

# **Neue Verfahren der Datenverarbeitung für die PIXE-Mikrostrahlanalytik**

**Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg**

**vorgelegt von  
Andreas Krüger  
aus Hamburg**

**Hamburg  
2004**

Gutachter der Dissertation:	Dr. M. Niecke Prof. Dr. W. Scobel
Gutachter der Disputation:	Dr. M. Niecke Prof. Dr. K. Wick
Datum der Disputation:	24. Juni 2004
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. H. D. Rüter
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. R. Wiesendanger
Dekan des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. G. Huber

# 1 Zusammenfassung und Abstract

## 1.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Verbesserung der Messdatenerfassung und -verarbeitung an der Hamburger 2 MeV-Protonenmikrosonde beschrieben. Neben der Entwicklung einer neuen, optimal auf die Protonenmikrosonde abgestimmten Messdatenerfassungselektronik unter Einsatz eines programmierbaren Logikbausteins und einer Standard-Schnittstelle zum Messcomputer wird ein neues Verfahren zur automatischen Protonenstrahl-Fokussierung vorgestellt. Die Schwerpunkte dieser Arbeit liegen in der Weiterentwicklung der Software zur Messdatenerfassung und -aufbereitung sowie der Entwicklung eines neuen Messdatenauswertungsprogramms. Dabei wurden die Korrekturrechnungen für die Auswertung semi-dicker und dicker Targets einbezogen und ein Fit entwickelt, der simultan alle Parameter (Linien mit Low-Energy-Tailing, Energieskalierung, Linienbreite, Pile-Up-Korrektur, Escape-Peaks, Referenzpeak, Rauschuntergrund, Bremsstrahlungsuntergrund und Absorber-Transmission) anpasst. Eine weitere Entwicklung im Rahmen dieser Arbeit ist die Parametrisierung der wichtigsten PIXE-Tabellendaten (Stopping-Power, Ionisationswirkungsquerschnitte, Fluoreszenzausbeuten und Massenschwächungskoeffizienten) für alle Elemente mit einem kleinen Satz von Parametern, die Tabellierung der benötigten Elementdaten und der detektorspezifischen Eichungen sowie die automatische Verarbeitung in der Software. Schließlich werden Beiträge für den Einsatz der Protonenmikrosonde in verschiedenen Themenbereichen dargestellt. Es wird demonstriert, wie die Messdatenerfassung, -aufbereitung und -auswertung als Werkzeuge bei verschiedenen Fragestellungen (z.B. in der Geologie oder bei der Analyse der Schwermetallbelastung bzw. der Pigmentierung von Vogelfedern) oder zur allgemeinen Verbesserung der Messmethode dienen können und der Protonenmikrosonde ganz neue Anwendungsfelder eröffnen.

## 1.2 Abstract

In this work the improvement of the data acquisition and processing at the 2 MeV-Hamburg proton microprobe is described. Apart from the development of a new measurement data acquisition electronics optimised for the proton microprobe that uses a programmable logic device and a standard interface to the measurement computer, a new scheme for automatic proton beam focussing is presented. The central points of this work are the improvement of the software for data acquisition and processing, and the development of a new data analysis program. The corrective calculations for the analysis of semi-thick and thick targets have been included as well as a fit that adjusts all parameters (lines with low-energy tailing, energy scale, line width, pile-up correction, escape peaks, reference peak, noise background, bremsstrahlung background and absorber transmission) simultaneously. Another development during this work is the parameterisation of the most important PIXE tabular data (stopping power, ionisation cross sections, fluorescence yields and mass attenuation coefficients) for all elements with a small set of parameters, the tabulation of the necessary element data and the detector specific calibrations and their automatic processing by the software. Finally, the contributions to the application of the proton microprobe in different fields are presented. It is demonstrated in which way the data acquisition, processing and analysis can serve as tools in various applications (e.g. in geology or in the analysis of heavy metal load or the pigmentation of bird's feathers) or for the common improvement of the measuring method, and can open completely new fields of application for the proton microprobe.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung und Abstract.....</b>	<b>3</b>
1.1	Zusammenfassung.....	3
1.2	Abstract .....	3
<b>2</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Physikalische und experimentelle Grundlagen.....</b>	<b>8</b>
3.1	Einführung .....	8
3.2	Charakteristische Röntgenstrahlung.....	8
3.3	Van-de-Graaff-Generator.....	10
3.4	Strahlführung .....	11
3.5	Probenkammer und Messdatenerfassung .....	12
3.6	Neben- und Störeffekte .....	14
3.6.1	Bremsstrahlungsuntergrund .....	14
3.6.2	Escape-Peak .....	15
3.6.3	Pile-Up-Peak.....	15
3.6.4	Absorption der Röntgenstrahlung .....	16
3.6.5	Tailing.....	17
3.6.6	Statistik und Diskretisierung .....	19
<b>4</b>	<b>Weiterentwicklung der Messdatenerfassung und Strahlfokussierung.....</b>	<b>21</b>
4.1	Einführung .....	21
4.2	Realisierung der neuen Elektronik zur Messdatenerfassung.....	23
4.3	Strahl-Fokussierung .....	28
<b>5</b>	<b>Programm zur Auswertung der Messdaten.....</b>	<b>30</b>
5.1	Grundlagen .....	30
5.1.1	Einführung .....	30
5.1.2	Der Least-Squares-Fit .....	30
5.2	Korrekturrechnung für dicke und semidicke Targets .....	33
5.2.1	Einführung .....	33
5.2.2	Berechnung des Korrekturfaktors .....	33
5.3	Programmtechnische Realisierung .....	36
5.3.1	Einführung .....	36
5.3.2	Basisklasse .....	37
5.3.3	Energieskalierung .....	39

5.3.4	Linienbreite.....	40
5.3.5	Röntgen-Absorber .....	41
5.3.6	Pile-Up-Korrektur.....	41
5.3.7	Escape-Wahrscheinlichkeit .....	43
5.3.8	Röntgen-Linien mit Tailing .....	45
5.3.9	Elektronischer Referenzpeak (Pulser) .....	47
5.3.10	Elektronischer Rauschuntergrund.....	48
5.3.11	Importierte Untergrundspektren .....	49
5.3.12	Parametrisierter Untergrund .....	49
<b>5.4</b>	<b>Der Fit aus Benutzersicht .....</b>	<b>50</b>
5.4.1	Anpassungsdialog .....	50
5.4.2	Untergrunddialog.....	52
5.4.3	Ladungsdialog .....	53
5.4.4	Detektordialog .....	54
5.4.5	Dialog für Matrixkorrekturen .....	55
<b>6</b>	<b>Parametrisierungen der PIXE-Tabellendaten .....</b>	<b>57</b>
<b>6.1</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>57</b>
<b>6.2</b>	<b>Die Parameter im Datenbestand .....</b>	<b>57</b>
6.2.1	Version .....	57
6.2.2	Element-Namen .....	58
6.2.3	Stopping-Power .....	58
6.2.4	Dichte und Atommasse.....	60
6.2.5	K- und L-Schalen Ionisationswirkungsquerschnitt.....	60
6.2.6	Röntgen-Fluoreszenzausbeuten .....	62
6.2.7	Röntgen-Energien und generische Ausbeuten .....	62
6.2.8	Massenschwächungskoeffizienten.....	62
6.2.9	Verbesserte Massenschwächungskoeffizienten .....	64
6.2.10	Detektordaten .....	65
<b>7</b>	<b>Beiträge zur Verbesserung der Analysemethode.....</b>	<b>66</b>
<b>7.1</b>	<b>Einführung.....</b>	<b>66</b>
<b>7.2</b>	<b>Anwendung der Tailing-Funktion .....</b>	<b>66</b>
<b>7.3</b>	<b>Untersuchung von Vogelfedern.....</b>	<b>67</b>
<b>7.4</b>	<b>Neue Operationen für die Pulshöhenanalyse .....</b>	<b>71</b>
<b>7.5</b>	<b>Korrektur für semidicke Targets.....</b>	<b>75</b>
<b>7.6</b>	<b>Allgemeine Verbesserung der Messmethode .....</b>	<b>76</b>
<b>8</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>79</b>

<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>80</b>
<b>10</b>	<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>84</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>86</b>
11.1	Parameter aus der PIXE.XLS .....	86
11.2	VHDL-Programm.....	89
11.3	MSK-Fit-Programm XRAY2.CPP.....	97
11.4	Absorptionskanten KANTEN.CSV .....	104

## 2 Einleitung

Die Fortschritte in Elektronik und elektronischer Datenverarbeitung haben auf dem Gebiet der Mikrosonden zur orts aufgelösten Elementanalyse in den letzten beiden Jahrzehnten einen gewaltigen Entwicklungsschub gebracht. Diese Arbeit befasst sich mit der Optimierung der Messdatenerfassung und -auswertung an der Hamburger Protonenmikrosonde. Dabei wurden teilweise vorhandene Systeme erweitert und auf den neuesten Stand gebracht, teilweise völlig neue Möglichkeiten und Werkzeuge geschaffen.

Ziele der vorliegenden Arbeit waren:

1. Eine leistungsfähige Schnittstelle zwischen dem Experiment, d.h. den Signalen der Detektoren und dem für die Datenerfassung verwendeten PC zu schaffen, wobei eine Erweiterung der Erfassung und eine Verbesserung der meisten Experimentparameter erreicht werden sollte.
2. Eine Software zu entwickeln, welche die Daten nach den Anforderungen des Experiments quantitativ auswertet und dabei das bereits vorhandene, unter Windows laufende Datenerfassungsprogramm funktional stark erweitert und um die halbautomatische Datenauswertung ergänzt. Dabei sollte auch eine Alternative zu dem weit verbreiteten GUPIX-Programm entwickelt werden, da kommerzielle Software nicht oder nur mit großem Aufwand an die vielfältigen Messaufgaben angepasst werden kann und die zugrundeliegenden Algorithmen und Daten nicht zugänglich sind.
3. Tabellen und Parametrisierungen von Werten zur quantitativen Auswertung zu erstellen, die mit bisher an der Hamburger Protonenmikrosonde nicht erreichter Genauigkeit die zugrundeliegenden Vorgänge beschreiben.
4. Bei der Verbesserung der Analysenmethode mitzuwirken, einer Aufgabe, die in den vergangenen Jahren in der Forschungsgruppe in verschiedenen Arbeiten von Diplomanden und Staatsexamenskandidaten bearbeitet wurde. Hierzu sind in der vorliegenden Arbeit zahlreiche Beiträge geleistet worden, welche die Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit für die erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung, die Fokussierung des Protonenstrahls und die effektive, d.h. an die Messaufgabe angepasste Durchführung der Analyse betreffen.
5. Die Software zur Erfüllung spezifischer Anforderungen, die sich im Rahmen verschiedener Analyseaufgaben u.a. von Diplomanden oder Staatsexamenskandidaten ergaben, zu adaptieren und zu erweitern.

Entsprechend den geschilderten Zielsetzungen wird in der vorliegenden Arbeit – nach einer Darstellung der Funktionsweise der Hamburger Protonenmikrosonde (Kap. 3) – zunächst die Messdatenerfassung (Kap. 4), die Auswertung der Messdaten (Kap. 5) und die Tabellierung und Parametrisierung (Kap. 6) beschrieben.

Im Kap. 7 schließlich werden die zur Verbesserung der Methodik und der Optimierung der Untersuchungsmethode geleisteten Beiträge dargestellt.

### 3 Physikalische und experimentelle Grundlagen

#### 3.1 Einführung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Hamburger Protonenmikrosonde, die in der Arbeitsgruppe Umweltanalytik des ersten Instituts für Experimentalphysik eingesetzt wurde. Eine Protonenmikrosonde besteht aus einem Hochspannungs-Generator, der die in einer Ionenquelle erzeugte Ionen beschleunigt und über ein Ablenk- und Fokussiersystem auf die Probe lenkt. Dort wird charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt, die mit einem Halbleiterdetektor nachgewiesen und in einer nachgeschalteten Elektronik ausgewertet wird. Mit dieser Methode ist der ortsaufgelöste, zerstörungsfreie Nachweis von Elementen von Magnesium bis Uran mit einer Auflösung in der Größenordnung von Mikrometern und einer Empfindlichkeit im ppm bis ppb-Bereich möglich.

#### 3.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Der dieser Analysenmethode zugrundeliegende Effekt ist die protoneninduzierte Röntgenanregung von Atomen (PIXE - Proton Induced X-Ray Emission, auch Particle Induced X-Ray Emission). Durch den Beschuss einer Probe mit Protonen oder anderen Ionen kommt es zur Anregung der in der Probe enthaltenen Atome, wobei bei Energien im MeV-Bereich auch innere Schalen ionisiert werden. Nach einer solchen Innerschalen-Ionisation wird die entstandene Lücke durch ein Elektron einer äußeren Schale wieder aufgefüllt. Dabei wird die Bindungsenergiedifferenz entweder als Röntgenquant abgegeben (charakteristische Röntgenstrahlung) oder strahlungslos auf ein schwächer gebundenes Elektron übertragen, das dann emittiert wird (Auger-Effekt). Für den Nachweis der in der Probe enthaltenen Elemente kann im ersten Fall das Röntgenquant mit einem energieauflösenden Detektor nachgewiesen werden (PIXE) oder im zweiten Fall die kinetische Energie der freigesetzten Auger-Elektronen bestimmt werden (Auger-Electron Spectroscopy, AES). Die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines Röntgenquants in Konkurrenz zur Abgabe eines Auger-Elektrons heißt Fluoreszenzausbeute und steigt mit der Ordnungszahl des Elements (siehe Abb. 3-1). An der Protonenmikrosonde in Hamburg wurde hauptsächlich die charakteristische Röntgenstrahlung untersucht, zur Gewinnung weiterer Informationen aber auch Sekundärelektronen nachgewiesen, deren Energie jedoch nicht gemessen wurde.

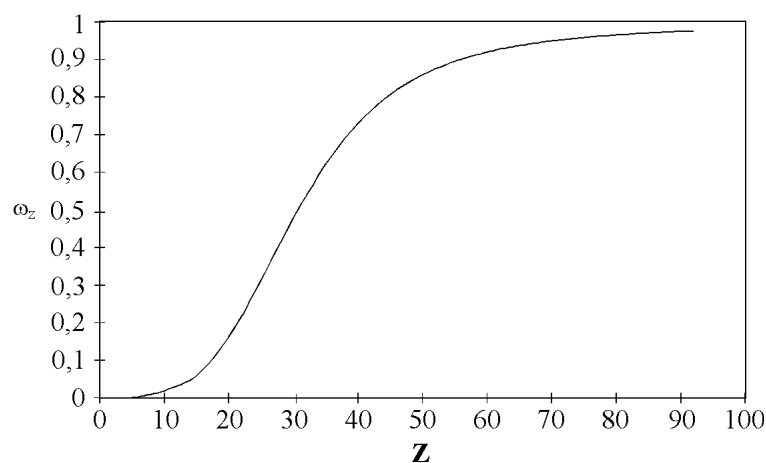


Abb. 3-1 Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Ordnungszahl



Die schwereren, mit der PIXE nachweisbaren Elemente erzeugen mehrere Linien, da zum einen verschiedene Elektronen der inneren Schalen angeregt werden können und zum anderen verschiedene Elektronen aus den äußeren Schalen zum Auffüllen dieser Lücke zur Verfügung stehen (siehe Abb. 3-2). Nach der Siegbahn-Notation kennzeichnen die Großbuchstaben K, L und M die Schale, aus der das entfernte Elektron stammt, ein griechischer Buchstabe als Index die Herkunft des auffüllenden Elektrons ( $\alpha$  für die nächste Schale,  $\beta$  für die übernächste,  $\gamma$  für die drittnächste) und eine Ziffer die Feinstruktur-Aufspaltung. Da die für die PIXE verwendeten Detektoren diese Linien meist nicht auflösen können, wird meist nur die Notation  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$  usw. verwendet. Die Auswertungssoftware muss die weitere Aufspaltung entsprechend berücksichtigen und verfügt dafür über eine ausführliche Datentabelle.

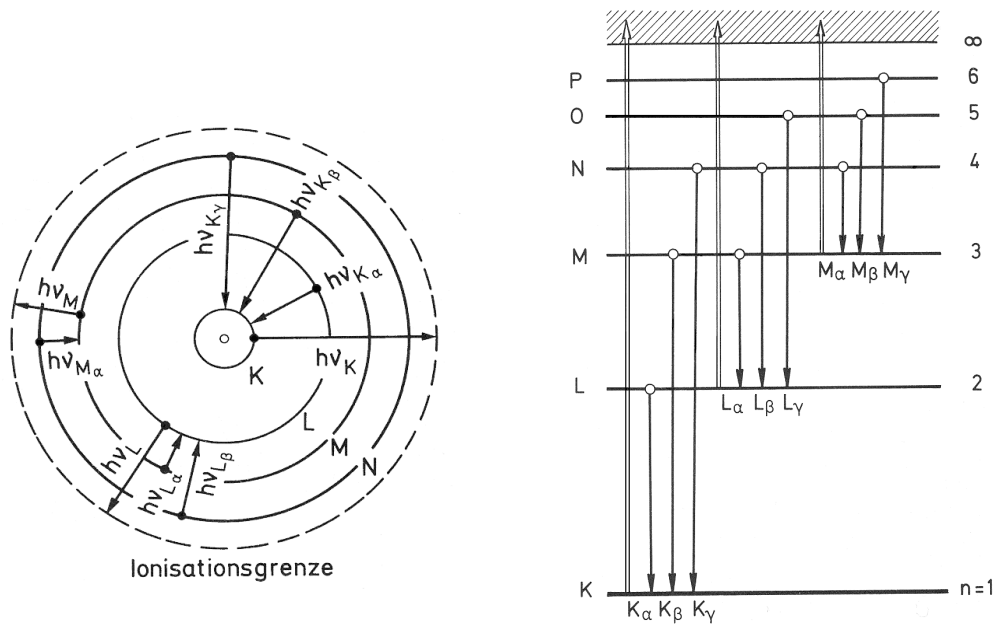


Abb. 3-2 Entstehung der Serien im Röntgen-Spektrum aus [Haken-Wolf 83]

Leider wird die Siegbahn-Notation in der Literatur nicht einheitlich verwendet und kann bezüglich der Feinstruktur-Aufspaltung von diesem Schema abweichen, Abb. 3-3 zeigt ein komplexeres Termschema.

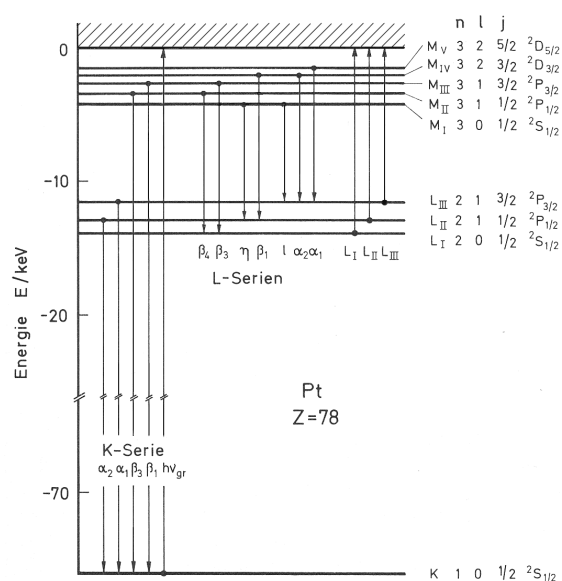


Abb. 3-3 Komplexeres Termschema am Beispiel des Platins

### 3.3 Van-de-Graaff-Generator

Der aus der Kernforschung stammende Van-de-Graaff-Generator ist in einem Drucktank untergebracht, in dem sich zur Isolation Stickstoff und Kohlendioxid unter ca. 20 bar Druck befinden. Obwohl der Generator 2,5 MV erzeugen kann, wird er für die PIXE mit 2,0 MV betrieben, da dann erheblich längere Messzeiten ohne Überschlüsse (sogenannte Sparks) erzielt werden können. Die zur Erzeugung der Spannung benötigte Ladung wird von einer steuerbaren 10-50 kV Spannungsquelle über ein Metallgeflecht auf das mit ca. 6 Hz umlaufende Band aufgebracht und am Kopf des Van-de-Graaff-Generators wieder abgenommen. Durch Einstellung dieser Spannung und damit der aufgetragenen Ladungsmenge können langsame Schwankungen der Beschleunigungsspannung ausgeglichen werden.

Eine schnellere Regelung der Beschleunigungsspannung erfolgt mit einer Spitzenentladung über Nadeln ('Corona-Nadeln'), die in der Nähe der alle Kopfbaugruppen umschließenden Kuppel ('Terminal') positioniert sind. Der Arbeitspunkt (mittlerer Coronastrom) wird durch motorische Verstellung des Abstands der Nadeln zum Terminal eingestellt und Schwankungen der Terminalspeisung werden durch Regelung des Coronastroms mit Hilfe einer Röhre reguliert. Die Laufzeit der Ionen dieses Spitzenentladungsstroms bestimmt die obere Grenzfrequenz von Änderungen der Terminalspeisung, die noch ausgeregelt werden können (im Bereich weniger Hertz). Schnellere Spannungsschwankungen (bis zu etwa 1 kHz [Bock 95]) werden durch Anheben und Absenken des Ionenquellen-Potentials korrigiert.

Die Ionenquelle besteht aus einem Glaskolben, in dem Wasserstoffgas unter geringem Druck (im Millibarbereich) durch einen 200 MHz Radiowellensender ionisiert wird. Da die Energie der elektromagnetischen Wellen des Senders (ca. 80  $\mu\text{eV}$ ) nicht ausreicht, um Wasserstoff direkt zu ionisieren (Ionisationsenergie 13,6 eV, Dissoziationsenergie von  $\text{H}_2$  4,5 eV), müssen sich in dem Gas Ionen und freie Elektronen befinden. Zunächst entstehen diese durch Höhenstrahlung, danach als Kettenreaktion der freigewordenen Ionen und Elektronen, die im Wechselfeld beschleunigt werden und mit Stößen Atome ionisieren. Mit einer variablen Ziehspannung wird der Anteil an Protonen eingestellt, welche die Quelle durch einen Kanal (1mm Durchmesser, 10mm Länge) verlassen und nach Fokussierung durch eine elektrostatische Linse (Ringelektrode) in die Beschleunigersäule eintreten. Die Ionisationsdichte und damit die Leuchtdichte der Quelle können durch ein einstellbares longitudinales Magnetfeld optimiert werden. Für andere (meist kernphysikalische) Anwendungen können auch schwerere Ionen mit diesem System erzeugt werden, indem das Wasserstoff-Gas durch ein anderes Gas ersetzt wird (z.B. Helium).

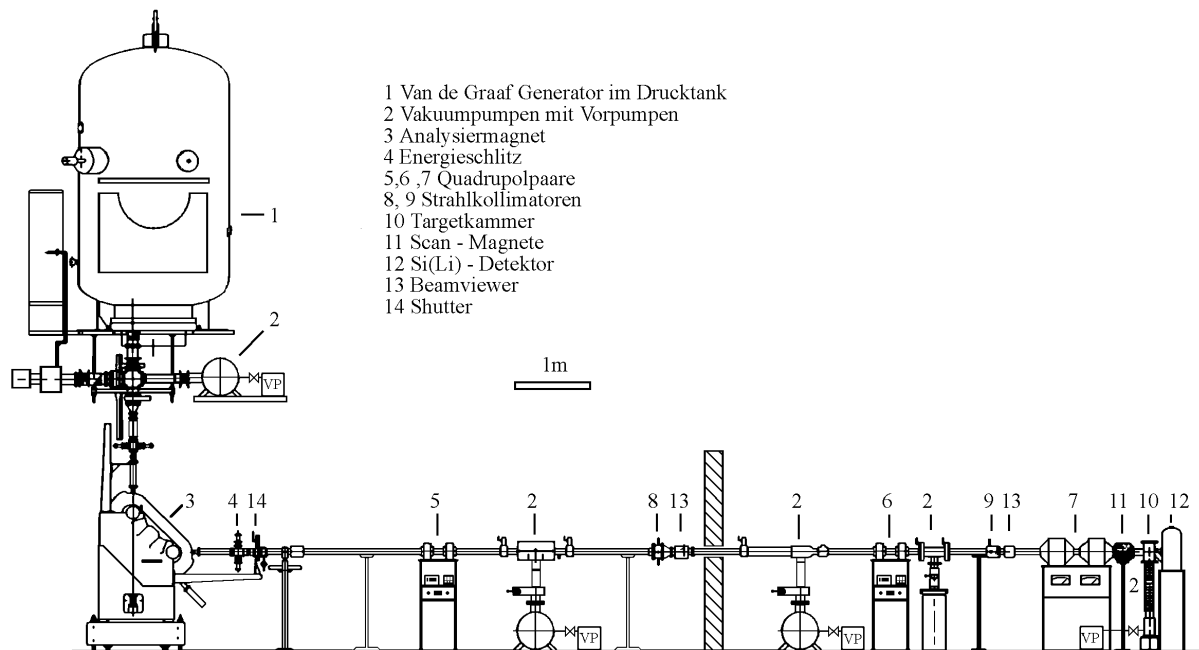


Abb. 3-4 Aufbau der Hamburger Protonenmikrosonde

### 3.4 Strahlführung

Nachdem die Protonen den Beschleuniger verlassen haben, kann der Strahl durch symmetrisch angebrachte Kondensatorplatten (Steerer) senkrecht zur Strahlrichtung verschoben werden, um eine Versatz der Quelle ausgleichen zu können. Danach werden die Protonen in einem Ablenkmagneten durch ein statisches Magnetfeld um  $90^\circ$  in die Waagerechte abgelenkt. Durch die elektrostatische Linse an der Ionenquelle wird dabei das Abbild des Extraktionskanals möglichst scharf auf die Eintrittsblende des Umlenkmagneten abgebildet (fokussiert), wobei durch Minimierung des Stromanteils auf den Eintrittsblenden eine optimale Einstellung der Fokuselektrode gefunden werden kann. Der Ablenkmagnet dient zur Selektion der Protonen mit der gewünschten Energie und bietet eine einfache Möglichkeit zur Messung der Energie-Abweichung, denn Protonen mit der falschen kinetischen Energie werden um einen anderen Winkel als  $90^\circ$  abgelenkt. Da bei 2 MeV die Geschwindigkeit der Protonen  $v = \sqrt{2E/m_p} = 19,5 \cdot 10^6$  m/s (und damit ca. 6,5% der Lichtgeschwindigkeit) beträgt, ist bei einem Radius von 0,45 m eine magnetische Induktion von  $B = m_p v / e r = 0,45$  T (in alten Einheiten 4,5 kGauß) erforderlich. Diese wird durch einen Elektromagneten mit etwa 70 A Strom erzeugt und mit einer Kernspinresonanz präzise eingestellt. Nach dem Magneten folgt eine Blende mit waagerechtem Schlitz, bei der die beiden Hälften über jeweils eine eigenes System zur Strommessung geerdet sind. Wenn die Energie des Protonenstrahls von dem Sollwert abweicht, wird der Strahl entweder zu stark oder zu schwach abgelenkt und der Strom auf die beiden Blendenhälften wird unsymmetrisch. Die Differenz der Ströme auf den Schlitzbacken gibt ein schnelles und genaues Signal für die Abweichung der Beschleunigerspannung von ihrem Sollwert. Die anderen (an der Beschleunigungsspannung ansetzenden) Messverfahren – die mit Influenz arbeitende Condensor Pickup Unit CPU und das rotierende Voltmeter GVM – gestatten eine Messung der relativen Spannungsänderungen (CPU) bzw. dienen der ungefähren Einstellung des Sollwertes.

Der so entstandene Protonenstrahl wird zunächst mit einem Quadrupolpaar auf ein senkrecht zueinander stehenden Blendenpaar ('Kollimatorschlitze') fokussiert, das den Strahldurchmesser reduziert. Durch zwei weitere

Quadrupolpaare und eine weitere Blende ('Aperturblende') wird der Strahl anschließend auf die Targetebene verkleinert abgebildet.

### 3.5 Probenkammer und Messdatenerfassung

Bevor der Strahl die Probe erreicht, kann er mit zwei Magnetspulen abgelenkt werden und so verschiedene Bereiche der Probe abtasten. Ein weiteres Paar Ablenkspulen befindet sich vor dem letzten Quadrupolpaar, wobei es durch den größeren Abstand zur Probe eine größere Amplitude erzeugt, jedoch die Fokussierung verschlechtert. Die Position des Strahls wird durch Messung der Spulenströme bestimmt und zusammen mit den Detektordaten von drei Analog-Digitalwandlern digitalisiert, wodurch die Protonenmikrosonde eine orts aufgelöste Elementanalyse ermöglicht.

Die digitalen Werte werden mit einem PC ausgelesen und mit einem Messdatenerfassungsprogramm ('PHALST') verarbeitet. Für die quantitative Auswertung der Probe werden die meist mit 10 Bit Auflösung (1024 Werte) gewandelten Energiesignale unabhängig von ihren Ortskoordinaten in ein Spektrum eingetragen, wobei ein Langwort-Zähler (Länge 4 Bytes, bis ca. 2,1 Milliarden Ereignisse) für jeden Energiekanal hochgezählt wird. Eine charakteristische Röntgen-Linie ergibt in dieser Darstellung einen gaußförmigen Peak im Spektrum, dessen Energie das Element identifiziert und dessen Integral zusammen mit der aufgetragenen Protonenladung und den Eichdaten die Flächenbelegung bzw. Konzentration des Elements ergibt. Die Breite der Peaks wird meist durch den Detektor und die Überlappung mehrerer Teillinien bestimmt. Da sich die Peakintensitäten für verschiedene Elemente oft in mehreren Größenordnungen unterscheiden, werden die Ereignisse fast immer logarithmisch dargestellt, die Röntgen-Energie hingegen linear. Als Bereich wird standardmäßig etwa 30 keV gewählt, da die Wahrscheinlichkeit der Anregung höherenergetischer Röntgenstrahlung bei der vorliegenden Protonenenergie gering ist.

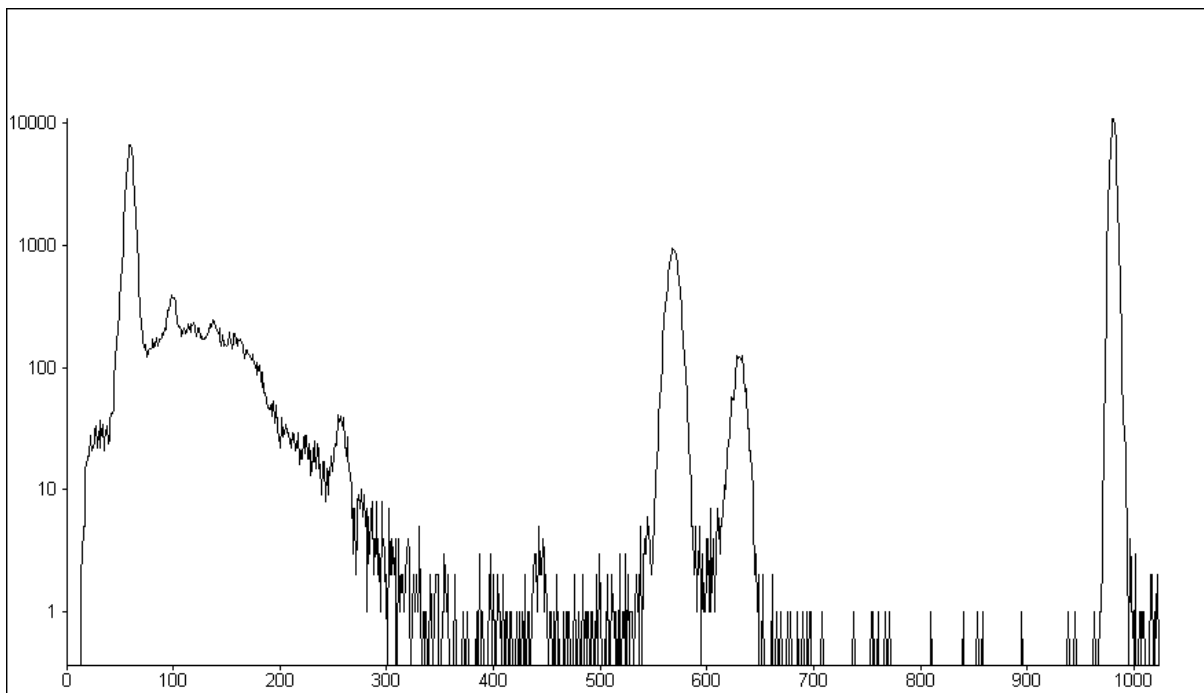


Abb. 3-5 Typisches PIXE-Spektrum (Maximalenergie etwa 30 keV)

Zur (optionalen) Darstellung von Elementverteilungen werden Energie-Fenster eingerichtet, deren Energiebereich einem Peak der charakteristischen Röntgenstrahlung des betreffenden Elements entspricht. Für jedes Koordinatenpaar (x,y) (Auflösung typisch 1024x512 Kanäle) wird ein Speicher von einem Byte (bis 255 Ereignisse) eingerichtet und für jedes Ereignis innerhalb des Energiefensters hochgezählt. Diese Speicher nennt man PHA-Buffer, hohe Werte korrespondieren dabei mit hohen Element-Flächenbelegungen. Da verschiedene Elemente überlappende charakteristische Röntgenlinien aufweisen und zudem der Bremsstrahlungsuntergrund sowie andere Effekte Ereignisse in diesem Energiefenster erzeugen können, die nicht zu dem beobachteten Element gehören, ist ein Zusammenhang zwischen Speicherwert und Flächenbelegung oft nur näherungsweise gegeben. Es besteht die im Programm Möglichkeit, verschiedene PHA-Buffer farbcodiert in einem Bild darzustellen (Multi-PHA-Buffer, siehe Abb. 3-6).

Die Zahl der 255 erfassbaren Ereignisse erscheint zunächst als nicht sehr groß. Doch sind im Experiment die Ereignisraten auf maximal einige Kilohertz beschränkt, resultierend aus der Forderung nach guter Energieauflösung und der Vermeidung von Pile-Up-Ereignissen. Eine hypothetische Abschätzung (homogene Verteilung einer Einelementprobe bei einer Ereignisrate von 1 kHz) zeigt, dass diese Grenze der Speicherkapazität erst nach einer für die statistische Genauigkeit nicht notwendigen langen Messzeit ( $1024 \times 512 \times 255 / 1 \text{ kHz} = 37 \text{ h}$ ) erreicht wird. In der überwiegenden Zahl der realen Experimente genügen wenige Prozent der Speicherkapazität, um die gestellten Fragen zu beantworten.

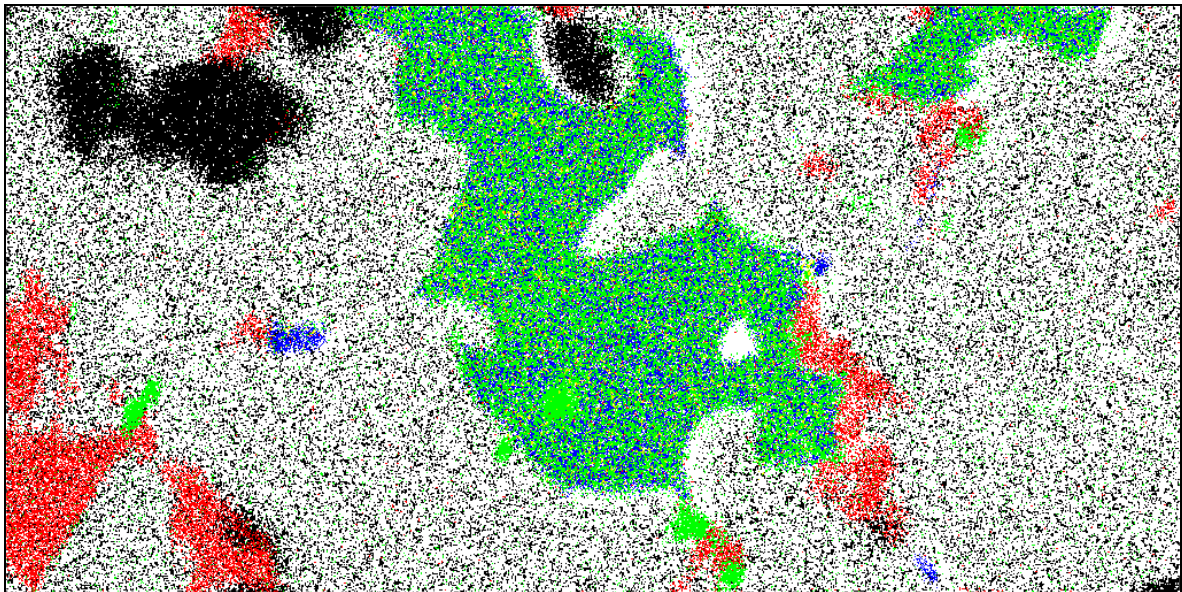


Abb. 3-6 Typisches Pulshöhenbild (Multi-PHA) aus [Ong 99, Kap. 5]  
Gesteinsdünnschliff mit Fe/Ca/K/Si/Ti-Verteilung, ca. 2x1 mm

Das PHALST-Programm zeichnet die eingegangenen Digitalwerte zudem unbearbeitet auf (im sogenannten List-Modus), wodurch die Messung später noch einmal eingespielt werden kann und sowohl Konfigurationsfehler als auch experimentelle Instabilitäten korrigiert werden können.

Da der Protonenstrahl - anders als ein z.B. in der EDXA verwendeter Elektronenstrahl - eine erhebliche Eindringtiefe von mehreren Mikrometern in der Probe aufweist, wird nicht nur die (oft mit einer Oxidschicht und Verunreinigungen veränderte) Oberfläche, sondern - zu einem mit der Tiefe abnehmenden Anteil - das oberflächennahe Volumen der Probe analysiert. Wenn der Protonenstrahl die Probe durchdringen kann und der Energieverlust so gering ist, dass es zu keiner wesentlichen Änderung des Wirkungsquerschnitts für die Anregung

charakteristischer Röntgenstrahlung kommt, so spricht man auch von einer 'dünnen' Probe. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich nicht um die physikalische Dicke der Probe handelt, da sowohl die Dichte als auch die Elementzusammensetzung mit eingehen. Daher wird die 'Dicke' der Probe meist als Flächendichte  $m/A = \rho d$  oder als Energieverlust des Protonenstrahls beim Durchqueren angegeben (z.B.  $\rho d < 1 \text{ mg/cm}^2$  oder  $\Delta E < 100 \text{ keV}$  für ein dünnes Target). Wenn der Protonenstrahl die Probe zwar noch durchdringen kann, der Energieverlust jedoch erheblich ist, so spricht man von 'semidicken' Proben. 'Dicke' Proben sind solche, bei denen der Protonenstrahl vollständig in der Probe absorbiert wird, die Informationstiefe ist dann gleich der Reichweite des 2 MeV Protonenstrahls.

## 3.6 Neben- und Störeffekte

### 3.6.1 Bremsstrahlungsuntergrund

Neben der gewünschten charakteristischen Röntgenstrahlung entsteht in der Probe durch Abbremsen der entstandenen Sekundärelektronen ein Bremsstrahlungsuntergrund. Dieser muss bei der quantitativen Auswertung der Messung subtrahiert werden, zudem verhindert die statistische Schwankung des Untergrundes die Auswertung von Linien, deren Höhe in der gleichen Größenordnung wie der Fehler der Untergrundzählrate  $\sqrt{N}$  liegt. Eine klassische Abschätzung ergibt für die maximale Energie des Energieübertrags eines Protons an ein (freies) Elektron und damit den maximalen Wert der Elektronenbremsstrahlung

$$h\nu = 4 \frac{m_e}{m_p} E_p \approx 4 \text{ keV}$$

Sehr viel höherenergetischer Untergrund ( $>8 \text{ keV}$ ) ist daher auf andere Ursachen, wie z.B. auf Comptoneffekt von  $\gamma$ -Strahlung zurückzuführen.

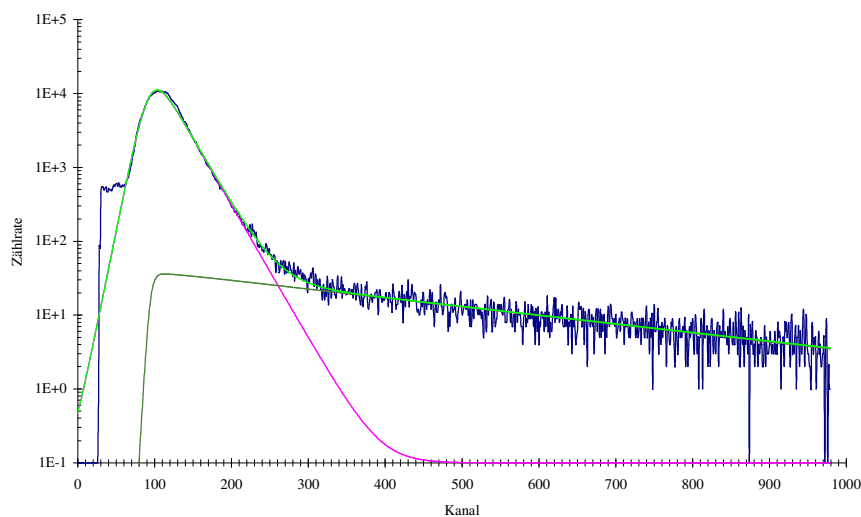


Abb. 3-7 Untergrundspektrum mit eingepasstem Untergrund aus [Gutzmann 95]

Auf orts aufgelösten Bildern erscheint der Bremsstrahlungsuntergrund als zufällig auf dem Bild verteilte Punkte, wobei durch die Vielzahl von Pixeln (typisch eine halbe Million) selten mehr als ein einzelnes Untergrundereignis pro Pixel zustande kommt. Bei Elementen, die nur wenige Ereignisse erzeugt haben, kann eine Ortsauflösung

dadurch unbrauchbar werden. Oft hilft in diesem Fall nur eine Verlängerung der Messzeit oder die Verringerung der Ortsauflösung (mit einem kleineren PHA-Buffer), damit sich die echten Ereignisse stärker vom Untergrund abheben.

#### 3.6.2 Escape-Peak

Im Detektor können nahe der Oberfläche entstandene Röntgenquanten den Kristall verlassen, wodurch die gemessene Röntgenenergie um die Energie dieses Quants zu niedrig gemessen wird. Da dies hauptsächlich mit der Silizium- $K_{\alpha}$ -Strahlung vorkommt, entsteht bei einer um 1,74 keV niedrigeren Energie ein zweiter, der sogenannte Escape-Peak, der sich aber wegen seiner geringen Wahrscheinlichkeit nur bei großen Peaks bemerkbar macht. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Effekt nimmt mit zunehmender Röntgenenergie ab, da der Wirkungsquerschnitt für den Photoeffekt kleiner wird und somit die (primär oder sekundär erzeugte) Si- $K_{\alpha}$ -Strahlung weiter im Inneren des Kristalls entsteht. Der Escape-Peak ist zum einen störend, da er andere Linien verdecken kann und birgt zum anderen die Gefahr, mit einer Element-Linie verwechselt zu werden.

