

IPP 9/55
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Abstract
A PEXE
by means
of a
absorption
measure
indirect
No. 10
were
ation

PROTON INDUCED X-RAY EMISSION

A. Miklis

for
were
expres
for P
15
was
absor
be ver
ult

IPP 9/55

November 1985

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

Abstract

A PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) set-up was calibrated by means of thin-film standards, and improved by the introduction of a facility for in-situ change of external absorbers. Due to absorption in the Be-window only elements with $Z > 10$ are measurable. For most elements uncertainties varied from 4 to 6 %, increasing to ~ 20 % for the lighter ones (Al, Si). For Cl and Na, in particular, uncertainties of 60 % and 100 %, respectively, were estimated due to difficulties in the production and characterization of the standards.

For $Z > 12$ and energies above 0.5 MeV ionisation cross sections were predicted to within 30 % by a semi-empirical, analytical expression from the literature. At the energies mostly used for PIXE analysis (1-2 MeV) the prediction was better than 15 %. In contrast, the absorption in external Hostaphan foils was seriously underestimated on the basis of literature absorption coefficients. The detector solid angle could only be very roughly estimated geometrically, but was determined quite accurately from the present calibrations.

Experimental calibration factors are listed for a number of K-lines for the most commonly used external absorber (50 μm Hostaphan). For the estimate of further calibration factors only the measurement of the corresponding absorption in external absorbers is necessary.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	4
2. Theoretische Grundlagen.	6
2.1 Röntgenproduktion	6
2.1.1 Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung	6
2.1.2 Röntgenproduktionsquerschnitt.	10
2.1.3 Ausbeuteformel für Röntgenquanten und Eichfaktor	11
2.2 Untergrundstrahlung	12
2.2.1 Bremsstrahlung durch Protonen.	12
2.2.2 Bremsstrahlung durch Sekundärelektronen.	13
2.2.3 γ -Strahlung.	14
2.3 Energieverluste des Protonenstrahls im Festkörper.	14
2.3.1 Energieverluste bei PIXE	16
2.4 Absorption von Röntgenstrahlen.	17
2.4.1 Absorption in externen Festkörpern	17
2.4.2 Berechnung der Transmission.	19
2.4.3 Selbstabsorption	20
2.4.4 Sekundäre Röntgenemission.	20
2.5 Rutherford-Rückstreuung (RBS)	21
3. Herstellung von Eichtargets.	24
3.1 Aufdampfen.	24
3.1.1 Elektronenstrahlverdampfung.	24
3.1.2 Verdampfung mit direkter Stromheizung.	26
3.2 Schichtdickenmessung.	27
3.2.1 Schwingquarz-Schichtdicken-Meßmethode.	27
3.2.2 Bestimmung der Flächendichten mit RBS.	28
4. Meßanordnung	31
4.1 Beschleuniger mit Strahlführung	31
4.1.1 Prinzipielle Wirkungsweise des Beschleunigers	31
4.2 Rückstreutopf	33
4.2.1 Folienhalter	33

4.3	Meßelektronik.	37
4.3.1	Detektor.	37
4.3.2	Vielkanalanalysator	40
4.3.3	Totzeit	41
4.4	Strommessung	42
4.5	Raumwinkelbestimmung	46
5.	PIXE-Spektren	48
5.1	Verlust-Peaks.	50
5.2	Summen-Peaks	51
6.	Auswertung.	53
6.1	Auswerteprogramm	53
6.2	Auswertung der Peaks	54
6.3	Auswertung des Untergrunds	60
6.4	Anmerkungen zum Auswerteprogramm	65
7.	Meßergebnisse und Diskussion.	66
7.1	Energieeichung	66
7.2	Eichfaktoren	68
7.3	NaCl-Targets	68
7.4	Genauigkeit der Eichfaktoren	71
7.5	Energieabhängigkeit des Eichfaktors.	74
7.6	Elementabhängigkeit des Eichfaktors.	79
7.7	Messung der Transmission	81
7.8	Vergleich der gerechneten und gemessenen Transmissionfaktoren.	83
7.9	Vergleich der Eichfaktoren ohne Hostaphanfolie	84
7.10	Absolutwerte für den Produktionsquerschnitt.	87
8.	Zusammenfassung	88
	Literatur	90

1. Einleitung

Die protoneninduzierte Röntgenanalyse, PIXE genannt, dient der Materialuntersuchung in der Nähe der Oberfläche. Der Tiefenbereich kann einige μm erreichen, wobei mit wachsender Probendicke Energieverluste des Primärstrahls und die Absorption von Röntgenquanten im Target eine immer größere Rolle spielen.

Im Gegensatz zur Rutherford-Rückstreuung (RBS) liefert PIXE keine Tiefen-, sondern nur eine Mengeninformation. Die protoneninduzierte Röntgenanalyse ist besonders für leichte Elemente empfindlicher, für die schweren aber eher unempfindlicher als RBS. Für komplexe Targets (aus vielen Elementen bestehende Targets) hat PIXE oft eine bessere effektive Empfindlichkeit, weil die Energie der charakteristischen Röntgenlinien elementspezifisch ist.

Im Vergleich zur elektroneninduzierten Röntgenanalyse ist bei der PIXE-Methode der Bremsstrahlungsuntergrund typisch 2 - 3 Größenordnungen kleiner. Die Strahlhandhabung und Energieeinstellung ist jedoch beim Beschleuniger für die benötigten Protonenenergien wesentlich schwieriger als bei der Elektronenquelle.

PIXE ist ursprünglich keine quantitative Meßmethode wie beispielsweise RBS, weil die Wirkungsquerschnitte a priori weniger gut bekannt sind. Einmal geeicht wird sie aber quantitativ, solange das Target dünn genug ist. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Methode für dünne Schichten zu eichen. Mit Hilfe der ermittelten Eichfaktoren könnte dann für ein unbekanntes Target die entsprechende Flächendichte durch Messung der Ausbeute und des Stromes bestimmt werden.

Aufgrund der Messung der Eichfaktoren für verschiedene Protonenenergien und durch Vergleich mit Literaturwerten sollte die Gültigkeit der in der Literatur angegebenen Wirkungsquerschnitte für die Röntgenproduktion überprüft werden. Bei Bestätigung der Literaturwerte wäre künftig eine Mengeninformation ohne vorherige Eichung möglich.

Beinahe alle Messungen wurden mit externen Absorbern durchgeführt, deshalb sollten weiterhin die in der Literatur vorgeschlagenen Absorptionskoeffizienten überprüft werden.

Da für viele Elemente die Herstellung von dünnen Eich-targets sehr schwierig wäre, ist es wünschenswert, eine möglichst gute Verteilung der Meßpunkte in Abhängigkeit von der Ionisationsenergie zu erreichen. Damit wäre die Möglichkeit der Interpolation gegeben, falls die Literaturwerte der Eichfaktoren nicht genau stimmen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Röntgenproduktion

Zur Aussendung von Röntgenstrahlung können Atome mit Hilfe von Elektronen oder schwereren Teilchen wie Protonen und α -Teilchen angeregt werden. Der PIXE-Methode liegt die protoneninduzierte Röntgenemission zugrunde. Der in einem Beschleuniger erzeugte Protonenstrahl hatte eine Energie zwischen 0.3 und 2.5 MeV. Im folgenden wird genauer auf die Vorgänge eingegangen, die beim Durchgang des Protonenstrahls durch ein Target auftreten.

2.1.1 Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung

Eine der Wechselwirkungen zwischen beschleunigten Protonen und Materieatomen führt zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung. Das Primärteilchen ionisiert die K, L oder M Schale eines Atoms. Die entstehenden Löcher werden mit Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird in Form von Auger-Elektronen oder Photonen, der sog. charakteristischen Röntgenstrahlung, abgegeben. Die Strahlungsaussendung ist isotrop, d.h. sie weist keine Vorzugsrichtung auf. Die häufigsten K-Übergänge können der Abb. 1 entnommen werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Ionisation einer inneren Elektronenschale wird durch den Ionisationsquerschnitt beschrieben. Zu seiner Berechnung gibt es in der Literatur mehrere theoretische Modelle und Näherungsformeln. Als Beispiel werden zwei angeführt:

- 1) Impuls Näherung (Binary Encounter Approximation) nach Hansen /2/,
- 2) Semiempirische Formel nach Johansson und Johansson /3/.

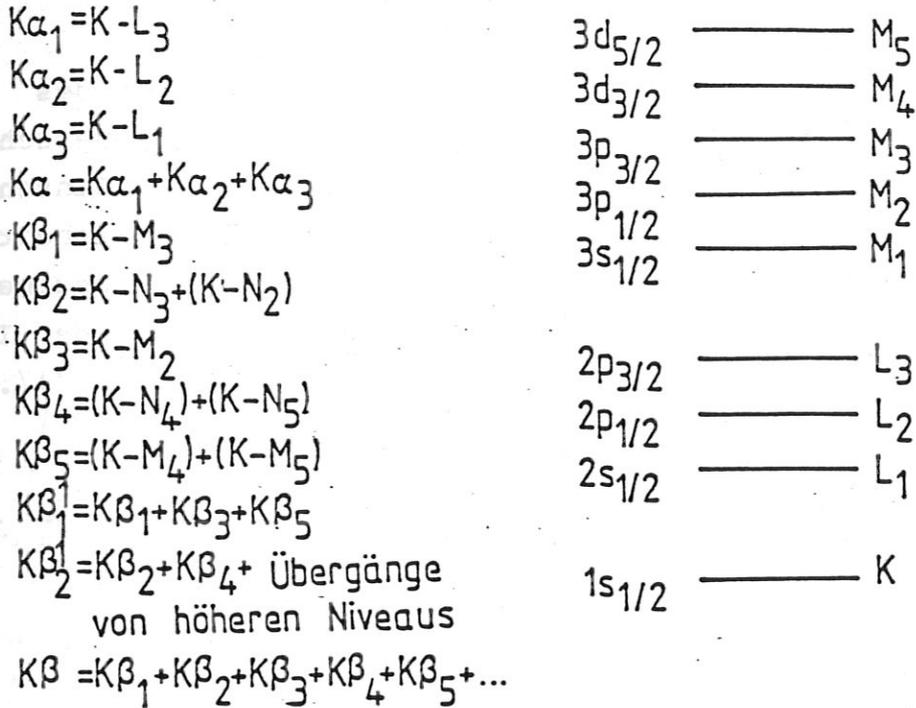


Abb. 1: Die häufigsten Röntgenlinien bei K-Übergängen /1/.

Die Impuls-Näherung gilt nur für hohe Protonenenergien und beruht auf der Überlegung, daß die Energie des Primärteilchens direkt auf das gebundene Elektron übertragen wird. Dabei bleibt der Einfluß des Coulombfeldes vom Kern unberücksichtigt. Es gilt dann:

$$(U^2 \sigma) / Z^2 = f(E/\lambda U) \quad (1)$$

U: Ionisationsenergie in eV

Z: Ordnungszahl des Primärteilchens

E: Energie des Primärteilchens in eV

λ : Verhältnis der Primärteilchen- zu Elektronenmasse
(bei Protonenbeschuß = 1836)

σ : Ionisationsquerschnitt für den vollen Raumwinkel
($\Omega = 4\pi$),

d.h. der Ionisationsquerschnitt multipliziert mit $(U/Z)^2$ ist eine Funktion der Einschußenergie in Einheiten der Ionisa-

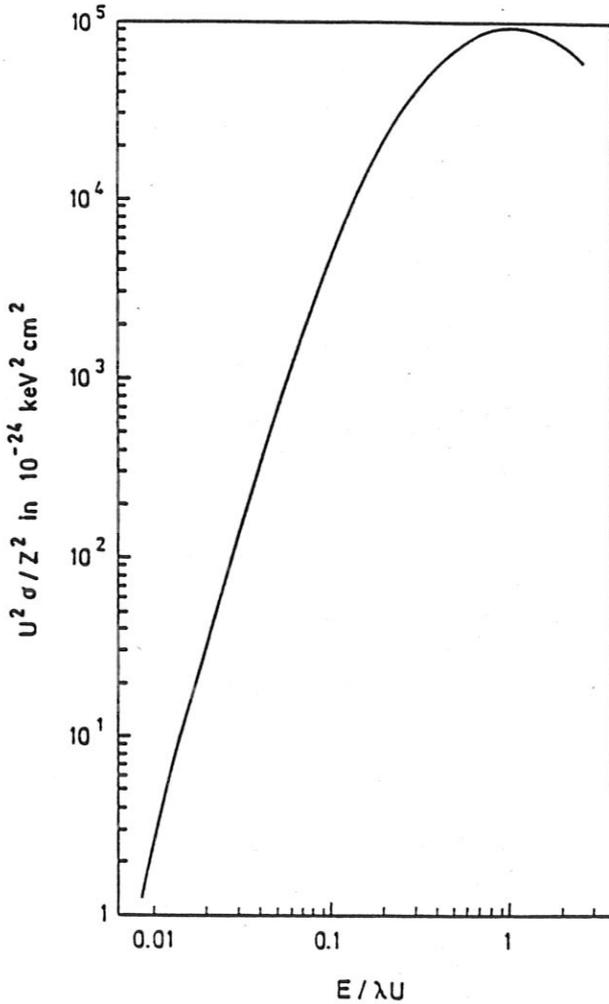


Abb. 2:

Abhängigkeit des Ionisationsquerschnittes von der Einschussenergie in Einheiten der Ionisationsenergie entsprechend der Impuls-Näherung /4/.

tionsenergie. Abbildung 2 zeigt die graphische Darstellung der bei Garcia et al. /4/ angegebenen Werte entsprechend der Impuls-Näherung. Die Funktion weist für $E/\lambda U$ gleich eins ein Maximum auf.

Johansson und Johansson /3/ nähern die Punkte von Garcia et al. mit Hilfe einer Fitfunktion an, wobei sie sich zusätzlich auf eine Reihe von Meßergebnissen stützen. Bei Protoneneinschuß ist Z gleich eins. Für $\sigma \cdot U^2$ gilt dann:

$$\ln (\sigma U^2) = \sum_{n=0}^5 b_n x^n,$$

$$x = \ln (E/\lambda U)$$

(2)

σ : in 10^{-14} cm^2

b_n : Fitkoeffizienten.

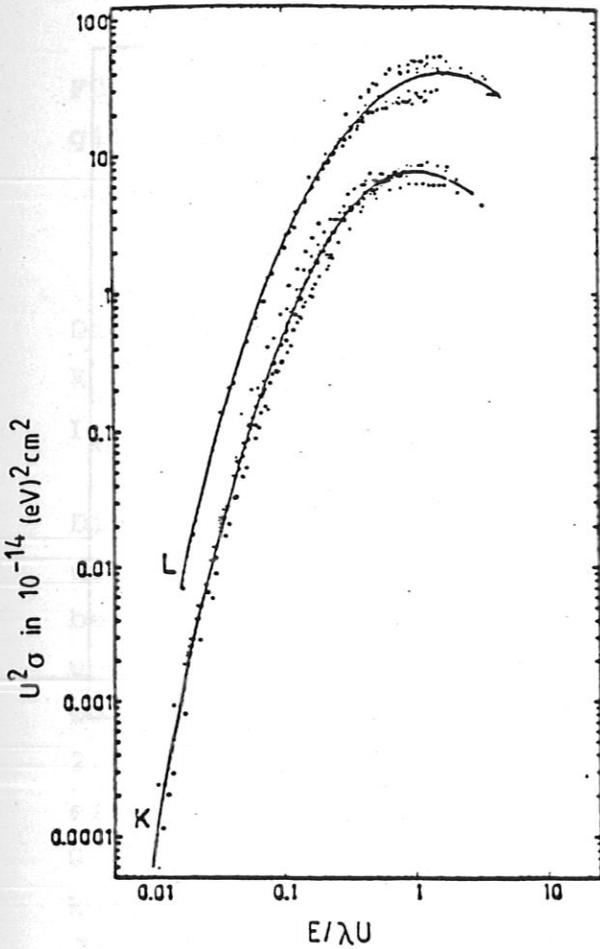


Abb. 3:

Abhängigkeit des Ionisationsquerschnitts σ von der Einschußenergie in Einheiten der Ionisationsenergie nach Johansson und Johansson /3/.

Für die Fitkoeffizienten bei Ionisation der K-Schale gelten folgende Werte:

b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
2.0471	$-0.65906 \cdot 10^{-2}$	-0.47448	0.099190	0.046063	$0.60853 \cdot 10^{-2}$

Die Meßpunkte streuen um die Fitkurve in einem Bereich bis zu 10 %. Eine graphische Darstellung der Fitfunktion liefert die Abb. 3. Ihr Verlauf stimmt mit dem der Abb. 2 überein. Für Na mit einer Ionisationsenergie von 1080 eV für $E/\lambda U$ gleich eins ergibt sich eine Protoneneinschußenergie von 2.0 MeV. Aus der Abbildung folgt dann für den Ionisationsquerschnitt ein Wert von $6.43 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

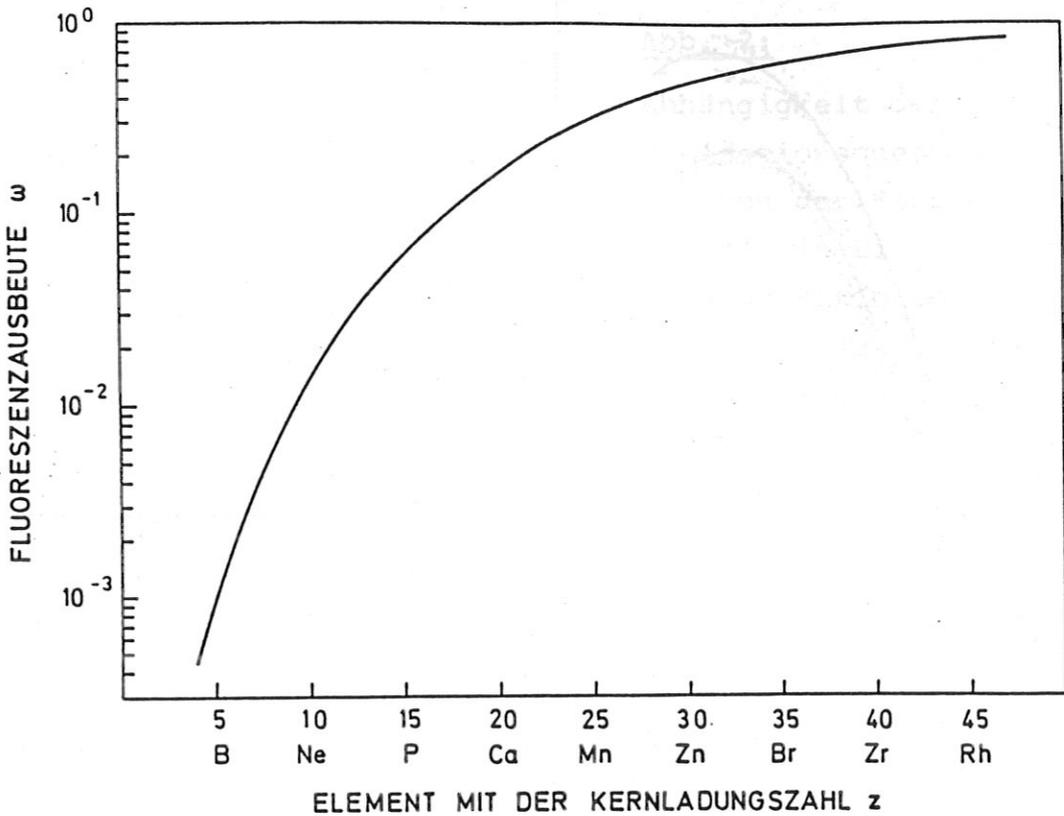


Abb. 4: Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute ω von der Kernladungszahl Z /1/.

2.1.2 Röntgenproduktionsquerschnitt

Die beim Übergang eines Elektrons in die innere Schale freiwerdende Energie kann ein Elektron der äußeren Elektronenschale anregen, wobei die sog. Auger-Elektronen mit definierter Energie ausgesendet werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Röntgenquant das Target verläßt, beschreibt die Fluoreszenzausbeute ω . Der in Abb. 4 dargestellte Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzausbeute ω und der Kernladungszahl Z der Elemente entstammt einem empirischen Fit, der theoretisch berechnete und experimentelle Werte aneinander anpaßt. Hiermit gilt für den Röntgenproduktionsquerschnitt σ_K die Beziehung

$$\sigma_K = \sigma \cdot \omega \cdot I_{\text{Rel}} \quad (3)$$

I_{Rel} : relative Linienintensität

σ : Ionisationsquerschnitt für den vollen Raumwinkel.

Für die relative Linienintensität eines K_α -Überganges gilt wiederum:

$$I_{\text{Rel}}(K_\alpha) = I(K_\alpha) / (I(K_\alpha) + I(K_\beta)) \quad (4)$$

Dieser Wert stellt somit die Wahrscheinlichkeit für einen K_α - bzw. K_β -Übergang dar. Eine Zusammenstellung der I_{Rel} -Werte liefern J.W. Mayer und E. Rimini /1/.

Die Literaturwerte /3, 4/ für die Produktionsquerschnitte wurden miteinander verglichen. Die Absolutwerte für Ni bei 2.0 MeV betragen $44.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ bei Johansson /3/ und $45.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ bei Garcia /4/. Dies ergibt eine Abweichung von 2 %. Auch im Energiebereich zwischen 0.5 und 2.5 MeV stimmen beide Literaturwerte innerhalb 10 % überein. Für kleinere Energien jedoch wird ein erheblicher Unterschied verzeichnet, z.B. bei 0.2 MeV wird der Wirkungsquerschnitt bei Garcia bis zu einer Zehnerpotenz größer.

2.1.3 Ausbeuteformel für Röntgenquanten und Eichfaktor

Für die Gesamtzahl der vom Target ausgesendeten Röntgenquanten Y gilt:

$$Y = N_p \cdot (d\sigma_K/d\Omega) \cdot N \cdot \Delta x \cdot \Delta\Omega \cdot \tau \quad (5)$$

- N_p : Protonenanzahl (Ω/e)
- $d\sigma_K/d\Omega$: differentieller Produktionsquerschnitt
- N : Teilchendichte des Targetmaterials
- Δx : Tiefenbereich (Targetdicke)
- $\Delta\Omega$: vom Zähler erfaßter Raumwinkel
- τ : gesamter Transmissionsfaktor.

Diese Ausbeuteformel gilt nur unter der Annahme, daß der Protonenstrahl auf dem Weg durch das Target keine wesentlichen Energieverluste erleidet (vgl. 2.3.1). Diese Annahme ist erlaubt, wenn es sich um dünne Targets handelt. Dabei bleibt der Ionisationsquerschnitt in guter Näherung konstant.

Aufgrund der Ausbeuteformel wird ein Eichfaktor F definiert:

$$F = Y / (N_p \cdot N \cdot \Delta x) \quad (6)$$

mit der Einheit counts/protons/(atoms/cm²).

2.2 Untergrundstrahlung

Für die Entstehung eines ausgeprägten Untergrunds in den Röntgenspektren gibt es die folgenden drei wichtigsten Ursachen:

- 1) Bremsstrahlung durch Protonen
- 2) Bremsstrahlung durch Sekundärelektronen
- 3) γ -Strahlung.

2.2.1 Bremsstrahlung durch Protonen

Dieser Anteil des Untergrunds entsteht durch direkte Wechselwirkungen der Protonen vom Strahl mit einem Atom des Targetmaterials. Besondere Bedeutung kommt der Bremsstrahlung durch Protonen bei höheren Röntgenenergien zu. Der Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses hängt von der Kernladungszahl, der Massenzahl und der Energie des Primärteilchens sowie von der Kernladungszahl und Massenzahl der Targetatome ab. Es ergibt sich ein flacher, zu höheren Röntgenenergien abnehmender Verlauf (Abb. 5).

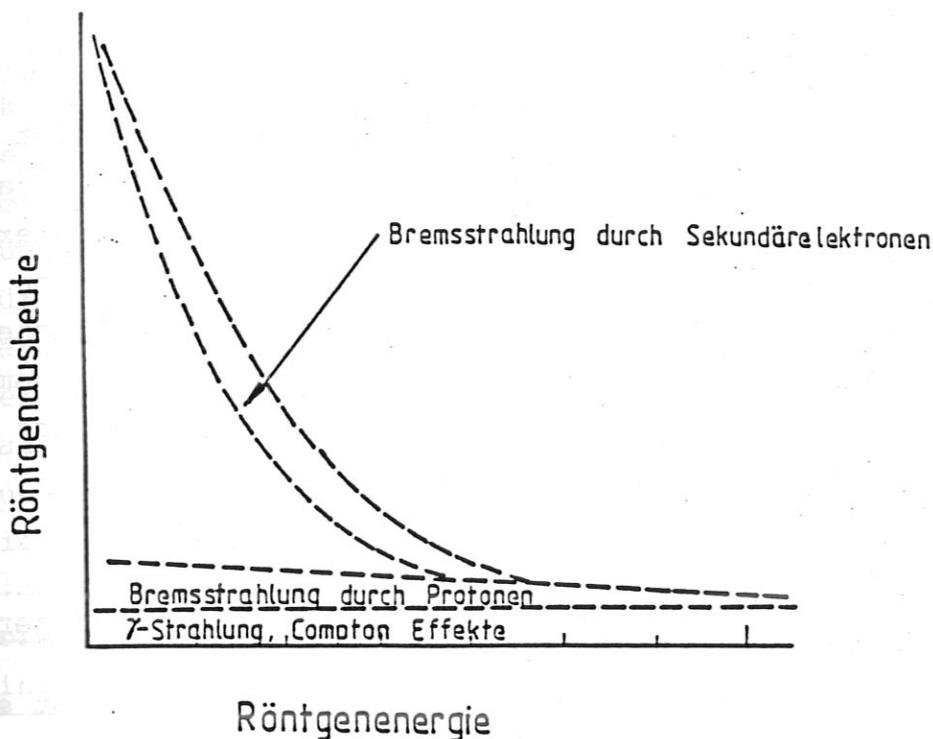


Abb. 5: Schematische Darstellung der Untergrundkomponenten /1/.

2.2.2 Bremsstrahlung durch Sekundärelektronen

Primärteilchen des Strahles lösen durch Stöße mit Targetatomen Sekundärelektronen aus der inneren Elektronenschale heraus. Diese haben eine bestimmte Energie und können ihrerseits durch Wechselwirkungen mit weiteren Atomschalen Röntgenquanten erzeugen. Dabei entsteht ein kontinuierliches Röntgenbremsspektrum. Die maximale Energie T_m , die ein Proton auf ein freies Elektron übertragen kann, ergibt sich aus der folgenden Beziehung /5/:

$$T_m \approx 4 m E_1 / M \quad (7)$$

E_1 : Protonenenergie

M : Protonenmasse

m : Masse des freien Elektrons.

Dieser Untergrundanteil nimmt für Röntgenenergien, die nur unwesentlich größer als T_m sind, rapide ab (Abb. 5).

2.2.3 γ -Strahlung

Der Primärstrahl regt beim Durchgang durch das Target die Kerne an, die beim Übergang in den Grundzustand γ -Strahlen aussenden. Dadurch entsteht ein kontinuierlicher Untergrund. Hinzu kommen Röntgenstrahlen, die aufgrund von Compton-Prozessen im Rückstreutopf den Zähler erreichen. Der Verlauf dieser beiden Untergrundanteile ähnelt dem protoneninduzierten Bremsstrahlungsuntergrund und ist vom Targetmaterial unabhängig (Abb. 5).

2.3 Energieverluste des Protonenstrahls im Festkörper

Auf dem Weg des Strahls durch einen Festkörper kommt es zur Wechselwirkung zwischen den Strahlionen und den Coulombfeldern der Atomkerne und der Elektronen. Dadurch verlieren die Strahlionen ständig Energie. Diese Verluste werden mit Hilfe des differentiellen Streuquerschnittes $d\sigma_s/d\Omega$ beschrieben, der vom Streuwinkel θ und dem Stoßparameter p abhängig ist (Abb. 6). Bei der Streuung an Kernen kommt es

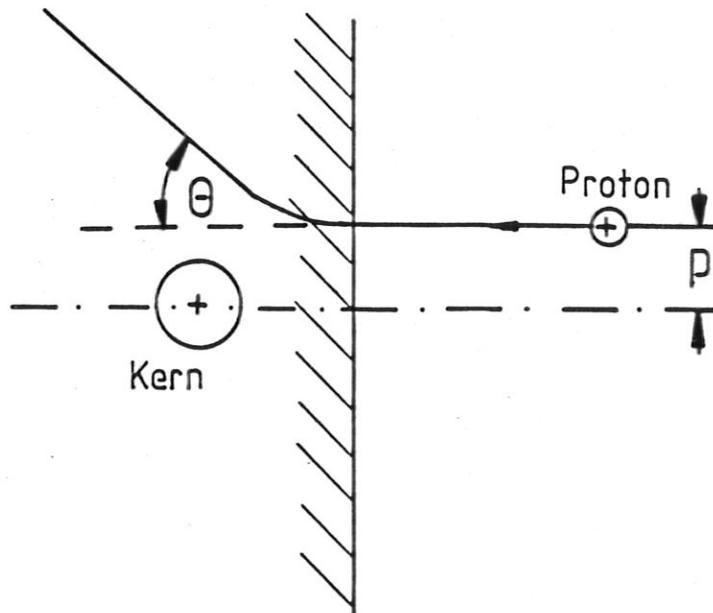


Abb. 6: Wechselwirkung zwischen Proton und Kern.

für große Streuwinkel θ und kleine Stoßparameter p zu Wechselwirkungen in der Nähe des Kernes, d.h. die Einflüsse benachbarter Kerne können vernachlässigt werden. Für dünne Targets kommt es meistens nur zu einer Streuung. Für sehr kleine Streuwinkel θ ($\sim 0.01^\circ$) und große Stoßparameter p gibt es gleichzeitig Wechselwirkungen mit mehreren Kernen. Der Streuquerschnitt $d\sigma_s/d\Omega$ ist groß und das Ion wird öfter gestreut, wobei es zur Energieübertragung an den ruhenden Kern kommt. Auf diese Weise verlieren die Strahlionen ständig an Energie, ohne daß die Strahlrichtung wesentlich verändert wird. Der Energieverlust durch Kernstöße wird mit Hilfe der Stopping Power wie folgt definiert:

$$S_n(E) = -dE_n / (N \cdot dx) \quad (8)$$

in eV/(Atome/cm²),

N bedeutet dabei die Teilchendichte des Festkörpers. Durch Wechselwirkungen mit Elektronen verlieren die Strahlionen ebenfalls an Energie. Für die Stopping Power durch Elektronen gilt:

$$S_e(E) = -dE_e / (N \cdot dx) \quad (9)$$

Da die Elektronenzahl im Streukörper überwiegt, kann der Energieverlust durch Elektronenstöße bezogen auf Längeneinheit größer sein als derjenige durch Kernstöße. Dies hängt wiederum von der Energie der Strahlionen ab, wobei in beiden Fällen die Abhängigkeit der Energieverluste von der Einschußenergie ein Maximum aufweist (Abb. 7). Für Elektronen liegt dieses Maximum wesentlich höher als für Kerne, und zwar bei etwa 100 keV, wenn mit Protonen geschossen wird und etwa bei 1 MeV bei Beschuß mit He. Da bei PIXE bzw. RBS die Strahlenergie größer als 0.3 MeV war, muß nur der Energieverlust durch Elektronenstöße berücksichtigt werden.

