

Christian Wies

Die protoneninduzierte Röntgenemission
— PIXE —
für hochortsaufgelöste, hochempfindliche und
zerstörungsfreie Elementanalytik

2001

Planetologie

Die protoneninduzierte Röntgenemission
— PIXE —
für hochortsaufgelöste, hochempfindliche
und zerstörungsfreie Elementaranalytik

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Geowissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Dipl. Phys. Christian Wies
aus Coesfeld
2001

Dekan:	Prof. Dr. Wulfhard Lange
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Elmar K. Jessberger
Zweiter Gutachter:	HDoz. Dr. Thomas Stephan
Tag der mündlichen Prüfung:	25.04.2002
Tag der Promotion:	25.04.2002

Meiner Frau
Monika Brinkmann
und meinen Kindern
Alia Hannah
und
Jannek Sebastian

Prolog

In einer fernen und nicht mehr neuen Dimension, in einer astralen Sphäre, die das Unmögliche zur Norm erhebt, wogen die Sternennebel und teilen sich...

Seht nur...



Dort kommt die Schildkröte Groß-A'Tuin. Langsam schwimmt sie durch den interstellaren Ozean — Wasserstoffeis klebt an ihren massigen Beinen, und Meteore haben zahllose Krater im gewaltigen alten Panzer hinterlassen. Aus meer-

großen Augen blickt *er* einzig und allein zum *Ziel*.

Mit geologischer Trägheit ziehen Gedanken durch ein Gehirn, das größer ist als eine Stadt, und die meisten gelten dem *Gewicht*.

Für das Gewicht sind in erster Linie Berilia, Tubul, Groß-T'Phon und Jerakeen verantwortlich, die vier riesigen Elefanten, auf deren breiten, vom Sternenschimmern gebräunten Schultern die Scheibenwelt ruht. Ein langer Wasserfall schmückt ihren Rand, und darüber wölbt sich das himmelblaue Firmament.

Bisher haben die Astropsychologen noch nicht herausgefunden, woran die Elefanten denken.

Die Existenz der Sternenschildkröte galt nur als Hypothese, bis man im kleinen geheimnisvollen Königreich von Krull — dort reichen die randnächsten Berge über den Wasserfall hinaus — ein Flaschenzuggerüst auf der steilsten Klippe baute. Von dort aus ließ man mehrere Beobachter in einer mit Quarzfenstern ausgestatteten Messingkapsel über den Rand hinab; sie sollten feststellen, was sich *unter* der Welt befand.

Jene frühen Astrozoologen — ganze Sklavenheere zogen an Seilen und Tauen, um sie von ihrer ersten Forschungsmission zurückzuholen — sammelten viele Informationen über Gestalt und Natur A'Tuins und der Elefanten, aber grundsätzliche Fragen nach Sinn und Zweck des Universums blieben unbeantwortet.

Zum Beispiel: War A'Tuin weiblichen oder männlichen Geschlechts? Die Astrozoologen wiesen mit wissenschaftlicher Autorität darauf hin, daß man in dieser Hinsicht nur mit Hilfe eines noch größeren und leistungsfähigeren Flaschenzuggerüsts (ganz zu schweigen von längeren Seilen) Aufschluß gewinnen könne. Bis dahin ließ der bekannt gewordene Kosmos nur Vermutungen zu.

Die protoneninduzierte Röntgenemission —
PIXE — für hochortsaufgelöste,
hochempfindliche und zerstörungsfreie
Elementanalytik

Die Heidelberger Protonenmikrosonde eignet sich hervorragend für die Elementanalyse ganzer interplanetarer Staubteilchen mit Größen von etwa $20\ \mu\text{m}$. In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die nun auch die Bestimmung der Spurenelementgehalte μm -großer Minerale in interplanetaren Staubteilchen erlaubt. Erste Messungen von Mineralphasen in vier Staubteilchen werden präsentiert und verbliebene technische Probleme diskutiert.

The proton-induced X-ray emission — PIXE —
for highly spatial resolved, highly sensitive and
non destructive element analytics

The Heidelberg proton microprobe is well suited for the determination of bulk elemental compositions of interplanetary dust particles with sizes of approximately $20\ \mu\text{m}$. In this work a method for the determination of trace element contents of micron sized minerals in interplanetary dust particles will be presented. The first measurements of mineral phases of four particles are shown and the remaining technical problems are discussed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen	5
2.1	Messprinzip	5
2.1.1	PIXE zur Bestimmung der Elementgehalte	6
2.1.2	STIM zur Bestimmung der Flächendichte	9
2.1.3	RBS zur Bestimmung leichter Elemente und Schichtdicken	10
2.2	Messaufbau	14
3	Technische Vorarbeiten an der Mikrosonde	17
3.1	Pixelmode	17
3.1.1	Das alte Datenaufnahmesystem	17
3.1.2	Das neue Datenaufnahmesystem	20
3.1.3	Modifikation der Software	21
3.2	Rutherford Backscattering Spectrometry	27
4	Präparation der IDP–Dünnschnitte	29
5	Ergebnisse und Diskussion	33
5.0.1	RBS	33
5.0.2	PIXE/STIM	34
5.1	U2071 L1	37
5.2	U2071 C3	43
5.3	U2071 E8	45
5.4	U2071 H9	49
6	Zusammenfassung und Ausblick	53
A	U2071 L1, Tabellen	59
B	U2071 C3, Tabellen	64
C	U2071 E8, Tabellen	65

D U2071 H9, Tabellen	68
E Abkürzungen	71
Literaturverzeichnis	73
Index	79
Danksagung	81
Lebenslauf	83