#### 3.6.3 Pile-Up-Peak

Um die im Detektor freigesetzte Ladung vollständig zu sammeln und Störungen auszumitteln, wird das Detektorsignal über einen Zeitraum von typisch 3 oder 5  $\mu\text{s}$  integriert. Wenn in dieser Zeit ein zweites Röntgenquant in den Detektor einfällt, so werden die beiden Ereignisse fälschlicherweise zu einem einzigen zusammengezählt, es entsteht dann ein sogenannter Pile-Up-Peak bei der Summenenergie der beiden Ereignisse. Pile-Up-Peaks können im Spektrum von Elementlinien unterschieden werden, da ihre Halbwertsbreite die Wurzel der Summe der Breite der Ursprungspeaks ist, während der Abstand innerhalb der Liniengruppe dem der ungestörten Linie entspricht. Um den Pile-Up-Peak zu unterdrücken, ist ein zweiter, schnellerer Verstärkerzweig realisiert, der mit Hilfe eines Pile-Up-Inspectors bei Doppelpulsen ein Inhibit-Signal erzeugt, das die Verarbeitung des Pile-Up-Signals unterdrückt. Seit einer 1994 durchgeführten Verbesserung [Bock 95] konnte das Zeitfenster, in dem die Pile-Up-Unterdrückung zwei aufeinanderfolgende Ereignisse noch trennen kann, auf 0,8  $\mu\text{s}$  verringert werden. Da an der Hamburger Protonenmikrosonde normalerweise mit Ereignisraten weit unter einem Kilohertz (oft sogar unter 100 Hz) gemessen wird, ist in den meisten Messungen die Wahrscheinlichkeit für ein Pile-Up-Ereignis gering. Jedoch kann bei stark inhomogener Probenzusammensetzung auch bei im Mittel niedriger Ereignisrate durch lokal hohe Elementdichte die Pile-Up Rate vergrößert werden (siehe z.B. Abb. 3-8), daher ist im Auswerteprogramm eine Korrektur dafür integriert.

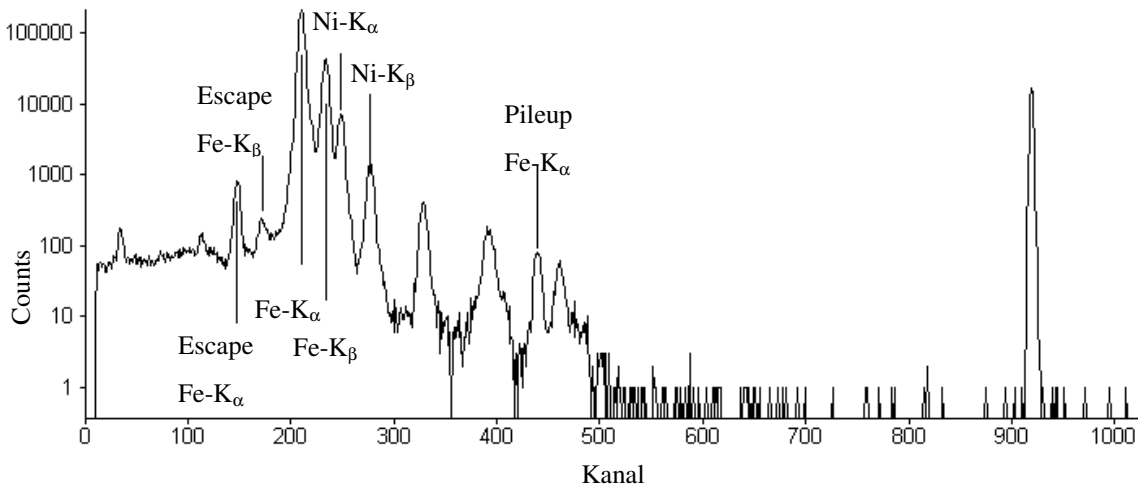


Abb. 3-8 Spektrum eines Meteoriten mit Pile-Up aus [Ong 99]

### 3.6.4 Absorption der Röntgenstrahlung

Die in der Probe entstehende Röntgenstrahlung wird sowohl in der Probe selbst als auch im Eintrittsfenster des Detektors durch Absorption abgeschwächt. Die dabei zugrunde liegenden Effekte (Photoeffekt, Comptoneffekt und - bei sehr hohen, in der PIXE-Analytik nicht vorkommenden Energien - Paarerzeugung) werden dabei zum (linearen) Schwächungskoeffizienten  $\mu'$  zusammengefasst. Es gilt für die Intensität:

$$I = I_0 e^{-\mu' x} \quad (3-1)$$

Da an der Protonenmikrosonde meist mit Flächenbelegungen gerechnet wird, benutzt man meist den Massenschwächungskoeffizienten  $\mu = \mu' / \rho$ :

$$I = I_0 e^{-\mu \frac{M}{A}} \quad (3-2)$$

In Abb. 3-9 ist der Massenschwächungskoeffizient für Blei dargestellt. Besonders schwierig erweist sich in der quantitativen Auswertung die Absorption in semidicken und dicken Proben durch Elemente, die auf Grund der geringen Energie ihrer Röntgen-Strahlung selbst nicht nachgewiesen werden können (dies sind z. B. bei biologischen Proben die Elemente der Proben-Matrix Kohlenstoff und Wasserstoff). Bei der Besprechung des Auswertungsprogramms sind weitere Details zu finden (siehe Kap. 5.2).



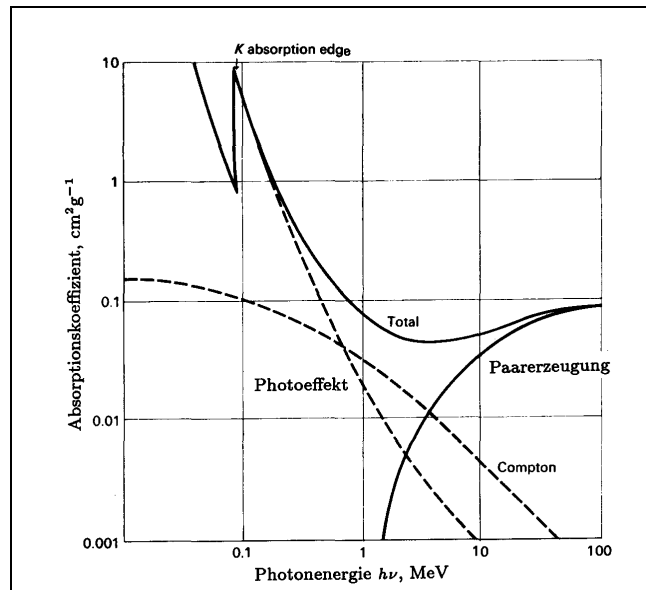


Abb. 3-9 Massenschwächungskoeffizient für Blei [Perkins 90]

#### 3.6.5 Tailing

Bei langen Messungen mit guter Statistik wird deutlich, dass die als Idealfall angenommenen Gauß-Kurven der Elementlinien in der Realität ein Low-Energy-Tailing aufweisen. Dieser Effekt führt zu einer Umverteilung von Ereignissen zu niedrigeren Energien, wodurch dort eine Art Rampe entsteht.

Eine Ursache sind die Verluste durch die der Probe zugewandten, positiv dotierten Schicht (p-Schicht) des Detektors<sup>1</sup>. Da Elektronen/Loch-Paare nur in der intrinsischen Schicht (i-Schicht) getrennt werden, fehlen die Energieverluste in der p-Schicht eines dort entstandenen Photoelektrons für die Integration und das Ereignis erscheint bei einer niedrigeren Energie. In der Abb. 3-10 ist dargestellt, wie ein Photoelektron im Abstand  $x$  von der i-Schicht entsteht und unter dem Winkel  $\theta$  die Strecke  $L$  in der p-Schicht zurücklegt, bevor es die i-Schicht erreicht.

<sup>1</sup> Die Idee und die Grundlagen der folgenden Darstellung stammen von M. Niecke

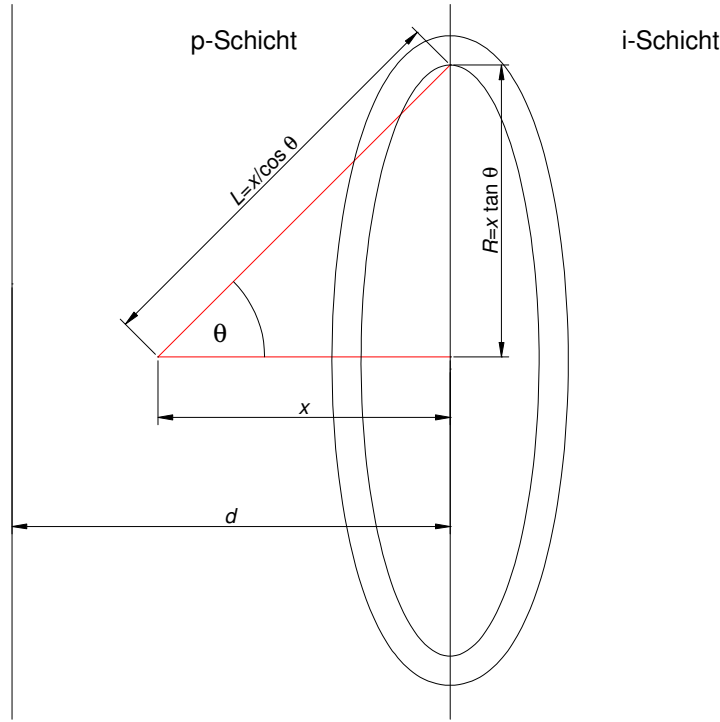


Abb. 3-10 Geometrie zur Tailing-Abschätzung

Es wird vorausgesetzt, dass die Freisetzung von Photoelektronen in der p-Schicht homogen und isotrop ist. Entsteht im Abstand  $x$  ein Photoelektron mit der kinetischen Anfangsenergie  $E_0$  (=Energie des einfallenden Röntgenquants), so ist die Wahrscheinlichkeit, dass es im Kreisring zwischen  $\theta$  und  $\theta + d\theta$  die i-Schicht erreicht gleich der Fläche dieses Kreisrings dividiert durch die Fläche der Kugel mit dem Radius  $L$  (wobei nur nach vorne austretende Photoelektronen die i-Schicht erreichen):

$$dW_x = \frac{a}{A} = \frac{2\pi R L d\theta}{4\pi L^2} = \frac{R}{2L} d\theta = \frac{\sin \theta}{2} d\theta \quad (3-3)$$

Der zugehörige Energieverlust beträgt

$$E_0 - E = L \left( \frac{dE}{dx} \right)_0 = \frac{x}{\cos \theta} \left( \frac{dE}{dx} \right)_0 \quad \forall E < E_0 \quad (3-4)$$

wenn die Änderung von  $dE/dx$  mit abnehmende Energie unberücksichtigt bleibt. Somit ist

$$dE = \frac{x \sin \theta}{\cos^2 \theta} \left( \frac{dE}{dx} \right)_0 d\theta = \frac{(E_0 - E)^2}{x \left( \frac{dE}{dx} \right)_0} \sin \theta d\theta \quad (3-5)$$

Damit beträgt die Wahrscheinlichkeit für ein Auftreten eines Ereignisses im Energieintervall  $E$  und  $E+dE$ :

$$dW_x = \frac{x \left( \frac{dE}{dx} \right)_0}{2(E_0 - E)^2} dE \quad (3-6)$$

Für alle Punkte auf einer Linie ist dann

$$\frac{dW}{dE} = \frac{\int_0^{\min\left(d, \frac{E_0-E}{(dE/dx)_0}\right)} \frac{dW_x}{dE} dx}{d} = \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_0}{2d(E_0-E)^2} \int_0^{\min\left(d, \frac{E_0-E}{(dE/dx)_0}\right)} x dx \quad (3-7)$$

wobei die obere Integrationsgrenze für den Fall begrenzt wird, in dem schon auf der kürzesten Strecke ein Energieverlust entsteht, der größer als die gesuchte Energieverlust ist. Das Integral ergibt:

$$\frac{dW}{dE} = \begin{cases} \frac{1}{4d(dE/dx)_0} & \forall E_0 - E \leq d(dE/dx)_0 \\ \frac{d(dE/dx)_0}{4(E_0 - E)^2} & \forall E_0 - E \geq d(dE/dx)_0 \end{cases} \quad (3-8)$$

Wird der Term  $d(dE/dx)_0$  ersetzt durch  $\Delta E$  (Theoretischer Energieverlust eines Photoelektrons bei vollständiger Durchquerung der p-Schicht), so erhält man die etwas übersichtlichere Schreibweise

$$\frac{dW}{dE} = \begin{cases} \frac{1}{4\Delta E} & \forall E \geq E_0 - \Delta E \\ \frac{\Delta E}{4(E_0 - E)^2} & \forall E \leq E_0 - \Delta E \end{cases} \quad (3-9)$$

Diese Abschätzung gibt nur den qualitativen, nicht aber den quantitativen Verlauf wieder, da die Zahl der entstehenden Photoelektronen nicht berücksichtigt wird.

### 3.6.6 Statistik und Diskretisierung

Da es sich bei der Erzeugung der Protonen, der Ionisierung der Atome und der Entstehung der Röntgenstrahlung sowie deren Nachweis um statistische Prozesse handelt und zudem nur in ganzen Ereignissen und auf ganzen Kanälen gezählt werden kann, kommt es zu einer Abweichung des gemessenen Spektrums von der idealen Form. Die Messung eines Röntgenspektrums gehorcht der Poisson-Verteilung, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass in einem bestimmten Zeitabschnitt eine gegebene Anzahl von Ereignissen stattfindet. Diese Verteilung erhält man, wenn man folgende Grundannahmen über die Ereignisse macht:

- es tritt zu einem Zeitpunkt höchstens ein Ereignis ein
- die Ereignisse treten unabhängig voneinander ein (beeinflussen sich nicht gegenseitig) und sind nicht abhängig von der Zahl der Ereignisse in der Vergangenheit
- die Verteilung ist stationär (die durchschnittliche Ereignisrate ändert sich nicht mit der Zeit)

Alle diese Bedingungen sind für die PIXE erfüllt. Die Poisson-Verteilung entsteht aus der Binominalverteilung, bei der die Wahrscheinlichkeit, nach  $n$  Versuchen  $k$  mal ein Ereignis mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  zu erhalten

$$p_k^{(n)} = \binom{n}{k} p^k q^{n-k}, q = 1 - p, k = 0 \dots n \quad (3-10)$$

beträgt. Für große  $n$  und kleine  $p$  kann dann statt der Binominalverteilung die Poisson-Verteilung

$$p_k = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}, k = 0, 1, \dots \quad (3-11)$$

mit dem Erwartungswert

$$EX = \sum_{k=0}^{\infty} k \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} = \lambda \quad (3-12)$$

und der Streuung (Standardabweichung)

$$\sigma = \sqrt{\lambda} \quad (3-13)$$

verwendet werden, wobei dann  $\lambda = np$  ist. Wenn wir in einem Kanal eine bestimmte Zahl von Ereignissen  $N_k$  messen, so ist dies ein Schätzwert für den Erwartungswert. Dadurch ist die Standardabweichung zu dieser Zahl von Ereignissen

$$\sigma = \sqrt{N_k} \quad (3-14)$$

und die relative Streuung

$$\frac{\sigma}{N_k} = \frac{1}{\sqrt{N_k}} \quad (3-15)$$

Diese ist umso kleiner, je größer die Zahl der Ereignisse in einem Kanal ist. Damit ist ein Ergebnis genauer, wenn viele Ereignisse vorliegen, also die Messzeit möglichst lang und die Ereignisrate möglichst hoch ist. Insbesondere bei orts aufgelösten Messungen kann aufgrund der Stabilität der Anlage und Variation der äußeren Bedingungen eine Verschlechterung des Messergebnisses entstehen, so dass die Messzeit in der Praxis nach oben begrenzt ist.

## 4 Weiterentwicklung der Messdatenerfassung und Strahlfokussierung

### 4.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die Entwicklung einer neuen Messdatenerfassungselektronik sowie ein neues Fokussierungsverfahren beschrieben.

Die neue Elektronik zur Messdatenerfassung wurde benötigt, da in der Gruppe Umweltanalytik 1997 zu dem vorhandenen Si(Li) ein zweiter Detektor installiert wurde. Im folgenden werden die beiden Detektoren nach ihren Herstellerfirmen - Ortec für der älteren, Eumex für den neuen - benannt. Der neue Eumex-Si(Li) hat einen kleineren Kristall, wodurch zwar der effektive Raumwinkel verringert wird, aber die Energieauflösung verbessert und die mechanischen Abmaße verkleinert werden. Die bessere Energieauflösung (145 eV bei Mn- $K_{\alpha}$  nach Herstellerangaben) ermöglicht die Trennung von Linien, die mit dem alten Detektor nicht mehr zu unterscheiden waren (Auflösung 188 eV nach [Bock 95]). Zudem kann der Detektor näher an die Probe gebracht werden und es kann somit ein Teil des Raumwinkelverlustes kompensiert werden. Der neue Eumex Si(Li) übernimmt in der neuen Probenkammer [Claußen 95] die Funktion des 120°-Detektors (Winkel bezüglich Strahlrichtung), der die charakteristische Röntgenstrahlung auf der Strahlseite der Probe aufnimmt. Der ältere Ortec Si(Li) ist in der neuen Probenkammer hinter dem Target direkt in Strahlrichtung angebracht (0°-Position), wodurch der mit diesem Detektortyp maximal denkbare Raumwinkel erfasst wird. Da der Protonenstrahl nach dem Durchqueren von dünnen oder semidicken Proben in den Detektor eindringen und diesen schädigen würde, ist zwischen Probe und Detektor eine Absorber-Schicht (eine Kombination aus Kohlenstoff und Beryllium oder Aluminium und Kapton<sup>2</sup>, siehe [Claußen 95]) angebracht. Für die Auswahl der Absorberelemente war die Überlegung maßgebend, dass charakteristische Röntgenstrahlung möglichst wenig geschwächt, der Protonenstrahl aber sicher gestoppt wird. Zudem sollten sie keine nachweisbare Röntgenstrahlung erzeugen. Diese Absorberfolien sind Bestandteil eines Faradaycups, der zur Unterdrückung von Sekundärelektronen eine negativ geladene Ringblende trägt. Alternativ kann dieser Anordnung durch einen Teilchendetektor zur Bestimmung des Protonen-Energieverlustes in der Probe ersetzt werden.

---

<sup>2</sup> Die Kombination Aluminium und Kapton wird nicht eingesetzt (um die Verwendung eines zweiten Eichdatensatzes zu vermeiden)

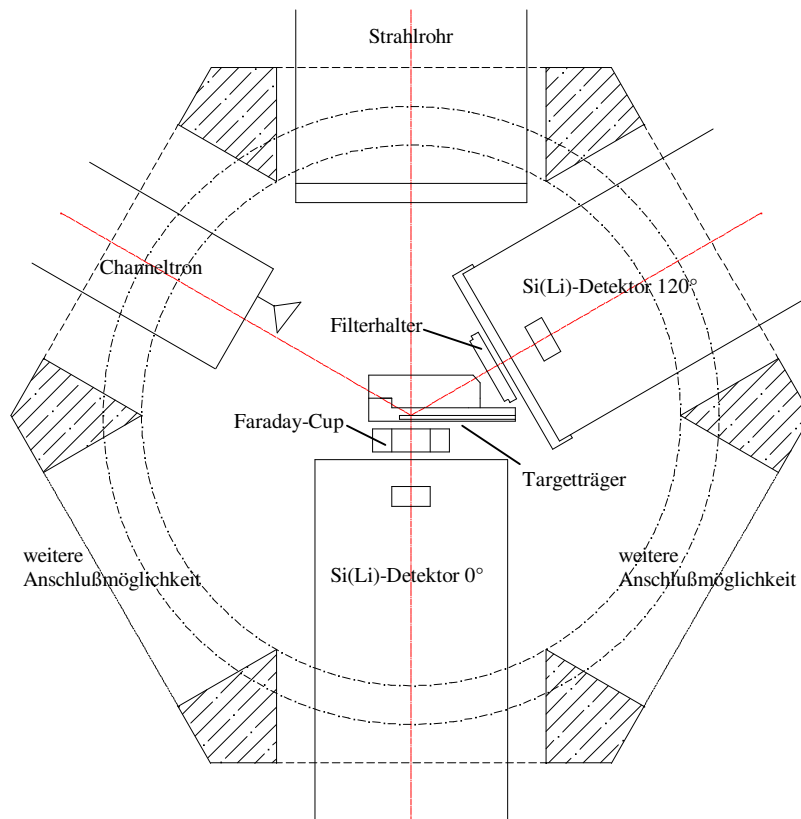


Abb. 4-1 Neue Probenkammer aus [Claßen 95]

Der 0°-Detektor kann für dünne und semidicke Proben verwendet werden, während der 120°-Detektor zusätzlich für dicke Proben geeignet ist.

Vorzugsweise wird der 120°-Detektor zur Bestimmung der leichten Elemente eingesetzt, die in organischen Proben als Mengenelemente auftreten. Der 0°-Detektor ist hierfür nicht geeignet, da die zur Abbremsung des Protonenstrahls verwendete Graphitfolie auch die niederenergetische Röntgenstrahlung ( $< 3 \text{ keV}$ ) zum Teil erheblich reduziert. Für höherenergetische Röntgenstrahlung weist aber der 0°-Detektor aufgrund seines großen Raumwinkels eine bessere Nachweiswahrscheinlichkeit auf, so dass er überwiegend zum Nachweis schwerer Spurenelemente (z.B. Pb, Hg) eingesetzt wird. Dies gilt allerdings nur solange, wie die Proben selbst aufgrund ihrer Dicke nicht eine erhebliche Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung hervorrufen.

Der Einsatz des neuen Detektors erforderte einige Änderungen in der Messdatenerfassung und -Verarbeitung. Die neue Messdatenverarbeitung ist in einem eigenen Kapitel beschrieben und betrifft insbesondere die Verwaltung mehrerer Detektoren und die Berechnung von Korrekturfaktoren für semidicke Proben. Die Messdatenerfassung muss nun dem Umstand Rechnung tragen, dass die Daten zweier Detektoren quasi simultan erfasst werden können. Dazu wurde von O. Breda [Breda 98] für den Eumex Si(Li) ein zweiter Messzweig mit Vorverstärker, Hauptverstärker und Pile-Up-Unterdrückung eingerichtet, der parallel zum gleichartig aufgebauten Zweig für den Ortec betrieben werden kann. Als Problem erwies sich die Analog-Digital-Wandlung, da kein freies ADC (Analog to Digital Converter) mehr zur Verfügung stand und sich auch erhebliche Probleme bei der Realisierung der logischen Zuordnung zwischen auslösendem Detektor und den Ortskoordinaten des Protonenstrahl ergeben würden. Da zudem der Anschluss der ADC an den PC bisher nur mit einer langsamen I/O-Karte realisiert war, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Entwicklung einer neuen Messdatenerfassung durchgeführt.

## 4.2 Realisierung der neuen Elektronik zur Messdatenerfassung

Die Anforderungen an die neue Messdatenerfassung sind:

- gleichzeitige Erfassung der Signale von bis zu drei Detektoren
- Pufferung der Daten, da an Stellen hoher Flächenbelegung beide Detektoren mit hoher Wahrscheinlichkeit gleichzeitig auslösen
- erhöhte Erfassungsgeschwindigkeit
- Standard-Schnittstelle zum Messdatenerfassungscomputer

Diese Anforderungen wurden in Eigenentwicklung realisiert, da nur so eine optimale Anpassung an das Experiment möglich war. Da die Signalform, die nach der Verarbeitung der Detektorsignale entsteht, mit Standard-Wandlern ohne zusätzliche Schaltungen nicht verarbeitet werden kann (es handelt sich um Analyse von Pulshöhen mit Pulsdauern im  $\mu\text{s}$  Bereich), wurde beschlossen, die vorhandenen - und bewährten - Canberra-ADC für diese Aufgabe zu verwenden. In der alten Messkonfiguration war ein ADC für den Energiewert und zwei weitere für die Koordinaten zuständig. Es standen somit drei ADC zur Verfügung, die bei einer getrennten Verarbeitung der Ortskoordinaten alle als Energiewert-ADC verwendet werden können. Daher wurde die neue Messdatenerfassungselektronik so ausgelegt, dass sie drei digitale Schnittstellen zum Anschluss der Canberra ADC hat, die den Energiewert und den Trigger für die Ortskoordinaten-Messung liefern. Hinzu kommen sechs Wandler auf der Platine der Messdatenerfassung selbst, die für die drei Ortskoordinaten-Paare (der Position des Strahls auf der Probe) zuständig sind, d.h. jedem Energie-Ereignis werden die zugehörigen Koordinaten zugeordnet. Für diese sechs Wandler wurden 12-Bit-Wandlerbausteine der Firma Maxim (MAX196) ausgewählt. Dieser Bausteine haben einen programmierbaren Eingangsbereich (0..5V, 0..10V, -5..5V, -10..10V), eine interne Referenzspannung, überspannungssichere Eingänge, einen 6-fach Eingangsmultiplexer, eine Wandelrate von 100.000 Messungen pro Sekunde und werden mit einer einfachen 5V-Spannung versorgt. Da sie zudem eine Buslogik besitzen und die Daten bis zur Abnahme zwischenspeichern, sind damit die ersten drei Punkte der Anforderungsliste erfüllt. Für den Anschluss an den PC wurde die Parallel-Schnittstelle mit der Erweiterung EPP/ECP (Enhanced Parallel/Centronics Port, detaillierte Beschreibung in [IEEE 94] und [Microsoft 93]) ausgewählt, die auf allen PCs zur Verfügung steht. Damit sind hohe Datenraten (bis 1 MByte/s), genormte Hardware, ein genormtes Protokoll, bidirektionaler Betrieb sowie eine einfache Softwareunterstützung sichergestellt.

Die Ansteuerung der Canberra- und Maxim-ADC sowie die Übermittlung der Daten an den Messcomputer stellt eine enorme Aufgabe dar, die mit festverdrahteter (TTL-)Logik kaum zu realisieren ist. Für die Aufgabe der zentralen Steuerung standen entweder ein Prozessor oder ein programmierbarer Logikbaustein zur Auswahl. Da es sich hier um eine Echtzeitanwendung mit kritischen Reaktionszeiten und hauptsächlich logischen Verknüpfungen handelt, wurde ein programmierbarer Logikbaustein (ein CPLD - **C**omplex **P**rogrammable **L**ogic **D**evice) ausgewählt. Es handelt sich um den Cypress CY7C374i, der in einem 84-Pin-Gehäuse 63 frei programmierbare Ein-/Ausgänge zur Verfügung stellt. Der Baustein kann im System programmiert werden<sup>3</sup>, wobei ein Programmieradapter an einen PC angeschlossen wird, der die im CY7C374i enthaltenen EEPROM-Zellen beschreibt. Im Logikbaustein befindet sich eine große Verdrahtungsmatrix sowie Logikzellen mit Verknüpfungen und Flip-Flops. Aus einer in der Programmiersprache VHDL geschriebenen Anweisungsliste wird von einem Compiler

---

<sup>3</sup> Die verwendeten Bausteine wiesen leider einen Fehler auf, so dass sie nur mit einer Überspannung programmiert werden können. Dafür wurde ein Adapter mit zwei Spannungsversorgungen gebaut, eine echte In-System-Programmierung ist daher nicht möglich. Auf die Funktion nach der Programmierung hat dies keinen Einfluss.

die Liste mit den Positionen der Schalter im Baustein erzeugt, welche die Funktion festlegen. Das VHDL-Programm besteht im wesentlichen aus Wenn-dann-Folgen, mit denen die logischen und zeitlichen Verknüpfungen festgelegt werden (siehe Anhang, Kap. 11.2).

Die Messdatenerfassung wurde auf einer selbstentwickelten 2-Lagen-Platine realisiert. Auf der Platine befinden sich ein Spannungswandler, eine Takterzeugung, das zentrale CPLD, die EPP/ECP-Port-Treiberbausteine, die 6 A/D-Wandler, Abschlusswiderstände für die Daten- und Adressbusse sowie diverse Stecker und Glättungskondensatoren. Diese Platine wurde in einen 19-Zoll-Einschub eingebaut, wobei die Signalleitungen von vorne aufgesteckt werden können.

Baustein	Funktion
U1	CPLD-Baustein (zentrale Logik)
U2, S1	Spannungsregler +5V und Sicherung
U3..5	Treiber für EPP/ECP-Schnittstelle
U5, U6	Treiber für Canberra-Bus
CANB1..3	Steckerleiste zu den Canberra-ADC
MAXX1..3	A/D-Wandler für X-Koordinate
MAXY1..3	A/D-Wandler für Y-Koordinate
J1	EPP/ECP-Stecker
J2, J3	Eingang Spannungsversorgung
RP1, RP2	Pull-UpWiderstände EPP/ECP-Schnittstelle
RP3..6	Pull-Down-Widerstände Canberra-Bus
RP7	Pull-Up Widerstand EPP/ECP-Schnittstelle
RP8	Anpassungswiderstände EPP/ECP-Schnittstelle
BNC1..8	Anschlüsse für X-/Y-Signale
BNC9..11	Anschlüsse für Digitalsignale (Testausgänge)
QUARZ1	4MHz Takterzeugung
RESETSW1	Reset-Taster
R1	Pull-Up-Widerstand für Reset
C1..40	Glättungskondensatoren

Tab. 4-1 Bausteine der Messdatenerfassung



## Schema ADC-Auslese-Elektronik

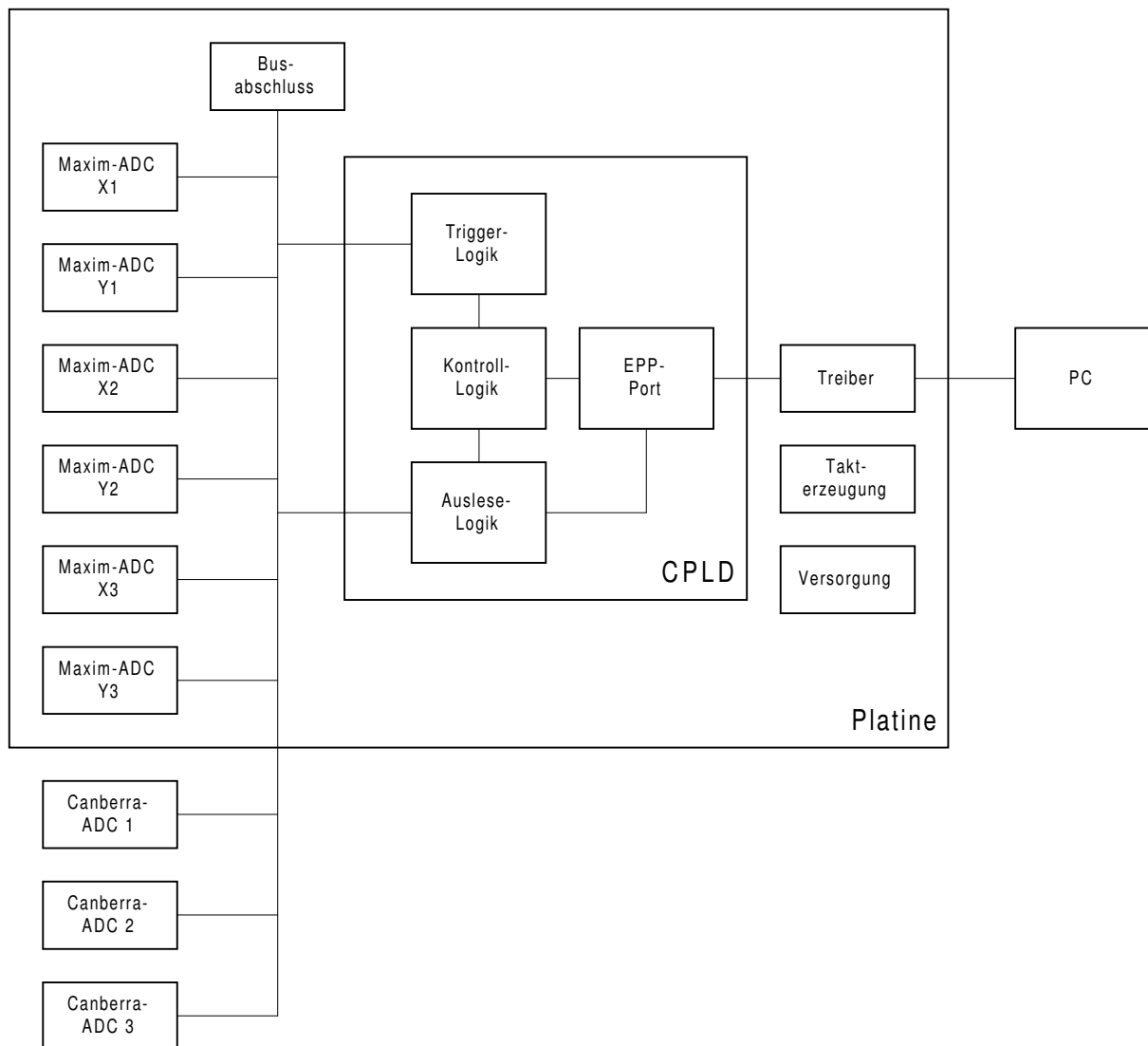
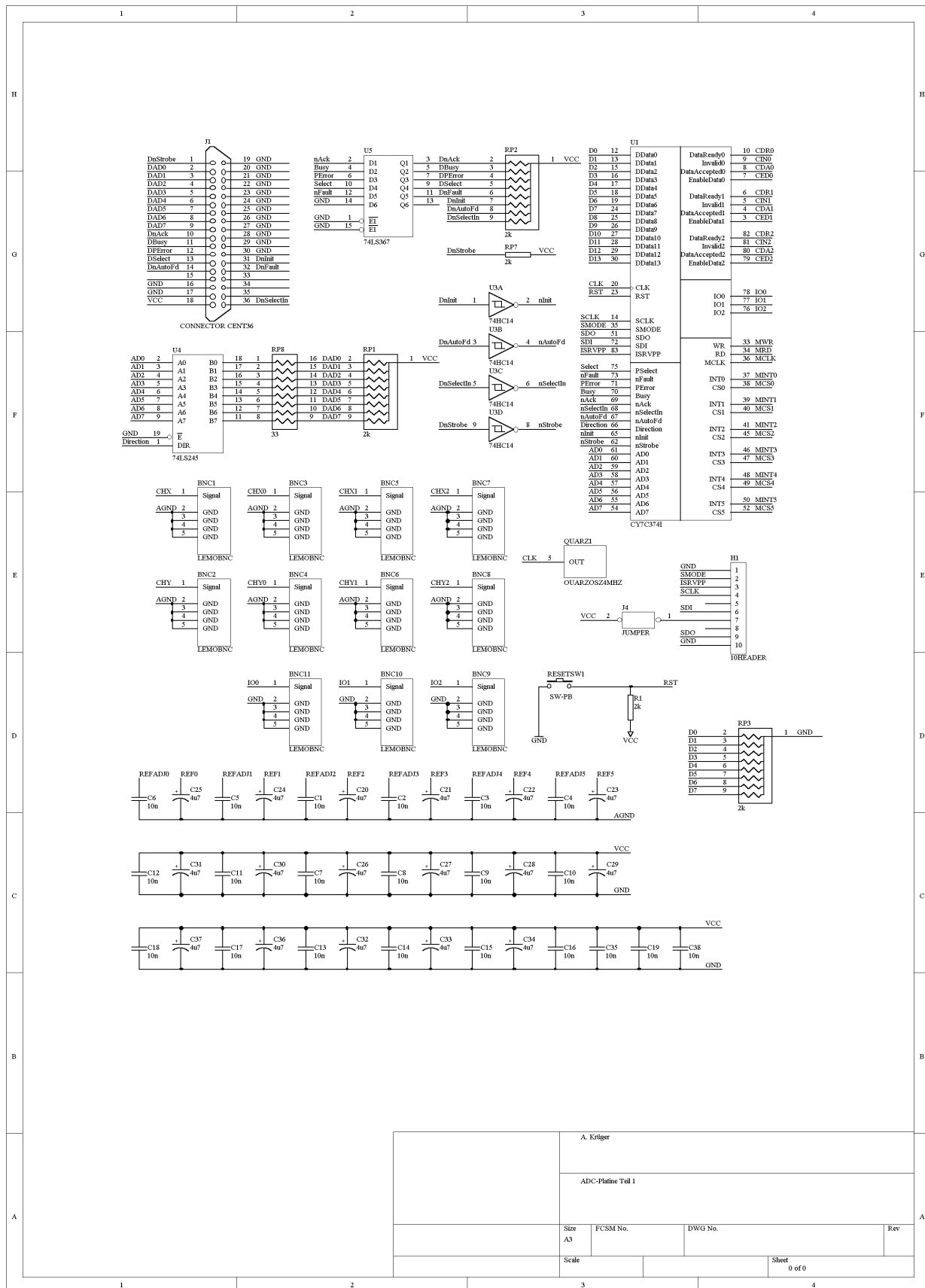


Abb. 4-2 Schema der Messdatenerfassung

Die Kontrolle des Systems erfolgt über die EPP/ECPI-Parallel-Schnittstelle vom Messungs-PC, wobei das Mess-Programm um Routinen zur Initialisierung und zum Auslesen der neuen Messdatenerfassung erweitert wurde (dies wird EPP/ECPI-Modus genannt, im Gegensatz zum Kolter-I/O-Karten-Modus). Da unter den 32-Bit-Versionen des verwendeten Betriebssystems Windows kein Zugriff von 32-Bit-Programmen auf den I/O-Bereich und die Schnittstellen des PCs möglich ist, wurde für die EPP/ECPI-Schnittstelle ein 16-Bit Treiber-DLL und für die Kolter-Karte ein 16-Bit-Ausleseprogramm geschrieben (ADC.EXE), das entweder die Kolter-Karten (und damit die Canberra-ADC) direkt oder die neue Messdatenerfassung über die EPP/ECPI-DLL konfiguriert und ausliest und über die Zwischenablage mit dem 32-Bit-Hauptprogramm (PHALST 4.5 oder 5.0) kommuniziert. Diese sehr umständliche Verfahrensweise wird vom Betriebssystem aufgezwungen und ist hinsichtlich Aufwand und Geschwindigkeit sehr ungünstig. Glücklicherweise ist die Geschwindigkeit moderner Prozessoren so groß, dass auch bei der maximal möglichen (elektronischen) Datenrate die Datenverarbeitung den Rechner zwar merklich verlangsamt, aber die Daten verlustfrei verarbeitet werden.

## 4 Weiterentwicklung der Messdatenerfassung



## 4 Weiterentwicklung der Messdatenerfassung

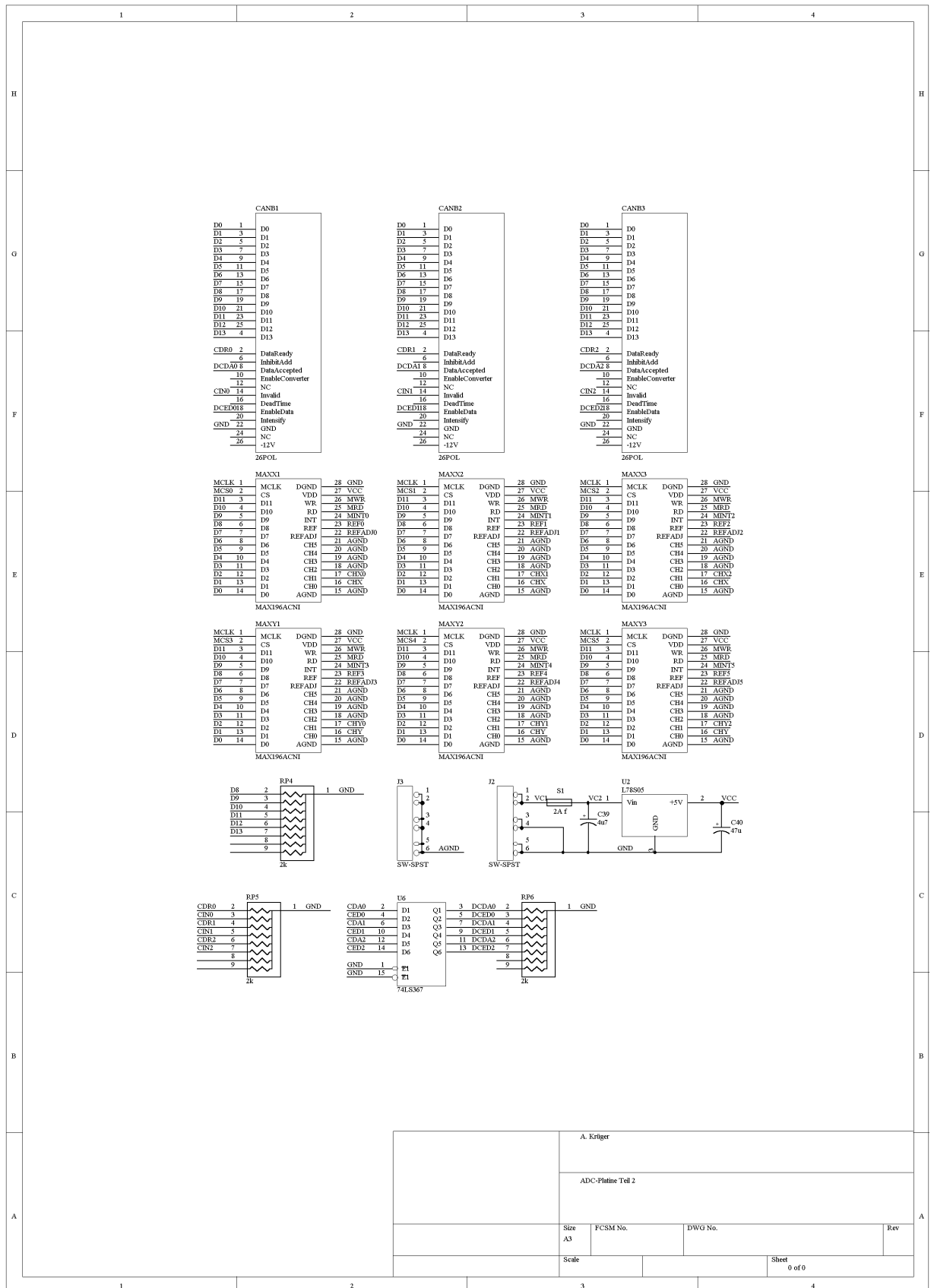


Abb. 4-4 Schaltplan der Messdatenerfassung Teil 2

### 4.3 Strahl-Fokussierung

Für die Protonenmikrosonde ist der Strahldurchmesser und damit die laterale Auflösung ein wesentliches Merkmal. Es ist erforderlich, den Protonenstrahl möglichst genau auf die Probe zu fokussieren, wozu das letzte Quadrupolpaar (Quadrupole 5 und 6) dient. Um eine Fokussierung durchzuführen, wird ein dafür optimiertes Target (z.B. ein quadratisches oder hexagonales Gitter, wie es auch in der Raster-Elektronenmikroskopie verwendet wird) mit dem Protonenstrahl abgetastet und der Kontrast des Sekundärelektronenbildes durch Verstellung der Ströme der Quadrupole optimiert. Dabei wird ausgenutzt, dass der Strahl an Kanten auf eine größere Oberfläche trifft und damit eine größere Sekundärelektronenemission hervorruft. Der Kontrast ist maximal, wenn diese Sekundärelektronen in einer minimalen Zeitspanne emittiert werden, d.h. der Strahldurchmesser möglichst klein ist. Früher wurden die Quadrupolströme solange per Hand variiert, bis das Bild optimal wirkte. Dies war zum einen sehr zeitraubend und zum anderen nicht immer reproduzierbar. Daher wurde mit M. Niecke eine automatische Methode entwickelt, bei der die Optimierung vom Messcomputer durchgeführt wird. Dazu wird das Sekundärelektronensignal über eine langsame Nachweiselektronik verarbeitet mit dem Ziel, bei gut fokussiertem Strahl eine hohe Pileup-Zählrate an den Kanten zu erhalten. Über eine Schwellenelektronik werden nur diese Pile-Up Ereignisse zum Triggern eines der ADCs verwendet, dessen Zählrate vom Computer ausgewertet wird. Das Fokussierungs-Programm verstellt nun systematisch die Quadrupolströme und zählt die danach auftretende Ereignisrate. Ist diese an einem Punkt signifikant höher als am bisherigen Punkt, so wird das Verfahren dort fortgesetzt, ansonsten mit verringerter Schrittweite am bisherigen Punkt. Ist bei der kleinsten Schrittweite keine Verbesserung mehr zu erreichen, so wird das Verfahren beendet. Damit können bei hinreichend guten Anfangswerten Fokussierungen in wenigen Minuten durchgeführt werden. Eine weitere Verbesserung wird erreicht, wenn der Strahl nicht in dem üblichen rechteckigen Scan, sondern im Kreis über die Probe geführt wird. Dabei werden X- und Y-Achse gleich gut fokussiert, während beim rechteckigen Scan die höhere Frequenz (meist X) bevorzugt wird. Bei Anwendung des Fokussierungsprogramms auf die Quadrupole 1 und 2 kann eine Stromoptimierung nach demselben Schema durchgeführt werden. In der Windows-Version des Programms können zudem Quadrupolwerte per Hand eingegeben werden.

