlverteilung zeigen bis auf den störenden Einfluß des Eintrittskollimators eine gute Übereinstimmung mit der Annahme einer gaußkurvenförmigen eff. vert. Elektronenverteilung [Abb. 3], für die der Offset (τ_0) und die Breite ($HWHM_e$) der Verteilung die anzupassenden Parameter sind. In Abb. 9 ist die Abhängigkeit des vertikalen Strahlprofils der parallel und der senkrecht polarisierten Komponenten der SR von der Blendenposition für gaußkurvenförmig angenommene eff. vert. Elektronenverteilungen verschiedener Breite bei fester Photonenenergie dargestellt. Mit zunehmender Breite der Elektronenverteilung steigt die Ausdehnung beider polarisierter Komponenten der SR, die Intensität der senkrecht polarisierten Komponente ist aber gering im Vergleich zur parallel polarisierten.
Das vertikale Strahlprofil der SR einer festen Energie kann trotz des Verlaufs der senkrecht polarisierten Intensität für die folgenden Berechnungen näherungsweise als gaußkurvenförmig mit der Breite $HWHM_{vert}$ angesehen werden. Hierdurch vereinfacht sich die Entfaltung der gemessenen Strahlprofile und der natürlichen Strahlungsdivergenz der SR wesentlich. Während der Offset sich direkt aus den abgerasterten Strahlprofilen ergibt, kann die Breite der eff. vert. Elektronenverteilung ($HWHM_e$) von monochromatisch bei der Photonenenergie E (mit der natürlichen Strahlungsdivergenz $HWHM_{nat}$) gemessenen Strahlprofilen der Breite $HWHM_{vert}$ mit folgender Gleichung berechnet werden :

$$HWHM_e = \sqrt{HWHM_{vert}^2(E) - HWHM_{nat}^2(E)} \qquad (3)$$

Die in Gl. 2 einzusetzende Elektronenverteilung wird somit gegeben durch:

$$\rho_e(\tau) = \sqrt{\frac{ln\ 2}{\pi}} \quad \frac{1}{HWHM_e} \quad e^{-ln2(\frac{\tau-\tau_0}{HWHM_e})^2} \qquad (4)$$

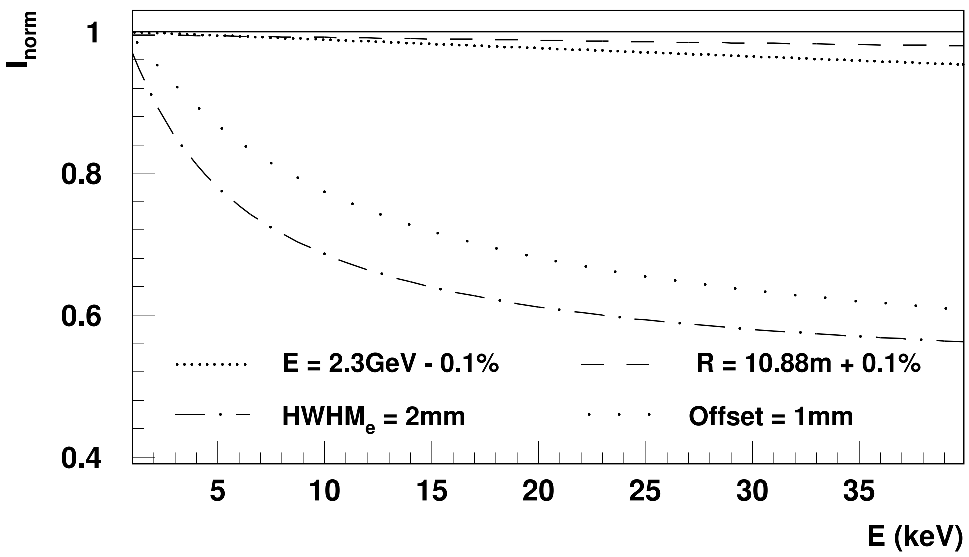


Abb. 8 :
relative Intensität von berechneten spektralen Verteilungen mit den angegbenen veränderten Parametern, bezogen auf eine Verteilung mit der Elektronenenergie $E = 2.30$ GeV, dem Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88m$, dem Abstand vom Quellvolumen zur Blende $d = 16.3m$, einer Blende der vert. Breite $b = 0.25mm$ und einer Breite der gausskurvenförmig angenommenen eff. vert. Elektronenverteilung $HWHM = 1.0mm$ ohne Offset der Verteilung

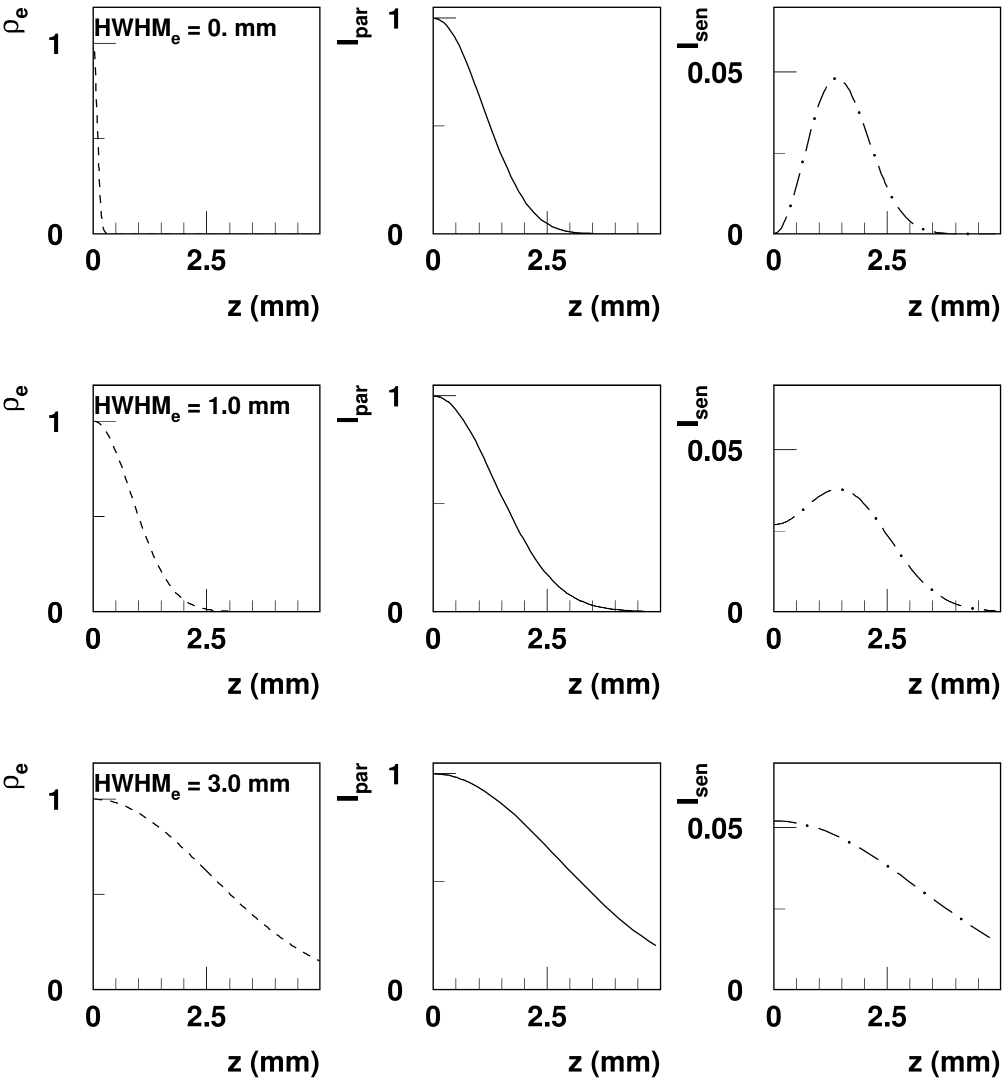
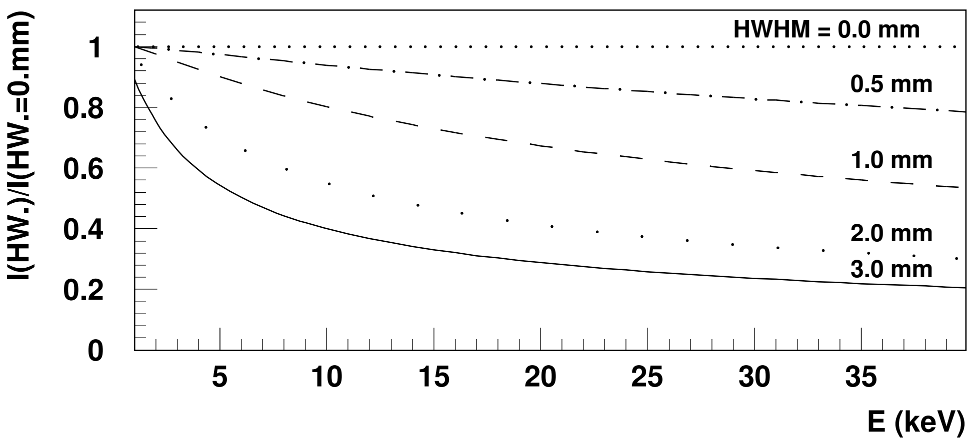


Abb. 9 :
An der Position der Blende zu erwartende vertikale Strahlprofile der parallel (I_{par}, mitte) und senkrecht (I_{sen}, rechts) polarisierten Komponente der SR bei fester Photonenenergie 10keV mit Veränderung der Breite ($HWHM_e$) einer gaußkurvenförmig angenommenen eff. vert. Elektronenverteilung (ρ_e, links).

Die Darstellungen sind für die Elektronenenergie $E = 2.30$ GeV, den Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88$m, den Abstand vom Quellvolumen zur Blende $d = 16.3$m berechnet.

Die starke Abhängigkeit der spektralen Verteilung der SR hinter einer vertikalen Blende von der Breite und Ablage der eff. vert. Elektronenverteilung ist in Abb. 10 genauer dargestellt. Mit steigender $HWHM_e$ und steigendem Offset werden die Verteilungen deutlich weicher, d.h. die Anzahl der hochenergetischen Röntgenquanten im Spektrum der SR nimmt stärker ab als die der niederenergetischen. Dies erklärt sich durch die absinkende natürliche Strahlungsdivergenz der SR mit steigender Energie und die daraus resultierende Ausblendung hochenergetischer (schwach divergenter) Anteile. Bei höheren Energien (ab 10 keV) und großer Breite oder großem Offset unterscheiden sich die nach der $HWHM_e$ b.z.w. dem Offset parametrisierten Kurven fast nur noch durch einen reinen Intensitätsfaktor, die spektrale Verteilung in diesem Bereich ist annähernd gleich. Die hinter der vertikalen Blende sichtbare eff. vert. Elektronenverteilung gleicht sich einer breiten Rechteckverteilung mit lediglich unterschiedlicher Höhe an. Aus den Darstellungen ist auch ersichtlich, daß die spektrale Verteilung der SR in dem betrachteten Bereich bei großer Breite unemfindlicher auf eine Veränderung der $HWHM_e$ und bei kleinem Offset unempfindlicher auf eine Veränderung von diesem reagiert. Abb. 11a stellt die Abhängigkeit der spektralen Verteilung von der Breite der Elektronenverteilung ($HWHM_e$) bei verschiedenem Offset am Beispiel des Verhältnisses zweier SR-Intensitäten niedriger und hoher Photonenenergie dar. Die empfindliche Abhängigkeit dieses Verhältnisses bei keinen Werten der $HWHM_e$ verschwindet auch bei groß gewähltem Offset fast vollständig für ausgedehnte eff. vert. Elektronenverteilungen.
Der Polarisationsgrad der SR hinter einer vertikalen Blende nimmt zu kleinen Photonenenergien hin ab und fällt mit wachsender Breite der eff. vert. Elektronenverteilung (ohne Offset) auf einen Grenzwert des weiterhin energieabhängigen Polarisationsgrades [Abb. 11b]. Dieses Verhalten des Polarisationsgrades beruht, ähnlich dem der spektralen Verteilung, wieder auf der Angleichung der durch die vertikale Blende sichtbaren eff. vert. Elektronenverteilung an eine Rechteckverteilung.



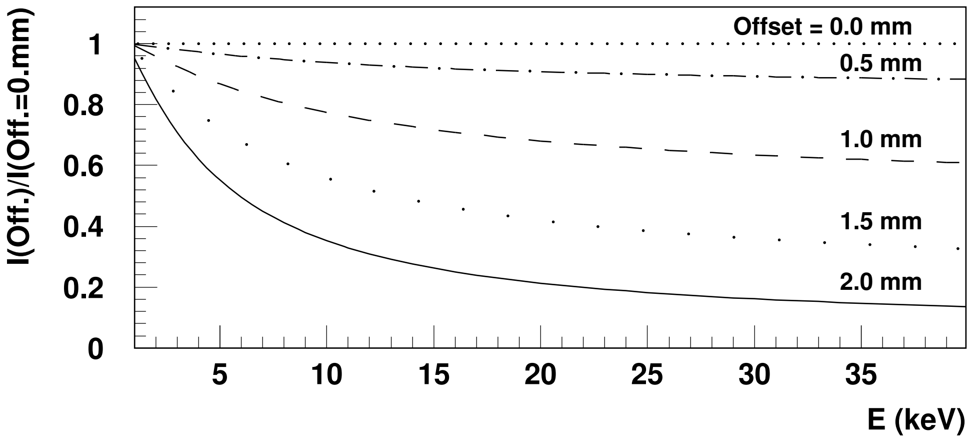


Abb. 10a (oben) :
relative Intensität von berechneten spektralen Verteilungen für verschiedene $HWHM_e$ *der eff. vert. Elektronenverteilung, bezogen auf eine ideale Verteilung ohne Offset*

Abb. 10b (unten) :
relative Intensität von berechneten spektralen Verteilungen für verschiedene Werte des Offset der eff. vert. Elektronenverteilung, bezogen auf eine Verteilung mit $HWHM_e = 1.0mm$ *ohne Offset*

Die Parameter der Berechnungen betragen für die Elektronenenergie $E = 2.30$ *GeV, den Krümmungsradius der Elektronenbahn* $R = 10.88m$*, den Abstand vom Quellvolumen zur Blende* $d = 16.3m$ *und einer Blende der vert. Breite* $b = 0.25mm$

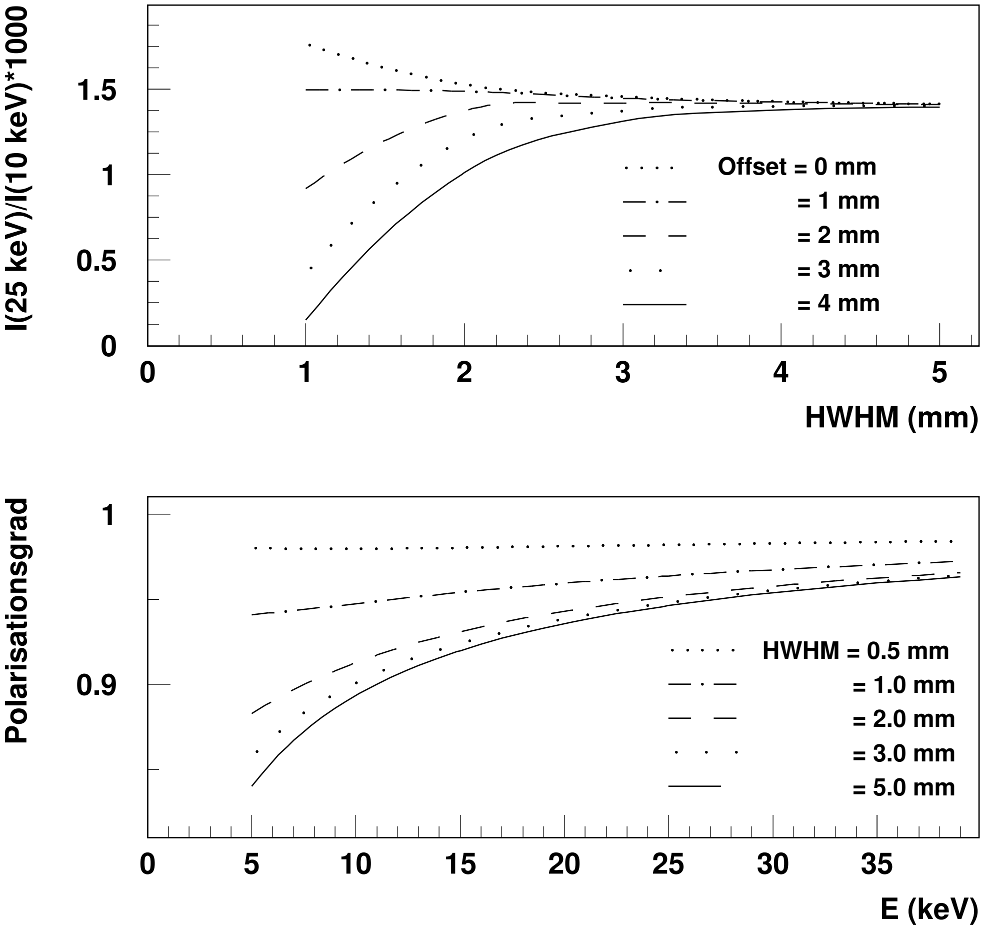


Abb. 11a (oben) :
Verhältnis der SR-Intensitäten bei 10keV und 25keV bei verschiedenem Offset, aufgetragen gegen die $HWHM_e$ einer gauskurvenförmigen eff. vert. Elektronenverteilung.

Abb. 11b (unten) :
Polarisationsgrad der SR für verschiedene $HWHM_e$ der eff. vert. Elektronenverteilung ohne Offset der Elektronenverteilung.

Berechnet für Verteilungen mit der Elektronenenergie $E = 2.30$ GeV, dem Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88$m, dem Abstand vom Quellvolumen zur Blende $d = 16.3$m, und einer Blende der vert. Breite $b = 0.25$mm

3.3 Der Einfluß der vertikalen Blende

Mit zunehmender Blendenbreite einer in der Elektronenbahnebene positionierten vertikalen Blende steigt der relative Anteil niederenergetischer Röntgenquanten wegen des größer werdenden Integrationsbereiches über die Winkelverteilung der SR. Dieses Aufweichen der spektralen Verteilung [Abb. 12a] erscheint ähnlich zu der Veränderung durch die Breite und die Ablage der eff. vert. Elektronenverteilung [Abb. 10]. Zur Charakterisierung dieser Veränderung der spektralen Verteilung ist in Abb. 12b die Verschiebung des Verhältnisses der SR-Intensitäten bei zwei Photonenenergien, und in Abb. 12c der Polarisationsgrad der SR in Abhängigkeit von der vertikalen Blendenbreite dargestellt. Der steigende Anteil von höherdivergenten, niederenergetischen Photonen bei größer werdender vertikaler Blendenöffnung bewirkt eine weichere spektrale Verteilung und die relative Zunahme der senkrecht polarisierten Komponente der SR. Der Einfluß der Blendengröße auf die spektrale Verteilung und den Polarisationsgrad ist stark abhängig von der Breite der eff. vert. Elektronenverteilung. Während die relative spektrale Verteilung und der Polarisationsgrad der SR für schmale Elektronenverteilungen eine nicht vernachlässigbare Abhängigkeit von der vertikalen Blendenbreite zeigen, sind bei großer Breite der Elektronenverteilung die beiden Größen beinahe unabhängig von der Blendenbreite. Für große vertikale Blendenbreiten wird nahezu die gesamte vom Quellvolumen ausgehende Strahlung integriert, weshalb sich die spektralen Verteilungen für die unterschiedlich breiten eff. vert. Elektronenverteilungen einander annähern. Der Polarisationsgrad der SR zeigt das gleiche, durch die Integration der Winkelverteilung der SR hinter der Blende bedingte Verhalten wie die spektrale Verteilung. Der Einfluß der Blendenposition auf die spektrale Verteilung entspricht der Betrachtung für den Offset der Elektronenverteilung. Die allgemeine Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Blendenposition ist von vielen Größen abhängig und folgt aus der Lippmann-Schwinger Gl.

Die Integration über die durch die Blende fallende SR berücksichtigt den 10 mm hohen, vertikalen Eingangskollimator nicht. Für breite eff. vert. Elektronenverteilungen [Abb. 3] entsteht hierdurch eine im allgemeinen nicht vernachlässigbare Abschattung (Halbschatten, Kernschatten) des Integrationsbereiches. Bei Blendenbreiten unterhalb 1 mm und einer Blendenjustage im mittleren Bereich des vom Eingangskollimator durchgelassenen SR-Strahls kann der Einfluß dieser Abschattungseffekte auf die spektrale Verteilung, mit Berücksichtigung der Unterdrückung niederenergetischer, hochdivergenter Anteile des SR-Spektrums durch die verwendeten Strahlabsorber, vernachlässigt werden.