Abbildungsverzeichnis

2.1	Allgemeines Messprinzip von PIXE, STIM und RBS.	6
2.2	Feinstruktur des Röntgenspektrums.	6
2.3	Ionisations-Wirkungsquerschnitte der K- und L-Schale.	7
2.4	Geometrie der PIXE-Analyse einer ebenen Probe.	8
2.5	Geometrische Verhältnisse beim elastischen Stoß.	11
2.6	Schematische Darstellung eines Streuexperiments.	12
2.7	Die Heidelberger Protonenmikrosonde.	14
2.8	Schematischer Aufbau der Mikrosonde.	15
3.1	Vergleich zwischen Originalmapping und korrigiertem Mapping . .	18
3.2	Mögliche Messbereiche bei unregelmäßig geformten Proben	19
3.3	Spektrum eines Pixels	21
3.4	Schematische Darstellung des Ablaufs einer Pixelmodemessung und -auswertung.	28
4.1	Strukturformel von Kapton	31
4.2	Strukturformel von Mylar	31
5.1	Mappings von U2071 L1.	37
5.2	Elementkonzentrationen des IDPs U2071 L1 (CI-normiert).	38
5.3	Verhältnis der chemischen Zusammensetzungen zweier Phosphate im Schnitt des IDP U2071 L1.	40
5.4	Verhältnis der chemischen Zusammensetzungen der vier Sulfide im Schnitt des IDP U2071 L1.	41
5.5	Mappings von U2071 C3	43
5.6	Elementverteilungsbilder von U2071 E8.	45
5.7	Bulzzusammensetzung des Teilchens U2071 E8 (CI-normiert). . . .	46
5.8	Elementgehalte der zwei Silikate normiert auf CI.	47
5.9	Elementverteilungsbilder von U2071 H9.	49
5.10	Elementkonzentrationen von 2 Sulfid-Bereichen im Schnitt von U2071 H9 normiert auf die Elementgehalte des ganzen Schnitts. . .	50
5.11	Elementkonzentrationen des Silikats in U2071 H9 (CI-normiert). . .	51

6.1	Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für die Emission von Röntgenstrahlung beim Beschuss mit Protonen der Energie 4.3 MeV (Stuttgart) und 2.2 MeV (Heidelberg) aufgetragen gegen die Kernladungszahl Z	58
-----	---	----

Tabellenverzeichnis

5.1	Zusammenfassung der Informationen über die IDPs.	35
5.2	Elementzusammensetzung von IDP U2071 L1 mit SEM und PIXE.	39
5.3	Oxide in IDP U2071 L1, U2022 E17 und W7027 E11.	39
5.4	Oxide in den Mineralen „Mg-reich 1 & 2“ des IDPs U2071 L1	42
5.5	Elementgehalte der Minerale „Mg-reich 1 & 2“ von U2071 L1	42
5.6	Gesamtzusammensetzung des IDPs U2071 E8, normiert auf 100 %.	47
5.7	Oxid. Zusammens. der großen Silikatphase von IDP U2071 E8.	48
5.8	Oxidgehalte und Atomanteile im Silikat von U2071 H9	52
6.1	Zusammenstellung der identifizierten Minerale.	55
A.1	Mittlere Zusammensetzung von U2071 L1.	59
A.2	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Phosphat 1.	60
A.3	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Phosphat 2.	60
A.4	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Sulfid 1.	61
A.5	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Sulfid 2.	61
A.6	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Sulfid 3.	62
A.7	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Sulfid 4.	62
A.8	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Olivin 1.	63
A.9	Elementkonzentrationen von U2071 L1, Olivin 2.	63
B.1	Elementkonzentrationen von U2071 C3	64
C.1	Elementkonzentrationen von U2071 E8 Bulk	65
C.2	Elementkonzentrationen von U2071 E8, Sulfid	66
C.3	Elementkonzentrationen von U2071 E8	66
C.4	Elementkonzentrationen von U2071 E8	67
D.1	Elementkonzentrationen von U2071 H9, Bulk	68
D.2	Elementkonzentrationen von U2071 H9, Sulfid 1	69
D.3	Elementkonzentrationen von U2071 H9, Sulfid 2	69
D.4	Elementkonzentrationen von U2071 H9, Silikat	70

Kapitel 1

Einleitung

Der Raum zwischen den Planeten ist nicht leer. Bereits 1683 erkannte Giovanni Domenico Cassini (1625-1712) [CASSINI 1730], dass das Zodiaklicht durch Reflexion bzw. Streuung des Sonnenlichts an interplanetarem Staub entsteht. Aufgrund der Anordnung des Zodiaklichts in der Ebene der Planeten ist es klar, dass der Staub nicht aus dem interstellaren Raum in unser Sonnensystem kommt, sondern dass die Quellen des interplanetaren Staubs im Sonnensystem liegen.

Es gibt Senken für die Staubteilchen im Sonnensystem. Für Teilchen, die die Sonne umkreisen, fällt aufgrund der Eigengeschwindigkeit die Sonnenstrahlung nicht exakt aus Richtung der Sonne ein, sondern aus einer dazu etwas geneigten Richtung. Dadurch enthält der Strahlungsdruck eine kleine Komponente, die zur Abbremsung der Teilchen führt. Partikel mit Größen zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $1\ \text{cm}$ nähern sich durch diesen *Poynting–Robertson–Effekt* auf spiralförmigen Bahnen der Sonne [POYNTING 1903; ROBERTSON 1937], um dort zu verdampfen. Bei Teilchen mit Radien zwischen $0.1\ \mu\text{m}$ und $0.5\ \mu\text{m}$ überwiegt der Strahlungsdruck der Sonnenstrahlung die Gravitation, und die Teilchen werden aus dem Sonnensystem herausgetrieben. Aus Betrachtungen der Dynamik wird eine mittlere Lebensdauer der Staubteilchen von 30000 Jahren abgeschätzt [LEINERT UND GRÜN 1990; BRADLEY ET AL. 1988]. Die geringe Lebensdauer der Staubteilchen verglichen mit dem Alter des Sonnensystems von 4.6 Ga zeigt, dass der Staub nicht direkt ein Überrest des präsolaren Nebels sein kann. Aus Untersuchungen von Mondgestein weiß man, dass die Größenverteilung und die Häufigkeit des interplanetaren Staubs seit mindestens 1 Ma konstant sind, dass also eine ständige Produktion von Staub im Sonnensystem stattfindet [BRADLEY ET AL. 1988].

Dies wirft die Frage nach den Quellen des Staubs auf. Kollisionen im Asteroidengürtel sind primär die Produzenten des Staubs. Ein weiter Teil des Staubs wird von Kometen stammen [LEINERT UND GRÜN 1990]. Die Koma aus Staub und Gas konnte 1997 beim Kometen Hale–Bopp mit bloßem Auge beobachtet werden. Wenn man diesen Staub nun im Labor untersucht, kann man etwas über die Entwicklungsgeschichte unseres Sonnensystems lernen, da Kometen als weit-

gehend unverändert seit ihrer Entstehung vor 4.6 Ga gelten und aus einem großen Bereich des Sonnensystems stammen können. Kometare Staubteilchen sind daher für die Analyse im Labor besonders interessant.