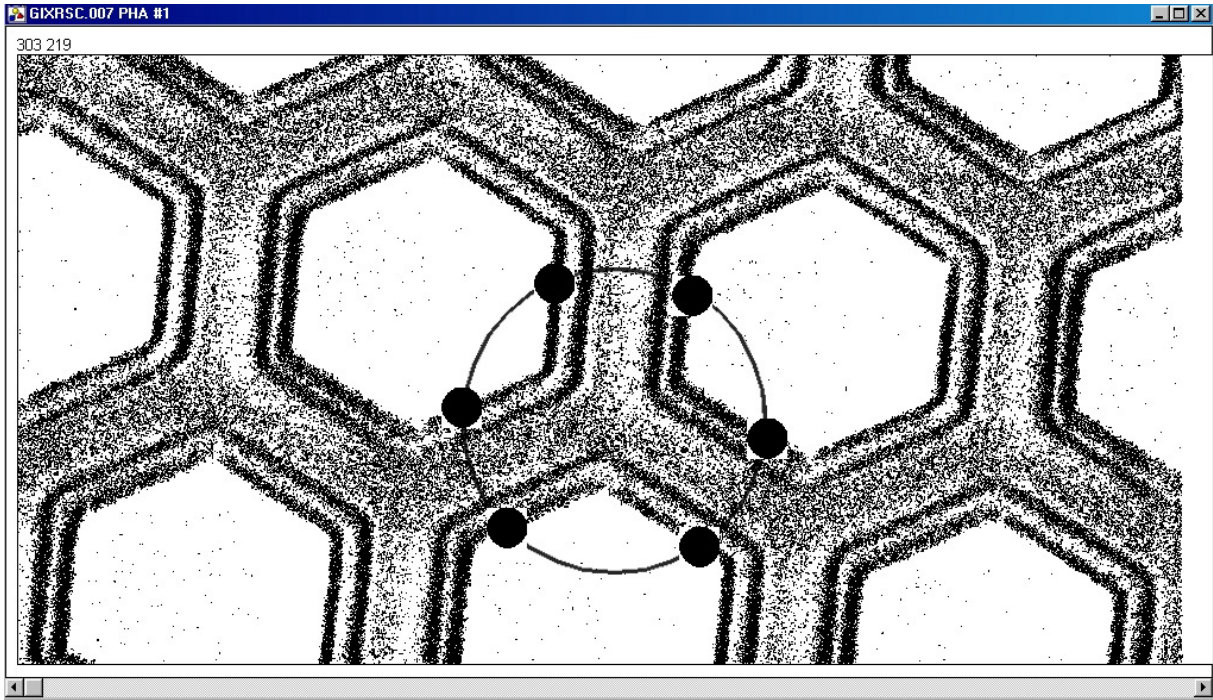


Abb. 4-5 Sekundärelektronenbild des Fokussier-Gitters mit eingezeichnetem Scan und Kantenpunkten

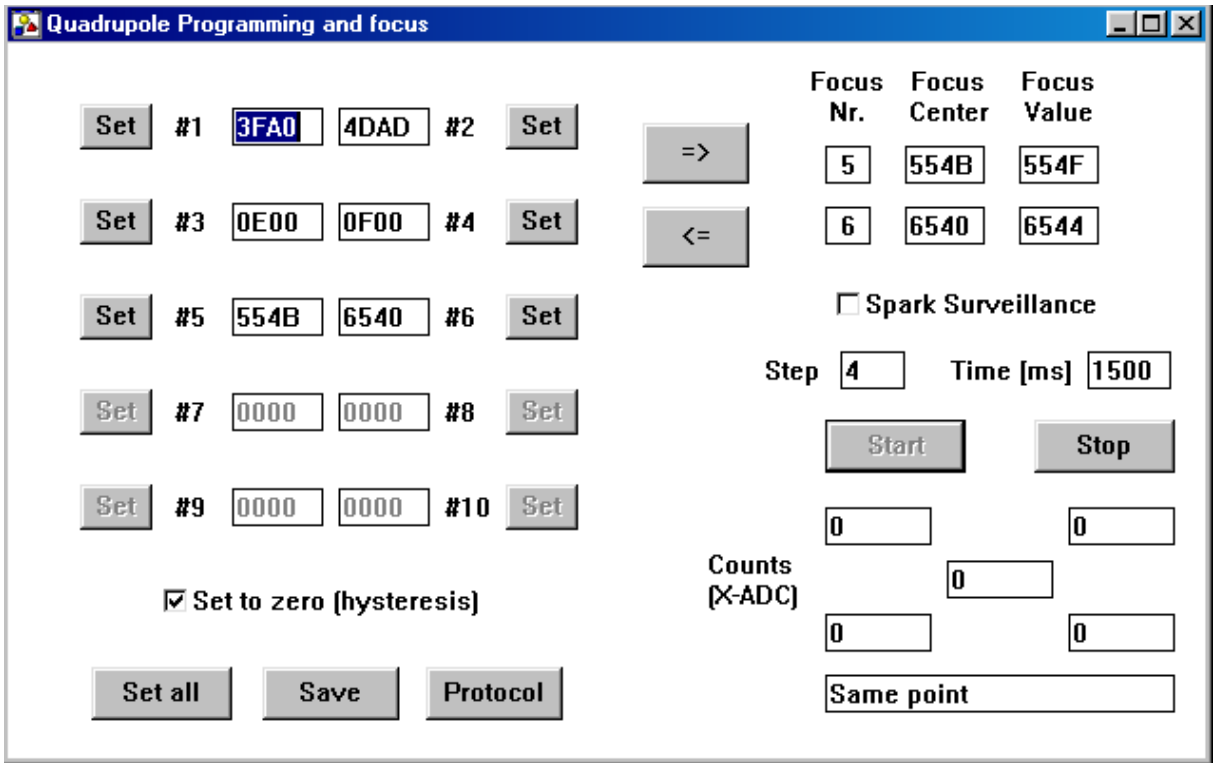


Abb. 4-6 Quadrupol-Programmierung und Fokussierung

## 5 Programm zur Auswertung der Messdaten

### 5.1 Grundlagen

#### 5.1.1 Einführung

Die Messdatenerfassung an der Protonenmikrosonde erfolgt seit Anfang der 90er Jahre PC-gestützt mit dem Programm PHALST. Die in [Krüger 94] beschriebene Version 3.1<sup>4</sup> wurde zu Beginn dieser Arbeit auf 32-Bit umgestellt, wodurch jedoch keine funktionalen Änderungen entstanden sind. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der substantiellen Erweiterung von PHALST, die eine deutliche Weiterentwicklung der Messdatenerfassung und -auswertung brachte. Die zunächst entwickelte Version 4.5 konnte nur mit der alten Messdatenerfassungselektronik betrieben werden, die daraus entstandene Version 5.0 kann auch die neue Elektronik (siehe Kap. 4.2) ansprechen, wobei Daten aller Vorgängerversionen importiert werden können. Die Version 5.0 ist die Version, auf die sich diese Arbeit bezieht.

Die wichtigste Erweiterung des PHALST-Programms mit den Versionen 4.5 und 5.0 ist die Integration von Funktionen zur quantitativen Auswertung der Messdaten. Dabei werden geeignet gewählte Funktionen durch Variation ihrer Parameter möglichst gut an die Messdaten angepasst. Dazu mussten früher die mit dem PC erfassten Messdaten zunächst auf einen PDP-11/73-Rechner übertragen werden, um dort mit einem in Fortran geschriebenen Fit-Programm (PIXE) ausgewertet zu werden. Da die PDP-11/73 nicht einmal ein Prozent der Rechenleistung eines modernen PCs erreicht und der Wunsch bestand, neue Fit-Funktionen zu realisieren und den Fit komfortabler zu gestalten, wurde das PHALST-Programm um diese Funktionalität erweitert. Die Grundprinzipien des Fits stammen aus dem von M. Niecke entwickelten PIXE-Programm, auf dessen Basis der neue Fit programmiert bzw. erweitert wurde.

#### 5.1.2 Der Least-Squares-Fit

Der Kern der Anpassung ist der 'Least-Squares-Fit' (oder 'Methode der kleinsten Quadrate'), der bereits von Gauß entwickelt wurde. Dieses Verfahren ermöglicht es, aus mit zufälligen Fehlern behafteten Messwerten die zugrundeliegenden Parameter zu bestimmen, wenn die mathematischen Funktionen bekannt sind, welche die fehlerfreien Werte produzieren. Die Zahl der Parameter ist dabei stets kleiner als die Zahl der Messwerte, wodurch ein überbestimmtes System entsteht (z.B. werden in der PIXE-Analytik mit 1024 Messwerten - den Kanälen im Spektrum - ca. 20-30 Parameter bestimmt). Es wird der Parametersatz gesucht, der die beste Übereinstimmung der Messwerte mit den theoretisch vorhergesagten Werten ergibt. Dazu wird das Quadrat der Abweichung der  $n$  Messwerte  $F_i$  (mit den Streuungen  $\sigma_i$ ) von den theoretischen Werten  $f_i(P_1, \dots, P_r)$  minimiert. Gauß begründet nach [Waerden 57] diesen Ansatz damit, dass die Wahrscheinlichkeit, dass die (normalverteilten) beobachteten Werte  $F_i$  in einem Intervall um den Erwartungswert  $t_i$  zwischen

---

<sup>4</sup> Die Versionsnummern entsprechen der Versionsnummer des verwendeten Borland C++-Compilers, wobei die 3.1 eine 16-Bit-Version und die 4.5/5.0 32-Bit-Versionen sind. Der Unterschied zwischen den 16- und 32-Bit-Versionen ist nur programmtechnisch relevant und hat nur aufgrund der Einschränkung der verfügbaren Speichermenge Einfluss auf die Benutzung.

$$t_i - \frac{1}{2} \delta t_i \text{ und } t_i + \frac{1}{2} \delta t_i \quad (5-1)$$

liegen, für kleine  $\delta t_i$  durch das Gauß'schen Fehlergesetz

$$\delta W = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^n} e^{-\frac{1}{2}\sum \frac{(t_i - f_i)^2}{\sigma^2}} \prod \delta t_i \quad (5-2)$$

gegeben ist, wenn alle Beobachtungen dieselbe Streuung  $\sigma$  haben. Sind die  $t_i$  und  $\delta t_i$  vorgegeben, so wird  $\delta W$  für diejenigen  $f_i$  maximal, für die

$$Q = \sum (t_i - f_i)^2 \quad (5-3)$$

minimal ist. Die besten Werte für die Parameter sind nach Gauß also diejenigen, welche dem beobachteten Ergebnis die größte Wahrscheinlichkeit verleihen.

Die Verallgemeinerung auf unterschiedliche Streuungen

$$\delta W = \frac{1}{\prod (\sqrt{2\pi}\sigma_i)} e^{-\frac{1}{2}\sum \frac{(t_i - f_i)^2}{\sigma_i^2}} \prod \delta t_i \quad (5-4)$$

führt zu dem zu minimierenden Term

$$Q = \sum \frac{(t_i - f_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (5-5)$$

Wenn für den Wert  $t_i$  der Messwert  $F_i$  eingesetzt wird, so erhält man die zu minimierende Funktion

$$Q = \sum \frac{(F_i - f_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (5-6)$$

Statt der  $1/\sigma_i^2$ -Terme wird eine Variable  $g_i$  eingeführt, die das Gewicht der einzelnen Quadratsterme darstellt.

In der PIXE-Anwendung ist der Abstand zwischen dem gemessenen und dem wahren Wert kein Messfehler im eigentlichen Sinn, sondern eine zufällige Abweichung, die durch die statistische Natur der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge hervorgerufen wird. Daher sind die Streuungen  $\sigma_i = \sqrt{f_i}$  und damit die Gewichte bekannt, wobei für den ersten Fit-Durchlauf stattdessen  $\sigma_i = \sqrt{F_i}$  verwendet wird, da die  $f_i$  noch nicht zur Verfügung stehen.

Bedingung für die Lösung der Extremalgleichung

$$Q = \sum \frac{(F_i - f_i)^2}{\sigma_i^2} = \sum g_i (F_i - f_i)^2 = \min \quad (5-7)$$

ist, dass

$$\frac{\partial Q}{\partial p_j} = 2 \sum_i g_i (F_i - f_i) \left( -\frac{\partial f_i}{\partial p_j} \right) = 0 \quad \forall j \quad (5-8)$$

wobei die 2 weggelassen werden kann. Dieses ist nur eine notwendige, keine hinreichende Bedingung, wodurch der Fit auch auf lokale Minima zulaufen kann. In der Praxis spielt dies aber kaum eine Rolle, da durch den Benutzer Anfangsparameter nahe am Minimum interaktiv vorgegeben werden.

Für den Fit werden nun zunächst Näherungswerte für die Parameter gesucht (die ersten meist durch Eingabe durch den Benutzer) und daraus Anfangswerte  $f_i^0$  für die theoretischen Werte berechnet. Wenn wir annehmen, dass diese schon nahe an der wahren Lösung liegen, können wir die Taylor-Entwicklung der Funktion nach dem linearen Term abbrechen:

$$f_i \approx f_i^0 + \sum_k \frac{\partial f_i^0}{\partial P_k} \Delta P_k \quad (5-9)$$

Für Funktionen, die linear in den Parametern sind, gilt dies sogar exakt. Eingesetzt in die Lösung der Extremalgleichung entsteht das Gleichungssystem

$$\sum_i g_i \left( f_i^0 - F_i + \sum_k \frac{\partial f_i^0}{\partial P_k} \Delta P_k \right) \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} = 0 \quad \forall j \quad (5-10)$$

Da nach Voraussetzung die zweiten Ableitungen sehr klein (bzw. für lineare Funktionen Null) sind, können wir annehmen, dass

$$\frac{\partial f_i}{\partial P_j} \approx \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} \quad (5-11)$$

Einsetzen und Umstellen ergibt

$$\sum_i g_i \left( \sum_k \frac{\partial f_i^0}{\partial P_k} \Delta P_k \right) \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} = \sum_i g_i (F_i - f_i^0) \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} \quad \forall j \quad (5-12)$$

oder

$$\sum_k \left( \sum_i \frac{\partial f_i^0}{\partial P_k} \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} g_i \right) \Delta P_k = \sum_i \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} g_i (F_i - f_i^0) \quad \forall j \quad (5-13)$$

In Matrix-/Vektor-Schreibweise

$$\begin{aligned} A \Delta P &= B \\ A_{jk} &= \sum_i \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} \frac{\partial f_i^0}{\partial P_k} g_i \\ B_j &= \sum_i \frac{\partial f_i^0}{\partial P_j} g_i (F_i - f_i^0) \\ \Delta P &= A^{-1} B \end{aligned} \quad (5-14)$$

Das  $i$  ist im Falle der PIXE-Analytik die Kanal-Nummer,  $j$  und  $k$  sind die Indizes der Parameter. Es handelt sich hierbei um eine iterative Vorgehensweise, wobei nach jeder Neuberechnung die neuen Parameter und Funktionswerte als Startwerte für den nächsten Durchlauf verwendet werden. Im PHALST-Programm werden (nach dem Vorbild des PIXE-Programms) auch die Gewichte  $g_i$  nach jedem Durchlauf neu bestimmt. Da die Matrizen



symmetrisch sind, muss nur die Hälfte der Werte berechnet werden und es kann somit Rechenzeit und Speicher eingespart werden. Aus der Matrix-Schreibweise lässt sich auch gut erkennen, dass die Funktionen in den Parametern linear unabhängig sein müssen, da sonst die Invertierung fehlschlägt. Der Algorithmus für die Invertierung stammt aus [Engeln-Mülges 90]. Es lassen sich nun durch die Programmierung der Funktionen und Ableitungen nach den Parametern auch komplizierte Funktionen automatisch durch den Computer anpassen, wenn eine erste Schätzung der Parameter z.B. durch Benutzereingabe ermittelt werden kann.

## 5.2 Korrekturrechnung für dicke und semidicke Targets

### 5.2.1 Einführung

In der PIXE-Analytik wird in nullter Näherung davon ausgegangen, dass die Probe ‚dünn‘ ist, also der Energieverlust des Protonenstrahls (und die daraus folgende Veränderung des Ionisationswirkungsquerschnittes) sowie die Röntgenstrahlungsabsorption in der Probe (Selbstabsorption) vernachlässigt werden können. Dies ist nur der Fall, wenn die Probe sehr dünn geschnitten werden kann, was in der Praxis oft nicht zu erreichen ist. Mithilfe der in der in Kap. 6 beschriebenen Parametrisierungen können jedoch Korrekturfaktoren berechnet werden, mit denen die Ergebnisse für die Probe ohne wesentlichen Energieverlust (‚dünnes Target‘) auf die Probe mit erheblichem (‚semidickes Target‘) oder völligem (‚dickes Target‘) Energieverlust des Protonenstrahls umgerechnet werden können. Dabei ist das dicke Target ein Sonderfall des semidicken (es ist dann  $\Delta E = E$ ). Die Unterscheidung beruht darauf, dass die Formel für ein dickes Target eine Konzentration ergibt, ohne dass die Dicke der Probe bekannt sein muss, während für ein semidickes Target (wie für ein dünnes) eine Flächenbelegung errechnet wird. Da mit der Parametrisierung und der hohen Rechenleistung bei der Auswertung der Formeln keine derartige Unterscheidung mehr nötig ist, wird hier die Berechnung für das semidicke Target durchgeführt mit der o.a. Sonderbetrachtung für das dicke Target. Die Konzentration ist bei bekannter Probendicke  $D$  mit

$$c_i = \frac{m_i}{V} = \frac{m_i}{F} \frac{1}{D} \quad (5-15)$$

einfach zu bestimmen.

Während Proben homogener Zusammensetzung aber unterschiedlicher Dicke noch problemlos berechnet werden können, kann für Proben mit inhomogener Zusammensetzung kein allgemeiner Korrekturfaktor angegeben werden. Die theoretisch denkbare Variation der Protonenenergie ist in der Praxis zu aufwändig.

### 5.2.2 Berechnung des Korrekturfaktors

Zur Berechnung des Energieverlustes des Protonenstrahls in der Probe wird die ‚Stopping-Power‘

$$P(E) = -\frac{dE}{d(\rho x)} \quad (5-16)$$

verwendet. Sie gibt die Energie an, die der Protonenstrahl pro Strecke verliert und wird in  $\text{MeV}/(\text{g}/\text{cm}^2)$  angegeben. Das Vorzeichen wird oft weggelassen und danach die Integrationsgrenzen vertauscht. Es gilt:

$$\frac{dE}{dx} = -\rho P(E) \quad (5-17)$$

und somit

$$x(E) = \frac{1}{\rho} \int_E^{E_0} \frac{dE}{P(E)} \quad (5-18)$$

wenn  $E_0$  die Anfangsenergie des Protonenstrahls ist.

Für eine Schicht der Dicke  $dx$  ist die Wahrscheinlichkeit für die Ionisation bei Durchgang eines Protons

$$dW_{lon,1} = \frac{F_{Target}}{F} = \frac{N\sigma}{F} = \frac{N}{V} dx \sigma \quad (5-19)$$

mit der Anzahl der Atome pro Volumen  $N/V$  und dem Ionisationswirkungsquerschnitts  $\sigma$ . Für  $N_p$  Protonen ist die Anzahl der Ionisationsprozesse

$$dN_{lon} = N_p \cdot dW_{lon,1} \quad (5-20)$$

Mit der Fluoreszenzausbeute  $\omega$ , dem Transmissionskoeffizienten für die entstandene Röntgenstrahlung  $T$ , dem vom Detektor erfassten relativen Raumwinkel  $\Delta\Omega$ , und der Ansprechwahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  des Detektors ist die Zahl der nachgewiesenen Ereignisse aus der Schicht  $dx$

$$dN = N_p \frac{N}{V} dx \sigma \omega T \Delta\Omega \varepsilon \quad (5-21)$$

und somit die Gesamtzahl der Ereignisse

$$N_{Detektor} = \int_0^d dN dx = N_p \omega \Delta\Omega \varepsilon \frac{N}{V} \int_0^d \sigma T dx \quad (5-22)$$

Ist die Transmission 1 und der Ionisationswirkungsquerschnitt  $\sigma_0 = \sigma(E_0)$  konstant, so haben wir den Fall des dünnen Targets und es ist

$$N_{Detektor} = N_p \omega \Delta\Omega \varepsilon \frac{N_{dünn}}{V} \sigma_0 D = N_p \omega \Delta\Omega \varepsilon \sigma_0 \frac{N_{dünn}}{F} \quad (5-23)$$

unabhängig von der Gesamtdicke  $D$ . Für die Eichung der Protonenmikrosonde werden dünne Eichtargets mit bekannter Massenbelegung  $m/F$  verwendet. Die bei der Eichmessung bestimmte Empfindlichkeit  $S_Z$  beträgt:

$$S_Z = \frac{N_{Detektor}}{Q \frac{m_Z}{F}} = \frac{N_{Detektor}}{N_p e \frac{N_{dünn} A_Z}{N_A F}} = \frac{\omega \Delta\Omega \varepsilon \sigma_0 N_A}{e A_Z} \quad (5-24)$$

Somit ist die Massenbelegung für eine gemessene Anzahl von Ereignissen:

$$\frac{m_Z}{F} = \frac{N_{Detektor}}{Q S_Z} \quad (5-25)$$

Ist eine Auswertung mit der Annahme durchgeführt worden, dass es sich um ein dünnes Target handelt, so ist der Korrekturfaktor zur Umrechnung in die ‚wahre‘ Flächenbelegung:

$$K = \frac{N_{semidick}/F}{N_{dünn}/F} \quad (5-26)$$

und mit Verwendung von  $d$  als der Dicke der bisher vom Protonenstrahl durchquerten Schichtdicke:

$$K = \frac{N_{\text{Detektor}} / N_p \omega \Delta \Omega \varepsilon \int_0^d \sigma T dx \frac{V}{F}}{N_{\text{Detektor}} / N_p \omega \Delta \Omega \varepsilon \sigma_0} = \frac{\sigma_0 d}{\int_0^d \sigma(x) T(x) dx} \quad (5-27)$$

oder nach Substitution von

$$dx = -\frac{dE}{\rho P(E)} \quad \text{und} \quad d \cdot \rho = \int_{E_1}^{E_0} \frac{1}{P(E)} dE \quad (5-28)$$

$$K = \frac{\sigma_0 d \rho}{\int_{E_1}^{E_0} \frac{\sigma(E) T(E)}{P(E)} dE} = \frac{\int_{E_1}^{E_0} \frac{1}{P(E)} dE}{\int_{E_1}^{E_0} \frac{\sigma(E) T(E)}{\sigma_0 P(E)} dE} \quad (5-29)$$

wobei  $E_1$  die Austrittsenergie ist (0 eV für ein dickes Target).

Für die Hamburger Protonenmikrosonde ist der Transmissionsfaktor  $T(E)$  abhängig von der Detektorposition und ist für  $120^\circ$ :

$$T(E) = T \left( x = \frac{1}{\rho} \int_E^{E_0} \frac{dE}{P(E)} \frac{1}{|\cos(120^\circ)|} \right) \quad (5-30)$$

sowie für ein semidickes Target unter  $0^\circ$ :

$$T(E) = T \left( x = \frac{1}{\rho} \int_E^{E_0} \frac{dE}{P(E)} \right) \quad (5-31)$$

Der für Targets homogener Dicke verwendete Gesamtkorrekturfaktor

$$\bar{K} = K(\bar{E}) \quad (5-32)$$

mit

$$\bar{E} = \sum_n \frac{F_n}{F} E_n \quad (5-33)$$

wobei  $F_n$  die Fläche mit dem Energieverlust  $E_n \pm \Delta E$  und  $F$  die Gesamtfläche ist, muss aufgrund der Nichtlinearität von  $K$  für Proben inhomogener Dicke durch

$$\bar{K} = \sum_n K(E_n) \frac{F_n}{F} \quad (5-34)$$

ersetzt werden. Dazu kann der KSD-Funktion eine Datei mit einer Liste der Anteile und des zugehörigen Energieverlustes vorgegeben werden

Bei dicken Targets muss zudem für den  $0^\circ$ -Detektor noch die Gesamtflächenbelegung bekannt sein (zum Beispiel durch Auswiegen), da sich die Teile der Probe, die jenseits der Eindringtiefe des Protonenstrahls liegen, zwischen Röntgenemission und Detektor befinden und zur Absorption von Röntgenstrahlung beitragen.

Diese Berechnungen wurden mit einer ersten Version des KSD-Programms („Korrektur semidickes Target“) von H. Gutzmann [Gutzmann 95] realisiert, wobei zu dieser Zeit die inzwischen durchgeführten Parametrisierungen der PIXE-Tabellendaten (siehe Kap. 6) noch nicht zur Verfügung standen. Das Programm wurde für diese Arbeit erweitert, um die neuen Parametrisierungen ergänzt und in PHALST integriert.

### 5.3 Programmtechnische Realisierung

#### 5.3.1 Einführung

Dieses Kapitel befasst sich mit den Programmteilen des PHALST-Programms, welche den Fit des Spektrums durchführen. Es wird dabei für jeden Unterpunkt zunächst der physikalischen Hintergrund kurz skizziert und danach die programmtechnische Realisierung dargestellt.

Um die Programm-Funktion - die im Programm mit oder ohne Übergabe-Parameter aufgerufen wird und einen Wert zurückgibt - von der mathematisch-physikalischen Funktion - die eine Abbildung von einem Raum in einen anderen ist - begrifflich zu trennen, wird im folgenden für die Programm-Funktion das Wort 'Prozedur' verwendet, auch wenn dies nicht dem üblichen Sprachgebrauch entspricht. Felder werden durch eckige Klammern [] gekennzeichnet, die Variablen-Typen sind die der Programmiersprache C++. Da das PHALST-Programm selbst sehr groß ist (die EXE-Datei ca. 5 MByte) und Datenmengen jenseits der 100 MB verwaltet werden müssen, ist es als 32-Bit-Programm realisiert, wodurch int, unsigned, long und unsigned long alle 32 Bit groß sind und einen Wertebereich von 0..4.294.967.295 bzw. -2.147.483.648..2.147.483.647 haben. Um zu den vorangegangenen 16-Bit PHALST-Versionen kompatibel zu bleiben, wird für 16-Bit-Werte meist das Makro WORD (äquivalent zu unsigned short, also vorzeichenloser 16-Bit-Wert 0..65535) verwendet.<sup>5</sup>

Eine anzupassende Funktion wird im PHALST-Programm durch eine sogenannte Klasse realisiert, die in C++ das zentrale Mittel für die objektorientierte Programmierung ist. Eine Klasse besteht aus Variablen und Prozeduren, die für andere Klassen zugänglich gemacht oder auch geschützt werden können. Durch das Bilden einer neuen Klasse aus einer alten und dem Hinzufügen neuer Variablen und Prozeduren kann eine bestehende Klasse erweitert oder modifiziert werden, wobei die neue ('abgeleitete') Klasse die Fähigkeiten der alten Klasse erbt. Da die neue Klasse die Variablen und Prozeduren der alten Klasse beinhaltet, kann in einem Programmteil die abgeleitete Klasse verwendet werden, als wäre sie mit der Basis-Klasse identisch. Damit kann eine Familie von Klassen gebildet werden, die vom Rest des Programms mit denselben Aufrufen verwendet werden und trotzdem unterschiedliche Funktionalitäten aufweisen. Dies vereinfacht die Programmierung und ermöglicht nachträgliche Änderungen in den Klassen, ohne die verarbeitenden Programmteile verändern zu müssen (was auch die Compiler-Laufzeiten und damit die Entwicklungszeiten verkürzt). Dadurch ist auch bei großen Programmprojekten - PHALST 5.0 umfasst ca. 29.500 Programmzeilen, ein Listing ist bei 80 Zeilen pro Seite mindestens 370 Seiten lang - eine durchgehende Struktur vorhanden und die Modifizierbarkeit (insbesondere für Weiterentwicklungen) gewährleistet. Dies hat sich bei vielen Anpassungen bereits hervorragend bewährt.

---

<sup>5</sup> Weitere Datentypen - insbesondere die Windows-Sondertypen, die in den Aufrufen von Systemfunktionen und für Windows-spezifische Variablen verwendet werden - sind in Borland C++ "Hilfe - Windows-API - Data Types" zu finden.

### 5.3.2 Basisklasse

Die Klasse TFitFunction ist die Grundklasse für alle anzupassenden Fit-Klassen. Da sie nur ein Gerüst für die einzelnen Fit-Klassen darstellt, ist sie selbst nicht funktionsfähig. Sie beinhaltet nur diejenigen Prozeduren, die für alle diese Klassen gleich sind (also beschreibt sie die Schnittstellen). Die meisten Prozeduren werden durch eine gleichnamige Prozedur der abgeleiteten Klasse ersetzt. Die Variablen der Klasse sind

- Die Anzahl der (anzupassenden oder festen) Parameter der verwendeten Funktion.
- Parameter-Werte und zugehöriger Fehler, wobei ein Fehler von 0 einen ungültigen (noch nicht berechnet oder nicht berechenbaren) Fehler-Wert kennzeichnet. Parameter sind z.B. die Position einer Röntgen-Linie in eV und das Integral dieser Linie in Counts.
- Minimal- und Maximalwerte für die Parameter, wobei bei einer Verletzung der Grenzen (zum Beispiel während eines Fit-Durchlaufs) die Grenze selbst als Wert eingesetzt wird. Diese Werte verhindern ein 'Weglaufen' der Parameter bei einem Fit und unsinnige Eingaben durch den Benutzer.
- Eine Kennzeichnung, ob ein Parameter durch die Fit-Routine verändert werden soll. Der Benutzer kann diese 'Flags' in einem Dialog einstellen und somit bestimmte Parameter (die z.B. besonders empfindlich sind) festhalten.
- Die Adressen der Original-Werte der Parameter und Fehler, dorthin werden die Ergebnisse des Fits übertragen. Alle Parameter werden in einer großen Datenstruktur gespeichert, die auch auf Festplatte gesichert werden kann. Die Adressen der einzelnen Komponenten werden der Fit-Klasse übergeben, so dass diese die Anzeige und den Fit durchführen kann und schließlich die Ergebnisse zurücktransferiert.
- Ein Zeiger auf die Energie-Skalierungsklasse, die von der Energie in eV in die Kanal-Nummer umrechnet (und umgekehrt).
- Der Klartext-Name der Klasse für die Fehlersuche, der von der abgeleiteten Klasse erzeugt wird. Dadurch kann beim Fit dem Benutzer im Klartext mitgeteilt werden, welche Klasse nicht angepasst werden konnte. Dies tritt meist dann auf, wenn bei der im Fit benötigten Matrixinvertierung zwei Zeilen oder Spalten linear voneinander abhängig sind. Die Bearbeitung der zweiten Spalte/Zeile führt dann zu einer Fehlermeldung, wobei mit dem Klartext-Namen dem Benutzer Gelegenheit gegeben wird, die entsprechenden Parameter aus dem Fit herauszunehmen.

Die Prozeduren sind:

- Der Konstruktor (Initialisierungsroutine) mit Festlegung der Parameter-Anzahl und des Beschreibungstextes. Die Werte für die Parameter müssen hier noch nicht festgelegt werden, es wird jedoch schon der benötigte Speicher belegt.
- Eine Übernahmeprozedur, die Parameter und Fehler nach erfolgreichem Fit in die Ziel-Variablen überträgt.
- Lese- und Schreibroutinen für die Parameter- und Fehler-Werte mit einer Prüf-Funktion für die Parameter-Nummer.
- Prozedur zur Erzeugung eines Schätzwertes für den ersten Parameter. Dies erfolgt über eine Anpassung dieses Parameters, so dass der Fit in keinem Kanal, der mindestens zwei Ereignisse enthält, um mehr als die Wurzel des Wertes des Spektrums über diesem liegt.
- Modifikation und Prüfung der 'Veränderbar'-Kennzeichnung für die Parameter, damit der Benutzer in den Dialogen für die Parameter festlegen kann, ob ein Parameter den eingetragenen Wert behalten oder angepasst werden soll.

- Modifikationsprozeduren für die Parameter mit Prüfung der Parameter-Nummer..
- Initialisierungsroutine für die Parameter und deren Adressen, der ,Veränderbar'-Kennzeichnung und der Minimal- und Maximal-Werte.

Die folgenden Prozeduren müssen immer durch diejenigen der abgeleiteten Klasse ersetzt werden :

- Abfrage des Funktionswertes im Kanal K bzw. bei der Energie E [eV], wobei Energie und Kanal von der aufrufenden Prozedur korrekt ausgerechnet werden müssen und die Prozedur selbst beider Werte verwenden kann (dies dient zur Optimierung).
- Abfrage der Ableitung der Funktion nach einem Parameter.
- Abfrage der Ableitung der Funktion nach dem Parameter der Energieskalierungs-Funktion, der Energiebreiten-Funktion und der Absorber-Filter-Funktion, wobei es sich um eine indirekte Abhängigkeit handelt. Diese Prozeduren werden zusammen mit der normalen Ableitung (nach den Parametern) für die Berechnung des Fits für diese Funktionen benötigt.
- Erstellung der benötigten Tabellen und Berechnungen vor dem Fit sowie eine Prüfung der Parameter

Um nun eine anzupassende Funktion zu realisieren, wird diese Klasse als Vorlage verwendet und die spezifischen Prozeduren sowie der Konstruktor (und eventuell eine spezielle Initialisierungs-Prozedur und Hilfsprozeduren) neu geschrieben. Wenn eine Funktion nicht oder vernachlässigbar von den Ableitungen nach den Parametern der indirekten Funktionen abhängt (wie z.B. der Pulser, der an einem bestimmten Kanal positioniert ist und damit weder die Energieskalierung noch der Röntgenstrahlungs-Absorber eingeht), so muss die entsprechende Prozedur einfach Null zurückgeben. Bei einer vernachlässigbaren Abhängigkeit ist zu beachten, dass die Ableitungs-Prozedur auch zur Berechnung des Fehlers verwendet werden, diese also bei dessen Berechnung ebenfalls vernachlässigt werden und somit der Fehler zu klein angegeben wird. Da dieser indirekte Fehler im Vergleich zu den direkten Fehlern sehr klein ist und - außer bei den Integralen über die Linien selbst - meist nur zur Angabe einer Fehler-Größenordnung dient, wurde bei mehreren der verwendeten Prozeduren die Ableitung vernachlässigt (um Rechenzeit und Programmieraufwand einzusparen). In den nachfolgenden Prozedurbeschreibungen ist diese Einsparung ausdrücklich angegeben.

Eine Sonderstellung unter den anzupassenden Funktionen nehmen die sogenannten 'indirekten Funktionen' (die Energie-Skalierung, die Energie-Breitenfunktion und die Röntgenstrahlung-Absorber-Funktion) ein, da diese zum einen nur in anderen Funktionen verwendet werden und sich nicht direkt im Spektrum manifestieren, zum anderen kleine Veränderungen einen sehr großen Einfluss auf die Qualität der Anpassung haben. Die kompliziertesten - und damit fehlerträchtigsten - Ableitungen ergeben sich aus diesen Funktionen und ein Scheitern des Fits ist meist mit einer dieser Funktionen verbunden. Die zugehörigen Klassen verlangen somit sehr gute Anfangswerte und können oft nur teilweise oder gar nicht angepasst, sondern müssen vom Benutzer vorgegeben werden. Durch geschicktes Vorgehen ist es oft möglich, in einem ersten Durchlauf die entsprechenden Parameter festzuhalten und - nachdem die anderen Funktionen gute Werte erreicht haben - einige Parameter erst später und einzeln zur Anpassung freizugeben. Es ist dabei ganz normal, dass in einem Folgedurchlauf der Qualität des Fits zunächst schlechter wird, um sich in weiteren Durchläufen wieder zu verbessern, da die Ableitungen auch von den anderen Parametern abhängen, die evtl. im Fit verändert werden. Dies hängt stark vom 'Fingerspitzengefühl' des Bedieners ab und ist daher auch nicht automatisiert worden. Im Laufe der Zeit muss für jede Art von Spektrum und damit für jede Mess-Kampagne eine Vorgehensweise entwickelt werden. Es kann dabei vorkommen, dass Spektren nachträglich nochmals ausgewertet werden müssen, da sich bei späteren Auswertungen Verbesserungen ergeben haben. Dazu kann der Fit mit dem Spektrum und den Ergebnis-Parametern abgespeichert wer-

den, um diese bei einem neuen Aufruf - nach dem Einfließen der neuen Erkenntnisse - als neue Anfangswerte zu verwenden.

Nach jeder Funktion ist angegeben, in welchem Dialog die Eingabe der zugehörigen Parameter erfolgt. Es handelt sich hierbei um Windows-Dialogfenster, die von der Anzeige des Anpassungsdialogs (Kap. 5.4) aufgerufen werden. Es folgt zunächst die Beschreibung der 'indirekten Funktionen'.

### 5.3.3 Energieskalierung

Die Energieskalierungsklasse `TEnergyScale` verwaltet die Umrechnung der Kanalzahl in die Röntgenenergie (in eV), die durch Schwankungen in der Elektronik von Messung zu Messung unterschiedlich sein kann. Sie ist realisiert als

$$E = (P_0 \cdot K + P_1 + P_2 \cdot 10^{-6} \cdot K^2) \text{eV} \quad (5-35)$$

wobei die ungewöhnliche Reihenfolge durch die nachträgliche Erweiterung um den quadratischen Term entstanden ist. Die Umrechnung der Energie in eine Kanal-Nummer

$$K = -\frac{P_0}{2P_2 \cdot 10^{-6}} \pm \sqrt{\frac{P_0^2}{4P_2^2 \cdot 10^{-12}} - \frac{P_1 - E/eV}{P_2 \cdot 10^{-6}}} \quad (5-36)$$

ist durch den quadratischen Term nicht immer eindeutig und wird unter Verwendung von Plausibilitätsprüfungen durchgeführt. Die Variablen dieser Klasse sind:

- Parameter 0: Energie-Skalierung [eV/Kanal]
- Parameter 1: Energie-Offset [eV]
- Parameter 2: Quadratischer Faktor [eV/Kanal<sup>2</sup>]

Die Sonder-Prozeduren sind:

- Umrechnung einer Kanal-Nummer in eine Röntgen-Energie in eV, wobei keine Plausibilitätsprüfung durchgeführt wird. Es können also negative Kanäle oder Kanäle oberhalb des erlaubten Bereiches entstehen.
- Umrechnung einer Röntgen-Energie in eV in eine Kanal-Nummer. Sollte die Skalierung Null sein, so wird statt dessen - zur Absicherung gegen Initialisierungsfehler - die Eins verwendet. Wenn der quadratische Term nicht Null ist, so wird die Umrechnung mit Hilfe der binomischen Formel durchgeführt, wobei von den eventuell vorliegenden zwei Lösungen die plausibelste verwendet wird:
  - Sind beide innerhalb des erlaubten Bereichs, so wird die kleinere gewählt.
  - Ist nur einer innerhalb des erlaubten Bereiches, so wird diese Lösung gewählt.
  - Sind beide unterhalb des erlaubten Bereiches, so wird die näher an Null liegende gewählt.
- Die Ableitung der Funktion nach den Parametern in Kanal K, also

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial P_0} &= K \\ \frac{\partial f}{\partial P_1} &= 1 \\ \frac{\partial f}{\partial P_2} &= 10^{-6} K^2\end{aligned}\quad (5-37)$$

- Ableitung der Funktion nach der Kanal-Nummer K, also

$$P_0 + 2 \cdot 10^{-6} \cdot P_2 \cdot K \quad (5-38)$$

### 5.3.4 Linienbreite

Die Linienbreitenfunktion TEnergyWidth dient zur Berechnung der FWHM-Breite einer monochromen Röntgen-Linie im Spektrum (wobei die Breite selbst nicht als Funktionswert zurückgegeben wird, s.u.). Durch die statistischen Effekte im Detektor und die elektronische Verbreiterung in der nachgeschalteten Elektronik beträgt diese Breite bei den verwendeten Si(Li)-Detektoren typisch zwischen 50 und 250 eV und ist eine Funktion der Röntgen-Energie mit zwei Parametern a und b

$$\sigma_{FWHM}(E) = \sqrt{a^2 + bE} \quad (5-39)$$

Es ist üblich, für Detektoren nicht b, sondern die Auflösung (FWHM-Breite) bei der Mn-K $_{\alpha}$ -Linie (5,9 keV) neben der elektronischen Auflösung (bei Energie 0 eV) - dies ist der Parameter a - zu verwenden.