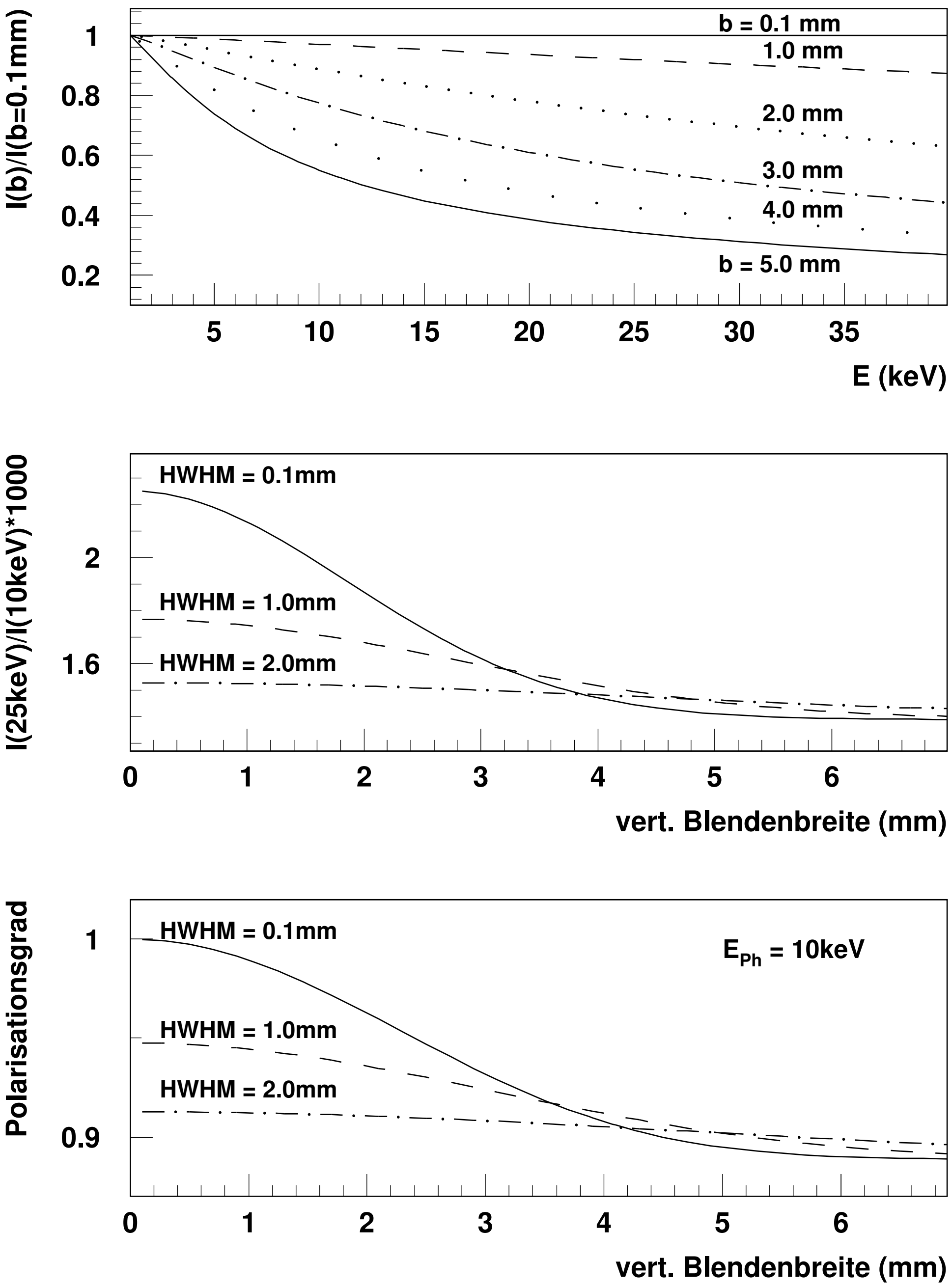


Abb. 12a (oben) : *relative Intensität von berechneten spektralen Verteilungen, parametrisiert nach der vert. Blendenbreite, normiert auf die Intensität bei 1keV, bezogen auf eine ideale eff. vert. Elektronenverteilung ohne Offset*
Abb. 12b (mitte) : *Verhältnis der Intensitäten bei zwei ausgewählten Energien (10keV u. 25keV) von berechneten spek. Vert. mit der angegebenen HWHM der eff. vert. Elektronenvert. ohne Offset, abhängig von der vert. Blendenbreite.*
Abb. 12c (unten) : *Polarisationsgrad der SR für eine eff. vert. Elektronenvert. der angegebenen $HWHM_e$ in Abhängigkeit von der vert. Blendenbreite.*
Berechnet für die Elektronenenergie $E = 2.30$ GeV, den Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88$m, den Abstand von Quellvolumen zur Blende $d = 16.3$m, ohne Offset

3.4 Der Einfluß von Absorbern im weißen SR-Strahl

Die SR durchläuft auf ihrem Weg vom Quellvolumen zu der zu analysierenden Probe verschiedene Absorberstrecken. Vakuumfenster aus Beryllium und Polyimidfolie (Kapton) sowie die Luftstrecken im experimentellen Aufbau sind fest eingebaute und eigentlich unerwünschte Absorber. Zur Anpassung des weißen Spektrums an die Probe im Hinblick auf ihre Belastbarkeit und die mit der Analyse verbundene Problemstellung , z.B. zum Erreichen maximaler Sensitivität oder kurzer Meßzeiten bei kleinem Strahldurchmesser, dienen Aluminiumabsorber unterschiedlicher Dicken. Die Berechnung der spektralen Verteilung nach Durchlaufen dieser Absorberstrecken erfolgt durch das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz :

$$
\begin{aligned}
I(E) &= I_{Ph}(E) * e^{-\sum_{El} \mu_{El}(E)\tau_{EL}} \\
&= I_{Ph}(E) * \prod_{El} e^{-\mu_{El}(E)\tau_{El}} \qquad (5) \\
\tau_{El} &= \rho_{El} d_{El}
\end{aligned}
$$

Die einfallende Intensität I_{Ph} wird mit der von der Photonenenergie abhängenden Transmission der Absorber multipliziert. Hierbei setzt sich die gesamte Transmission aus den Einzeltransmissionen für die verschiedenen in den Absorbern vorhandenen Elemente zusammen. Als Argument der Exponentialfunktion findet sich das Produkt aus Absorptionsquerschnitt μ_{El} und der für die Absorption relevanten Flächenbelegung τ_{El}. Für reine Materialien entspricht die Flächenbelegung eines Absorbers dem Produkt aus der mechanischen Dicke d_{El} und der Dichte ρ_{El} des Stoffes. Für Absorber, die aus Gemischen oder Verbindungen mehrerer Elemente bestehen, muß über die zugehörigen Konzentrationsangaben der Absorber in elementare Schichten zerlegt und die Flächenbelegung jeder Einzelschicht angegeben werden.
Wegen der Energieabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte μ_{El} wirkt sich ein Fehler in der Angabe der Flächenbelegung τ_{El} für ein Element nicht nur auf die absolute Intensität des einfallenden Spektrums aus, sondern verschiebt auch die spektrale Verteilung. Die zur Berechnung der Transmission verwendeten, aus Wirkungsquerschnitt-Tabellen stammenden Werte für μ_{El} sind ebenfalls mit einem Fehler behaftet. Dieser Fehler kann in nullter Näherung als energieunabhängig und wie ein zusätzlicher Fehler in der Flächenbelegung des Absorbers τ_{El} behandelt werden. Wegen des exponentiellen Zusammenhangs der Transmission mit μ_{El} und τ_{El} können die genannten Fehler in der Angabe dieser beiden Größen die anregende spektrale Verteilung stark verändern.
In Abb. 13a ist die relative Veränderung der spektralen Verteilung der SR durch dünne Schichten Aluminium gezeigt. Wegen der multiplikativen Berechnung der Transmission hintereinander angeordneter Absorber ist diese relative Veränderung des SR-Spektrums unabhängig von anderen Absorbern im SR-Strahl, z.B. einem zusätzlichen 1 mm dicken Aluminiumabsorber. Die Veränderung des SR-Spektrums durch 20 μm (50 μm) Aluminium bewirkt in dem in Abb. 13b darge-

stellten, für eine Absorberdicke von 1mm Aluminium berechneten SR-Spektrum bei einem Dickenfehler von 2% (5%) eine deutliche Verschiebung der spektralen Verteilung, auch wenn die für die dickeren Absorber berechneten SR-Spektren auf den ersten Blick den Einruck eines generellen, energieunabhängigen Intensitätsverlustes vermitteln. Das nach der FPM für die dargestellte spektrale Verteilung berechnete Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von Cu-Kα zu Ag-Kα eines dünnen Kupfer/Silber-Targets verschiebt sich durch den 2% (5%) -dickeren Absorber um 4% (10%).
Durch die Verwendung von Absorbern zur Aufhärtung des SR-Spektrums wird die Abhängigkeit der anregenden spektralen Verteilung (im Bezug auf die Anregung von Fluoreszenzstrahlung) von der Elektronenstrahlqualität vermindert, da die niederenergetischen, stark divergenten Anteile der SR-Strahlung stärker absorbiert werden als die hochenergetischen. Hierdurch werden niederenergetische Beiträge aus den Randbereichen breiter eff. vert. Elektronenverteilungen unterdrückt. Abb. 14 zeigt diesen Zusammenhang am Beispiel einer FP-Rechnung für die Anregung von Fluoreszenzstrahlung in einem dünnen Kupfer/Silber-Target.

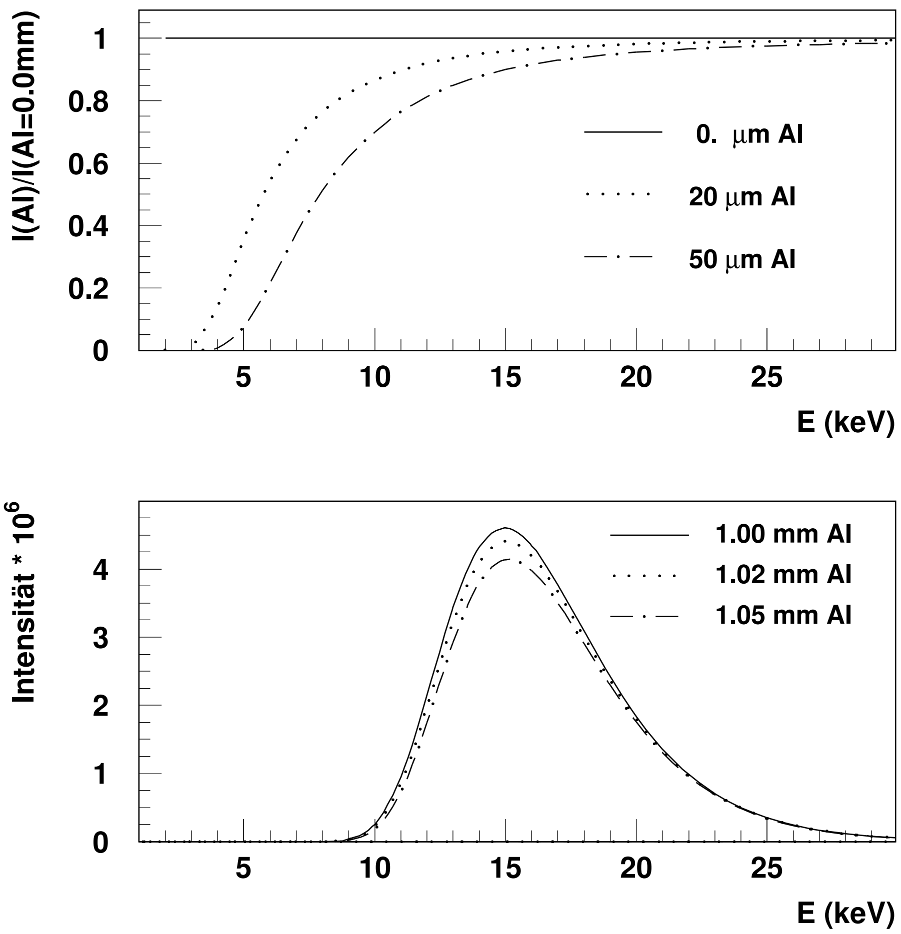


Abb. 13a (oben) :
relative Intensität von berechneten spektralen Verteilungen für verschiedene Dicken des Aluminiumabsorbers

Abb. 13b (unten) :
absolute Intensität von berechneten spektralen Verteilungen für verschiedene Dicken des Aluminiumabsorbers

berechnet für eine SR-Verteilung mit der Elektronenenergie $E = 2.30$ GeV, dem Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88m$, dem Abstand von Quellvolumen zur Blende $d = 16.3m$, einer quadratischen Blende der Seitenlänge $b = 0.25mm$, einer Breite der eff. vert. Elektronenverteilung HWHM = 1.0mm ohne Offset

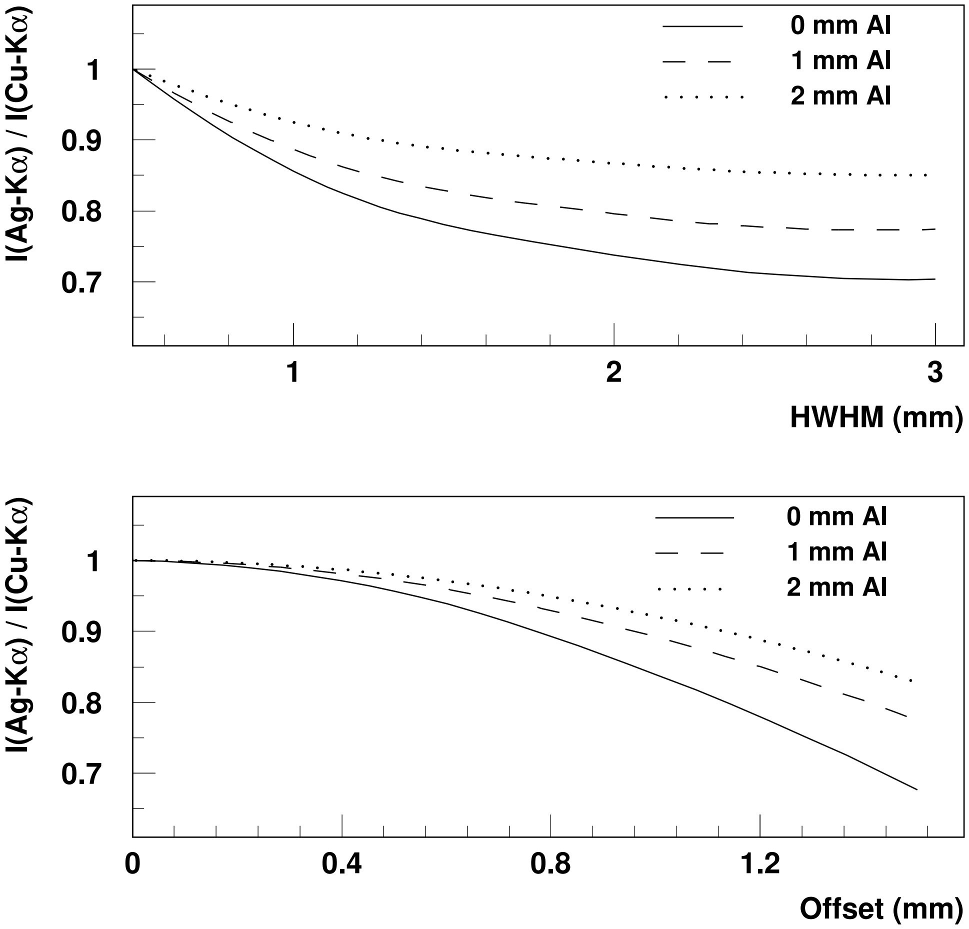


Abb. 14 :

Das normierte Verhältnis der nach der FP-Rechnung erwarteten Fluoreszenzintensitäten von Ag-Kα zu Cu-Kα einer dünnen Kupfer/Silber-Legierung ist oben gegen die HWHM einer gausskurvenförmig angenommenen eff. vert. Elektronenverteilung ohne Offset dargestellt, unten in Abhängigkeit vom Offset für eine eff. vert. Elektronenverteilung der HWHM=1mm. Die Verhältnisse sind nach der Dicke des Aluminiumabsorbers im SR-Strahl parametrisiert und berechnet mit einer anregenden spektralen Verteilung mit der Elektronenenergie $E = 2.30$ GeV, dem Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88$m, dem Abstand von Quellvolumen zur Blende $d = 16.3$m, einer Blende der vert. Breite $b = 0.25$mm

4 Die Röntgenfluoreszenz

Die Bestimmung der von den Probenatomen aufgrund der Anregung durch die SR ausgestrahlten Röntgenfluoreszenz ist grundlegend für die Berechnung der elementaren Flächenbelegungen oder der Elementgehalte der Probe nach der Methode der fundamentalen Parameter (FPM) [Pan91]. Die zu erwartende Fluoreszenzintensität der Röntgenlinie eines Elementes bei Anregung einer Probe mit monchromatischer Röntgenstrahlung kann mit Hilfe der Sparks-Formel [Spa76] angegeben werden :

$$
\begin{aligned}
I_{ij}(E_{ij}) &= I_0(E)\ \epsilon(E_{ij})\ \sigma_{ij}^{prod}(E)\ C_i\ \underbrace{\frac{1-e^{-(\mu^{abs}(E)+\mu^{abs}(E_{ij})\frac{sin\psi}{sin\phi})\frac{\rho d}{sin\psi}}}{\mu^{abs}(E)+\mu^{abs}(E_{ij})\frac{sin\psi}{sin\phi}}}_{F_{tot}} \qquad (6)\\
\mu^{abs}(E) &= \sum_i C_i\ \mu_i^{abs}(E)
\end{aligned}
$$

- $I_{ij}(E_{ij})$: Intensität der abgestrahlten Röntgenfluoreszenz der Linie j des Elementes i einer Probe mit der Energie E_{ij}
- $I_0(E)$: Intensität der anregenden Röntgenstrahlung der Energie E
- $\epsilon(E_{ij})$: Nachweiswahrscheinlichkeit für ein Photon der Energie E_{ij} im Detektor
- $\sigma_{ij}^{prod}(E)$: Röntgenproduktionsquerschnitt der j-ten Linie des Elementes i in der Probe bei Anregung durch Röntgenstrahlung der Energie E
- $\mu^{abs}(E)$: gesamter aus der Matrix der Probenelemente berechneter Absorptionsquerschnitt bei der Energie E
- $\mu_i^{abs}(E)$: totaler Absorptionsquerschnitt des Elementes i bei der Röntgenenergie E
- C_i :Konzentration des Elementes i in der Probe
- ψ : Winkel zwischen Targetoberfläche und einfallendem Röntgenstrahl
- ϕ : Austrittswinkel der Röntgenstrahlung aus der Targetoberfläche bezüglich des Detektors
- $\rho\ d$: mechanische Flächenbelegung der Probe, Produkt aus Dichte ρ und Dicke d

Die Sparks-Formel gestattet das Rückrechnen der elementaren Flächenbelegung $C_i * F_{tot}$ eines in der Probe vorhandenen Elementes durch die abgestrahlten Fluoreszenzintensitäten I_{ij} der Linien dieses Elementes.
Der hintere, mit F_{tot} bezeichnete Teil der Sparks-Gl. gibt hierbei die durch die betrachtete Röntgenlinie analysierbare Flächenbelegung der Probe unter Berücksichtigung der vorhandenen Absorption und der verwendeten Geometrie an. Für

dünne Proben gleicht sich diese Flächenbelegung der unter dem Winkel ψ betrachteten mechanisch vorhandenen an, da hier Absorptionseffekte vernachlässigbar werden. Der Wert strebt für dickere Proben einem festen Grenzwert $(1/(\mu^{abs}(E)+\mu^{abs}(E_{ij})\frac{sin\psi}{\sin\phi}))$ entgegen, wodurch die Oberflächensensitivität der Methode festgelegt wird.
Die Berechnung der von der Probe ausgestrahlten Fluoreszenzintensität setzt eine homogene Elementverteilung in der gesamten Probe, eine bekannte Geometrie (glatte Oberfläche) und die Kenntnis des totalen Absorptionsquerschnittes der Probenmatrix voraus. Die erreichbare Genauigkeit der Methode ist mit diesen Annahmen verbunden. Die totalen Absorptionsquerschnitte μ_i^{abs} sind, abhängig vom Element und dem betrachteten Energiebereich, mit einer Genauigkeit von 3% - 5% bekannt [Sto70, Vei73]. Die Röntgenproduktionsquerschnitte σ_{ij}^{prod} setzen sich aus den Ionisationsquerschnitten, Fluoreszenzwahrscheinlichkeiten und Linienverzweigungsverhältnissen zusammen und können, wieder elementabhängig für K-Linien mit 5%, für L-Linien mit 10% Fehler berechnet werden [Sco73, Kra78].
Zur Bestimmung der elementaren Flächenbelegung der Probe werden die experimentell ermittelten Linienintensitäten, die Meßgeometrie und die aus Tabellen stammenden Wirkungsquerschnitte in die Sparks Gl. eingesetzt. Da für ein in der Probe vorhandenes Element oft mehr als nur eine Röntgenlinie ausgewertet werden kann, wird ein möglicherweise überbestimmtes Gleichungssystem aufgestellt. Oft ergeben die schwächeren (z.B. K-β- oder L-γ) Linien eines Elementes aber nur linear abhängige Gleichungen innerhalb ihres statistischen Fehlers und tragen so nur wenig zur Lösung des Gleichungssystems bei.
Der Absorptionsquerschnitt der gesamten Probenmatrix setzt sich aus den Einzelabsorptionen der verschiedenen Elemente in ihren jeweiligen Konzentrationen zusammen, die zuerst noch zu bestimmen sind.
Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt durch die iterative Suche nach den zu den gemessenen Intensitäten passenden elementaren Flächenbelegungen innerhalb der experimentell vorgegebenen Fehler [Sxn90]. Können nicht alle in der Probensubstanz vorhandenen Elemente durch ihre Fluoreszenzstrahlung nachgewiesen werden, müssen deren elementare Flächenbelegungen anderweitig bekannt sein und fest vorgegeben werden.
Die Berechnung der Fluoreszenzintensität bei Anregung mit dem polychromatischen Spektrum der SR erfolgt durch Integration der Sparks-Formel über die anregende SR. Da die Anregung von Röntgenfluoreszenzstrahlung unabhängig von der Polarisation der SR ist, wird die gesamte auf das Target fallende Intensität unabhängig vom Polarisationsgrad der SR in der FP-Rechnung berücksichtigt.
Als sekundäre Prozesse wird zur Korrektur der Intensitätsberechnung zusätzlich zur Sparks-Gl. das Enhancement, d.h. die Anregung von Röntgenstrahlung durch zuvor im Target selbst produzierte Strahlung in die Rechnung einbezogen. Für L-Schalenstrahlung wird die auf eine K-Schalenanregung meist folgende zusätzliche L-Schalenanregung durch K-L Lochtransfer berücksichtigt. Die Absorption der Fluoreszenzstrahlung durch die Luft zwischen Target und Detektor wird ebenfalls korrigiert.