Direkte Untersuchungen von Kometenstaub sind sehr aufwendig und sind ausschließlich *in situ* (vor Ort) möglich [KISSEL ET AL. 1986; JESSBERGER ET AL. 1988]. Dabei sind die experimentellen Möglichkeiten naturgemäß eingeschränkt. Missionen, die Material zur Erde bringen, erfordern lange Planungs- und Durchführungsphasen und sind mit enormen Kosten verbunden. Zurzeit ist eine Mission unterwegs, um Material von einem Kometen zu sammeln und zur Erde zu bringen: Im Jahr 2006 wird Stardust [BROWNLIE ET AL. 1996] Material vom Kometen Wild-2 zur Erde bringen.

Eine weitere Raummission, Rosetta, die zurzeit vorbereitet wird, soll 2003 starten und im Jahr 2011 in einen Orbit um den Kometen Wirtanen gehen und diesen etwa zwei Jahre lang umkreisen. Während dieser Zeit werden Experimente an Bord des Orbiters die chemische Zusammensetzung der Koma (z. B. COSIMA, ein Staub Flugzeit-Massenspektrometer) und die Morphologie der Staubteilchen untersuchen (MIDAS, ein Atomkraft Mikroskop). Im Jahr 2013 wird der Rosetta Lander auf dem Kometen abgesetzt. Auch auf dem Lander werden Geräte installiert sein, die die chemische Zusammensetzung (APX, α -particle-X-ray Spectrometer) und die Isotopenverhältnisse (MODULUS, Evolved Gas Analyser) des Kometen bestimmen [SCHWEHM UND SCHULZ 1999]. Leider werden keine Proben des Kometen zur Erde gebracht, da Rosetta nicht zur Erde zurückkehren wird.

Interplanetare Staubteilchen sind also bis auf weiteres die einzige Quelle für uns, kometares Material für Untersuchungen im Labor zu erhalten. Aber wie erhalten wir diese? Die Erde, wie alle großen Körper im Sonnensystem, wirkt durch ihre Gravitation wie ein Staubsauger auf Partikel, die in ihre Nähe geraten. Täglich treten etwa 100 t Staub mit Teilchengeschwindigkeiten von etwa $20 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ in die Atmosphäre ein. Dieser Staub wird in der Atmosphäre bis auf wenige $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ abgebremst und verbleibt deshalb einige Wochen in der Atmosphäre, bevor er zu Boden sinkt. Es gibt nun die Möglichkeit, den Staub auf dem Boden zu sammeln, z. B. im Eis der Antarktis und Grönland sowie in Tiefseesedimenten [MAURETTE ET AL. 1994; JESSBERGER ET AL. 2001]. Bei dieser Art des Sammelns findet man bevorzugt größere Partikel, weil diese leichter zu entdecken sind. Die Größe dieser sogenannten Mikrometeorite liegt zwischen $50 \mu\text{m}$ und 1 mm. Eine weitere Möglichkeit, interplanetaren Staub zu sammeln, besteht darin, die Teilchen auf mit Silikonöl beschichteten Platten unter den Tragflächen von hochfliegenden Flugzeugen in der Stratosphäre (ca. 20 km Höhe) zu sammeln. Hier spricht man von stratosphärischen interplanetaren Staubteilchen, kurz IDPs für „Interplanetary Dust Particles“. Auf diesen Kollektoren findet man Teilchen von ca. 5 bis $50 \mu\text{m}$ Durchmesser [JESSBERGER ET AL. 2001]. Der Großteil der Teilchen ist etwa $15 \mu\text{m}$ groß [ARNDT ET AL. 1996a]. Seit 1981 führt die NASA regelmäßig Flüge zur Sammlung solcher interplanetaren Staubteilchen durch [BROWNLIE ET AL. 1977; BROWNLIE 1978; WARREN UND ZOLENSKY 1994].

Jedes individuelle Teilchen hat individuelle Quellen. Deshalb muß jedes Teilchen einzeln analysiert werden, was natürlich bei der Kleinheit der IDPs experimentell schwierig ist. Um nun möglichst umfassende Informationen über individuelle Teilchen zu erhalten, müssen verschiedene Techniken kombiniert werden. Hierfür wurde das „Kollektor-Projekt“ gestartet [STEPHAN ET AL. 1994c, 2001]. Dieses Projekt, zu dem auch diese Arbeit beiträgt, verfolgt das Ziel, möglichst viele Analysetechniken auf individuelle Teilchen [STEPHAN ET AL. 1994d] anzuwenden. IDPs im Labor zu untersuchen stellt eine Herausforderung an die Analysemethoden dar. Durch ihre geringen Abmessungen und ihre Flockigkeit ist die Analytik dieser Proben recht schwierig. Die Besonderheiten der verschiedenen Methoden erzwingen die Einhaltung einer bestimmten Reihenfolge: Die Partikel werden unter einem Mikroskop vom Kollektor auf einen Träger aus Beryllium transferiert und mit Hexan vom Silikonöl befreit. Hierbei werden Teilcheneigenschaften wie Größe, Form und Opazität ermittelt. Anschließend wird mit einem SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray analysis*) die absolute Hauptelement-Zusammensetzung der Teilchen (einschließlich Kohlenstoff) bis in etwa $2\ \mu\text{m}$ Tiefe bestimmt und hochauflösende Aufnahmen der Struktur aufgenommen. Mit TOF-SIMS (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) wird dann die Oberfläche der Teilchen chemisch untersucht, um eine eventuelle Kontamination der Teilchen in der Stratosphäre nachweisen zu können. Im Anschluss an die TOF-SIMS Analysen werden mit PIXE (*Proton Induced X-ray Emission*) und STIM (*Scanning Transmission Ion Microscopy*) die Gehalte der Neben- und Spurenelemente, sowie die Flächendichten der Teilchen bestimmt. Diese erste Messung mit der Protonenmikrosonde wird mit reduziertem Strahlstrom und nur geringer Gesamtladung durchgeführt, um eine Modifikation insbesondere der wasserhaltigen Minerale zu vermeiden [MAETZ ET AL. 1996]. Danach werden die Teilchen in Epoxydharz eingebettet und mit einem Ultramikrotom geschnitten. Mit Hilfe eines TEM (*Transmission Electron Microscope*) wird die Mineralogie von etwa 70–90 nm dicken Schnitten der Teilchen studiert. Erneute TOF-SIMS Analysen der angeschnittenen Teilchen liefern Informationen über die Verteilung der Element-Zusammensetzung im Inneren der Partikel. Abschließend werden PIXE/STIM- und (teilweise) RBS-Untersuchungen (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) von ca. $0.7\text{--}1\ \mu\text{m}$ dicken Schnitten der IDPs mit höherem Strom und einer geeigneten Ladung durchgeführt, um auch die Spurenelemente und deren Verteilung zu messen [WIES ET AL. 2001]. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die zentrale Frage der IDP-Forschung ist zurzeit, ein Kriterium für die Unterscheidung zwischen Teilchen asteroidaler und kometarer Herkunft zu finden. Es wurde beispielweise der Versuch unternommen, den vorhandenen Datensatz an Spurenelement-Konzentrationen ganzer interplanetarer Staubteilchen (umfasst etwa 100 Teilchen) mittels statistischer Methoden in Klassen einzuteilen [ARNDT ET AL. 1996a]. Es gelang jedoch bisher nicht, Schlüsse von den gefundenen Klassen auf die Herkunft der Teilchen zu ziehen. Schon früh in der IDP-Forschung