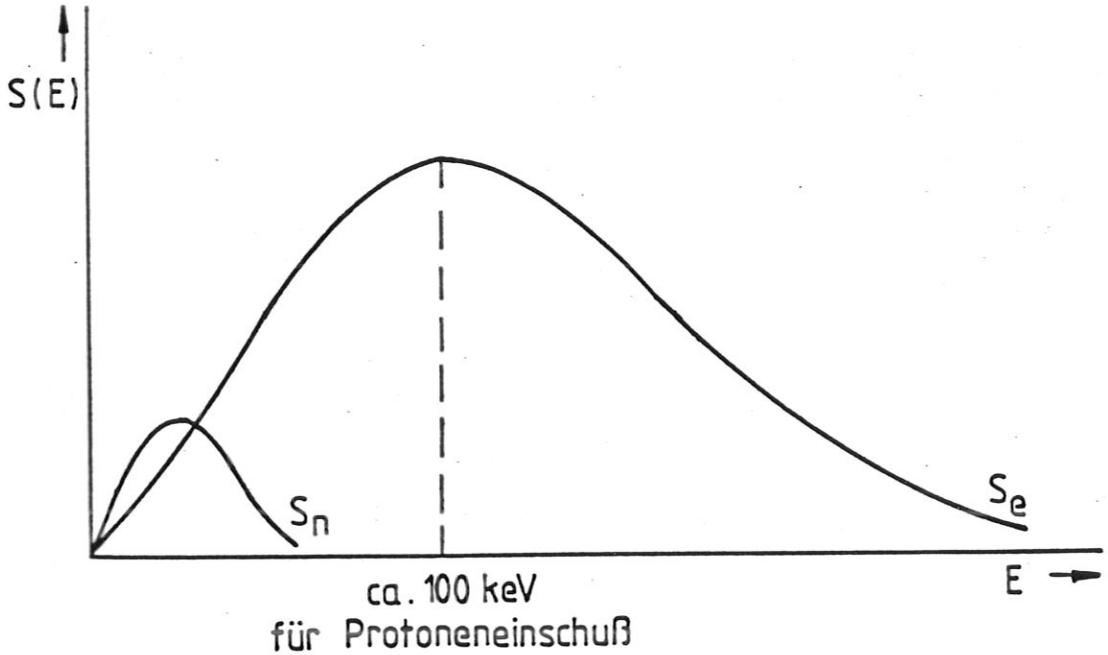


Abb. 7: Abhängigkeit der Energieverluste von der Einschußenergie /6/.

Für die Energieverluste bei Molekülen mit der chemischen Zusammensetzung $A_n B_m$ gilt die Bragg'sche Beziehung:

$$S_{A_n B_m} = n \cdot S_A + m \cdot S_B . \quad (10)$$

2.3.1 Energieverluste bei PIXE

Der differentielle Röntgenproduktionsquerschnitt $d\sigma_K/d\Omega$ hängt von der Protonenenergie ab und weist ein Maximum auf, dessen Lage vom Festkörpermateriale abhängt. Für den Energieverlust des Protonenstrahls in einer Schicht der Dicke x gilt:

$$E(x) = - \int_0^x dE = \int_0^x N \cdot S_e(E(x')) dx' . \quad (11)$$

Die Energie des Strahls nach Durchtritt durch die Schicht der Dicke x beträgt dann:

$$E(x) = E_0 - \Delta E(x) . \quad (12)$$

Da der Produktionsquerschnitt $d\sigma_K/d\Omega$ durch Energieverluste des Strahls in der Festkörperschicht variiert und damit von x abhängt, ergibt sich für die gesamte Röntgenausbeute:

$$Y = N_P \cdot \int_0^{\infty} N(x) (d\sigma_K/d\Omega(x)) dx \cdot N \cdot \Delta x \cdot \Delta \Omega \cdot \tau \quad (13)$$

(vergleiche Gl. 5).

2.4 Absorption von Röntgenstrahlen

2.4.1 Absorption in externen Festkörpern

Auf ihrem Weg vom Target zum Detektor können die Röntgenquanten an mehreren Stellen absorbiert werden, ohne die empfindliche Zone des Zählers zu erreichen. Bei der vorliegenden Anordnung gibt es für die Absorption hauptsächlich drei Möglichkeiten:

- 1) im Berylliumfenster
- 2) in Hostaphanfolie
- 3) in der Totschicht und Goldkontakten des Zählers
(vgl. Abschnitt 4).

Aufgrund der Absorption ist die den Zähler erreichende Intensität kleiner im Vergleich zu derjenigen, die das Target verläßt. Zu ihrer Beschreibung bedarf es einiger theoretischer Überlegungen über die Röntgenabsorption in Festkörpern. Grundsätzlich wird sie durch zwei Faktoren beeinflusst:

- 1) die Wahrscheinlichkeit, daß ein Röntgenquant am Festkörperatom gestreut wird,
- 2) die Wahrscheinlichkeit, daß es vom Festkörperatom absorbiert wird.

Die Streuung überwiegt nur bei kleinen Wellenlängen. Die gemessenen Strahlen haben eine Wellenlänge im \AA ngströmbereich, also vergleichbar mit den Atomdurchmessern des

Absorbers, so daß die Streuung vernachlässigt werden kann. Die Absorption wird im wesentlichen durch die Röntgenabsorption der Festkörperatome bestimmt. Für die relative Intensitätsabnahme gilt:

$$dJ/J = -\xi \cdot ds \quad (14)$$

ξ : Absorptionskoeffizient in cm^2/Atom

ds : Flächendichte in Atome/cm^2 .

Daraus folgt für J :

$$J(s) = J_0 \exp(-\xi \cdot s) , \quad (15)$$

wobei J_0 die Intensität vor Eintritt in den Festkörper bedeutet. Der Absorptionskoeffizient ξ ergibt sich aus der Summe der Koeffizienten pro Schale eines Atoms. Hier setzen auch die theoretischen Überlegungen an, mit dem Ziel, die Absorption physikalisch zu erklären. Liegt ein Absorber bestehend aus mehreren Elementen vor, so gilt:

$$\xi(A_m B_n) = m \cdot \xi(A) + n \cdot \xi(B) , \quad (16)$$

wobei $A_m B_n$ den Molekülaufbau darstellt und für die Flächendichte s die Molekülzahl pro cm^2 eingesetzt wird.

In der Literatur werden nicht die Absorptionskoeffizienten ξ , sondern die sog. Massen-Absorptionskoeffizienten μ/ρ tabellarisch angegeben /1/. Dabei ist ρ die Dichte des betrachteten Elements in g/cm^3 . Laut Definition gilt für μ :

$$\mu = \xi \cdot n \quad (17)$$

n : Teilchendichte in cm^{-3} ;

μ hat dann die Einheit cm^{-1} .

Für ξ folgt außerdem:

$$\xi = (\mu/\rho) \cdot (M/N) \quad (18)$$

M: Molmasse

N: Avogadro-Konstante.

2.4.2 Berechnung der Transmission

Für den Transmissionsfaktor τ ergibt sich aus Formel (15):

$$\tau = (J(s)/J_0) = \exp(-\xi \cdot s) \quad (19)$$

Abbildung 8 zeigt eine graphische Darstellung des berechneten, gesamten Transmissionsfaktors in Hostaphanfolie, Berylliumfenster, Goldkontakten und Si-Totschicht des Zählers in Abhängigkeit von der Ionisationsenergie. Für

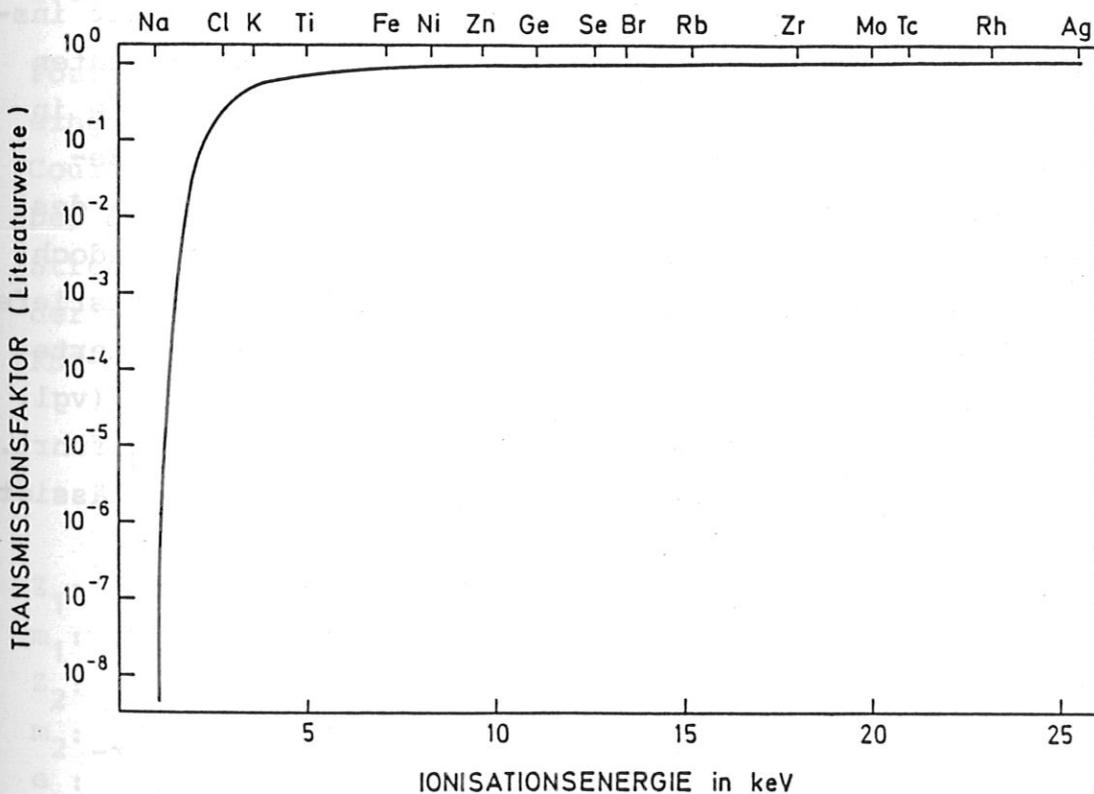


Abb. 8: Berechneter Transmissionsfaktor für Hostaphanfolie, Berylliumfenster, Goldkontakte und Si-Totschicht des Zählers.

eine 50 μm dicke Hostaphanfolie ergibt sich für die Transmission von Ni-Röntgenquanten ein Wert von 0.944, während im 0.008 mm Berylliumfenster dieser Wert 0.997 beträgt. Für die Goldkontakte und Si-Totschicht wird in der Beschreibung zum Detektor (vgl. 4.3.1) eine Dicke von 200 \AA bzw. 0.1 μm angegeben. Die damit berechnete Transmission lautet 0.990 bzw. 0.998. Der gesamte Transmissionsfaktor für Ni K_{α} -Photonen ist dann 0.93.

Für die niedrigen Röntgenenergien überwiegt im allgemeinen die Absorption in Hostaphan und Berylliumfenster, während die Absorption in Totschicht und Goldkontakten des Zählers vernachlässigbar klein ist.

2.4.3 Selbstabsorption

Unter Selbstabsorption versteht man die Absorption von Röntgenquanten im Target selbst. Dieser Effekt tritt insbesondere auf, wenn die Photonen aus tieferen Schichten austreten. Auf ihrem Weg durch das Target können sie in Wechselwirkungen mit den Targetatomen treten. Zur Berechnung der Selbstabsorption bzw. der Transmission des Targets gilt Formel (19) entsprechend. Dabei ist jedoch die Dicke s des Absorbers abhängig von der Austrittstiefe der Photonen und damit nicht konstant. Die komplizierte Rechnung der Selbstabsorption für die NaCl-Targets (vgl. 7.3) wurde mit Hilfe eines Rechnerprogramms durchgeführt. Für die übrigen Targets kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

2.4.4 Sekundäre Röntgenemission

Die absorbierte Energie kann die Atome des Absorbermaterials anregen, wobei diese unter anderem Röntgenquanten aussenden können, die für die Absorberelemente

charakteristisch sind. Für die Hostaphanfolie sind es die C- und O-Linien (vgl. 4.2.1), für das Berylliumfenster die Be-Linie. Diese Elemente können beim vorliegenden Zähler nicht nachgewiesen werden, d.h. der Effekt der sekundären Röntgenemission in Hostaphan und Beryllium hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Messungen. In Totschicht und Goldkontakten des Zählers ist dagegen die Absorption wie in Abschnitt 2.4.2 erwähnt vernachlässigbar und damit auch die sekundäre Röntgenemission ohne Bedeutung. Dieser Effekt ist ebenfalls weitgehend vernachlässigbar im Fall der Absorption im Target selbst. Eine Ausnahme bildet dabei das dicke NaCl-Target (vgl. 7.3). Die sekundäre Röntgenemission wurde für NaCl nicht berücksichtigt. Der dadurch entstandene Fehler dürfte in der hohen Unsicherheit des Eichfaktors für Cl (vgl. 7.4) enthalten sein.

2.5 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Positive Ionen, die mit hoher Energie in einen Festkörper eingeschossen werden, geraten in Wechselwirkungen mit den Coulombfeldern der Atomkerne und werden dabei gestreut. Der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma_s/d\Omega$, der für die Streuung entscheidend ist, hängt vom Streuwinkel θ und der Ordnungszahl Z der Targetatome ab. Die Grundlage aller RBS-Messungen liefert die Rutherfordsche Streuformel /8/:

$$(d\sigma/d\Omega)_R = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{(\sqrt{1 - [(m_1/m_2) \sin \theta]^2} + \cos \theta)^2}{\sqrt{1 - [(m_1/m_2) \sin \theta]^2}} \quad (20)$$

Z_1 : Ordnungszahl der Strahlionen

m_1 : Masse der Strahlionen

Z_2 : Ordnungszahl der Targetatome

m_2 : Masse der Targetatome

e : Elementarladung

E : Strahlenergie

θ : Streuwinkel.

Mit Hilfe dieser Formel läßt sich die Zahl der unter dem Winkel θ in einem Raumwinkel Ω gestreuten Strahlteilchen bestimmen. Der Meßvorgang beruht darauf, daß ein Projektil mit der Energie E_0 die Oberfläche des Targets erreicht und - wenn es nicht gleich gestreut wird - in die Materialprobe eintritt. Dabei verliert es ständig an Energie (vgl. 2.3). In der Tiefe x_1 hat es dann die Energie

$$E_1 = E_0 - \int_0^{x_1/\cos\alpha} (-dE/dx) dx \quad (21)$$

α : Winkel zwischen Strahl und Flächennormalen des Targets. Dort wird es an einem Kern gestreut, wobei sich seine Energie wiederum ändert:

$$E' = K \cdot E_1 \quad (22)$$

K ist der kinematische Faktor, der sich aus Impuls- und Energieerhaltungssatz beim Stoß ergibt. Für K gilt:

$$K = \frac{[(m_1/m_2)\cos\theta + \sqrt{1 - [(m_1/m_2)\sin^2\theta]^2}]^2}{[1 + (m_1/m_2)]^2} \quad (23)$$

Wieviel Energie an den Targetkern übertragen wird, hängt also von seiner Masse ab. Bei Streuung an großer Masse wird weniger Energie übertragen. Auf seinem Weg zum Detektor erleidet das gestreute Projektil nochmals einen Energieverlust, so daß insgesamt gilt:

$$E_2 = K \cdot E_0 - K \int_0^{x_1/\cos\alpha} (-dE/dx) dx - \int_0^{x/\cos\beta} (-dE/dx) dx \quad (24)$$

β : Winkel zwischen gestreutem Teilchen und Flächennormalen des Targets.

Somit ist E_2 ein Maß für die Masse der Targetatome, wodurch diese identifizierbar sind. Die Massenauflösung steigt mit höherer Projektilenergie und Projektilmasse und wird besser bei großen Streuwinkeln.

Die RBS-Meßmethode liefert mit Hilfe der gemessenen Energien und der Energieverlustdaten eine Tiefeninformation, woraus auf die Schichtdicke des Materials geschlossen werden kann. Die Energieverlustdaten sind in umfangreichen Tabellen aufgelistet /6, 9/. Aufgrund der Energieabnahme im Target ergeben sich für die Energie E_2 keine scharfen Werte, sondern eine Verteilung in Form eines Peaks abhängig von der Materialdicke. Bei sehr dünnen Targets, bei denen die Energieverluste vernachlässigbar sind, kann die Schichtdicke durch Bestimmung der Streuausbeute (= Fläche unterm Peak) berechnet werden. Für die Ausbeute gilt dann entsprechend Gleichung (5):

$$Y = (Q/e) \cdot (d\sigma_s/d\Omega) \cdot N \cdot \Delta x \cdot \Delta\Omega_{\text{RBS}} \quad (25)$$

Um diese Methode auch bei dickeren Schichten anzuwenden, muß bei der Auswertung der Peak in viele sehr dünne Abschnitte geteilt und jeweils der Energieverlust beim Durchgang durch das entsprechende Schicht-Interval berechnet werden. Die Formel (25) wird dann für die einzelnen Targetabschnitte verwendet, wobei für den Streuquerschnitt der der Strahlenergie entsprechende Wert verwendet wird.

3. Herstellung der Eichtargets

3.1 Aufdampfen

Alle zur Eichung verwendeten Targets wurden in institutseigenen Aufdampfanlagen hergestellt. Beim Aufdampfen wird das Ausgangsmaterial aus der festen Phase in einen Gasteilchenstrom übergeführt, in dessen Richtung sich die Schichtunterlage befindet. Solche Vorrichtungen funktionieren im allgemeinen aufgrund zweier prinzipiell verschiedener, physikalischer Prozesse:

- 1) die thermische Verdampfung,
- 2) die Kathodenzerstäubung.

Eine Technik der thermischen Verdampfung, die im Institut verwendet wird, stellt die Elektronenstrahlverdampfung dar. Mit dieser Methode wurden alle Targets, mit Ausnahme von NaCl und KBr, hergestellt.

3.1.1 Elektronenstrahlverdampfung

Dabei wird ein gebündelter, hochenergetischer Elektronenstrahl auf das zu verdampfende feste Material geleitet. Durch seinen Aufprall entstehen Temperaturen bis zu mehreren 1000°C , wobei die getroffenen Atome sich lösen können. Von großem Vorteil bei dieser Methode ist die hohe Verdampfungsausbeute. Außerdem ist die Geschwindigkeit der Dampfatome sehr groß, was die Haftfestigkeit der aufgedampften Schicht begünstigt. Der Elektronenstrahl entsteht in einer Wolframglühkathode und wird mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf ca. 8 keV beschleunigt. Durch permanente magnetische Felder wird der Strahl auf den Behälter mit der aufzudampfenden Substanz gerichtet und gleichzeitig fokussiert (Abb. 9). Das zu bedampfende Substrat ist im Gasteilchenstrom des verdampfenden Materials angeordnet. Vorteilhaft ist dabei, wenn das Substrat während

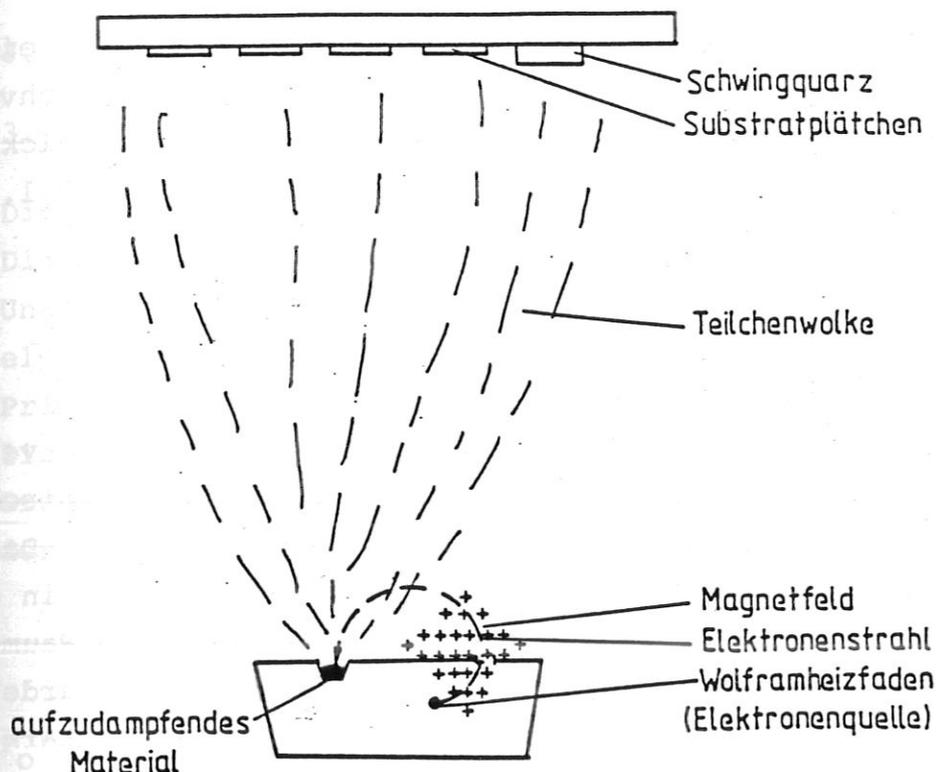


Abb. 9: Vorrichtung zur Elektronenstrahlverdampfung

des Prozesses sich dreht, um gleichmäßige Schichtdicken zu erhalten. Im vorliegenden Fall handelte es sich jeweils um kleine Substratplättchen, so daß auch beim ruhenden Halter konstante Dicken gewährleistet werden konnten.

Alle Aufdampfprozesse stellten große Anforderungen an das Vakuum, um störende Einflüsse der Restgasatome auszuschließen. Bei industriellen Anlagen wird typisch ein Vakuum von ca. 10^{-6} mbar vor Beginn des Prozesses und ca. 10^{-4} mbar während des Aufdampfens verlangt. Da die hergestellten Targets sehr rein sein sollten, war das verwendete Vakuum jeweils um zwei Größenordnungen besser. Zur Herstellung des Vakuums wurde eine Turbomolekular-

pumpe als Vorvakuumpumpe sowie eine Ionengetter- und eine stickstoffgekühlte Titansublimationspumpe für das Hochvakuum verwendet. Während des Prozesses konnte die Schichtdicke mit Hilfe der Schwingquarzmethode gemessen werden (vgl. 3.2.1).

3.1.2 Verdampfung mit direkter Stromheizung

Da beim Aufdampfen von NaCl und KBr die Anlage stark verschmutzt wird, mußte für diese Substanzen eine technisch weniger anspruchsvolle Vorrichtung verwendet werden. Dabei wurde die Substanz, die in Granulatform vorlag, in ein Schiffchen (Behälter mit bestimmter Form, um große Raumwinkel zu erreichen) gelegt. Durch das Schiffchen wurde ein hoher Strom durchgeschickt, wobei sich dieses stark erwärmte und sein Inhalt verdampfen konnte. Die Erfahrung zeigt, daß sowohl NaCl als auch KBr sehr leicht mit Luft und besonders mit darin enthaltener Feuchtigkeit reagieren. Aus diesem Grund wurde zum Belüften der Anlage Stickstoff verwendet. Außerdem wurden die Targets im Exsikkator unter Luftausschluß und zusammen mit feuchtigkeitentziehender Substanz aufbewahrt.

Diese Aufdampfanlage bot keinerlei Möglichkeit zur Schichtdickenmessung. Um einen Anhaltspunkt zu haben, wurde zunächst eine Probebedampfung vorgenommen, wobei das Si-Substrat vorher und nachher mit einer Präzisionswaage gewogen und die Fläche bestimmt wurde. Daraus konnte die ungefähre Flächendichte berechnet werden. Aus der Masse der Substanz und der berechneten Flächendichte wurde auf die jeweils notwendige Menge des zu verdampfenden Materials geschlossen, um gewünschte Schichten zu erhalten. Genaue Bestimmung der Schichtdicke wurde bei allen Targets mit der Rutherford-Rückstreumethode (RBS) vorgenommen. Versuche, NaCl auf Be bzw. C aufzudampfen, blieben ohne Erfolg, weil die Schichten inhomogen und die RBS-Spektren nicht auszuwerten waren.

3.2 Schichtdickenmessung

3.2.1 Schwingquarz-Schichtdicken-Meßmethode

Diese Methode ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Dicke von dünnen Schichten. Zu ihren Vorteilen gehört die Unabhängigkeit von spezifischen Stoffeigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Absorptionsfreiheit usw. Das Prinzip der Methode beruht auf der Messung der veränderlichen Resonanzfrequenz eines in einer charakteristischen Grundschiwingung erregten Schwingquarzes, der zusammen mit der Probe bedampft wird. Für die Frequenzänderung Δf gilt:

$$\Delta f / f_0 = - \Delta m / m \quad (26)$$

f_0 : Resonanzfrequenz

Δm : Massenzunahme des Schwingquarzes während der Bedampfung

m : Ausgangsmasse des Quarzes.

Für die Masse m des Quarzes gilt:

$$m = \rho \cdot F \cdot d \quad (27)$$

d : Ausgangsdicke des Quarzes

ρ : Dichte des Quarzes

F : Gesamtoberfläche des Schwingquarzplättchens.

Für die Grundfrequenz f_0 ergibt sich:

$$N = f_0 \cdot d = 1670 \text{ mm MHz} \quad (28)$$

N : Frequenzkonstante.

Aus den drei Gleichungen folgt dann für Δf :

$$\Delta f = - (f_0^2 \cdot \Delta m) / (N \cdot \rho \cdot F) = C_f \cdot \rho_{\text{Schicht}} \cdot d_{\text{Schicht}} \quad (29)$$

C_f ist eine Konstante, die auch Schichtwägeempfindlichkeit genannt wird.

Die Frequenzänderung ist dem Quadrat der Grundfrequenz proportional, d.h. je höher f_0 wird, desto empfindlicher wird die Messung. Außerdem ist aber die Linearität zwischen Δf und der schwingenden Masse m nur gewährleistet, solange die aufgebrauchte Schichtdicke d_{Schicht} klein gegen die Quarzplättchendicke d und Δf kleiner oder gleich $0.01 \cdot f_0$ ist. Daraus folgt, daß bei höheren Grundfrequenzen die Nichtlinearität eher erreicht wird. Aus Erfahrung zeigt sich die günstige Anwendung von Schwingquarzen mit der Grundfrequenz von 5 bis 6 MHz.

Nachteile der Methode sind die Temperaturabhängigkeit der Grundfrequenz f_0 und die Abhängigkeit der Schwingungsfunktion von der Quarzhalterung. Messungen haben ergeben, daß bei Temperaturen zwischen -40°C und $+60^\circ \text{C}$ die Frequenzänderung kleiner 25 Hz bei $f_0 = 5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ ist. Folglich wird die Genauigkeit bei wassergekühlter Halterung günstiger. Diese Einrichtung war bei der verwendeten Anlage vorhanden.

3.2.2 Bestimmung der Flächendichte mit RBS

Entsprechend Formel (25) ist zur Bestimmung der Flächendichte bei RBS-Messungen die Kenntnis des vom Zähler erfaßten Raumwinkels notwendig. Diesen auszumessen ist nicht einfach, außerdem wäre der Meßfehler möglicherweise groß. Deshalb wurde der Raumwinkel mit Hilfe eines Standardtargets mit bekannter Flächendichte bestimmt. Hierzu wurde ein RBS-Spektrum aufgenommen und $\Delta\Omega_{\text{RBS}}$ nach Formel (25) berechnet.