5 Die Streuung der SR

Die Streuung der SR an Targetatomen kann in analoger Weise zur Röntgenfluoreszenz nach der Methode der fundamentalen Parameter berechnet werden. Mit Berücksichtigung der Polarisation der SR wird der kohärent gestreute Anteil nach der Thomson Gl. [Jac83] durch :

$$\begin{aligned} I_{coh}(E_{coh}) &= I_{pol}(E_0)\ N\ \epsilon(E_{coh})\ F(q,Z)^2\ R_0^2\ (cos^2\theta \cos^2\phi + sin^2\phi) \\ E_{coh} &= E_0 \end{aligned} \tag{7}$$

beschrieben, der inkohärent gestreute Anteil nach der Klein-Nishina Gl. [Eva55] bestimmt :

$$\begin{aligned} I_{inc}(E_{inc}) &= I_{pol}(E_0)\ N\ \epsilon(E_{inc})\ S(q,Z)\ \frac{R_0}{2}\ (\frac{E_{inc}}{E_0})^2 * \\ &\quad (\frac{E_0}{E_{inc}} + \frac{E_{inc}}{E_0} - 2\ sin^2\theta cos^2\phi) \qquad (8) \\ E_{inc} &= \frac{1}{1 + (\frac{E_0}{M_e}(1 - cos(\theta))}E_0 \end{aligned}$$

- $I_{coh}(E_{coh})$: Intensität der kohärent gestreuten Komponente der SR mit der Energie E_{coh}
- $F(q,Z)$: kohärenter Formfaktor für den Impulsübertrag q bei der Streuung an dem Atom der Ordnungszahl Z.
- $I_{inc}(E_{inc})$: Intensität der inkohärent gestreuten Komponente der SR mit der Energie E_{inc}
- $S(q,Z)$: inkohärenter Streufaktor für den Impulsübertrag q bei der Streuung an dem Atom der Ordnungszahl Z.
- $I_{pol}(E_0)$: vollständig polarisierte einfallende Intensität bei der Energie E_0
- R_0 : klassischer Elektronenradius
- θ,ϕ : Streuwinkel
- N : Anzahl der Streuatome
- $\epsilon(E)$: Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors für Photonen der Energie E

Die Streurechnung nimmt zur Vereinfachung ein dünnes Target an und vernachlässigt deshalb Absorption im Target und Doppel- oder Mehrfachstreuung. Die verwendeten kohärenten Formfaktoren und inkohärenten Streufakforen sind mit einer Genauigkeit von 3% - 5%, je nach betrachtetem Element und Energiebereich bekannt [Hub75, Hub79].
Unter Beachtung der unterschiedlichen Endenergien der Streuintensitäten bei der Addition kohärenter und inkohärenter Streuung läßt sich ein Streuspektrum für

eine gegebene anregende spektrale Verteilung und ein bekanntes, dünnes Target errechnen [Str93]. Zur Verbesserung der Anpassung von Streurechnung und gemessenem Streuspektrum wird neben der Nachweiswahrscheinlichkeit der Einfluß zusätzlicher Detektoreigenschaften, wie Energieauflösung und Intensitäts- oder Energieverluste im Detektorkristall (Escape-Wahrscheinlichkeit, Elektronenverluste) auf das Spektrum berücksichtigt [Jen81]. Der Vergleich von Streumessung und Streurechnung erlaubt eine empfindliche Kontrolle der anregenden spektralen Verteilung und ermöglicht eine genaue Bestimmung der experimentell vorhandenen SR-Intensität.

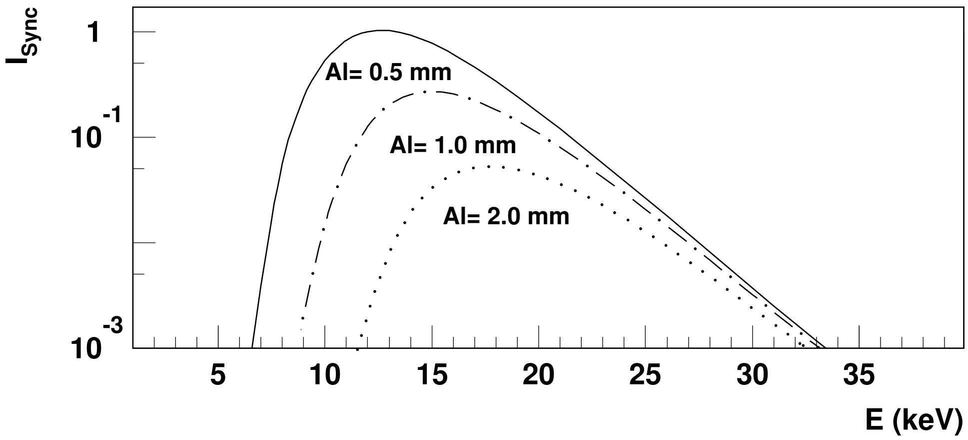
In Abb. 15b ist das gerechnete Streuspektrum einer Aluminiumfolie für die anregende spektrale Verteilung Abb. 15a nach durchlaufen verschiedener Aluminiumabsorber gezeigt. Die Ähnlichkeit von spektraler Verteilung und Streuspektrum beruht im vorderen, ansteigenden Teil auf der starken Absorption der verwendeten Strahlabsorber und im hinteren abfallenden Bereich auf dem Intensitätsabfall des SR-Spektrums zu hohen Energien. Der eigentliche Einfluß der Streuung auf das Streuspektrum ist im Vergleich zu diesen Effekten schwach.

Die Position des Streuberges im Spektrum hängt empfindlich von der Dicke des zur Aufhärtung der SR eingesetzten Aluminiumabsorbers ab. Bei den verwendeten Absorberdicken können Verschiebungen des Streuspektrums durch 20-30 μm Aluminium noch festgestellt werden. Zur Festlegung der Position des Streuberges in einem mit statistischen Schwankungen der Zählraten behafteten, experimentell bestimmten Spektrum eignen sich die vordere und hintere Flanke des Streuberges wesentlich besser als das flache Maximum. Als Flankenposition wird die Energie des mit hoher Genauigkeit feststellbaren Abfalls der Streuintensität auf die Hälfte gewählt.

Der Einfluß durch Unsicherheiten anderer Größen wirkt sich auf die Position des Streuberges kaum aus. In Tab. 3 sind im oberen Teil die Positionsveränderungen durch große, leicht feststellbare Änderungen von Parametern zur Berechnung des SR-Spektrums den Verschiebungen des Streuspektrums durch 25μm Aluminium für verschiedene absolute Absorberdicken im unteren Teil gegenübergestellt. Die Genauigkeit der Festlegung der Flankenposition in den Streuspektren durch die Berechnung nach der FPM hängt nur schwach von der Geometrie, den einzurechnenden Detektoreigenschaften oder der Dicke und dem Material des Streutargets ab. Wegen des schwachen Einflußes der Streuung auf das Spektrum bewirken die Fehler in der Angabe der Formfaktoren $F(q,Z)$ und Streufaktoren $S(q,Z)$ von 5% für die Flankenposition lediglich eine Unsicherheit im Bereich von 20eV. Da die Berechnung der spektralen Verteilung der SR nach der Lippmann-Schwinger Gl. mit den angebrachten Korrekturen zur Breite und Ablage der Elektronenverteilung ebenfalls keine nennenswerten Fehler bei der Angabe der Position des Streuspektrums bewirken kann, läßt sich besonders aus der vorderen Flankenposition ein genauer Wert der Flächenbelegung des Absorbers bezüglich der angegebenen Absorptionsquerschnitte bestimmen. Diese Flächenbelegung stimmt mit der mechanischen zwar nur im Bereich der Fehler der gewählten Absorptionsquerschnitte überein, sie liefert aber einen besseren Wert des Exponenten $\mu_{El}\ \tau_{El}$ in Gl.5, Kap. 3.4 zur Berechnung der anregenden spektralen Verteilung der SR nach Durchlaufen der Absorber.

Änderung	vordere Flanke	hintereFlanke
der Elektronenenergie um 1% bei 2.3GeV	88 eV	226 eV
der HWHM von 1mm auf 2.5mm	60 eV	140 eV
des Offset von 0.mm auf 1.5mm	130eV	325 eV
von 0.5mm Aluminium um 25μm	150eV	182eV
von 1.0mm Aluminium um 25μm	81eV	101eV
von 2.0mm Aluminium um 25μm	47eV	95eV

Tab. 3 :
Abhängigkeit der Verschiebung der Flankenposition des Streuberges von verschiedenen Parametern zur Berechnung der anregenden spektralen Verteilung.



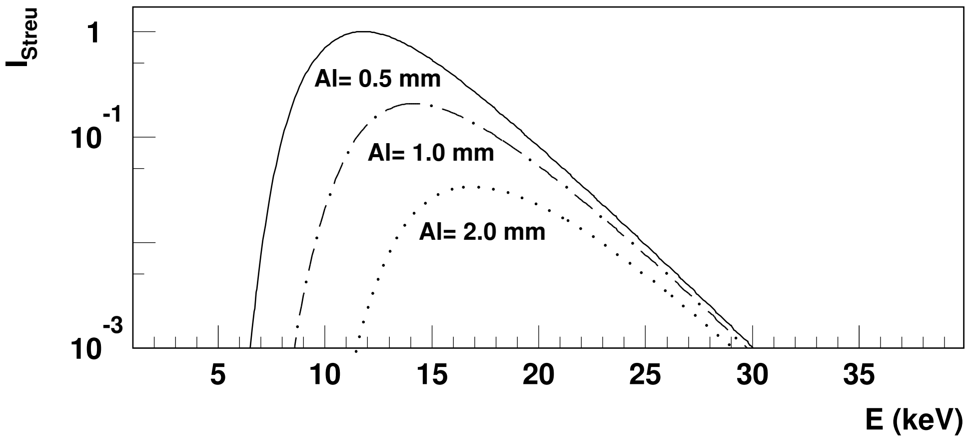


Abb. 15a (oben) :
normierte anregende spektrale Verteilung für die parallele Komponente der SR, berechnet mit der Elektronenenergie $E = 2.3GeV$, dem Krümmungsradius $R = 10.88m$, dem Abstand $d = 16.3m$ vom Quellvolumen der SR und einer Blende der vert. Breite $b = 0.1mm$ bei einer gausskurverförmig angenommenen Elektronenverteilung der $HWHM = 1.0mm$ ohne Offset.

Abb. 15b (unten) :
normierte Berechnung der Streuspektren an einer 1 mg/cm^2 dicken Aluminiumfolie für verschiedene Dicken von Aluminiumabsorbern im weißen Strahl mit den oben dargestellten anregenden spektralen Verteilungen und den Streuwinkeln $\theta = 90^0$ und $\phi = 90^0$. Die Detektorparameter sind als ideal angenommen und die Absorption der Strahlung zwischen Target und Detektor ist vernachlässigt.

6 Der experimentelle Aufbau der SyXRF

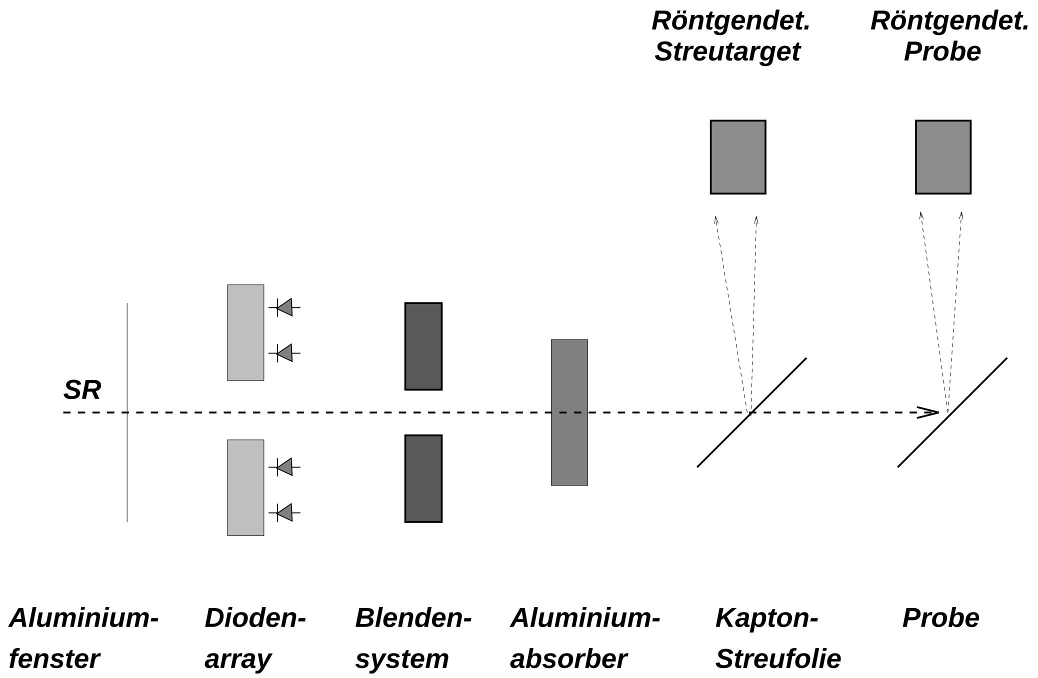


Abb. 16 :
schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der SyXRF an ELSA.

Der experimentelle Aufbau zur Durchführung von SyXRF-Analysen am Strahlrohr BN1 an ELSA muß zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit den in Kap. 2 und Kap. 3 dargestellten Problemen durch Abschattung, Bewegung und Veränderung des Elektronenstrahls Rechnung tragen, sowie zur Erhöhung der Genauigkeit der Methode die Überprüfung der anregenden spektralen Verteilung ermöglichen. Der in Abb. 16 gezeigte schematische Aufbau gibt einen Überblick der zu SyXRF-Messungen verwendeten Komponenten.
Die SR tritt durch ein Aluminiumfenster vom Vakuum in den SyXRF-Aufbau, und damit in Luft ein. Die vertikale Breite und Lage der Strahlverteilung wird durch ein exakt positionierbares Dioden-Array festgestellt. Die Strahlkollimation geschieht mittels eines rechnergesteuerten, mikrometergenau einstellbaren Blendensystems. Zur Aufhärtung der anregenden Strahlung dienen nach Bedarf Aluminiumabsorber unterschiedlicher Dicke. Die Intensitätsbestimmung und die Überprüfung der anregenden spektralen Verteilung erfolgt unmittelbar vor dem zu analysierenden Target durch einen Streumonitor, der aus einer bekannten, dünnen Streufolie und einem (wegen der Polarisation der SR) in der Vertikalen, senkrecht über dem SR-Strahl angebrachten Röntgendetektor besteht. Zur

Bestimmung der von der Probe stammenden Röntgenfluoreszenz ist (ebenfalls wegen der Polarisation der SR) zur Minimierung des störenden Streuuntergrundes in den Fluoreszenzspektren ein Röntgendetektor in der horizontalen Ebene senkrecht zum SR-Strahl positioniert.

6.1 Das Dioden-Array

Die Bestimmung der Breite und der Position der eff. vert. Elektronenverteilung wird vor Beginn der Röntgenfluoreszenzmessungen mittels der Abrasterung des vertikalen Strahlprofils bei verschiedenen Elektronenströmen durchgeführt. Diese Messungen können aber, da sie wichtige Komponenten der Meßapparatur beanspruchen, nicht parallel zu den eigentlichen Röntgenfluoreszenzanalysen durchgeführt werden. Deshalb wird die eff. vert. Elektronenverteilung während der Fluoreszenzmessungen durch die, an verschiedenen vertikalen Positionen erzeugten Ionisationsströme in den PIN-Dioden eines zu diesem Zweck konstruierten Dioden-Arrays überprüft. Das Array besteht aus vier identischen, vertikal angeordneten PIN-Photodioden [Abb. 17]. Unter den gegebenen geometrischen Bedingungen werden mit dem Dioden-Array Ionisationsströme an den vertikalen Positionen 1 -, 3 -, 7 - und 9 mm im Bereich des 10 mm hohen Eintrittskollimators gemessen. In der Mitte des Arrays, zwischen der zweiten und dritten Diode, wird die zur Fluoreszenzmessung benötigte Strahlung durch einen 2 mm breiten Spalt ungehindert hindurchgelassen. Zur Festlegung der natürlichen Strahlungsdivergenz der nachgewiesenen SR-Intensitäten dient ein 1.7 mm dicker Aluminiumabsorber vor den Dioden. Der Mittelwert der zum Ionisationsstrom in den Dioden beitragenden absorbierten Strahlung wird hierdurch auf 19 keV festgelegt. Die natürliche Strahlungsdivergenz bei dieser Energie beträgt 0.06 mrad (HWHM) [Abb. 7c]. Das gesamte System läßt sich durch eine schrittmotorgesteuerte Mikrometerschraube auf die vorher durch die Abrasterung des Strahls bestimmte Position maximaler Intensität des Blendensystems verfahren. Der produzierte Ionisationsstrom jeder Diode wird in ein Spannungssignal verwandelt und individuell über einen steuerbaren Multiplexer dem Analog-Digitalwandler des Steuerrechners zugeführt.

Der im Dioden-Array verwendete PIN-Photodiodentyp wurde bezüglich seiner Eigenschaften zum Nachweis von Röntgenstrahlung genau vermessen. Besonders wichtig zur Bestimmung des Strahlprofils ist neben der ausreichenden Produktion von Ionisationsstrom mit möglichst hochenergetischen Röntgenquanten die Vergleichbarkeit der Intensitätsmessungen der vier Dioden. Der ausgewählte Diodentyp (BPW 34, Telefunken) zeigt einen linearen Anstieg des Ionisationsstromes mit der einfallenden Intensität [Abb. 18a]. Wegen des polychromatischen Spektrums der SR ist zum Vergleich verschiedener Messungen ein linearer Anstieg des in der Diode produzierten Ionisationsstromes mit der in dem Kristall deponierten Energie bei unterschiedlichen spektralen Verteilungen vorteilhaft [Abb. 18b].