wurde festgestellt, dass viele Spurenelemente im Vergleich mit den solaren Häufigkeiten in IDPs erstaunlich stark angereichert sind [ANTZ ET AL. 1987; VAN DER STAP ET AL. 1986; WALLENWEIN ET AL. 1987]. Zurzeit werden zwei Erklärungsmodelle für diese Anreicherung diskutiert:

1. Die Anreicherung entsteht durch Kontaminationsprozesse in der Atmosphäre, die für das Element Br nachgewiesen werden konnten [JESSBERGER ET AL. 1992; STEPHAN ET AL. 1994b; ARNDT ET AL. 1996b; ROST ET AL. 1999a].
2. Die Anreicherung ist natürlicher Herkunft und die IDPs stellen wahrscheinlich eine neue Klasse von interplanetarem Material dar [VIS ET AL. 1987; FLYNN UND SUTTON 1992].

Bei der Suche nach dem richtigen Erklärungsmodell kann es helfen, die räumliche Verteilung der Spurenelemente in den IDPs zu bestimmen. Im Fall 1. erwartet man die kontaminierenden Elemente in den äußeren Bereichen der Teilchen, im Fall 2. werden die Elemente in spezifischen Mineralphasen erwartet. Die Kenntnis der Wirtsphasen der angereicherten Spurenelemente ermöglicht eventuell Schlüsse auf die Entstehungsbedingungen oder die Lebensgeschichte (maximale Temperatur bei Aufheizung, Aufschmelzung, etc.) individueller Teilchen. Durch die Aufheizung der Teilchen beim Eintritt in die Atmosphäre können andererseits volatile Elemente aus den IDPs entweichen und auch Veränderungen der Minerale sind ab etwa 400°C möglich [GRESHAKE ET AL. 1998]. Die Protonenmikrosonde mit den Analysemethoden PIXE, STIM und RBS ist prinzipiell aufgrund der lateralen Auflösung von ca. $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}^2$ und den niedrigen Nachweisgrenzen (bis herunter zu 1 ppm, parts per million) gut geeignet, um die räumliche Verteilung der Spurenelemente in IDPs zu bestimmen. Allerdings erfordern solche Analysen methodische Entwicklungen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Meines Wissens nach sind derartige Untersuchungen nun weltweit ausschließlich mit der Heidelberger Protonenmikrosonde in beachtlicher „Qualität“ möglich.

Die Bestimmung der Elementgehalte einzelner Mineralphasen mit Größen im Bereich einiger Mikrometer erfordert bei einer Analysemethode wie PIXE, mit einer Analysetiefe in Gestein von etwa $30 \mu\text{m}$, eine besondere Präparation. Ferner waren Modifikationen des Datenaufnahmesystems notwendig, um die Messungen mit der Heidelberger Protonenmikrosonde durchführen zu können. Diese Modifikationen, welche den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen, werden in Kapitel 3 beschrieben. Noch vorhandene technische Probleme werden dort ebenfalls betrachtet. Eine Methode, um interplanetare Staubteilchen (IDPs) für eine Bestimmung der Spurenelementgehalte einzelner Mineralphasen vorzubereiten, wird in Kapitel 4 vorgestellt. Als Test für die Modifikationen des Datenaufnahmesystems und der Präparationsmethode werden erste Messungen der Teilchenschnitte in Kapitel 5 beschrieben.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel sollen kurz die experimentellen Grundlagen der PIXE-, STIM- und RBS-Messungen sowie der Messaufbau in Heidelberg beschrieben werden.

2.1 Messprinzip

Beim Beschuss einer Probe mit Protonen können verschiedene Wechselwirkungen zwischen ihnen und dem Probenmaterial (Target) auftreten. Die für unsere Analysetechniken relevanten Wechselwirkungen (Abbildung 2.1) sind:

PIXE: Die Probenatome werden durch den Beschuss mit Protonen auf den inneren Schalen (K und L) ionisiert. Die darauf folgenden elektronischen Übergänge haben eine Aussendung elektromagnetischer Strahlung mit charakteristischer Energie zur Folge. Durch Messung der Energie der Röntgenstrahlung werden die Elemente in der Probe identifiziert und durch Messung ihrer Intensität wird die Konzentration dieser Elemente quantitativ bestimmt.

STIM: Die Protonen des Strahls verlieren beim Durchgang durch das Target Energie, hauptsächlich durch elektronisches Bremsen und Stöße in Vorwärtsrichtung. Die Messung des Energieverlustes erlaubt bei Kenntnis der Zusammensetzung die Bestimmung der Flächendichte der Probe. Mit Kenntnis der Dicke der Probe erhält man die Dichte und die Verteilung der Masse in der Probe.