Da in den Linien-(Gauß-)Funktionen das  $\sigma$  ohne Exponent nur im Vorfaktor steht, in den (für viele Kanäle einzeln zu berechnenden) Exponentialteil aber als Quadrat mit Vorfaktor, wird im Programm die 'Breitenfunktion'

$$B(E) = \frac{-4 \ln 2}{\sigma_{FWHM}^2} = \frac{-4 \ln 2 \cdot 5.900 \text{ eV}}{P_0^2 \cdot (5.900 \text{ eV} - E) + P_1^2 \cdot E} \quad (5-40)$$

verwendet, so dass die Linienfunktion schneller berechnet werden kann. Diese Herangehensweise stammt noch aus der Zeit, als die Rechenleistung knapp war und würde heute nicht mehr so gewählt werden. Da aber eine Umstellung aufwändig und fehlerträchtig wäre, wurde die vorliegenden Form beibehalten.

Die Variablen der TEnergyWidth-Klasse sind:

- Parameter 0: Breite bei 0 eV [eV]
- Parameter 1: Breite bei 5900 eV (Mn-K-Alpha) [eV]

Die Prozeduren:

- Die direkte Ableitung der Funktion, also

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial P_0} &= \frac{4 \ln 2 \cdot 5900 \cdot 2 \cdot (5.900 \text{ eV} - E) \cdot P_0}{\left(P_0^2 \cdot (5.900 \text{ eV} - E) + P_1^2 \cdot E\right)^2} \\ \frac{\partial f}{\partial P_1} &= \frac{4 \ln 2 \cdot 5900 \cdot 2 \cdot E \cdot P_1}{\left(P_0^2 \cdot (5.900 \text{ eV} - E) + P_1^2 \cdot E\right)^2}\end{aligned}\quad (5-41)$$

- Die Ableitung der Funktion nach den Parametern der Energiebreitenfunktion, in diesem Fall gleich der direkten Ableitung.



Zum Abfragen bzw. Anzeigen der Parameter dient der Ladungsdialog (Kap. 5.4.3).

### 5.3.5 Röntgen-Absorber

Um bei Messungen die Zählrate für niedrige Röntgen-Energien zu vermindern und so die höheren Röntgen-Energien von schweren Elementen mit geringer Konzentration bei höheren Strömen mit guten Ausbeuten messen zu können, kann vor dem 120°-Si(Li)-Detektor ein Absorber angebracht werden. Dieser besteht im Normalfall aus einer Reinst-Aluminium-Folie ('Filter') mit genau bekannter, aus Wägung ermittelter Dicke. Die TFilter-Klasse stellt den anderen Funktionen den Faktor der Transmission der Strahlung bei einer bestimmten Röntgen-Energie zur Verfügung, kann aber auch die Dicke der verwendeten Folie anpassen, um beim Einsatz eines neuen Filters dessen Dicke zu bestimmen. Die Variablen:

- Parameter Nr                      Flächenbelegung des Filterelements Nr [mg/cm<sup>2</sup>]

Dabei ist die Zahl der Filterelemente von der Klasse nicht eingeschränkt, in der Praxis wird sich aber mehr als ein Element nicht anpassen lassen. Der Benutzer kann drei Filterelemente im Detektor-Dialog angeben. Die Massenschwächungskoeffizienten  $\mu_i$  werden von PIXEDAT mit den in der PIXE.XLS eingetragenen Parametrisierung errechnet, wobei als Einheit cm<sup>2</sup>/g zurückgegeben wird.

Die Prozeduren sind:

- Initialisierung mit den Anfangswerten, wobei die Ordnungszahl und die Massenbelegung (wofür im Messalltag auch der Begriff 'Dicke' verwendet wird) in mg/cm<sup>2</sup> ist,
- die Funktion, also Faktor der Transmission der Röntgen-Energie E [eV] (ist immer kleiner oder gleich 1):

$$f = \sum_i e^{-\frac{P_i \mu_i}{1000}} \quad (5-42)$$

Da die Exponentialfunktion aus der C++-Bibliothek (und auch Programme zur Weiterverarbeitung - z.B. Excel) große Exponenten nicht bearbeiten kann und das Programm mit einer Fehlermeldung abbricht, ist der Absolutbetrag für  $\frac{P_i \mu_i}{1000}$  auf 40 begrenzt, darüber gibt die Funktion 0 zurück.

- die Ableitung nach dem Parameter Nr bei der Energie E [eV]: Auch hier wird der Betrag des Exponenten auf 40 begrenzt.

$$\frac{\partial f}{\partial P_i} = -\frac{\mu_i}{1000} e^{-\frac{P_i \mu_i}{1000}} \quad (5-43)$$

Die Eingabe und Anzeige erfolgt im Detektordialog (Kap. 5.4.4). Ab hier folgt die Beschreibung der 'direkten' Funktionen, die teilweise die drei 'indirekten' Funktionen verwenden.

### 5.3.6 Pile-Up-Korrektur

Da die Emission der Röntgen-Quanten ein statistischer Prozess ist, können selbst bei kleinen Zählraten zwei (oder mehr) Ereignisse in kurzen zeitlichen Abständen aufeinander folgen. Es ist dabei zu unterscheiden zwischen Ereignissen, die zwar im Detektor noch getrennt nachgewiesen werden aber in der nachgeschalteten Elektronik - dort wird zur Verminderung des statistischen Rauschens, zur vollständigen Ladungssammlung und zu Ausmitteln hochfrequenter Störungen integriert - miteinander verschmelzen und solchen, die schon im Detektor nicht mehr zu trennen sind. Diese Ereignisse erscheinen im Spektrum als 'Artefakte', also als Geisterlinien bei

der Summe der auslösenden Ereignisse oder als Untergrund unterhalb der Summe. Die meisten der Ereignisse, die erst in der Elektronik durch Integration verschmolzen werden, können durch die Pile-Up-Unterdrückung elektronisch ausgeblendet werden. Falls diese Unterdrückung bei der Messung nicht aktiviert oder nicht ausreichend war und zur Entfernung der im Detektor verschmolzenen Ereignisse wurde die Pile-Up-Klasse TPileUp eingeführt. Dabei wird den beobachteten Effekten durch zwei Funktionen Rechnung getragen:

- Die erste verwendet die Zählrate bei zwei Energien  $E_1$  und  $E_2$  um bei deren Summe ein Ereignis zu generieren (dies führt meist zu scheinbaren Element-Linien bei höheren Röntgenenergien). Die Wahrscheinlichkeit, zu einem Zeitpunkt ein Ereignis der Frequenz  $f$  der Dauer  $\tau$  anzutreffen, beträgt  $f_1 \tau$  wenn  $f_1 \tau \ll 1$ . Damit ist die Frequenz des Auftretens eines zweiten Ereignisses während der Dauer des ersten Ereignisses

$$f_{p0} = (\tau \cdot f_1) \cdot f_2 \quad (5-44)$$

Die Zahl der Ereignisse im Summenkanal über eine ganze Messung ist dann:

$$N_{p0} = \tau \cdot \frac{N_1}{T} \cdot \frac{N_2}{T} \cdot T = \frac{\tau}{T} N_1 \cdot N_2 \quad (5-45)$$

wobei  $\tau$  die Dauer des Ereignisses und  $T$  die Messzeit ist. Der typische Wert von  $\tau$  liegt im Bereich von einigen Mikrosekunden, bei unseren Si(Li)-Detektoren  $3 \mu s$  ( $0^\circ$ ) bzw.  $5 \mu s$  ( $120^\circ$ ).  $\tau$  ist allerdings nur dann eine für den Detektorzweig spezifische Konstante, wenn die Elemente homogen über die Probe verteilt sind, was in der Praxis selten der Fall ist. Bei inhomogener örtlicher Verteilung nimmt in einigen Bereichen die Zählrate stark zu und damit  $N_{p0}$  zu, wodurch das  $\tau$  größer als der apparatespezifische Minimalwert gewählt werden muss. Die Fehler, die bei der Pile-Up-Berechnung durch diese inhomogene Verteilung gemacht werden, sind im Auswertungsprogramm vernachlässigt worden.

- Die zweite ergibt ein kontinuierliches Spektrum unterhalb dieser Energie-Summe, die als Untergrund sichtbar wird. Als Erklärung dafür wird ein Modell der Linienform der Signale nach dem Hauptverstärker verwendet, bei dem nach dem Plateau - dessen Höhe die Energie des ersten Ereignisses darstellt - ein linearer Abfall des Signals in einer festen Zeit zu beobachten ist, währenddessen das zweite Ereignis stattfindet. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das zweite Ereignis bei einer bestimmten Energie unterhalb des Plateaus auftritt, für alle Kanäle gleich hoch (und zwar  $\tau_{Abfall} \frac{N_1[i]}{i} \frac{1}{T}$ ).

Dieses recht grobe Modell gibt den beobachteten Untergrund sehr gut wieder und ist in der Gruppe Umweltanalytik schon viele Jahre erfolgreich im Einsatz.

Um die Rechenzeiten (die auch in modernen PCs erheblich sind) kurz zu halten, wird die Berechnung der Pile-Up-Ereignisse für eine Signallänge von  $1 \mu s$  vor der eigentlichen Anpassung durchgeführt (wobei  $T$  die wahre Messzeit in Sekunden - die Realtime - ist) und danach mit der Länge des Signals bzw. des Signal-Abfalls multipliziert.

$$B_0[i] = \frac{10^{-6} s}{T} \sum_{j=0}^{i-1} N_j N_{i-j}$$

$$B_1[i] = \frac{10^{-6} s}{T} \sum_{j=1}^{i-1} \left( \sum_{k=1}^j \frac{N_k}{k} \right) N_j \quad (5-46)$$

Der Einfluss des Pile-Ups ist für die beiden auslösenden Linien meist sehr klein, die für diese verlorengegangenen Ereignisse werden bei der Auswertung nicht abgezogen. Dagegen kann die Pile-Up-Linie - sofern sie an einer ungünstigen Stelle erscheint - die Auswertung eines dritten Elements stark beeinflussen oder unmöglich machen.

Zu berücksichtigen ist in beiden Fällen der Offset aus der Energie-Skalierung, da dieser bei der Kanal-Summe nur einfach berechnet werden darf. Die Variablen der Klasse TPileUp sind:

- Parameter 0: Dauer des Signalplateaus ('Konstante 1') [ $\mu$ s]
- Parameter 1: Dauer des linearen Signalabfalls ('Konstante 2') [ $\mu$ s]
- Speicher für die Zwischensummen für die beiden Pile-Up-Fälle

Die Prozeduren:

- die Funktion (Pile-Up im Kanal K):

$$f = P_0 B_0[K] + P_1 B_1[K] \quad (5-47)$$

- die Ableitung der Funktion nach den Parametern im Kanal K:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial P_0} &= B_0[K] \\ \frac{\partial f}{\partial P_1} &= B_1[K] \end{aligned} \quad (5-48)$$

Obwohl die Funktion durch den Energie-Offset auch eine Funktion der Energieskalierung ist, wird die indirekte Abhängigkeit vernachlässigt, da der Offset nach den ersten Durchläufen selten um mehr als einen Kanal schwankt. Die Energiebreite und der Röntgen-Absorber haben keinen Einfluss, da der Effekt erst im bzw. nach dem Detektor stattfindet. Der Benutzer kann die Parameter im Ladungsdialog (siehe Kap. 5.4.3) vorgeben bzw. die Ergebnisse des Fits nachsehen.

### 5.3.7 Escape-Wahrscheinlichkeit

Ein weiteres Detektor-abhängiges Messartefakt ist der Escape-Peak, der durch den Aufbau des Halbleiter-Detektors bedingt ist. Dabei werden in oberflächennahen Bereichen des Silizium-Kristalls des Detektors durch den Photo-Effekt Elektronen herausgelöst, wobei es zu charakteristischer Röntgenstrahlung kommt. Wenn das entstandene Röntgen-Quant den Kristall verlässt, so fehlt dessen Energie bei dem Nachweis der Gesamtenergie. Der dadurch verursachte Peak wird durch die Klasse TEscapePeak berücksichtigt. Der Escape-Effekt kann zwar prinzipiell mit allen Elektronen und damit mit allen charakteristischen Röntgenlinien der im und vor dem Detektorkristall vorhandenen Elemente auftreten (Be, Au, Si, Li), ist jedoch nur für die  $K_\alpha$ -Linie des Siliziums mit einer Energiedifferenz von 1740 eV von Bedeutung. Aufgrund des Wirkungsquerschnittes für den Photoeffekt ergibt sich eine Röntgenenergie-Abhängigkeit, die in [Stratham 76] wie folgt parametrisiert wurde:

$$\eta = c_1 \left( 1 - c_2 E^{c_3} \ln \left( 1 + \frac{1}{c_2 E^{c_3}} \right) \right) = c_1 \left( 1 - c_4 \ln \left( 1 + \frac{1}{c_4} \right) \right) \quad \text{mit} \quad c_4 = c_2 E^{c_3} \quad (5-49)$$

Dabei sind  $c_1, c_2$  und  $c_3$  am Experiment ermittelte Konstanten und  $E$  der numerische Wert der Röntgenenergie des Ausgangspeak in keV. Im Programm wird bei der Berechnung von  $c_4$  zugleich die Umrechnung der Energie von eV - wie im Programm sonst benutzt - in keV - wie in der Formel verwendet - durchgeführt. Zu beachten ist, dass die Indizierung der Parameter im Programm bei 0 und nicht - wie bei den c-Parametern - bei 1 beginnt. Auf

eine besseren Anpassung des Escape-Peaks, die durch die Parametrisierung der Massenschwächungskoeffizienten im Rahmen dieser Arbeit möglich wäre, wurde verzichtet, da die o.a. Näherung selbst mit fest vorgegebenen Werten schon gute Ergebnisse mit einem Fehler von maximal 20% [Großmann 90 S. 21] liefert und der Escape-Peak nur einige Prozent des Original-Peaks erreicht. Die Variablen dieser Klasse sind:

- Parameter 0:  $c_1$
- Parameter 1:  $c_2$
- Parameter 2:  $c_3$

Die Prozeduren:

- der Funktionswert bei der Energie  $E$  [eV]. Da der Escape-Peak bei  $E$  durch den Escape-Effekt bei  $E_E = E + 1,740$  keV erzeugt wird und um mit der Literatur konform zu sein, wird  $E_E$  in keV statt  $E$  in eV verwendet:

$$f(E) = \frac{\eta(E_E)}{1 - \eta(E_E)} N(E_E) \quad (5-50)$$

Dabei ist für  $N$  zu berücksichtigen, dass der Pulser keinen Escape-Peak erzeugt, denn er wird elektrisch erzeugt.

- die Ableitung der Funktion nach den Parametern:

$$\frac{\partial f}{\partial P_{i-1}} = \frac{\partial f}{\partial c_i} = \frac{\frac{\partial \eta}{\partial c_i}}{(1 - \eta)^2} N(E_E) \quad (5-51)$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial c_2} = E_E^{c_3} \quad (5-52)$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial c_3} = c_2 E_E^{c_3} \ln E_E$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial c_i} &= \frac{\partial \left( c_1 \left( 1 - c_4 \ln \left( 1 + \frac{1}{c_4} \right) \right) \right)}{\partial c_i} \\ &= \frac{\partial c_1}{\partial c_i} \left( 1 - c_4 \ln \left( 1 + \frac{1}{c_4} \right) \right) + c_1 \left( - \frac{\partial c_4}{\partial c_i} \ln \left( 1 + \frac{1}{c_4} \right) - c_4 \frac{1}{1 + \frac{1}{c_4}} (-1) \frac{1}{c_4^2} \frac{\partial c_4}{\partial c_i} \right) \\ &= \delta_{i1} \frac{\eta}{c_1} + c_1 \frac{\partial c_4}{\partial c_i} \left( \frac{1}{1 + c_4} - \ln \left( 1 + \frac{1}{c_4} \right) \right) \end{aligned} \quad (5-53)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial P_0} = \frac{\partial f}{\partial c_1} &= \frac{1 - c_4 \ln\left(1 + \frac{1}{c_4}\right)}{(1-\eta)^2} N(E_E) \\
\frac{\partial f}{\partial P_1} = \frac{\partial f}{\partial c_2} &= \frac{c_1 E_E^{c_3} \left( \frac{1}{1+c_4} - \ln\left(1 + \frac{1}{c_4}\right) \right)}{(1-\eta)^2} N(E_E) \\
\frac{\partial f}{\partial P_2} = \frac{\partial f}{\partial c_3} &= \frac{c_1 E_E^{c_3} \left( \frac{1}{1+c_4} - \ln\left(1 + \frac{1}{c_4}\right) \right) c_2 \ln(E_E)}{(1-\eta)^2} N(E_E)
\end{aligned} \tag{5-54}$$

Auch bei dieser Funktion werden die Energie-Skalierung und die Linienbreite nicht berücksichtigt, da sie nur einen kleinen Einfluss haben. Da der Effekt erst im Detektor stattfindet, spielt der Röntgen-Absorber keine Rolle.

### 5.3.8 Röntgen-Linien mit Tailing

Die Röntgen-Linien, die mit der Klasse TLineGroup verwaltet werden, sind der wesentliche Teil der Auswertung, wobei alle anderen Effekte nur Korrekturen und Hilfsgrößen darstellen. Für die Auswertung werden Gruppen gebildet, die aus den Linien mit gleicher Hauptquantenzahl des Endzustands eines Elements bestehen, also z.B. die Fe-K-Linien. Die Aufteilung der Ereignisse auf die einzelnen Linien wird durch das Verzweungsverhältnis ('Branching-Ratio') festgelegt, das für jeden Detektor aus der PIXE.XLS eingelesen wird. Wenn diese Werte neu angepasst werden sollen, kann dies für ein (einzelnes) Branching-Ratio statt des Linienintegrals erfolgen, wobei das Programm am Ende des Fits wieder auf die ursprüngliche Summe der Branching-Ratios (normalerweise 100%) normiert. Durch die Abtrennung des Filters in die LineFilterRatio-Liste unter Verwendung der TFilter-Klasse wird der Einfluss des Filters auf die Branching-Ratios korrekt wiedergegeben, die Branching-Ratios sind also diejenigen, die sich ohne einen zusätzlichen Filter (aber mit Berücksichtigung des Beryllium-Eintrittsfensters des Detektors, das auch einen Filter darstellt) ergeben. Eine Besonderheit ist die Darstellung, die von der üblichen Darstellung der Gauß'schen Glockenkurve

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-a)^2}{\sigma^2}} \tag{5-55}$$

abweicht:

$$N(E) = I \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{1}{\sigma_{FWHM}} e^{-4 \ln 2 \frac{(E-E_0)^2}{\sigma_{FWHM}^2}} \tag{5-56}$$

mit dem Integral über den Peak  $I$ . Es gilt:

$$\sigma_{FWHM} = \sqrt{8 \ln 2} \sigma \tag{5-57}$$

womit die in der PIXE-Analytik verwendete Linienbreite  $\sigma_{FWHM}$  etwa das 2,36-fache der statistischen Standardabweichung  $\sigma$  ist.

Das in Kap. 3.6.5 beschriebene Tailing wird durch einen additiven Term dargestellt. Die (teilweise an die Theorie angelehnten, teilweise in der Praxis empirisch gefundenen) Funktion lauten

$$f = N_0 \left( \frac{c_1}{(E_0 - E)^{c_2}} + c_4 E + c_5 E^2 \right) \quad \forall E < E_0 - c_3 \quad (5-58)$$

sowie

$$f = N_0 \left( \frac{c_1}{(E_0 - c_3)^{c_2}} + c_4 (E_0 - c_3) + c_5 (E_0 - c_3)^2 \right) \quad \forall E_0 - c_3 \leq E < E_0 \quad (5-59)$$

und oberhalb von  $E_0$  Null, dabei ist  $N_0$  Linien-Integral (die Zahl der Ereignisse im Gauß-Peak) und  $E_0$  die Röntgen-Energie der Linie. Dabei ist  $c_3$  der Abstand, bei dem die Tailing-Funktion ansetzt. Da die Tailing-Funktion meist weniger als ein Prozent des Peaks ausmacht und nicht für diesen Peak selbst, sondern für auf der niederenergetischen Flanke liegenden kleinere Linien wesentlich ist, wird das Tailing nicht umverteilt sondern einfach hinzuaddiert. Da die Eichungen zudem ohne Tailing ausgeführt wurden<sup>6</sup>, würde eine Umverteilung zu falschen Ergebnissen führen

Die Variablen sind:

- Parameter 0: Linien-Integral bzw. Branching-Ratio der Linie FitBRNr
- die Zahl der verwendeten bzw. möglichen Linien.
- Liste der Linien-Energien und des Korrekturfaktors durch den Filter.
- Index in die Liste der Branching-Ratios.
- Liste der Linienbreiten bei den Linien-Energien und Vorfaktor zur Korrektur des Integrals.
- Index in das Ergebnis-Array zur Übertragung des Ergebnisses bzw. Nummer des Branching-Ratios bei BR-Fit. Ist FitBRNr kleiner 0, so wird das Integral angepasst, sonst das angegebene Branching-Ratio.
- Summe der Branching-Ratios der beteiligten Linien zur Normierung nach der Anpassung.
- Die fünf Tailing-Parameter (gleich für alle Liniengruppen).

Die Prozeduren:

- Sonder-Initialisierung zur Festlegung der maximal erlaubten Anzahl von Parametern.
- Berechnung der verschiedenen Faktoren für die Linien der Gruppe:

$$\begin{aligned} LW_i &= B(E_i) \\ LF_i &= \sqrt{-\frac{LW_i}{\pi}} \cdot (E(K=1) - E(K=0)) BR_i \\ LR_i &= F(E_i) \end{aligned} \quad (5-60)$$

Dabei ist  $E_i$  die Energie der Linie in eV, B die Breitenfunktion TEnergyWidth und F die Filter-Funktion TFilter.  $LW_i$  und  $LR_i$  sind nur Zwischenspeicher, um die Neuberechnung dieser Funktionen für jeden Kanal zu vermeiden.  $LF_i$  besteht aus drei Teilen: Dem Normierungsfaktor, der für die Liniengruppe das Integral Eins erzeugt (das Minuszeichen macht aus dem sicher negativen  $LW_i$  einen positiven Wert), die Skalierung, um aus dem Integral über die Kanäle das Integral über die Energie zu machen und das Branching-Ratio, das die Höhe der Linie aus der Liniengruppe angibt. Im Programm ist das Branching-Ratio in Prozent verwendet (da es dem Benutzer so angezeigt wird). Außerdem wird der Integralfaktor für das Tailing berechnet (s.u.).

---

<sup>6</sup> Die älteren Eichungen wurden durchgeführt, bevor die Tailing-Funktionalität in das PHALST-Programm integriert wurde. Um alle Eichdaten ohne Berücksichtigung des Entstehungsdatums verwenden zu können, werden auch neue Eichungen ohne Tailing berechnet.

- Der Funktionswert für eine einzelne Linien der Liniengruppe:

$$f_i(E) = P_0 \left( LF_i \cdot LR_i \cdot e^{(E-E_i)B(E)} + T_i(E) \right) \quad (5-61)$$

Dabei sind LF der Linien-Faktor und LR die Linien-Filter-Faktor, die in der Prozedur UpdateFunctions berechnet werden, und B(E) die Breitenfunktion  $B(E) = \frac{-4 \ln 2}{\sigma^2}$  (siehe TEnergyWidth).  $E_i$  ist die Energie der Linie in eV,  $P_0$  ist entweder das wahre Integral der Liniengruppe (ohne Branching-Ratios und Filter) oder der Faktor zur Skalierung der einen Linie, für die das Branching-Ratio angepasst wird. Wenn die Berechnung des Tailings aktiviert ist, so wird für Energien kleiner  $E_i$  noch folgende Korrektur berechnet:

$$\begin{aligned} E < E_i - T_{c3}: \quad T_i(E) &= IF_i \left( \frac{T_{c1}}{(E_i - E)^{T_{c2}}} + T_{c4} \cdot E + T_{c5} \cdot E^2 \right) \\ E \geq E_i - T_{c3}: \quad T_i(E) &= IF_i \left( \frac{T_{c1}}{(E_i - E_L)^{T_{c2}}} + T_{c4} \cdot E_L + T_{c5} \cdot E_L^2 \right) \end{aligned} \quad (5-62)$$

mit  $E_L = E_i - T_{c3}$ .  $IF_i = BR_i LR_i$  ist der sogenannte Integralfaktor, der äquivalent zu dem Produkt von Linien-Faktor und Linien-Filter-Faktor der Hauptlinie ist und wie diese in UpdateFunctions() berechnet wird. Es ist wieder zu beachten, dass durch die Indizierung von 0 im Programm die Tailing-Konstanten andere Indizes haben.

- Der Funktionswert bei der Energie E:

$$f(E) = \sum_i f_i(E) \quad (5-63)$$

- Die maximale Höhe der Linie (der Parameter gibt entweder das Integral oder ein Branching-Ratio an und ist daher für diesen Zweck ungeeignet).
- Die Ableitung der Funktion nach dem Parameter 0 (für den Fit des Linienintegrals), also die Summe der  $f_i(E)$  bei  $P_0=1$ , bzw. nach dem Parameter 1 (für den Fit des Branching-Ratios), somit den Funktionswert der zu fittenden Linie.
- die indirekten Ableitungsfunktionen

Die Auswahl und Einstellung der Liniengruppen und des Tailings erfolgt im Auswertungsdialog und im Detektordialog (siehe Kap. 5.4.4).

### 5.3.9 Elektronischer Referenzpeak (Pulser)

Die TPulserPeak-Klasse verwaltet den Pulser, der ein elektronisch erzeugter Referenz-Peak in einem freien Bereich des Spektrums (normalerweise etwas unterhalb des höchsten Kanals) ist. Die Erzeugung erfolgt mit einem hochpräzisen Spannungs-Generator durch Influenz am FET des ladungsempfindlichen Vorverstärkers. Die Breite des Pulser-Peaks (oder verkürzt 'Pulser') gibt dann die durch die Elektronik verursachte Linienverbreiterung an, dies ist die Linienbreite bei 0 eV. Eine Veränderung der Lage des Mittenkanals des Pulsers im Spektrum spiegelt eine mögliche Verstärkungsschwankung wider. Die Ereignis-Frequenz ist dem Strom proportional, wodurch das Zeit-Integral (und somit die Zahl der Ereignisse im gesamten Pulser-Peak) proportional zur aufgebrauchten Ladung ist. Die Variablen dieser Klasse sind:

- Parameter 0: Amplitude (Wert beim Maximum)

- Parameter 1: Lage (Kanal)
- Lage und Breite des Pulsers in eV.
- Flag, ob der Pulser verwendet wird.

Die Prozeduren

- Initialisierung mit Übergabe der indirekten Funktionen, der Parameter-Adressen und -Flags und des gültigen Bereiches. Liegt der Pulser unterhalb der unteren Schwelle oder auf/über der oberen, so wird er nicht verwendet.
- Umrechnung der Position in Energieeinheiten und Bestimmung der Breite mit der Breitenfunktion:

$$W = B(0) \quad (5-64)$$

- Funktion bei der Energie E:

$$f = P_0 e^{(E-E_0)^2 W} \quad (5-65)$$

Dabei wird der Betrag des Exponenten wieder auf 40 begrenzt.

- Ableitung nach dem Parameter Nr bei der Energie E.
- Ableitung nach dem Parameter Nr der Breitenfunktion.
- Bestimmung der Summe über den Peak (aus dem bestimmten Integral  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a}$ ):

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(K) dK = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \frac{dK}{dE} dE = P_0 \sqrt{-\frac{\pi}{W}} \frac{1}{E(K=1) - E(K=0)} \quad (5-66)$$

Die indirekten Ableitungen für den Filter und die Energie-Skalierung haben auf den Pulser keinen Einfluss. Die Daten des Pulsers werden im Ladungsdialog (siehe Kap. 5.4.3) eingetragen und angezeigt.

### 5.3.10 Elektronischer Rauschuntergrund

Durch das elektronische Rauschen entsteht ein Rauschuntergrund in den niedrigen Kanälen, das mit der Kanalzahl (und damit - scheinbar - der Röntgen-Energie) exponentiell abfällt. Um diesen Bereich nicht abschneiden zu müssen, ist im Programm eine Korrektur dieses Effektes integriert. Die Variablen der für diesen Effekt zuständigen TNoiseBackground-Klasse sind:

- Parameter 0: (extrapolierte) Amplitude im Kanal 0
- Parameter 1: Steigung der Funktion  $P[0] \cdot \exp(-P[1] \cdot \text{KanalNr})$
- Zeiger auf Energie-Skalierungsklasse (für die Approximation)

Die Prozeduren sind:

- Berechnung der Funktion:

$$f(K) = P_0 e^{-P_1 K} \quad (5-67)$$

Dabei wird der Betrag des Exponenten wieder auf 40 begrenzt.

- Ableitung nach dem Parameter Nr im Kanal K:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial P_0} &= e^{-P_1 K} \\ \frac{\partial f}{\partial P_1} &= -K \cdot P_0 e^{-P_1 K} \end{aligned} \quad (5-68)$$



- Durchführung der Anfangsberechnungen

Der elektronische Untergrund ist unabhängig von allen indirekten Funktionen. Die Parameter werden im Ladungsdialo (Kap. 5.4.3) eingetragen.

### 5.3.11 Importierte Untergrundspektren

In PHALST besteht die Möglichkeit, eine Reihe von anderen Spektren einzupassen, diese also von der Messung zu subtrahieren. Sie werden dabei in der Energie skaliert und verschoben sowie in der Höhe skaliert. Damit können Eichmessungen mitsamt allen Artefakten sowie Nullmessungen z.B. von Trägerfolien oder Klebstoffen aus der Messung subtrahiert werden. Die Variablen der zugehörigen Verwaltungsklasse TBackgroundSpectrum sind:

- Parameter 0: Höhen-Skalierungsfaktor in Ereignissen/Ereignis
- Parameter 1: Energie-Skalierungsfaktor in Kanälen/Kanal
- Parameter 2: Energie-Offset in Kanälen
- die Daten und die Groupsize des einzupassenden Spektrums.
- Flag zur Verwendung des Spektrums.

Die Prozeduren:

- Funktionswert im Kanal K:

$$\begin{aligned} K_0 &= P_1 K + P_2 \\ K_I &= \text{floor}(K_0) \\ f &= P_0 \left( S[K_I] + (K_0 - K_I) \cdot (S[K_I + 1] - S[K_I]) \right) \end{aligned} \quad (5-69)$$

Diese Berechnung verhindert, dass bei dem Umskalieren der Energie Lücken entstehen

- Die Ableitung nach dem Parameter Nr an der Stelle K.

$$\begin{aligned} K_0 &= P_1 K + P_2 \\ K_I &= \text{floor}(K_0) \\ \frac{\partial f}{\partial P_0} &= \left( S[K_I] + (K_0 - K_I) \cdot (S[K_I + 1] - S[K_I]) \right) \\ \frac{\partial f}{\partial P_1} &= P_0 K \cdot (S[K_I + 1] - S[K_I]) \\ \frac{\partial f}{\partial P_2} &= P_0 \cdot (S[K_I + 1] - S[K_I]) \end{aligned} \quad (5-70)$$

Der Fit darf die Parameter nur so verändern, dass die Energie-Verschiebungen zwischen zwei Durchläufen deutlich weniger als eine Linienbreite betragen, mit guten Anfangswerten funktioniert diese Anpassung aber sehr gut. Der zugehörige Dialog ist der Untergrunddialog (siehe Kap. 5.4.2)

### 5.3.12 Parametrisierter Untergrund

Im typischen Spektrum der PIXE-Analytik ist ein Untergrund zu beobachten, der durch die Bremsstrahlung der Elektronen und Protonen bzw. Comptoneffekt von  $\gamma$ -Strahlung verursacht wird. Die Parametrisierung dieser Untergründe mit jeweils sechs Parametern wird in [Gutzmann 95 S. 46] beschrieben, wobei im PHALST-Programm die beiden Krümmungen der anzupassenden Funktionen festgehalten werden und somit für den Elekt-

ronen- und den Protonen-Untergrund jeweils vier Parameter vorhanden sind. Die zugehörige Klasse ist TAnalyticBackground, deren Variablen sind:

- Parameter 0      Amplitude (Höhe des Maximums)
- Parameter 1      Lage des Maximums (in Kanälen)
- Parameter 2      Steigung links
- Parameter 3      Steigung rechts
- Parameter 4      Krümmung links (fest -1.0 bzw. -0.5)
- Parameter 5      Krümmung rechts (fest -1.0 bzw. -0.5)
- Zeiger auf Energie-Skalierungsklasse (für die Approximation)

Die Prozeduren:

- Funktionswert im Kanal K:

$$f(K) = P_0 \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4} \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5} \quad (5-71)$$

- Ableitung nach Parameter Nr in Kanal K:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial P_0} &= \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4} \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5} \\ \frac{\partial f}{\partial P_1} &= P_0 P_4 \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4-1} P_2 \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5} + \\ &\quad P_0 \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4} P_5 P_3 \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5-1} \\ \frac{\partial f}{\partial P_2} &= P_0 P_4 \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4-1} (P_1 - K) \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5} \\ \frac{\partial f}{\partial P_3} &= P_0 \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4} P_5 \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5-1} (P_1 - K) \\ \frac{\partial f}{\partial P_4} &= P_0 \ln\left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right) \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4} \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5} \\ \frac{\partial f}{\partial P_5} &= P_0 \left(1 + e^{P_2(P_1-K)}\right)^{P_4} \left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right)^{P_5} \ln\left(1 + e^{P_3(P_1-K)}\right) \end{aligned} \quad (5-72)$$

Die Ableitungen nach den Parametern 4 und 5 sind nur zur Vollständigkeit angegeben und werden (da die Werte fest sind) nicht verwendet.

Die analytischen Untergründe sind unabhängig von den indirekten Funktionen. Die Eingabe und Anzeige der Parameter erfolgt im Untergrunddialog (siehe Kap. 5.4.2).

## 5.4 Der Fit aus Benutzersicht

### 5.4.1 Anpassungsdialog

Zur Anpassung eines Spektrums öffnet der Benutzer das auszuwertende Spektrum und ruft dann die Auswertung auf. Im Auswertungsdialog (Abb. 5-1) wird das Spektrum im oberen Fenster angezeigt, wobei mit den 'Zoom in'-, 'Zoom out'- und 'Zoom normal'-Schaltern die Skalierung der X-Achse (also der Röntgenenergie) gewählt werden kann. Der 'Linear'-Schalter dient zum umschalten zwischen linearer und logarithmischer Darstellung, der 'Point'-Schalter wechselt zwischen der Darstellung mit Punkten und der mit Linien. Das gemessene Spektrum wird in schwarz angezeigt, die Anpassung in rot.

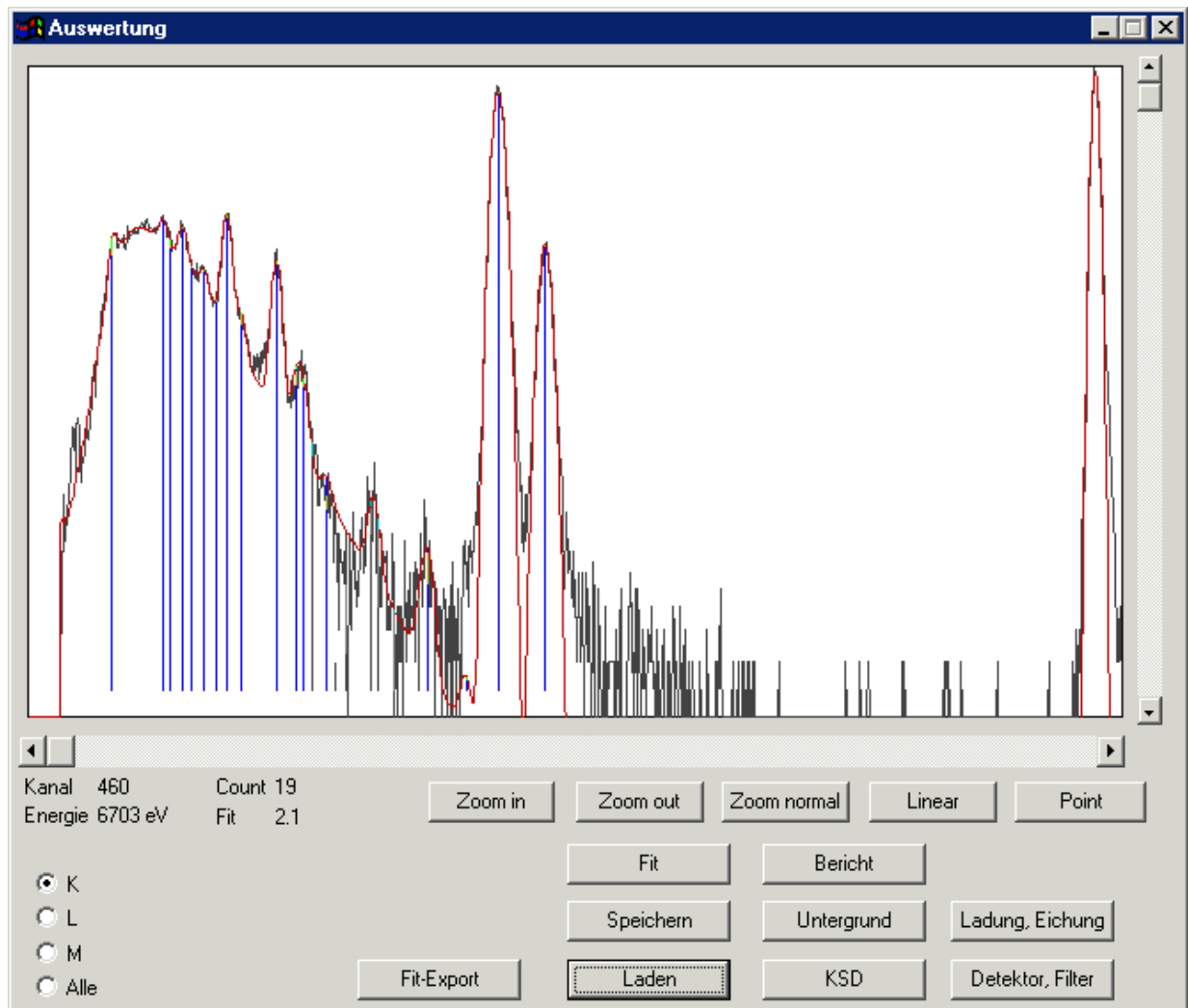


Abb. 5-1 Auswertungsdialog des PHALST-Programms

Nach Auswahl der Liniengruppe (K, L, M oder alle) kann der Benutzer durch anklicken der Peaks die Liniengruppen hinzugefügt oder entfernt werden, wobei das Programm aus seiner Datenbasis die am besten passende Liniengruppe auswählt und in der Höhe passend skaliert. Blaue Linien markieren die Position der einzelnen Linien der Liniengruppen. Die Schalter 'Untergrund', 'Ladung, Eichung', 'KSD' und 'Detektor, Filter' dienen zur Einstellung der Nebenfunktionen des Fits (wie Bremsstrahlungsuntergrund usw.), 'Speichern' und 'Laden' erlauben den Export bzw. Import der Spektrum- und Fit-Daten, so dass die Anpassung unterbrochen und später fortgesetzt werden kann. Da die Spektrum-Daten beim Einlesen nur für ein leeres Spektrum verwendet werden, kann über diese Funktion auch ein Fit auf ein anderes Spektrum übertragen werden. Der 'Fit'-Schalter startet die eigentliche Anpassung, der 'Bericht'-Schalter erzeugt eine Datei mit einem ausführlichen Protokoll der Fit-Daten in einem Format, das zur Weiterverarbeitung mit Programmen wie z.B. Excel geeignet ist. Der 'Fit-Export' erzeugt aus den Fit-Daten eine Spektrum-Datei, die vom PHALST-Programm wie ein gemessenes Spektrum verarbeitet werden kann.

Es folgt die Beschreibung der vier Nebenfunktionsdialoge.

### 5.4.2 Untergrunddialog

Der Untergrunddialog (Abb. 5-2) dient zur Einstellung der Parameter der parametrisierten Untergrundfunktion (siehe Kap. 5.3.12) und der Einpassung vorher gespeicherter Untergrundspektren (siehe Kap. 5.3.11). Zur Anpassung der Messzeit und des Protonenstromes muss der einzupassende Untergrund in der Höhe skaliert werden, wobei der Pulser-Peak, der proportional zum Integral des Protonenstroms über der Messzeit ist, zur Berechnung des Faktors herangezogen werden kann ('Skalieren mit Ladung'). Mit der Funktion 'Parameter verwenden' wird dieser Faktor vom Programm angepasst, ebenso wie der Offset und die Skalierung der Röntgen-Energie. Damit können Spektren auch dann als Untergrund verwendet werden, wenn sich inzwischen die Verstärkung des Energiesignals verändert hat.

Abb. 5-2 Untergrunddialog des PHALST-Programms

Der analytische Untergrund wird durch die Lage und Höhe des Maximums sowie die Steigung der Rampen links und rechts davon bestimmt.

Mit den Feldern links von jedem Parameter wird eingestellt, ob das Programm den Parameter unverändert übernehmen oder anpassen ('fitten') soll. Die mit 'Holen' beschrifteten Buttons erlauben die Bestimmung der gewünschten (Anfangs-)Parameter direkt im Spektrum, wobei der Benutzer nach Aufforderung durch das Programm die Soll- und Ist-Positionen (für die Energieskalierung) bzw. drei Punkte, die den Untergrund definieren, markieren muss.

### 5.4.3 Ladungsdialog

Der Ladungsdialog (Abb. 5-3) dient zur Bestimmung des Protonenstroms (für die quantitative Auswertung), der Energieskalierung, der Linienbreite, der Pile-Up-Korrektur, der Subtraktion des elektronischen Rauschens und der Einstellung des gültigen Bereichs im Spektrum.

Zur Bestimmung der aufgetragenen Protonenladung (siehe Kap. 5.3.9) stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Die Verwendung des während der Messung aufgezeichneten Pulser
- Schätzwerte der Messzeit (vom Programm vorgeschlagen, aber veränderbar) und des Protonenstroms (vom Benutzer aus dem Messprotokoll zu übertragen). Dies dient zur Abschätzungen der Protonen-Gesamtladung für den Fall, dass der Pulser-Peak nicht auswertbar ist (z.B. wenn der Pulsgenerator während der Messung ausgefallen oder nicht korrekt eingestellt war).

Wird 'Keine Ladung' gewählt, so wird kein Pulser erzeugt und es kann vom Programm keine quantitative Auswertung erstellt werden. Dies wird z.B. verwendet, wenn nur die Integrale der Peaks benötigt werden oder der Untergrund untersucht werden soll.

The screenshot shows the 'Ladung' dialog box with the following settings:

- Ladung:** ☒ Pulser einfilter, ☐ Keine Ladung. Konversionsfaktor: 6.00e-06  $\mu\text{C}/\text{Event}$ . ☒ Lage: 998.8 Kanäle. ☒ Höhe: 3148.3 Events. MonLow: 980, MonHigh: 1024. Integral: 26727.2. ☐ Ladung geschätzt. Zeit: 626.6 s, Strom: 250.0 pA,  $\mu\text{C}$ : 0.157.
- Pileup:** ☐ Pileup-Korrektur. Konstante 1: 0.0  $\mu\text{s}$ , Konstante 2: 0.0  $\mu\text{s}$ .
- Schwelle:** Untere Schwelle: 29 Kanäle, Obere Schwelle: 0 Kanäle.
- Linienbreite:** ☒ Breite bei 0 eV: 117.18 eV, ☒ Breite bei Mn: 182.03 eV.
- Energieskalierung:** ☒ Skalierung: 14.693 eV/Kanal, ☒ Offset: -97.2 eV, ☒ Quadr. Tern: 230.2  $\mu\text{eV}/\text{Kanal}^2$ .
- Rauschabzug:** ☐ Amplitude: 0.000e+00 Events, ☐ Steigung: 0.000 (Exp.).