Durch das Vorbeifahren des Dioden-Arrays hinter einer fest im weißen Strahl eingebauten Spaltblende kann die Empfindlichkeit der Dioden gegeneinander und die Abhängigkeit des gemessenen Ionisationsstromes von ihrer genauen Position festgestellt werden [Abb. 19]. Aufgrund von bauartlichen Toleranzen und unvermeidbaren Dejustagen der Dioden beim Einbau in das Array sind ihre Nachweiswahrscheinlichkeiten unterschiedlich. Die oben angesprochene Linerarität in der Produktion des Ionisationsstromes erlaubt aber eine intensitäts- und energieunabhängige Kalibrierung der Dioden gegeneinander. Störende Strahlung von

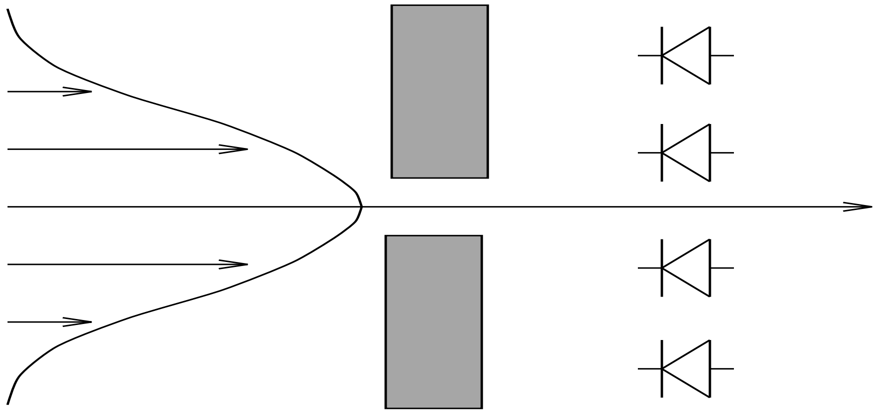
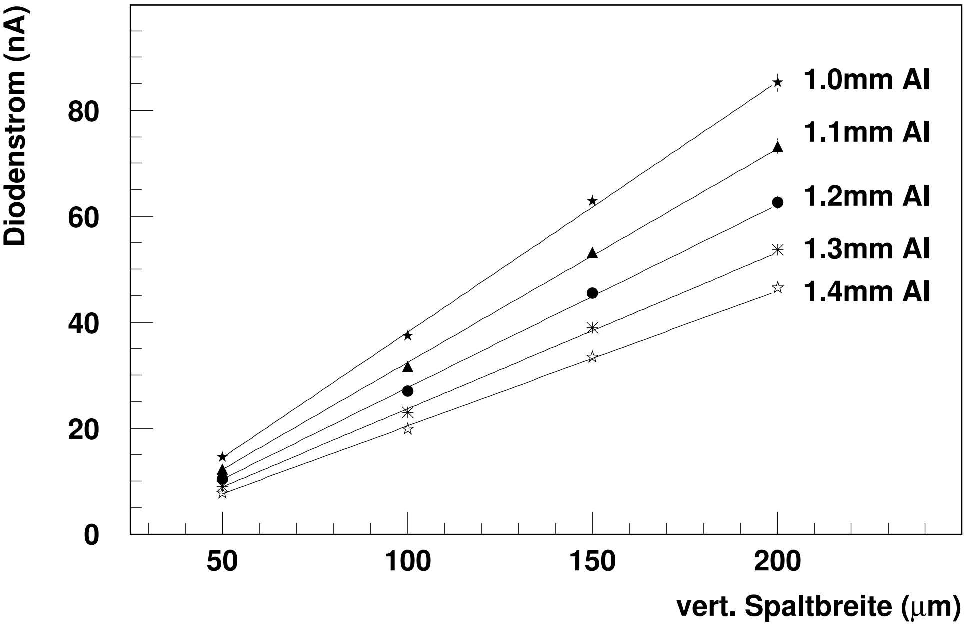


Abb. 17 : *schematische Zeichnung des Dioden-Arrays*

den Kanten des Spaltes zum Durchlaß der SR in der Mitte des Arrays und von den Dioden selbst erzeugt zur Mitte des Arrays weisende Bereiche mit geringen Nachweiswahrscheinlichkeiten neben den Positionen der Dioden.

Die Bestimmung der Breite und Position des gaußkurvenförmig angenommenen vert. Strahlprofils aus den Meßwerten des Dioden-Arrays durch einen Gaußfit ist in Abb. 20 für zwei Verteilungen dargestellt. Der Offset der eff. vert. Elektronenverteilung ergibt sich sofort aus der Anpassung einer Gaußkurve an die Meßwerte, die Breite der Elektronenverteilung wird nach Gl. 3 unter Berücksichtigung der natürlichen Strahlungsdivergenz der im Dioden-Array nachgewiesenen SR berechnet.
Die Genauigkeit in der Bestimmung der zur Berechnung der eff. vert. Elektronenverteilung notwendigen Parameter durch das Dioden-Array ist wegen der lediglich vier vorhandenen Meßpunkte nicht besonders hoch. In Abb. 21 ist ein Vergleich der durch Abrasterung des Strahlquerschnittes bestimmten Breiten der Elektronenverteilung mit den Werten des Dioden-Arrays dargestellt. Dieser Vergleich setzt voraus, daß die Elektronenverteilungen der für die Messung ausgewählten, aufeinanderfolgenden Speicherzyklen von ELSA zu gleichen Elektronenströmen nur wenig unterschiedlich sind. Die mit dem Dioden-Array bestimmte Breite erscheint systematisch um etwa 0.5 mm zu groß. Dies kann von der schlechten Unterdrückung der langen, zur Mitte des Dioden-Arrays weisenden Randbereiche in der Nachweiswahrscheinlichkeit der Dioden [Abb. 19] herrühren.



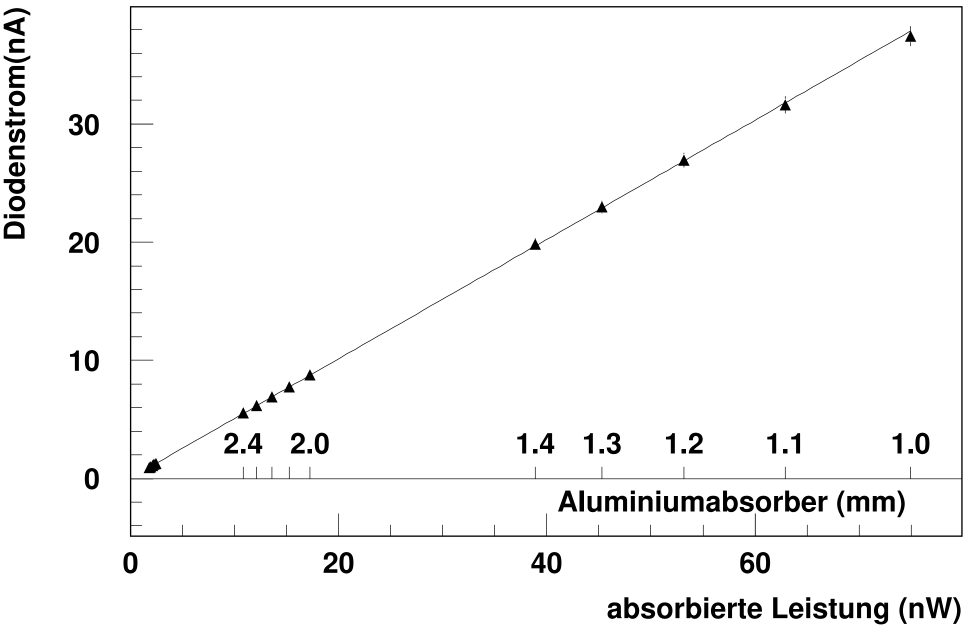


Abb. 18a (oben) : *Überprüfung der Linerarität des Ionisationsstromes der im Dioden-Array verwendeten PIN-Dioden bezüglich der Intensität, die für kleine vertikale Spaltbreiten proportional zur dieser ist. Aufgetragen ist die vertikale Blendenbreite gegen den in einer PIN-Diode gemessenen Ionisationsstrom.*
Abb 18b (unten) : *Überprüfung der Linerarität des Ionisationsstromes der im Dioden-Array verwendeten PIN-Dioden bezüglich der absorbierten Energie. Aufgetragen ist die in einer, der Schichtdicke der PIN-Dioden vergleichbaren, 200μm dicken Siliziumschicht von der anregenden spektralen Verteilung theoretisch absorbierte Leistung gegen den gemessenen Diodenstrom. Die spektrale Verteilung, und damit die absorbierte Leistung, wird durch Aluminiumabsorber verschiedener Dicke verändert.*

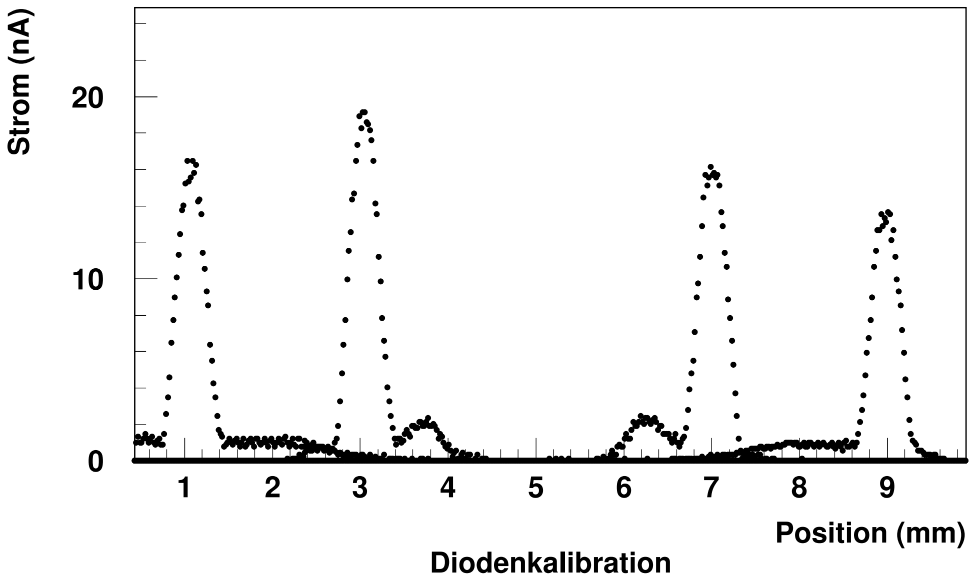


Abb. 19 :
Aufgetragen ist der Ionisationsstrom der PIN-Dioden des Dioden-Arrays in Abhängigkeit von ihrer Position relativ zu einer 300 μm breiten vertikalen Spaltblende. Mit Hilfe der durch diese schmale Blende fallenden SR wird sowohl die genaue Position, als auch die Empfindlichkeit der PIN-Dioden festgelegt.

Die in Abb. 21 dargestellten Abrasterungen können der Kalibration des Dioden-Arrays dienen, wodurch in dem betrachteten Bereich der $HWHM_e$ eine Genauigkeit von ± 0.2 mm erreicht wird. Da oberhalb von 5 mm $HWHM_e$ Schwankungen der Breite oder des Offset der eff. vert. Elektronenverteilung die spektrale Verteilung der SR kaum noch verschieben [Kap. 3.2, Abb. 11], ist der höhere Fehler in den vom Dioden-Array stammenden Werten hier nicht störend.

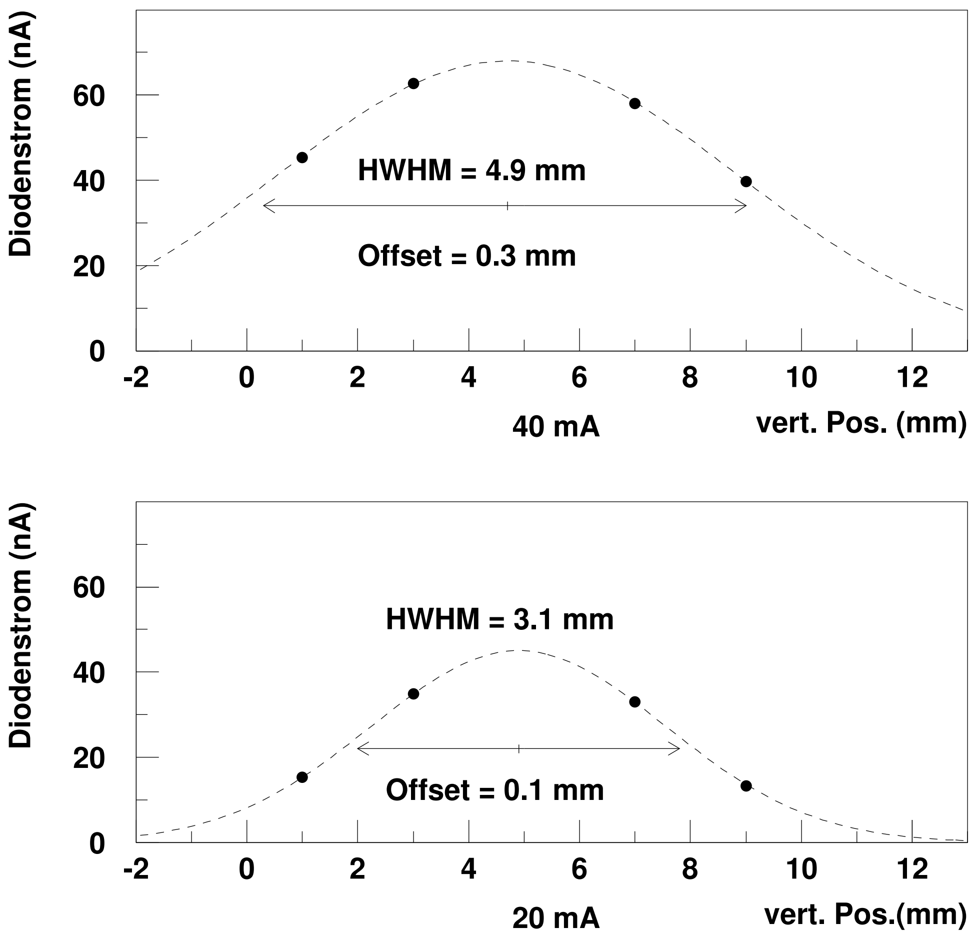


Abb. 20 :
Für zwei verschiedene ELSA-Ströme sind die Ionisationsströme der verschiedenen Dioden des Dioden-Arrays gegen ihre Positionen aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt einen Gaußfit zur Darstellung des aus den Ionisationsströmen folgenden vertikalen Strahlprofils.

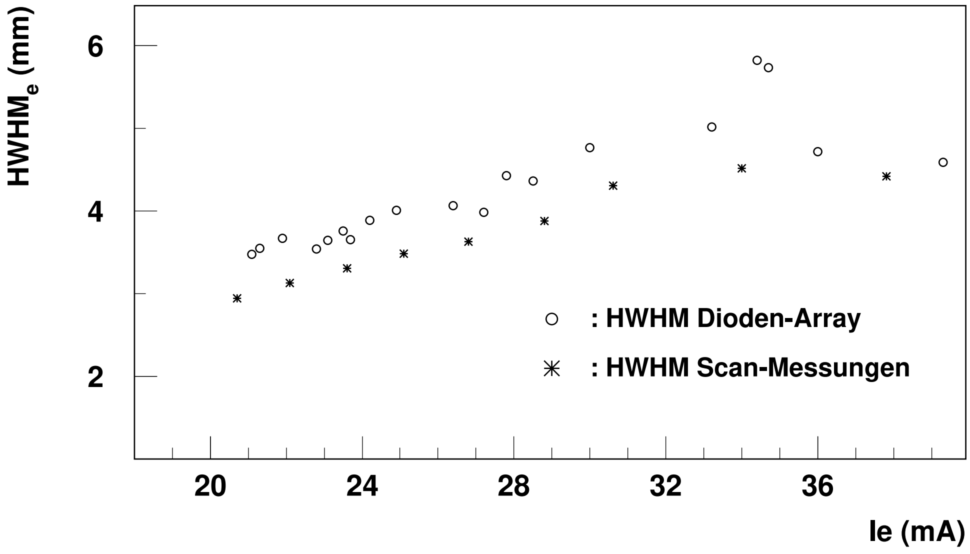


Abb. 21 :
Die Bestimmung der $HWHM_e$ der eff. vert. Elektronenverteilung durch Abrasterung des Strahlquerschnittes (Kap 2.2) und durch Messungen des Dioden-Arrays ist gegen den Elektronenstrom in ELSA aufgetragen.

6.2 Das Blendensystem

Das Blendensystem des SyXRF-Aufbaus besteht aus vier separat gegeneinander verfahrbaren Blendenbacken. Die Positionierung der Blenden geschieht durch schrittmotorgesteuerte Mikrometerschrauben mit einer minimalen Schrittweite von 5 μm. Die Ansteuerung der vier Schrittmotoren erfolgt durch ein rechnergestütztes Steuerungs- und Positioniersystem [Dit93]. Verschiebungen der spektralen Verteilung durch Fehler in der Angabe der Blendenbreite können wegen der hohen Einstellgenauigkeit des Systems auch bei schmalen eff. vert. Elektronenverteilungen vernachlässigt werden [Kap. 3.3]. Das Blendensystem dient natürlich der Einstellung einer gewünschten Blendenposition und Blendengröße. Da aber die für Messungen sinnvollen Blendenpositionen und Blendenbreiten wegen Veränderungen des Elektronenstrahls in ELSA nicht festliegen [Kap. 2.2], unterstützt das Blendenpositioniersystem die Suche nach geeigneten Einstellungen durch die getaktete, horizontale und vertikale Abrasterung des SR-Strahlquerschnittes mit definierbaren Spaltbreiten.
Als Blendenmaterial wurde 1 mm dickes Bleiblech gewählt. Die Transmission der SR durch diese Bleischicht ist auch bei höheren Röntgenenergien ($\sim$ 30 - 40keV) für kleine Blendengrößen völlig vernachlässigbar gegenüber der durch die eigentliche Blendenöffnung fallenden Strahlung. Ein Einfluß der Kanten der Bleiblenden auf die spektrale Verteilung der SR durch bevorzugte Absorption niederenergetischer Strahlung ist im vorgesehenen Betriebsbereich nicht feststellbar. Dies zeigt sich am konstanten Verhältnis der Cu-Kα zu Ag-Kα Fluoreszenzintensität einer Kupfer/Silber Legierung für Messungen bei verschiedenen Blendenhöhen mit einer festen Blendenbreite von 100 μm in Tab. 4.

Blenden-höhe (μm)	I(Cu-Kα)	I(Ag-Kα)	I(Cu)/I(Ag)
10	9831	5087	0.517 $\pm$ 0.009
20	18340	9472	0.516 $\pm$ 0.007
30	39918	20814	0.521 $\pm$ 0.005
50	54663	28274	0.517 $\pm$ 0.004
100	62873	32653	0.520 $\pm$ 0.004

Tab. 4

Die Angabe der Blendenhöhe hat den Fehler der minimal wählbaren Schrittbreite des Positioniersystems von 5 μm. Die aufgeführten Messungen wurden bei vergleichbarer Elektronenstrahlqualität durchgeführt. Während die Intensität der Fluoreszenzlinien von 10 μm bis 50 μm Blendenhöhe im erwarteten Maß ansteigt, ist die geringe Intensitätszunahme bei Verdopplung der Blendenhöhe von 50 μm auf 100 μm nicht zu erklären.

6.3 Die Absorber im SR-Strahl

Die SR durchläuft auf ihrem Weg zur Probe verschiedene Absorber, wie Luftstrecken, Kaptonfolie und Aluminiumbleche. Die Veränderung der anregenden spektralen Verteilung wird mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes [Kap.3.4, Gl.5] berechnet. Wegen des exponentiellen Zusammenhangs der Transmission mit dem Produkt aus totalen Absorptionsquerschnitten und elementareren Flächenbelegungen der Absorber muß eine genaue Fehlerbetrachtung durchgeführt werden. Der Einfluß verschiedender Absorber im SyXRF-Aufbau ist für typische Absorberdicken in Abb. 22a,b dargestellt.

6.3.1 Die Aluminiumabsorber

Zur Anpassung der SR an die gegebene Probe und die damit verbundene Problemstellung dient ein System aus Aluminiumabsorbern, das durch die Einstellung unterschiedlicher Absorberdicken die Aufhärtung der anregenden spektralen Verteilung ermöglicht. Als Absorbermaterial wurde Aluminium *(Z=13)* gewählt, weil die K-oder L-Absorptionskanten der standardmäßig mit der Methode zu analysierenden Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \geq 18$ oberhalb 3.0 keV liegen und somit die K-Absorptionskante des Aluminiums bei 1.6 keV die spektrale Verteilung für diese Elemente nicht beeinflußt. Die Angabe des totalen Absorptionsquerschnittes ist oberhalb der K-Absorptionskante mit größerer Genauigkeit möglich als in der Nähe der Kante. Zur Aufhärtung und Anpassung der spektralen Verteilung bei einer Elektronenenergie von 2.3 GeV in dem für die Methode wünschenswerten Maß sind die eingebauten Absorber der Dicken 0.5 -, 1 - und 2 mm ausreichend. Das Eintrittsfenster des SyXRF-Aufbaus aus einem 0.2mm dicken Aluminiumblech muß zu den wechselbaren Absorbern jeweils hinzugerechnet werden.

Das verwendete Aluminium besitzt nach den Angaben des Herstellers eine Reinheit von mindestens 99.5%. Die Verunreinigung des Absorbermaterials mit stärker absorbierenden Elementen als Aluminium kann auch bei dem geringen Anteil von 0.5% einen störenden Einfluß auf die spektrale Verteilung haben. Deshalb wurde das im SyXRF-Aufbau verwendete Aluminium mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse auf seine Zusammensetzung hin überprüft. Die Absorber bestehen hiernach aus 99.7% Aluminium und 0.3% Eisen. Der Einfluß des Eisenanteils auf die Absorption ist gering und kann leicht korrigiert werden. Weitere gefundene Spurenelemente, wie Kupfer oder Gallium sind in für die Absorption vernachlässigbarer Konzentration vorhanden.

Nach den Berechnungen in Kap.3.4, Gl.5 ist die oben verwendete grobe Angabe der mechanischen Dicke der Aluminiumabsorber völlig unzureichend. Zur Bestimmung der Transmission eines Absorbers ist auch nicht dessen mechanische Dicke von Bedeutung, sondern nur die Flächenbelegung. Diese Massenbelegung pro Flächeneinheit des Absorbers kann durch Flächenbestimmung und Abwiegen ohne Umweg über einen angenommenen Dichtewert des Materials angegeben werden. Die so erhaltenen Flächenbelegungen sind in Tab. 5 mit den nach der Streurechnung [Kap. 5, Kap. 6.4, Abb. 24a,b] aus der vorderen Flankenposition von Streuspektren bestimmten Werten verglichen.