RBS: Durch elastische Stöße mit den Atomkernen der Probe wird ein Teil der Protonen zurückgestreut. Die Messung des Energieverlustes der rückgestreuten Protonen beim Stoß und des Streuwinkels erlauben es, die Massen der Stoßpartner zu bestimmen und daraus die Konzentrationen der leichten Elemente zu berechnen.

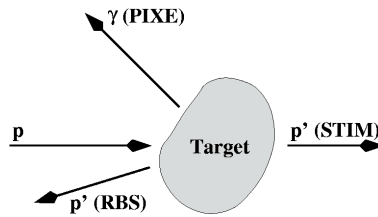


Abb. 2.1: Allgemeines Messprinzip von PIXE, STIM und RBS.

2.1.1 PIXE zur Bestimmung der Elementgehalte

Die Methode PIXE beruht auf dem Effekt, dass Materie beim Beschuss mit Ionen Röntgenstrahlung emittiert. Diese Röntgenstrahlung entsteht durch die Ionisation der Probenatome auf den inneren Elektronen-Schalen durch die Ionen. In der Atomhülle sind nach der Ionisation eine Vielzahl von Elektronenübergängen möglich, die jeweils einer monoenergetischen Röntgenlinie zugeordnet werden können (Abbildung 2.2). Erfolgt die Ionisierung der Probenatome auf den K- und L-Schalen, liegt die Energie bzw. Wellenlänge der emittierten elektromagnetischen Strahlung im Röntgenbereich. Diese wird in der Protonenmikrosonde mit einem Halbleiterdetektor energiedispersiv nachgewiesen.

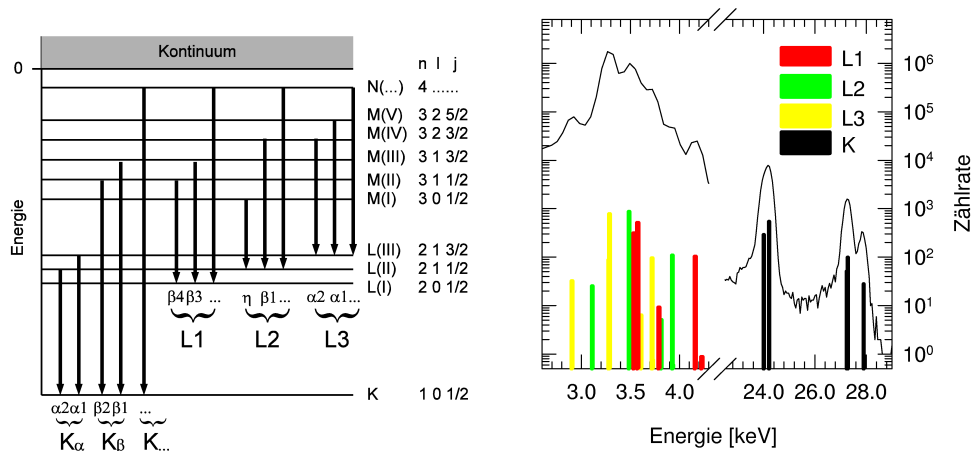


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Feinstruktur des Röntgenspektrums (links) mit den Quantenzahlen der Energieniveaus und das charakteristische Röntgenspektrum von Indium. Die Linien zeigen die Energie und die relativen Intensitäten der jeweiligen Röntgenstrahlung, die durchgezogene Linie zeigt ein gemessenes Spektrum. Die scharfen Linien werden mit der Linienform des Detektors gefaltet und verschmieren zu einem kontinuierlichen Spektrum (aus MAETZ [1997]).

Die Struktur der Atomhülle ist elementspezifisch und bestimmt die Energie

der Röntgenstrahlung. Daher ist auch die Energie der Röntgenquanten für ein Element charakteristisch. Die Energie der K_α -Linie ist proportional zum Quadrat der um eins reduzierten Kernladungszahl $(Z - 1)^2$ (Moseley'sches Gesetz). Die in der Probe vorhandenen Elemente können also durch die Bestimmung der Energie der Röntgenquanten eindeutig identifiziert werden.

Die Intensität einer Röntgenlinie ist ein Maß für die Konzentration des Elements in der Probe. Der Zusammenhang zwischen der Linienintensität I_Z und der Elementkonzentration C_Z wird beschrieben durch:

$$I_Z = \frac{Q}{A_{ges}} \cdot b_Z \cdot \omega_Z \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot T_Z \cdot \varepsilon_{i,Z} \cdot \rho_M \cdot \iiint_V \sigma_Z(E_p(d_p(r))) \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M \cdot x(r)} \cdot C_Z(r) \cdot \frac{N_A}{u_Z} \cdot dV \quad (2.1)$$

Gleichung (2.1) gilt allgemein für beliebig geformte Proben. σ_Z bezeichnet den Wirkungsquerschnitt für die Ionisation des Atoms der Kernladungszahl Z (Abbildung 2.3), ω_Z beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass beim elektronischen

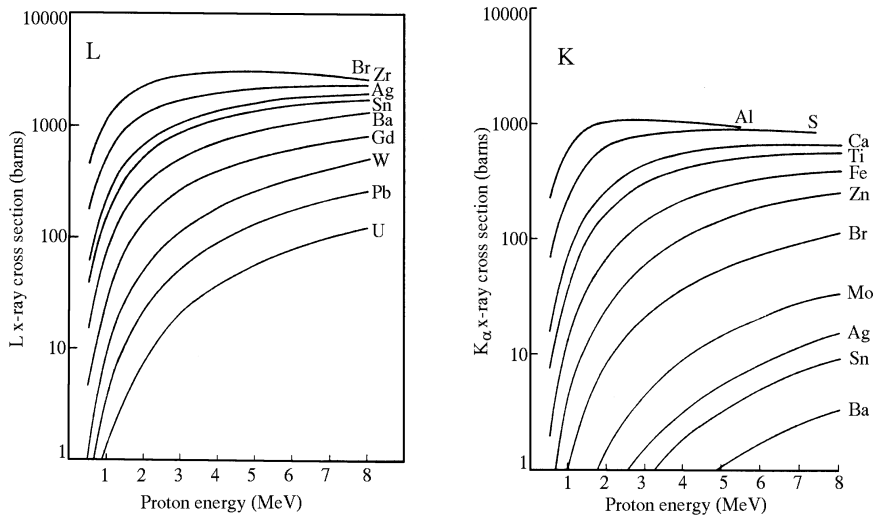


Abb. 2.3: Ionisations-Wirkungsquerschnitte in Barn für die K- und L-Schale verschiedener Elemente in Abhängigkeit der Protonenenergie [GRIME UND WATT 1984].