Abb. 5-3 Der Ladungsdialog des PHALST-Programms

Der Konversionsfaktor gibt an, welcher Ladung ein einzelnes Ereignis des Pulser entspricht, was durch die Einstellung des Stromintegrators in der Anlagenelektronik bestimmt wird. 'MonLow' und 'MonHigh' geben den Bereich an, über den der Pulser-Peak integriert wird, die Felder vor den Parametern bestimmen wieder, ob diese angepasst oder beibehalten werden sollen. Die durch den Detektor und die Elektronik bestimmten Parameter der Linienbreite (siehe Kap. 5.3.4) werden für 0 eV und die  $K_{\alpha}$ -Linie des Mangan festgelegt.

Die Energieeichung (siehe Kap. 5.3.3) wird zunächst aus den Messdaten übernommen (dort kann für die vorläufige Elementbestimmung vom Benutzer ein Wert für die Skalierung und den Offset eingetragen werden), kann aber hier verändert und angepasst werden.

Die Pileup-Korrektur (siehe Kap. 5.3.6) kann mit dem ersten Feld vollständig abgeschaltet werden, ansonsten werden die Parameter - sofern ungleich 0 - verwendet bzw. mit aktiviertem Feld vor dem Parameter angepasst.

Die Schwellen geben den Energiebereich an, in dem der Fit durchgeführt werden soll. Dies dient zum einem dem Ausschluss von Bereichen am oberen oder unteren Ende des Spektrums, in denen während der Messung Störereignisse aufgetreten sind, und zum anderen der Beschränkung des Fits (und damit auch der Fehlerbestimmung) auf einzelne Peaks.

Der Rauschabzug (siehe Kap. 5.3.10) zur Beseitigung des elektronischen Rauschuntergrundes wird nur dann benötigt, wenn im niederenergetischen Bereich Linien bestimmt werden sollen (also leichte Elemente nachgewiesen werden).

#### 5.4.4 Detektordialog

Der Detektordialog (Abb. 5-4) dient zur Verwaltung der Liniengruppen, des Absorbers (Filters), der Auswahl des Detektors, der Escape-Peak-Subtraktion und der Einstellung des Tailings.

**Detektor**

Linien und Branching-Ratio

Element	E [eV]	BR [%]	Use Q	BR	E [eV]	BR [%]	Use Q	BR
K	K-Alpha-1	2622	78.02	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="radio"/>	L-Beta-4	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	K-Alpha-2	2621	8.67	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="radio"/>	L-Beta-5	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	K-Beta-1	2815	8.88	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="radio"/>	L-Beta-6	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	K-Beta-2	2815	4.43	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="radio"/>	L-Gamma-1	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	L-Alpha-1	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>	L-Gamma-6	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	L-Alpha-2	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>	L-Eta	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	L-Beta-1	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>	L-L	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	L-Beta-2	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>	M-Alpha	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>
	L-Beta-3	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>	M-Beta	0	0.00	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="radio"/>

BR total = 100.00 % Summe = 5199,7 Kein Branching-Ratio-Fit

Filterzusammensetzung

Element ☐ Dicke 0.00 mg/cm² ☐ Dicke fitten

Element ☐ Dicke 0.00 mg/cm² ☐ Dicke fitten

Element ☐ Dicke 0.00 mg/cm² ☐ Dicke fitten

Escape-Subtraktion

☒ Escape-Subtraktion ☐ Parameter C1 2.870

Ohne MonLow..MonHigh ☐ Parameter C2 21.920

☐ Parameter C3 1.540

Quantitative Auswertung

Detektor

Tailing

☐ Tailing verwenden C3 335

C1 2.00 C4 0.00

C2 1.50 C5 0.00

OK Abbruch Hilfe

Abb. 5-4 Der Detektordialog des PHALST-Programms

Im 'Detektor'-Feld werden die in der Datenbasis-Datei (PIXE.XLS) eingetragenen Detektoren angezeigt und durch Auswahl die Detektor-spezifischen Werte aus dieser Datei übernommen.

In der oberen Hälfte des Dialogs werden die Liniengruppen (siehe Kap. 5.3.8) angezeigt, die im Auswertungsdialog ausgewählt wurden. Es können mit dem 'Use'-Feld einzelne Linien der Gruppe an- und abgeschaltet werden und mit dem runden Feld daneben statt der Anpassung des Integrals der Fit des Branching Ratio ausgewählt werden. Das 'Q' Feld wird als Flag gespeichert, hat aber in dieser Programmversion keine Funktion.

Die Tailing Parameter sind für alle Liniengruppen gleich, werden aber trotzdem bei jeder Liniengruppe gespeichert. Aufgrund der Vielzahl der Parameter wird das Tailing nicht angepasst sondern muss vom Benutzer vorgegeben werden, wobei bei Auswahl eines Detektors die zugehörigen Werte aus der PIXE.XLS-Datei verwendet werden.

Bis zu drei Elemente können als Absorber/Filter (siehe Kap. 5.3.5) angegeben werden, wobei eine Anpassung der Filter-Dicke nur selten erfolgreich sein wird, da sie mit der Amplituden der Liniengruppen und Untergründe konkurriert, diese für einen erfolgreichen Fit also festgehalten werden müssen (um die Matrix erfolgreich invertieren zu können). Es ist zu beachten, dass hier nur zusätzliche Absorber/Filter eingegeben werden dürfen, die bei der quantitativen (in der PIXE.XLS eingetragenen) Eichung nicht vorhanden waren. Insbesondere das Beryllium-Eintrittsfenster des Detektors ist bereits in der Eichung vorhanden und würde, falls hier eingetragen, doppelt in das Ergebnis einfließen.

Die Escape-Subtraktion (siehe Kap. 5.3.7) wird nur außerhalb des Bereiches durchgeführt, der den Pulser-Peak enthält (also außerhalb MonLow bis MonHigh, siehe Ladungdialog), da der Pulser nicht durch Röntgenstrahlung entsteht und somit auch kein Escape-Effekt auftritt.

### 5.4.5 Dialog für Matrixkorrekturen

Im Dialog für Matrixkorrekturen (Korrektur semidickes Target = KSD, Abb. 5-5) werden die Funktionen für semidicke und dicke Proben (Proben mit nicht vernachlässigbarer Dicke, siehe Kap. 5.2) verwaltet. Es kann eine Zusammensetzung der Probe angegeben werden, wobei zwei verschiedene Sätze von Elementen verwendet werden können zur Berechnung des Energieverlustes der Protonen und der Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung in der Probe (insbesondere Selbstabsorption). Damit können die für den jeweiligen Effekt besonders wichtigen Elemente eingegeben werden.

KSD

C:\Dokumente\Krüger\Phalst.50f\Ksd.txt

Daten einlesen 4 Wertepaare

Austrittsenergie/Anteil

Rechenverfahren

☐ Rückwärtswinkel ohne Absorption

☐ Rückwärtswinkel mit Absorption Winkel  °

☐ Vorwärtswinkel ohne Absorption

☒ Vorwärtswinkel mit Absorption

Vorgabewerte für die Integration

1. Protonenenergie

2. Schrittweite

Zusammensetzung der Probe (Massen-%), maßgeblich für:  
Energieverlust der Protonen

Element	Anteil in Prozent
1. C	<input type="text" value="46.6"/>
2. H	<input type="text" value="7.4"/>
3. O	<input type="text" value="31.4"/>
4. N	<input type="text" value="14.6"/>
5.	<input type="text" value="0.0"/>
6.	<input type="text" value="0.0"/>

Formel übernehmen

Absorption

☒ wie für Energieverlust

Element	Anteil in Prozent
1.	<input type="text" value="0.0"/>
2.	<input type="text" value="0.0"/>
3.	<input type="text" value="0.0"/>
4.	<input type="text" value="0.0"/>
5.	<input type="text" value="0.0"/>

Formel übernehmen

☒ Neuer MSK ☒ Mit Slope

Korrekturfaktoren für folgende Elemente (z.B. Fe-K für Eisen K-Alpha-1, Pb-LB für Blei L-Beta-1)

Element :	Cr-K	Fe-K	As-K	Pb-L	Br-K	
Energie [eV]	5413	6403	10543	10548	11923	0
Faktor für m/F	1.5687	1.5761	1.6592	1.6060	1.6848	0.0000
Faktor für c :	2.5265	2.5123	2.6615	2.5445	2.7150	0.0000

Flächenbelegung berechnet [mg/cm<sup>2</sup>] 3.7879

Flächenbelegung Vorgabe (Absorption 0\*) [mg/cm<sup>2</sup>]

Speichern

Laden

Berechnen

OK

Abbrechen

Abb. 5-5 KSD-Dialog des PHALST-Programms mit Matrix für Seeadlerfedern nach [Gutzmann 95]

In den Feldern unter der Zusammensetzung kann zur Berechnung der Massenverhältnisse eine chemische Mengenformel eingegeben werden, woraus das Programm auf Anforderung die Werte ausrechnet und überträgt. Die Rechenverfahren dienen zur Berücksichtigung der verschiedenen Anordnungen der Detektoren (Vorwärts/Rückwärtswinkel) und der - rechenzeitintensiven - Berücksichtigung der Selbstabsorption. Es kann wahlweise ein gemeinsamer Energieverlust für alle Koordinaten auf der Probe angegeben werden (für Proben homogener Dicke) oder eine Datei geladen werden, die eine Liste des Energieverlustes und des zugehörigen Flächenanteils enthält (für Proben inhomogener Dicke, siehe Kap. 5.2.2). In den Feldern im unteren Bereich des Dialogs können die Elemente angegeben werden, für die Korrekturfaktoren berechnet werden sollen, wobei die Liniengruppe als -K, -KA, -KB, -L, -LA, -LB oder -M angegeben werden kann (das A steht dann für Alpha-1 und das B für Beta-1). Das Programm errechnet dann den Korrekturfaktor für die Konzentration (für dicke Targets) und die Flächenbelegung (für semidicke Targets) der auszuwertenden Elemente, wobei aus dem Energieverlust die Gesamt-Flächenbelegung (durch die Matrixelemente, die auszuwertenden Elemente werden vernachlässigt) berechnet wird.



## 6 Parametrisierungen der PIXE-Tabellendaten

### 6.1 Grundlagen

Für die quantitative Auswertung der mit der Protonenmikrosonde gemessenen Spektren ist eine Vielzahl von physikalischen Konstanten für nahezu alle Elemente des Periodensystems erforderlich. Insbesondere die Auswertung semidicker und dicker Targets erfordert solch eine Menge an Daten, dass ohne eine Parametrisierung eine sinnvolle Arbeit nicht möglich erscheint. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Daten aus verschiedenen Quellen zusammengetragen, nach einem jeweils angemessenen Verfahren parametrisiert und zentral gesammelt. Die Sammelstelle ist die EXCEL<sup>7</sup>-Datei PIXE.XLS, die auch vom PHALST-Programm (dann im ASCII-Format als PIXE.CSV bzw. im eigenen Format PIXE.PIX) verwendet wird. Dort sind größtenteils auch die Original-Daten enthalten, die den Parametrisierungen zugrunde liegen, sowie deren Quellenangaben. Mit der Wahl einer zentralen Datei ist die Gefahr verringert, dass verschiedene Gruppenmitglieder versehentlich mit verschiedenen Parametern arbeiten. Es kann eine Änderung der Originaldaten vorgenommen und danach mit dem SOLVER, dem EXCEL-eigenen Fit-Programm, die Parametrisierung angepasst werden. Da im Normalfall die neuen Daten nicht sehr von den bisher verwendeten abweichen sollten, findet der SOLVER in der Regel schnell eine sehr gute Lösung (für das Auffinden neuer Parameter ist er gänzlich ungeeignet). Um das Konzept der zentralen Datei zu vervollständigen, wurden auch die Detektor-abhängigen Eichdaten mit in die PIXE.XLS aufgenommen.

Die Parametrisierungen selbst sind als willkürliche Funktionen zu verstehen, die nicht aus den zugrundeliegenden physikalischen Phänomenen gewonnen wurden. Da die betrachteten Vorgänge teilweise sehr komplex sind, ist der Aufwand zur Ermittlung der Abhängigkeiten schwierig wenn nicht gar unmöglich. Daher wurden Funktionen gesucht, die den Tabellendaten gut anzupassen sind. Die dabei gefundenen Funktionen weisen meist eine ähnliche Grundstruktur auf und zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit den zur Verfügung stehenden Werkzeugen eine gute Anpassung mit einer kleinen Zahl von Parametern erreichen.

Um die Datei sowohl vom Benutzer veränderbar als auch vom Programm einfach lesbar zu machen, wurden im Text sogenannte Tags eingeführt, die Dateninhalte kennzeichnen. Im folgenden werden diese Tags und die zugehörigen PHALST-Prozeduren (aus PIXEDAT.CPP) mit angegeben, um alle Informationen an einer Stelle zu präsentieren.

### 6.2 Die Parameter im Datenbestand

#### 6.2.1 Version

Zwischen den Tags TAG\_REVISION und ENDTAG\_REVISION kann der Benutzer einen Text eingeben, der die Version der PIXE.XLS eindeutig kennzeichnen soll. Diese wird auch bei der Auswertung mit ausgegeben, um nachvollziehen zu können, welcher Stand der Eichdaten verwendet wurde. Dazu muss natürlich die Versionsnummer (und -Datum) wirklich eingetragen und eine Kopie der alten Version angefertigt werden. Leider gibt es bei dem verwendeten Programm und Betriebssystem keine Möglichkeit, beides automatisch durchzuführen,

---

<sup>7</sup> Das Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL von Microsoft dient zur Verwaltung numerischer Daten. Da es außerdem die Möglichkeiten für die Berechnung auch komplizierter Formeln bietet und mit dem SOLVER eine einfache Fit-Funktionalität mitgeliefert wird, wurde es für unsere Zwecke ausgewählt.

so dass es am Ende den Benutzern obliegt, die Versionsverwaltung sicherzustellen. Das PHALST-Programm verwendet ausschließlich die PIXE.CSV, die mit EXCEL generierte ASCII-Version von PIXE.XLS, und deren (vom Betriebssystem verwalteten) Datumsangaben, um die Aktualisierung der intern verwendeten PIXE.PIX durchzuführen.

### 6.2.2 Element-Namen

TAG\_ELEMENT\_NAMES und ENDTAG\_ELEMENT\_NAMES schließen die Ordnungszahlen und Element-Namen ein.

### 6.2.3 Stopping-Power

Danach folgt die Tabelle mit den Originaldaten der Stopping-Power  $P(E)$  für Protonen in  $\text{MeV}/(\text{g}/\text{cm}^2)$  aus [Janni 82]. Es werden die Daten von 50 keV bis 2,5 MeV angegeben, obwohl die Protonenmikrosonde in Hamburg für die Pixe-Analytik nur mit 2 MeV-Protonen betrieben wird. Die zusätzlichen Daten verbessern jedoch die Qualität der Anpassung bei hohen Energien und die Daten sind so auch von anderen Arbeitsgruppen nutzbar.

Die 'Fehler'-Spalte stammt bereits aus der Parametrisierung und gibt für jede Energie die Abweichung des angepassten vom wahren Wert an, 'Fehlerquadratsumme' dient als Zielparameter zur Optimierung mit dem SOLVER. Zwischen den Tags TAG\_STOPPING\_POWER und ENDTAG\_STOPPING\_POWER stehen die fünf angepassten Parameter a bis e der Fit-Funktion

$$P(E) = \frac{a}{\sqrt{1 + bE^c + dE^{-e}}} \quad (6-1)$$

wobei E in MeV angegeben wird. Diese Funktion ist durch Trial and Error entstanden und beruht nicht auf den physikalischen Effekten, die für die Stopping-Power maßgeblich sind. Das Ergebnis des Fits weicht um maximal 2,5% von den Originaldaten ab. Da aus den Original-Tabellendaten der Verlauf der Funktion unter 50 keV nicht zu ermitteln ist (und für die PIXE-Analytik aufgrund der verschwindenden Wirkungsquerschnitte auch nicht relevant ist), sind diese Werte nicht verwendbar. Als Beispiel folgen die Plots für Wasserstoff und Uran, im Anhang Kap. 11 befinden sich die angepassten Parameter.

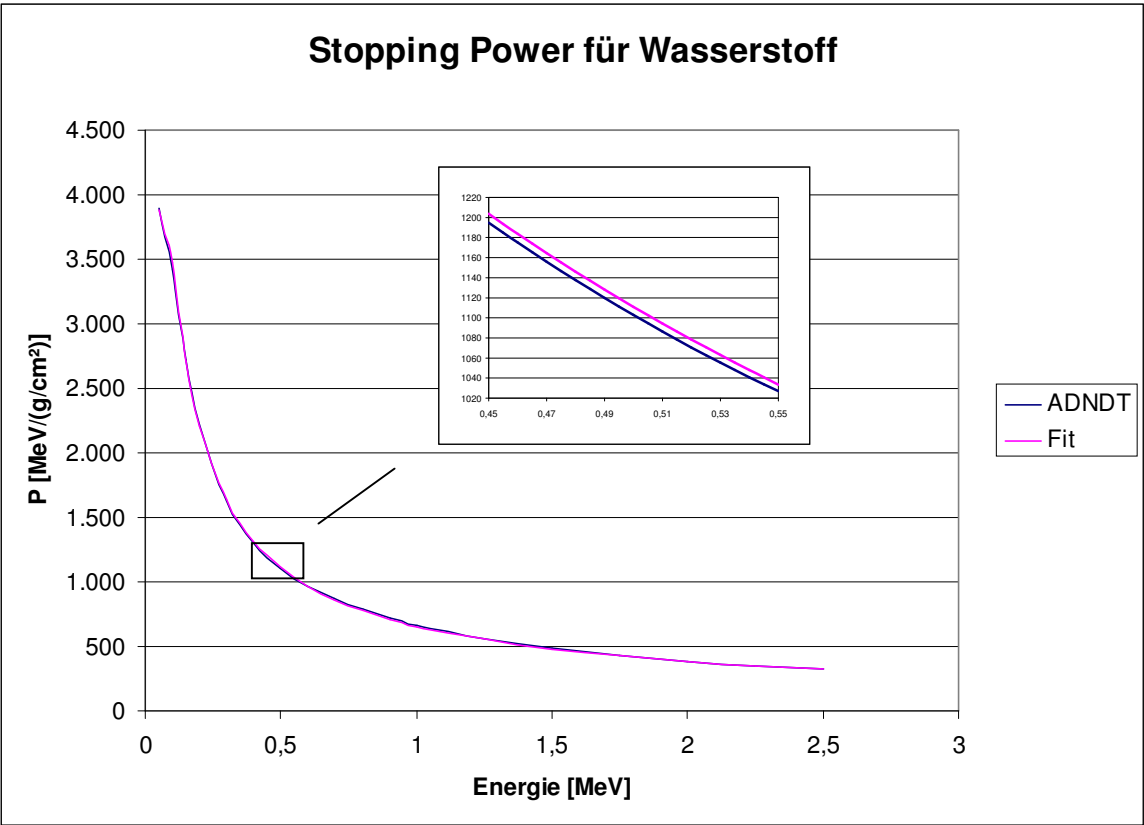


Abb. 6-1 Stopping-Power für Wasserstoff, Daten und Fit

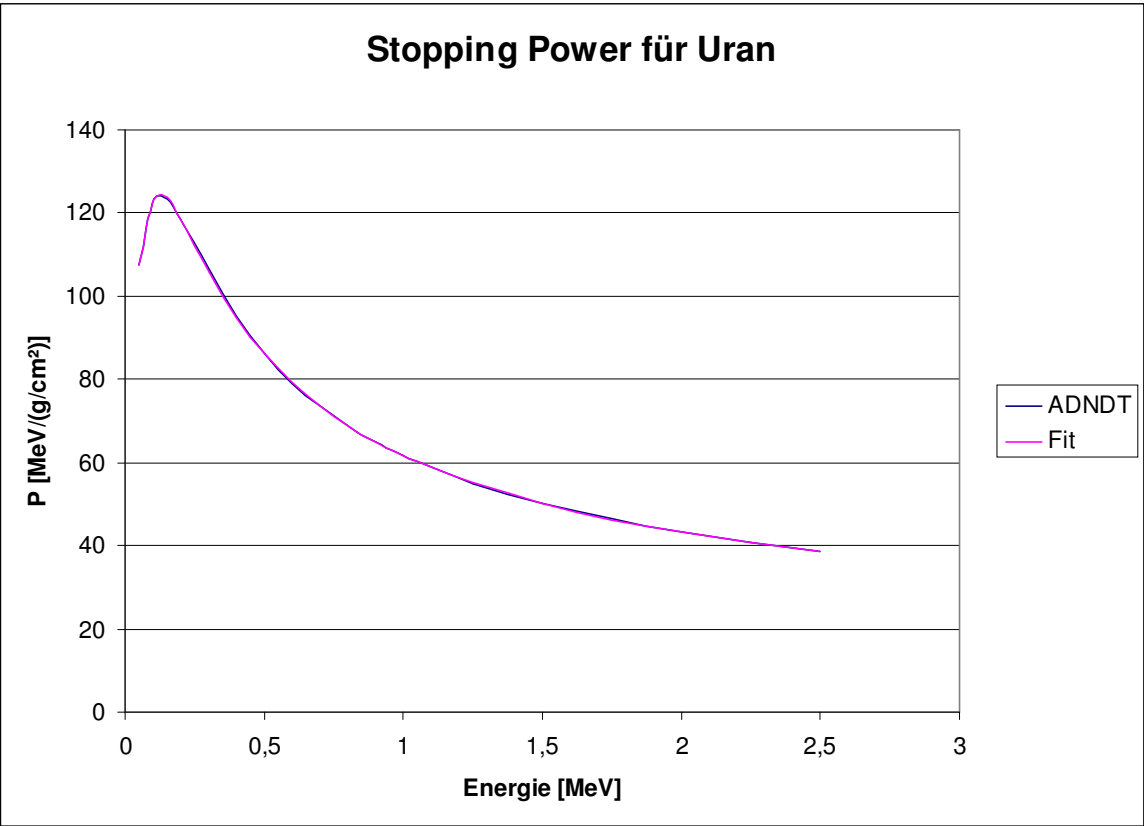


Abb. 6-2 Stopping-Power für Uran, Daten und Fit

#### 6.2.4 Dichte und Atommasse

Zwischen TAG\_PROPERTIES und ENDTAG\_PROPERTIES stehen die Dichte und Atommassen der Elemente, diese werden vom KSD-Programmteil zur Berechnung der Massenverhältnisse aus der chemischen Formel verwendet.

#### 6.2.5 K- und L-Schalen Ionisationswirkungsquerschnitt

Es folgen die Werte der Wirkungsquerschnitte für die Ionisierung durch Protonen für die K- und L-Schalen der Elemente in barn nach [Cohen 85]. Die Werte sind von 100 keV bis 2,5 MeV Protonenenergie tabelliert, der Fit verwendet 6 Parameter a bis f:

$$\sigma = e^{\frac{a}{\sqrt{1+bE^{-c}+\frac{d}{1000}E^{-e}}}-f}$$

bei Verwendung der Energie in MeV mit dem Ergebnis in barn. Auch diese Funktion ist willkürlich und wurde ausgewählt, weil sie dem aus den Tabellendaten ermittelten Funktionsverlauf gut anzupassen ist. Der Faktor 1/1000 dient nur dazu, den Parameter d zu skalieren, wodurch zum einen die Werte besser lesbar sind (es handelt sich meist um Werte zwischen 0,1 und 1000) und zum anderen der SOLVER bessere Ergebnisse liefert (der Grund hierfür ist unklar). Auf die Parametrisierung der M-Ionisationswirkungsquerschnitte wurde verzichtet, da M-Linien wegen der in diesem Bereich des Spektrums auftretenden Vielfachinterferenzen unauswertbar und dann fast immer starke L-Linien zur Auswertung herangezogen werden können.

Die Parameter sind zwischen den Tags TAG\_SIGMA\_K und ENDTAG\_SIGMA\_K bzw. TAG\_SIGMA\_L und ENDTAG\_SIGMA\_L angegeben. Die Qualität der Anpassung ist wieder sehr gut, die maximale Abweichung von den Tabellendaten beträgt 2%. Für die Abschätzung des Einflusses des Energieverlusts auf die Ausbeute wurde für den K- und L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt zusätzlich eine Tabelle erzeugt, aus der die Austrittsenergie für die Verringerung des Ionisationswirkungsquerschnitts um 1, 2 und 5% abgelesen werden kann. Je nach Anforderung an die Genauigkeit kann somit die maximale Dicke eines Targets abgeschätzt werden, bei dem diese noch vernachlässigt werden kann. Es folgen als Beispiele die Plots für den K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt für Eisen und den L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt für Gold, weitere Parameter sind im Anhang Kap. 11 zu finden.

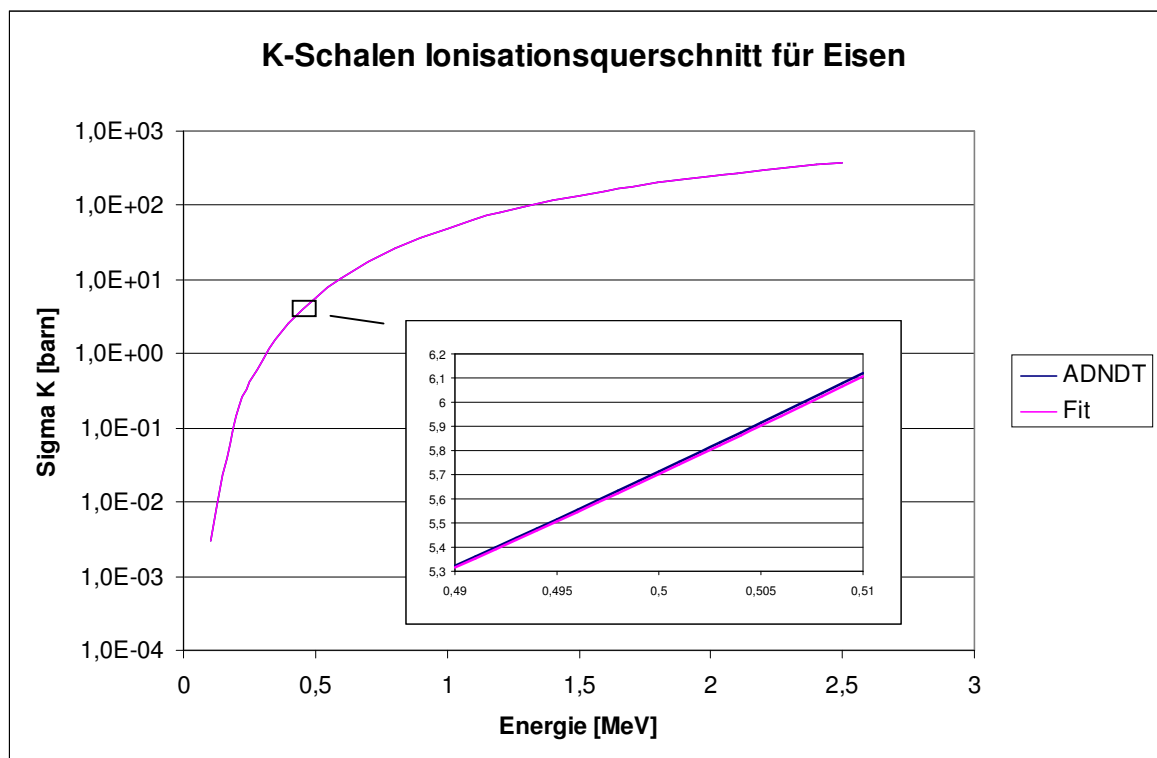


Abb. 6-3 K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt für Eisen, Daten und Fit

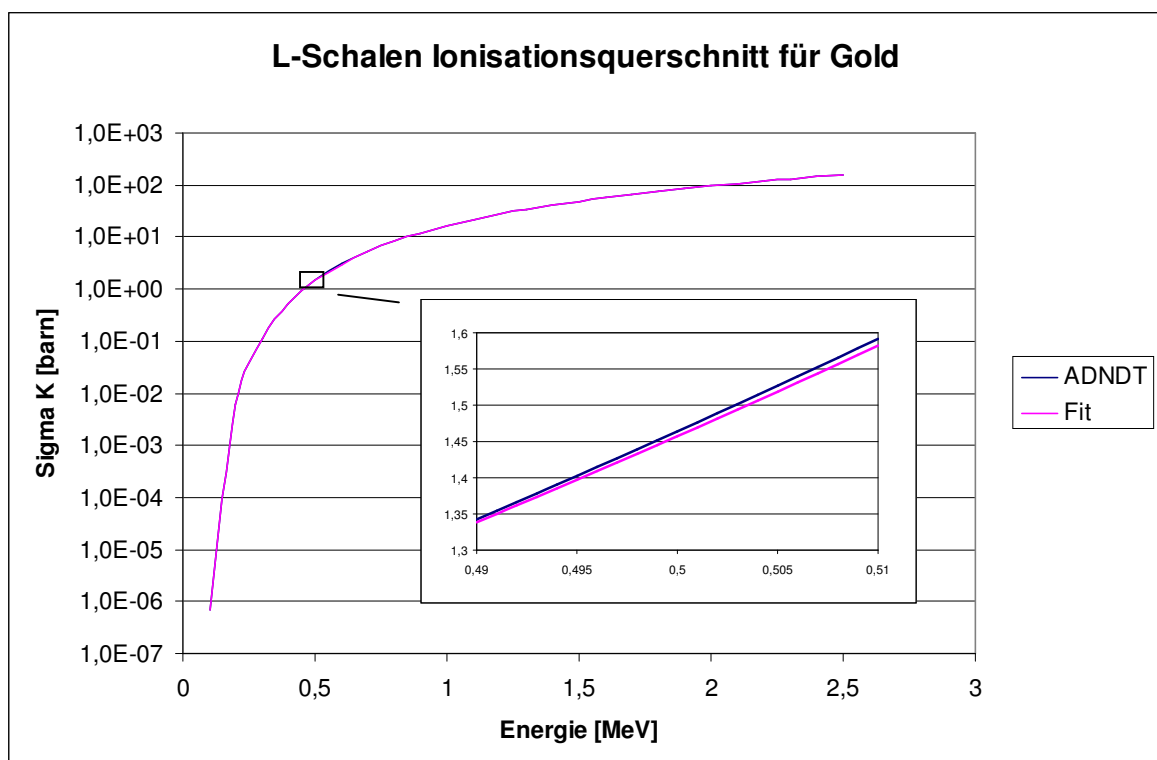


Abb. 6-4 L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt für Gold, Daten und Fit

### 6.2.6 Röntgen-Fluoreszenzausbeuten

Die Werte für die Röntgen-Fluoreszenzausbeuten stammen aus [Browne 86 C-17f.] und [Robinson 79 S. 221f.]. Sie geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Ionisation eines Atoms zur charakteristischen Röntgenstrahlung und nicht zum konkurrierenden Auger-Effekt (der Re-Absorption des Photons unter Abgabe eines weiteren Elektrons) führt. Die Anpassungs-Formeln sind

$$F = e^{\frac{a}{\sqrt{1+bn^{-c}+1000dN^{-e}}}} \quad (6-2)$$

mit den Parametern

Parameter	Wert für K	Wert für L
a	103,08	0,2637
b	41,32	-0,9913
c	-0,1830	-0,0016
d	7,512	1003,2
e	1,531	5,241
f	10,228	7,063

Tab. 6-1 Parameter der Fluoreszenzausbeute

Die Anpassung ist nicht so gut wie die bisherigen, wobei insbesondere bei L große Abweichungen bis zu 35% auftreten. Da weder die quantitative Auswertung noch der Korrekturfaktor für semidicke Targets (siehe Kap. 5.2.2) von der Fluoreszenzausbeute abhängen, wurde keine weitere Verbesserung an dieser Parametrisierung durchgeführt.

### 6.2.7 Röntgen-Energien und generische Ausbeuten

Die Röntgen-Energien sind für 4 K-, 12 L- und 2 M-Linien in eV aufgelistet, die Daten wurden aus dem alten PIXE-Programm übernommen. Dazu kommen Branching-Ratios bezüglich  $K_{\text{Total}}$ ,  $L_{\text{Total}}$  bzw.  $M_{\text{Total}}$  für den  $120^\circ$ -Si(Li), die nur für die Darstellung der ungefähren Größenverhältnisse der Linien bei deren Markierung dienen. Die zugehörigen Tags sind TAG\_LINIEN und ENDTAG\_LINIEN.

### 6.2.8 Massenschwächungskoeffizienten

Die Massenschwächung stellt den kompliziertesten Fit in der PIXE.XLS dar, da es sich um eine Überlagerung einer Vielzahl von Kurven handelt. Die Daten wurden mit einem Programm erzeugt [Henke 93], dessen Daten aus verschiedenen Quellen stammen und gemittelt wurden. Dieses Programm kann für ein gegebenes Element unter Berücksichtigung der Dichte eine Tabelle der mittleren Reichweite ( $1/e$ -Länge in  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit von der Röntgenenergie erstellen, also

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu\left(\frac{M}{A}\right)_0} = e^{-\mu d_0 \rho} = e^{-1} \quad (6-3)$$

womit gilt

$$\mu d_0 \rho = 1 \quad (6-4)$$

Im Henke Programm muss zur Berechnung der 1/e-Länge eine Dichte eingegeben werden. Damit lässt sich der Massenschwächungskoeffizienten (MSK)  $\mu$  in  $\text{cm}^2/\text{g}$ , der in der PIXE-Analytik üblichen Einheit, dann leicht aus den Ausgabedaten berechnen. Die Dateien, die vom Henke-Programm erzeugt wurden, sind mit Hilfe des selbst-entwickelten PIXE.CPP-Programms angepasst worden, das dazu die Least-Squares-Fit-Routinen des PHALST-Programms verwendet. Die anzufittende Funktion ist:

$$\mu = \sum_i \frac{\left( \frac{P_{2i}}{E} \right)^{P_{3i}}}{1 + e^{20(P_{1i} - E)^{\frac{1}{3}}}} \quad (6-5)$$

wobei die Energie in eV eingesetzt wird und das Ergebnis die Einheit  $\text{cm}^2/\text{g}$  hat. Es sind bis zu 12 Kanten angepasst worden, wobei auch dann nicht alle Kanten korrekt berücksichtigt sind. Dabei werden nur die in der PIXE-Analyse relevanten Kanten oberhalb von 1 keV verwendet, die darunter liegenden wurden durch eine Kante bei 0 eV zusammengefasst. Für die Parameter  $P_{1i}$  (also die Kantenenergien) wurden die Werte aus [Robinson 79, S. 28ff.], verwendet. Der Nenner dient zum Abschneiden der Funktion unterhalb der Kante, wobei die Konstanten (20 bzw. 1/3) so gewählt sind, dass die Floating-Point-Funktionen von EXCEL und Borland-C++ keine Fehler produzieren. Durch die Realisierung der Kante als stetige Funktion entfällt das Abschneiden mit Hilfe von programmtechnischen Bedingungen (wenn das Ergebnis auch nur direkt an der Kante davon betroffen ist). Nachfolgend ist ein Vergleich der aus dem Henke-Programm stammenden Tabellen-Daten mit dem zugehörigen Fit aufgetragen.

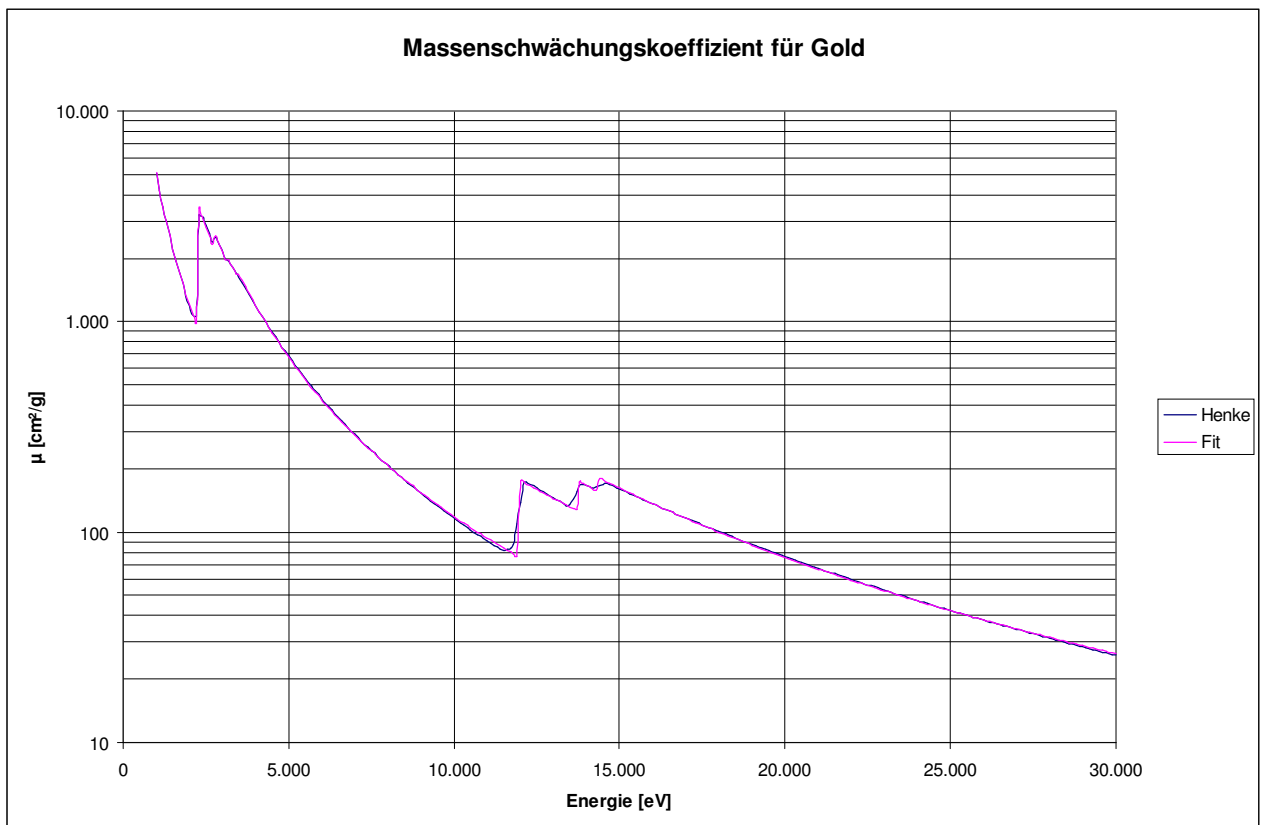


Abb. 6-5 Massenschwächungskoeffizient für Gold, Daten und Fit

Die tabellierten Werte für die Parameter finden sich im Anhang (Kap. 11). Der dritte Parameter ist dabei kritisch wenn nicht alle Kanten benötigt werden, da einige mathematischen Routinen in EXCEL dann das entstehende "Null hoch Null" als Fehler auswerten, weshalb dort eine Eins eingesetzt werden sollte. In der PIXE.XLS sind die Parameter zwischen TAG\_MSK und ENDTAG\_MSK eingetragen, die Daten wurden mit einem selbstentwickelten Program (XRAY) erzeugt. Der Fehlerwert ist die Wurzel aus dem Quotienten der Fehlerquadratsumme und der Zahl der Stützpunkte (300) und gibt den mittleren Fehler in Prozent an. Dieser liegt im Mittel bei 6,0%, wobei der größte Fehler bei Nickel auftritt und 17,1% beträgt.

### 6.2.9 Verbesserte Massenschwächungskoeffizienten

Die Massenschwächungskoeffizienten wiesen von allen Fits die größten Abweichungen auf. Dies entstand bei leichten Elementen ( $Z < 12$ ) durch die geringe Zahl der freien Parameter, bei schweren Elementen durch die Abweichungen im Bereich der Absorptionskanten. Bei hohen Energien ist in den Henke-Daten deutlich zu erkennen, dass die Kante gegenüber dem theoretischen Wert verschoben ist und nicht senkrecht verläuft. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Elektronen nicht ins Kontinuum, sondern in angeregte, gebundene Zustände angehoben werden können. Oberhalb der Kante gibt es zudem eine Feinstruktur, die eine Abweichung von der idealen Kante verursacht.

Um diesen Effekt zu berücksichtigen und Anpassung zu verbessern, wurden zwei weitere Parameter  $P_A$  und  $P_B$  eingeführt, welche eine Rampe erzeugen

$$\mu = \sum_i S(E, P_i) \cdot \left( \frac{P_{2_i}}{E} \right)^{P_{3_i}} \quad (6-6)$$

mit

$$S(E, P_i) = \min \left( \max \left( P_A + P_B \frac{E - P_1}{P_1}, 0 \right), 1 \right) \quad (6-7)$$

Für schwere Elemente gibt diese Funktion die Verschiebung und Abschrägung der Kanten sehr gut wieder, bei leichten Elementen, die keine Kante oberhalb von 1000eV aufweisen, führt die höhere Zahl von freien Parametern zu einer verbesserten Anpassung. In der Tabelle PIXE.XLS sind die Parameter zwischen TAG\_MSK2 und ENDTAG\_MSK2 eingetragen, die Daten stammen aus dem selbstentwickelten XRAY2-Programm (siehe 11.3). Der mittlere Fehler über alle Elemente beträgt nun 2,6%, der größte Fehler 5,6%.