Absorberdicke mm	Auswiegen mg/cm^2	Absorption mg/cm^2
0.5	130 ± 1	125 ± 2
1.0	260 ± 3	254 ± 4
2.0	519 ± 5	516 ± 5

Tab. 5

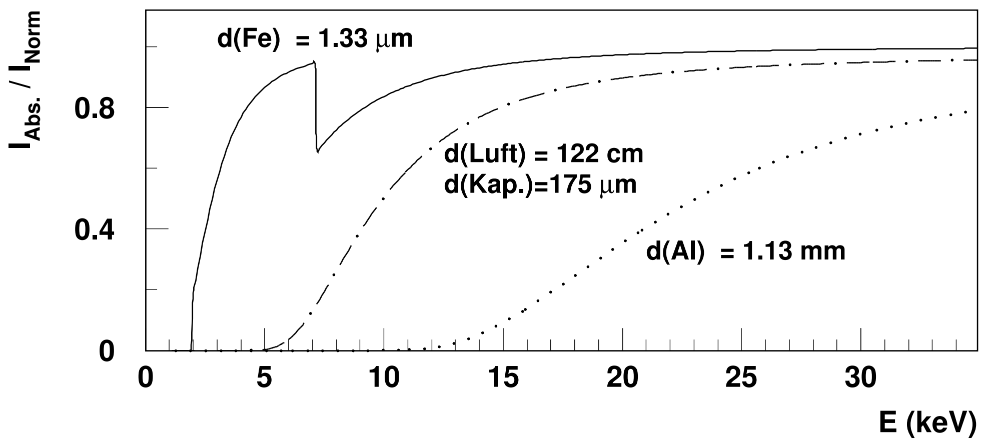
Die durch Auswiegen bestimmte Flächenbelegung der Aborber stimmt überaschend gut mit den aus der absorptionsabhängigen vorderen Flankenposition des Streuberges in gemessenen Streuspektren stammenden Werten überein, ist allerdings systematisch zu hoch. Der Fehler der für Aluminium verwendeten Absorptionsquerschnitte in dem betrachteten Energiebereich liegt hiernach bei 1-2%. Die Anpassung der Streurechnung an die vordere Flankenposition im Streuspektrum bezieht neben dem Eisenanteil des Absorbers auch das Eintrittsfenster aus Aluminium, die absorbierenden Luftstrecken und andere vorhandene Absorber in die Rechnung ein. Während die ausgewogenen Flächenbelegungen mittlere Werte über den gesamten Absorber darstellen, berücksichtigt die Anpassung der Flächenbelegung an die im Streuspektrum auftretende Absorption die individuellen Absorbereigenschaften am Strahlfleck und korrigiert gleichzeitig Fehler in der Angabe des Eisengehaltes oder anderer Absorberschichten. In den FP-Rechnungen zur Röntgenfluoreszenzanalyse werden deshalb die aus dem Vergleich der Streurechnung mit den Streuspektren folgenden Flächenbelegungen der Absorber verwendet, da diese gerade auf der Anpassung der berechneten spektralen Verteilung an die experimentellen Bedingungen beruhen.

6.3.2 Die Luftstrecke

Die SR durchläuft normalerweise im SyXRF-Aufbau bis zum Streutarget eine Luftstrecke von 82 cm und zur Probe von 122 cm Länge. Die hierbei auftretende Absorption muß im Rahmen der für die Aluminiumabsorber erreichten Genauigkeit berücksichtigt werden. Die Zusammensetzung der Luft nach den für die Absorption relevanten Gewichtsanteilen beträgt 75.5% Stickstoff, 23.2% Sauerstoff und 1.3% Argon. Andere in der Luft in geringen Mengen vorhandene Elemente sind in ihrem Beitrag zur Absorption vernachlässigbar. Die Dichte der Luft wird mit 1.2 mg/cm^3 (Dichte trockener Luft bei 1013 hPa, 20^0C) als fest angenommen. Mögliche Schwankungen dieses Wertes durch Veränderung des Luftdruckes oder der Temperatur in den Laborräumen liegen unterhalb von 5% und werden, ebenso wie die Luftfeuchtigkeit (maximal 18 $\mu g/cm^3$ Wasser bei $20^0 C$) in ihren Auswirkungen auf die spektrale Verteilung am SyXRF-Aufbau wegen der grundsätzlichen Aufhärtung der SR durch Aluminiumabsorber vernachlässigt. Einer genauen Bestimmung der Lufteigenschaften während der Messungen im Labor und der daraus resultierenden Korrektur der Absorption steht bei Verwendung weicher spektraler Verteilungen mit großen Intensitätsanteilen bei Energien unter 10 keV nichts entgegen.

6.3.3 Andere Absorber

Für das Streutarget aus Kaptonfolie wird die Flächenbelegung durch Abwiegen und Flächenbestimmung festgelegt. Die Elementgehalte, berechnet aus den stöchiometrischen Angaben des Herstellers sind 2.6% Wasserstoff, 69.1% Kohlenstoff, 7.3% Stickstoff und 21.0% Sauerstoff. Da die Streufolie zur Verminderung von Doppelstreuung und Absorptionseffekten, welche die Anpassung der Streurechnung an die Streuspektren erschweren, dünn gehalten wird, ist auch eine genauere Betrachtung ihres Einflusses auf die spektrale Verteilung nicht notwendig. Das Streutarget ist hierbei für die Röntgenfluoreszenzmessungen ein Absorber, für die Streuung das Target. Weitere Absorber im SR-Strahl sind ein 100 μm dickes Berylliumfenster im Strahlrohr BN1 zum Schutz des Vakuums in ELSA und, abhängig vom genauen Aufbau, verschiedene 25 μm dünne Kaptonfenster. Auch diese Absorber verändern die anregende spektrale Verteilung kaum, so daß hier eine Absorptionskorrektur mit den angegebenen mechanischen Dicken und Dichten ausreicht.



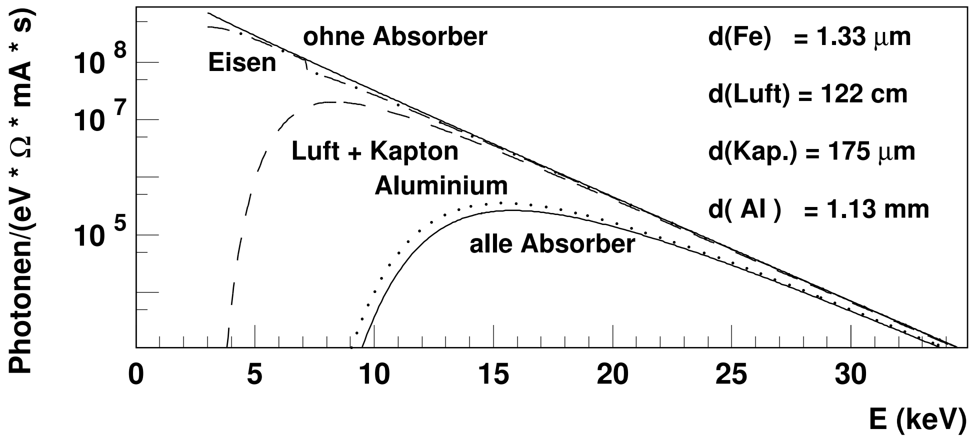


Abb. 22a (oben) : *relative Intensität von berechneten spektralen Verteilungen für verschiedene Absorber, bezogen auf eine Verteilung ohne Absorber*

Abb. 22b (unten) : *absolute Intensität von berechneten spektralen Verteilungen für verschiedene Absorber*

(Die Schichtdicke von 1.33 μm Eisen entspricht einen Eisengehalt von 0.3% in einem 1.13 mm dicken Aluminiumabsorber.)

Die spektralen Verteilungen sind berechnet mit der Elektronenenergie $E = 2.30$ GeV, dem Krümmungsradius der Elektronenbahn $R = 10.88$m, dem Abstand von Quellvolumen zur Blende $d = 16.3$m, einer quadratischen Blenden mit $b = 0.25$mm, und einer Breite der eff. vert. Elektronenverteilung HWHM $= 1.0$mm ohne Offset

6.4 Der Streumonitor

Der Streumonitor besteht aus einem energiedispersiven Röntgendetektor und einer dünnen Streufolie aus Kapton. Der Röntgendetektor steht in der Vertikalen senkrecht zur Beschleunigerebene über dem SR-Strahl, um die Streuung der intensiven parallel polarisierten Komponente der SR zu bestimmen und gleichzeitig, zur Vereinfachung der Streurechnung, die Streuung der senkrecht polarisierten Komponente zu unterdrücken [Kap. 5]. Die Streuung erfolgt an einer unter 45^0 zum SR-Strahl stehenden nur 125 μm dicken Kaptonfolie, um störende Einflüsse durch Absorption oder Doppelstreuung im Streutarget korrigierbar bzw. vernachlässigbar klein zu halten. Der zur Streurechnung benötigte Wert der Flächenbelegung (18.1 mg/cm^2) wird wiederum durch Flächenbestimmung und Abwiegen festgelegt. Der Anteil der Luft im Streuvolumen an der Streuung ist durch die Wahl eines dünnen Streutargets nicht mehr zu vernachlässigen [Abb. 23]. Die Geometrie zur Berechnung der Streuung der SR an der Luftstrecke unter dem Streudetektor ist wegen der verschiedenen sich ändernden Winkel zum einen kompliziert, zum anderen ist die Rechnung wegen der Größe des Effektes unterhalb von 10% wenig lohnend. Deshalb werden die elementaren Flächenbelegungen der Luftschicht, die die beobachtete Streuintensität produziert, bestimmt und die Zusammensetzung des Streutargets entsprechend korrigiert.
Der Streumonitor erfüllt im SyXRF-Aufbau verschiedene Aufgaben. Nach der in Kap. 5 beschriebenen Streurechnung kann aus den gemessenen Streuspektren zusammen mit den vom Dioden-Array bestimmten Parametern der eff. vert. Elektronenstrahlverteilung sowohl die zu den Absorptionsquerschnitten passende Flächenbelegung des eingesetzten Aluminiumabsorbers mit hoher Genauigkeit festgelegt werden als auch die anregende spektrale Verteilung auf Verschiebungen hin untersucht werden.
Den Röntgenfluoreszenzanalysen dient der Streumonitor, unter Berücksichtigung der anregenden spektralen Verteilung, zur Bestimmung der auf das Target fallenden SR-Intensität, die wegen der hohen Strahlungsverluste aufgrund der Elektronenstrahlausdehnung, -divergenz und -abschattung an ELSA [Kap. 2] nicht zu berechnen ist. Hierbei wird das zu einer normierten anregenden spektralen Verteilung berechnete Streuspektrum durch einfache Multiplikation mit einem Intensitätsfaktor an die Streumessung angepaßt. Dieser Skalierungfaktor entspricht, von der leicht korrigierbaren Veränderung der spektralen Verteilung durch das Streutarget und die zusätzliche Luftstrecke abgesehen, auch der Intensitätsangabe zur Röntgenfluoreszenzmessung. Durch diese Art der Intensitätsbestimmung entfällt auch die Angabe der Meßdauer und der Blendenfläche, soweit diese nur die reine Intensität der SR und nicht Verschiebungen der spektralen Verteilung betrifft.
Abb. 24a zeigt ein gemessenes Streuspektrum und Abb. 24b die Anpassung der Streurechnung an dieses Spektrum für drei verschiedene Dicken des Aluminiumabsorbers. Die Darstellung verdeutlicht die hohe erreichbare Genauigkeit bei der Festlegung der Absorberdicke oder der Bestimmung der auf die Streufolie gefallenen SR-Intensität.

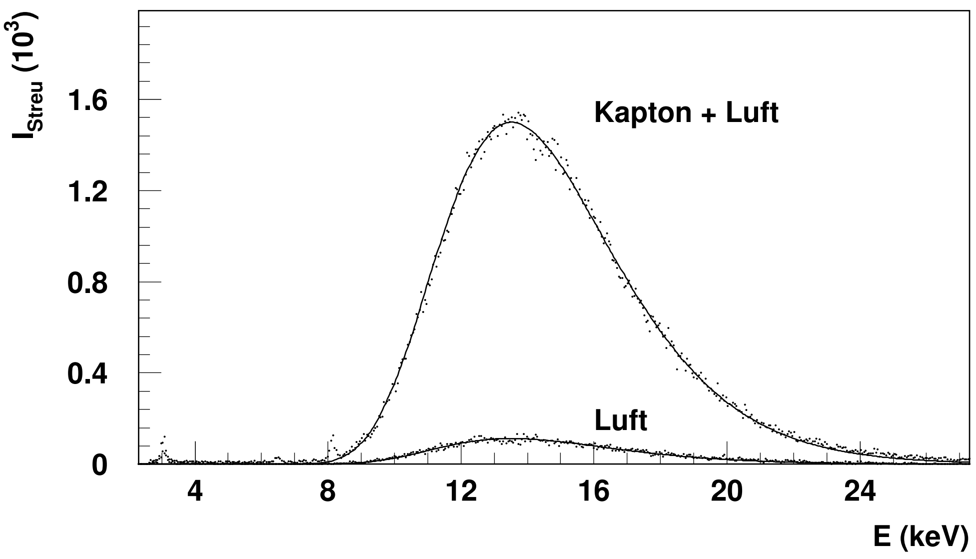
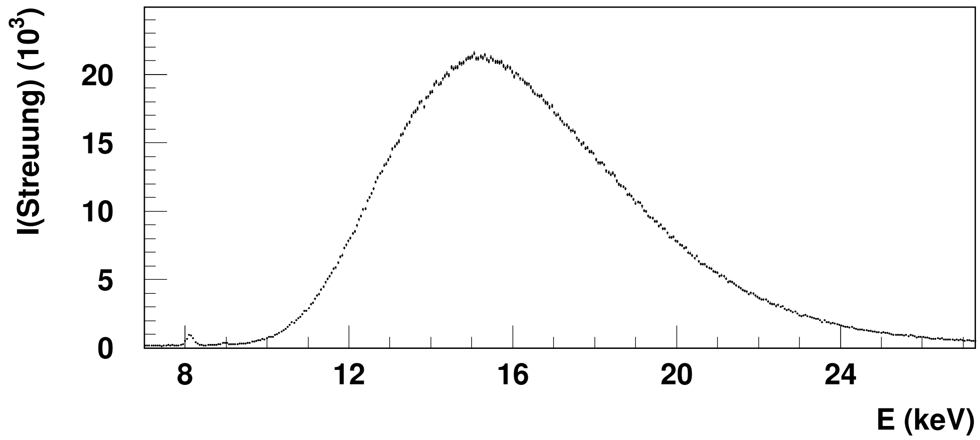


Abb. 23 :
Die zusammen vom Kapton-Streutarget und der umgebenden Luft gestreute Intensität ist im Vergleich zu der allein von der Luft im Streuvolumen produzierten Streuintensität dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen berechnete Streuspektren zur Korrektur des Anteils der Luft an der gesamten Streuung.



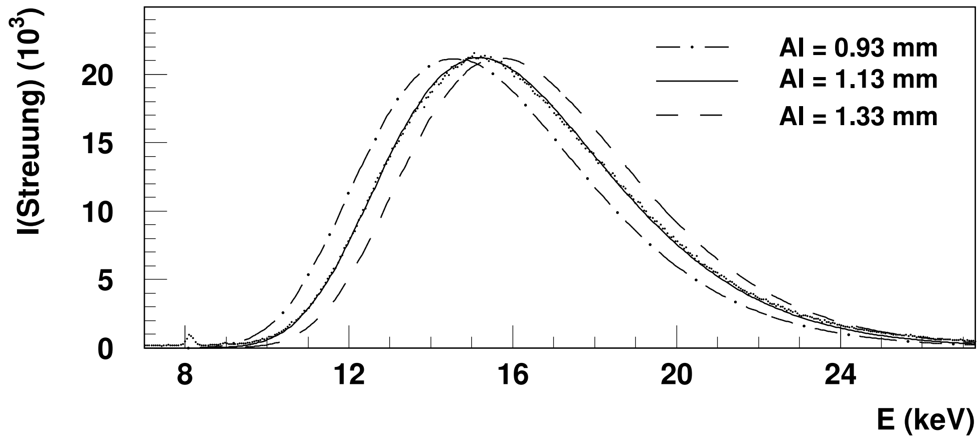


Abb. 24a (oben) : *ein an der Kaptonfolie gemessenes Streuspektrum mit eingezeichnetem statistischen Fehler.*

Abb. 24b (unten) : *das gleiche Spektrum wie oben, allerdings zur besseren Übersicht ohne eingezeichnete statistische Fehler. Dazu sind für die zu dieser Streumessung gehörenden experimentellen Parameter der spektralen Verteilung der SR für drei verschiedene Aluminiumabsorberdicken die aus der Streurechnung [Kap. 5] stammenden, auf gleiche Gesamtintensität normierten Streuspektren eingezeichnet.*

6.5 Die Röntgendetektoren

Zum Nachweis der Röntgenfluoreszenz- oder Streustrahlung dienen energiedispersive (Si-Li) Röntgendetektoren. Die Detektoren weisen Röntgenstrahlung ab einer Energie von 1 keV nach. Die Energieauflösung des Proben-Detektors beträgt 133 eV bei 5.4 keV Photonenenergie und steigt auf 260 eV bei 26 keV Photonenenergie an. Je besser die Energieauflösung des Detektors ist, desto einfacher gestaltet sich die Auswertung interferierender Röntgenlinien im Fluoreszenzspektrum. Die Energieauflösung des Streutarget-Detektors von 180 eV bei 5.4 keV und 270 eV bei 26 keV Photonenenergie beeinflußt die Form oder die Flankenpositionen des Streuberges kaum.

Wichtige Detektorparameter für die FP-Rechnung sind die relativen Nachweiswahrscheinlichkeiten der Detektoren gegeneinander und bezüglich der Photonenenergie der nachzuweisenden Strahlung [Abb. 25a]. Die schwer zu bestimmende, mit hohem Fehler behaftete absolute Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektoren wird zur Auswertung der Analysen nicht benötigt.
Die energieabhängige relative Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektoren wird mit radioaktiven Präparaten bei bestimmten Linien, deren Energien und Verzweigungsverhältnisse für die Linienintensitäten bekannt sind, bestimmt. Diese Meßpunkte dienen zur Festlegung bauartlicher Detektorparameter, wie Kristalldicke und -fläche, Dicke der Goldkontaktierung, des Berylliumfensters und der Siliziumtotschicht der Detektordiode. Mit Hilfe eines auf den so erhaltenen Werten basierenden Detektormodells [Han73, Cam86] kann die Nachweiswahscheinlichkeit der Detektoren dann auch in den Bereichen zwischen den Stützstellen dieser Anpassung angegeben werden. Die so erreichte Genauigkeit in der Festlegung der relativen Nachweiswahrscheinlichkeit liegt im Bereich von 5 keV bis 20 keV bei 1%, im darüber liegenden Bereich bis 60 keV bei 2%-3%. Für die, wegen Absorptionseffekten in der Goldkontaktierung und der Siliziumtotschicht stark abfallende Nachweiswahrscheinlichkeit unterhalb von 5 keV muß mit größeren Fehlern gerechnet werden.
Der Vergleich der Nachweiswahrscheinlichkeiten der Detektoren untereinander erfolgt durch die Bestimmung der Intensitäten von Linien radioaktiver Quellen (z.B. 13.95 keV Np-Lα Linie des Präparates Am241) im Plateau-Bereich der Nachweiskurve zwischen 8 keV und 16 keV unter gleichen geometrischen Bedingungen. Der Fehler dieser Festlegung liegt unterhalb von 1%.

Wegen der quadratischen Abhängigkeit von Intensität und Abstand ($I \sim 1/R^2$) ist die genaue Bestimmung der Entfernung vom Strahlfleck auf der Probe oder dem Streutarget zum jeweiligen Detektorkristall notwendig. Bei einem typischen Abstand von 5 cm ergibt eine Fehljustage von nur 1 mm bereits einen Intensitätsfehler von 4%. Da der Detektorkristall hinter einem Berylliumfenster in einem Vakuumrohr verborgen und das Ausmessen der Abstände mit Schieblehre oder Lineal mit der geforderten Genauigkeit kaum durchführbar ist, bietet sich die Bestimmung über die genannte Abhängigkeit von Abstand und Intensität

an. Hierbei wird die Intensität einer Röntgenlinie an verschiedenen Positionen des auf einem Vorschubschlitten befestigten Detektors gemessen. Aus der Umkehrung des funktionalen Zusammenhangs von Abstand und Intensität ergibt sich durch Auftragen gegen die Position des Detektors eine genaue Abstandskalibration [Abb. 25b]. Zur weiteren Erhöhung der Genauigkeit kann diese, je nach Energie der zur Messung verwendeten Röntgenlinie um die mittlere Eindringtiefe der Strahlung im Detektormaterial (z.B. 450 μm bei 15 keV in Silizium) und die Absorption in der veränderten Luftstrecke korrigiert werden.
Als Strahlungsquelle für diese Messungen kann ein am Strahlpunkt auf dem Streutarget oder der Probe befestigtes radioaktives Präparat dienen. Die Position des Strahlflecks wird dazu mit Hilfe von röntgenstrahlungsempfindlichem Photopapier festgestellt.
Die Verwendung einer geeigneten, vom kollimierten SR-Strahl selbst erzeugten Röntgenfluoreszenzlinie des Streutargets oder der Probe erweist sich als sehr genaue Möglichkeit der Abstandsbestimmung. Zur Normierung der stark schwankenden Strahlungsintensität [Kap. 2] dient dabei der jeweils andere, an einer festen Position befindliche Detektor. Während der Abstandsbestimmung des Streudetektors liefert dann z.B. die gleichzeitig aufgenommene Röntgenlinie eines Targets vor dem Probendetektor die Intensitätsnormierung.