Übergang die freiwerdende Energie als Röntgenquant abgegeben wird und nicht etwa auf ein Auger-Elektron übertragen wird (Fluoreszenzausbeute). Das Verzweigungsverhältnis b_Z gibt an, wieviele der entstehenden Photonen zur interessierenden Sublinie gehören. E_p steht für die Energie der Protonen, μ ist der

Absorptionskoeffizient und ρ die Dichte der Probe. Der Raumwinkel des Detektors wird mit Ω bezeichnet und T_Z ist die Transmission durch den Absorber. Die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors ist $\varepsilon_{i,Z}$. $d_p(r)$ beschreibt den Weg der Protonen durch die Probe bis zum ionisierten Atom und $x(r)$ ist der Absorptionsweg der Röntgenquanten durch die Probe in Richtung des Detektors. $\frac{Q}{e}$ ist die Zahl der Protonen, die bei der Messung die Probe getroffen haben und A_{ges} ist die gemessene Fläche der Probe. V ist das analysierte Volumen der Probe, der Index M bezieht sich auf die Hauptelement-Zusammensetzung (Matrix) des Targets.

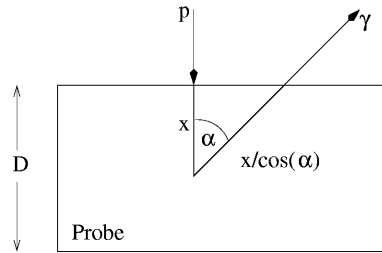


Abb. 2.4: Geometrie der PIXE-Analyse einer ebenen Probe.

Für homogene, ebene Proben vereinfacht sich Gleichung (2.1). Für alle Punkte in der gleichen Tiefe x unter der Oberfläche der Probe ist der Absorptionsweg $x/\cos\alpha$ identisch. Es muss also nur ein Integral entlang des Protonenweges x von der Oberfläche der Probe bis zur Dicke D gelöst werden (Abb. 2.4 und Gleichung 2.2).

$$I_Z = \frac{Q}{e} \cdot C_Z \cdot \frac{N_A}{u_Z} \cdot b_Z \cdot \omega_Z \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot T_Z \cdot \varepsilon_{i,Z} \cdot \rho_M \cdot \int_0^D \sigma_Z(E_p(x)) \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M \cdot \frac{x}{\cos\alpha}} dx \quad (2.2)$$

Werden nun noch die zwei Abkürzungen

$$H \equiv \frac{\Omega}{4\pi} \quad (2.3)$$

und

$$Y_{Z,M} \equiv \frac{N_A}{u_Z} \cdot b_Z \cdot \omega_Z \cdot \rho_M \cdot \int_0^D \sigma_Z(E_p(x)) \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M \cdot \frac{x}{\cos\alpha}} dx \quad (2.4)$$

definiert, kann die Gleichung (2.2) kürzer dargestellt werden:

$$I_Z = C_Z \cdot \frac{Q}{e} \cdot H \cdot Y_{Z,M} \cdot T_Z \cdot \varepsilon_{i,Z} \quad (2.5)$$

Die Größe $Y_{Z,M}$ hat die Bedeutung der *Röntgenquantenausbeute* (oder *Yield*). Sie gibt die insgesamt in der Probe erzeugte Zahl der Röntgenquanten pro μC Ladung und μg des Elements je g Probe an und wird für jede Probenmatrix berechnet. Die für die Messung benutzte Ladung Q wird mit dem Strahlstrommonitor bestimmt. Der Linieninhalt I_Z folgt aus dem Messspektrum. H , T_Z und $\varepsilon_{i,Z}$ sind Maschinenparameter und werden durch die Eichung der Mikrosonde mit Reinelementstandards ermittelt [WALLIANOS ET AL. 1997].

2.1.2 STIM zur Bestimmung der Flächendichte

Protonen verlieren in der Probe Energie. Bei dünnen Proben und ausreichend hoher Protonenenergie können die Protonen dennoch die Probe durchdringen und mit einem Halbleiterdetektor hinter der Probe nachgewiesen werden. Die Höhe des Energieverlustes ist abhängig von der Zusammensetzung der Probe und allgemein von der Dichte der Probe, genauer von dem Produkt aus Dichte des Probenmaterials und dem Weg der Protonen durch die Probe (für homogene Proben). Dieses Produkt nennt man Flächendichte. Allgemein ausgedrückt ist die Flächendichte μ das Integral der Dichte entlang des Strahleinfalls (Abbildung 2.6). Aus der Messung der Flächendichte läßt sich in günstigen Fällen die Dichte der Probe ableiten, eine fundamentale physikalische Größe, zu der es für Teilchen mit etwa $15\ \mu\text{m}$ Durchmesser sonst keinen direkten Zugang gibt.

$$\mu(x, y) = \int_{\Delta z(x,y)} \rho(x, y, z) dz \quad (2.6)$$

Hierbei ist $\rho(x, y, z)$ die Dichte der Probe am Raumpunkt (x, y, z) und $dz(x, y)$ die Dicke der Probe in Strahlrichtung z (Protonenweg) an der Position (x, y) . In Abhängigkeit von der Element-Zusammensetzung der Probe kann aus dem Energieverlust ΔE der Protonen die Flächendichte der Probe bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \mu(x, y) &= \int_0^{\mu(x,y)} d\mu = \int_0^{\mu(x,y)} \left(\frac{dE}{d\mu} \right) d\mu \\ &= \int_{E_0}^{E_0 - \Delta E(x,y)} \left(\frac{d\mu}{dE} \right) dE = \int_{E_0}^{E_0 - \Delta E(x,y)} \left(\frac{dE}{d\mu} \right)^{-1} dE \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die Integrationsgrenzen sind Messgrößen, also bekannt. Der Integrand (reziproke Stopping Power) kann berechnet werden [MAETZ 1994]. Durch Integration des Flächendichteprofiles über die Fläche der Probe erhält man die Masse der Probe.

$$m_{Probe} = \int_{Probe} \mu(x, y) dA \quad (2.8)$$

Ist auch die Dicke der Proben bekannt, kann aus der Flächendichte, der Fläche und der Dicke der Probe die Volumendichte berechnet werden. In der Praxis ist aber die Dicke keine mit der Protonenmikrosonde direkt zugängliche Größe (vgl. [ARNDT 1997; ARNDT ET AL. 1997]). Die Dichte einer Probe kann deshalb allenfalls abgeschätzt werden.