Zur Bestimmung der Flächendichten bei den Eichtargets wurde ebenfalls ein RBS-Spektrum gemessen, wobei mit He oder H und 1.0 bzw. 2.0 MeV geschossen wurde. Das Spektrum wurde dann mit Hilfe eines Rechnerprogramms, das die

Energieverluste beim Durchgang des Primärstrahls durch das Target numerisch berücksichtigte, nach Formel (25) ausgewertet. Folgende Flächendichten wurden berechnet:

Element	Na	Al	Si	Cl	K	Ti	Cr	Fe
Flächendichte in 10^{17} Atome/cm ²	90	4.4	5.0	92	2.86	4.2	4.9	2.60
	Ni	Cu	Br	Mo				
	3.5	9.0	2.86	2.00				

Die Genauigkeit der Flächendichtenbestimmung wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Einmal ist die Flächendichte des Standardtargets mit 2 % Fehler behaftet. Der Fehler in der Strommessung geht zunächst doppelt in die Genauigkeitsbestimmung ein, und zwar bei der Raumwinkelmessung und bei der Aufnahme der RBS-Spektren von den Eichtargets. Da aber diese Unsicherheit hauptsächlich durch Sekundärelektronen hervorgerufen wird (vgl. 4.4), d.h. die gleiche Richtung hat, hebt sie sich teilweise wieder auf. Deshalb wurde der Gesamtfehler bei der Strommessung nur mit 2 % (vgl. 4.4) angenommen. Weiterhin geht in die Genauigkeitsbestimmung der Fehler ein, den das Auswerteprogramm durch Näherungen bei Berücksichtigung der Energieverluste macht und die Unsicherheit der Energieverlustdaten /6,9/. Zusammen liegt dieser Fehler unter 1 %. Schließlich ist auch die Ausbeutebestimmung beim Standardtarget und den Eichtargets mit einem Fehler behaftet. Sind die RBS-Peaks im Spektrum getrennt und ohne Untergrund, dann wird diese Unsicherheit nur von statistischen Fehlern gebildet und liegt mit Ausnahme von Na und Cl unter 1 %. Insgesamt ergibt sich dann eine Unsicherheit für die Flächendichten von 3 %.

Beim dicken NaCl-Target (vgl. 7.3) überlappte das Na-Signal mit dem Si-Signal. Deshalb konnte die Flächendichte des Na nur mit einer Genauigkeit von 20 % bestimmt werden. Der

Cl-Peak im RBS-Spektrum lag auf einem Untergrund, wodurch der Fehler bei der Ausbeutebestimmung auf 5 % ansteigt (Untergrundabzug unsicher). Insgesamt ergibt sich für die Flächendichte von Cl eine Ungenauigkeit von 6 %.

4. Meßanordnung

Zu den wichtigsten Bestandteilen der Anordnung gehören der Beschleuniger, der Rückstreutopf mit Targethalter und Röntgenzähler, sowie die elektronischen Geräte mit Vielkanalanalysator. Im folgenden soll kurz auf die einzelnen Bauteile eingegangen werden.

4.1 Beschleuniger mit Strahlführung

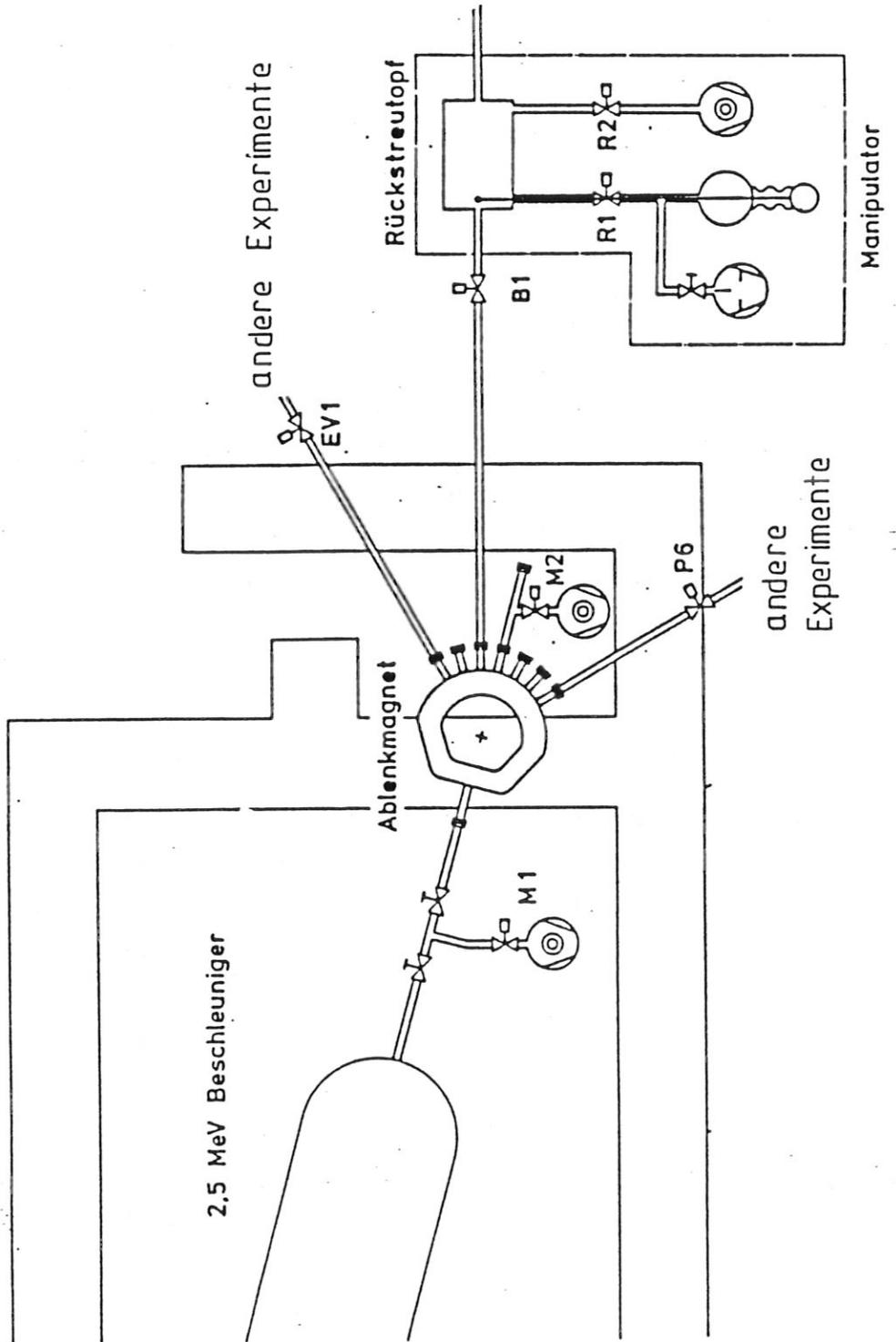
Zur Erzeugung des Protonenstrahls wurde ein 2.5 MeV Beschleuniger für positive Ionen der Firma High Voltage Engineering verwendet. Nach Verlassen des Beschleunigers wird der Strahl in einem Führungsrohr zum Ablenkmagneten geleitet. Durch Ablenkung im Magnetfeld erreicht er die gewünschte Richtung, um mit Hilfe eines weiteren Führungsrohres in den Rückstreutopf zu gelangen (Abb. 10).

4.1.1 Prinzipielle Wirkungsweise des Beschleunigers

Die positiven Ionen werden in einer Ionenquelle erzeugt, die mit Hochfrequenz von 30 MHz arbeitet. Anschließend gelangt der Strahl in das Beschleunigungsrohr. Um die Eintrittsöffnung des Rohres befindet sich ein auf positivem konstanten Potential liegender Schirm entsprechend der gewünschten Ionenenergie. Das notwendige Potential wird mit einem van de Graaff-Generator erzeugt.

Entlang des Beschleunigungsrohres wird der Ionenstrahl gleichmäßig gegen das auf Masse liegende Führungsrohr und Target beschleunigt, indem er eine Anordnung von Metallplatten mit abnehmendem positiven Potential durchläuft.

BESCHLEUNIGERANLAGE PWW



4.2 Rückstreutopf

Beim Rückstreutopf handelt es sich um ein Gefäß aus Stahl, das alle notwendigen Einrichtungen zur Messung mit PIXE und RBS beinhaltet. Für beide Methoden werden normalerweise Vakua von mindestens 10^{-5} und 10^{-6} mbar benötigt. Im Rückstreutopf liegt das Vakuum meistens unter 10^{-7} mbar. Zu seiner Herstellung wird eine Drehschieberpumpe als Vorpumpe und eine Turbomolekularpumpe für das Hochvakuum benutzt (Abb. 10). Zum Targetwechsel dient eine Vorkammer, die durch einen Schieber (R1) vom Rückstreutopf getrennt werden kann. Damit wird das ständige Belüften des Vakuumbehälters vermieden. Mit Hilfe eines elektrisch angetriebenen Manipulators wird die Probe in den Rückstreutopf eingefahren und im Strahlengang positioniert. Unter einem Winkel von 45° zur Targetnormalen befindet sich das Rohr mit dem Röntgenzähler (Abb. 11). Um das Target sind zwei Kupferschirme angeordnet, deren Funktion in Abschnitt 4.4 erläutert wird.

4.2.1 Folienhalter

Bei allen Messungen mit Ausnahme von Na befand sich vor der Austrittsöffnung der Photonen im zweiten Kupferschirm eine Absorberfolie aus Hostaphan. Filter werden aus zwei Gründen benötigt:

- 1) um zu verhindern, daß die Sättigung des Detektors erreicht wird, besonders durch niederenergetische Photonen,
- 2) um die rückgestreuten Ionen vom Si(Li)-Detektor fernzuhalten.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Hostaphanfolie lautet $C_{10}H_8O_4$. Abbildung 12 zeigt den prinzipiellen Verlauf der Transmissionsfunktion der Folie. Verunreinigungen auf der Folie mit Z größer 12 können vernachlässigt werden (vgl. 6.3). Im allgemeinen nimmt die Transmission

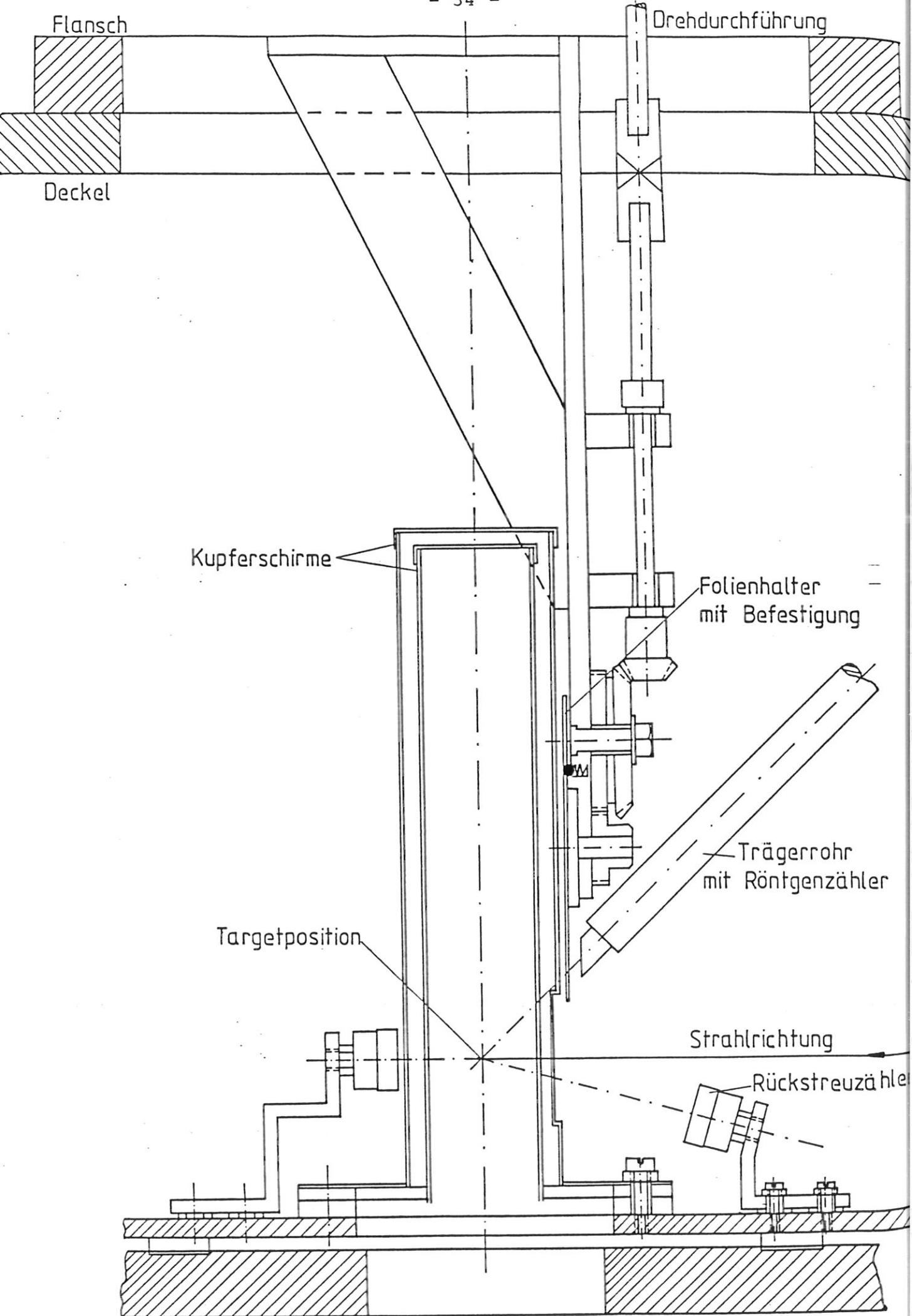


Abb. 11: Anordnung im Rückstreutopf (Zähler links wurde nicht benutzt)

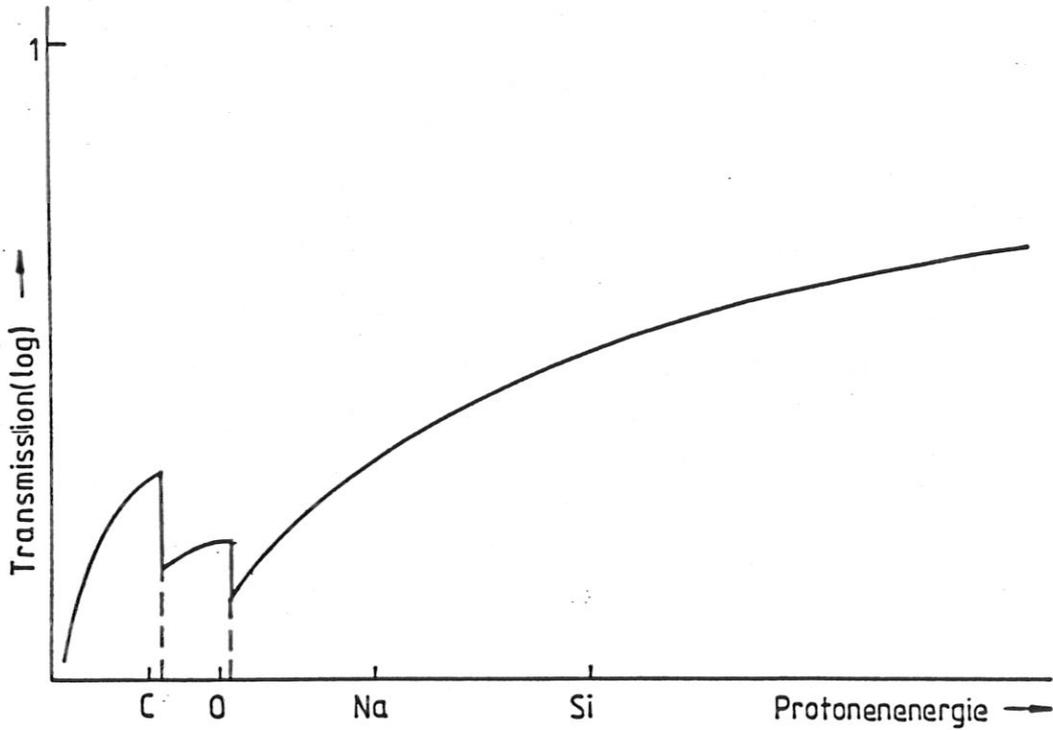
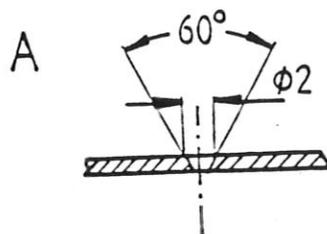
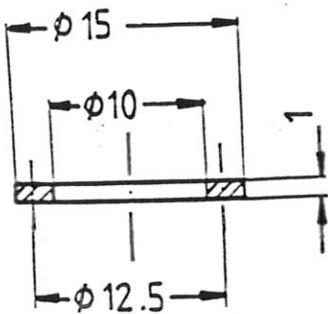
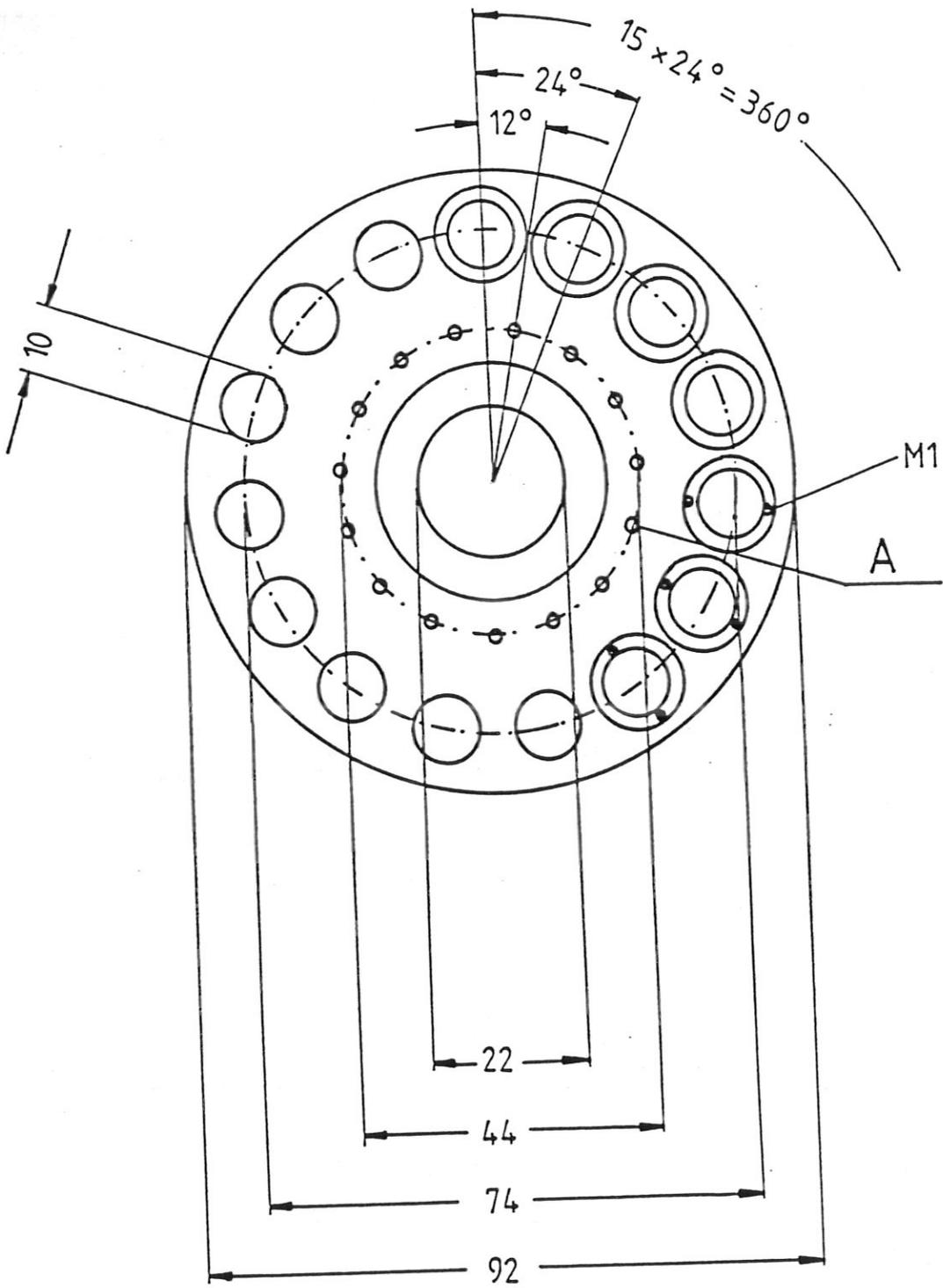


Abb. 12: Prinzipieller Verlauf der Transmissionsfunktion für Hostaphanfolie

mit steigender Röntgenenergie zu. Knapp über der Ionisationsenergie von C und O sind aber Absorptionskanten zu erwarten. Ab etwa Zr mit einer K_{α} -Energie von 15.77 keV gibt es in einer 50 μm Hostaphanfolie keine wesentliche Absorption mehr. Für Si K_{α} ist sie noch groß, was von Vorteil war, da alle Targets außer Al und Si auf Si-Unterlage aufgedampft waren. Photonen mit Energien kleiner 1.0 keV werden stark im Berylliumfenster des Zählers absorbiert (vgl. 4.3.1), so daß die Absorptionskanten in Abb. 12 mit dem vorliegenden Zähler nicht meßbar waren. Bei höheren Energien ist die Absorption im Be vernachlässigbar (vgl. 2.4.2). Die Transmissionsfunktion für Hostaphan begünstigte die Messungen von höherenergetischen Photonen wie Ni, Cr, Cu, was notwendig war, da der Wirkungsquerschnitt für die Röntgenproduktion mit steigender charakter-



Maßstab 2:1
Werkstoff VA

Abb. 13: Folienshalter-Konstruktionszeichnung

istischer Röntgenenergie abnimmt. Außerdem wird mit Hilfe der Folie der Untergrund wesentlich kleiner, weil er hauptsächlich aus niederenergetischen Photonen besteht. Die Wirkung der externen Absorber (Be, Hostaphan, Goldkontakte und Si-Totschicht des Zählers) ist auch der Grund für die Entstehung des Untergrundmaximums (vgl. Abb. 26). Um ein zügiges Auswechseln der Absorberfolien zu ermöglichen, wurde ein Folienhalter konstruiert, auf dem mehrere Folien gleichzeitig befestigt werden konnten und ein Wechseln von außen ohne zu belüften möglich war (Abb. 13). Von Vorteil war der Halter bei Messungen der Transmissionsfaktoren für verschiedene Foliendicken.

4.3 Meßelektronik

Die Bestandteile der elektronischen Meßkette können der Abb. 14 entnommen werden. Der Si(Li)-Detektor, Vorverstärker und Hauptverstärker bilden eine Einheit der Firma EG & G ORTEC und sind dementsprechend ausgelegt. Die vom Detektor kommenden Impulse werden im Vor- und Hauptverstärker so umgeformt, daß sie vom Vielkanalanalysator gezählt werden können.

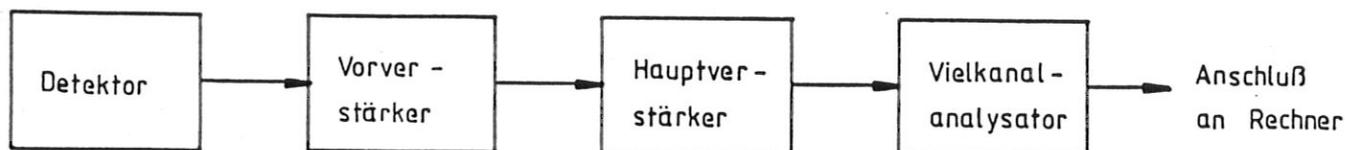


Abb. 14: Elektronische Meßkette

4.3.1 Detektor

Beim Detektor handelt es sich um einen Lithium-gedrifteten Si-Röntgenzähler. Er besteht aus einer Si-Diode, die in Sperrichtung geschaltet wird. Die zwischen der p- und n-Zone liegende Lithium-gedriftete, eigenleitende Zone vergrößert das empfindliche Volumen des Zählers (Abb. 15).

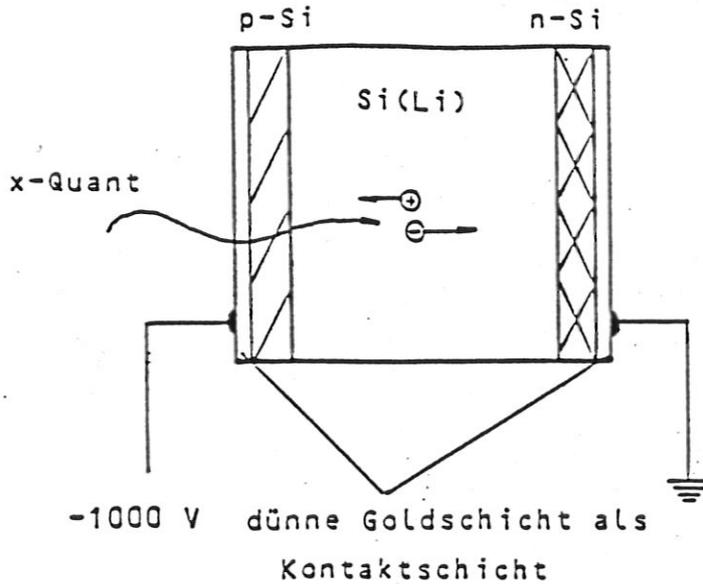


Abb. 15: Si(Li)-Detektor

Der Detektor und die erste FET-Stufe des Vorverstärkers werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um das Rauschen zu verringern und die Li-Zone aufrechtzuerhalten. Die in die Sperrzone einfallenden Röntgenquanten werden dort absorbiert und erzeugen Elektronen-Lochpaare, deren Anzahl N_e der Protonenenergie proportional ist. Die Ladungsträger wandern zu den entsprechenden Elektroden und erzeugen Spannungspulse. Die Vorspannung am Detektor beträgt -1000 V. Kurz vor dem Zähler befindet sich ein Berylliumfenster. Es sorgt dafür, daß der Detektor sich immer im Vakuum befindet, auch beim belüfteten Rückstreutopf. Ansonsten würden sich auf der Oberfläche des gekühlten Zählers Restgase und Wasser absetzen und die Empfindlichkeit besonders bei kleinen Energien verringern. Außerdem kann der Zähler nur im Vakuum auf Stickstofftemperatur gehalten werden. Weiterhin hält das Be-Fenster zum Teil rückgestreute Teilchen vom Zähler fern.

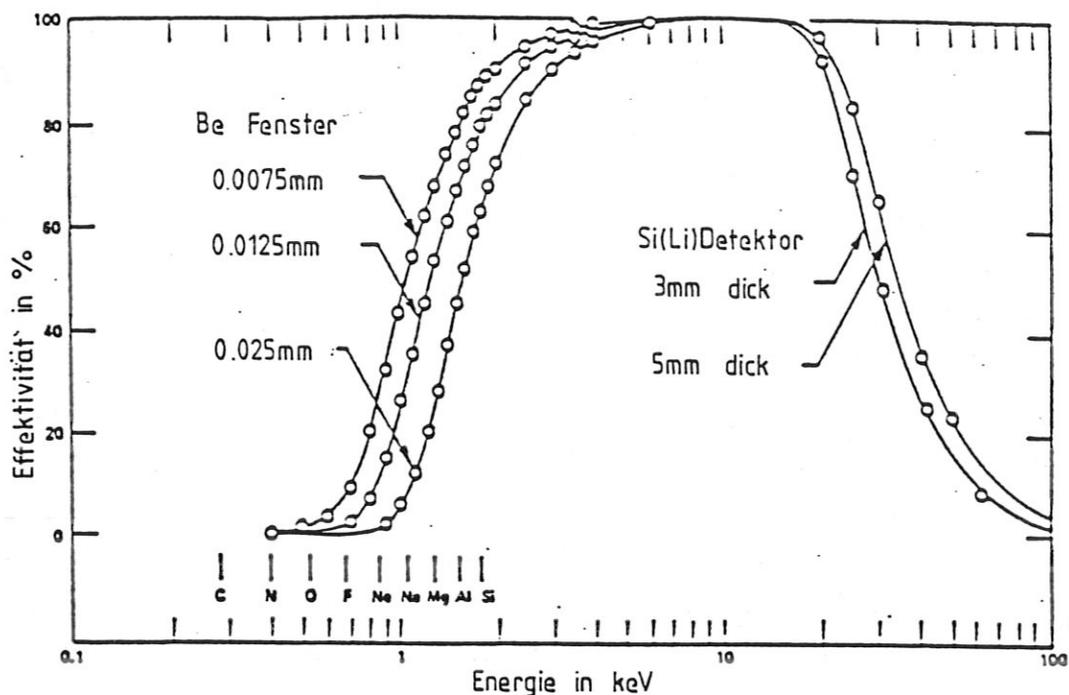


Abb. 16: Effektivität des Si(Li)-Detektors /10/.

Die Effektivität des Detektors hängt von der Photonenenergie ab. 100 % Effektivität ergibt sich in einem Bereich zwischen 10 und 30 keV (Abb. 16). Bei höheren Energien nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß ein Röntgenquant im empfindlichen Bereich der Diode nicht absorbiert wird. Bei kleinen Energien werden die Photonen im Berylliumfenster, im Goldkontakt und Totschicht des Zählers bevorzugt absorbiert. Für beide Fälle nimmt die Effektivität ab (Abb. 16). Genaue Kurven, die ihre Abhängigkeit von der Photonenenergie darstellen, ergeben sich aufgrund von Messungen mit geeichten Röntgenquellen.

Das Auflösungsvermögen des Systems, bestehend aus Detektor, Vor- und Hauptverstärker, wird mit Hilfe der Größe FWHM (volle Peakbreite bei der halben Höhe) angegeben. Hierfür gilt:

$$\sigma_{\text{FWHM}} = ((\sigma_{\text{noise}})^2 + (2.35 \sqrt{\epsilon FE})^2)^{1/2} \quad (30)$$

E : Röntgenenergie in eV

ϵ : = 3.8 eV

F : = 0.125.