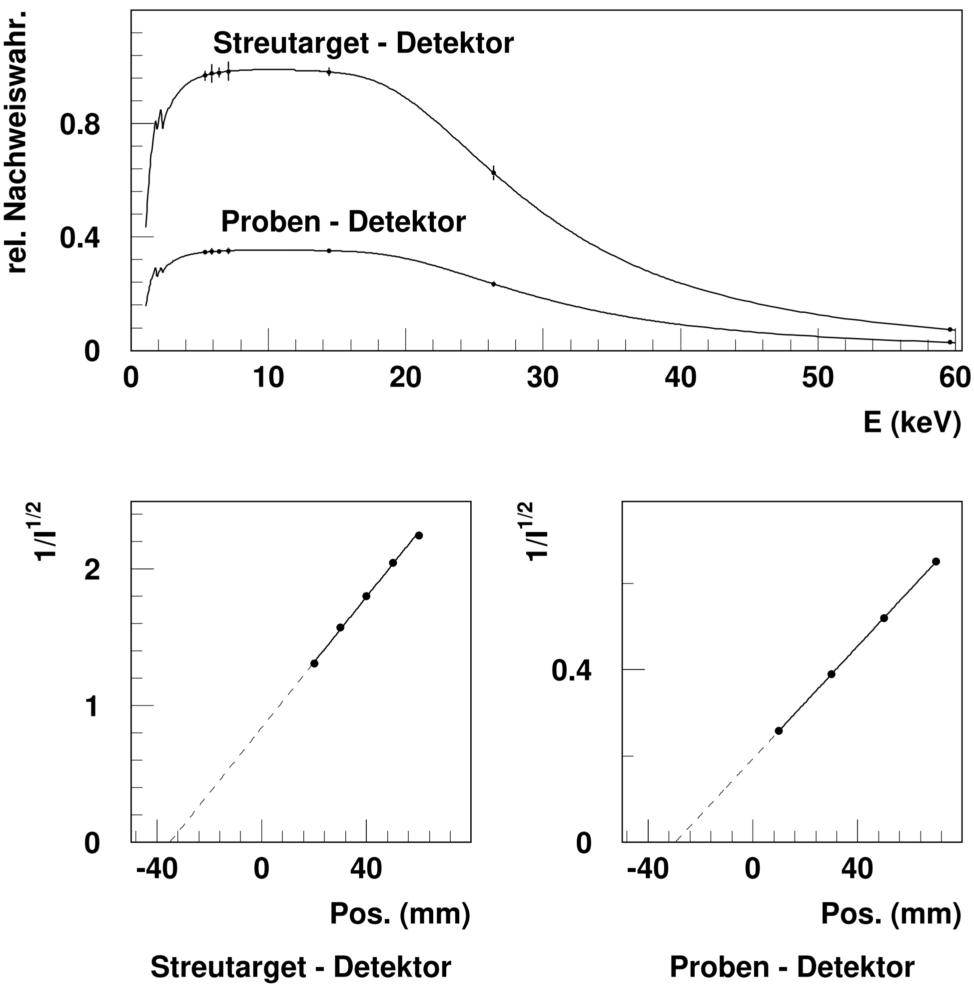


Abb. 25a (oben) :
relative Nachweiswahrscheinlichkeiten des Streudetektors und des Probendetektors für Photonen verschiedener Energie. Die zur Festlegung der durchgezeichneten, berechneten Kurven verwendeten Stützpunkte sind mit Fehler eingezeichnet.

Abb. 25b (unten) :
Die Festlegung der genauen Detektorpositionen erfolgt durch das Auftragen von $1/\sqrt{I}$ der Fluoreszenzlinienintensität einer Probe bei verschiedenen Abständen. Der Nullpunkt der Abstandsmessung ergibt sich als Schnittpunkt der resultierenden Geraden mit $1/\sqrt{I} = 0$. Der statistische Fehler der Zählraten der gezeigten Messungen ist vernachlässigbar.

7 Das Datenaufnahmesystem

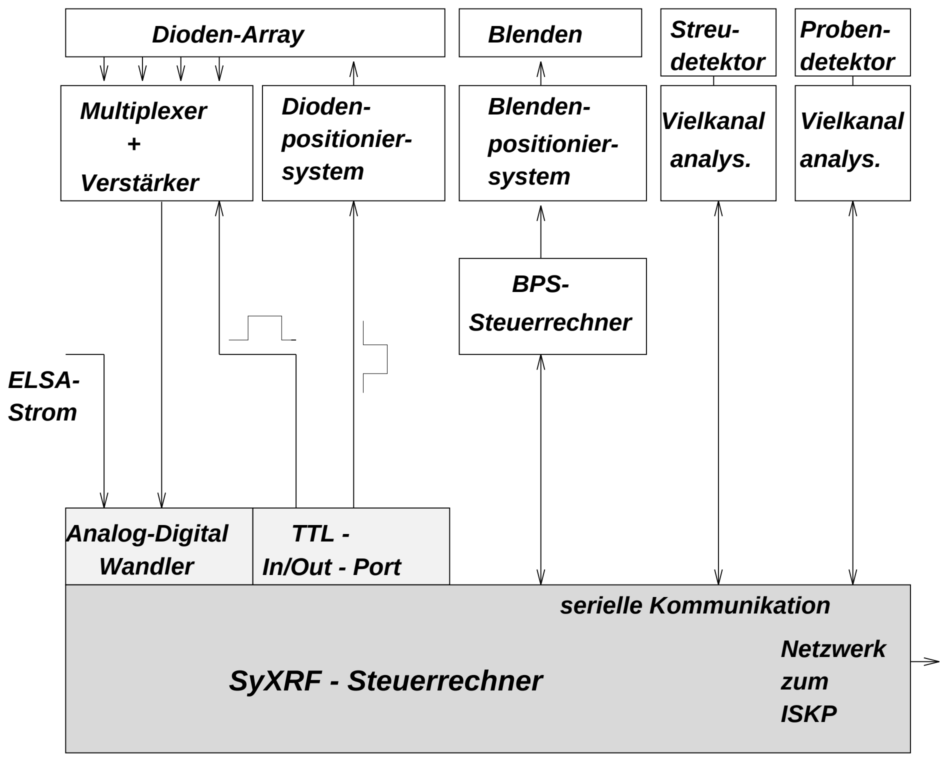


Abb. 26 : *schematische Darstellung des Steuer- und Datenaufnahmesystems des SyXRF-Experiments*

Zur routinemäßigen Durchführung von SyXRF-Analysen mit dem beschriebenen experimentellen Aufbau ist eine rechnerbasierte Steuerung, Datenaufnahme und Datenverwaltung unverzichtbar. Ein Personal-Computer (AT-486) erlaubt unter dem multitasking-fähigen Betriebssystem OS/2 neben dem Ablauf der eigentlichen Steuerung und Datenaufnahme die gleichzeitige Protokolierung der Messung, die Kontrolle der aufgenommenen Daten und den Zugriff auf externe Rechnerresourcen über Netzwerk zur Datensicherung oder zur Auswertung der Messungen unmittelbar nach deren Beendung.
Abb. 26 zeigt die Verbindung der im SyXRF-Aufbau verwendeten Komponenten mit dem Steuerrechner, soweit diese vom Steuerprogramm verwaltet werden. Ein zum ELSA-Strom proportionales Spannungssignal wird während jeder Messung über den Analog-Digital Wandler (ADC) des Steuerrechners protokolliert. Das Positioniersystem des Dioden-Arrays wird, genau wie der Multiplexer zum Ausle-

sen der zu den Diodenströmen proportionalen Spannungssignale durch TTL-Pulse gesteuert. Die Spannung hinter dem Multiplexer wird verstärkt und ebenfalls dem ADC zugeführt. Das Blendenpositioniersystem (BPS) verfügt über einen eigenen kleinen Steuerrechner, der die Positionierbefehle vom SyXRF-Steuerrechner über eine serielle Schnittstelle erhält und selbstständig ausführt. Die beiden Vielkanäle der Detektorsysteme zur Spektrenaufnahme werden ebenfalls mit serieller Kommunikation gesteuert und ausgelesen.

8 Die Auswertung der SyXRF-Messungen

Die Auswertung der mit Hilfe des SyXRF-Aufbaus durchgeführten Messungen basiert auf der Methode der fundamentalen Parameter (FPM). Hierbei werden die elementaren Flächenbelegungen der analysierten Probe aus den Röntgenfluoreszenzspektren nicht über den Vergleich mit speziell präparierten, bekannten Standardproben, sondern durch Berechnung der anregenden spektralen Verteilung [Kap. 3] und der angeregten Röntgenfluoreszenzstrahlung nach der Sparks Gl. [Kap. 4] unter Berücksichtigung der experimentellen Umstände bestimmt. Die während der Messung auf die Probe gefallene Intensität wird hierbei wegen der in Kap. 2 genannten Probleme an ELSA nicht berechnet,sondern aus dem Vergleich der Streumessung mit der Fundamentalparameter (FP)-Streurechnung gewonnen [Kap. 5].
Die Kenntnis der elementaren Flächenbelegungen einer Probe erlaubt die direkte Angabe von Elementkonzentrationen. Zusätzlich kann für dünne Materialschichten aus der Definition der Flächenbelegung als Produkt von Dicke und Dichte ($\rho * d$) unter der Annahme einer Größe die jeweils andere berechnet werden. Da die Information über die mechanische Flächenbelegung im exponentiellen Absorptionsterm der Sparks Gl. steckt, der sich schnell kleinen Werten nähert und damit für die Rechnung unwichtig wird, ist die Dicken- oder Dichtenbestimmung auf die in dieser Hinsicht dünnen Proben beschränkt. Die Möglichkeit der Angabe von Elementkonzentrationen, die normalerweise das Ergebnis der SyXRF-Analysen darstellen, wird hierdurch nicht beeinflußt.

Zur Angabe der analysierten elementaren Flächenbelegung einer untersuchten Probe werden folgende Auswertungsschritte durchgeführt :

- Die Meßwerte des Dioden-Arrays zur Elektronenstrahlqualität liefern die mittlere Elektronenstrahlposition und -breite während der Spektrenaufnahme. Zusammen mit den Angaben des Abstandes vom Quellpunkt zur Blende am SyXRF-Aufbau, der verwendeten Blendengröße und der eingestellten Elektronenenergie wird für die Streurechnung die parallel polarisierte Komponente der SR und für die Röntgenfluoreszenzrechnung die gesamte SR berechnet [Gl. 2]. Die anregenden spektralen Verteilungen für die Streurechnung und die Röntgenfluoreszenzrechnung ergeben sich nach der Aufhärtung durch die verwendeten Strahlabsorber [Gl. 5].

- Aus der Anpassung der Streurechnung an das gemessene Streuspektrum folgt, unter Berücksichtigung von Abstand und Detektoreigenschaften des Streudetektors, der zur Erzeugung des Streuspektrums benötigte Skalierungsfaktor bezüglich der vorher berechneten parallelen Komponente der SR und der vorgegebenen Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors. Dieser Skalierungsfaktor enthält alle experimentellen Intensitätsfaktoren, wie Meßzeit, ELSA-Strom, horizontale Blendenbreite und Abschattungseffekte.

- Die Linienintensitäten des Fluoreszenzspektrums werden zusammen mit der verwendeten Geometrie und der Nachweiswahrscheinlichkeit des Probendetektors, bezogen auf den Streudetektor, in die Sparks-Gl. eingesetzt. Die Veränderung der anregenden SR durch die Strahlabsorber berücksichtigt im Vergleich zur Streurechnung das Streutarget und die längere Luftstrecke als zusätzliche Absorber. Zur Anpassung der Rechnung an die experimentell vorhandene Intensität wird das anregende SR-Spektrum mit dem aus der Streurechnung stammenden Intensitätsfaktor skaliert. Die elementaren Flächenbelegungen der Probe ergeben sich durch eine iterative Suche nach einem zur gesamten Flächenbelegung gehörenden Konzentrationsmuster, das in die Integration der Sparks Gl. über das anregende SR-Spektrum eingesetzt, zu den gemessenen Fluoreszenzintensitäten passende berechnete Intensitäten liefert [Kap.4].

Die auswertbaren Linien der analysierten Elemente werden zu nierdrigen Energien (ab 3 keV) durch die Absorption der aus der Probe austretenden Röntgenstrahlung in der Luftstrecke bis zum Probendetektor und durch dessen stark abfallende Nachweiswahrscheinlichkeit eingegrenzt. Für hohe Energien der Röntgenlinien (ab 35 keV) nimmt die Anregung der zugehörigen Übergänge wegen der stark abfallenden SR (bei 2.3 GeV Elektronenenergie in ELSA) und die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors schnell ab. Mit dem verwendeten Probendetektor können in den Röntgenfluoreszenzspektren die Elemente von Argon (Z=18) bis Barium (Z=56) durch ihre K-Strahlung, die Elemente ab Silber (Z=47) durch ihre L-Strahlung analysiert werden.

Wegen der Einschränkung der mit der Methode beobachtbaren Elemente mit der Ordnungszahl größer als Argon (Z=18) muß die Auswertung der Analysen in zwei Gruppen unterteilt werden.

1. Alle in der Probe vorhandenen Elemente erzeugen im Röntgenfluoreszenzspektrum auswertbare K- oder L-Linien.

   In diesem Fall ergibt sich die gesamte analysierte Flächenbelegung F_{tot} der Probe aus der Summe der mit der Sparks-Gl. bestimmten elementaren Flächenbelegungen F_{el}. Die einzelnen Elementkonzentrationen C_{el} errechnen sich als Quotient aus elementarer Flächenbelegung zu gesamter Flächenbelegung.

$$F_{tot} = \sum_{el} F_{el} \qquad\qquad C_{el} = \frac{F_{el}}{F_{tot}}$$

2. In der Probe sind leichte Elemente mit $Z < 18$ enthalten, die keine auswertbaren Linien im Spektrum zeigen.

   Zur Durchführung der FP-Rechnungen müssen die nicht analysierbaren elementaren Flächenbelegungen F_{un} zum einen wegen der Absorptionskorrektur der gesamten Probenmatrix in der Sparks-Gl., zum anderen zur Festlegung der vorhandenen totalen Flächenbelegung F_{tot} vorgegeben werden.

$$F_{tot} = \sum_{el} F_{el} + \sum_{un} F_{un} \qquad\qquad C_{el} = \frac{F_{el}}{F_{tot}}$$

Einen wichtigen Spezialfall der Auswertung bilden Proben, deren mechanisch vorhandene Flächenbelegung bekannt ist und deren Elemente im Fluoreszenzspektrum durch K- oder L-Linien erkennbar sind. Hierzu gehören z.B. metallische Legierungen, die in der FP-Rechnung als unendlich dick angenommen werden können. Für diese Objekte ist das auf der Sparks-Gl. aufgebaute Gleichungssystem schon bei Angabe von nur einer Linie pro Element um einen Parameter überbestimmt, da die Summe aller Einzelkonzentrationen 100% ergibt und hierdurch eine Gleichung ersetzt wird. Die elementaren Flächenbelegungen lassen sich dann allein aus den Verhältnissen der im Fluoreszenzspektrum auftretenden Linienintensitäten berechnen. Damit entfällt die Abhängigkeit der FP-Rechnung von der SR-Intensitätsbestimmung durch den Streumonitor und der Einfluß von Fehlern im Abstand zwischen Probendetektor und Probe wird stark reduziert. Hierdurch können die der FP-Rechnung zugrunde liegenden Annahmen zur Meß- und Probengeometrie oder der homogenen Elementverteilung in der Probe ebenso überprüft werden wie die Qualität der vom Streumonitor gelieferten SR-Intensität.

9 Die Reproduzierbarkeit der SyXRF-Messungen an ELSA und ihre Übereinstimmung mit der FPM

Die erreichte Reproduzierbarkeit der Methode wird durch wiederholte Messung der gleichen Probe unter unterschiedlichen, aber bekannten Bedingungen überprüft. Die Intensitätsschwankungen und die Veränderung der spektralen Verteilung der SR an ELSA verhindern die direkte Festlegung der Reproduzierbarkeit der Messungen, für die gleiche Meßergebnisse unter gleichen Meßbedingungen erwartet würden. Ist die Zusammensetzung der verwendeten Probe zur Festlegung der Reproduzierbarkeit bekannt, dienen diese Messungen gleichzeitig zur Überprüfung der von der FPM gelieferten Werte.
Als Testobjekt zur Überprüfung der Methode wurde eine Kupfer/Silber-Legierung bekannter Zusammensetzung ausgewählt.
In Tab. 6 sind die nominellen Elementkonzentrationen der Legierung mit den Ergebnissen der SyXRF-Analysen für verschiedene Aluminiumabsorber verglichen.

Elemente	Cu	Zn	Ag	Cd	Pb	Au	Bi	
Konz. (Gew.%)	19.5	2.05	74.7	2.07	0.79	0.71	0.086	nominell
	19.9	2.03	74.1	2.10	0.94	0.87	0.083	0.5mm Al
	19.3	2.00	74.9	1.99	0.88	0.82	0.098	1.0mm Al
	20.0	2.05	74.0	1.95	0.91	0.88	0.093	2.0mm Al

Tab. 6

Die in geringen Konzentrationen vorhandenen Elemente Cadmium, Gold, Blei und Wismut zeigen etwas stärkere Schwankungen in den Konzentrationswerten als Kupfer und Silber. Da die statistischen Fehler der gemessenen Linienintensitäten auch für diese Elemente unterhalb von 2% liegen, kann als Ursache der Schwankungen hier eine Inhomogenität in den entspechenden Elementkonzentrationen erwartet werden. Die Elementkonzentrationen von Gold, Blei und Wismut, die anhand ihrer L-Linien im Fluoreszenzspektrum ausgwertet werden, erscheinen systematisch zu hoch. Da die Kupfer- und Silberkonzentration wesentlich genauer bestimmt ist, kann die Ursache hierfür sowohl in zu niedrig angenommenen Elementkonzentrationen der Legierung selbst oder in zu niedrig angegebenen, für die ausgewerteten L-Linen mit höheren Fehlern behafteten Röntgenproduktionsquerschnitten begründet sein.

Die verwendete Legierung erfüllt einige, in den vorangegangenen Kapiteln besprochene, wichtige Voraussetzungen zur Überprüfung der Methode.

- Alle in der Probe vorhandenen Elemente erzeugen in den Fluoreszenzspektren K- oder L-Linien. Hierdurch kann die gesamte Probenmatrix analysiert werden und die Vorgabe von großen Teilen nicht analysierbarer Elemente (z.B. SiO_2 in Glasstandards) in der Rechnung entfällt.

- Die mechanische Dicke der verwendeten Legierung ist groß gegenüber der Eindringtiefe der anregenden und angeregten Röntgenstrahlung. Die Anzahl der in der Probe angeregten Atome ist deshalb nicht durch die Angabe einer Flächenbelegung vorgegeben, sondern durch die zu überprüfenden Absorptionseigenschaften, und damit durch die Zusammensetzung der Legierung selbst festgelegt.
- Das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten der Kupfer/Silber K-Strahlung ist wegen der Lage der Cu-K (9 keV), Ag-K (26 keV) Absorptionskanten empfindlich für die anregende spektrale Verteilung und deren Veränderung.
- Die betrachteten Cu-Kα (8 keV) und Ag-Kα (22 keV) Röntgenlinien liegen in dem mit geringen Fehlern bekannten Bereich der Nachweiswahrscheinlichkeit der Probendetektors.
- Schwankungen in der Homogenität der Legierung können für Kupfer und Silber bei den verwendeten SR-Strahlquerschnitten von 250 μm vernachlässigt werden [Web90]. Die Oberfläche der Legierung ist bezogen auf den SR-Strahlquerschnitt und die Eindringtiefe der anregenden Strahlung glatt und die in die Sparks-Gl. einzusetzende Geometrie gut definiert.

Abb. 27a zeigt ein gemessenes Fluoreszenzspektrum der Legierung. Die zur Überprüfung der Methode ausgewählten stärksten Linien (Cu-Kα, Ag-Kα) sind bezeichnet. Im Spektrum finden sich natürlich auch die Cu-Kβ, Ag-Kβ Linien und die kleinen K- oder L-Linien der anderen, in geringer Konzentration in der Legierung vorhandenen Elemente. Das zu der Fluoreszenzmessung gehörende Streuspektrum des Streumonitors ist in Abb. 27b dargestellt.
Da die Zusammensetzung der Legierung als bekannt und fest angenommen werden kann, wird der Vergleich von experimentell bestimmten und den nach der FPM berechneten Werten direkt anhand der Fluoreszenzintensitäten durchgeführt.
Durch Veränderung der Winkel des SR-Strahls und des Probendetektors zur Oberfläche der Legierung können die Absorptionseffekte in der Probe stark variiert werden. Diese Winkeleinstellung wird am einfachsten bei konstanter SR-Strahl - Probendetektor Geometrie durch Drehen der Legierung auf einem Goniometer durchgeführt. Mögliche Fehler in der Winkeleinstellung können hierdurch in der FP-Rechnung vernachlässigt werden. Bei der Durchführung der Messungen wurde darauf geachtet, daß der statistische Fehler in den Intensitäten bei der Auswertung der ausgewählten Röntgenfluoreszenzlinien und des Streuspektrums vernachlässigbar klein sind.
In Abb. 28 sind die erwarteten und nachgewiesenen starken Veränderungen des Verhältnisses von Cu-Kα- zu Ag-Kα-Intensität, der Cu-Kα-Intensität und der Ag-Kα-Intensität bei Drehung der Legierung dargestellt.
Die gemessenen Intensitäten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den nach der FP-Methode für die Legierung berechneten Werten. Die eingezeichnete Kurve bezieht sich auf die mittlere eff. vert. Elektronenverteilung (HWHM = 3 mm) während der gesamten Messung. Die Abweichungen der Messungen von der berechneten Kurve erklären sich zum Teil durch Schwankungen der anregenden

spektralen Verteilung, die mit dem Dioden-Array nachweisbar sind.