2.1.3 RBS zur Bestimmung leichter Elemente und Schichtdicken

Rutherford Backscattering Spectrometry nutzt den Effekt der Rutherfordstreuung für analytische Zwecke. Die positiv geladenen Teilchen des Strahls (im Allg. He^+ oder He^{2+} , an der Protonenmikrosonde H^+) werden vom starken Coulomb-Potenzial der Atomkerne bei Annäherung abgestoßen. Vier grundlegende physikalische Konzepte liegen der RBS-Methode zugrunde:

1. Der Energieübertrag vom Projektil auf den Atomkern des Targets ist ein elastischer Zweikörper-Stoß. Dies führt zur Einführung des kinematischen Faktors K und erlaubt die Identifikation der Masse des Targetatoms.
2. Die Wahrscheinlichkeit für einen Zweikörper-Stoß führt zur Einführung des Stoß-Wirkungsquerschnitts und erlaubt die Quantifizierung der Elementzusammensetzung.
3. Der durchschnittliche Energieverlust eines Projektils beim Durchgang durch einen Festkörper (die Probe) führt die Stopping-Power ein (vgl. mit Kapitel 2.1.2) und ermöglicht die Bestimmung von Tiefenprofilen.
4. Statistische Schwankungen des Energieverlustes eines Atoms in Festkörpern (energy straggling) limitieren die Massen- und Tiefenauflösung der Rutherford Backscattering Spectrometry.

Kinematischer Faktor

Stößt ein Teilchen der Masse M_1 mit der konstanten Geschwindigkeit v_0 elastisch mit einem stationären Teilchen der Masse M_2 , wird Energie vom bewegten Teilchen auf den Stoßpartner übertragen. Der Stoß ist elastisch, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Energie des Projektils ist viel größer als die Bindungsenergie des Atoms der Probe, also deutlich größer als etwa 10 eV.
2. Es finden keine Kernreaktionen statt.

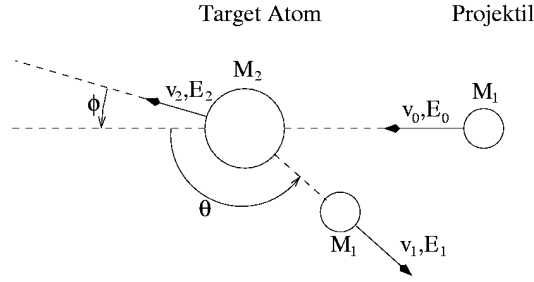


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse eines elastischen Stoßes zwischen einem Projektil der Masse M_1 mit der Geschwindigkeit v_0 mit einem ruhenden Teilchen der Masse M_2 .

Der elastische Stoß zwischen zwei Teilchen kann mit Anwendung der Energie- und Impulserhaltungssätze vollständig gelöst werden. Definiert man \mathbf{v}_0 als Geschwindigkeit, v_0 als Betrag der Geschwindigkeit und $E_0 = \frac{1}{2}M_1v_0^2$ als Energie des Projektils der Masse M_1 vor dem Stoß und die Masse des Targetatoms als M_2 , sowie \mathbf{v}_1 und \mathbf{v}_2 als Geschwindigkeit von Projektil und Targetatom nach dem Stoß (Abbildung 2.5), können die Gleichungen für die Erhaltung der Energie und des Impulses parallel und senkrecht zur Einfallsrichtung des Projektils aufgestellt werden:

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad (2.9)$$

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \phi \quad (2.10)$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \phi \quad (2.11)$$

Durch Entfernen von ϕ und v_2 erhalten wir

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{\pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \quad (2.12)$$

Für $M_1 \leq M_2$ gilt immer das Pluszeichen. Das Verhältnis zwischen der Energie der gestreuten Teilchen (E_1) und der Anfangsenergie (E_0) wird nun als der kinematische Faktor (kurz K-Faktor) definiert

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (2.13)$$

und man erhält aus Gleichung (2.12)

$$\begin{aligned} K_{M_2} &= \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \\ &= \left[\frac{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Der Index M_2 des K-Faktors bezeichnet die Masse des Targets, für die dieser K-Faktor gültig ist. Aus Gleichung (2.14) folgt:

- Der K-Faktor ist nur von dem Verhältnis der beteiligten Massen und dem Streuwinkel abhängig.
- Ist $M_1/M_2 \ll 1$, wird $K_{M_2} \approx 1$ und $E_1 \approx E_0$. Der Energieübertrag ist vernachlässigbar klein und die Winkelabhängigkeit ist gering.
- Ist $M_1/M_2 = 1$, wird der Energieübertrag maximal und es findet keine Rückstreuung statt.

Wirkungsquerschnitt der Streuung

Um die Frage nach der Wahrscheinlichkeit für eine Streuung des Projektils unter dem Winkel θ zu beantworten, eignet sich die Einführung des differentiellen Wirkungsquerschnitts $d\sigma/d\Omega$.

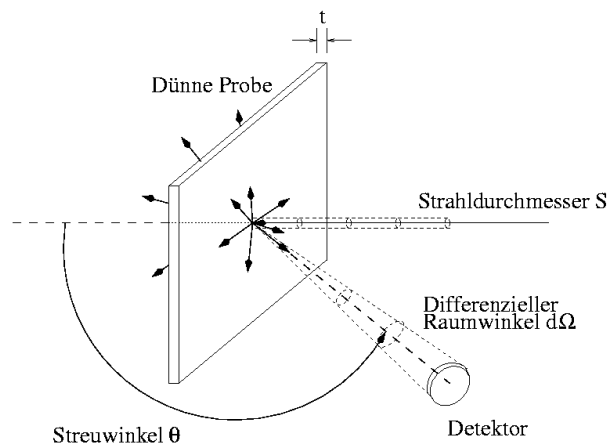


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines Streuexperimentes.