Der zweite Term ist energieabhängig und beschreibt die Statistik der Ionisation im Detektor. Die Werte für ϵ und F sind für Si(Li)-Zähler typisch. Der erste Term charakterisiert das Rauschen des Vorverstärkers und ist von der Photonenenergie unabhängig. In σ_{noise} sind aber auch andere elektronische Störungen, die nicht alle reproduzierbar sind, enthalten. Die Gültigkeit der Gleichung (30) wurde deshalb in Abschnitt 7.1 untersucht.

4.3.2 Vielkanalanalysator

Der Vielkanalanalysator besteht aus einem Analog-Digital-Wandler (ADC) und einer Speichereinheit mit Bildschirm (MCA) von Canberra. Der AD-Wandler wandelt die analogen Spannungsimpulse, die vom Hauptverstärker kommen, in digitale Signale um. Die Höhe der analogen Pulse ist der Energie der in den Detektor einfallenden Röntgenquanten proportional. Der Vielkanalanalysator hat eine bestimmte Anzahl von Kanälen zur Verfügung (z.B. 1024). Die Spannungsimpulse werden entsprechend ihrer Höhe in einem der Kanäle gezählt. Als Ergebnis entsteht ein Spektrum, das die Abhängigkeit der gezählten Pulse von der Kanalzahl (proportional der Röntgenenergie) darstellt (vgl. 5.). Der Vielkanalanalysator verfügt über einen Rechneranschluß. Dies ermöglicht eine dauerhafte Speicherung der Meßdaten zum Zweck der weiteren Verarbeitung.

4.3.3 Totzeit

Die gesamte Elektronik weist eine Totzeit auf. Beim Hauptverstärker ist es beispielsweise die Zeit, die zwischen zwei einfallenden Spannungspulsen vergehen muß, damit beide getrennt verarbeitet werden können. Detektor, Vor- und Hauptverstärker bilden eine Einheit, wobei der Hauptverstärker in der Regel das langsamste Glied ist. Während der Messungen war er so eingestellt, daß alle 10 μs ein weiterer Puls verarbeitet werden konnte. Laut Herstellerangabe ergibt sich eine gute Statistik (schnellste Zählrate), wenn die Totzeit (Verhältnis der Zeit, in der der Verstärker keine Spannungspulse aufnehmen kann, zu der gesamten Meßzeit) 45 % nicht überschreitet /12/. Eine Anzeige ermöglichte ihre Überprüfung während einer Messung.

Beim AD-Wandler hängt die Totzeit von der Kanalzahl ab, in die ein Photon gezählt wird. Beim Kanal 500 ist sie kleiner als die des Hauptverstärkers, nämlich 7.5 μs , bei Kanal 1000 sind es bereits ca. 11.5 μs , d.h. hier wäre die Totzeit des AD-Wandlers für die Gesamtanordnung entscheidend. Langsames Messen, d.h. mit wenig Strahlstrom, führt zu kleinen Totzeitverlusten, da dann die Röntgenausbeute klein ist. Gleichzeitig aber erhöht sich die Meßzeit beträchtlich. Schnelles Messen führt wiederum zum falschen Meßergebnis wegen hoher Totzeitverluste.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Totzeitverluste zu messen, was anderswo auch durchgeführt wird. Bei konstantem Strahlstrom könnte beispielsweise die gesamte Totzeit während der Messung bestimmt werden. Mit der üblichen Röntgenausbeute pro Sekunde multipliziert, ergäbe sich eine Korrektur für die Gesamtausbeute.

4.4 Strommessung

Für die Bestimmung der Teilchendichte bzw. des Eichfaktors war die Kenntnis der auf das Target fallenden Protonenzahl notwendig (vgl. 2.1.3). Dazu wurde der Targetstrom mit Hilfe eines Stromintegrators gemessen (Abb. 17). Dabei handelt es sich um einen Kondensator,

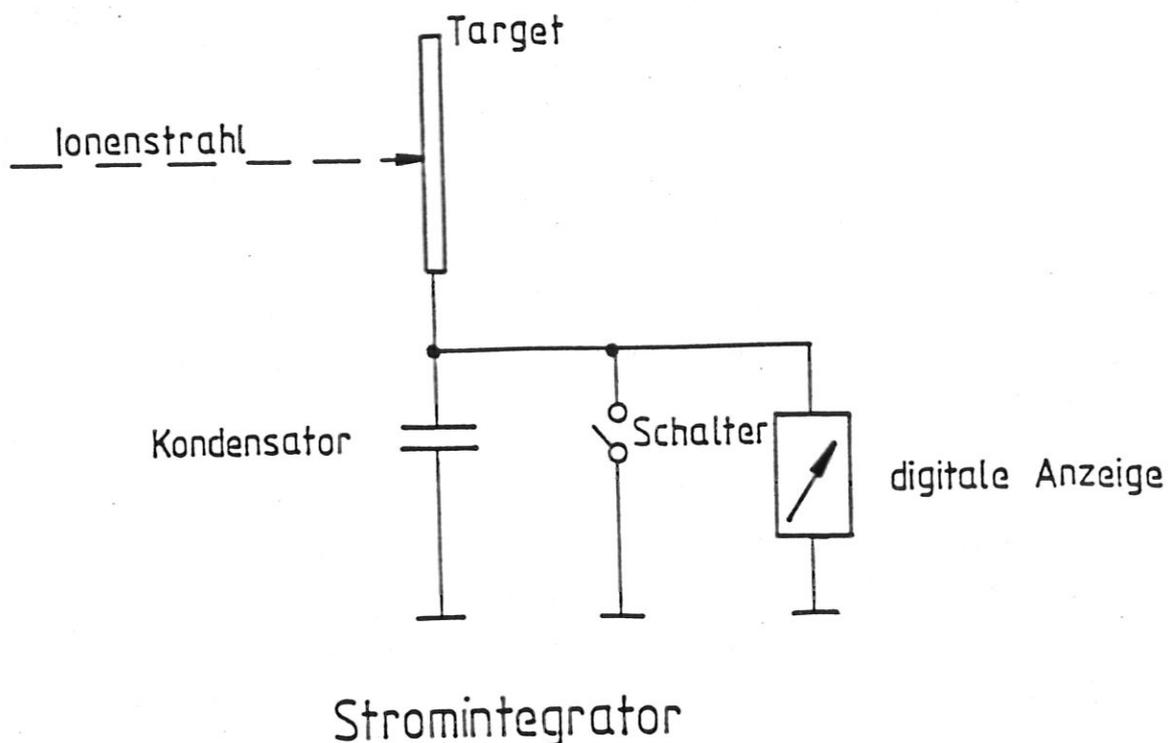


Abb. 17: Prinzip der Strommessung

dessen Kapazität verändert werden konnte. War der Kondensator vollgeladen, dann wurde er über einen Schalter kurzgeschlossen. Die Zahl der Kurzschlüsse wurde mit einem digitalen Zähler gezählt und liefert multipliziert mit der Ladung beim vollen Kondensator die gesamte auf das Target auffallende Ladungsmenge. Die Genauigkeit der Strommessung war durch verschiedene physikalische Effekte begrenzt und wird für die vorliegende Anordnung aufgrund

von Erfahrungswerten auf 2 % geschätzt. Die wichtigsten Erscheinungen und die damit verbundenen baulichen Maßnahmen sollen nachfolgend beschrieben werden.

1) Sekundärelektronen

Fällt ein Ion auf die Oberfläche des Targets, so löst es Sekundärelektronen heraus. Diese verursachen einen Stromfluß, der die Strommessung verfälscht. Im wesentlichen wird dieses Problem behoben, indem um das Target herum ein zylindrischer Kupferschirm angebracht wird. Dieser liegt gegenüber der Meßprobe auf negativem Potential und ist lediglich mit zwei runden Öffnungen für den Strahleneintritt und für den Austritt der Röntgenstrahlen ausgestattet (Abb. 18). Wegen der Existenz der Öffnungen kann der Effekt nicht vollständig ausgeschlossen werden. Da aber ihr Rand ebenfalls auf negativem Potential liegt, dürfte der Einfluß der Sekundärelektronen auf die Strommessung nur sehr gering sein.

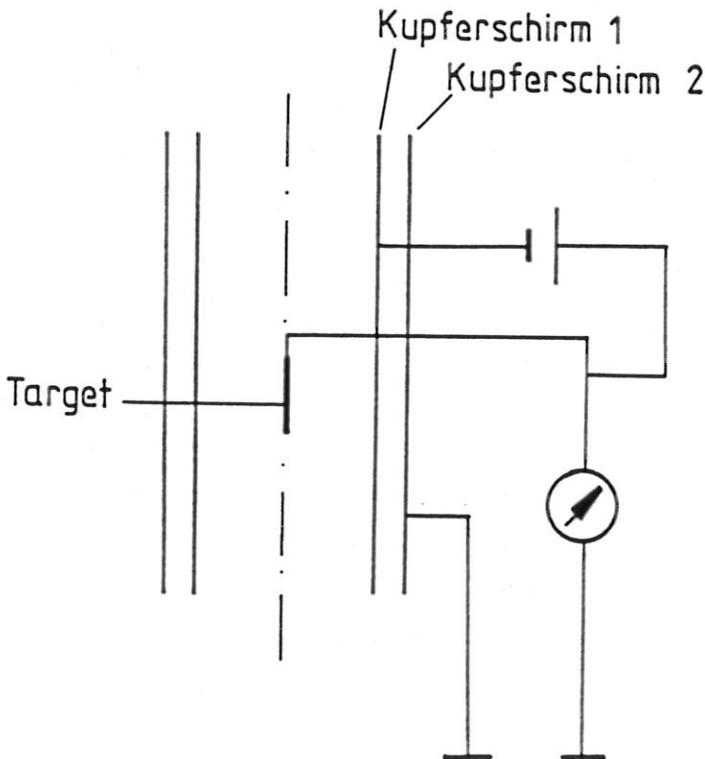


Abb. 18: Anordnung und Schaltung von Target und Kupferschirmen

2) Photoelektronen

Aufgrund des Ionenstoßes entstehen im Target Photonen, die in alle Richtungen gestreut werden und auch auf den Kupferschirm fallen. Dabei lösen sie Photoelektronen heraus, die zum Target hin beschleunigt werden. Der so entstehende Stromfluß hebt sich jedoch im Target-Schirmkreis auf (Abb. 18).

3) Ionenstreuung

Im Rückstreutopf sind viele positive Ionen vorhanden, die durch Streuung von Elektronen, Photonen und anderen Ionen an Wänden, Blenden und anderen Bauteilen entstehen. Diese werden vom negativen Kupferschirm angezogen, wodurch sie in die Strommessung eingehen würden. Aus diesem Grund wird um die erste Abschirmung ein zweiter zylindrischer Kupferschirm angebracht, der auf Erdpotential liegt (Abb. 18).

4) Restgaselektronen

Auf ihrem Weg zum Target stoßen die Ionen des Strahls mit Restgasmolekülen im Führungsrohr, wobei neben positiven Restgasionen auch Elektronen entstehen. Diese fließen mit dem Strahl zum Target. Hinzu kommen auch Elektronen, die durch Streuung der Ionen an Blenden im Strahlengang entstehen. Um diesen Effekt zu eliminieren, bedarf es tiefgreifender baulicher Maßnahmen. Überlegungen haben ergeben, daß mit Hilfe eines schwachen Magnetfeldes, das am Ende des Führungsrohres angebracht werden müßte, die Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse aus dem Strahl ausgesondert werden könnten.

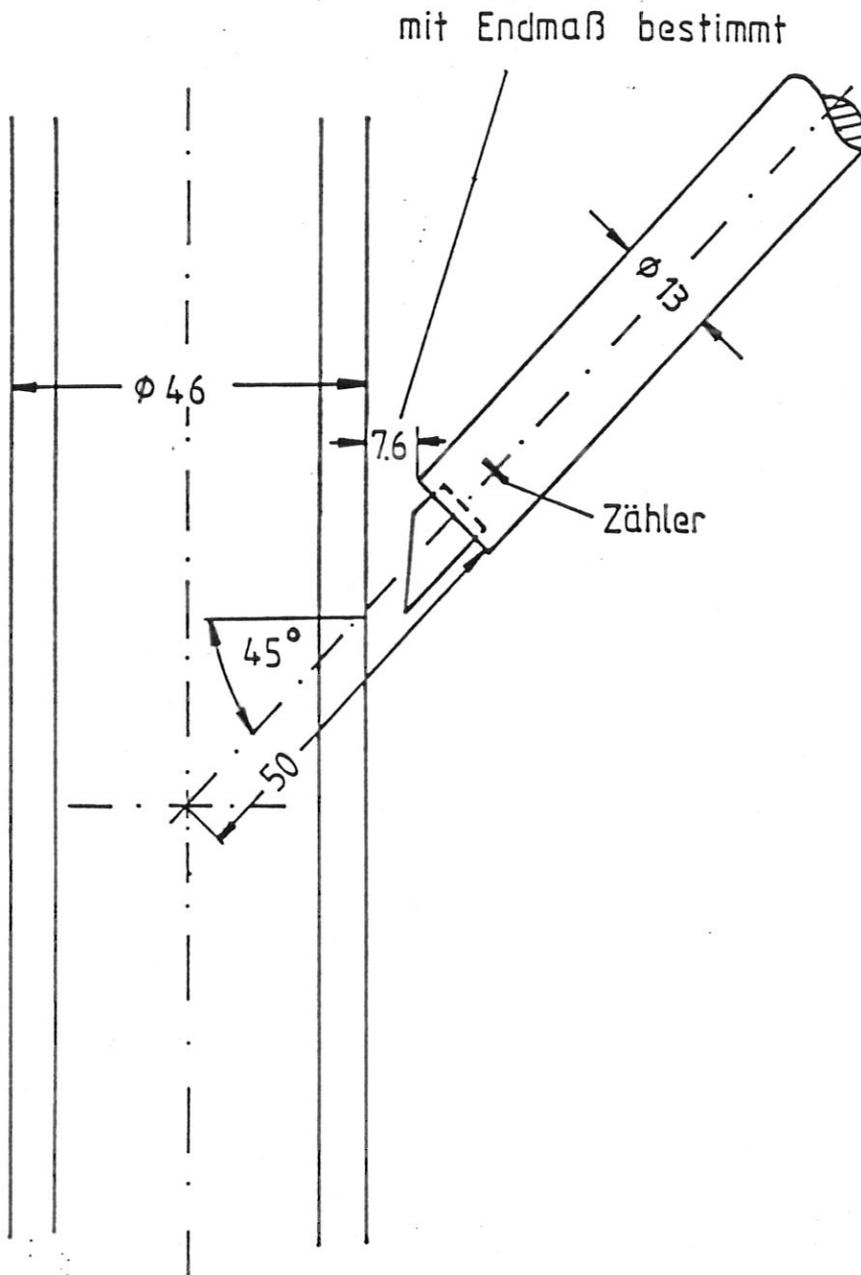


Abb. 19: Maße zur Raumwinkelbestimmung

4.5 Raumwinkelbestimmung

Zur Bestimmung des Raumwinkels muß der Abstand zwischen Zähler und Target bekannt sein. Die zur Berechnung dieses Abstandes notwendigen Maße sind der Abb. 19 zu entnehmen. Dazu wird folgendes angemerkt:

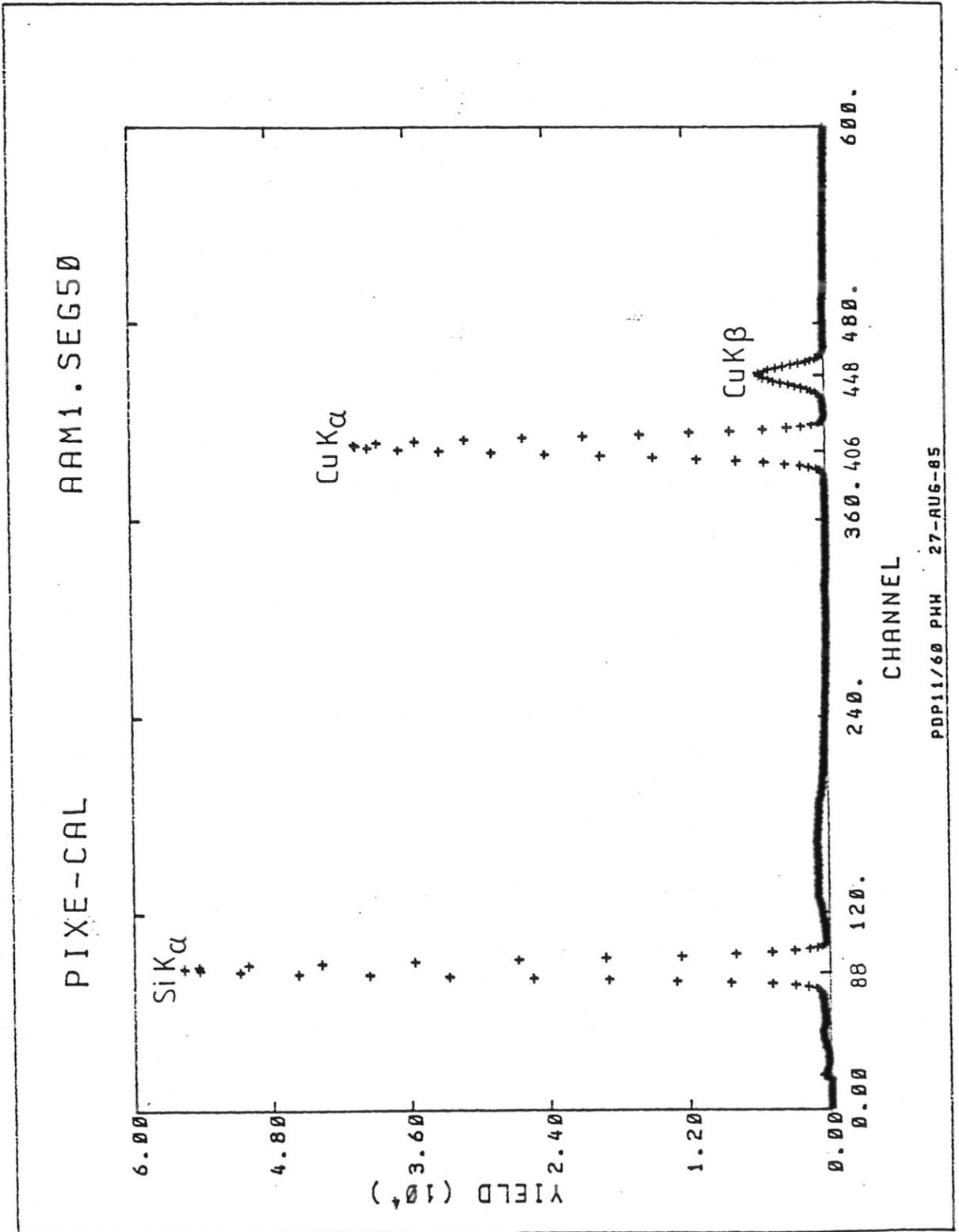
- 1) nicht alle Angaben konnten der Konstruktionszeichnung entnommen werden
- 2) der Neigungswinkel des Rohres mit Zähler war nicht genau 45° , da das Rohr am Flansch auf sehr weichem Isoliermaterial befestigt war.

Der Abstand zwischen Trägerrohr und Target beträgt 50 mm. Der Zähler befindet sich lt. Herstellerangabe /10/ 7 mm hinter dem Rand des Trägerrohres, so daß der Abstand insgesamt 57 mm groß ist. Der Innendurchmesser der aufgesetzten Kappe wurde auf 5 mm geschätzt (Messen schwierig). Der Durchmesser der aktiven Zählerfläche beträgt lt. Hersteller 4 mm, d.h. dieser Wert ist entscheidend. Mit den genannten Angaben gilt für den Raumwinkel:

$$\Omega \cong 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ sr.}$$

Dieser Wert ist nur eine Näherung, da neben den Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Abstandes die angegebene Zählerfläche mit einem erheblichen Fehler behaftet ist. Cohen /13/ stellte nämlich fest, daß die vom Hersteller angegebene Fläche ca. 20 % falsch sein kann. Außerdem nimmt die Effektivität des Zählers zum Rand hin stark ab. Dies könnte behoben werden, indem vor den Zähler eine Blende mit einer kleinen Fläche gesetzt würde. Der Raumwinkel wäre dann kleiner.

Abb. 20: Spektrum eines Cu-Targets auf Si aufgedampft und mit 2.0 MeV Protonen beschossen



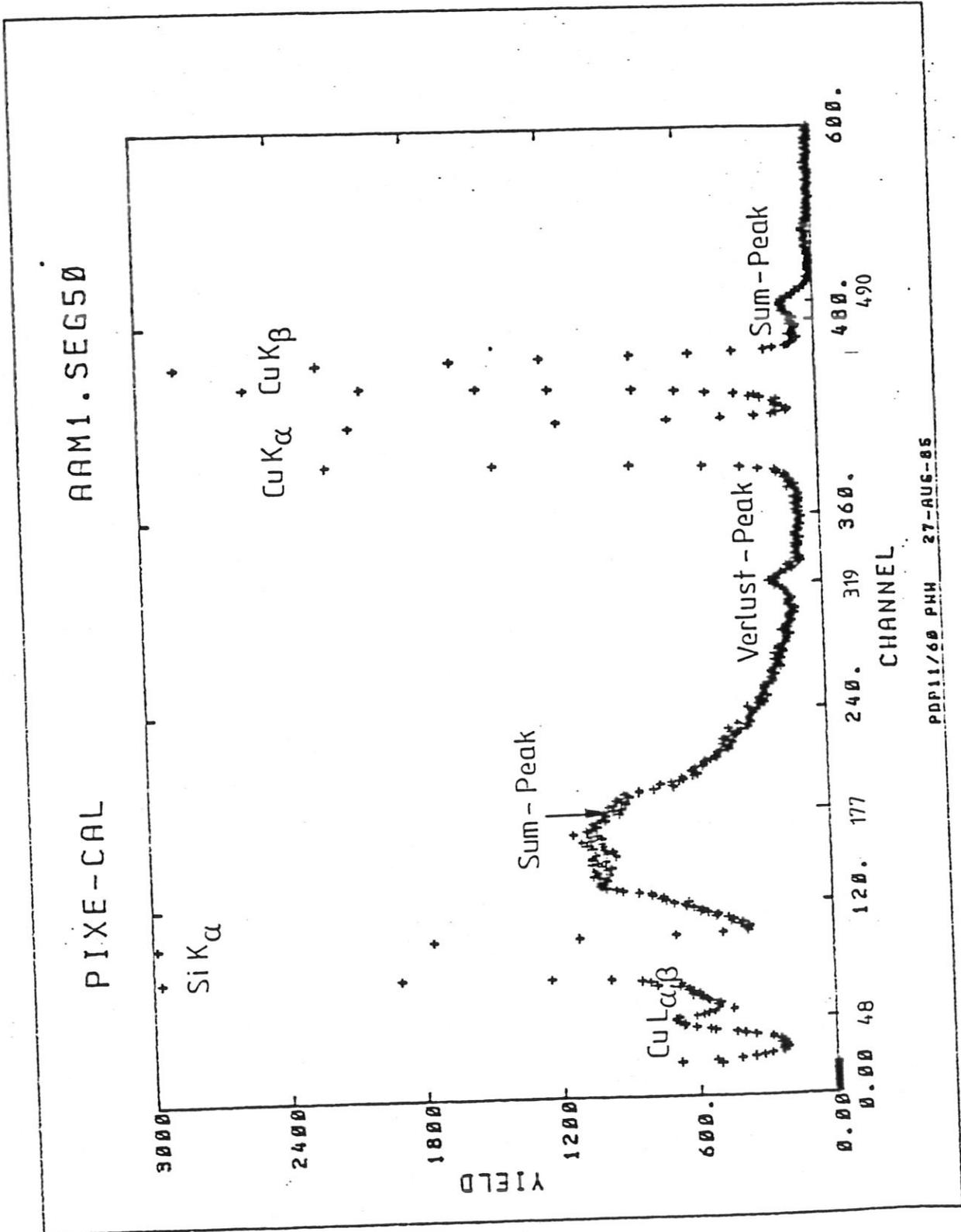
5. PIXE-Spektren

Die Abb. 20 zeigt ein Beispiel für ein Spektrum, wie es der Vielkanalanalysator liefert. Die horizontale Achse entspricht der Kanalnummer (Energie), die vertikale Achse der Ausbeute Y . Dabei handelt es sich um ein Spektrum eines Cu-Targets, das mit 2.0 MeV Protonen beschossen wurde. Da das Cu auf einer verhältnismäßig dicken Si-Unterlage aufgedampft war, entstand ein ausgeprägter Si-Peak. Aufgrund der vor der Aufnahme des Spektrums durchgeführten Energieeichung (vgl. 7.1) entspricht der charakteristischen Röntgenenergie für die Si K_{α} -Linie von 1.739 keV der Kanal 88, für die Si K_{β} -Linie von 1.836 keV der Kanal 93. Die relative Linienintensität (vgl. 2.1.2) für die K_{α} -Linie beträgt bei Si 0.98, d.h. dieser Peak überwiegt. Das Maximum der Ausbeute liegt in Kanal 88.

Weiterhin sind im Spektrum die Cu K_{α} - und Cu K_{β} -Linien entsprechend der Energie von 8.040 keV und 8.904 keV vorhanden. Die zugehörigen Kanäle sind 406 und 448. Die relative Linienintensität für die K_{α} -Linie bei Cu beträgt 0.88.

In Abb. 21 wurde der Maßstab für die Y -Achse so verändert, daß der Untergrund deutlich zu sehen ist. Dabei wird sein charakteristischer Verlauf (vgl. 2.2 und 4.2.1) deutlich. Beim Peak in Kanal 48 handelt es sich um den Cu $L_{\alpha, \beta}$ -Peak entsprechend den Energien von 0.930 und 0.950 keV. Die L_{α} -Linien entstehen aufgrund des Überganges von L_3 in M_5 oder M_4 -Niveau, während es sich bei den L_{β} -Linien um andere Übergänge vom L- in M- und N-Niveaus handelt. Zusätzlich weist das Spektrum einen Verlust-Peak bei Kanal 319 und einen Summen-Peak bei Kanal 490 auf.

Abb. 21: Spektrum eines Cu-Targets auf Si aufgedampft und mit 2.0 MeV Protonen beschossen, Maßstab der Y-Achse geändert.



5.1 Verlust-Peaks

Röntgenquanten mit einer charakteristischen Energie E , die in den Si(Li)-Zähler fallen, können die K-Schale eines Si-Atoms ionisieren. Die beim Auffüllen der entstandenen Lücke freiwerdende Energie wird entweder zur Aussendung eines Auger-Elektrons oder eines Si K_{α} -Photons verbraucht. Verläßt so ein Si-Photon mit der Energie von 1.739 keV das empfindliche Volumen des Zählers, dann wird vom Detektor eine Energie von $E - 1.739$ keV registriert. Diese Energie produziert im Spektrum einen Peak mit der Energie $E - 1.739$ keV und derselben Peakbreite σ , wie der Ausgangspeak mit der Energie E . Das Verhältnis der Ausbeuten von Verlust- und Ausgangspeak hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der ein Si-Röntgenquant den Zähler verlassen kann ohne detektiert zu werden. Entscheidend sind hierfür Effekte im Detektor wie die Ionisationsverteilung und Selbstabsorption im Zähler. Ohne Einfluß sind Absorptionen in externen Folien und im Target. Wäre vor dem Zähler eine Blende angeordnet mit einer Fläche kleiner als die des Detektors, dann könnten Verluste im Detektor weitgehend ausgeschlossen werden (vgl. 4.5). Zur theoretischen Beschreibung der Verlust-Peaks im Fall mit einer Blende wird ein unendlich breiter und tiefer Zähler angenommen. Außerdem sollen die Photonen nur senkrecht zur Oberfläche in den Zähler einfallen. Für den Bruchteil der Si K -Photonen, die den Detektor verlassen können, zu der Gesamtzahl der Si K-Photonen gilt /14/:

$$\epsilon = 1/2 \cdot (1 - (\mu_{Si}/\mu_i) \cdot \ln(1 + \mu_i/\mu_{Si})) \quad (31)$$

μ_i : Massenabsorptionskoeffizient von gegebenen Photonen mit der Energie E in Si

μ_{Si} : Massenabsorptionskoeffizient für Si K-Photonen in Si.

Das Verhältnis der Ausbeute zwischen Verlust-Peak und Verlust-Peak zusammen mit Ausgangspeak ist dann:

$$\epsilon = [\omega_K (r-1)/r] \epsilon \quad (32)$$

ω_K : Fluoreszenzausbeute für Si K-Linie

r: Absorptionskante für K-Linie, Sprungfrequenz.

Für $(r-1)/r$ gilt der Wert 0.918 /15/. Ist μ_i/μ_{Si} groß, dann wird auch η besonders groß. Dies ist der Fall, wenn die Ausgangsphotonen nahe an der Oberfläche des Zählers absorbiert werden. Für Elemente, die nur wenig schwerer sind als Si, d.h. nahe an der Absorptionskante von Si liegen, ist die Gefahr für die Entstehung von Verlust-Peaks besonders groß. Als Beispiel wurde η für 5 verschiedene Protonenenergien und Cl K_α bestimmt. Wie erwartet, waren die Werte unabhängig von der Primärstrahlenergie und betrugen

$$\eta_{\text{exp}} \approx 0.01 \pm 0.002.$$

Der theoretische Wert lautet:

$$\eta_{\text{Theorie}} = 0.013.$$

Der theoretische Wert ist eher höher als der gemessene, was bedeuten könnte, daß der Fehler bei der Genauigkeitsbetrachtung (vgl. 7.4) unterschätzt wurde. In Abb. 21 entspricht der Verlust-Peak in Kanal 319 einer Energie von 6.301 keV. Er ist entstanden aus der Cu K_α -Linie entsprechend der Energiedifferenz (8.040 - 1.739) keV.