Abb. 29 zeigt die Übereinstimmung der FP-Rechnungen mit fünf der beschriebenen Meßreihen zur Aufnahme winkelabhängiger Fluoreszenzspektren der Kupfer/-Silber-Legierung. Hierzu wurden insgesamt 55 Einzelmessungen in drei verschiedenen Strahlzeiten mit den verschiedenen, im SyXRF-Aufbau verwendeten Aluminiumabsorbern zur Aufhärtung der anregenden spektralen Verteilung durchgeführt. Bei der Auswertung der Messungen wurde die individuelle Elektronenstrahlqualität für jede Einzelmessung berücksichtigt.

Unter der Annahme eines statistischen Fehlers liegt die Reproduzierbarkeit der Bestimmung des Intenstitätsverhältnisses von Cu-Kα- zu Ag-Kα-Strahlung aus den Röntgenfluoreszenzspektren bei $\pm 3\%$. Die wesentlich aufwendigere Bestimmung der absoluten Intenstiäten der Cu-Kα- und Ag-Kα-Linie unter Verwendung des Streumonitors erfolgt hiergegen mit dem kaum größeren Fehler von $\pm 4\%$.

Die Übereinstimmung der Messungen mit der Auswertung nach der FPM ist durch die mittlere Abweichung der gemessenen Fluoreszenzintensitäten (Intensitätsverhältnisse) von den durch die FP-Rechnungen bestimmten Werte gegeben. In Abb. 29 zeigt sich dieser Fehler an der Abweichung des Mittelwertes der dargestellten Verteilungen vom idealen Wert 1. Das Intensitätsverhältnis von Cu-Kα zu Ag-Kα wird hiernach in der FP-Rechnung 2.5%, die Intensität von Cu-Kα um 4% und die Intensität von Ag-Kα um 2% zu gering berechnet, wodurch das angegebene Verhältnis von experimentell bestimmter zu berechneter Intensität zu groß wird.

Die Übereinstimmung der Messungen mit der FPM liegt bereits unterhalb der für die verwendeten Absorptions-, Wirkungs- und Streuquerschnitte angegebenen Fehler von 3% - 5%. Die Suche nach möglichen systematischen Fehlern dieser Größenordnung kann deshalb nur durch die Überprüfung der Methode mit anderen Standardproben erfolgen.

Das experimentell zu hoch bestimmte Cu/Ag-Verhältnis und die zu hohen Cu- und Ag-Fluoreszenzintensitäten deuten allerdings auf eine zu starke berechnete Abschwächung der anregenden spektralen Verteilung durch die verwendeten Absorber hin. Hierdurch wird die berechnete anregende SR härter und verliert an Intensität, wodurch sowohl das Cu/Ag-Verhältnis als auch die Einzelintensitäten in der FP-Rechnung zu klein bestimmt werden und die Verteilungen in Abb. 29 insgesamt oberhalb des idealen Wertes liegen. Ein Fehler in der Angabe der Kupfer- und Silberkonzentration um z.B. 1% mehr Kupfer zu Lasten von 1% weniger Silber in der verwendeten Legierung verschiebt zwar das berechnete Cu/Ag-Verhältnis und die Cu-Kα-Intensität nach oben, die berechnetete Ag-Kα-Intensität sinkt jedoch. Durch eine fehlerhafte Angabe im Abstand von Streudetektor oder Probendetektor können die absoluten Intensitäten verändert werden, das Cu-Kα / Ag-Kα Verhältnis aber nicht in der benötigten Größe. Die in Abb. 29 festgestellten zu niedrig berechneten Cu-Kα- und Ag-Kα-Intensitäten können hiermit nicht erklärt werden.

Die erreichte Reproduzierbarkeit der SyXRF-Messungen an ELSA wird hauptsächlich durch die verwendeten Strahlungsmonitore, das Dioden-Array und den Streumonitor, erreicht. In den FP-Rechnungen für die gleichzeitig durchgeführte Streumessung und die Fluoreszenzmessung unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen entfallen zudem schwer und nur ungenau meßbare Größen, wie die genaue Fläche der verwendeten Blendenöffnung und die absolute Nachweiswahrscheinlichkeit der eingesetzten Detektoren. Hieraus resultiert die gute Übereinstimmung in der Angabe der absoluten Fluoreszenzintensitäten nach der FPM.

Zur Überprüfung der Methode an leichten Probenmatrizen wurde ein NIST-Glasstandard verwendet, der hauptsächlich aus Sauerstoff, Natrium, Aluminium, Silizium und Kalzium besteht. Als auswertbare Elemente wurden Kalzium und das in Spuren vorhandene Strontium ausgwählt, da diese Elemente einerseits in den Spektren ausreichende Linienintenstäten erzeugen, andererseits die niederenergetische Ca-Kα-Strahlung (3.7 keV) im Vergeich zu Sr-Kα-Strahlung sehr empfindlich auf eine Veränderung der Absorptionseffekte in der Probenmatrix reagiert. Die anderen in diesem Standard vorhandenen Elemente sind in Spurenelementkonzentrationen vorhanden und beeinflussen die Messung durch ihre Absorption nicht.
Die Zusammensetzung des Glasstandards und die hieraus resultierenden Fluoreszenzintensitäten sind im Vergleich zu den gemessenen Intensitäten und den so für die nominelle unsichtbare Probenmatrix berechneten Elementkonzentrationen für Kalzium und Strontium in Tab. 7 gezeigt.

Elemente	O	Na	Al	Si	Ca	Sr	
Konz. (Gew.%)	46.4	10.6	1.8	33.2	7.9	0.0046	nominell
Inten. 1/s)					3.10	0.42	erwartet
Konz. (Gew.%)	46.4	10.6	1.8	33.2	7.9	0.0048	berechnet
Inten. 1/s)					3.12	0.44	gemessen
Konz. (Gew.%)	50.0	0	0	42.0	7.9	0.0046	angenommen
Inten. 1/s)					2.66	0.37	erwartet

Tab. 7 : *SRM-614 NIST-Glasstandard*

Die mit der vorhandenen unsichtbaren Probenmatrix des Glasstandards berechneten Linienintensitäten stimmen mit den gemessenen in dem, nach der Überprüfung der Methode durch die Kupfer/Silber-Legierung erwarteten Bereich überein. Ebenso ergeben sich aus der Messung innerhalb des oben bestimmten Fehlers die richtigen Elementkonzentrationen für Kalzium und Strontium.
Eine falsche unsichtbare Matrix läßt bei nominell angenommenem Kalzium- und Strontiumgehalt deutlich andere Fluoreszenzintensitäten erwarten, wodurch auch der unsichtbare Teil einer Probenmatrix kontrolliert werden kann.

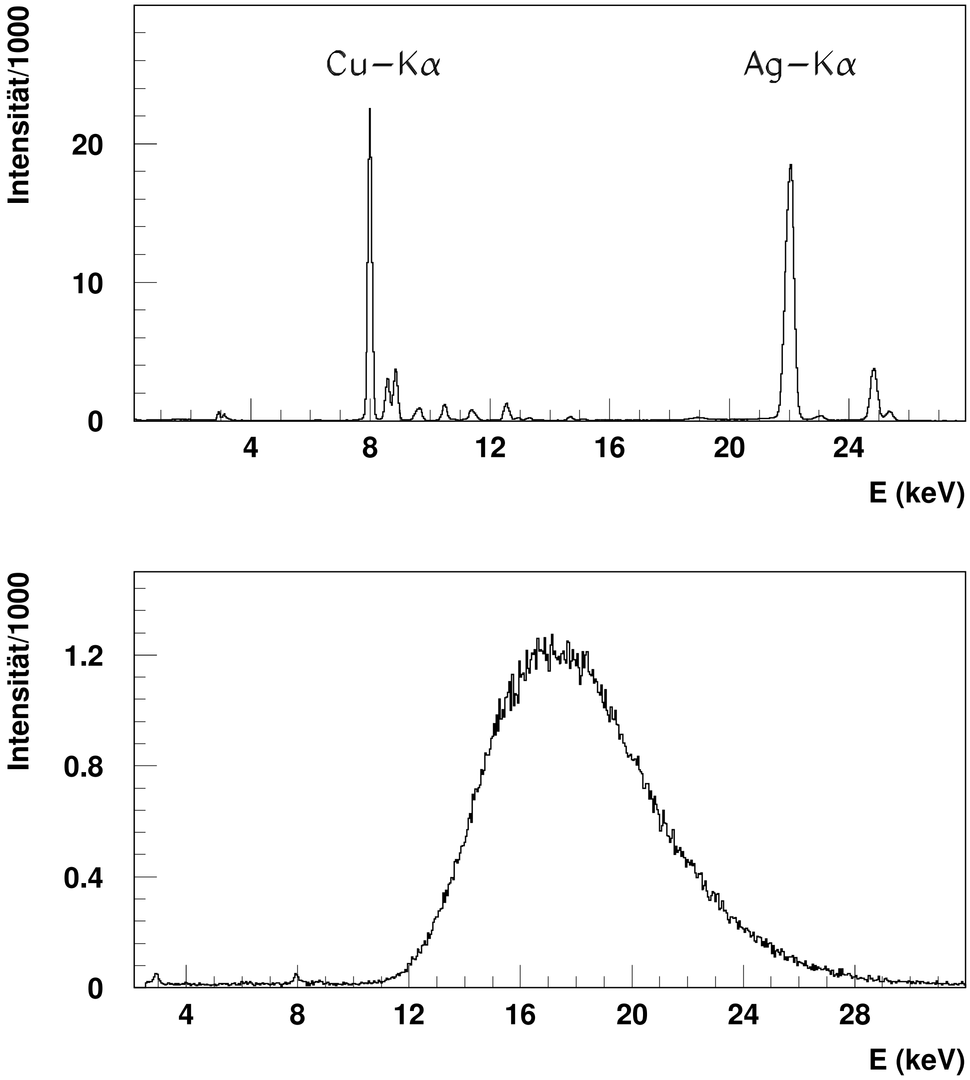


Abb. 27a (oben) :
Röntgenfluoreszenzspektrum der verwendeten Kupfer/Silber-Legierung

Abb. 27b (unten) :
Während der Röntgenfluoreszenzmessung oben mit dem Streumonitor aufgenommenes Streuspektrum.

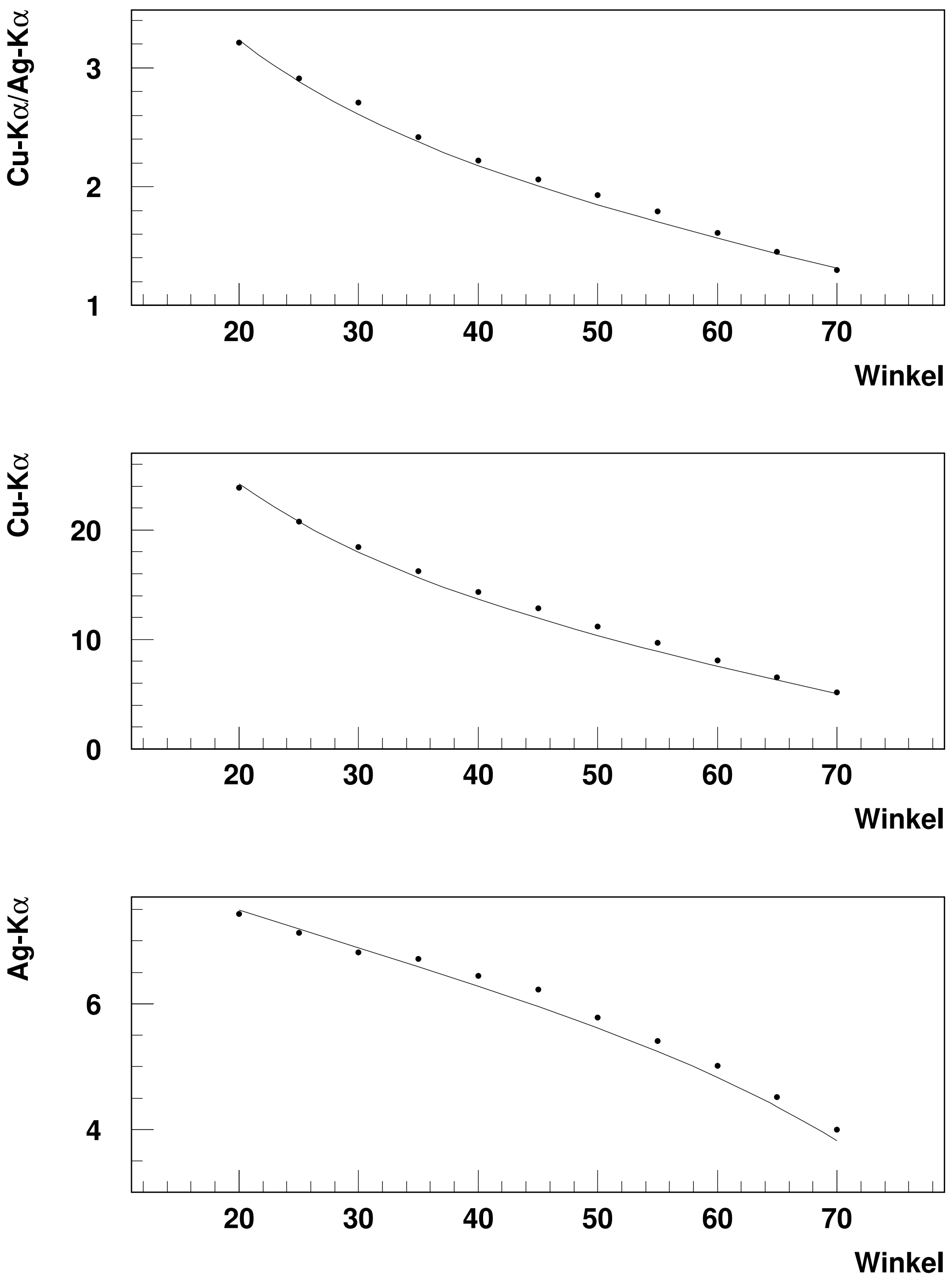


Abb. 28 :
Dargestellt ist oben die Abhängigkeit des Verhältnisses der Cu-Kα / Ag-Kα Röntgenfluoreszenzintensität, in der Mitte die Abhängigkeit der Cu-Kα-Intensität und unten die der Ag-Kα-Intensität vom Winkel zwischen SR-Strahl und Probenoberfläche. Die durchgezogenen Kurven zeigen die erwarteten Werte für ein anregendes SR-Spektrum (E=2.3 GeV), berechnet für eine mittlere eff. vert. Elektronenverteilung mit HWHM = 3 mm ohne Offset der Verteilung.

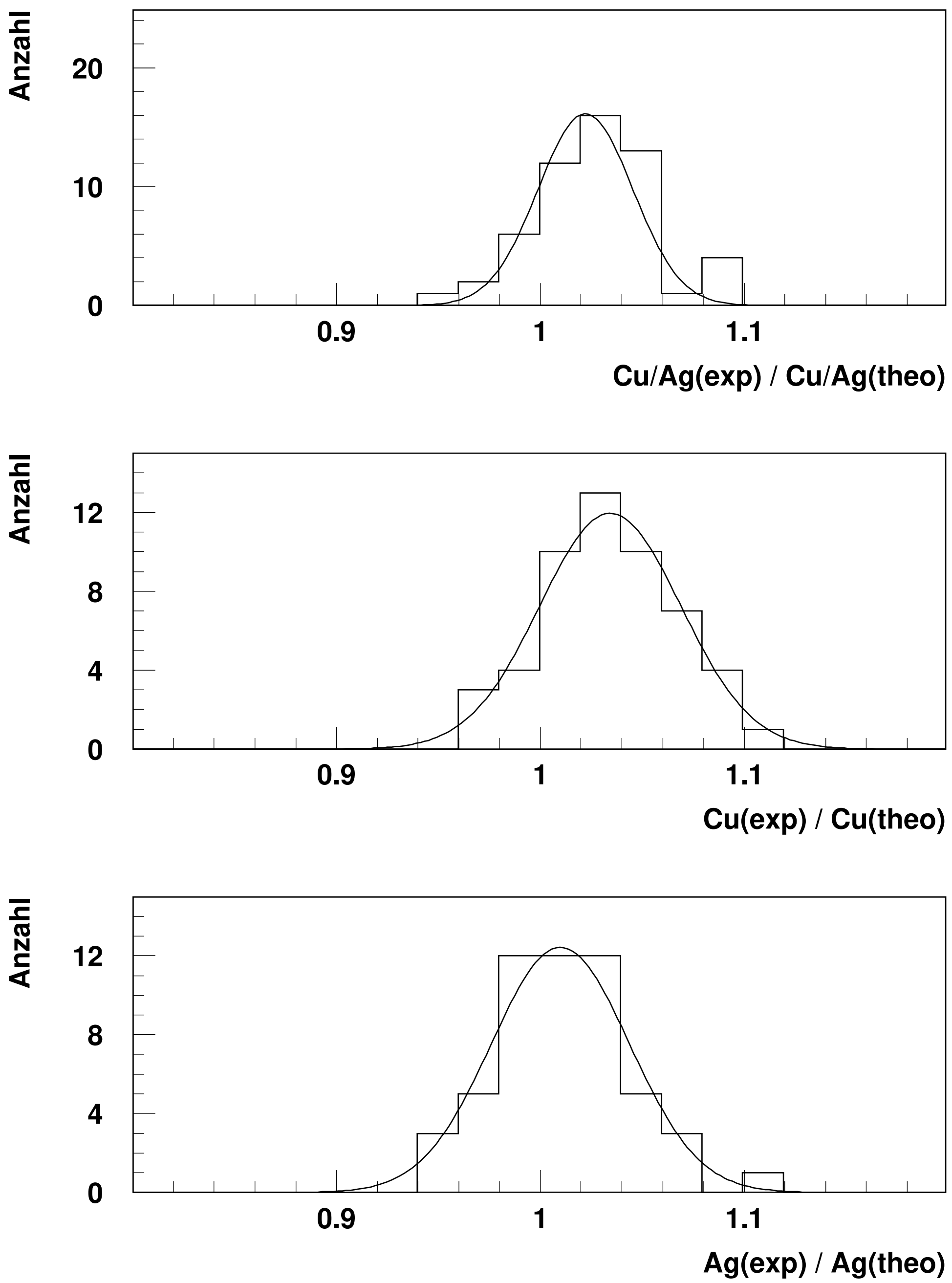


Abb. 29:
Oben ist für 55 Mesungen das gemessene Cu-Kα / Ag-Kα-Verhältnis, bezogen auf das nach der FP-Rechnung für die Kupfer/Silber-Legierung erwartete, dargestellt. Die mittlere und untere Darstellung zeigen die gemessene Cu-Kα- b.z.w Ag-Kα-Zählrate, bezogen auf die mit der FPM berechneten.

10 Die Sensitivität der SyXRF

Der Nachweis von Spurenelementen in Probenmatrizen mit der beschriebenen Methode ist wegen der auftretenden Absorptionseffekte stark abhängig von den in der Matrix befindlichen Hauptelementen. Die Bestimmung von 100 ppm Kupfer ist in einer reinen Bleimatrix wesentlich schwieriger als in einer Glasmatrix.
Die spektrale Verteilung der SR bestimmt durch den starken Intensitätsabfall zu höheren Energien und durch die gewählten Absorber die Anregung der verschiedenen Elemente und damit auch die Sensitivität. Die Anpassung der spektralen Verteilung an die Anregungsbedingungen der Spurenelemente durch geeignete Absorber und die Unterdrückung der Anregung von Hauptelementen kann die Sensitivität stark erhöhen.
Der Fehler in der Auswertung von Linienintensitäten eines Elementes hängt von dem vorhandenen Untergrund in dem aufgenommenen Fluoreszenzspektrum ab. Der vom Probendetektor gesehene Untergrund besteht zum größten Teil aus der Streuung der senkrecht polarisierten Komponente der SR an der Probe und ist damit stark abhängig von dem bei der Messung vorhandenen Polarisationsgrad. Die energetische Position einer Röntgenlinie in dem in den Probendetektor gestreuten Spektrum ist hierdurch entscheidend für den Untergrund dieser Linie. Das Energieauflösungsvermögen des Probendetektors beeinflußt ebenfalls das Verhältnis von Linienintensität zu Untergrundstrahlung.
Da die Intensität einer Fluoreszenzlinie und des Untergrundes mit steigender Meßdauer oder steigender einfallender Intensität ansteigen, kann sowohl der Untergrund als auch die Fluoreszenzintensität mit wachsender Genauigkeit festgelegt werden. Die Sensitivität der Methode ist hierdurch zeitabhängig und intensitätsabhängig und damit auch abhängig von der Größe der eingestellten Blende.
Eine technische Einschränkung zur Erhöhung der Sensitivität der Methode durch höhere SR-Intensität sind die von dem Detektorsystem maximal zu verarbeitenden Impulse,die in einen Vielkanalanalysator einsortiert das gemessene Spektrum ergeben. Die maximale Verarbeitungsgeschwindigkeit liegt für das verwendete Probendetektorsystem wegen einer aufwendigen Pulsverarbeitung im Hauptverstärker bei 3000 Pulse/s. Ein Erhöhen der einfallenden Intensität zur Erzeugung höherer Fluoreszenzintensitäten ist von dieser Zählrate an sinnlos.
Wegen der Vielzahl der Effekte, von denen die Sensitivität der SyXRF abhängt, muß diese für jede Probenmatrix und jeden experimentellen Aufbau berechnet und bei Bedarf optimiert werden.
In dem für die Messungen zur Bestimmung der Genauigkeit verwendeten Glasstandard könnte noch 1 ppm Strontium, in der Kupfer/Silber-Legierung 50 ppm Gold oder Blei bei einer Meßzeit von 1000 s und einem SR-Strahldurchmesser von 100 μm nachgewiesen werden. In dünnen Probenmatrizen, z.B. Kaptonfolie, können bei ähnlicher Meßdauer und Strahlgröße elementare Flächenbelegungen unterhalb von 100 $ng\ /\ cm^2$ Kupfer nachgewiesen werden.