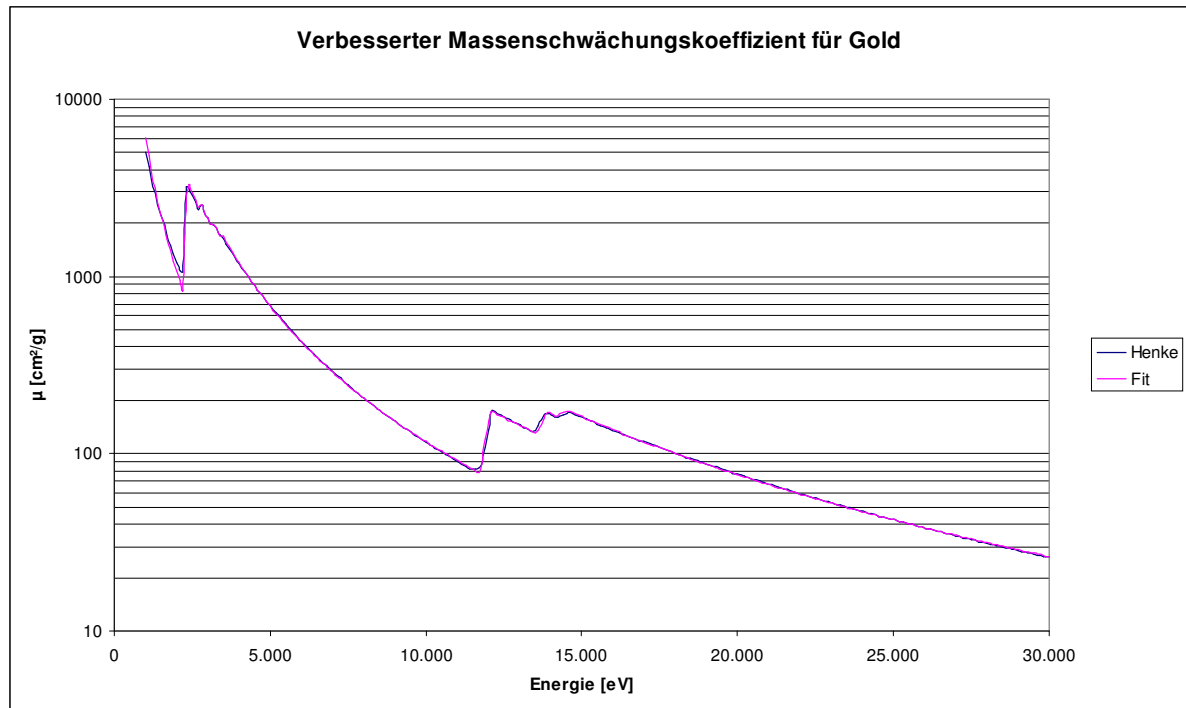


Abb. 6-6 Verbesserter Massenschwächungskoeffizient für Gold, Daten und Fit

### 6.2.10 Detektordaten

Es folgen in der PIXE-XLS die Detektor-spezifischen Daten mit den Branching-Ratios bezüglich K-Total, L-Total und M-Total, den Empfindlichkeiten K,L und M sowie den Vorgabewerten für die Escape-, Energieskalierungs-, Energiebreiten-, Tailing- und Pile-Up-Parametern. Nach dem Anfangs-Tag TAG\_DETEKTOR folgt zunächst der Name des Detektors, anhand dessen er im Programm identifiziert wird. Es ist sinnvoll, denselben Detektor mehrfach in der Tabelle aufzuführen, da er unter verschiedenen Einbauwinkeln ( $0$  und  $120^\circ$ ) positioniert sein kann und außerdem nach einer neuen Eichung die Werte der bisherigen Eichung für die Beurteilung alter Auswertungen trotzdem erhalten bleiben sollen. Dann kann derselbe Detektor mit zwei verschiedenen Bezeichnungen in der Tabelle geführt werden und ein Umschalten zwischen den Eichungen erfolgt mit einer Auswahl im Fit-Programm.

## 7 Beiträge zur Verbesserung der Analysemethode

### 7.1 Einführung

Das im Rahmen dieser Arbeit erstellte PHALST-Programm wurde ständig an den Bedarf der Arbeitsgruppe angepasst. In vielen Diplom- und Staatsexamensarbeiten, die entweder der Verbesserung der Protonenmikrosonde dienten oder sich mit einer Analyseaufgabe beschäftigten, wurden die neuen und erweiterten Funktionen eingesetzt. Im Vordergrund dieser Arbeiten stand die Modernisierung und Verbesserung der Steuerung, Elektronik, Probenkammer und Messdatenerfassung und -auswertung bzw. die Anwendung und Optimierung der Analysemethode auf verschiedene Fragestellungen.

Im folgenden sollen verschiedene, im Rahmen dieser Arbeit geleistete Beiträge und ihr Nutzen im Rahmen verschiedener Untersuchungen ausführlicher dargestellt werden.

### 7.2 Anwendung der Tailing-Funktion

In ihrer Arbeit führte Karen Ong [Ong 99] quantitative Spurenelement-Mikroanalysen an Mineral- und Gesteinsproben durch. Ein besonderes Problem stellte hierbei das Tailing dar (siehe Kap. 5.3.8), das hier erstmals in die Messdatenauswertung integriert wurde. Dies war erforderlich, da bei der in der Arbeit durchgeführten U-Th-Pb-Alterbestimmung die zur Auswertung herangezogenen Pb-L $\beta$ -, Th-L $\alpha$ -, und U-L $\alpha$ -Linien (bei 10,5 keV, 12,9 keV und 13,5 keV) im Tailing einer um 3 bis 4 Größenordnungen größeren Zr-K $\alpha$ -Linie (bei 15,7 keV) liegen, der Fehler durch Vernachlässigung des Tailings inakzeptabel gewesen wäre.

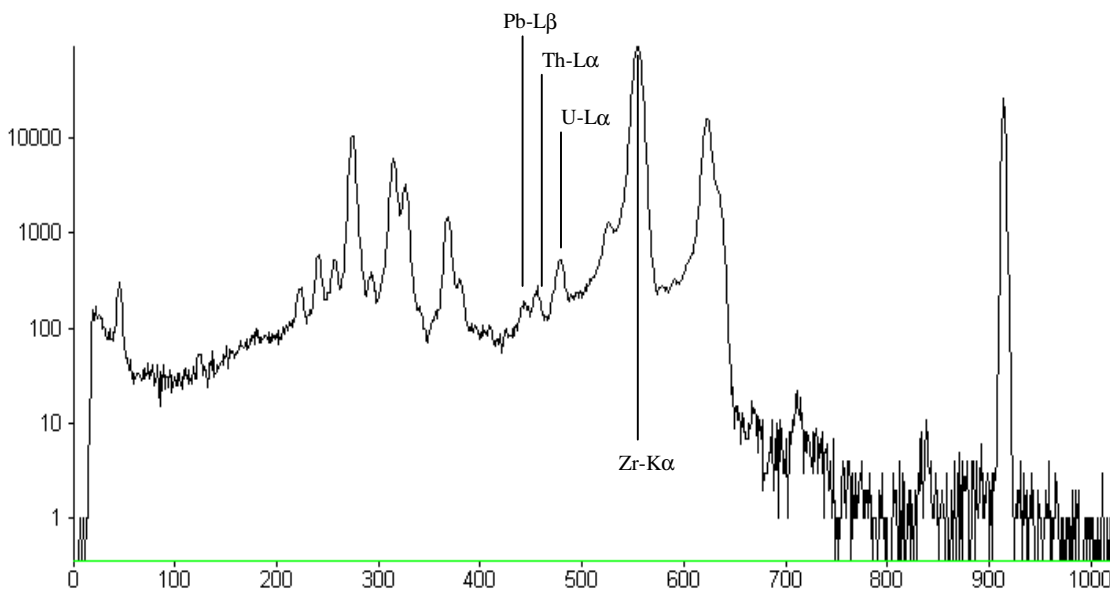


Abb. 7-1 Spektrum eines Zirkons aus [Ong 99]

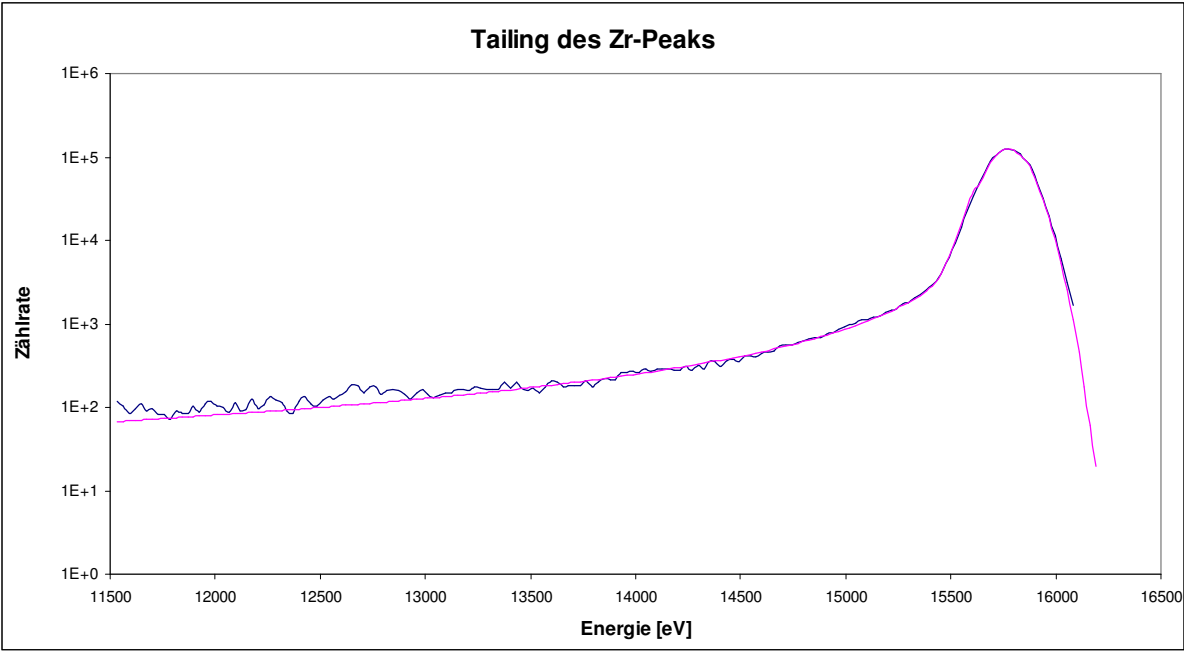


Abb. 7-2 Low-Energy-Tailing am Beispiel des Zirkon-Peaks aus [Ong 99]

Mithilfe der neuen Tailing-Funktion im Auswertungsprogramm konnte die Eignung der Protonenmikrosonde für die Altersbestimmung nachgewiesen werden.

Probe	Alter nach PIXE-Messung	Modellalter
S6	1597 Ma <sup>+150 Ma</sup> <sub>-157 Ma</sub>	1640 Ma
S8	1910 Ma <sup>+130 Ma</sup> <sub>-135 Ma</sub>	1860 Ma

Tab. 7-1 Ergebnisse der Zirkon-Altersbestimmung aus [Ong 99]

7.3 Untersuchung von Vogelfedern

Ein Beispiel für die besonderen Möglichkeiten, die sich durch die orts aufgelöste Multielementanalyse mit der Protonenmikrosonde ergeben, ist die Untersuchung der externen Auflagerung bzw. Einlagerung von Schwermetallen in Vogelfedern [Niecke 97a]. Federn werden seit längerem als Biomonitore für Schwermetalle verwendet, da durch die jährliche Mauser der Vögel und dem bekannten Revierverhalten vieler Vogelarten eine Art natürlicher Probennahme erfolgt. Zudem erlauben früher gesammelte Federn und ausgestopfte Tiere einen Blick in die Vergangenheit, den nur wenige Verfahren (wie Sedimentanalysen oder Untersuchungen von Jahresringen in Bäumen) bieten.

Die zur Analyse von Federn eingesetzten, etablierten Analyseverfahren wie AAS, AES oder TRFA sind jedoch nicht in der Lage, eine wichtige Information zu liefern: die Unterscheidung zwischen externer Deposition, bei der die Feder als feinporiger Luftfilter über die gesamte Tragzeit angesehen werden kann, und der internen Inkorporation, die ein Abbild der durch den Stoffwechsel angereicherten Schadstoffbelastung des Vogelorganismus während der Bildung der Feder ist. Da durch das Waschen der Feder keine vollständige Entfernung von

Auflagerungen erreicht werden kann, ist die Entwicklung von Messmethoden zur Unterscheidung von Ein- bzw. Auflagerung mit Hilfe der Protonenmikrosonde ein wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Biomonitorings mit Vogelfedern.

Zur Untersuchung der Federproben mit der Protonenmikrosonde werden die ansonsten unbehandelten, ausgestanzten Federproben auf einen mit einer Trägerfolie versehenen Standard-Probenträger aufgebracht. Dabei können 12 Proben ohne Trägerwechsel untersucht werden.

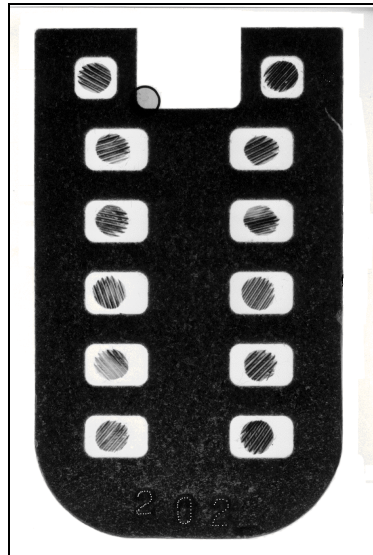


Abb. 7-3 Probenträger mit Federn und Fokussiergitter aus [Niecke 97a]

Bei der Analyse kann für solche Elemente die Auflagerung direkt nachgewiesen werden, die in Partikeln vorliegen mit einer Größe oberhalb der Auflösung der Protonenmikrosonde (etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) vorliegen. In Abb. 7-4 sind für Kalium einige große Partikel sowie eine Feinverteilung zu erkennen.

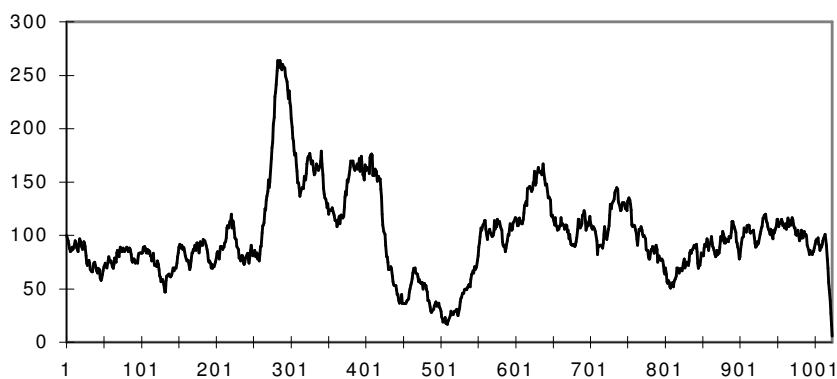
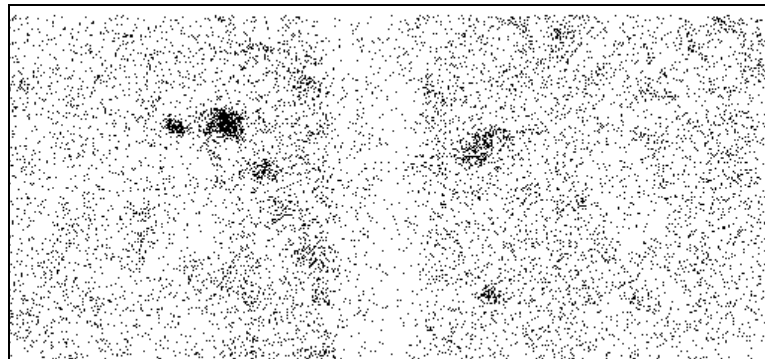


Abb. 7-4 Verteilung von Kalium und zugehöriger Linescan einer Feder aus [Niecke 97a]

Findet man eine homogene Verteilung über die Feder vor, so ist ein umgekehrter Schluss auf eine Einlagerung allerdings nicht zulässig. In diesem Fall ist es denkbar, dass eine Auflagerung von Partikeln im Sub-Mikron-Bereich erfolgte.

Für eine Unterscheidung ist es möglich, eine Korrelation mit der Dichte der Feder durchzuführen, da die Belegung für eingelagerte Elemente näherungsweise proportional zur Dichte, für aufgelagerte hingegen proportional zu Oberfläche ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Dichte der Feder an der Spitze höher ist als an der Basis, wodurch für eingelagerte Elemente an der Spitze eine höhere Flächenbelegung gemessen wird. Die für die Konzentrationsbestimmung erforderliche Dichtemessung kann mit Hilfe der Protonenmikrosonde in Form einer Energieverlustanalyse durchgeführt werden. Werden mehrere Proben aus einer Feder entnommen, so kann zudem die Verteilung eines Elements über die Feder zur Unterscheidung von Ein- und Auflagerung herangezogen werden. Eine über die Feder konstante Konzentration spricht für eine Einlagerung des Elements, ein Anstieg der Konzentration an der Federspitze, die beim Flug stärker der Luftströmung und damit den Aerosolen ausgesetzt ist als die Federbasis, ist ein Indiz für eine Auflagerung. In Abb. 7-5 ist für Eisen deutlich eine Auflagerung, für Quecksilber eine Einlagerung zu erkennen.

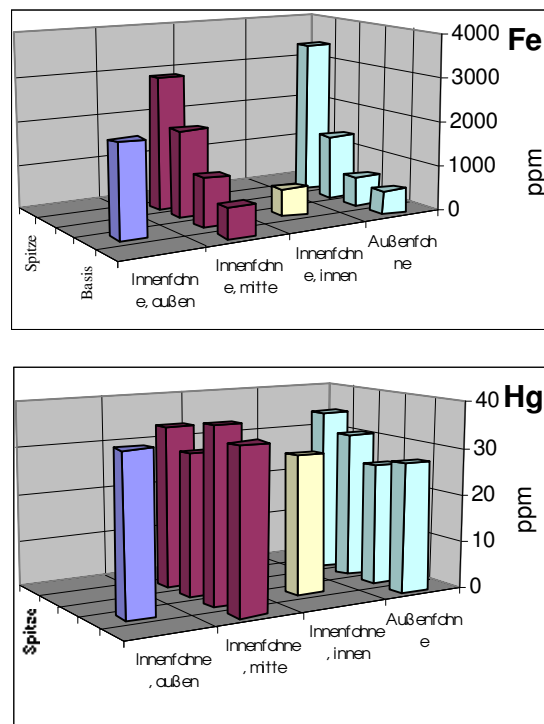


Abb. 7-5 Eisen- und Quecksilber-Konzentration einer Feder aus [Niecke 97a]

Die Software-Linescan-Funktion des PHALST-Programm ist hier eine große Hilfe, da mit ihr vor allem bei niedrigen Belegungen die Statistik deutlich verbessert wird. Da zudem bei fast allen Elementen sowohl Ein- als auch Auflagerung vorkommen, kann damit eine Abschätzung der Relation durchgeführt werden.

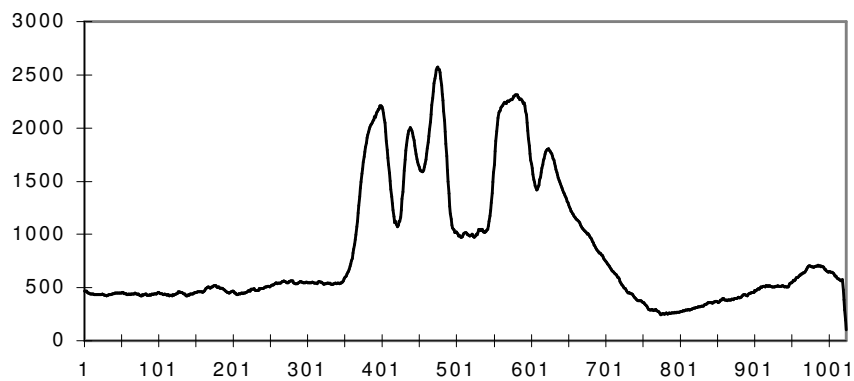
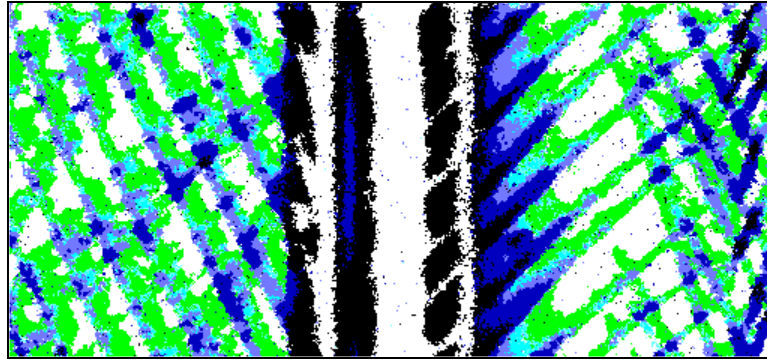


Abb. 7-6 Energieverlustbild und zugehöriger Linescan einer Feder aus [Niecke 97a]<sup>8</sup>

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Auf- und Einlagerung mit der Protonenmikrosonde wird durch Untersuchung eines Mikrotomdünnschnitts (10µm) des Federkiels möglich. Dies zeigen die Elementverteilungen in Abb. 7-7 für Kalzium und für Quecksilber. Links oben und rechts unten vom Kiel sind angeschnittene Federäste mit Kalzium-Auflagerungen sichtbar.

<sup>8</sup> Der vertikal verlaufene Kiel hat größtenteils eine Dicke, die über die Protonenreichweite hinausgeht. Hier ist daher das Dichtebild verfälscht.

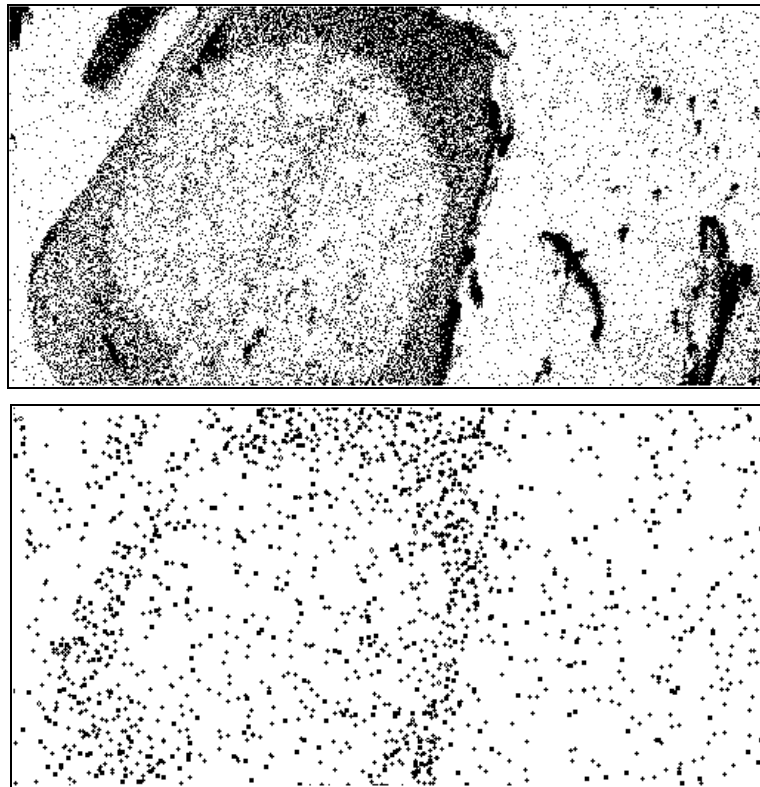


Abb. 7-7 Verteilung von Kalzium und Quecksilber in einem Federkiel-Querschnitt aus [Niecke 97a]

Kalzium ist an der Oberfläche des Kiels (Rand des Dünnschnitts) verstärkt zu finden, ist aber auch in beträchtlichem Maß in die Feder eingelagert. Dagegen zeigt die Verteilung von Quecksilber, sieht man von Untergrundeignissen ab, nur eine Einlagerung in die Keratin-Matrix. Setzt man eine "Region of Interest" auf die Keratin-Matrix und die Kiel-freie Umgebung, so lässt sich außerhalb der Keratin-Matrix kein Quecksilber, Kupfer oder Zink nachweisen. In Tab. 7-2 ist die Konzentration einiger Elemente im Federkiel aufgeführt.

Konzentration	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Hg
mass. Teil (ppm)	19400	206	968	12	20	106	20	63	54	115

Tab. 7-2 Konzentration einiger Elemente im Federkiel aus [Niecke 97a]

## 7.4 Neue Operationen für die Pulshöhenanalyse

Im Rahmen der Untersuchung an Seeadlerfedern von C. Beyrich [Beyrich 97] und M. Heid [Heid 98] wurden Korrelationen zwischen der durch Melanin verursachten Pigmentierung von Seeadlerfedern und dem Gehalt an Spurenelementen untersucht. Da das Melanin selbst nicht von der Protonenmikrosonde nachgewiesen werden kann, muss dies anhand der Pigmentierung durch mikroskopische Aufnahmen erfolgen. Dabei wurde eine Zuordnung von Bereichen unterschiedlicher Färbung zu der Elementverteilung gewünscht. Das PHALST-Programm wurde daher im Rahmen dieser Arbeit dahingehend erweitert, dass Fotos im PCX-Format (z.B. mit einer am Mikroskop montierten Kamera) zu Regions-of-Interest konvertiert werden können. Das gescannte oder mit der Digitalkamera aufgenommene Bild wird zunächst mit einem Bildbearbeitungsprogramm passend zugeschnitten und als Graustufenbild gespeichert. Dann wird es als PHA-Buffer importiert und die Spezial-Funktion

"Als ROI verwenden" aufgerufen (siehe Abb. 7-8). Dort kann ein Graustufenbereich festgelegt werden, der entweder als Maske oder als inverse Maske verwendet wird. Mit dieser Funktion können auch Korrelationen mit anderen Parametern bestimmt werden, z.B. mit der Dicke der Probe bei Verwendung einer Energieverlustaufnahme.

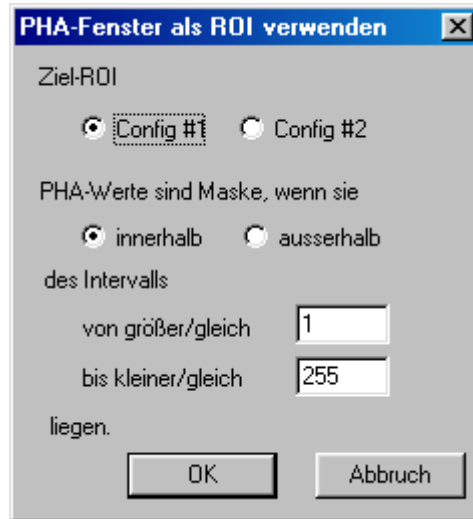


Abb. 7-8 Dialog zu PHA nach ROI Konversion des PHALST-Programms

Einer weitere Funktion ist die Überlagerung mehrerer PHA-Fenster aus verschiedenen Experimente zu einem sogenannten Multi-PHA-Fenster. Mit dieser Funktion lassen sich Verteilungsbilder und Fotos aus unterschiedlichsten Quellen zu einem Bild zusammenfassen.



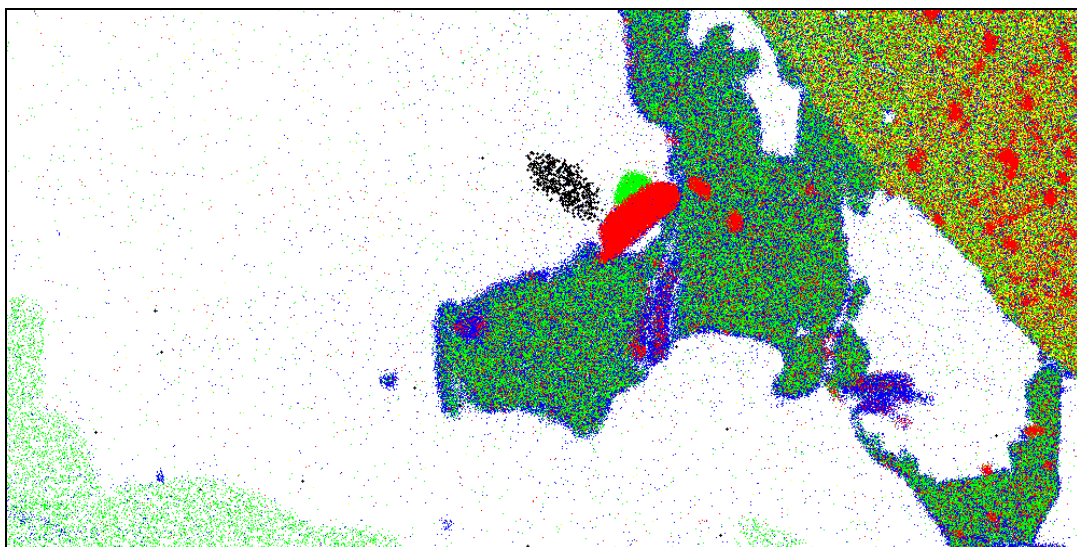
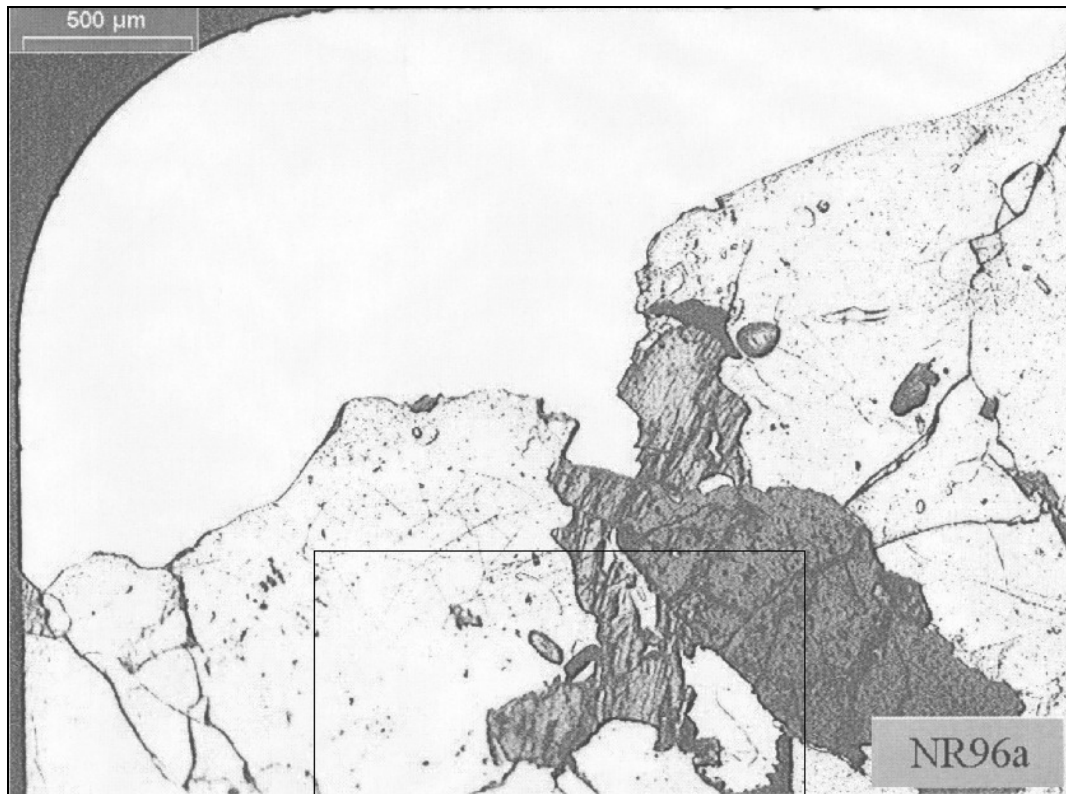


Abb. 7-9 Mikroskopische Aufnahme und Pulshöhenbild einer Probe aus [Ong 99]

Mithilfe der ROI und der Multi-PHA-Fenster wurden z.B. von D. Benthack [Benthack 2000] die Verteilung von Fluor in Dünnschnitten trabekulärer Knochen untersucht. Dazu wurden mit der Protonenmikrosonde Verteilungsbilder von Kalzium aufgenommen, denn die Bereiche hoher Kalzium-Konzentration dienen zur Definition der Areale, für welche die Fluor-Konzentration ermittelt werden soll. Der Fluor-Nachweis erfolgt über die Kernreaktion  $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$  mit einem ionenimplantierten Siliziumdetektor. Es wurden z.B. Fluor-Flächenbelegungen von 279 ng/cm<sup>2</sup> gemessen und die Korrelation mit der Kalziumverteilung dargestellt.

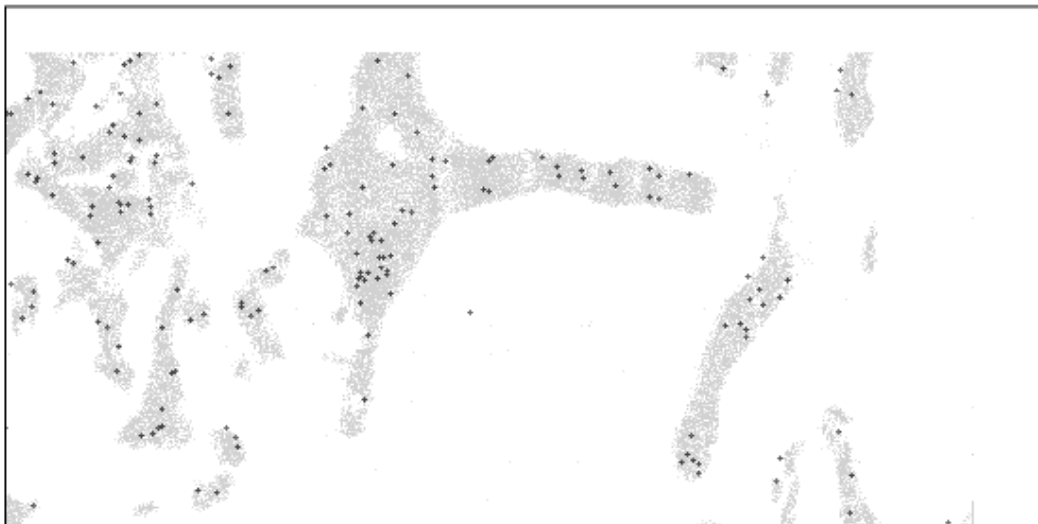


Abb. 7-10 Fluorereignisse auf der Kalziumverteilung aus [Benthack 2000]

Zur Erleichterung der Verarbeitung können die PHA-Puffer jetzt auch modifiziert werden, wobei die wichtigsten Operationen das vertikale bzw. horizontale Spiegeln und die Addition verschiedener Puffer sind (siehe Abb. 7-11).

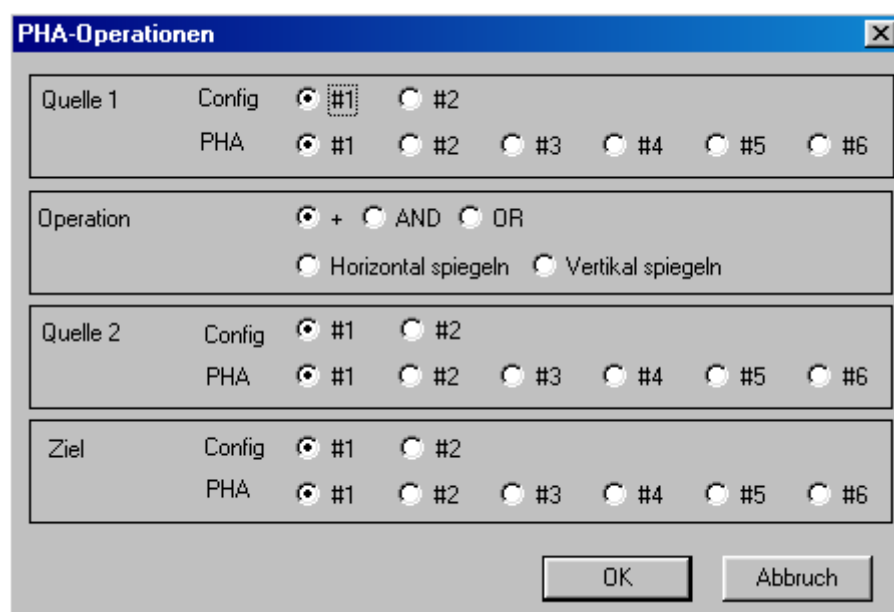


Abb. 7-11 Dialog für PHA-Operationen des PHALST-Programms

Im Rahmen der Arbeit von H. Gutzmann [Gutzmann 95] wurde für die Abschätzung der durch die variierende Dicke der Proben erforderlichen Korrekturfaktoren eine Messung des Energieverlustes und der Elementverteilung auf einer Linie (statt - wie üblich - auf einer Fläche). Dies ist für die Protonenmikrosonde und die Messdatenerfassung technisch kein Problem, da der Scan in einer Richtung einfach abgeschaltet werden kann ('Line-scan'). Empfindliche Proben werden dann jedoch auf dieser Linie sehr stark belastet und bei höheren Strömen sogar durchschnitten. Daher wurde eine Projektion eines flächigen Scans auf eine Linie implementiert (siehe Abb. 7-12), wobei zusätzlich eine Region of interest verwendet werden kann (was mit dem echten Linescan überhaupt nicht möglich ist). Das Ergebnis ist die Verteilung der in den PHA-Fenstern gewählten Elemente in

den Spektrum-Puffern bzw. die mittlere Energie im Spektrum 0 (für Energieverlustmessungen zu Messung der mittleren Dichteverteilung). Dieses Verfahren kann allerdings nur für Proben verwendet werden, die quer zur Richtung der Projektion ausreichend homogen sind, oder wenn die mit der Projektion auf eine Achse verbundene Summation (Mittelwertbildung) über die andere Achse erwünscht ist. Dies war z.B. bei einer von M. Niecke durchgeführten Untersuchung von Zement in saurem Milieu (pH 5,5) der Fall, bei der nur die in der Richtung der Einwirkung der sauren Lösung auftretende Änderung der Zusammensetzung interessiert, nicht aber die durch die mikroskopische Feinstruktur der Probe verursachte Variation parallel zur Oberfläche.

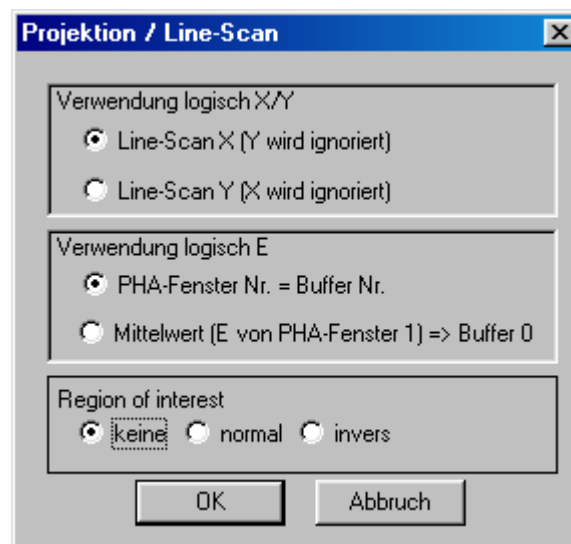


Abb. 7-12 Dialog für die Projektions-Operation des PHALST-Programms

## 7.5 Korrektur für semidicke Targets

Im Rahmen der Untersuchungen an Seeadlerfedern [Beyrich 97] und [Heid 98] wurden Korrelationen zwischen der durch Melanin verursachten Pigmentierung von Seeadlerfedern und dem Gehalt an Spurenelementen gefunden. Der Frage, inwieweit diese Befunde auch auf menschliches Kopfhhaar übertragbar sind, ging L. Klettke u.a. in seiner Arbeit "Exemplarische Untersuchung an Vogelfedern und menschlichen Kopfhhaaren über die Elementkonzentration in melaninhaltigen und melaninfreien Keratinen" [Klettke 99] nach. Dabei ergab sich das Problem, dass die Dicke  $D$  der Haare – und damit die total Massenbelegung  $m/A = \rho D$  – mikroskopisch nicht mit guter Genauigkeit ermittelt werden konnte, so dass ein erheblicher Fehler in der Berechnung der Selbstabsorption

resultieren könnte. Da die Konzentration  $c_Z = \frac{m_Z}{m} = \frac{m_Z/A}{m/A}$  für ein Element Z aus der Ausbeute  $N_Z$  über

$$c_Z = \frac{N_Z}{N_p S_Z} \frac{K}{\frac{m}{A}} \quad (7-1)$$

ermittelt wird (mit der Empfindlichkeit  $S_Z$  und dem integralen Protonenstrom  $N_p$ ) und die Korrektur  $K$  mit  $m/A$  monoton steigt, stellt sich die Frage, inwieweit der bei der Berechnung der Konzentration auftretende Quotient aus diesen beiden Größen noch von der Massenbelegung  $m/A$  abhängig ist. Die genauere Untersuchung ergibt, dass er bei der vorliegenden Matrix und den analysierten Elementen bei größeren Dicken nahezu konstant wird.

Dies führt dazu, dass in den geschilderten Beispielen die Berechnung der Elementkonzentration weitgehend unabhängig von einer genauen Kenntnis der Probendicke ist, solange diese nur größer als etwa 3–5 mg/cm<sup>2</sup> (elementabhängig) entsprechend etwa 30 µm bis 50 µm ist. Dies ist für menschliches Kopfhair erfüllt.

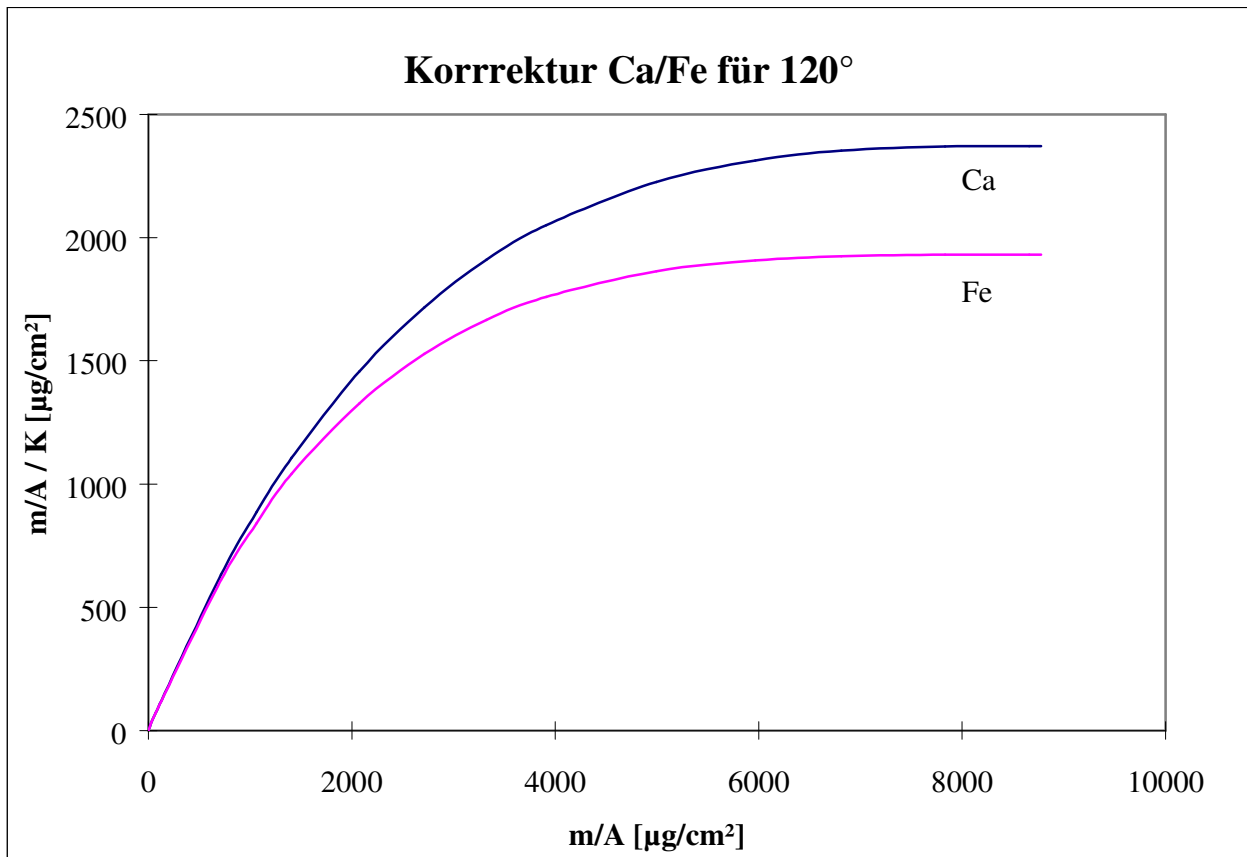


Abb. 7-13 Beispiel zweier Korrekturfaktoren für die Seeadlerfeder-Matrix [Niecke 03]

## 7.6 Allgemeine Verbesserung der Messmethode

Die Verkleinerung des Strahlfokus und damit die Verbesserung der lateralen Auflösung ist ein permanentes Anliegen beim Betreiben einer Protonenmikrosonde. Im Rahmen der Arbeit von R. Bock [Bock 95] wurden wesentliche Faktoren untersucht, welche die Ortsauflösung begrenzen. Hierfür war es Voraussetzung, den Strahldurchmesser genau vermessen zu können, um Änderungen sicher feststellen zu können. Diese Messungen wurden durchgeführt, in dem der Protonenstrahl horizontal (bzw. vertikal) periodisch über eine hochpolierte vertikal (bzw. horizontal) ausgerichtete Kante geführt und das Signal des Sekundärelektronendetektors zur Bestimmung der momentanen Strahlposition verwendet wird. Da die Sekundärelektronenemission beim streifenden Auftreffen des Protonenstrahls auf die Kante aufgrund der großen Oberfläche stark ansteigt, ist es möglich, die Verstärkung des Signals so zu verändern, dass bei jedem Auftreffen auf die Kante genau eine Positionsmessung erfolgt. Durch die periodische Ausführung dieser Positionsbestimmung erhält man ein zeitlich äquidistantes Listing der gemessenen Kantenposition, die aufgrund des lateralen Strahldurchmessers und als Folge von mechanischen Schwingungen variiert. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit die Fourieranalyse des Messdatenprogramms erweitert, um die Identifizierung von periodischen Änderungen zu ermöglichen und damit die Suche nach deren Ursachen zu erleichtern.