5.2 Summen-Peaks

Summen-Peaks (Sum-Peaks) entstehen, wenn zwei Photonen gleichzeitig in den Detektor einfallen. Die detektierte Energie entspricht dann der Summe der beiden Ausgangsenergien. Für die Ausbeute der Summen-Peaks können keine theoretischen Zusammenhänge erarbeitet werden, da es sich

um einen rein zufälligen Vorgang handelt. Die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Summen-Peaks nimmt mit kleiner werdendem Primärstrahlstrom ab. Der Summen-Peak in Kanal 490 ergibt sich aus der Summe der Cu K_α - und Si K_α -Peaks und hat eine Energie von 9.779 keV. Der größte Summen-Peak wäre in Kanal 177 entsprechend der doppelten Energie von Si K_α zu erwarten. Er liegt jedoch auf dem Maximum des Untergrunds und ist deshalb nicht deutlich sichtbar.

6. Auswertung

Die Auswertung der Meßspektren wurde mit Hilfe eines Computerprogramms durchgeführt. Dabei sollte es möglich sein, Peaks voneinander und vom Untergrund zu trennen, auch wenn sie im Spektrum sichtlich nicht zu unterscheiden sind. Das Ziel der Auswertung war, durch die Meßpunkte eine geeignete Fitfunktion so zu legen, daß die entstehende Abweichung zwischen Meß- und Fitkurve ein Minimum erreicht.

6.1 Auswerteprogramm

Das Programm besteht aus einem Haupt- und mehreren Subroutine-Unterprogrammen. Das eigentliche Näherungsprogramm bildet ein Iterationsverfahren, das die eingegebenen Startparameter annähert. Das Unterprogramm FUMILI entstammt der Cern Programm-Bibliothek und wurde im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik modifiziert und zu FUMIL 2 umbenannt. Es kann 1024 Y-Werte verarbeiten, die zu den entsprechenden X-Werten 1, 2, ... 1024 gehören. Die Zahl der Fitparameter a wird auf 25 begrenzt. Das Rahmenprogramm muß die ersten Schrittweiten Δa_i liefern, um die die Parameter verschoben werden sollen. Ihre Festlegung darf nicht beliebig sein. Ist Δa_i klein, dann konvergiert der entsprechende Parameter nur sehr langsam. Ist Δa_i viel größer als die tatsächliche Entfernung vom Minimum der Abweichung, kann das Minimum unerreichbar werden. Jedes weitere Δa_i sucht sich das Programm, indem es das Minimum des Quadrats der Abweichung (χ^2) zwischen der Fitfunktion und den Punkten des Spektrums bildet. Hierzu wird die Taylorentwicklung verwendet. χ^2 wird ausgegeben und dient als Maß für die Güte des Fits. Das Rahmenprogramm gibt die Möglichkeit, den Fitbereich beliebig zu wählen. Mit Hilfe des Plot-Unterprogramms konnten die Spektren zusammen mit den Fits graphisch dargestellt werden.

6.2 Auswertung der Peaks

Bei idealen Bedingungen sollte es ganz scharfe Peaks für die entsprechenden Röntgenenergien geben, da jedes chemische Element im Target Photonen mit einer definierten Energie aussendet. Wie bereits in Punkt 4.3.1 beschrieben, ist das Auflösungsvermögen der Meßelektronik begrenzt, was zur Aufweitung der Peaks führt. Als Fitfunktion für die Peaks wurde eine Gaußfunktion gewählt:

$$Y = K \cdot \exp [-(x-x_0)^2/2\sigma^2] , \quad (33)$$

die Fitparameter sind

x_0 : Lage des Maximums (Kanalzahl)

K: Höhe des Maximums

σ : Standardabweichung.

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen Beispiele für gefittete Peaks. Aufgrund von vielen Auswertungen kann festgestellt werden, daß die Peaks mit Hilfe von Gaußfunktionen gut angenähert werden können. Sie haben jedoch eine Verbreiterung auf der niederenergetischen Seite, d.h. sie sind nicht genau symmetrisch. Die Ursache hierfür ist im Detektor zu suchen. Fallen die Photonen am Rand in den Zähler, dann kann ein Teil ihrer Energie verloren gehen. Abhilfe würde auch hier eine Blende vor dem Zähler schaffen, wie in Abschnitt 4.5 und 5.1 erwähnt.

Für die Auswertung wurde die Fläche unter einem Peak, die der Röntgenausbeute entspricht (vgl. Formel (6)) benötigt. Die normierte Gaußfunktion mit der Fläche 1 lautet:

$$Y = 1/(\sigma\sqrt{2\pi}) \exp [-(x-x_0)^2/2\sigma^2] . \quad (34)$$

Hieraus ergibt sich für die Gesamtfläche unter der Gaußfunktion in Formel (33):

$$Y = \sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot K . \quad (35)$$

Abb. 22: Charakteristische Cr-Peaks bei einer Protonenenergie von 1.0 MeV.

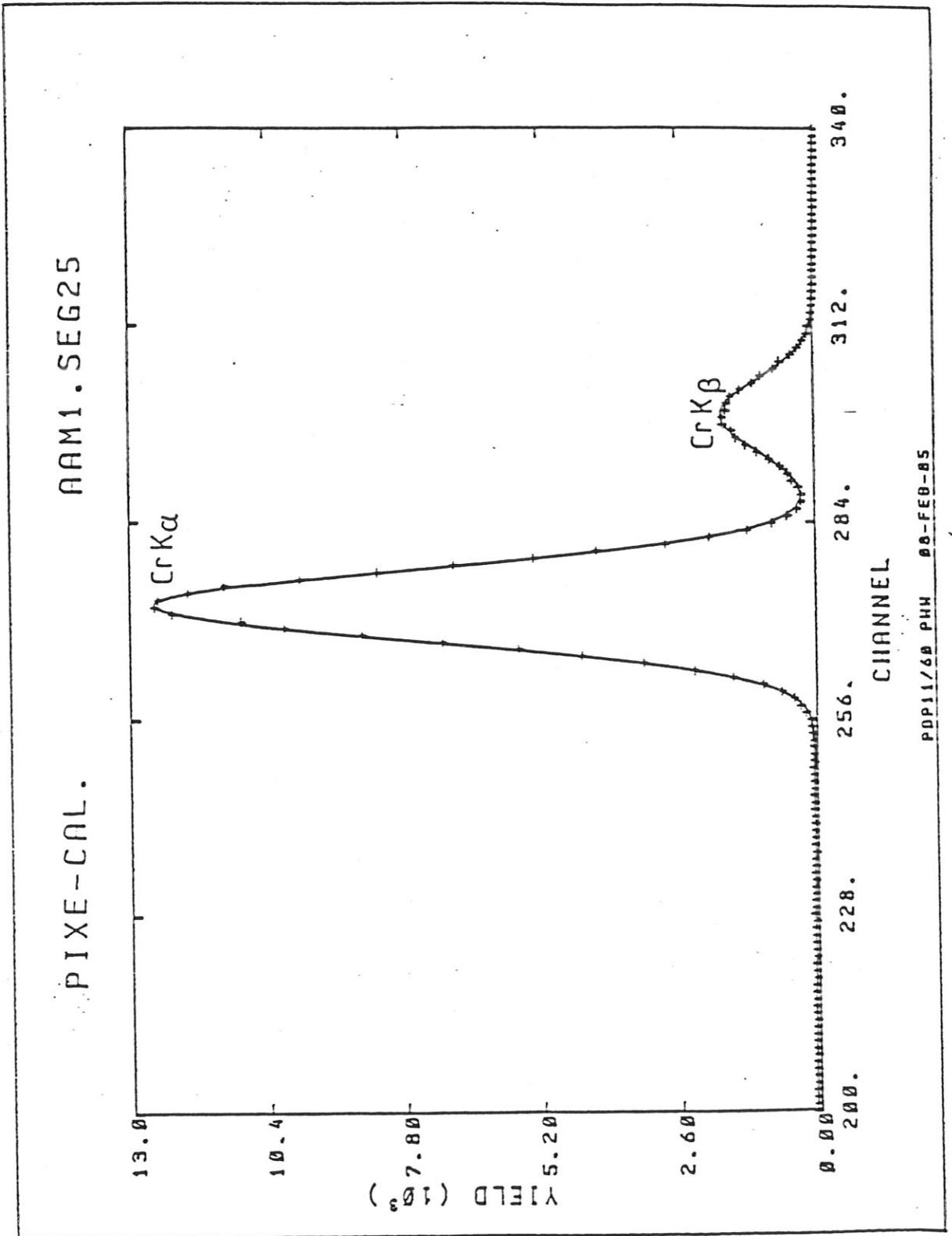
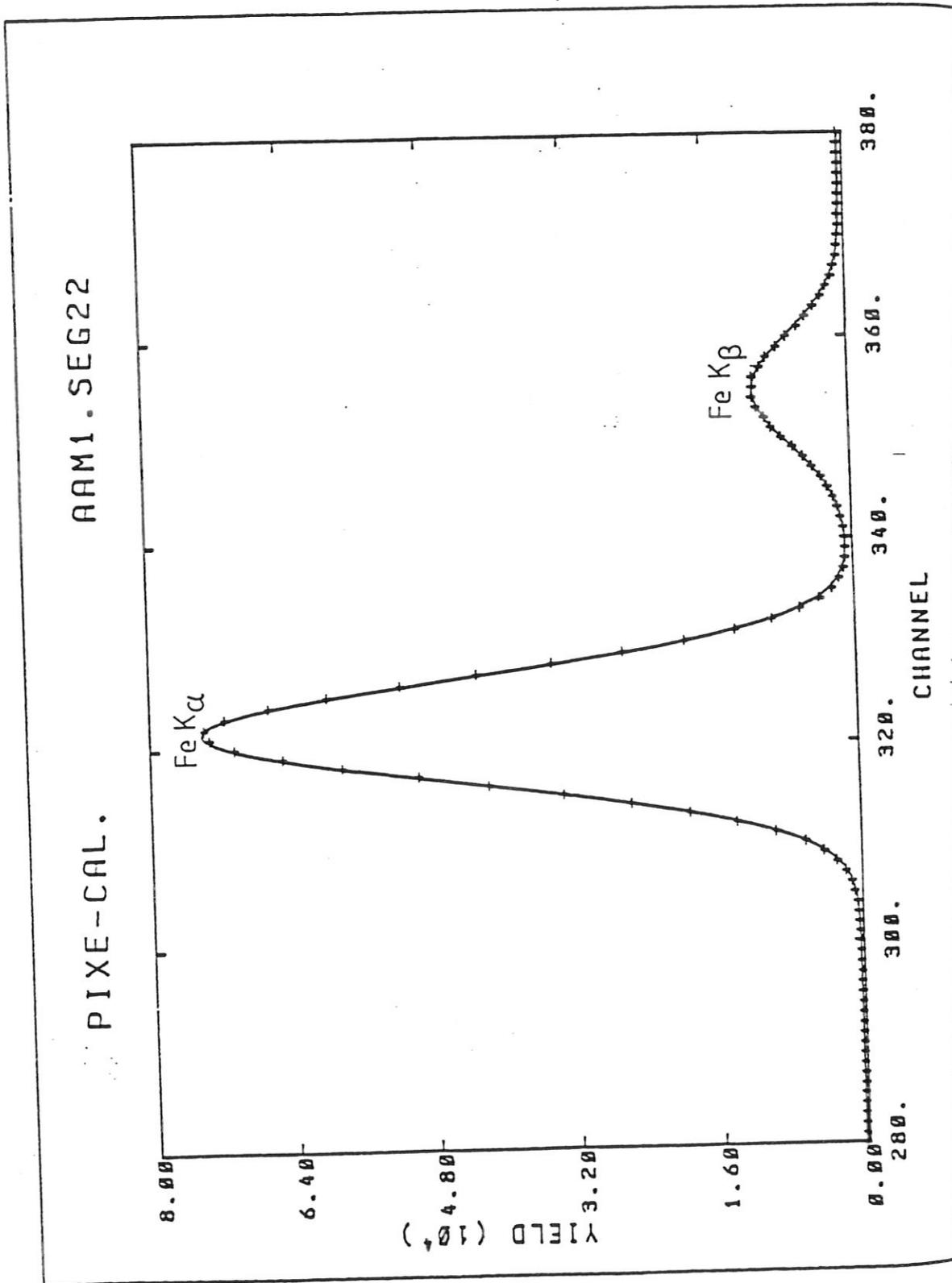


Abb. 23: Charakteristische Fe-Peaks bei einer Protonenenergie von 1.0 MeV.



Die Genauigkeit der Flächenbestimmung lag bei 1 %. Dabei wurde die Fläche unter dem Peak nach Gauß berechnet und mit der Zahl der Pulse im gemessenen Spektrum verglichen, die durch numerisches Addieren der Pulse bestimmt wurde.

Es stellte sich weiterhin die Frage, wie gut das Programm überlagerte Peaks trennen kann. Dazu sollte untersucht werden, wie nahe zwei Peaks beieinander liegen dürfen, und um welchen Faktor b größer darf der eine gegenüber dem anderen sein, damit der Fehler der einzelnen Flächen noch akzeptabel bleibt. Um dieses Verhalten testen zu können, wurden Spektren mit zwei überlagerten Peaks aus einem bekannten, alleinstehenden, experimentellen Peak künstlich erzeugt. Die Fläche unter den beiden Peaks wurde mit dem Auswerteprogramm berechnet. Zu jeder bestimmten Kanalzahl a , um die die beiden Peaks mit ihren Maximas auseinander lagen, wurde der maximale Faktor b bestimmt, für den die Fehler in den gefundenen Flächen noch kleiner 5 % waren. Eine graphische Darstellung der Abhängigkeit des Faktors b vom Peakabstand in Einheiten von Peakbreiten (volle Peakbreite bei halber Höhe des Maximums) des Ausgangspeaks zeigt die Abb. 24. Zunächst können mit wachsendem Abstand immer kleiner werdende Peaks vom großen getrennt werden, bis dann b konstant bleibt. Anschließend nimmt das Trennungsvermögen ab, weil der Untergrund und die Peakverbreiterung des größeren Peaks zur niederenergetischen Seite hin besonders beim kleineren Peak stärker in die Flächenbestimmung eingehen. Sind beide Peaks weit genug voneinander entfernt, so beeinflussen sie sich nicht mehr, und b kann im Prinzip beliebig steigen. Abbildung 25 zeigt ein Beispiel für $b = 7$ bei einem Abstand von 0.85 Peakbreiten. Der Fehler bei der Flächenbestimmung ist kleiner 5 %, obwohl beide Peaks mit dem Auge nicht zu trennen sind.

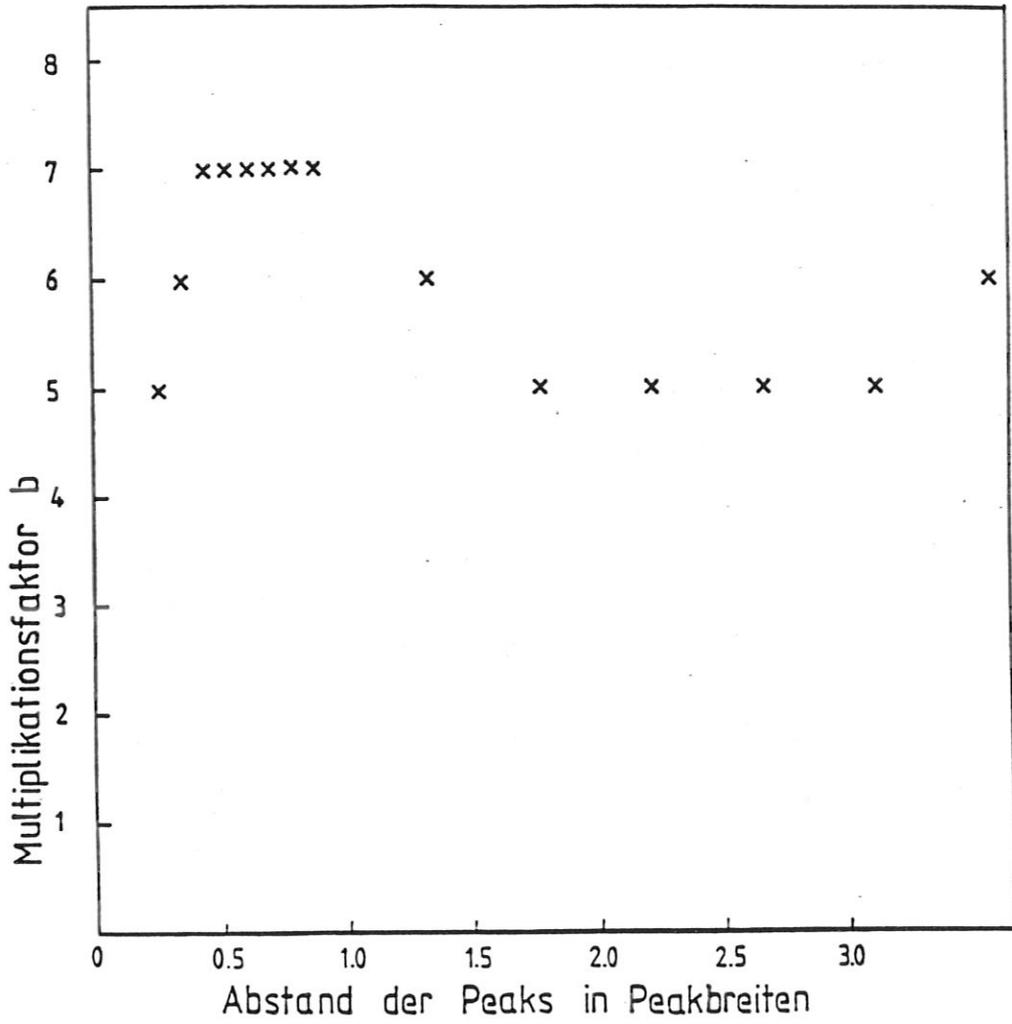
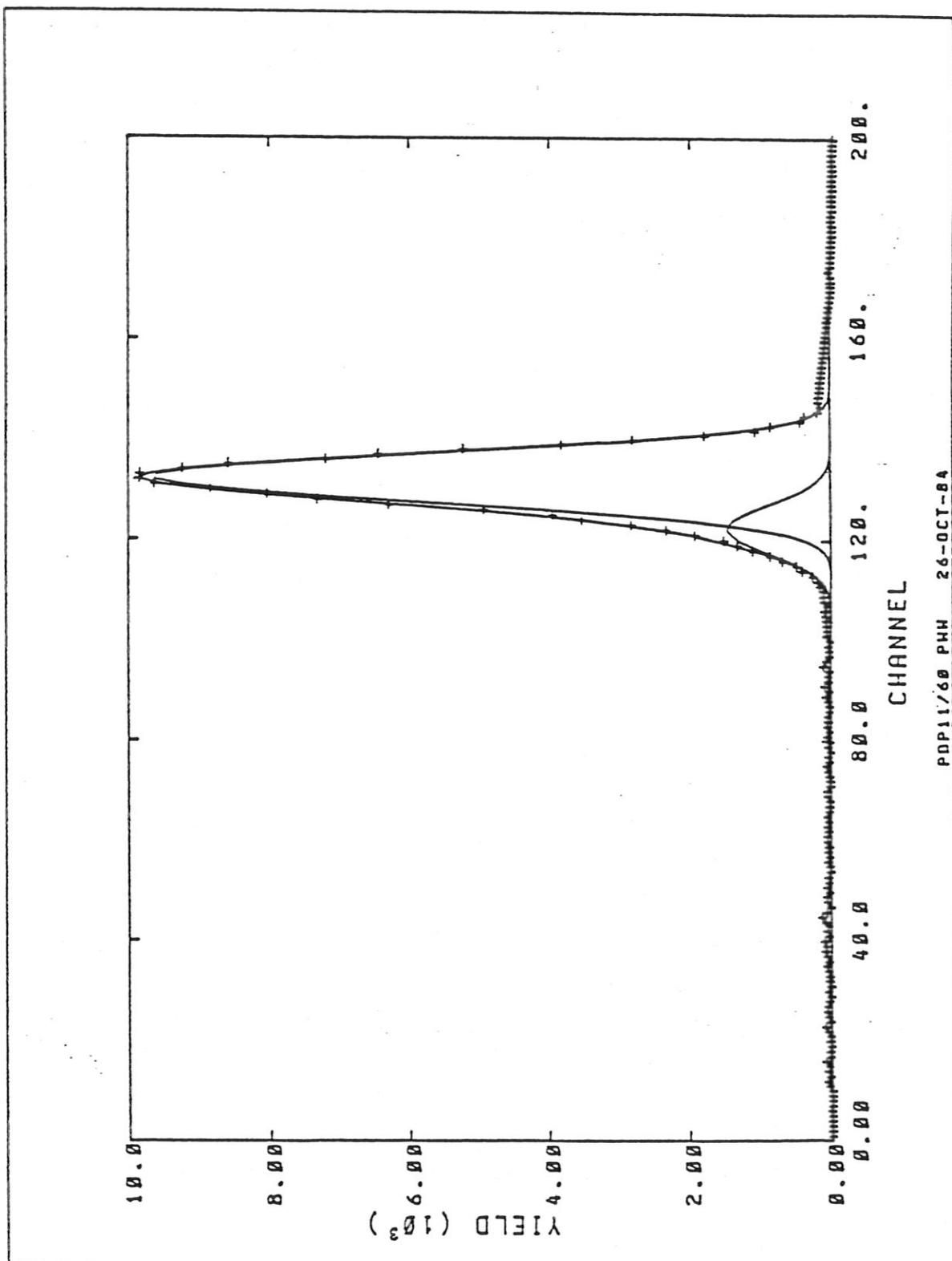


Abb. 24: Abhängigkeit des Multiplikationsfaktors b vom Abstand zwischen zwei Peaks in Einheiten von Peakbreiten.

Abb. 25: Auflösung zweier Peaks mit $b = 7$ und einem Abstand von 0.85 Peakbreiten



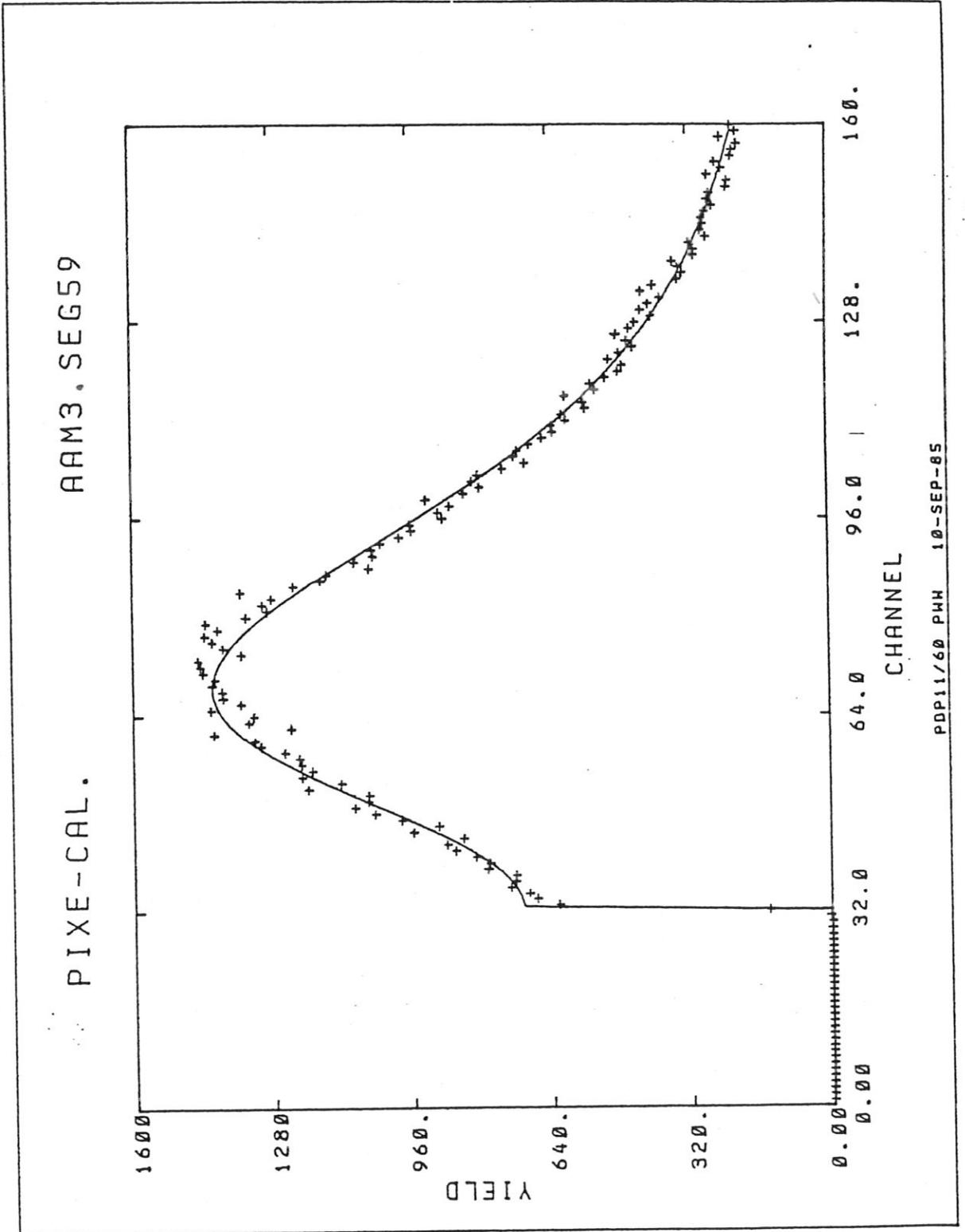
6.3 Auswertung des Untergrunds

Wie bereits in Punkt 2.2 beschrieben, liegen die charakteristischen Röntgenlinien auf einem kontinuierlichen Untergrund. Die Genauigkeit der Flächenbestimmung unter den Peaks wird verbessert, wenn der Untergrund durch eine geeignete Fitfunktion beschrieben und abgezogen werden kann. Die Form des Untergrunds stellt Abb. 26 dar. Signale unter Kanal 32 sind elektronisch abgeschnitten, um Totzeitverluste im Vielkanalanalysator zu reduzieren. Im Gegensatz zur Abb. 5 weist der Untergrund ein Maximum auf. Der Grund dafür ist die mit der Energie abnehmende Absorption in Hostaphanfolie, Berylliumfenster, Totschicht und Goldkontakten des Zählers (vgl. 4.2.1). In der Literatur werden verschiedene analytische Ausdrücke als Fitfunktionen vorgeschlagen. Eine gute Funktion muß zwei Bedingungen erfüllen:

- 1) der reine Untergrund muß gut angenähert werden,
- 2) wenn ein Peak auf dem Untergrund liegt, soll er nicht mitgefittet werden.

Die zweite Bedingung hat besonders dann große Bedeutung, wenn der Peak in der Nähe des Maximums liegt. Die oft verwendeten Polynome als Fitfunktion haben viele freie Parameter, womit die Gefahr des Mitfittens von Peaks vergrößert wird. In anderen Labors sind einige der Untergrundparameter fest definiert und damit konstant, z.B. wenn die Targets sich immer auf der gleichen Unterlage befinden. Im vorliegenden Fall variiert der Untergrund stark. Deshalb wurde versucht, ihn aufgrund von physikalischen Überlegungen zu beschreiben (vgl. van Espen et al. /16/). Beispielsweise würde dann eine geänderte Transmission eine Änderung nur einiger weniger Parameter, die diese Funktion beschreiben, zur Folge haben. Die vorgeschlagene Fitfunktion besteht aus einem Teil U_1 , der von der Absorption unabhängig ist und lautet:

Abb. 26: Spektrum einer dicken Hostaphanfolie mit 2 MeV H^+ -Ionen beschossen und die zugehörige Fitfunktion



$$U_1(E) = B_1 + B_2 \exp(B_3(E-A_3)) \quad (36)$$

und einem Teil U_2 (Bremsstrahlung):

$$U_2(E) = A_1 \exp(A_2(E-A_3) + A_4(E-A_3)^2) , \quad (37)$$

der durch den Transmissionsfaktor:

$$T(E) = \exp(-A_6 \cdot E^{A_5}) \quad (38)$$

reduziert wird.

In $T(E)$ bleibt die Selbstabsorption im Target unberücksichtigt, was bei Espen durch zwei zusätzliche Parameter beschrieben wurde. Insgesamt gilt dann für die Untergrundfunktion:

$$U(E) = U_1(E) + U_2(E) \cdot T(E) . \quad (39)$$

Diese ergibt eine hinreichende Annäherung, wenn der Peak nicht in der Nähe des Maximums liegt. Zur Verdeutlichung wurde ein Spektrum gemessen, in dem eine dicke Hostaphanfolie als Target mit 2 MeV H^+ -Ionen ohne externen Absorber beschossen wurde (Abb. 26). Das Spektrum zeigt keine charakteristischen Röntgenlinien, d.h. es gibt keine Verunreinigungen auf der Folie mit Z größer 12. Die Fitfunktion ergibt eine relativ gute Annäherung an das Spektrum entsprechend den Parametern $(A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6) = (3.64695 \cdot 10^6, -6.82 \cdot 10^{-2}, 10.22, -4.888 \cdot 10^{-7}, -1.174, 611.67)$ und $(B_1, B_2, B_3) = (0,849.526, -1.011 \cdot 10^{-2})$. Die Funktion $U_1(E)$ stellt Abb. 27 dar, Abb. 28 zeigt dagegen $U_2(E)$ mit erheblich geänderter Skala. Die genannten Parameter ergeben Funktionen, die physikalisch sinnlos sind. Die Absorptionsdaten in der Literatur /1/ deuten auf einen Wert -3 für A_5 . Außerdem wurde festgestellt, daß bei Änderung der Transmission $T(E)$, indem ein externer Absorber vor den Zähler gesetzt wird, das Spektrum nur durch

Abb. 27: Anteil $U_1(E)$ der Untergrundfunktion.