11 Die Archäometrische Anwendung der SyXRF

Eine wichtige Anwendung der SyXRF an ELSA ist die Untersuchung der Druckerschwärze von Frühdrucken. Anknüpfend an erste Untersuchungen von Cahill durch PIXE (teilcheninduzierte Röntgenfluoreszenzanalyse) [Cah82] sollen hierbei Möglichkeiten zur Unterscheidung von Druckwerken durch die Zusammensetzung ihrer Druckschwärzen und Hinweise zu dem Druckvorgang selbst erarbeitet werden. Die Eigenschaften der SyXRF ermöglichen durch die lokale Analyse einzelner Buchstaben die Bestimmung der elementaren Flächenbelegungen und der Elementkonzentrationen der verwendeten Druckfarbe in einem Druckwerk. Da die Messanordnung nur erlaubt, Elemente mit höherer Ordnungszahl als Argon im Papier und in der Druckfarbe zu bestimmen, bleiben die Hauptbestandteile des Papiers und der Druckfarbe, Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff in den durchgeführten Messungen unsichtbar.
Das Ziel der Elementanalysen von Frühdrucken ist es herauszufinden, ob die verwendete Druckfarbe einem bestimmten Drucker zugeordnet werden kann. Hierzu wurden 15 Frühdrucke aus der Zeit von 1471 bis 1494 mit der SYXRF auf die Elementzusammensetzung und den Elementgehalt hin untersucht.

Die Analysen dienen der Beantwortung der folgenden, für die ersten durchzuführenden Messungen wesentlichen Fragestellungen :

- *wie homogen ist die Zusammensetzung des Papiers und des Druckes auf einer Seite*
- *unterscheiden sich Papier und Druck in Elementzusammensetzung und -gehalt*
- *wie sehr unterscheidet sich die Druckfarbe auf Vorder- und Rückseite eines Blattes, das wegen der Trocknung des Druckes nicht unmittelbar nacheinander bedruckt werden konnte*
- *ist das Elementmuster der Druckfarbe auf verschiedenen Werken des gleichen Druckers ähnlich*
- *wie unterschiedlich ist die Druckfarbe auf verschiedenen Werken verschiedener Frühdrucker*

Die Frühdrucke wurden an verschiedenen weißen und bedruckten Stellen untersucht (s. Tab. 8). In den Spektren finden sich Linien der Elemente K, Ca, Mn, Fe, Zn, Cu, Pb und Sr. In Abb. 30 ist ein Beispiel eines Röntgenfluoreszenzspektrums für eine bedruckte und eine unbedruckte Stelle des Blattes Nr.7 von N. Kesler gezeigt (Meßdauer 300s, Strahlfleckgröße 0.5 mm * 1.0 mm, Elektronenenergie 2.3 GeV). Die meisten Elemente finden sich sowohl im Papier als auch in der

Druckerschwärze. Durch Differenzbildung kann der Elementgehalt in der Druckerschwärze ermittelt werden.

Die Linienintensitäten an den verschiedenen Meßpunkten wurden über den in dem Diodenarray produzierten Photostrom auf gleiche einfallende Strahlungsintensität normiert, da der Streumonitor zum Zeitpunkt dieser Messungen noch nicht fertiggestellt war. Matrixeffekte in Papier und Druckschwärze können bei der Auswertung gegenüber den vorkommenden Inhomogenitäten vernachlässigt werden, so daß die gemessenen Linienintensitäten direkt proportional zum Elementgehalt an den untersuchten Stellen sind. Beim diesem ersten Vergleich der Elementgehalte verschiedener Frühdrucke können individuelle Veränderungen in der anregenden spektralen Verteilung der einzelnen Messungen vernachlässigt und eine mittlere eff. vert. Elektronenverteilung angenommen werden.

Für die Auswertung wurde bei jedem Frühdruck von jedem Spektrum einer bedruckten Stelle zuvor der Mittelwert über die Intensitäten der weißen Stellen abgezogen. Die verbleibenden Intensitätsdifferenzen, die der von der Druckfarbe allein produzierten Röntgenintensität entsprechen, wurden zum Ausgleich unterschiedlich dicker Bedruckung auf die stärkste vorkommende Linie normiert und anschließend gemittelt. Nach dieser Mittelung zeigt sich unter Berücksichtigung der Streuung der Linienintensitäten, durch welche Elemente sich weißes und bedrucktes Papier unterscheiden lassen. Diese Elemente können dann als Bestandteil der Druckschwärze gewertet werden [Ros94].

- *Die Schwankung im Elementgehalt auf einer Seite eines Druckes an den weißen oder bedruckten Stellen liegt meist zwischen 5% und 20%, kann aber auch bis über 100% reichen. Der Grund hierfür kann in Verunreinigungen während des Druckvorganges oder der späteren Handhabung liegen.*

- *Der Elementgehalt der oben genannten Elemente unterscheidet sich zum Teil erheblich an weißen und an bedruckten Stellen der einzelnen Drucke. Das Verhältnis der Elementgehalte allein in der Druckfarbe und allein im Papier (Kontrast) ist in Tab. 9 für den Druck von N. Kesler (Blatt Nr.7) beispielhaft gezeigt. In diesem Druck findet sich z.B. gleich viel Fe als Bestandteil der Druckerschwärze wie auch im Papier. Dieses Verhältnis schwankt nach unseren Messungen um $\pm 25\%$. Die Elementkonzentration von Zn dagegen ist 17 mal höher in der Druckerschwärze als im Papier. In den anderen Drucken liegen für zahlreiche Elemente ebenfalls ausreichende Kontraste für eine weitere Auswertung vor.*

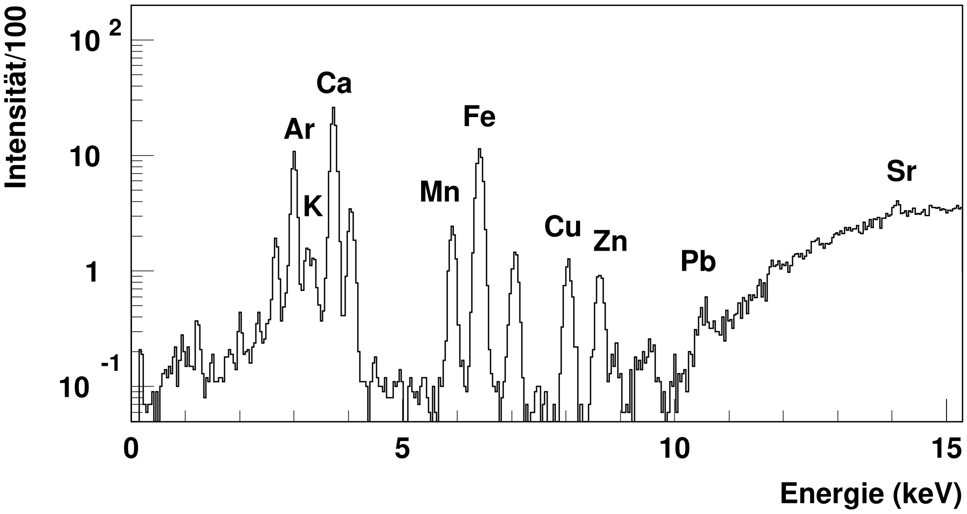
- *Vorder- und Rückseite zeigen unter Berücksichtgung der hohen Schwankungen bei allen Drucken die gleichen Elementverhältnisse in der Druckerschwärze. Die Konzentration der Elemente in der Farbe schwankt bei den meisten Drucken zwischen 10% und 50% beim Vergleich von Vorderseite und Rückseite.*

Zur Beantwortung der beiden letzten Fragen ist es ausreichend, die jeweiligen Elementgehalte der verschiedenen Drucke zu vergleichen. Dazu wurden die ermittelten Gehalte auf den Druck von N. Kesler (Nr.7, 1488) bezogen. Dieser Druck unterscheidet sich als einziger signifikant in *allen* auch in den anderen Drucken vorkommenden Elementen vom Papier. Der Vergleich der untersuchten Frühdrucke ist in Tab. 10 aufgeführt. Die Zahlen geben das Verhältnis der Elementkonzentrationen im jeweiligen Druck zum Druck von N. Kessler an. Der Druck von M. Wenssler von 1482 (Nr.3) enthält z.B. doppelt soviel Fe wie der Druck von N. Kesler, mit einem relativen Fehler von 50%. An Stellen in der Tabelle ohne Eintrag konnte für den betreffenden Druck das Element nicht signifikant als Bestandteil der Druckerschwärze gefunden werden. Die Elemente Mn und Sr wurden zwar in allen 15 analysierten Drucken gefunden, konnten aber ebenfalls nicht signifikant als Bestandteil der Druckerschwärze bestimmt werden.
Damit ergibt sich :

- *In Tab. 10 zeigen sich deutliche Unterschiede in den Druckschwärzen der verschiedenen Drucke.*
- *Eine Zuordnung eines bestimmten Elementmusters zu einem Drucker kann hiernach nicht getroffen werden, da keines der Stücke eines Druckers gleiche Elementgehalte in den beobachteten Elementen für die Druckerschwärze zeigt. Allerdings ist der hohe Cu-Gehalt in den Schwärzen von J. und G. Zainer (u. in Blatt 15 eines unbekannten Druckers) auffällig.*

Für den Referenzdruck von N. Kesler (Blatt Nr. 7) sind in Tab. 11 die mittleren Flächenbelegungen F (in $\mu g/cm^2$) der analysierbaren, signifikant im Druck vorkommenden Elemente aufgeführt. Wegen des fehlenden Streumonitors während dieser Messungen sind die elementaren Flächenbelegungen über die vom Argongehalt der Luft stammende Ar-Kα-Linie in den Spektren auf zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführte Messungen mit Streumonitor bezogen. Wegen dieser Umrechnung und den anderen vorgenommenen Näherungen und Vereinfachungen muß mit einem hohen Fehler für die angegebenen Flächenbelegungen gerechnet werden.
Die analysierte gesamte Flächenbelegung für den Druck von N. Kesler beträgt 16 $\mu g/cm^2$ und ist eine der höchsten der 15 betrachteten Drucke. Da der Anteil der analysierten Elemente nach unseren Abschätzungen nur einen geringen Teil der Druckfarbe ausmacht, ist in weiteren Messungen zu überprüfen, ob die beobachteten Elemente in diesen geringen Mengen absichtlich der Druckerschwärze zugesetzt worden sind, oder ob sie lediglich Verunreinigungen im Spurenelementbereich darstellen. Die vollkommen ohne analysierbare Spurenelemente gedruckten Frühdrucke von M. Wenssler (Nr.1, 1475) und von M. Flach (Nr.6, 1494) widersprechen der generellen Annahme von absichtlich beigemischten Zusätzen metallischer Verbindungen zur Schwärzung der Druckfarbe.

Für eine allgemeine Aussage über die Zusammensetzung der Druckerschwärze reicht diese erste Analyse von 15 Frühdrucken nicht aus. Es deutet sich allerdings aufgrund der verschiedenen Elementmuster in den Drucken von M. Wenssler, M. Flach und J. Zainer an, daß sich zumindest für diese Drucker das Rezept zur Herstellung der Druckerschwärze nicht in den von uns beobachteten Elementmustern widerspiegelt. Weitere Messungen müssen klären, ob die durch die SyXRF beobachteten Elemente sich nur zufällig als Verunreinigungen in den Ausgangsprodukten zur Herstellung der Druckerschwärze finden oder ob diese von den Frühdruckern absichtlich zugesetzt wurden.



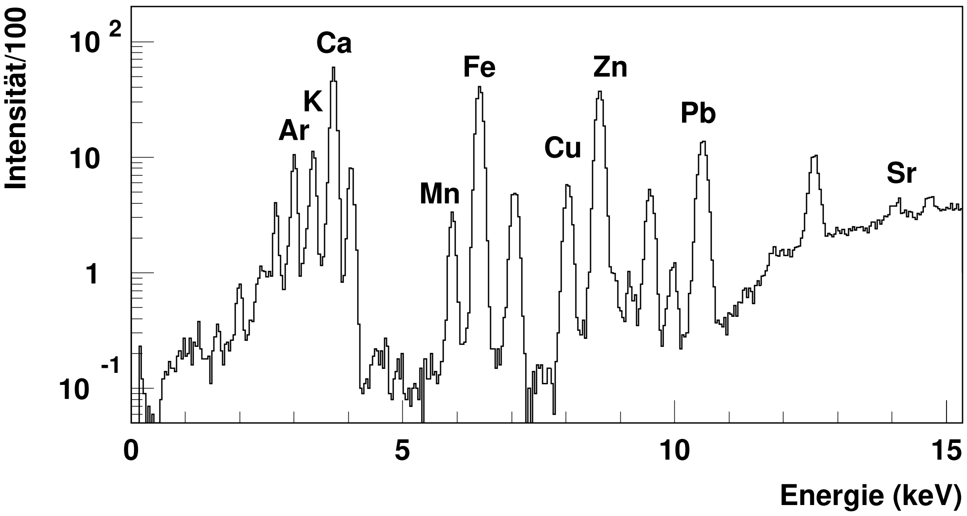


Abb. 30a (oben) :
Röntgenfluoreszenzspektrum des Papiers des Druckes von N. Kesler ohne Druckfarbe
Abb. 30b (unten) :
Röntgenfluoreszenzspektrum des Papiers mit dem Druck von N.Kesler

Nr.	Drucker	Autor,Titel	Jahr	#W	#1	#2	#S
1	M.Wenssler	Vocabularius Juris ultriusque	c. 1475	4	3	2	9
2	M.Wenssler	Vocabularius Juris ultriusque	c. 1475	2	3	0	5
3	M.Wenssler	Gregorius IX: Decretales	1482	3	3	2	8
4	Martin Flach	Th.de Argentina: Super libros	1490	3	3	3	9
5	Martin Flach	Mariale	1493	4	3	3	10
6	Martin Flach	Joh. Gerson: Opera	1494	2	4	2	8
7	Nicolaus Kesler	Meffreth: Sermones	1488	3	2	2	7
8	Johann Zainer	Konardus de Utino: Sermones	1478	3	2	0	5
9	Johann Zainer	Jacobus de Voragine: Legenda Aurea	c. 1480	2	3	0	5
10	Johann Zainer	Peregrinus: Sermones	c. 1485	3	2	2	7
11	Sweynheim-Pannartz	Glossae in Bibliani	1471	3	3	2	8
12	Guenther Zainer	6. deutsche Bibel, Blatt LXXVIII	1476	5	7	4	16
13	Erhard Renwich	Reise ins heilige Land	1486	2	2	0	4
14	Anton Koberger	Das vierte Buch, Begin des XX.Kapitels	1483	3	3	0	6
15	???	Ad Ronos	????	3	3	3	9

Tab. 8 : *Übersicht über die 15 Frühdrucke*
(Nr. = Blattnummer des Frühdruckes, Anzahl der Analysen pro Frühdruck: #W = weiße Stellen, #1 = Druck auf Vorderseite, #2 = Druck auf Rückseite)

Blatt	Drucker	Jahr	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
7	N. Kesler *Druck/Papier*	1488	0.9±0.3	0.6±0.2	1.1±0.3	2.5±0.5	17.±2.7	6.5±2.3

Tab. 9 : *Vergleich der Elementgehalte in Druckerschwärze und Papier am Beispiel vom Druck von N. Kesler*

Blatt	Drucker	Jahr	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
7	N. Kesler *normiert*	1488	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
1	M. Wenssler	1475						
2	M. Wenssler	1475				0.2±0.04		
3	M. Wenssler	1482	1.5±0.6	1.4±0.6	2.0±1.0		1.1±0.0	0.4±0.3
4	M. Flach	1490		1.2±0.5		0.3±0.1		0.8±0.3
5	M. Flach	1493	0.4±0.14					0.2±0.1
6	M. Flach	1494						
8	J. Zainer	1478				3.2±0.7	0.3±0.03	0.2±0.1
9	J. Zainer	1480				5.4±1.1		
10	J. Zainer	1485			0.4±0.1	4.5±1.0	0.2±0.05	
12	G. Zainer	1476			1.9±0.7	12.±2.5		0.4±0.2
11	Sweynheim	1471			0.4±0.13		1.1±0.0	
14	A. Koberger	1483	1.2±0.5			1.7±0.4	0.1±0.06	
13	E. Renwich	1486						0.3±0.11
15	???	????		1.1±0.8		27.±5.6	0.1±0.06	1.4±1.2

Tab. 10 : *Vergleich von 14 Frühdrucken mit dem Druck von N. Kesler*

Blatt	Drucker	Jahr	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
7	N. Kesler	1488						
	$F\ (\mu g/cm^2)$		1.9 ± 1.1	10.6 ± 6.4	2.1 ± 1.3	0.3 ± 0.2	1.3 ± 0.8	0.9 ± 0.4

Tab. 11 : *Mittlere elementare Flächenbelegung im analysierten Teil der Druckerschwärze im Druck von N. Kesler*

Literatur

[Bry91] P. Bryant and S. Turner (editors), Cern Accelerator School (1985-1991)

[Cah82] T. A. Cahill, B. H. Kusko, R. A. Eldered, R. N. Schwab, Non-destructive compositional analyses of Gutenberg's inks and papers by proton mili-probe, 1982

[Cam86] J. L. Campell and P. L. McGhee, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A286 (1986), pp. 393-404

[Dit93] H. Dittmann, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn 1993

[Eva55] R. D. Evans, The atomic nucleus, McGraw-Hill, New York 1955

[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

[Kra78] M. O. Krause, C. W. Nestor jr.,C. J. Sparks jr. and E. Ricci, Oak ridge national laboratory, ORNL-5399, (1978)

[Kun78] C. Kunz (Editor), Synchrotron radiation-techniques and applications, Topics in current physics, Springer Verlag, (1978)

[Pan87] F. J. Pantenburg, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn 1987

[Pan91] F. J. Pantenburg, Dissertation, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn 1991

[Ros94] A. Rosenberg, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn 1994

[Sco73] J. H. Scofield, Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-51326, (1973)

[Spa76] C. J. Sparks jr., Advances in X-ray analysis, Vol. 19(1976) pp.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), pp. 565-681

[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

[Web90] J. Weber, Dissertation, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn 1990

[Wes83] W. B. Westerveld, A. McPherson, J. S. Riseley, Synchrotron Radiation Intensity for 50 MeV to 50 GeV Electrons, ADNDT 28, No.1, pp. 21-105 (1983)

[Wil92] K. Wille, Pysik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen, Teubner, Stuttgart 1992

[Vei73] WM. J. Veigele, Atomic Data, Vol. 5,No. 1, 1973

12 Danksagung

Den Direktoren Prof. Dr. T. Mayer-Kuckuk, Prof. Dr. R. Maschuw und Prof. Dr. K. Maier des Intstitutes für Strahlen- und Kernphysik danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. H. Mommsen für die intensive Betreuung und Förderung dieser Arbeit.

Den Herrn Prof. Dr. J. Hormes und Prof. Dr. D. Husmann vom Physikalischen Institut der Universität Bonn danke ich für die Möglichkeit und die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen an ELSA.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Synchrotronstrahlungsgruppe des Physikalischen Institutes danke ich für ihre Unterstützung, im besonderen Dr. M. Pantelouris, O. Wollersheim und H. Zumaque-Diaz.

Ein besonderer Dank gilt den jetzigen Mitgiedern meiner Arbeitsgruppe, A. Brüning, H. Dittmann, A. Hein, K. Park, H. Ihmsen, A. Rosenberg, G. Sarrazin, den ehemaligen Mitgliedern Dr. T. Beier und Dr. F. J. Pantenburg ebenso, wie den Gästen Herrn Dr. M. L. Garg und Dr. M. Sarkar für viele fruchtbare Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung meiner Arbeit.

Ebenso danke ich den Mitgliedern der Feinmechanischen Werkstatt, der Zentralwerkstatt, des Elektroniklabors und der Schreinerei für ihre Unterstützung.

Diese Arbeit wurde gefördert durch Mittel des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03 MN9 BON