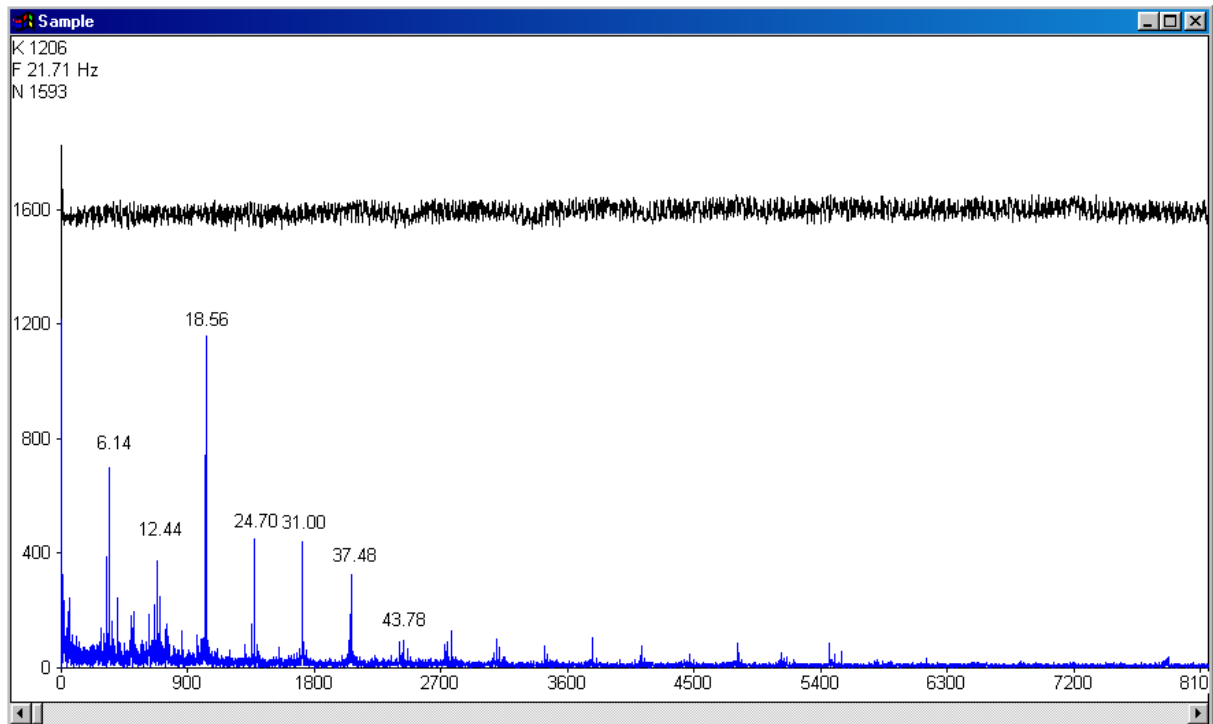


Abb. 7-14 Fourieranalyse einer Klingenmessung

Es zeigte sich, dass die größte periodische Variation eine Frequenz von 6,2 Hz (und ihre Oberwellen) aufweist. Als Ursache konnte sehr schnell die Frequenz des Van-de-Graaff Bandes identifiziert werden, das durch nicht hinreichenden Gleichlauf eine mechanische Vibration der Ionenquelle, aber auch eine entsprechende Schwankung der Beschleunigerspannung zur Folge haben kann. Es wurde daher versucht, die Stabilität der gewählten Beschleunigerspannung (2 MV) zu verbessern. Standardmäßig wird die Terminalspeisung durch Regelung des Stroms einer Spitzenentladung stabilisiert. Aufgrund der großen Ionenlaufzeiten, die durch den hohen Druck im Isoliergas (20 bar) noch vergrößert wird, hat diese Spitzenentladung eine niedrige obere Grenzfrequenz, die im Bereich weniger Hertz liegt. Eine bessere Stabilisierung setzt daher eine zusätzliche Regelung mit höherer Grenzfrequenz voraus. Eine bereits vorhandene "schnelle Regelung" (siehe [Rasch 85]), welche die Ionenquelle gegenüber dem Terminal-Ground (2 MeV) um 2 kV (Arbeitspunkt) anhebt und diese Spannung, gesteuert von dem Signal des Analysiermagneten über einen Lichtleiter und eine Verstärkerstufe variiert, wurde neu konzipiert und vermessen. Die Grenzfrequenz dieser schnellen Regelung liegt bei etwa 1000 Hz. Damit konnte eine deutlich verbesserte Energieschärfe des Protonenstrahls (677 eV statt 1034 eV für 1,75 MeV-Protonen<sup>9</sup>) und ein veringertes effektiver Strahldurchmesser (0,54  $\mu\text{m}$  vertikal/0,66  $\mu\text{m}$  horizontal statt 0,77  $\mu\text{m}$ /0,78  $\mu\text{m}$  bei 450 pA Strahlstrom) erreicht werden.

<sup>9</sup> Dort liegt eine sehr schmale Resonanz in der  $^{13}\text{C}(\text{p},\gamma)^{14}\text{N}$  Anregungsfunktion, die zur Messung der Energieschärfe verwendet wurde.

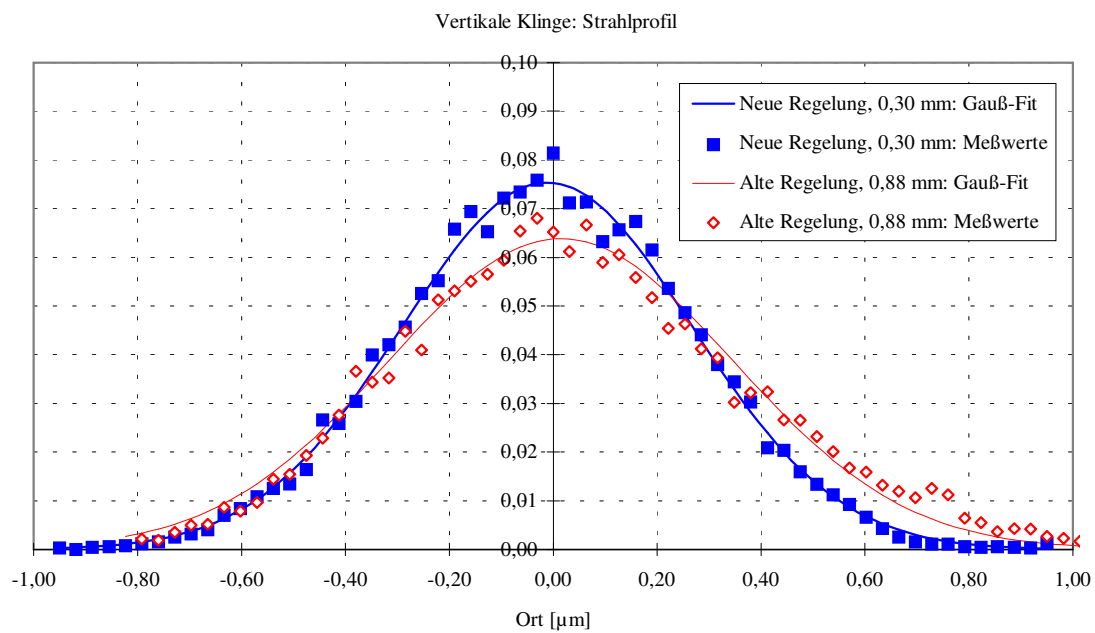
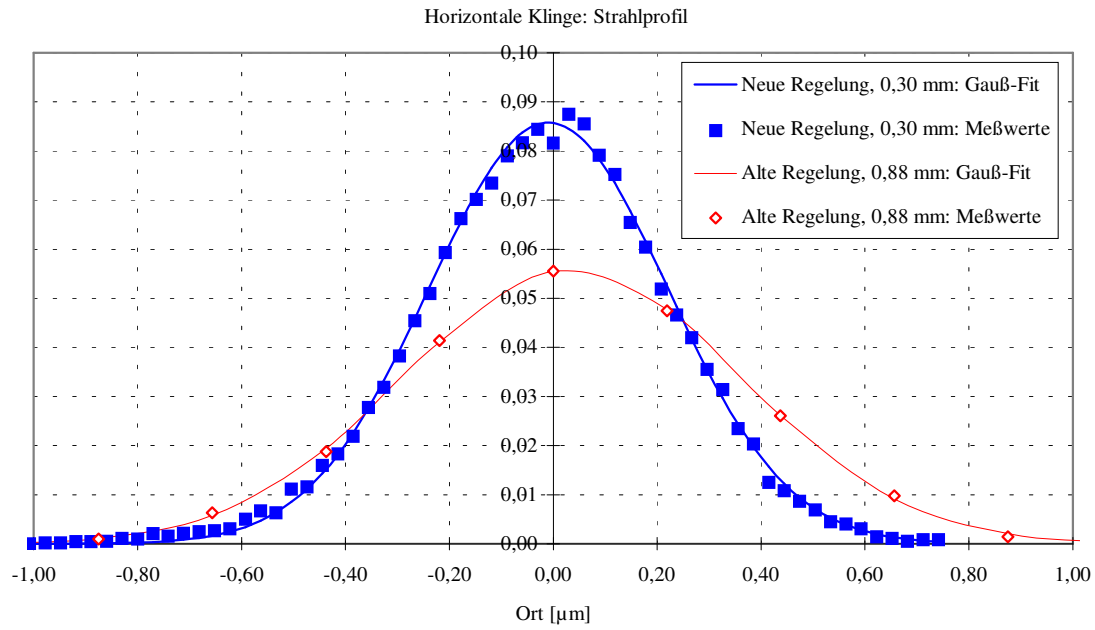


Abb. 7-15 Altes und neues Strahlprofil nach [Bock 95]

## 8 Danksagung

Ich danke insbesondere Herrn Dr. M. Niecke für die hervorragende Betreuung und die viele Arbeit, die er sich mit mir und den anderen Studenten und Mitarbeitern gemacht hat.

Zudem danke ich Herrn Prof. Dr. W. Scobel und Prof. Dr. K. Wick für die Begutachtung meiner Arbeit.

Den früheren Diplomanden und Staatsexamenskandidaten D. Benthack, T. Beuck, C. Beyrich, R. Bock, O. Breda, A. Büddig, M. Claußen, H. Gutzmann, M. Heid, Silke Heiden, L. Klettke, Karen Ong, Maike Nebl, R. Schilling, F. Schröder, L. Thiele und S. Weinreich danke ich für die Zusammenarbeit und Kameradschaft, welche die Arbeitsgruppe Umweltanalytik immer ausgezeichnet hat.

Für die Bereitstellung und Präparation von Proben danke ich zudem Herrn Dipl.-Ing. K. Hahn vom Pathologischen Institut (Abt. für Osteopathologie) des Universitätskrankenhauses Eppendorf, P. Hauff vom Landesamt für Umwelt und Natur, Th. Neumann vom WWF Mölln und Dr. W. D. Busching vom Naumann-Museum Köthen.

Für die technische Unterstützung und die vielen Einblicke danke ich W. Rehenning und den Mitarbeitern der Werkstätten des früheren I. Instituts für Experimentalphysik.

## 9 Literaturverzeichnis

- [Alonso 77] M. Alonso, E. J. Finn, *Physik*, Addison-Wesley Verlag, 1. Auflage 1977
- [Beuck 97] T. Beuck, *Entwicklung und Realisierung von Prozesssteuerungen zur vereinfachten Erfassung und Analyse von Umweltbelastungen*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, Februar 1997
- [Benthack 2000] D. Benthack, *Methodische Untersuchung zum Nachweis von Fluor in Knochendünnschnitten mit der Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Dezember 2000
- [Beyrich 97] C. Beyrich, *Detailuntersuchung der Schwermetallbelastung von Seeadlerfedern aus Mecklenburg-Vorpommern mit Hilfe der Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Januar 1997
- [Bock 94] R. Bock, A. Krüger, T. Beuck, M. Claußen, M. Niecke, *Untersuchungen zur Stabilität der Protonenmikrosonde*, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jahresbericht 1992/1993
- [Bock 95] R. Bock, *Verbesserung der Energieschärfe der Hamburger 2 MeV-Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, September 1995
- [Breda 98] O. Breda, *Untersuchung eines Si(Li)-Detektors zum quantitativen Nachweis von protonen-induzierter charakteristischer Röntgenstrahlung*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, April 1998
- [Bronstein 87] Bronstein, Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harry Deutsch (Thun), 23. Auflage 1987
- [Browne 86] E. Browne, R.B. Firestone, *Table of Radioactive Isotopes*, John Wiley & Sons, New York, 1986
- [Büddig 93] A. Büddig, *Umweltanalytik mit der Protonenmikrosonde: Vergleich von Aerosolkonzentration und Staubdeposition in Hamburg-Altona*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Dezember 1993
- [Claußen 94] M. Claußen, M. Niecke, W. Rehenning, A. Krüger, A. Büddig, *Entwicklung und Bau einer neuen Probenkammer*, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jahresbericht 1992/1993
- [Claußen 95] M. Claußen, *Entwicklung und Test einer neuen Probenkammer mit hoher Nachweisempfindlichkeit für die Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, März 1995
- [Cohen 85] D. D. Cohen and M. Harrigan, *K-and L-Shell Ionization Cross Sections for Protons and Helium Ions Calculated in the ECPSSR Theory*, Atomic Data and Nuclear Data Table 33(1985)255ff
- [Engeln-Mülges 90] Giesela Engeln-Müllges, F. Reutter, *Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit C-Programmen*, (2. überarb. Aufl.), BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1990



- [Großmann 90] D. Großmann, *Untersuchung über Leistungen und Grenzen der Elementanalytik mit protoneninduzierter Röntgenemission*, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Physik der Universität Hamburg, 1990
- [Gutzmann 95] H. Gutzmann, *Untersuchung über die quantitative Analytik mit der Protonenmikrosonde im Hinblick auf die Bestimmung von Quecksilber in Seeadlerfedern*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, August 1995
- [Haberäcker 91] P. Haberäcker, *Digitale Bildverarbeitung*, Carl Hanser Verlag München, 4. Auflage 1991
- [Haken-Wolf 83] H. Haken, H.C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik - Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer-Verlag Berlin, 2. Auflage 1983
- [Heid 98] M. Heid, *Vogelfedern als Bioindikatoren: Korrelation zwischen Elementgehalt und Pigmentierung in Seeadlerfedern - Untersuchung mit der 2 MeV-Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, 1998
- [Heiden 93] Silke Heiden, *Aerosolanalytik: Beiträge zur Methodik und zur Langzeitvariation der Schwebstaubbelastung in Hamburg-Rothenburgsort*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Dezember 1993
- [Henke 93] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, *X-ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E=50\text{-}30,000\text{ eV}$ ,  $Z=1\text{-}92$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables 54 (1993) 181-342  
Im Internet: [ftp://xray1.physics.sunysb.edu/pub/henke/henke\\_pc.dat](ftp://xray1.physics.sunysb.edu/pub/henke/henke_pc.dat), [henke\\_pc.exe](#), [henke\\_pc.txt](#), [compounds.dat](#) und [henke\\_info.txt](#).
- [Hering 88] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, VDI-Verlag Düsseldorf, 1. Auflage 1988
- [IEEE 94] *IEEE Standard Signaling Method for a Bidirectional Parallel Peripheral Interface for Personal Computers*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1994
- [Illik 85] J.A. Illik, *Erfolgreich programmieren mit C*, Sybex-Verlag Düsseldorf, 1. Auflage 1985
- [Janni 82] J. F. Janni, *Proton Range-Energy Tables, 1 keV–10 GeV, Energy Loss, Range, Path Length, Time-of-Flight, Straggling, Multiple Scattering, and Nuclear Interaction Probability*, Atomic Data and Nuclear Data Table 27 (1982) 341ff
- [Krüger 94] A. Krüger, *Verbesserung der Messdatenerfassung an der Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, Februar 1994
- [Krüger 97] A. Krüger, H. Gutzmann, M. Niecke, *Parametrisierung der durch Protonen induzierten Röntgenstrahlausbeute zur Bestimmung der Empfindlichkeit bei semidicken Proben*, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jahresbericht 1994-96
- [Krüger 00] A. Krüger, M. Niecke, H. Gutzmann, *Erweiterung der Meßdaten-Erfassung und -Auswertung*, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jahresbericht 1997-1999

- [Klettke 99] L. Klettke, *Exemplarische Untersuchung an Vogelfedern und menschlichen Kopfhaaren über die Elementkonzentration in melaninhaltigen und melaninfreien Keratinen*, experimentell-physikalische Hausarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Juni 1999
- [Kuchling 84] Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Thun, 5. Auflage 1984
- [Microsoft 93] *Extended Capabilities Port: Specifications*, Microsoft MSDN Archive, 1993, auch im Internet unter [www.fapo.com/cgi-bin/download.pl?file=ecp\\_reg.pdf](http://www.fapo.com/cgi-bin/download.pl?file=ecp_reg.pdf)
- [Nebl 2000] Maike Nebl, *Altersbestimmung von Zirkonen durch quantitative und orts aufgelöste U- Th- Pb- Analyse mit Hilfe der Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Dezember 2000
- [Niecke 95] M. Niecke, O. Kühnast, A. Krüger, D. Ellenberg, *Heavy Metal Contamination of Bird Feathers Investigated by the 2 MeV-Hamburg-Proton-Microprobe*, Conference on Heavy Metal in the Environment, Hamburg, 1995
- [Niecke 97a] M. Niecke, A. Krüger, *Schwermetalle in Vogelfedern - Systematische Untersuchung von externer Deposition und Einlagerung in die Feder*, Beiträge zur Gefiederkunde und Morphologie der Vögel, Naumann Museum Köthen Heft 4 (1997)
- [Niecke 97b] M. Niecke, A. Krüger, *Systematische Untersuchungen zur externen Deposition und zur Inkorporation von Schwermetallen in Seeadlerfedern*, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jahresbericht 1994-96
- [Niecke 98] M. Niecke, A. Krüger, P. Hauff, H. Ellenberg, R. Labes, S. Niecke, *Analyse von Quecksilber in Seeadlerfedern aus Mecklenburg-Vorpommern mit Hilfe der Hamburger Protonenmikrosonde*, Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, ecomed Verlagsgesellschaft Landsberg, 10 (1) 3-4 (1998), Februar 1998
- [Niecke 99] M. Niecke, M. Heid, A. Krüger, *Correlations between melanin pigmentation and element concentration in feathers of white-tailed eagle*, J. Ornithologie 40 (1999) 355-362
- [Niecke 00] M. Niecke, M. Heid, A. Krüger, *Korrelation zwischen Melanin-Pigmentierung und Elementkonzentration in Federn von Weißschwanz-Adlern*, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jahresbericht 1997-1999
- [Niecke 03] M. Niecke, private Mitteilung
- [Ong 99] Karen Ong, *Quantitative Spurenelementanalytik und Darstellung von Zonierungen in Mineralien mit der Protonenmikrosonde und Altersdatierung von Zirkonen mit Hilfe der U-,Th-,Pb-Methode*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, April 1999
- [Ortec 72] Ortec Analytical Systems, *X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies Chart*, Oak Ridge, 1972
- [Perkins 90] D. H. Perkins, *Hochenergiephysik*, Addison-Wesley, Bonn, 1990
- [Rasch 85] B. Rasch, *Untersuchungen über die Ortsauflösung der Protonenmikrosonde*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, 1985

- [Reitz 87] R. Reitz, *Apparative Verbesserung der PIXE-Mikrosonde zur Erschließung neuer Aufgabenstellungen*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, 1987
- [Robinson 79] J.W. Robinson, *Handbook of Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 2. Auflage 1979
- [Schilling 98] R. Schilling, *Untersuchung der Protonenenergieverlustspektroskopie im Hinblick auf Anwendung und Grenzen der Ortsauflösung der p-Mikrosonde*, experimentell-physikalische Diplomarbeit erstellt am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, Dezember 1998
- [Schneider 97] Th. Schneider, *Spezielle Probleme der Datenauswertung bei Multielement-Röntgenspektren*, Diplomarbeit am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, 1997
- [Schröder 2000] F. Schröder, *Untersuchungen mit der Protonenmikrosonde zum Arsenüberschuss von Low Temperature GaAs in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Dezember 2000
- [Stratham 76] P. J. Stratham, J. Phys. E9 (1976) 1023
- [Thiele 97] L. Thiele, *Entwicklung einer programmierbaren Strahlablenkung für spezielle Fragestellungen in der PIXE-Analytik*, experimentell-physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg, März 1997
- [Weast 88] R. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 69. Ausgabe 1988
- [Weinreich 92] S. Weinreich, *Aerosolanalytik mit der Protonenmikrosonde - Variation der täglichen Schwebstaubbelastung in Hamburg-Rothenburgsort - Korrelation mit meteorologischen Daten*, experimentell-physikalische Staatsexamensarbeit am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Juli 1992
- [Williamson 66] C. Williamson, J.-P. Boujot, J. Picard, *Tables of Range and Stopping Power of Chemical Elements for Charged Particles of Energy 0.05 to 500 MeV*, Rapport CEA-R 3042, Documentation Francaise, Paris, 1966
- [Waerden 57] B. L. van der Waerden, *Mathematische Statistik*, Springer-Verlag, Berlin, 1957

## 10 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 3-1 Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Ordnungszahl.....	8
Abb. 3-2 Entstehung der Serien im Röntgen-Spektrum aus [Haken-Wolf 83].....	9
Abb. 3-3 Komplexeres Termschema am Beispiel des Platins .....	9
Abb. 3-4 Aufbau der Hamburger Protonenmikrosonde.....	11
Abb. 3-5 Typisches PIXE-Spektrum (Maximalenergie etwa 30 keV).....	12
Abb. 3-6 Typisches Pulshöhenbild (Multi-PHA) aus [Ong 99, Kap. 5].....	13
Abb. 3-7 Untergrundspektrum mit eingepasstem Untergrund aus [Gutzmann 95] .....	14
Abb. 3-8 Spektrum eines Meteoriten mit Pile-Up aus [Ong 99].....	16
Abb. 3-9 Massenschwächungskoeffizient für Blei [Perkins 90].....	17
Abb. 3-10 Geometrie zur Tailing-Abschätzung.....	18
Abb. 4-1 Neue Probenkammer aus [Claußen 95] .....	22
Abb. 4-2 Schema der Messdatenerfassung .....	25
Abb. 4-3 Schaltplan der Messdatenerfassung Teil 1.....	26
Abb. 4-4 Schaltplan der Messdatenerfassung Teil 2.....	27
Abb. 4-5 Sekundärelektronenbild des Fokussier-Gitters mit eingezeichnetem Scan und Kantenpunkten .....	29
Abb. 4-6 Quadrupol-Programmierung und Fokussierung .....	29
Abb. 5-1 Auswertungsdialog des PHALST-Programms .....	51
Abb. 5-2 Untergrunddialog des PHALST-Programms.....	52
Abb. 5-3 Der Ladungsdialog des PHALST-Programms .....	53
Abb. 5-4 Der Detektordialog des PHALST-Programms .....	54
Abb. 5-5 KSD-Dialog des PHALST-Programms mit Matrix für Seeadlerfedern nach [Gutzmann 95].....	56
Abb. 6-1 Stopping-Power für Wasserstoff, Daten und Fit.....	59
Abb. 6-2 Stopping-Power für Uran, Daten und Fit.....	59
Abb. 6-3 K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt für Eisen, Daten und Fit.....	61
Abb. 6-4 L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt für Gold, Daten und Fit .....	61
Abb. 6-5 Massenschwächungskoeffizient für Gold, Daten und Fit.....	63
Abb. 6-6 Verbesselter Massenschwächungskoeffizient für Gold, Daten und Fit .....	65
Abb. 7-1 Spektrum eines Zirkons aus [Ong 99] .....	66
Abb. 7-2 Low-Energy-Tailing am Beispiel des Zirkon-Peaks aus [Ong 99].....	67
Abb. 7-3 Probenträger mit Federn und Fokussiergitter aus [Niecke 97a] .....	68
Abb. 7-4 Verteilung von Kalium und zugehöriger Linescan einer Feder aus [Niecke 97a] .....	68
Abb. 7-5 Eisen- und Quecksilber-Konzentration einer Feder aus [Niecke 97a].....	69
Abb. 7-6 Energieverlustbild und zugehöriger Linescan einer Feder aus [Niecke 97a].....	70
Abb. 7-7 Verteilung von Kalzium und Quecksilber in einem Federkiel-Querschnitt aus [Niecke 97a].....	71
Abb. 7-8 Dialog zu PHA nach ROI Konversion des PHALST-Programms.....	72
Abb. 7-9 Mikroskopische Aufnahme und Pulshöhenbild einer Probe aus [Ong 99] .....	73
Abb. 7-10 Fluorereignisse auf der Kalziumverteilung aus [Benthack 2000].....	74
Abb. 7-11 Dialog für PHA-Operationen des PHALST-Programms.....	74
Abb. 7-12 Dialog für die Projektions-Operation des PHALST-Programms.....	75

## 10 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 7-13 Beispiel zweier Korrekturfaktoren für die Seeadlerfeder-Matrix [Niecke 03] .....	76
Abb. 7-14 Fourieranalyse einer Klingenmessung .....	77
Abb. 7-15 Altes und neues Strahlprofil nach [Bock 95].....	78
Tab. 4-1 Bausteine der Messdatenerfassung .....	24
Tab. 6-1 Parameter der Fluoreszenzausbeute .....	62
Tab. 7-1 Ergebnisse der Zirkon-Altersbestimmung aus [Ong 99].....	67
Tab. 7-2 Konzentration einiger Elemente im Federkiel aus [Niecke 97a].....	71

## **11 Anhang**

### **11.1 Parameter aus der PIXE.XLS**

Dies ist ein Auszug aus der PIXE.XLS, in der für einige Elemente die angepassten Parameter zu finden sind, die Originaldaten wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die vollständige PIXE.XLS ist bei der Arbeitsgruppe erhältlich.

# 11 Anhang

22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ], Atommasse [AMU]													
	4,54		6,11		7,19		7,43		7,87		8,9		8,9
	47,9		50,94		52		54,94		55,85		58,93		58,71
Stopping Power a, b, c, d, e, mittlerer Fehler [%]													
1437	103	22162	25143	17025	15165	13764	10660	14944	12615	13394	11384	10552	6474
1,20	0,63	1,29	182,94	1,47	406,54	1,27	279,46	1,25	234,94	1,18	268,77	1,18	466,27
1,15	1,43	1,12	2,59	0,70	1,63	0,80	0,41	0,96	1,29	0,91	0,51	0,48	0,72
K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt a, b, c, d, e, f, mittlerer Fehler [%]													
16,890	0,515	17,847	0,538	18,608	0,564	20,352	0,561	21,579	0,573	22,530	0,589	23,715	0,600
1,013	1,037	0,978	1,100	0,953	1,152	0,903	1,033	0,869	1,084	0,845	1,121	0,816	1,188
3,634	8,226	3,587	9,307	3,580	10,201	3,498	12,002	3,444	13,301	3,434	14,341	3,395	15,582
0,11		0,11		0,11		0,14		0,15		0,14		0,15	
L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt a, b, c, d, e, f, mittlerer Fehler [%]													
15,132	0,108	16,644	0,097	14,902	0,080	16,548	0,116	15,002	0,062	17,321	0,140	16,560	0,063
-0,556	82,767	0,917	116,749	-0,620	97,874	0,916	97,619	-0,672	115,226	0,888	91,632	-0,615	139,680
0,972	-0,138	-0,499	1,349	0,981	0,222	-0,524	1,751	0,977	0,802	-0,510	2,813	0,919	2,533
	0,04		0,02		0,03		0,01		0,02		0,01		0,02
Röntgen-Energien in eV, K-Alpha-1, -2, -Beta-1, -Beta-2, L-Alpha-1, -2, -Beta-1, -2, -3, -4, -5, -6, Gamma-1, -6, -L, -Eta, M-Alpha-Beta													
4510	4504	4952	4944	5414	5405	5898	5887	6403	6390	6930	6915	7477	7460
4931	4931	5427	5427	5946	5946	6490	6490	7057	7057	7649	7649	8264	8328
452	452	511	511	573	573	637	637	705	705	776	776	852	852
401	401	519	519	583	583	649	649	719	719	791	791	869	869
Massenschwächungskoeffizienten P1, P2, P3													
0		0		0		0		0		0		0	
26402	2,663	27599	2,66	27991	2,696	30011	2,664	31238	2,675	32181	2,677	32272	2,667
4966		5465		5989		6539		7112		7709		1008	
48578	2,874	53452	2,71	55262	2,779	56053	2,832	61919	2,697	64792	2,67	17677	2,643
												8333	
												74937	2,457

## 11 Anhang

78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ], Atommasse [AMU]													
	21,45		19,32		13,55		11,85		11,34		9,8		9,24
	195,1		197		200,6		204,4		207,2		209		210
Stopping Power a, b, c, d, e, mittlerer Fehler [%]													
4390	4595	6471	9995	7019	11702	7491	13332	7687	14289	7223	12013	6939	11377
1,01	168,99	0,98	318,29	0,97	260,50	0,98	216,81	1,02	195,95	1,06	238,09	1,02	254,11
0,83	0,88	0,89	0,94	0,99	0,65	1,08	0,39	1,12	1,11	0,76	0,51	0,86	0,39
K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt a, b, c, d, e, f, mittlerer Fehler [%]													
L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt a, b, c, d, e, f, mittlerer Fehler [%]													
141,838	0,125	143,947	0,123	146,010	0,120	147,714	0,118	148,196	0,117	148,055	0,116	148,304	0,115
0,358	2,169	0,362	2,158	0,367	2,159	0,372	2,161	0,379	2,156	0,386	2,147	0,394	2,134
1,926	130,664	1,937	132,944	1,946	135,190	1,957	137,055	1,973	137,735	1,992	137,807	2,011	138,247
	0,59		0,59		0,59		0,57		0,57		0,56		0,56
Röntgen-Energien in eV, K-Alpha-1, -2, -Beta-1, -Beta-2, L-Alpha-1, -2, -Beta-1, -2, -3, -4, -5, -6, Gamma-1, -6, -L, -Eta, M-Alpha-Beta													
66820		68794		70821				74967					
75736		77968		80258				84922					
9441	9360	9711	9625	9987	9896	10266	10170	10549	10448	10836	10729		
11069	11249	11439	11582	11823	11923	12210	12268	12611	12620	13021	12977		
11235	10854	11610	11205	11992	11561	12390	11931	12794	12307	13211	12691		
11562	10840	11916	11160	12275	11481	12643	11812	13015	12142	13393	12480		
12939	13270	13382	13731	13828	14199	14288	14683	14762	15178	15244	15685		
8266	9975	8494	10309	8722	10647	8953	10994	9184	11349	9420	11712		
2049	2127	2120	2205	2195	2283	2271	2362	2342	2443	2420	2526		
Massenschwächungskoeffizienten P1, P2, P3													
0		0		0		0		0		0		0	
62171	2,058	59656	2,09	55475	2,144	56614	2,143	59489	2,123	62288	2,11	60468	2,14
2121		2206		2295		2389		2484		2580		2680	
32221	2,768	31557	2,684	33992	2,579	24352	2,526	37353	2,596	24571	2,532	34523	2,627
2202		2291		2385		2485		2586		2688		2794	
30061	2,704	40124	2,54	39061	2,57	40648	2,712	37961	2,546	41353	2,72	38382	2,607
2645		2743		2847		2957		3066		3177		3293	
23839	2,726	21874	2,931	24448	2,902	27851	2,639	24334	2,935	26456	2,763	25707	2,912
3027		3148		3279		3416		3554		3696		3844	
19245	2,757	17476	2,955	16198	2,915	20481	2,759	16779	2,962	18484	2,774	18551	3,036
3298		3425		3562		3704		3851		3999		4152	
20598	2,754	17752	2,973	19912	2,936	20220	2,762	19161	2,982	21865	2,764	19534	3,053
11564		11919		12284		12658		13035		13419		13810	
79427	2,382	79032	2,446	84692	2,345	73365	2,576	78030	2,497	106215	2,113	136332	1,875
13273		13734		14209		14698		15200		15711		16237	
50601	2,93	50618	2,979	47871	2,932	55692	2,616	57543	2,828	47680	3,292	43773	3,634
13881		14353		14839		15347		15861		16388		16928	
43083	3,02	41630	3,042	46849	3,106	51810	2,829	44295	2,802	39428	3,358	37595	3,812



## 11.2 VHDL-Programm

Es folgt das Listing der VHDL-Programme für die programmierbaren Bausteine in der Elektronik zur Messdatenerfassung (siehe Kap. 4.2):

```
-- *****
-- * CANBERRA.VHDL
-- * Auslesen der Canberra-ADC
-- * V 1.0 Andreas Krüger 13.03.97
-- *****

-- Ausgelegt für 4 MHz Systemclock (Teiler für MCLK beachten!)

LIBRARY ieee;
USE ieee.std_logic_1164.all;

-- Variablenzuordnung
-- C:      Canberra-ADC
-- M:      Maxim-ADC
-- D:      Datenbus
-- E:      ECP-Port
-- sonst:  intern
-- n:      inverse Logik

PACKAGE CanberraPkg IS

    CONSTANT DBusWidth: INTEGER := 14;

    CONSTANT CNumber: INTEGER := 3;
    SUBTYPE CSignal IS std_logic_vector( CNumber - 1 DOWNT0 0 );

    CONSTANT MNumber: INTEGER := 6;
    SUBTYPE MSignal IS std_logic_vector( MNumber - 1 DOWNT0 0 );

    CONSTANT TimerWidth: INTEGER := 4;
    SUBTYPE TimerSignal IS std_logic_vector( TimerWidth - 1 DOWNT0 0 );
    TYPE TimerType IS ARRAY( CNumber - 1 DOWNT0 0 ) OF
        std_logic_vector( TimerWidth - 1 DOWNT0 0 );

    CONSTANT EBusWidth: INTEGER := 8;
    CONSTANT InternalBusWidth: INTEGER := 16;
    CONSTANT MConfigBusWidth: INTEGER := 8;

END PACKAGE CanberraPkg;

LIBRARY ieee;
LIBRARY MiniECP;
USE ieee.std_logic_1164.all;
USE work.std_arith.all;
USE work.CanberraPkg.all;
USE MiniECP.all;

ENTITY CanberraEnt IS

    PORT(
        -- Takt und Reset
        -- *****
        CLK, RST: IN std_logic;
        -- Parallel-Schnittstelle
        -- *****
        EStrobe, EAutoFd, EInit, ESelectIn: IN std_logic;
        EnAck, EBusy, EPErr, EPSelect, EnFault: OUT std_logic;
        EDirection: BUFFER std_logic;
        EAD: INOUT std_logic_vector( EBusWidth - 1 DOWNT0 0 );
        -- Gemeinsamer Datenbus
        -- *****
        DData: INOUT std_logic_vector( DBusWidth - 1 DOWNT0 0 );
        -- Canberra-ADCs
        -- *****
        CnDataReady, CnInvalid: IN CSignal;
        CnDataAccepted, CnEnableData: BUFFER CSignal;
        -- Maxim-ADCs
        -- *****
        MnWR, MnRD, MCLK: BUFFER std_logic;
        MnCS: BUFFER MSignal;
```

## 11 Anhang

```

MnInt: IN MSignal;
-- Digital-IO
-- *****
IO0, IO1, IO2: OUT std_logic
);

ATTRIBUTE pin_numbers OF CanberraEnt: ENTITY IS
"CLK:20 RST:23 " &
"EAD(0):61 EAD(1):60 EAD(2):59 EAD(3):58 EAD(4):57 EAD(5):56 EAD(6):55 EAD(7):54 " &
"ESTrobe:62 EInit:65 EDirection:66 EAutoFd:67 ESelectIn:68 " &
"EnAck:69 EBusy:70 EPErrror:71 EnFault:73 EPSelect:75 " &
"DData(0):12 DData(1):13 DData(2):15 DData(3):16 DData(4):17 DData(5):18 " &
"DData(6):19 DData(7):24 DData(8):25 DData(9):26 DData(10):27 DData(11):28 " &
"DData(12):29 DData(13):30 " &
"CnDataReady(0):10 CnInvalid(0):9 CnDataAccepted(0):8 CnEnableData(0):7 " &
"CnDataReady(1):6 CnInvalid(1):5 CnDataAccepted(1):4 CnEnableData(1):3 " &
"CnDataReady(2):82 CnInvalid(2):81 CnDataAccepted(2):80 CnEnableData(2):79 " &
"MnWR:33 MnRD:34 MCLK:36 " &
"MnCS(0):38 MnINT(0):37 MnCS(1):40 MnINT(1):39 " &
"MnCS(2):45 MnINT(2):41 MnCS(3):47 MnINT(3):46 " &
"MnCS(4):49 MnINT(4):48 MnCS(5):52 MnINT(5):50 " &
"IO0:78 IO1:77 IO2:76";

END ENTITY CanberraEnt;

ARCHITECTURE CanberraArch OF CanberraEnt IS

TYPE TypeState IS ( Idle, ReadingX, ReadingY, ReadingE );
SIGNAL State: TypeState;
TYPE TypeActiveGroup IS ( Active0, Active1, Active2 );
SIGNAL ActiveGroup: TypeActiveGroup;

SIGNAL GroupTimer: TimerType;
SIGNAL StartTimer: TimerSignal;
SIGNAL GroupActive, GroupEnabled: CSignal;
SIGNAL MEnabled: std_logic_vector( MNumber - 1 DOWNT0 0 );
SIGNAL DBuffer: std_logic_vector( InternalBusWidth - 1 DOWNT0 0 );
SIGNAL LowByteSent, SendRequest, SendAcknowledged: std_logic;
SIGNAL RACK, RRDY: std_logic;
SIGNAL RDAT: std_logic_vector( EBusWidth - 1 DOWNT0 0 );
SIGNAL EnInit, EnAutoFd, EnSelectIn, EnStrobe: std_logic;
SIGNAL MConfigBits: std_logic_vector( MConfigBusWidth - 1 DOWNT0 0 );
-- Interne Nodes
SIGNAL SData: std_logic_vector( EBusWidth - 1 DOWNT0 0 );
SIGNAL GroupReady: std_logic_vector( CNumber - 1 DOWNT0 0 );
SIGNAL PreTrigger, Trigger: CSignal;
ATTRIBUTE synthesis_off OF GroupReady: SIGNAL IS true;
ATTRIBUTE synthesis_off OF PreTrigger: SIGNAL IS true;
ATTRIBUTE synthesis_off OF Trigger: SIGNAL IS true;
SIGNAL OutputEnable, DoRead: std_logic;

BEGIN

-- Inverse Logik für ECP-Port-Schmitt-Trigger
EnInit <= NOT( EInit );
EnAutoFd <= NOT( EAutoFd );
EnSelectIn <= NOT( ESelectIn );
EnStrobe <= NOT( ESTrobe );

-- Konfigurations-Daten auf den Bus legen, wenn geschrieben wird, sonst Daten lesen
DData( MConfigBusWidth - 1 DOWNT0 0 ) <= MConfigBits WHEN MnWR = '0' ELSE ( OTHERS => 'Z' );
DData( DBusWidth - 1 DOWNT0 MConfigBusWidth ) <= ( OTHERS => '0' ) WHEN MnWR = '0'
ELSE ( OTHERS => 'Z' );

-- Pre-Trigger-Auslösung durch Canberra-ADC
PreTrigger( 0 ) <= '1' WHEN CnDataReady( 0 ) = '0' AND GroupEnabled( 0 ) = '1' AND
GroupActive( 0 ) = '0' ELSE '0';
PreTrigger( 1 ) <= '1' WHEN CnDataReady( 1 ) = '0' AND GroupEnabled( 1 ) = '1' AND
GroupActive( 1 ) = '0' ELSE '0';
PreTrigger( 2 ) <= '1' WHEN CnDataReady( 2 ) = '0' AND GroupEnabled( 2 ) = '1' AND
GroupActive( 2 ) = '0' ELSE '0';

-- Auswahl der Worthälfte, die an die Parallelschnittstelle geht
SData <= DBuffer( 7 DOWNT0 0 ) WHEN LowByteSent = '0' ELSE DBuffer( 15 DOWNT0 8 );

IO0 <= RST;