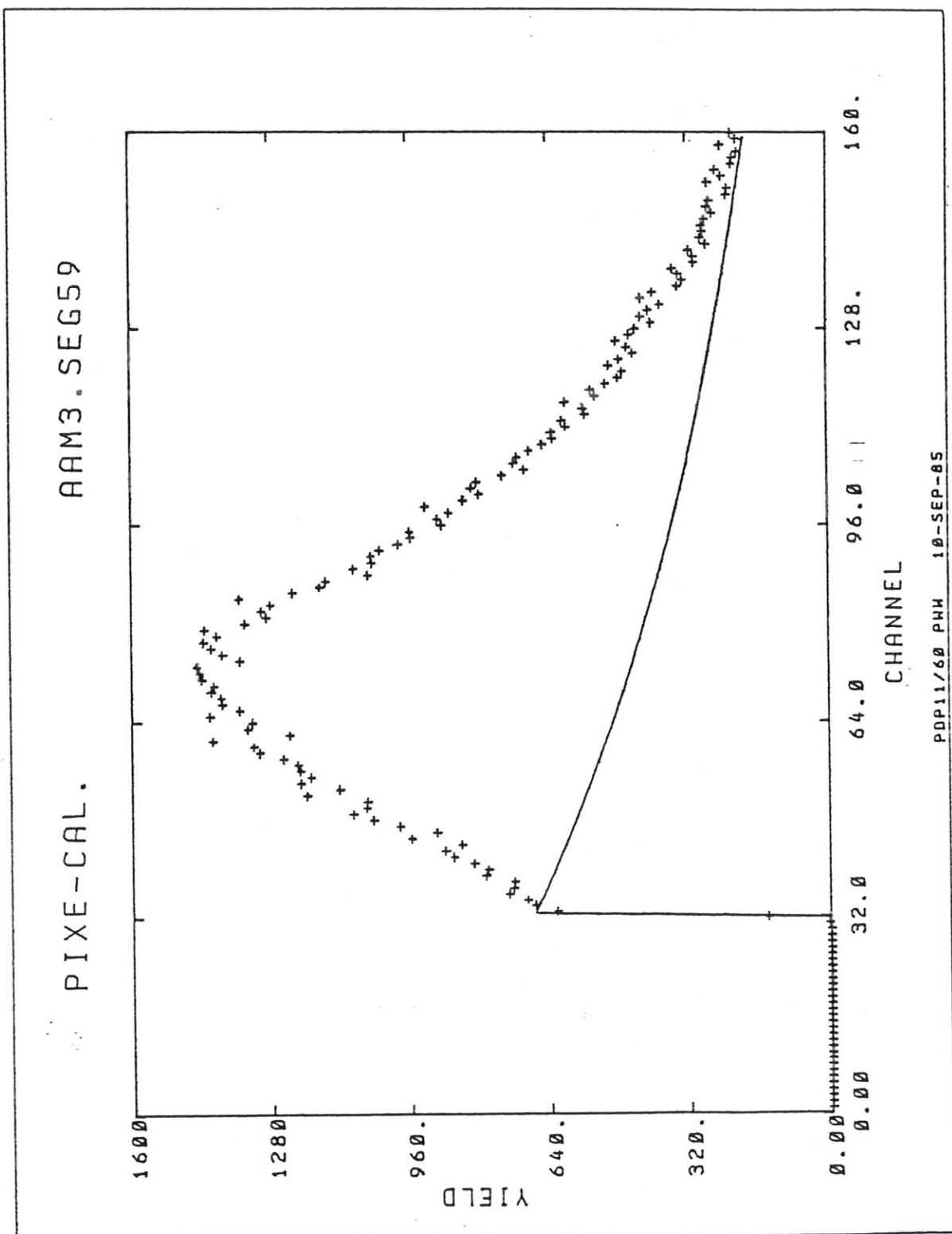
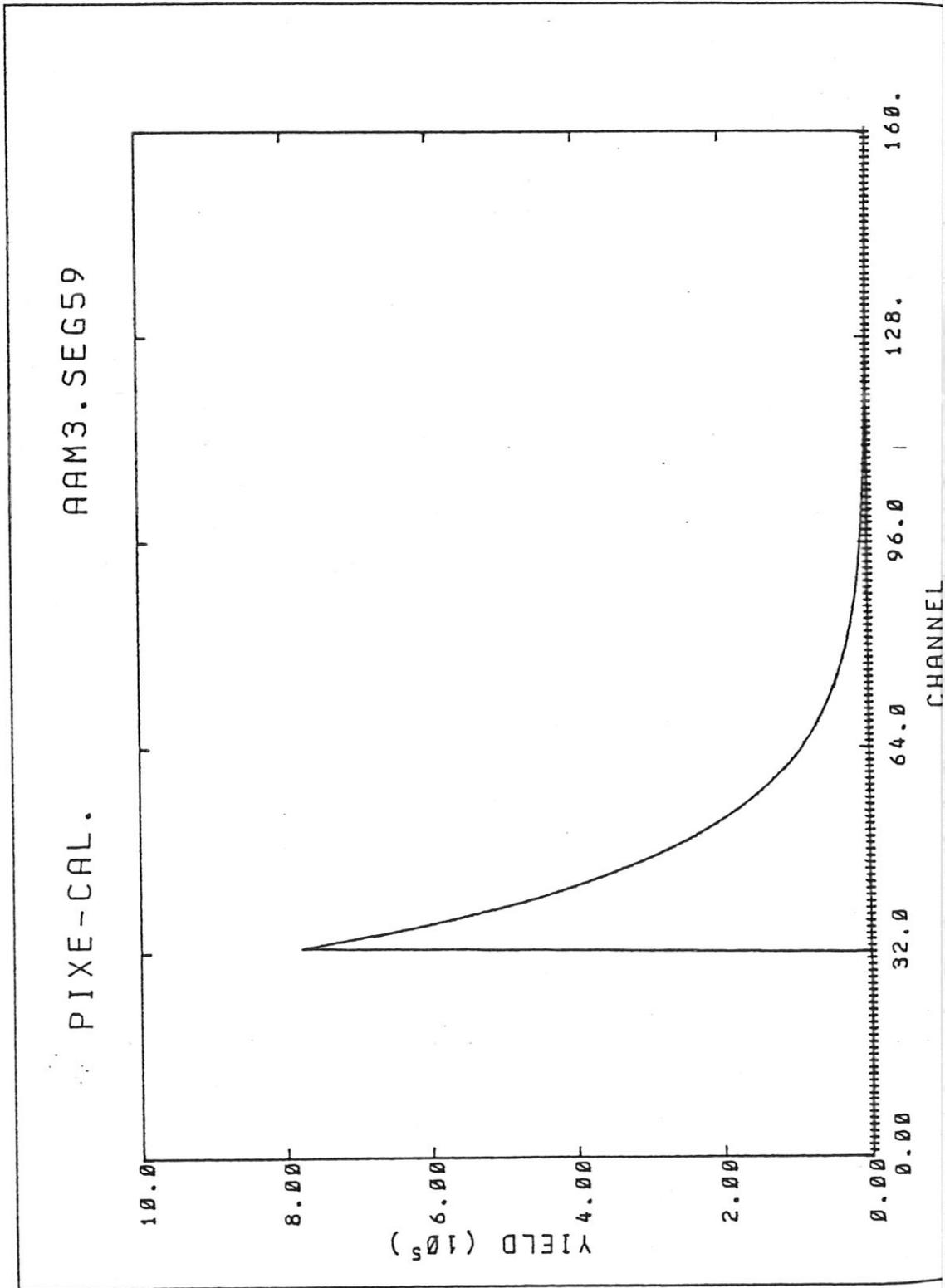


Abb. 28: Anteil $U_2(E)$ der Untergrundfunktion.



Variation der Parameter A_5 und A_6 nicht angepaßt werden kann. Prinzipiell wäre durch Berücksichtigung der Selbstabsorption, wie bei van Espen et al. /16/ vorgeschlagen, eine bessere Annäherung möglich. Eine noch größere Zahl von freien Parametern würde aber keine Garantie dafür sein, daß eine physikalisch sinnvolle Funktion bei der Näherung herauskommt. Es bleibt zu prüfen, ob die Fitfunktion, obwohl physikalisch sinnlos, einen konkreten Untergrundabzug im Maximumbereich liefern würde.

6.4 Anmerkungen zum Auswerteprogramm

Das verwendete Programm war nicht sehr benutzerfreundlich. Für eine Anwendung auf breiterer Basis müßte es wesentlich automatisiert werden. Die Nachteile sind unter anderem:

- 1) die hohe Fitdauer, bis vernünftige Parameter entstanden,
- 2) die Vielzahl von Fitparametern.

Aus diesen Gründen soll in Zukunft ein neues, weitgehend automatisiertes und in der Praxis erprobtes Programm verwendet werden. Dabei wird der Untergrund mit Hilfe einer Potenzfunktion angenähert.

7. Meßergebnisse und Diskussion

7.1 Energieeichung

Mit Hilfe der Energieeichung wird der Kanalzahl des Vielkanalanalysators eine entsprechende Röntgenenergie zugeordnet. Die Eichung war in unserem Fall einfach, da bekannt war, aus welchen Elementen die Targets bestanden und die Lage der Peakmaxima einer bekannten Energie entsprach /1/. Durch die Punkte, die die Energie in Abhängigkeit von der Kanalzahl darstellten, wurde eine Regressionsgerade gelegt, die beispielsweise lautete:

$$E \text{ (Kanal)} = 0.0199 \cdot \text{Kanal} - 0.00624,$$

E in keV.

Während eines Meßtages blieb die Eichung innerhalb 1 % stabil. Auch über längere Zeitabschnitte konnte keine größere Abweichung festgestellt werden.

In Abb. 29 wurden die Peakbreiten (volle Peakbreite bei der halben Höhe) für K_{α} -Linien in Abhängigkeit von der Röntgenenergie aufgetragen. Entsprechend Gleichung (30) hat der Graph von σ_{FWHM} den Verlauf einer Wurzelfunktion. Für die beste Annäherung an die Meßpunkte ergibt sich für σ_{noise} ein Wert von 160 eV. Die Meßpunkte streuen typisch 7 % um den Mittelwert für die einzelnen Röntgenenergien. Die Mittelwerte weichen dagegen bis zu 10 % von der Kurve ab. Laut Hersteller sollte die Peakbreite für Mn K_{α} kleiner 160 eV sein (Auflösung des Detektors), d.h. σ_{noise} könnte noch um 61 eV gesenkt werden. Dazu müßte der Detektor von elektronischen Störungen der Umgebung (z.B. vom Beschleuniger) besser abgeschirmt werden.

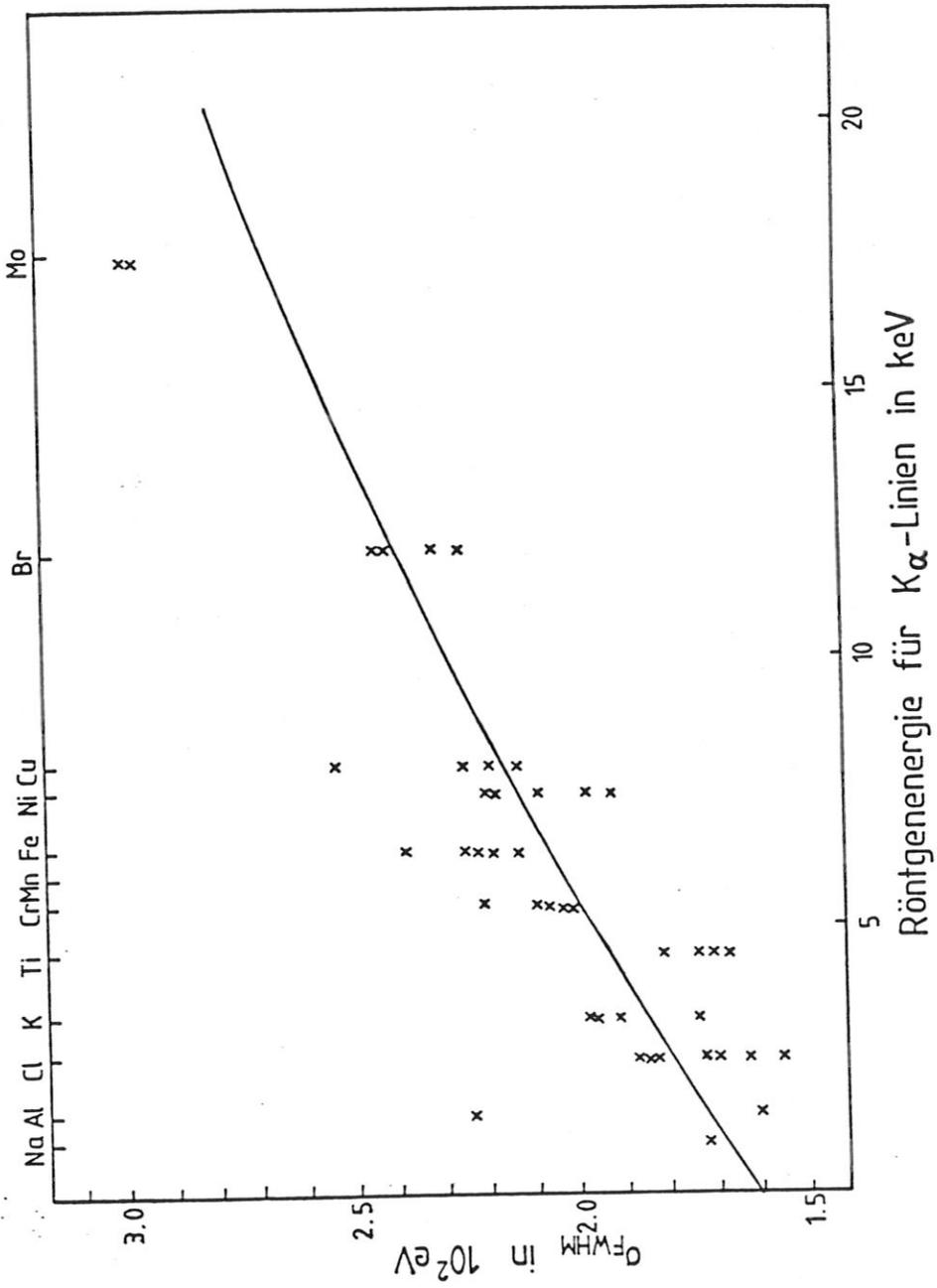


Abb. 29: Abhängigkeit der Peakbreiten von der Röntgenenergie für die K_α -Linien.

7.2 Eichfaktoren

Die Eichfaktoren für die verschiedenen Elemente bei Beschuß mit Protonen von einer Energie zwischen 0.3 und 2.5 MeV wurden - wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben - nach der Formel (6) bestimmt. Die Röntgenausbeute Y war gleich der Fläche unter dem Peak entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 6.2.

Die Protonenzahl N_p wurde aus der gemessenen Ladung Q/e berechnet (vgl. 4.4). Die Flächendichten wurden mit der Rutherford-Rückstreuung (RBS) bestimmt (vgl. 3.2.2). Eine Zusammenstellung der gemessenen Eichfaktoren für verschiedene Elemente und K_α -Linien mit den entsprechenden Protonenenergien liefert die Tabelle 1. Der Wert in Klammern gibt das gemessene Verhältnis der Faktoren von K_β - zu K_α -Linie an. Bei den leichten Elementen waren die K_α - und K_β -Peaks nicht trennbar (vgl. auch 5.). Hier wurde die Summe der Ausbeuten für beide Linien benutzt. Mit Hilfe dieser Eichfaktoren F können durch Messung der Ausbeute Y und der Ladung Q unbekannte Flächendichten nach der Formel:

$$N \cdot \Delta x = Y / (N_p \cdot F) \quad (40)$$

bestimmt werden.

7.3 NaCl-Targets

Aus Gründen, die im folgenden genauer behandelt werden, wurden für die Eichung von Na und Cl zwei verschieden dicke Targets verwendet. Die Abtragung der NaCl-Schicht im dicken Target durch Protonenbeschuß (Erosion) wurde bestimmt, indem RBS-Messungen vor und nach den PIXE-Eichmessungen aufgenommen wurden. Die Auswertung ergab eine Erosion von 8 %. Die Röntgenausbeute bei den PIXE-Messungen mit dem dicken Target wird durch Selbstabsorption

Eichfaktoren für K_{α} in 10^{-28} counts/protons/(atoms/cm²); (K_{β}/K_{α})

Energie Element	0.3 MeV	0.5 MeV	1.0 MeV	1.5 MeV	2.0 MeV	2.5 MeV
Na				*		
Al	0.0063 ⁺		0.063 ⁺	0.11 ⁺	0.12 ⁺	
Si					3.5 ⁺	
Cl	0.677(0.091)	3.87(0.100)	19.1(0.081)	32.2(0.103)	45.6(0.101)	
K		12.2(0.113)	70.5(0.128)	141(0.120)	217(0.136)	
Ti	1.79(0.141)	10.1(0.142)	67.5(0.140)	166(0.141)	278(0.141)	
Cr	0.841(0.145)	5.19(0.138)	43.1(0.144)	110(0.141)	185(0.143)	228(0.144)
Fe		3.02(0.145)	24.9(0.150)	82.4(0.143)	136(0.144)	157(0.159)
Ni	0.223	1.77(0.145)	16.5(0.142)	50.6(0.142)	92.6(0.139)	126(0.156)
Cu	0.156(0.142)	1.22(0.143)	11.6(0.144)	39.2(0.144)	75.7(0.143)	
Br		0.176(0.162)	2.30(0.174)	7.90(0.171)	17.5(0.172)	
Zr						
Mo			0.351	1.56(0.208)	3.51(0.203)	
Ag						

Externe Absorberfolie: 50 µm Hostaphan

* 395 für Na bei 1.5 MeV ohne Hostaphanfolie

+ Summe von K_{α} - und K_{β} -Peaks

Tabelle 1

und Energieverluste beim Strahldurchgang durch die Schicht verringert. Mit Hilfe der Literaturwerte für die Absorptionskoeffizienten /1/ wurde die Selbstabsorption für Na auf 60 % und für Cl auf 20.9 % berechnet. Die Korrektur für die Energieverluste /6/ kann bei 1.5 MeV Protonenenergie vernachlässigt werden. Der Eichfaktor für Cl bei 1.5 MeV wurde dann aus dem Mittelwert zweier unabhängiger Messungen an verschiedenen Stellen des Targets bestimmt. Er beträgt $3.22 \cdot 10^{-27}$ counts/protons/(atoms/cm²). Die Messungen wurden zunächst mit einer 50 µm dicken Hostaphanfolie durchgeführt. Der berechnete Transmissionsfaktor für Na-Röntgenquanten durch diese Folie beträgt $1.09 \cdot 10^{-8}$. Wegen der hohen Absorption war im Spektrum kein Na-Peak zu erkennen. Um einen Eichfaktor für Na zu erhalten, wurde eine Messung bei 1.5 MeV ohne Hostaphanfolie durchgeführt. Es ergibt sich dann ein Wert von $3.95 \cdot 10^{-26}$ counts/protons/(atoms/cm²), wobei auch hier die Selbstabsorption berücksichtigt wurde. Mit dem rechnerisch ermittelten Transmissionsfaktor für eine 50 µm Hostaphanfolie gilt für den Eichfaktor $4.32 \cdot 10^{-34}$ counts/protons/(atoms/cm²). Die Rechnung des Transmissionsfaktors ist jedoch, wie in Abschnitt 7.8 beschrieben, sehr ungenau.

Da bei Protonenenergien kleiner 1.5 MeV die Energieverluste im dicken Target hoch sind, wurde zur Eichung bei kleinen Protonenenergien ein dünnes NaCl-Target verwendet. Hierfür konnte jedoch die Flächendichte mit RBS nicht bestimmt werden. Um auswertbare Cl-Peaks zu erhalten, wären sehr hohe Ionendosen nötig, was wiederum eine hohe Erosion zur Folge hätte. Im Gegensatz dazu entstehen bei PIXE auswertbare Cl-Peaks mit viel kleineren Dosen. Die Schichtdicke des dünnen Targets wurde deswegen mit Hilfe des PIXE-Spektrums bei 1.5 MeV und dem zugehörigen Eichfaktor des dicken Targets berechnet. Es ergibt sich für Cl eine Flächendichte von $0.38 \cdot 10^{18}$ Atome/cm². Dasselbe Ergebnis entsteht bei 1.0 MeV, wenn die Energieverluste /6/

berücksichtigt werden. Bei 0.3 MeV wäre die Flächendichte um den Faktor zwei kleiner. Daraus kann geschlossen werden, daß die Werte für die Energieverluste oder die Energieabhängigkeit des Produktionsquerschnittes besonders bei niedrigen Energien nicht sehr genau sind. Für die weiteren Berechnungen wurde die bei 1.5 MeV bestimmte Flächendichte für Cl verwendet. Auf die Fehler der Eichfaktoren wird im Abschnitt 7.4 eingegangen.

7.4 Genauigkeit der Eichfaktoren

Entsprechend der Definition des Eichfaktors (vgl. Formel (6)) hängt seine Genauigkeit (mittlerer quadratischer Fehler) von dem Fehler in der Strommessung N_p , Schichtdickenbestimmung $N \cdot \Delta x$ und der Ausbeute Y der Photonen ab. Die Ungenauigkeit bei der Strommessung betrug 2 % (vgl. 4.4). Der Fehler bei der Schichtdickenbestimmung mit RBS wurde in Abschnitt 3.2.2 genauer behandelt.

In die Genauigkeit der Ausbeutebestimmung gehen der statistische Fehler der Zählrate und der Auswertefehler ein. Der statistische Fehler ($= \sqrt{Y}$) wird relativ umso kleiner, je höher die Ausbeute wird. Bei Elementen mit hoher charakteristischer Röntgenenergie wie Mo und Br betrug er 2 %. Bei allen anderen Elementen war die Zählrate entsprechend hoch, sodaß der statistische Fehler unter 1 % lag und vernachlässigt werden konnte. Der Auswertefehler entstand bei der Auswertung der Peaks. Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, lag der Fehler bei der Flächenbestimmung unter den Peaks bei 1 %. Zusätzliche Ungenauigkeiten traten auf, wenn die Peaks auf einem ausgeprägten Untergrund lagen. Wie in Abschnitt 6.3 erwähnt, war die Fitfunktion für den Untergrundabzug ungenau. Da Mo- und Br-Peaks wegen der hohen charakteristischen Röntgenenergie auf keinem nennenswerten Untergrund liegen, bleibt für diese Elemente der statisti-

sche Fehler entscheidend. Bei Ni, Fe und Cr wurde der Auswertefehler durch Untergrundabzug auf 1 % geschätzt. Ti, K und Cl sind Elemente, deren K_{α} -Peaks in der Nähe des Untergrundmaximums liegen, wodurch die Ungenauigkeit bei der Ausbeutebestimmung bei 2 % lag. Al-, Si- und Na-Peaks liegen vor dem Untergrundmaximum, wo die Untergrundbeschreibung besonders ungenau war. Der geschätzte Fehler für Al und Si betrug dabei 10 %, für Na sogar 12 %.

Eine Sonderstellung bei der Betrachtung der Fehler nehmen die Cu-Eichfaktoren ein. Bei hohen Protonenenergien zwischen 2.5 und 1.0 MeV konnten in den Spektren der übrigen Elemente jeweils Cu-Peaks beobachtet werden. Die Ursache für ihre Entstehung dürfte im Kupferschirm liegen (Abb. 11). Teilweise fallen die Protonen des Strahls sowie Photonen von Target, Blenden usw. auf den Schirm und erzeugen Photonen mit der für Cu charakteristischen Energie. Die Cu-Peaks wurden im Ni- und Cr-Spektrum bei 2.0 MeV und im Ni-Spektrum bei 1.0 MeV ausgewertet. Für den Beschuß von Cu-Targets dürften die Verhältnisse nicht wesentlich anders sein. Die so bestimmten Ausbeuten pro Proton gehen als Fehler in die Eichfaktoren von Cu ein. Bei 2.0 MeV ergibt sich eine Ungenauigkeit von 5 % und bei 1.0 MeV von 0.2 %. Der Fehler bei 1.5 MeV wurde dann auf 2 % geschätzt. Für Protonenenergien kleiner 1.0 MeV wird dieser Effekt vernachlässigbar.

Zusammenfassend gelten für die Eichfaktoren der einzelnen Elemente aus Tabelle 1 folgende relative Fehler:

Al, Si:	11 % ohne Hostaphanfolie
K, Ti, Cr, Fe, Ni, Br, Mo:	4 %
Cu bei 2 MeV:	6 %
Cu ab 1.5 MeV:	4 %.

Da bei Al und Si der Eichfaktor zuerst ohne Hostaphanfolie bestimmt wurde, geht in die Unsicherheit der in Tabelle 1 für diese Elemente angegebenen Eichfaktoren auch noch der Fehler für den Transmissionsfaktor τ ein. Mit $\Delta\tau/\tau = 14\%$ für Al und 18% für Si folgt für die Ungenauigkeit des Eichfaktors bei Al ein Wert von 18% , bei Si von 21% .

Eine Sonderstellung nehmen bei der Fehlerbetrachtung auch die Eichfaktoren für Na und Cl ein. Bei Na konnte die Flächendichte des dicken Eichtargets nur mit 20% Genauigkeit bestimmt werden (vgl. 3.2.2), bei Cl mit 6% . Zusätzlich wurde beim dicken Target die Selbstabsorption, d.h. die Absorption von Na- und Cl-Röntgenquanten in NaCl, berücksichtigt (vgl. 7.3). Wie bei der Hostaphanfolie festgestellt wurde, weichen die Literaturwerte von den Meßwerten für die Absorptionskoeffizienten für Hostaphan (vgl. Tabelle 2) stark ab, z.B. bei Al 42% und Cl 38% . Eine Überprüfung der Absorptionskoeffizienten für NaCl wäre schwierig, da solche Folien nicht leicht herstellbar sind. Deshalb wird angenommen, daß auch für NaCl die Literaturwerte mit ähnlichen Fehlern wie bei Hostaphan behaftet sind. Besonders stark wirkt sich diese Tatsache bei Na aus mit einer Selbstabsorption von 60% . Es ist zu befürchten, daß der Fehler des Transmissionsfaktors ($\tau = 0.4$) bis zu 50% betragen kann. Der Eichfaktor für Na könnte somit bis zu einem Faktor zwei falsch sein. Die Abweichung zwischen Literatur- und Meßwert bei dem Transmissionsfaktor für Cl in Hostaphanfolie beträgt etwa 60% . Wird für die Selbstabsorption von Cl die gleiche Abweichung angenommen, dann sind die Eichfaktoren für Cl bei 2.0 und 1.5 MeV mit einem Fehler von 60% behaftet. Bei den kleineren Protonenenergien wurde die Flächendichte des dünnen Targets mit Hilfe des Eichfaktors des dicken Targets bestimmt. Deshalb ist auch für die Energien kleiner 1.5 MeV ein Fehler von 60% anzunehmen.

7.5 Energieabhängigkeit des Eichfaktors

Zur graphischen Darstellung des Eichfaktors für die K_{α} -Linien wurde dieser für jedes gemessene Element in Abhängigkeit von der Protonenenergie aufgezeichnet. Die Energieabhängigkeit für Ni, Cr, Cl und Br stellen die Abbildungen 30, 31, 32 und 33 dar. Aus den Literaturangaben /3, 4/ kann auf den absoluten Wirkungsquerschnitt geschlossen werden. Für den Eichfaktor gilt entsprechend den Formeln (5) und (6):

$$F = (d\sigma_K/d\Omega) \cdot \Delta\Omega \cdot \tau, \quad (41)$$

wobei der Raumwinkel $\Delta\Omega$ immer und der Transmissionsfaktor für alle Protonenenergien bei gleichem Element konstant sind. Die Kurve der Literaturwerte /3/ entstand, indem dieser bei 2 MeV mit dem gemessenen Eichfaktor normiert wurde. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Meß- und Literaturwerten. Um jedoch genauere Aussagen machen zu können, wurde in einer nächsten Darstellung das Verhältnis des normierten Literaturwertes und des Meßwerts für den Eichfaktor in Abhängigkeit von der Protonenenergie aufgezeigt (Abb. 34, 36, 36, 37). Ein Vergleich zwischen den Meß- und Literaturwerten liefert für Ni eine Abweichung bis zu 15 % in einem Energiebereich zwischen 0.3 und 2.5 MeV, wobei der Eichfaktor sich um etwa drei Größenordnungen ändert. Bei Cr wächst der Unterschied bis zu 22 % im gleichen Energiebereich. Für Cl ergibt sich in einem Energiebereich von 0.5 bis 2.0 MeV eine Abweichung bis zu 12 %. Viel höher ist sie bei 0.3 MeV, nämlich 52 %. Dabei besteht die Möglichkeit, daß diese hohe Abweichung bei kleinen Energien im Zusammenhang mit den Schwierigkeiten bei NaCl-Targets (vgl. 7.3) steht. Wenn beispielsweise das Cl teilweise in das Substrat zu größeren Tiefen eindiffundiert ist (nicht nachprüfbar), wäre der große Unterschied qualitativ erklärbar. Eine sehr gute Übereinstimmung im gleichen Energiebereich ergibt sich bei Br. Die

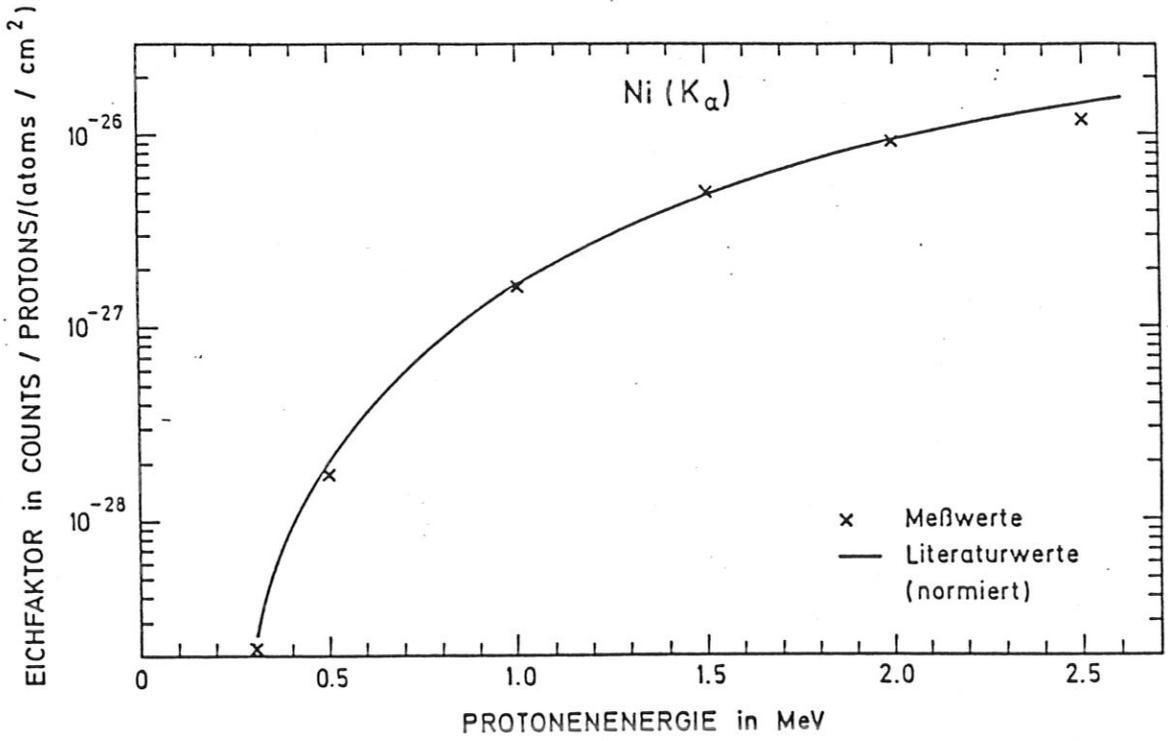


Abb. 30: Energieabhängigkeit des Eichfaktors für Ni K_{α}

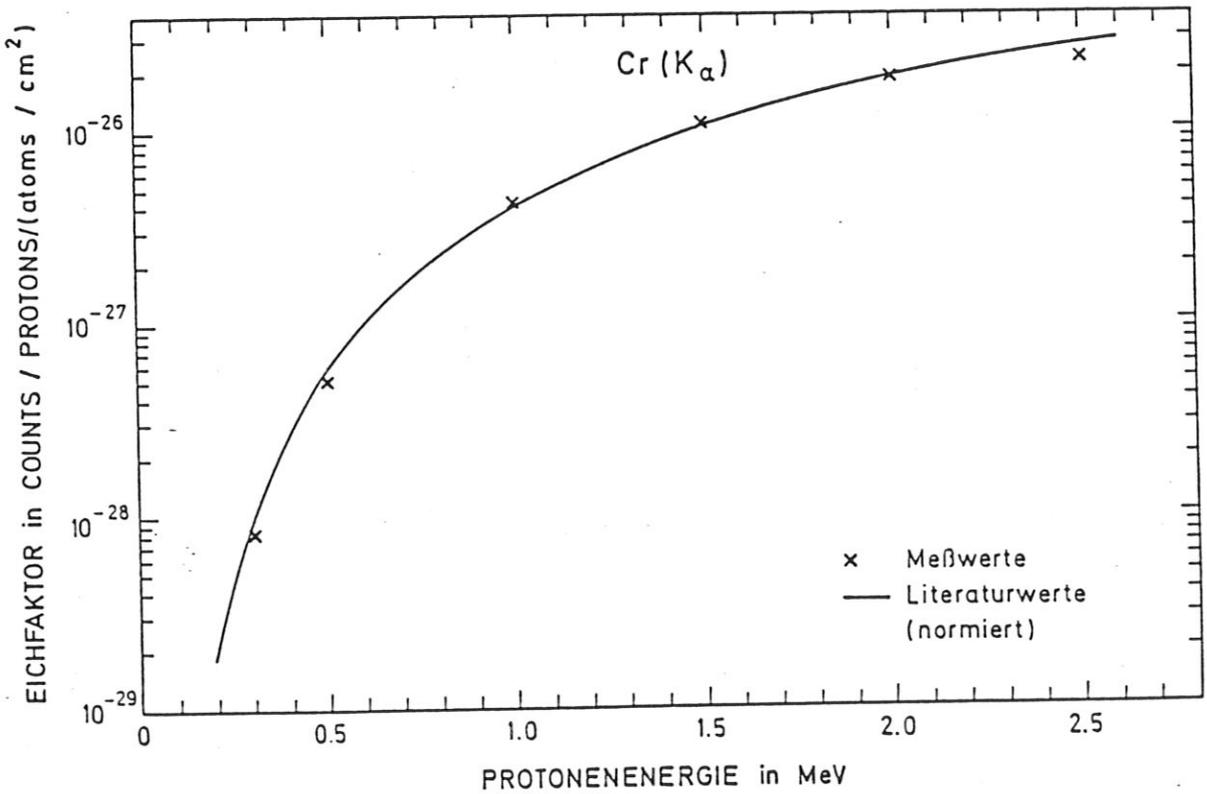


Abb. 31: Energieabhängigkeit des Eichfaktors für Cr K_{α}

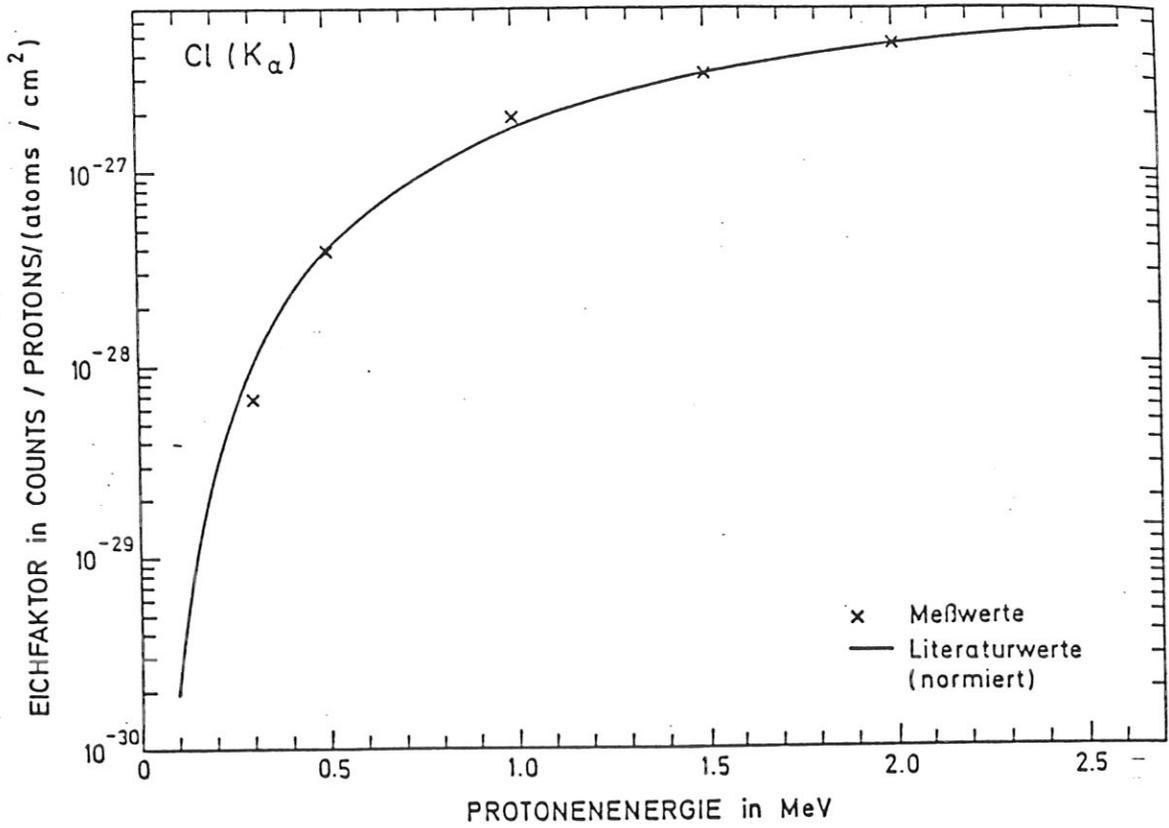


Abb. 32: Energieabhängigkeit des Eichfaktors für Cl K_{α}

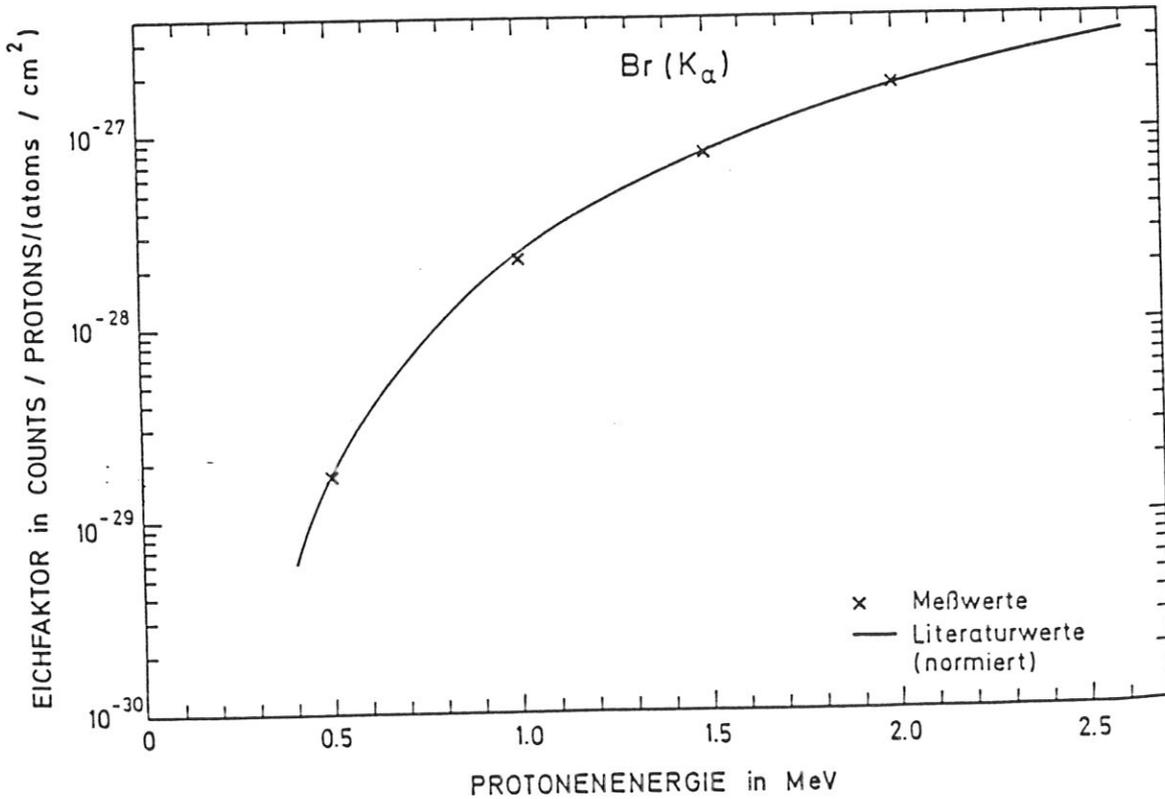


Abb. 33: Energieabhängigkeit des Eichfaktors für Br K_{α}

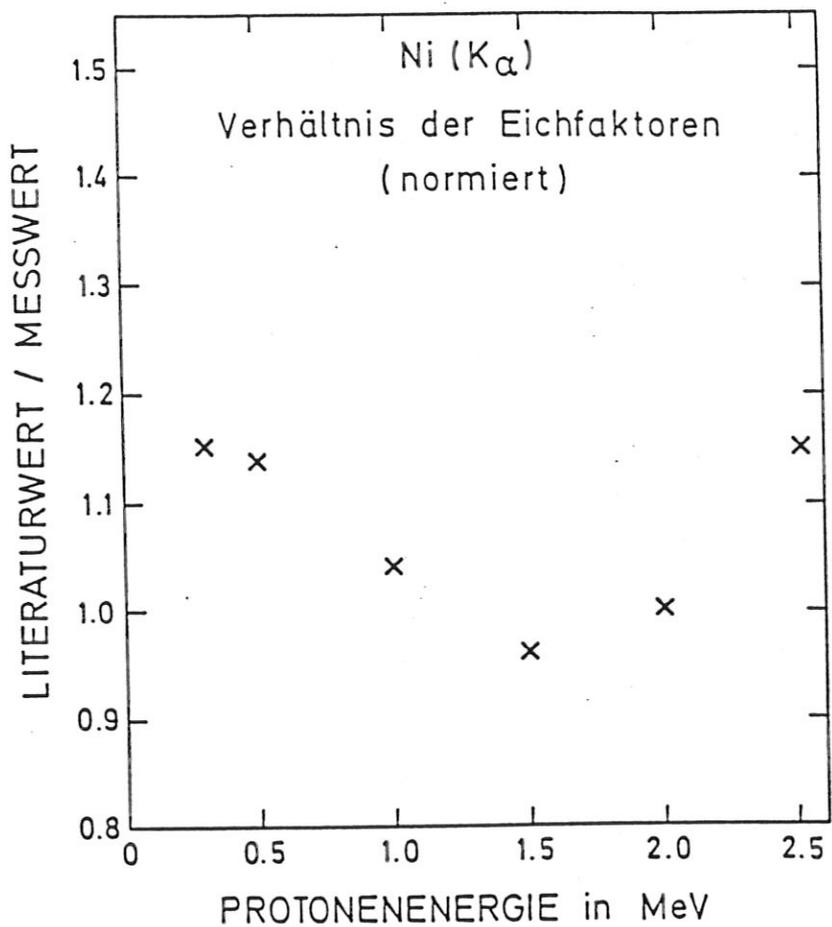


Abb. 34: Verhältnis der Eichfaktoren für Ni K_{α}

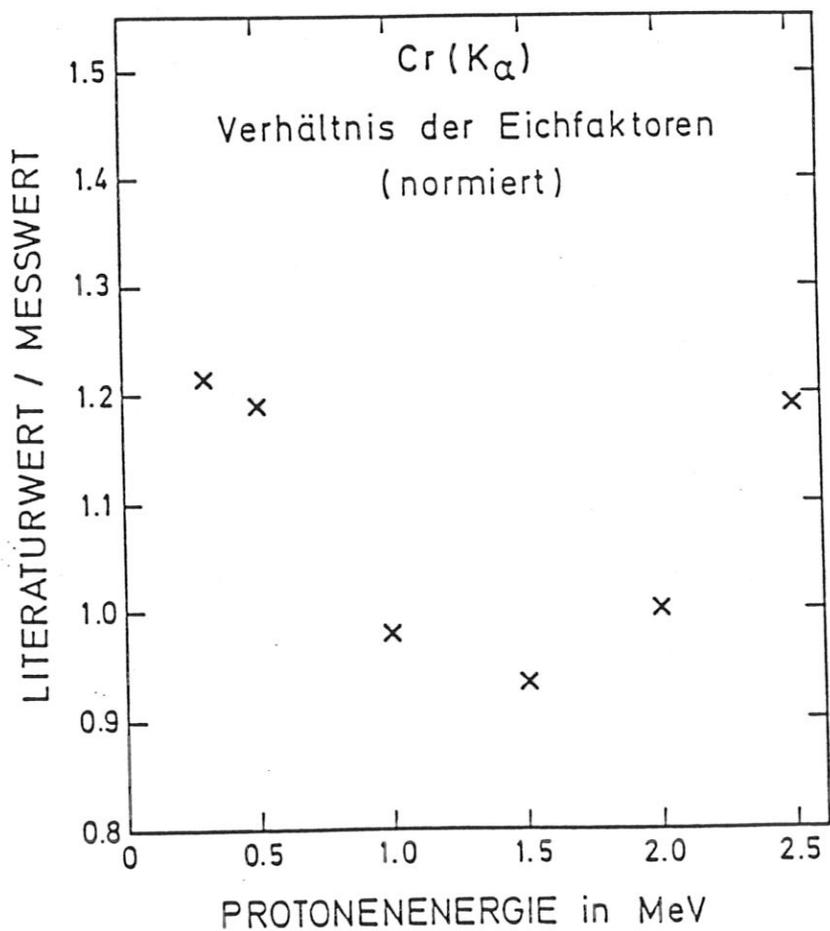


Abb. 35: Verhältnis der Eichfaktoren für Cr K_{α}

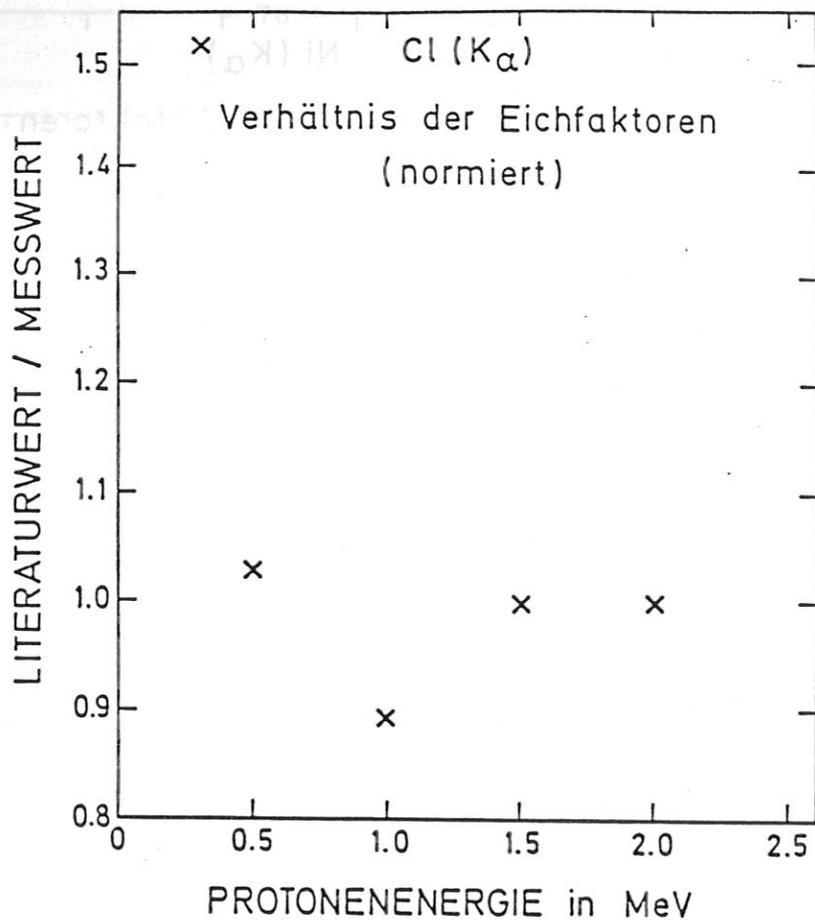


Abb. 36: Verhältnis der Eichfaktoren für Cl K_{α}

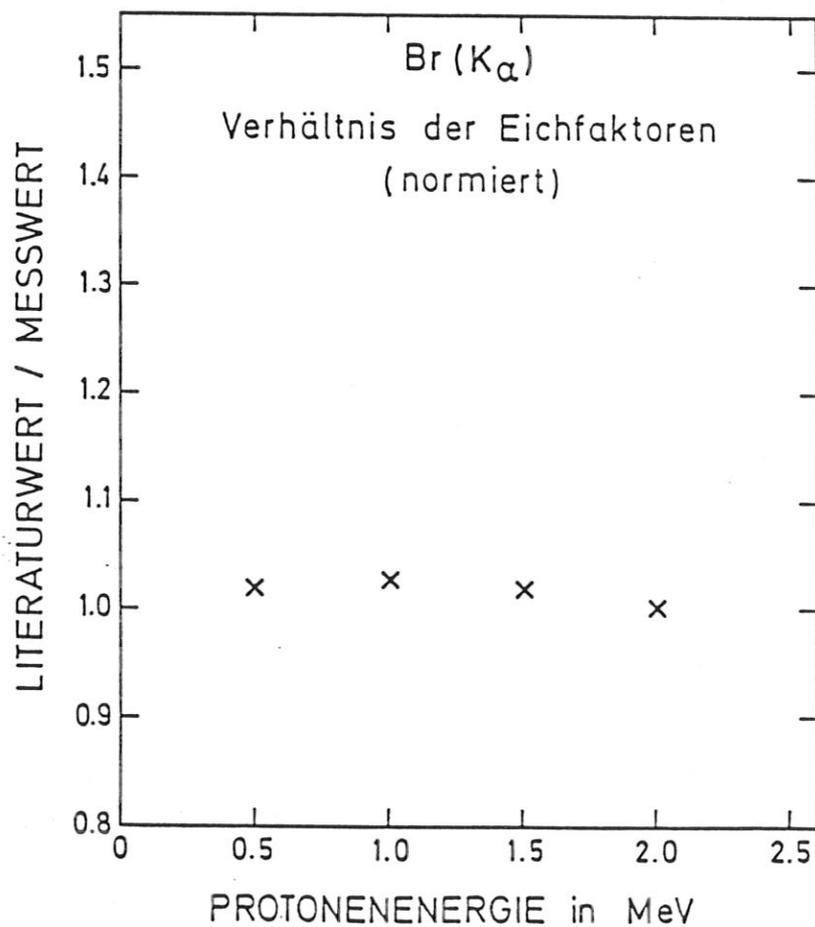


Abb. 37: Verhältnis der Eichfaktoren für Br K_{α}

Abweichung beträgt nur maximal 3 %, während der Eichfaktor um drei Größenordnungen wächst.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß bei allen gemessenen Elementen der Meßwert mit dem Literaturwert des Eichfaktors innerhalb 30 % in einem Energiebereich zwischen 0.5 und 2.5 MeV übereinstimmt, zwischen 1.0 und 2.0 MeV sogar innerhalb 15 %.

Für eine Beurteilung der gefundenen Abweichungen zwischen Literatur- und Meßwert ist zu beachten, daß nicht alle in Abschnitt 7.4 diskutierten Unsicherheiten bei der Energieabhängigkeit eine Rolle spielen. So hebt sich aufgrund der Normierung der Literaturwerte der Einfluß der Flächendichte und des Transmissionsfaktors τ auf die Abweichung auf. Bei den Cl-Eichfaktoren war die Unsicherheit mit 60 % besonders hoch. Der Grund dafür war der hohe erwartete Fehler bei der Berechnung der Selbstabsorption in dicken Target. Dieser ging dann als konstanter Faktor in die Bestimmung der Flächendichte des dünnen Targets ein und hat für die Energieabhängigkeit keine Bedeutung. Im allgemeinen sind deswegen bei Cl Abweichungen von 3 % bereits signifikant. Die gefundenen Abweichungen von 10 - 30 % sind somit deutlich größer als die von Johansson und Johansson /3/ angegebene Genauigkeit des Fits an die Meßpunkte für die Ionisationsquerschnitte im gleichen Energiebereich (vgl. 2.1.1).

7.6 Elementabhängigkeit des Eichfaktors

Für die Elementabhängigkeit wurde der Eichfaktor bei 2.0 MeV und 1.5 MeV Protonenenergie in Abhängigkeit von der Ionisationsenergie der einzelnen Elemente dargestellt (Abb. 38 und 39). Auch hier wurde eine Kurve aus Literaturwerten /3/ aufgetragen. Für den Eichfaktor gilt die Formel (41) entsprechend. Da aber die charakteristischen

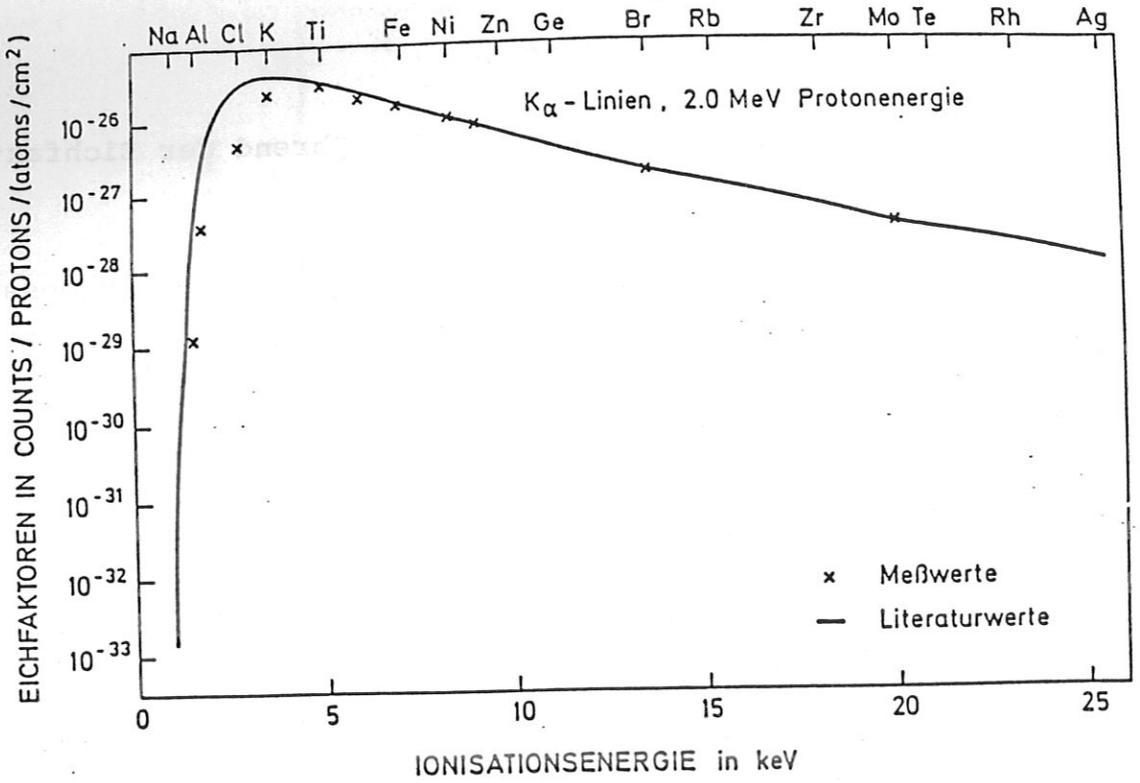


Abb. 38: Elementabhängigkeit des Eichfaktors bei 2.0 MeV Protonenenergie mit Hostaphanfolie

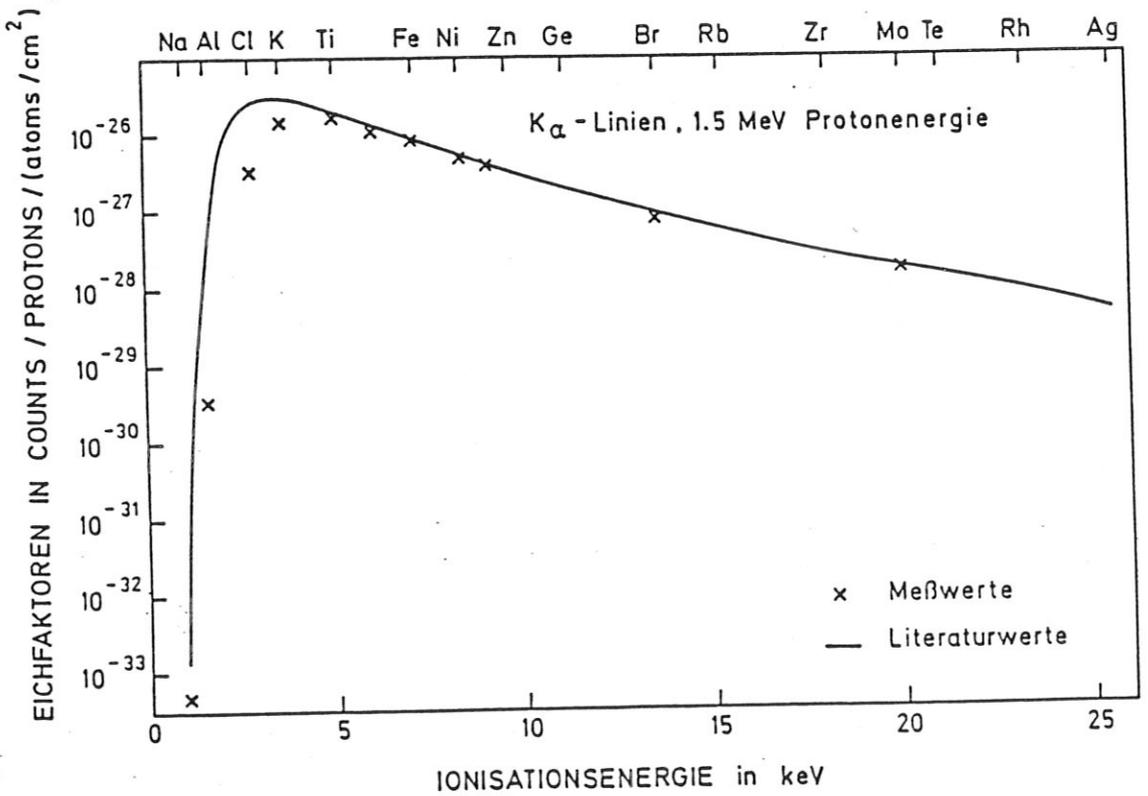


Abb. 39: Elementabhängigkeit des Eichfaktors bei 1.5 MeV Protonenenergie mit Hostaphanfolie

Röntgenenergien nicht mehr konstant sind, wird der Transmissionsfaktor vom gemessenen Element abhängig. Dieser Faktor wurde für fast alle Elemente von Na bis Ag, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, berechnet. Bei Mo mit einer Ionisationsenergie von 20.002 keV wurde der Literaturwert /3/ des Eichfaktors mit dem gemessenen Eichfaktor normiert. Der Meßwert für Al und Si wurde bestimmt, indem die Röntgenausbeute ohne Folie gemessen und mit dem Meßwert des Transmissionsfaktors (vgl. 7.7) multipliziert wurde. Bei Na, in der Darstellung mit 1.5 MeV Protonenenergie, wurde der Eichfaktor ohne Folie bestimmt und anschließend mit dem Literaturwert der Transmission korrigiert (vgl. 7.3). Dieser Meßpunkt nimmt also eine Sonderstellung ein. Die Abbildungen 38 und 39 zeigen deutlich, daß bei leichten Elementen eine erhebliche Abweichung zwischen den Meßwerten und Literaturwerten zu verzeichnen ist.