```

## 11 Anhang

```
IO1 <= EnSelectIn;
IO2 <= GroupEnabled( 0 );

-- ECP-Port (PC-Parallelschnittstelle)
ParallelPort: MiniECPent

    PORT MAP( CLK => CLK, RST => RST,
              InDataReady => RRDY, InDataAccepted => RACK, InData => RDAT,
              OutDataReady => SendRequest, OutDataAccepted => SendAcknowledged,
              OutData => SData, nInit => EnInit, nAutoFd => EnAutoFd,
              nSelectIn => EnSelectIn, nStrobe => EnStrobe,
              nAck => EnAck, Busy => EBusy, PError => EPErr, PSelect => EPSelect,
              nFault => EnFault, OutputEnable => EDirection, Data => EAD );

Main: PROCESS( CLK, RST, EnSelectIn )

    VARIABLE Count: INTEGER RANGE 0 TO CNumber - 1;

    BEGIN

        -- normaler Reset (durch RST-Eingang) oder Reset vom PC
        -- (durch IEEE1284Active = nSelectIn)

        IF RST = '0' OR EnSelectIn = '0' THEN

            GroupTimer <= ( OTHERS => ( OTHERS => '0' ) );
            StartTimer <= ( OTHERS => '0' );
            GroupActive <= ( OTHERS => '0' );

            Trigger <= ( OTHERS => '0' );
            GroupEnabled <= ( OTHERS => '0' );
            GroupReady <= ( OTHERS => '0' );

            DBuffer <= ( OTHERS => '0' );
            MEnabled <= ( OTHERS => '0' );

            MnWR <= '1';
            MnRD <= '1';
            MnCS <= ( OTHERS => '1' );
            CnEnableData <= ( OTHERS => '1' );
            CnDataAccepted <= ( OTHERS => '1' );

            State <= Idle;
            ActiveGroup <= Active0;

            LowByteSent <= '0';
            SendRequest <= '0';
            RACK <= '0';
            MCLK <= '0';
            MConfigBits <= ( OTHERS => '0' );

            OutputEnable <= '0';
            DoRead <= '0';

        ELSIF rising_edge( CLK ) THEN

            -- 2 MHz-Clock für A/D-Wandler erzeugen
            MCLK <= NOT( MCLK );

            -- Flag setzen, wenn alle Werte der aktiven ADCs einer Gruppe vorliegen
            IF GroupActive( 0 ) = '1' AND
               ( MnInt( 0 ) = '0' OR MEnabled( 0 ) = '0' ) AND
               ( MnInt( 3 ) = '0' OR MEnabled( 3 ) = '0' ) THEN
                GroupReady( 0 ) <= '1';
            ELSE
                GroupReady( 0 ) <= '0';
            END IF;

            IF GroupActive( 1 ) = '1' AND
               ( MnInt( 1 ) = '0' OR MEnabled( 1 ) = '0' ) AND
               ( MnInt( 4 ) = '0' OR MEnabled( 4 ) = '0' ) THEN
                GroupReady( 1 ) <= '1';
            ELSE
                GroupReady( 1 ) <= '0';
            END IF;

            IF GroupActive( 2 ) = '1' AND
               ( MnInt( 2 ) = '0' OR MEnabled( 2 ) = '0' ) AND
```

```

        ( MnInt( 5 ) = '0' OR MEnabled( 5 ) = '0' ) THEN
        GroupReady( 2 ) <= '1';
ELSE
    GroupReady( 2 ) <= '0';
END IF;

-- Triggern nach Ablauf des Timers
IF PreTrigger( 0 ) = '1' AND GroupTimer( 0 ) = 0 THEN
    Trigger( 0 ) <= '1';
ELSE
    Trigger( 0 ) <= '0';
END IF;

IF PreTrigger( 1 ) = '1' AND GroupTimer( 1 ) = 0 THEN
    Trigger( 1 ) <= '1';
ELSE
    Trigger( 1 ) <= '0';
END IF;

IF PreTrigger( 2 ) = '1' AND GroupTimer( 2 ) = 0 THEN
    Trigger( 2 ) <= '1';
ELSE
    Trigger( 2 ) <= '0';
END IF;

-- Init-Daten vom PC übernehmen
IF RRDY = '1' THEN
    -- Abnahme der Daten bestätigen
    RACK <= '1';
    -- Init-Daten in die entsprechenden Register schreiben.
    -- In den oberen beiden Bits stehen das 'Zielregister'
    CASE RDAT( 7 DOWNT0 6 ) IS
        WHEN "00" =>
            -- 00-XXXXX => XXXXX = Timer-Startwert
            -- Trigger-Verzögerung in Takten (250 ns)
            StartTimer <= RDAT( TimerWidth - 1 DOWNT0 0 );
        WHEN "01" =>
            -- 01-YYXXX => XXX = GroupEnabled, YY = Config-Bits obere 2 Bits
            -- Freigabe der Canberra-ADC und Maxim-Modus
            GroupEnabled <= RDAT( CNumber - 1 DOWNT0 0 );
            MConfigBits( MConfigBusWidth - 1 DOWNT0 MConfigBusWidth - 3 ) <=
                RDAT( CNumber + 2 DOWNT0 CNumber );
        WHEN "10" =>
            -- 10XXXXXX => XXXXXX = MEnabled
            -- Freigabe der Maxim-ADC
            MEnabled <= RDAT( MNumber - 1 DOWNT0 0 );
        WHEN "11" =>
            -- 11XXXXXX => XXXXXX = Config-Bits untere 6 Bits
            MConfigBits( 5 DOWNT0 0 ) <= RDAT( 5 DOWNT0 0 );
        WHEN OTHERS =>
            END CASE;
    ELSE
        RACK <= '0';
    END IF;

    -- Timer weiterzählen
    FOR Count IN 0 TO CNumber - 1 LOOP
        IF PreTrigger( Count ) = '1' THEN
            GroupTimer( Count ) <= GroupTimer( Count ) - 1;
        ELSE
            GroupTimer( Count ) <= StartTimer;
        END IF;
    END LOOP;

    IF OutputEnable = '1' THEN
        -- Konfigurationsdaten in Maxim-ADCs schreiben und damit
        -- Wandlung auslösen.
        MnWR <= '0';
        MnRD <= '1';
        CnEnableData <= ( OTHERS => '1' );
        OutputEnable <= '0';
    ELSE
        MnWR <= '1';
        -- Trigger-Auslösung
        IF Trigger /= "000" THEN
            DoRead <= '0';
            MnRD <= '1';
        END IF;
    END IF;
END IF;

```

```

CnEnableData <= ( OTHERS => '1' );
FOR Count IN 0 TO CNumber - 1 LOOP
  IF Trigger( Count ) = '1' THEN
    GroupActive( Count ) <= '1';
    MnCS( Count ) <= '0';
    MnCS( Count + 3 ) <= '0';
  ELSE
    MnCS( Count ) <= '1';
    MnCS( Count + 3 ) <= '1';
  END IF;
END LOOP;
OutputEnable <= '1';    -- Im nächsten Takt den Wert schreiben
ELSIF SendRequest = '0' AND DoRead = '0' THEN
  -- ADCs auslesen, wenn der Puffer der ECP-Schnittstelle frei ist.
  CASE State IS
    WHEN Idle =>
      -- Data Accepted (das im State ReadingE auf 0 gesetzt wurde), wieder
      -- wieder auf 1 setzen
      CnDataAccepted <= ( OTHERS => '1' );
      CnEnableData <= ( OTHERS => '1' );
      -- Wenn eine Gruppe einen Trigger ausgelöst hat, so muß das
      -- Chip-Select für das zugehörigen X-ADC auf 0 gesetzt werden.
      IF GroupReady( 0 ) = '1' THEN
        MnCS <= ( 0 => '0', OTHERS => '1' );
        ActiveGroup <= Active0;
        State <= ReadingX;
        DoRead <= '1';
        MnRD <= '0';
      ELSIF GroupReady( 1 ) = '1' THEN
        MnCS <= ( 1 => '0', OTHERS => '1' );
        ActiveGroup <= Active1;
        State <= ReadingX;
        DoRead <= '1';
        MnRD <= '0';
      ELSIF GroupReady( 2 ) = '1' THEN
        MnCS <= ( 2 => '0', OTHERS => '1' );
        ActiveGroup <= Active2;
        State <= ReadingX;
        DoRead <= '1';
        MnRD <= '0';
      ELSE
        MnCS <= ( OTHERS => '1' );
        ActiveGroup <= Active0;
        State <= Idle;
        DoRead <= '0';
        MnRD <= '1';
      END IF;
    WHEN ReadingX =>
      -- Das Chip-Select des nächsten Maxim-ADC auf 0 setzen
      CnEnableData <= ( OTHERS => '1' );
      CASE ActiveGroup IS
        WHEN Active0 => MnCS <= ( 3 => '0', OTHERS => '1' );
        WHEN Active1 => MnCS <= ( 4 => '0', OTHERS => '1' );
        WHEN Active2 => MnCS <= ( 5 => '0', OTHERS => '1' );
      END CASE;
      State <= ReadingY;
      DoRead <= '1';
      MnRD <= '0';
    WHEN ReadingY =>
      -- Das Output-Enable des zugehörigen Canberra-ADC auf 0 setzen
      CASE ActiveGroup IS
        WHEN Active0 => CnEnableData <= ( 0 => '0', OTHERS => '1' );
        WHEN Active1 => CnEnableData <= ( 1 => '0', OTHERS => '1' );
        WHEN Active2 => CnEnableData <= ( 2 => '0', OTHERS => '1' );
      END CASE;
      MnCS <= ( OTHERS => '1' );
      State <= ReadingE;
      DoRead <= '1';
      MnRD <= '1';
    WHEN ReadingE =>
      CnEnableData <= ( OTHERS => '1' );
      CASE ActiveGroup IS
        WHEN Active0 => CnDataAccepted <= ( 0 => '0', OTHERS => '1' );
        GroupActive( 0 ) <= '0';
        WHEN Active1 => CnDataAccepted <= ( 1 => '0', OTHERS => '1' );
        GroupActive( 1 ) <= '0';
        WHEN Active2 => CnDataAccepted <= ( 2 => '0', OTHERS => '1' );
        GroupActive( 2 ) <= '0';

```

```

        END CASE;
        State <= Idle;
        DoRead <= '0';
        MnRD <= '1';
    END CASE;
ELSE
    MnRD <= '1';
    MnCS <= ( OTHERS => '1' );
    CnEnableData <= ( OTHERS => '1' );
    CnDataAccepted <= ( OTHERS => '1' );
END IF;
END IF;

-- Daten vom Bus nehmen
IF DoRead = '1' THEN
    DoRead <= '0';
    SendRequest <= '1';
    DBuffer( 11 DOWNTO 0 ) <= DData( 11 DOWNTO 0 );
    CASE State IS
        WHEN Idle =>
            DBuffer( 15 DOWNTO 12 ) <= "----";
        WHEN ReadingX =>
            -- X-Wert lesen
            DBuffer( 15 DOWNTO 12 ) <= "1100";
        WHEN ReadingY =>
            -- Y-Wert lesen
            DBuffer( 15 DOWNTO 12 ) <= "1101";
        WHEN ReadingE =>
            -- E-Wert lesen
            IF CnEnableData( 0 ) = '0' AND CnInvalid( 0 ) = '1' THEN
                DBuffer( 15 DOWNTO 14 ) <= "00";
                DBuffer( 13 DOWNTO 12 ) <= DData( 13 DOWNTO 12 );
            ELSIF CnEnableData( 1 ) = '0' AND CnInvalid( 1 ) = '1' THEN
                DBuffer( 15 DOWNTO 14 ) <= "01";
                DBuffer( 13 DOWNTO 12 ) <= DData( 13 DOWNTO 12 );
            ELSIF CnEnableData( 2 ) = '0' AND CnInvalid( 2 ) = '1' THEN
                DBuffer( 15 DOWNTO 14 ) <= "10";
                DBuffer( 13 DOWNTO 12 ) <= DData( 13 DOWNTO 12 );
            ELSE
                DBuffer( 15 DOWNTO 14 ) <= "11";
                DBuffer( 13 DOWNTO 12 ) <= "10";
            END IF;
        END CASE;
    END IF;

    IF SendRequest = '1' THEN
        -- SendRequest = 1 => Senden läuft
        IF SendAcknowledged = '1' THEN
            IF LowByteSent = '0' THEN
                LowByteSent <= '1';
                SendRequest <= '1';
            ELSE
                LowByteSent <= '0';
                SendRequest <= '0';
            END IF;
        ELSE
            SendRequest <= '1';
        END IF;
    END IF;

END IF;

END PROCESS Main;

END ARCHITECTURE CanberraArch;

-- *****
-- * ECP.VHD *
-- * Parallel-Port-Schnittstelle *
-- * Version 1.1 vom 02.02.97 A. Krüger *
-- *****

LIBRARY ieee;
USE ieee.std_logic_1164.all;
USE work.std_arith.all;

```

## 11 Anhang

```
ENTITY MiniECPent IS

    PORT(      CLK, RST: IN std_logic;
              -- Signale zum ECP-Port
              -- *****
              nStrobe, nAutoFd, nInit, nSelectIn: IN std_logic;
              Data: INOUT std_logic_vector( 7 DOWNTO 0 );
              nAck, Busy, PError, PSelect, nFault: OUT std_logic;
              OutputEnable: BUFFER std_logic;
              -- Signale zum Client
              -- *****
              InDataReady: BUFFER std_logic;
              InDataAccepted: IN std_logic;
              InData: OUT std_logic_vector( 7 DOWNTO 0 );
              OutDataReady: IN std_logic;
              OutDataAccepted: OUT std_logic;
              OutData: IN std_logic_vector( 7 DOWNTO 0 );
              TestOut: OUT std_logic_vector( 2 DOWNTO 0 )
    );

END ENTITY MiniECPent;

ARCHITECTURE MiniECPArch OF MiniECPent IS

    TYPE States IS ( Init, Negotiation, ECPSetup, ECPForwardIdle,
                    ECPForward, ECPReverseIdle, ECPReverse );
    SIGNAL State: States;
    ATTRIBUTE state_encoding OF State: SIGNAL IS one_hot_one;

    ALIAS HostClk: std_logic IS nStrobe;
    ALIAS PeriphClk: std_logic IS nAck;
    ALIAS PeriphAck: std_logic IS Busy;
    ALIAS nAckReverse: std_logic IS PError;
    ALIAS XFlag: std_logic IS PSelect;
    ALIAS HostAck: std_logic IS nAutoFd;
    ALIAS nReverseRequest: std_logic IS nInit;
    ALIAS nPeriphRequest: std_logic IS nFault;
    ALIAS IEEE1284Active: std_logic IS nSelectIn;

    BEGIN

    Data <= OutData WHEN OutputEnable = '1' ELSE ( OTHERS => 'Z' );

    StrobeData: PROCESS( nStrobe )

    BEGIN

        IF rising_edge( nStrobe ) THEN
            InData <= Data;
        END IF;

    END PROCESS StrobeData;

    Main: PROCESS( RST, CLK, IEEE1284Active )

    BEGIN

        -- Interner Reset oder Reset vom PC

        IF IEEE1284Active = '0' OR RST = '0' THEN

            nACK <= '1';
            Busy <= '1';
            nFault <= '1';
            PError <= '0';
            PSelect <= '0';
            OutDataAccepted <= '0';
            InDataReady <= '0';
            OutputEnable <= '0';
            State <= Init;
            TestOut <= "000";

        ELSIF rising_edge( CLK ) THEN

            CASE State IS

                WHEN Init =>
```

```

TestOut <= "001";
IF IEEE1284Active = '1' AND HostAck = '0' THEN
    PeriphClk <= '0';
    nPeriphRequest <= '1';
    XFlag <= '1';
    nAckReverse <= '1';
    State <= Negotiation;
END IF;

WHEN Negotiation =>
    TestOut <= "010";
    IF HostAck = '1' THEN
        nAckReverse <= '0';
        PeriphAck <= '0';
        IF InData( 4 ) = '1' THEN
            XFlag <= '1';
            State <= ECPSetup;
        ELSE
            XFlag <= '0';
            State <= Init;
        END IF;
    END IF;
END IF;

WHEN ECPSetup =>
    TestOut <= "011";
    PeriphClk <= '1';
    IF HostAck = '0' THEN
        nAckReverse <= '1';
        State <= ECPForwardIdle;
    END IF;

WHEN ECPForwardIdle =>
    TestOut <= "100";
    nPeriphRequest <= NOT( OutDataReady );
    IF HostAck = '0' AND nReverseRequest = '0' THEN
        -- Forward to Reverse
        nAckReverse <= '0';
        PeriphAck <= '1';    -- => KEIN RLE!!!
        OutputEnable <= '1';
        State <= ECPReverseIdle;
    ELSIF HostClk = '0' THEN
        nAckReverse <= '1';
        InDataReady <= '1';
        PeriphAck <= '1';
        State <= ECPForward;
    ELSE
        nAckReverse <= '1';
    END IF;
END IF;

WHEN ECPForward =>
    TestOut <= "101";
    nPeriphRequest <= NOT( OutDataReady );
    IF InDataAccepted = '1' OR InDataReady = '0' THEN
        InDataReady <= '0';
        IF HostClk = '1' THEN
            PeriphAck <= '0';
            State <= ECPForwardIdle;
        END IF;
    END IF;

WHEN ECPReverseIdle =>
    TestOut <= "110";
    OutDataAccepted <= '0';
    IF nReverseRequest = '1' THEN
        -- Reverse to Forward
        OutputEnable <= '0';
        PeriphAck <= '0';
        PeriphClk <= '1';
        State <= ECPForwardIdle;
    ELSIF OutDataReady = '1' AND HostAck = '0' THEN
        IF OutDataReady = '1' AND HostAck = '0' THEN
            PeriphClk <= '0';
            State <= ECPReverse;
        END IF;
    END IF;

WHEN ECPReverse =>
    TestOut <= "111";
    IF HostAck = '1' THEN

```



## 11 Anhang

```
        OutDataAccepted <= '1';
        PeriphClk <= '1';
        State <= ECPReverseIdle;
    END IF;

    END CASE;

    END IF;

END PROCESS Main;

END ARCHITECTURE MiniECPArch;
```

### 11.3 MSK-Fit-Programm XRAY2.CPP

Dies ist das verbesserte C-Programm zur Parametrisierung der Massenschwächungskoeffizienten-Daten aus dem Henke Programm (siehe Kap. 6.2.8 und 6.2.9).

```
// *****
// * XRAY2.CPP - Parametrisierung der Massenschwächungskoeffizienten *
// *****
// A. Krüger - Stand 21.10.03
// PC unter Windows 3.1 mit Borland C++ 4.5 + EasyWin
// Dieses Programm berechnet aus Tabellen, die das Henke-Programm erzeugt hat
// und einer ASCII-Eingabedatei mit einer Liste der Elemente und der Kanten
// eine möglichst gute Parametrisierung der Massenschwächungskoeffizienten
// in Abhängigkeit von der Energie. Das Ergebnis sind 3 Parameter für jede
// Kante, wobei eine Kante bei 0 für alle Kanten unter 1000 eV steht. Der Fit
// gilt von 1 keV bis 30 keV.
// Die Henke-Daten wurden geschrieben mit
// Density          1E4
// What data        1/e attenuation length (µm)
// Function of       Energy
// Min,max          100.0,30000.0
// Number of points  300
// File name        [Element-Symbol, z.B. H, He,... ,
//                  dann Return, dann Cursor nach rechts]
// Damit stehen in der Datei die reziproken Werte des Massenschwächungs-
// koeffizienten, der in cm^2/g angegeben wird. Das Ergebnis wird in die Datei
// XRAY.TXT geschrieben, der angegebene Fehler ist der mittlere Fehler in
// Prozent.

#include <windows.h>
#include <stdio.h>
#include <fstream.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <conio.h>
#include <time.h>

// Schrittweite in eV, die im Henke-Programm angegeben war
const int STEP = 100;
// Anzahl der Punkte zwischen 1000 und 30000 eV
const int NUMBER = 291;
// Ordnungszahl
int Element;
// Maximale Anzahl von Kanten
const int MAX_KANTEN = 12;
const int MAX_RESULT = 2 * MAX_KANTEN + 3;

char *GetToDelim( char **StartPos, char Delim )
{
    char *Result;

    Result = *StartPos;
    *StartPos = strchr( *StartPos, Delim );
    if( *StartPos != NULL )
    {
        **StartPos = 0;
        (*StartPos)++;
        return Result;
    }
    return NULL;
}
```

## 11 Anhang

```
double sqr( double a )
{ return a * a;
}

double pow3( double a )
{ return a * a * a;
}

double sgn( double a )
{ if( a > 0 )
    return 1.0;
  else
    return -1.0;
}

double rt3( double a )
{ return sgn( a ) * pow( fabs( a ), 1.0 / 3.0 );
}

double Slope( double E, double Kante, double *Parameter )
{ double Temp = Parameter[ 0 ] + Parameter[ 1 ] * ( E - Kante ) / Kante;
  if( Temp <= 0.0 )
    return 0.0;
  if( Temp >= 1.0 )
    return 1.0;
  return Temp;
}

inline double Fit( double E, int AnzahlParameter, double *Parameter, int AnzahlKanten,
                  double *Kanten )
{ int i;
  double Summe = 0.0;

  for( i = 2; i < AnzahlParameter; i += 2 )
    Summe += Slope( E, Kanten[ i / 2 - 1 ], Parameter ) *
      pow( Parameter[ i ] / E, Parameter[ i + 1 ] );

  return Summe;
}

double Diff( double E, int AnzahlParameter, double *Parameter, int AnzahlKanten, double *Kanten, int
i )
{ double TempSum, TempSlope;
  int j;

  if( i == 0 )
  { TempSum = 0;
    for( j = 0; j < AnzahlKanten; j++ )
    { TempSlope = Slope( E, Kanten[ j ], Parameter );
      if( TempSlope <= 0.0 || TempSlope >= 1.0 )
        continue;
      TempSum += pow( Parameter[ j * 2 + 2 ] / E, Parameter[ j * 2 + 3 ] );
    }
    return TempSum;
  }
  if( i == 1 )
  { TempSum = 0;
    for( j = 0; j < AnzahlKanten; j++ )
    { TempSlope = Slope( E, Kanten[ j ], Parameter );
      if( TempSlope <= 0.0 || TempSlope >= 1.0 )
        continue;
      TempSum += ( E - Kanten[ j ] ) / Kanten[ j ] *
        pow( Parameter[ j * 2 + 2 ] / E, Parameter[ j * 2 + 3 ] );
    }
    return TempSum;
  }
  if( ( i & 1 ) == 0 )
    return Slope( E, Kanten[ i / 2 - 1 ], Parameter ) *
      Parameter[ i + 1 ] / E * pow( Parameter[ i ] / E, Parameter[ i + 1 ] - 1.0 );
  else
    return Slope( E, Kanten[ i / 2 - 1 ], Parameter ) *
      log( Parameter[ i - 1 ] / E ) * pow( Parameter[ i - 1 ] / E, Parameter[ i ] );
}

double ITOE( int i )
{ return i * 100.0 + 1000.0;
}
```

## 11 Anhang

```
int ETOI( double E )
{ int k = floor( ( E - 1000.0 ) / 100.0 );

  if( k <= 0 )
    return 0;
  else
    return k;
}

_USERENTRY CompareFunction( const void *P1, const void *P2 )
{ return *( double *) P1 < *( double *) P2 ? -1 :
  ( *( double *) P1 > *( double *) P2 ? 1 : 0 );
}

double KantenEnergie[ 50 ], Werte[ 300 ], Parameter[ 30 ];
int ParameterModifyLevel[ 30 ];

void DotReplace( char *Text )
{ while( strchr( Text, '.' ) )
  *strchr( Text, '.' ) = ',';
}

char *Result[ MAX_RESULT ];

void main( void )
{ char Input[ 256 ], *Position, *String, ElementName[ 128 ];
  char Filename[ 128 ], Text[ 80 ];
  int AnzahlKanten, AnzahlParameter, i, j, k, l;
  ifstream Kanten( "KANTEN.CSV" ), WerteFile;
  FILE *Ergebnis, *ExcelReport;
  double Quotient;

  for( i = 0; i < MAX_RESULT; i++ )
  { Result[ i ] = ( char * ) malloc( 8192 );
    if( !Result[ i ] )
    { printf( "Memory error\n" );
      getch();
      exit( 0 );
    }
    Result[ i ][ 0 ] = 0;
  }

  printf( "Massenschwächungskoeffizienten-Fit\n" );

  if( Kanten.bad() )
  { printf( "Kantendatei fehlt!\n" );
    return;
  }

  while( !Kanten.eof() )
  { // Zeile aus Info-Datei holen
    Kanten.getline( Input, sizeof( Input ) );

    // Element-Nummer holen
    Position = Input;
    if( ( String = GetToDelim( &Position, ';' ) ) == NULL )
      break;
    Element = atoi( String );

    // Element überspringen = -1
    if( Element == -1 )
      continue;

    // Element-Nummer ausgeben
    printf( "%d ", Element );

    // Element-Name holen
    if( ( String = GetToDelim( &Position, ';' ) ) == NULL )
      break;
    strcpy( ElementName, String );

    // Element-Name ausgeben
    printf( "%s ", ElementName );

    // Energie der ersten 'Kante' bei 500 setzen
    KantenEnergie[ 0 ] = 500.0;
    for( i = 1; i < 20; i++ )
```

## 11 Anhang

```
{ if( ( String = GetToDelim( &Position, ';' ) ) == NULL )
    break;
if( ( KantenEnergie[ i ] = atoi( String ) ) < 1000 )
    break;
for( j = 1; j < i; j++ )
    if( ETOI( KantenEnergie[ i ] ) == ETOI( KantenEnergie[ j ] ) )
    { printf( "Dropped line " );
      i--;
      break;
    }
}

// Anzahl der Kanten übernehmen
AnzahlKanten = i;
AnzahlParameter = 2 * i + 2;

if( AnzahlKanten > MAX_KANTEN )
{ printf( "Zu viele Kanten" );
  getch();
  exit( 0 );
}

// Kanten sortieren
qsort( KantenEnergie, AnzahlKanten, sizeof( *KantenEnergie ),
       CompareFunction );

strcpy( Filename, "..\\HENKE\\" );
strcat( Filename, ElementName );
WerteFile.open( Filename );
if( WerteFile.bad() )
{ printf( "Fehler beim Einlesen von %s\n", Filename );
  return;
}

for( i = 0; WerteFile.good(); i++ )
{ WerteFile.getline( Input, sizeof( Input ) );
  if( i < 13 )
    continue;
  Position = Input;
  if( ( String = GetToDelim( &Position, ',' ) ) == NULL )
    break;
  if( atoi( String ) != ITOE( i - 13 ) )
  { printf( "Fehler bei %s:%s\n", Filename, String );
    return;
  }
  Werte[ i - 13 ] = 1.0 / atof( Position );
}
if( i != NUMBER + 13 )
{ printf( "Falsche Anzahl bei %s\n", Filename );
  return;
}
WerteFile.close();

double Summe, AlteFehlersumme = 1E10, Fehlersumme;

// Anfangs-Parameter bestimmen
if( Element < 11 )
{
  Parameter[ 0 ] = 0.5;
  Parameter[ 1 ] = 0.1;
}
else
{
  Parameter[ 0 ] = 0.5;
  Parameter[ 1 ] = Element == 11 ? 3 : Element < 30 ? Element : 30;
}

ParameterModifyLevel[ 0 ] = 0;
ParameterModifyLevel[ 1 ] = 0;

for( j = 0; j < AnzahlKanten; j++ )
{ int k0, k1;
  k0 = ETOI( KantenEnergie[ j ] ) + 1;
  ParameterModifyLevel[ 2 * j + 2 ] = 0;
  ParameterModifyLevel[ 2 * j + 3 ] = 0;

  double W0;
  W0 = Werte[ k0 ];
```

```

double S0;
S0 = Slope( ITOE( k0 ), KantenEnergie[ j ], Parameter );

if( j > 0 )
    W0 -= Fit( ITOE( k0 ), j * 2 + 2, Parameter, j, KantenEnergie );

if( W0 < Werte[ k0 ] * 0.1 )
{
    W0 = Werte[ k0 ] * 0.1;
    ParameterModifyLevel[ 2 * j + 2 ] = 1;
    ParameterModifyLevel[ 2 * j + 3 ] = 1;
}

Parameter[ 2 * j + 3 ] = 3.0;

Parameter[ 2 * j + 2 ] = pow( W0 / S0, 1.0 / Parameter[ 2 * j + 3 ] ) * ITOE( k0 );

if( Parameter[ 2 * j + 2 ] < 1E2 )
    Parameter[ 2 * j + 2 ] = 1E2;
if( Parameter[ 2 * j + 2 ] > 1E6 )
    Parameter[ 2 * j + 2 ] = 1E6;
}
printf( "\n" );
printf( "%f %f ", Parameter[ 0 ], Parameter[ 1 ] );
for( j = 0; j < AnzahlKanten; j++ )
    printf( "[%f %f %f]", KantenEnergie[ j ], Parameter[ 2 * j + 2 ], Parameter[ 2 * j + 3 ] );
printf( "\n" );

Fehlersumme = 0.0;
for( j = 0; j < NUMBER; j++ )
    Fehlersumme += sqrt( ( Fit( ITOE( j ), AnzahlParameter, Parameter, AnzahlKanten,
                             KantenEnergie ) - Werte[ j ] ) / Werte[ j ] );
printf( "%.2f ", sqrt( Fehlersumme / NUMBER ) * 100 );

int MinusCount = 0;
double Summel, Summe2;
AlteFehlersumme = Fehlersumme;
// Anfangswert für aktuellen Parameter setzen
int Nummer = -1;
int Run = 0;
time_t LastTime;
time( &LastTime );

while( TRUE )
{
    Nummer = ( Nummer + 1 ) % AnzahlParameter;

    if( Run >= ParameterModifyLevel[ Nummer ] )
    {
        Summel = 0.0;
        for( l = 0; l < NUMBER; l++ )
            Summel += sqrt( Diff( ITOE( l ), AnzahlParameter, Parameter, AnzahlKanten,
                                KantenEnergie, Nummer ) / Werte[ l ] );

        if( Summel != 0 )
        {
            double Summe2 = 0.0;
            for( l = 0; l < NUMBER; l++ )
                Summe2 += Diff( ITOE( l ), AnzahlParameter, Parameter, AnzahlKanten,
                               KantenEnergie, Nummer ) *
                    ( Werte[ l ] - Fit( ITOE( l ), AnzahlParameter, Parameter,
                                       AnzahlKanten, KantenEnergie ) )
                    / sqrt( Werte[ l ] );

            Quotient = Summe2 / Summel;

            if( Nummer < 2 )
            {
                if( Nummer == 0 )
                {
                    if( Parameter[ Nummer ] + Quotient > 1 )
                    {
                        Quotient = - Parameter[ Nummer ] + 1;
                        printf( " LA " );
                    }
                    if( Parameter[ Nummer ] + Quotient < -4 )
                    {
                        Quotient = - Parameter[ Nummer ] + -4;
                        printf( " LB " );
                    }
                }
            }
            else
            {
                if( Parameter[ Nummer ] + Quotient > 100 )
                {
                    Quotient = - Parameter[ Nummer ] + 100;
                    printf( " LC " );
                }
            }
        }
    }
}

```

```

    }
    if( Parameter[ Nummer ] + Quotient < 0 )
    {
        Quotient = - Parameter[ Nummer ] + 0;
        printf( " LD " );
    }
}
else
    if( ( Nummer & 1 ) == 0 )
    {
        if( Parameter[ Nummer ] + Quotient > 1E6 )
        {
            Quotient = - Parameter[ Nummer ] + 1E6;
            if( Run == 0 )
                ParameterModifyLevel[ Nummer ] = 1;
            printf( " L1 " );
        }
        if( Parameter[ Nummer ] + Quotient < 1E3 )
        {
            Quotient = - Parameter[ Nummer ] + 1E3;
            if( Run == 0 )
                ParameterModifyLevel[ Nummer ] = 1;
            printf( " L2 " );
        }
    }
    else
    {
        if( Parameter[ Nummer ] + Quotient > 4.0 )
        {
            Quotient = - Parameter[ Nummer ] + 4.0;
            if( Run == 0 )
                ParameterModifyLevel[ Nummer ] = 1;
            printf( " L3 " );
        }
        if( Parameter[ Nummer ] + Quotient < 2.0 )
        {
            Quotient = - Parameter[ Nummer ] + 2.0;
            if( Run == 0 )
                ParameterModifyLevel[ Nummer ] = 1;
            printf( " L4 " );
        }
    }

    Parameter[ Nummer ] += Quotient;
}
else
    Quotient = 0.0;

Fehlersumme = 0.0;
for( j = 0; j < NUMBER; j++ )
    Fehlersumme += sqrt( ( Fit( ITOE( j ), AnzahlParameter, Parameter, AnzahlKanten,
        KantenEnergie ) - Werte[ j ] ) / Werte[ j ] );

if( kbhit() )
    if( getch() == 'x' )
    {
        cout << "Benutzerabbruch\n";
        break;
    }

if( Fehlersumme >= AlteFehlersumme )
{
    Parameter[ Nummer ] -= Quotient;
    if( Fehlersumme > AlteFehlersumme )
    {
        printf( " - " );
        MinusCount++;
    }
}

}

if( Nummer == 0 )
{
    if( fabs( AlteFehlersumme - Fehlersumme ) < 1e-6 &&
        sqrt( Fehlersumme / NUMBER ) * 100 < 9.0 || MinusCount > 200 )
    {
        if( Run == 0 )
        {
            printf( " Run 2 " );
            MinusCount = 0;
            Run = 1;
        }
        else
        {
            if( MinusCount > 200 )
                printf( " ABORT " );
            else
                printf( " DONE " );
            break;
        }
    }
}
AlteFehlersumme = Fehlersumme;
if( time( NULL ) != LastTime )

```

```

        { printf( "%.2f ", sqrt( Fehlersumme / NUMBER ) * 100 );
          time( &LastTime );
        }
    }
}

Fehlersumme = 0.0;
for( j = 0; j < NUMBER; j++ )
    Fehlersumme += sqrt( ( Fit( ITOE( j ), AnzahlParameter, Parameter, AnzahlKanten,
                             KantenEnergie ) - Werte[ j ] ) / Werte[ j ] );
printf( " Fehler: %.2f%%\n", sqrt( Fehlersumme / NUMBER ) * 100 );
printf( "%f %f ", Parameter[ 0 ], Parameter[ 1 ] );
for( j = 0; j < AnzahlKanten; j++ )
    printf( "[%f %f %f]", KantenEnergie[ j ], Parameter[ 2 * j + 2 ],
           Parameter[ 2 * j + 3 ] );
printf( "\n" );
// Ergebnis erzeugen
sprintf( Text, "%d - %s\t\t", Element, ElementName );
strcat( Result[ 0 ], Text );
sprintf( Text, "%e\t%e\t", Parameter[ 0 ], Parameter[ 1 ] );
DotReplace( Text );
strcat( Result[ 1 ], Text );
for( j = 0; j < AnzahlKanten; j++ )
{
    sprintf( Text, "%.0f\t\t", KantenEnergie[ j ] );
    DotReplace( Text );
    strcat( Result[ 2 + 2 * j ], Text );
    sprintf( Text, "%.3f\t%.3f\t", Parameter[ 2 * j + 2 ], Parameter[ 2 * j + 3 ] );
    DotReplace( Text );
    strcat( Result[ 2 + 2 * j + 1 ], Text );
}
for( ; j < MAX_KANTEN; j++ )
{
    strcat( Result[ 2 + 2 * j ], "0,000\t\t" );
    strcat( Result[ 2 + 2 * j + 1 ], "0,000\t1,000\t" );
}
sprintf( Text, "Ø-Error [%%]:\t%.2f\t", sqrt( Fehlersumme / NUMBER ) * 100 );
DotReplace( Text );
strcat( Result[ MAX_RESULT - 1 ], Text );

char ReportFilename[ 80 ];
sprintf( ReportFilename, "%s.TXT", Filename );
ExcelReport = fopen( ReportFilename, "wt" );

if( ExcelReport == NULL )
    printf( "No report\n\n" );
else
{
    char Column;
    printf( "Report %s\n\n", ReportFilename );
    for( j = -3; j < NUMBER; j++ )
    {
        Column = 'E';
        for( i = -2; i < AnzahlKanten * 2; i += 2 )
            if( i < 0 )
            {
                switch( j )
                {
                    case -3: fprintf( ExcelReport, "%s\t\t", ElementName );
                             fprintf( ExcelReport, "\t=wurzel(quadratesumme(D4:D%d)/%d)\t",
                                     NUMBER + 3, NUMBER );
                             break;
                    case -2: sprintf( Text, "%e\t%e\t\t\t", Parameter[ 0 ], Parameter[ 1 ] );
                             DotReplace( Text );
                             fprintf( ExcelReport, Text );
                             break;
                    case -1: fprintf( ExcelReport, "E [ev]\tHenke\tFit\tError [%]\t" );
                             break;
                    default: sprintf( Text, "%.0f\t%f\t", ITOE( j ), Werte[ j ] );
                             DotReplace( Text );
                             fprintf( ExcelReport, Text );
                             fprintf( ExcelReport, "=summe(E%d:%c%d)\t=(C%d-B%d)/B*d*100\t",
                                     j + 4, 'D' + AnzahlKanten, j + 4,
                                     j + 4, j + 4, j + 4 );
                }
            }
    }
    else
    {
        switch( j )
        {
            case -3: sprintf( Text, "%f\t", KantenEnergie[ i / 2 ] );
                     DotReplace( Text );
                     fprintf( ExcelReport, Text );
                     break;
            case -2: sprintf( Text, "%f\t", Parameter[ i + 2 ] );
        }
    }
}

```

```

        DotReplace( Text );
        fprintf( ExcelReport, Text );
        break;
    case -1: sprintf( Text, "%f\t", Parameter[ i + 3 ] );
        DotReplace( Text );
        fprintf( ExcelReport, Text );
        break;
    default: fprintf( ExcelReport,
        "=(%c2/$A%d)^%c3*max(min($A$2+$B$2*($A%d-%c1)/%c1;1);0)\t",
        Column, j + 4, Column, j + 4, Column, Column, Column );
    }
    Column++;
}
fprintf( ExcelReport, "\n" );

}
fclose( ExcelReport );
}

Ergebnis = fopen( "XRAY.TXT", "wt" );
for( i = 0; i < MAX_RESULT; i++ )
    fprintf( Ergebnis, "%s\n", Result[ i ] );
fclose( Ergebnis );

for( i = 0; i < MAX_RESULT; i++ )
    free( Result[ i ] );
}

```

## 11.4 Absorptionskanten KANTEN.CSV

Die vom XRAY2.CPP-Programm verwendete Kanten.CSV mit den Absorptionskanten oberhalb 1keV in eV:

1 H	0		
2 He	0		
3 Li	0		
4 Be	0		
5 B	0		
6 C	0		
7 N	0		
8 O	0		
9 F	0		
10 Ne	0		
11 Na	1071	0	
12 Mg	1303	0	
13 Al	1560	0	
14 Si	1839	0	
15 P	2146	0	
16 S	2472	0	
17 Cl	2822	0	
18 Ar	3206	0	
19 K	3608	0	
20 Ca	4039	0	
21 Sc	4493	0	
22 Ti	4966	0	
23 V	5465	0	
24 Cr	5989	0	
25 Mn	6539	0	
26 Fe	7112	0	
27 Co	7709	0	
28 Ni	8333	1009	0
29 Cu	8979	1097	0



30 Zn	9659	1194	1045	1022	0				
31 Ga	10367	1299	1144	1117	0				
32 Ge	11103	1415	1248	1217	0				
33 As	11867	1527	1359	1324	0				
34 Se	12658	1654	1474	1434	0				
35 Br	13474	1782	1596	1550	0				
36 Kr	14326	1921	1731	1678	0				
37 Rb	15200	2065	1864	1804	0				
38 Sr	16105	2216	2007	1940	0				
39 Y	17038	2373	2156	2080	0				
40 Zr	17998	2532	2307	2222	0				
41 Nb	18956	2698	2465	2371	0				
42 Mo	20000	2866	2625	2520	0				
-1 Tc	21044	3043	2793	2677	0				
44 Ru	22117	3224	2967	2838	0				
45 Rh	23220	3412	3146	3004	0				
46 Pd	24350	3604	3330	3173	0				
47 Ag	25514	3806	3524	3351	0				
48 Cd	26711	4018	3727	3538	0				
49 In	27940	4238	3938	3730	0				
50 Sn	29200	4465	4156	3929	0				
51 Sb	4698	4380	4132	0					
52 Te	4939	4612	4341	1006	0				
53 I	5188	4852	4557	1072	0				
54 Xe	5453	5104	4782	1149	1002	0			
55 Cs	5714	5359	5012	1211	1071	1003	0		
56 Ba	5989	5624	5247	1293	1137	1063	0		
57 La	6266	5891	5483	1362	1209	1128	0		
58 Ce	6549	6164	5723	1436	1274	1187	0		
59 Pr	6835	6440	5964	1511	1337	1242	0		
60 Nd	7126	6722	6208	1575	1403	1297	1003	0	
61 Pm	7428	7013	6459	1471	1357	1052	1027	0	
62 Sm	7737	7312	6716	1723	1541	1420	1111	1083	0
63 Eu	8052	7617	6977	1800	1614	1481	1159	1128	0
64 Gd	8376	7930	7243	1881	1688	1544	1222	1190	0
65 Tb	8708	8252	7514	1968	1768	1611	1277	1241	0
66 Dy	9046	8581	7790	2047	1842	1676	1333	1293	0
67 Ho	9394	8918	8071	2128	1923	1741	1392	1351	0
68 Er	9751	9264	8358	2207	2006	1812	1453	1409	0
69 Tm	10116	9617	8648	2307	2090	1885	1515	1468	0
70 Yb	10486	9978	8944	2398	2173	1950	1576	1528	0
71 Lu	10870	10349	9244	2491	2264	2024	1639	1559	0
72 Hf	11271	10739	9561	2601	2365	2108	1716	1662	0
73 Ta	11682	11136	9881	2708	2469	2194	1793	1735	0
74 W	12100	11544	10207	2820	2575	2281	1872	1809	0
75 Re	12527	11959	10535	2932	2682	2367	1949	1883	0
76 Os	12968	12385	10871	3049	2792	2457	2031	1960	0
77 Ir	13419	12824	11215	3174	2909	2551	2116	2040	0
78 Pt	13880	13273	11564	3296	3027	2645	2202	2122	0
79 Au	14353	13734	11919	3425	3148	2743	2291	2206	0
80 Hg	14839	14209	12284	3562	3279	2847	2385	2295	0
81 Tl	15347	14698	12658	3704	3416	2957	2485	2389	0
82 Pb	15861	15200	13035	3851	3554	3066	2586	2484	0
83 Bi	16388	15711	13419	3999	3696	3177	2688	2580	0

## 11 Anhang

84 Po	16939	16244	13813	4149	3854	3302	2798	2683	0		
85 At	17493	16785	14214	4317	4008	3426	2909	2787	1042	0	
86 Rn	18049	17337	14619	4482	4159	3538	3022	2892	1097	0	
87 Fr	18639	17907	15031	4652	4327	3663	3136	3000	1153	0	
88 Ra	19237	18484	15444	4822	4490	3792	3248	3105	1208	1058	0
89 Ac	19840	19083	15871	5002	4656	3909	3370	3219	1269	1080	0
90 Th	20472	19693	16300	5182	4830	4046	3491	3332	1330	1168	0
91 Pa	21105	20314	16733	5367	5001	4174	3611	3442	1387	1224	1007
92 U	21758	20948	17166	5548	5182	4303	3728	3552	1439	1271	1043

Quelle: [Henke 93]