7.7 Messung der Transmission

Die Abb. 40 zeigt, daß die Abweichung zwischen Literatur- und Meßwert von der Protonenenergie unabhängig ist. Dies

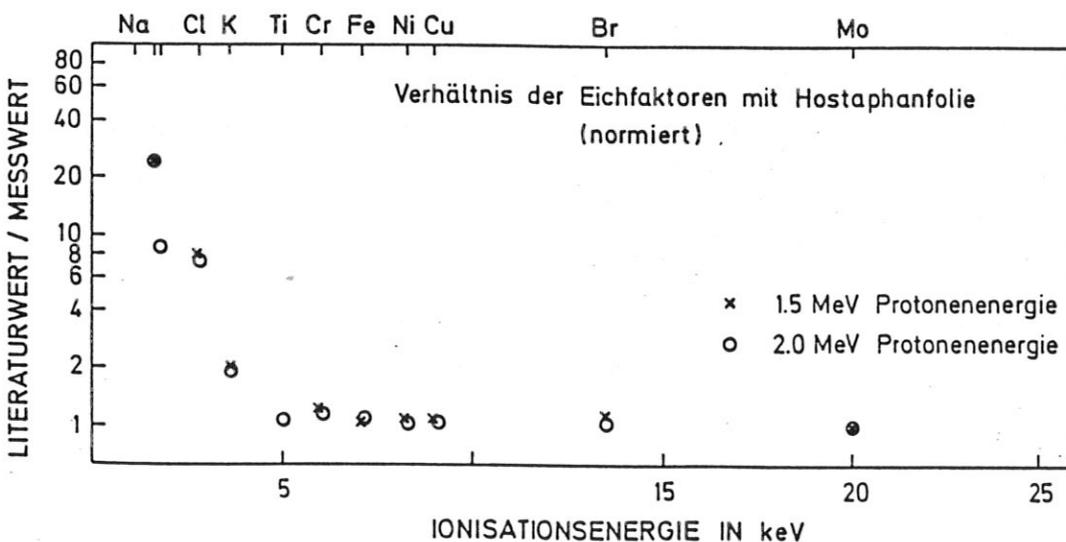


Abb. 40: Verhältnis der Eichfaktoren mit Hostaphanfolie

deutet auf Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Transmissionsfaktoren hin. Die Rechnung zeigt, daß die Absorption in der Hostaphanfolie überwiegt (vgl. 2.4.2). Deshalb wurden für einige Elemente diese Faktoren für Hostaphan gemessen. Bei den leichten Elementen, wie Al und Si, wurde dabei die Röntgenausbeute pro Proton (Y/N_p) bei 0.3 bzw. 2.0 MeV zuerst ohne und dann mit einer Folie von bekannter Dicke gemessen. Entsprechend der Formel (15) gilt:

$$\tau = J(s)/J_0 = \exp(-(\xi \cdot s)) , \quad (42)$$

d.h. das Verhältnis der Ausbeuten pro Proton mit und ohne Folie ergibt den Transmissionsfaktor für eine bestimmte Foliendicke. Hieraus kann der Absorptionskoeffizient wie folgt berechnet werden:

$$\xi = - \ln (\tau) / S \quad (43)$$

ξ in μm^{-1} , wenn s in μm eingesetzt wird. Eine Zusammenstellung der Transmissionsfaktoren und Absorptionskoeffizienten zeigt Tabelle 2. Bei den schweren Elementen wie Ni und Mo wäre eine Messung der Röntgenausbeute ohne Folie wegen der hohen Ausbeute für Si K_α von der Unterlage ungünstig. Deshalb wurde für diese Fälle die Messung mit 250 und 50 μm dicken Folien durchgeführt. Das Verhältnis der Ausbeuten ergab den Transmissionsfaktor für eine Foliendicke von 200 μm . Der Absorptionskoeffizient wurde entsprechend Formel (43) berechnet. Mit Hilfe der in Tabelle 2 angegebenen Koeffizienten lassen sich für beliebige Dicken der Hostaphanfolie die Transmissionsfaktoren nach Formel (42) berechnen.

Element	Folien- dicke in μm	Transmissions- faktor gemessen	Absorptions- koeffizient in μm^{-1} gemessen	Absorptions- koeffizient in μm^{-1} Literaturwerte
Al	19	0.032 ± 0.003	0.183 ± 0.006	0.129
	50	$(7.3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$		
Si	19	0.121	0.114 ± 0.003	0.0817
	50	$(2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$		
Cl	50	0.182	0.034	0.0247
Ni	200	0.763	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$
Mo	200	1.0 ± 0.06 (≥ 0.94)	$0.00 \pm 3 \cdot 10^{-4}$ ($\leq 3 \cdot 10^{-4}$)	$1.0 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2: Absorptions- und Transmissionskoeffizienten für Hostaphanfolie mit verschiedener Dicke.

7.8 Vergleich der gerechneten und gemessenen Transmissionsfaktoren

Bei Elementen mit niedriger Atommasse unterscheiden sich die gerechneten und gemessenen Transmissionsfaktoren in der Hostaphanfolie beträchtlich. Beispielsweise ergibt bei Al die Rechnung einen Faktor $1.55 \cdot 10^{-3}$, während der gemessene Wert $7.3 \cdot 10^{-5}$ lautet. Der Unterschied zwischen beiden Werten würde einen Fehler von 40 % in den Angaben zur Hostaphanfolie (Dicke oder Absorptionskoeffizient) bedeuten, wenn der gemessene Wert richtig ist. Ein entsprechend großer Fehler in der Angabe der Zusammensetzung (Stöchiometrie) der Folie ist sehr unwahrscheinlich. Da der Fehler bei Ni auf 17 % zurückgeht, wird die große Ab-

weichung bei den leichten Elementen nicht nur auf falsche Angaben zur Absorberdicke zurückzuführen sein. Folglich sind wahrscheinlich die angenommenen Absorptionskoeffizienten ungenau. Abbildung 41 bestätigt die ungenaue Rechnung der Transmission am Beispiel von Al, Si und Cl für 50 μm Folie. Bei Ni verringert sich die Abweichung auf 1 %, wobei der gemessene Faktor 0.935 beträgt. Ab Rb mit 15.2 keV Ionisationsenergie wird die Transmission beinahe eins.

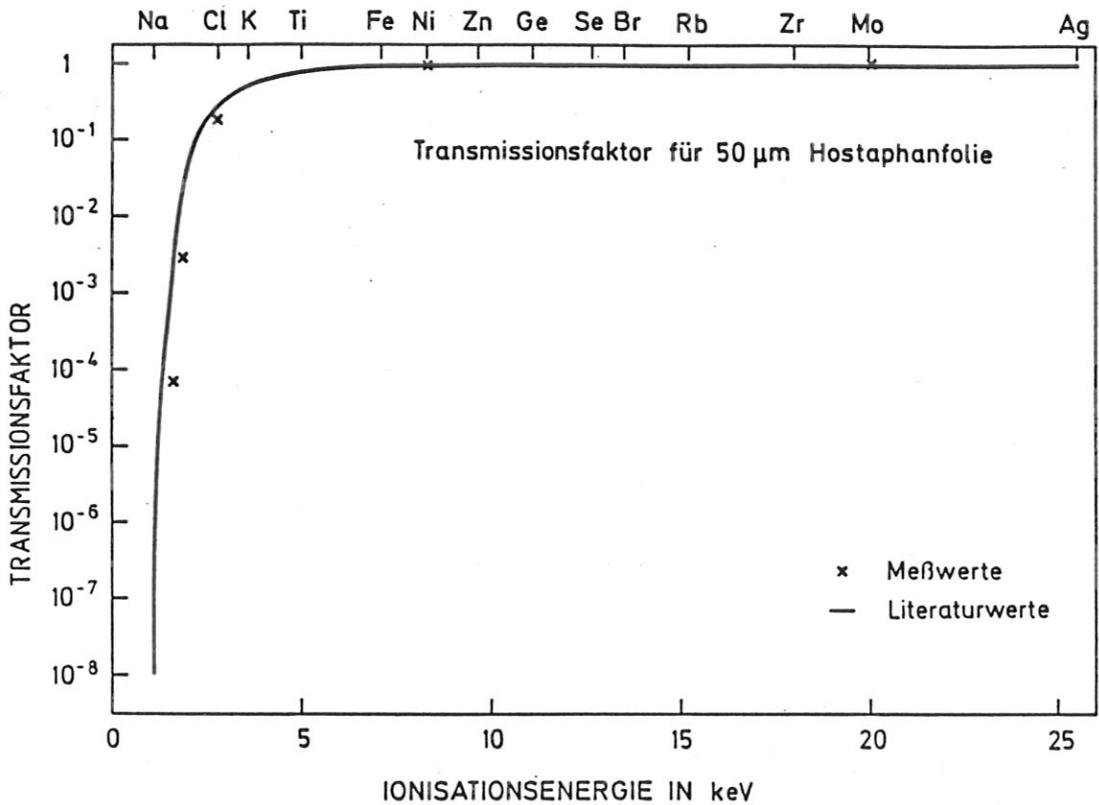


Abb. 41: Transmissionsfaktoren für 50 μm Hostaphanfolie

7.9 Vergleich der Eichfaktoren ohne Hostaphanfolie

Entsprechend den Abbildungen 38 und 39 wurden in Abb. 42 und Abb. 43 die gemessenen und berechneten, bei Mo normierten Eichfaktoren ohne Hostaphanfolie für 2.0 und 1.5 MeV dargestellt. Dabei wird deutlich, daß die Abweichungen zwischen Meß- und Literaturwerten wesentlich kleiner sind

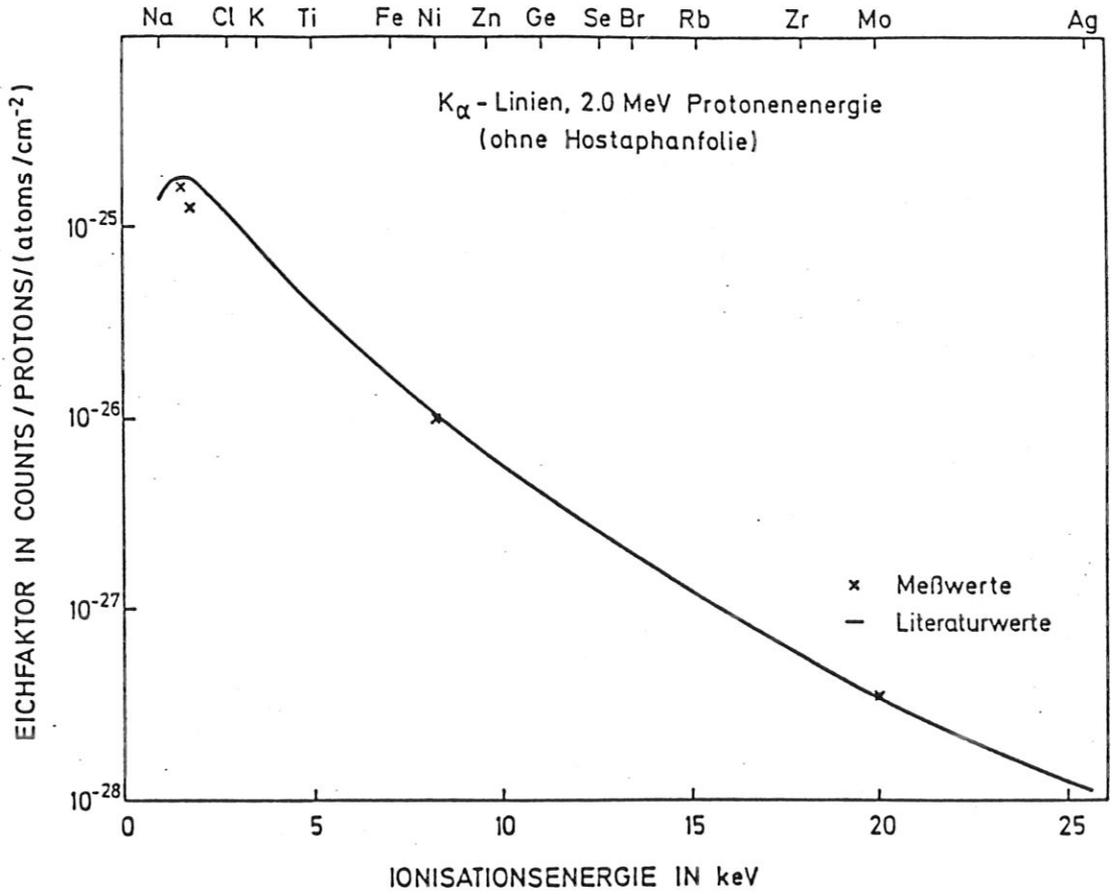


Abb. 42: Elementarabhängigkeit des Eichfaktors bei 2.0 MeV Protonenenergie ohne Hostaphanfolie

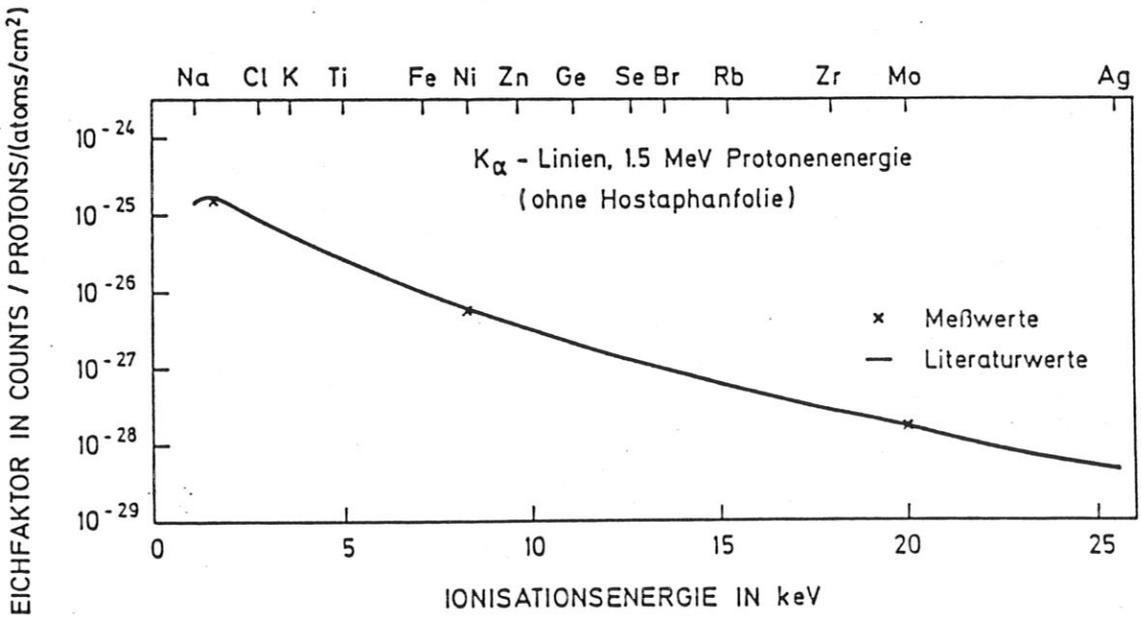


Abb. 43: Elementabhängigkeit des Eichfaktors bei 1.5 MeV Protonenenergie ohne Hostaphanfolie

als bei der Darstellung mit Hostaphan. Beispielsweise beträgt die Abweichung für Al 16 % und Si 48 % bei 2 MeV. Einen Vergleich des Verhältnisses zwischen Literatur- und Meßwert bei der Messung mit und ohne Folie liefern die Abbildungen 44 und 45. Auch diese Darstellungen weisen auf ungenaue Rechnung der Transmissionsfaktoren hin.

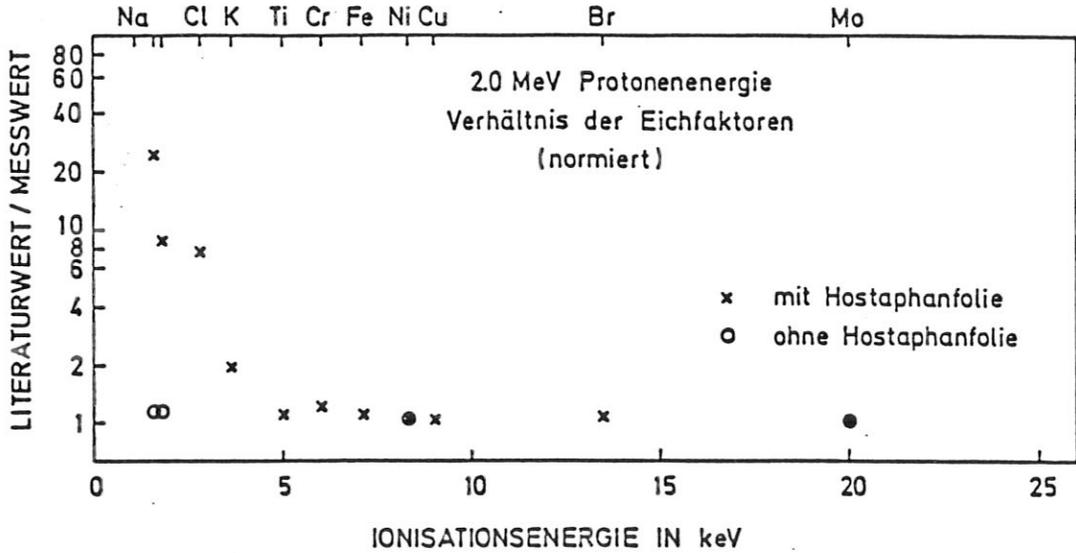


Abb. 44: Verhältnis der Eichfaktoren bei 2.0 MeV mit und ohne Hostaphanfolie

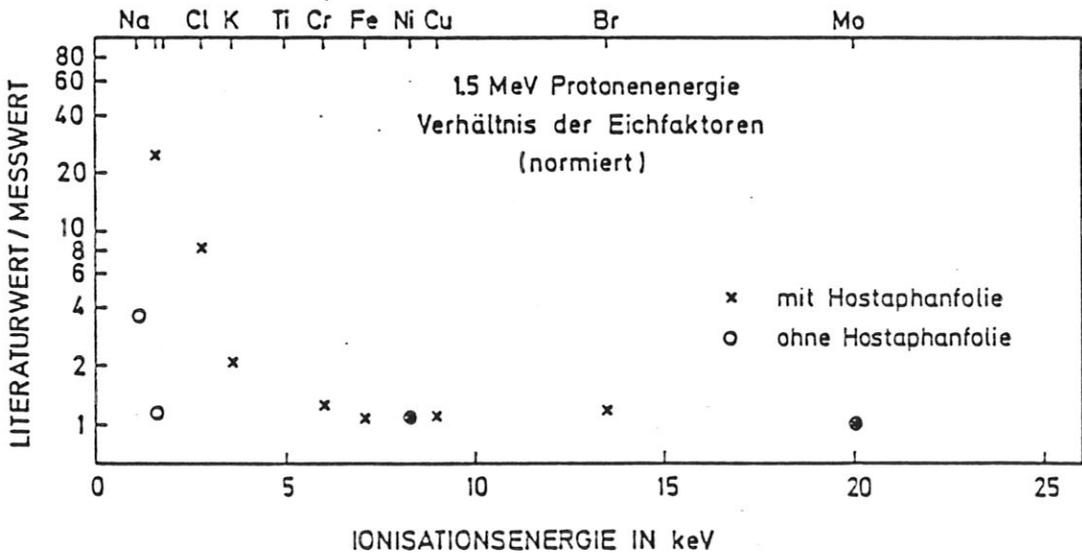


Abb. 45: Verhältnis der Eichfaktoren bei 1.5 MeV mit und ohne Hostaphanfolie

7.10 Absolutwerte für den Produktionsquerschnitt

Nach Formel (41) kann mit Hilfe der gemessenen Transmissionsfaktoren und des Raumwinkels $\Delta\Omega$, der vom Zähler erfaßt wird (vgl. 4.5) auf den gemessenen Absolutwert des differentiellen Wirkungsquerschnittes geschlossen werden. Dabei gilt:

$$d\sigma_K/d\Omega = F/(\Delta\Omega \cdot \tau) \quad . \quad (44)$$

Für Ni ergibt sich beispielsweise mit τ gleich 0.934 für 50 μm Folie und einem Raumwinkel von $3.9 \cdot 10^{-3}$ sr ein differentieller Wirkungsquerschnitt von $2.54 \cdot 10^{-24}$ cm^2/sr bei 2 MeV Protonenenergie. Der entsprechende Literaturwert nach Johansson und Johansson /3/ beträgt $3.54 \cdot 10^{-24}$ cm^2/sr . Die Abweichung zwischen Literaturwert und Meßwert beträgt 40 %. Die relativ hohe Differenz wird hauptsächlich auf die ungenaue Bestimmung des Raumwinkels zurückgeführt (vgl. 4.5). Maenhaut und Raemdonck /17/ stellten fest, daß der effektive Raumwinkel um 32 % kleiner ist als der geometrisch mit der vom Hersteller angegebenen Zählerfläche berechnete. Deshalb ist es vernünftiger, den Raumwinkel $\Delta\Omega$ aus diesem Vergleich zu bestimmen. Mit dem oben angegebenen Wert für τ und dem Literaturwert für den Wirkungsquerschnitt folgt für den Raumwinkel ein experimenteller Wert von $2.8 \cdot 10^{-3}$ sr.

8. Zusammenfassung

Für die quantitative Auswertung der protoneninduzierten Röntgenanalyse wurden Eichfaktoren für eine Vielzahl von Elementen bestimmt. Obwohl auch viele Messungen der L- und M-Linien vorliegen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die K-Linien ausgewertet.

Tabelle 1 liefert die experimentellen Eichfaktoren für Messungen mit einer 50 μm dicken, externen Hostaphanfolie (Absorber). Für die meisten Elemente sind die Eichfaktoren mit einer Genauigkeit von 4 % bestimmt worden. Bei den leichten Elementen wie Al und Si beträgt die Unsicherheit aufgrund der Transmissionsmessung 18 % bzw. 21 %. Für den Cu-Eichfaktor bei 2.0 MeV wächst der mittlere quadratische Fehler auf 6 %.

Eine Sonderstellung nehmen die Eichfaktoren für Na und Cl ein. Bereits die Herstellung von brauchbaren NaCl-Targets war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Hinzu kommt die hohe Absorption von Na-Röntgenquanten in der Hostaphanfolie und das Problem der Selbstabsorption von Na- und Cl-Signalen im dicken NaCl-Target. Deshalb ist besonders der Eichfaktor für Na mit größter Vorsicht zu betrachten, er kann bis zu einem Faktor zwei falsch sein. Für die Cl-Eichfaktoren ergibt sich eine Unsicherheit von 60 %.

Es konnte gezeigt werden, daß für Elemente mit Z größer 12 die analytische Formel nach Johansson und Johansson /3/ für die Energieabhängigkeit der Ionisationsquerschnitte innerhalb 30 % in einem Energiebereich zwischen 0.5 und 2.5 MeV, in dem am häufigsten benutzten Bereich von 1.0 - 2.0 MeV sogar innerhalb 15 % stimmt. Bei niedrigeren Protonenenergien wird die Abweichung deutlich größer. Abweichungen zwischen gemessenen und gerechneten Eichfaktoren sind hauptsächlich auf die unzulängliche Berechnung der Transmission für die benützte Hostaphanfolie

vor dem Zähler und möglicherweise für leichte Elemente auch im Berylliumfenster des Zählers zurückzuführen. Abweichungen beim Absolutwert des Wirkungsquerschnittes sind eher auf eine große Unsicherheit bei der geometrischen Bestimmung des vom Zähler erfaßten Raumwinkels begründet.

Um genauere Aussagen über die Güte der Absorptionskoeffizienten in der Literatur zu machen, wären weitere Messungen der Transmissionsfaktoren besonders in Hostaphan und Beryllium, aber auch in anderen Absorbieren notwendig. Für weitere Anwendung würde dann die Messung der Transmission durch Hostaphan genügen, um Eichfaktoren entsprechend der Gleichung (41) mit dem experimentell bestimmten Raumwinkel $\Delta\Omega = 2.8 \cdot 10^{-3}$ sr zu berechnen. Dies gilt wenigstens in dem Energiebereich zwischen 1.0 - 2.0 MeV.

Unzulänglich war das verwendete Auswerteprogramm, hauptsächlich im Hinblick auf die Auswertung des Untergrunds. Es bleibt zu hoffen, daß das neue Programm benutzerfreundlicher ist.

- /1/ J.W. Mayer, E. Rimini, "Ion Beam Handbook for Material Analysis"; 5. "Ion Induced X-Rays", edited by J.V. Mitchell und J.F. Ziegler
- /2/ J.S. Hansen, Phys. Rev. A8 (1973) 882
- /3/ S.A.E. Johansson, T.B. Johansson, Nucl.Instr. and Methods 137 (1976) 473
- /4/ J.D. Garcia, R.J. Fortner, T.M. Kavanagh, Reviews of Modern Physics, Vol. 45, Number 2, Part I, 11 (1973)
- /5/ E. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus, K. Kemp, Nucl.Instr.and Methods 116 (1974) 487
- /6/ J.F. Ziegler: "Hydrogen, Stopping Powers and Rangers in All Elements", Pergamon Press
- /7/ VDI-Bildungswerk; Lehrgang: Vakuumaufdampftechnik; Deutsche Arbeitsgemeinschaft Vakuum (DAGV), 1971
- /8/ K. Bethge: "Kernphysikalische Analysemethoden in der Materialforschung", Phys. Bl. 40 (1984) Nr. 4
- /9/ J.F. Ziegler: "Helium, Stopping Powers and Rangers in All Elements", Pergamon Press
- /10/ EG & G ORTEC, "Si(Li) X-Ray Detector Operating and Service Manual"
- /11/ Canberra Operator's Manual, Modell 8075, Analog-to-Digital Converter
- /12/ EG & G ORTEC, "Model 739 Amplifier Operating and Service Manual"
- /13/ D.D. Cohen, Nucl.Instr.an Methods 178 (1980) 481
- /14/ P. Axel, Rev.Sci.Instrum. 25 (1945) 391; S.J.B. Reed and N.G. Ware, J.Phys. E5 (1972) 582
- /15/ W.M.J. Veigele, Atomic Data Tables 5 (1973) 51
- /16/ P. Espen, H. Nullens, W. Maenhaut, "Computer Evaluation of Photon, Electron, and Proton-Induced X-Ray Spectra",
- /17/ W. Maenhaut and H. Raemdonck, Nucl.Instr.and Methods B1 (1984) 123.

Herr Prof. Sotier hat diese Arbeit dankenswert seitens der Fachhochschule vertreten. Sein Entgegenkommen und seine Hilfsbereitschaft haben mich tief beeindruckt.

Für die tagtägliche Betreuung danke ich respektvoll Herrn Dr. Børgesen und herzlich dem "Peter", wenn wissenschaftlicher Höhenflug populär zu fassen war.

Herr Kukral lieferte die reinlichsten Proben. Herrn Wackers Meisterkreationen wurden wenn, dann zügig gebaut - beiden verdanke ich die flüssige Durchführung aller Messungen.

Herr Schmidl verriet das Beschleuniger-ABC mit freundlicher Routine und war bei schmorender Elektronik mit Rat und Tat zur Stelle.

Den Herren Doktoren Scherzer, Englert und Staudenmaier danke ich für geneigte Ohren bei schüchternen Fragen zu flankierenden Problemen.

Herrn Dr. Behrisch und seiner Abteilung gilt für den freundlich geschaffenen Arbeitsplatz und das einmalige Klima mein ausdrücklicher Dank.

Frau Kraus sorgte - zwangsläufig zuletzt - für die bewährte Leserlichkeit.

Bei so umfassender Kompetenz und Hilfsbereitschaft sollten Schwierigkeiten nichtig erscheinen. Aber man ist schwach zuweilen und dann empfänglich für menschlichen Trost und moralischen Beistand. Wer wußte das, wenn nicht Hipp, Hipp ... Herr Hippele.