Die Definition des differentiellen Streuwinkels leitet sich aus Abbildung 2.6 ab. Ein enger Strahl geladener Teilchen trifft auf ein dünnes, einheitliches Target. Unter dem Winkel θ zum einfallenden Strahl zählt ein idealer Detektor alle Teilchen, die in den differentiellen Raumwinkel $d\Omega$ gestreut werden. Wenn Q die Anzahl der Teilchen ist, welche das Target treffen, und dQ die Anzahl der vom Detektor gezählten Teilchen, dann ist der differentielle Wirkungsquerschnitt (oder diff. Streuquerschnitt) definiert als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{1}{Nt} \frac{dQ}{Q} \quad (2.15)$$

wobei N die Volumendichte der Atome in der Probe ist. t ist die Dicke der Probe, das Produkt Nt ist die Flächendichte. Diese Definition geht davon aus, dass der

Raumwinkel $d\Omega$ so klein ist, dass der Streuwinkel gut definiert ist. Auch geht diese Definition von einem Target mit minimaler Dicke aus, so dass die Energie der Teilchen in der gesamten Probe nahezu gleich ist. Auch muss die Anzahl der einfallenden Teilchen Q so groß sein, dass das Verhältnis dQ/Q gut definiert ist.

Um den differentiellen Wirkungsquerschnitt für eine elastische Streuung berechnen zu können, kann die Rutherfordformel benutzt werden [CHU ET AL. 1978]. Im Schwerpunktsystem lautet sie:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right)^2 \quad (2.16)$$

Die Rutherfordformel ist auch im Laborsystem gültig, wenn $M_1 \ll M_2$ erfüllt ist. Aus Gleichung (2.16) folgt:

- $d\sigma/d\Omega$ ist proportional zu Z_1^2 . Die Ausbeute an rückgestreuten Projektilen von einem gegebenen Target ist für einen He-Strahl vier Mal höher als für einen Protonenstrahl.
- $d\sigma/d\Omega$ ist proportional zu Z_2^2 . Für ein gegebenes Projektil sind schwere Atome wesentlich effektivere Streuzentren als leichte Atome.
- $d\sigma/d\Omega$ ist umgekehrt proportional zum Quadrat der Energie des Projektils. Die Ausbeute an gestreuten Teilchen ist höher, wenn die Energie der Teilchen abnimmt.
- $d\sigma/d\Omega$ ist axialsymmetrisch bezüglich des einfallenden Strahls, also nur eine Funktion von θ .
- $d\sigma/d\Omega$ ist umgekehrt proportional zu $\sin^4(\theta/2)$. Die Ausbeute steigt schnell mit fallendem Streuwinkel.

Stopping Power

Bis jetzt wurden nur Stöße mit Oberflächenatomen betrachtet. Wie in Kapitel 2.1.2 schon ausgeführt, verlieren Teilchen beim Durchgang durch Materie Energie. Finden die Stöße nicht an der Oberfläche des zu untersuchenden Materials statt, haben die Projektile auf dem Weg zu ihrem Stoßpartner schon Energie verloren, stoßen dann mit niedrigerer Energie E'_0 . Auf dem Weg vom Stoßpunkt zur Oberfläche der Probe verlieren die Teilchen dann nochmal Energie, erreichen also (je nach Tiefe des Stoßpunktes) mit deutlich niedrigerer Energie den Detektor. Hierdurch wird einerseits die Struktur der Spektren deutlich komplexer als die der Röntgenspektren, andererseits ist hierdurch aber die Möglichkeit gegeben, Tiefenprofile und Schichtdicken zu bestimmen. Von der Möglichkeit zur Schichtdickenbestimmung wurde auch im Rahmen dieser Arbeit Gebrauch gemacht (Kapitel 5).

Energy straggling

Teilchen verlieren beim Durchgang durch ein Medium Energie durch viele einzelne Prozesse. Das Auftreten dieser einzelnen Prozesse ist nur statistisch zu betrachten. Aus diesem Grund haben identische, monoenergetische Teilchen nach passieren eines Mediums nicht mehr alle exakt die gleiche Energie, der Energieverlust ΔE unterliegt einer Schwankung. Dieses Phänomen wird *energy straggling* genannt und limitiert die Genauigkeit, mit der der Energieverlust und damit auch die Tiefe eines Stoßes bei Rückstreu-Experimenten bestimmt werden kann [CHU ET AL. 1978].

2.2 Messaufbau

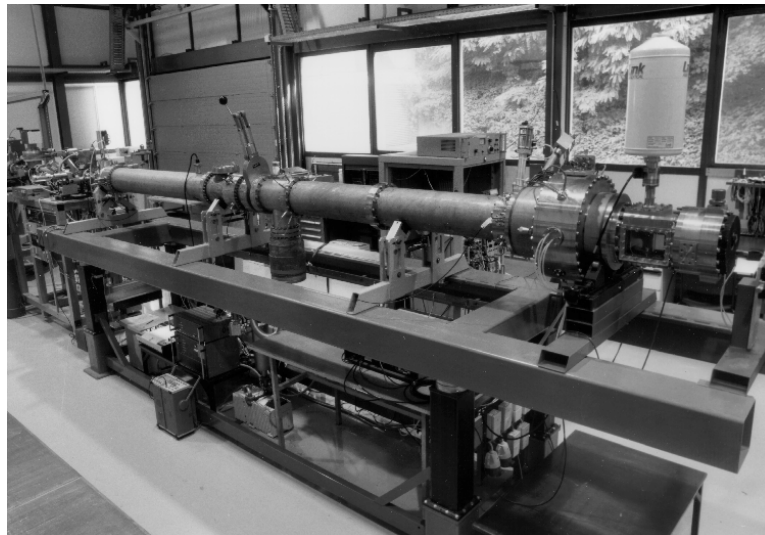


Abb. 2.7: Die Heidelberger Protonenmikrosonde. Rechts im Bild erkennt man die Probenkammer mit dem Dewar des Si(Li)-Detektors. Die ganze Apparatur ist auf einem luftgepolsterten Metallrahmen montiert, um Vibrationen des Hallenbodens zu entkoppeln.

Der schematische Aufbau der Heidelberger Protonenmikrosonde (Abb. 2.7) [TRAXEL ET AL. 1995] ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Ein nominell 3 MV van de Graaff Beschleuniger liefert den Protonenstrahl, der von der im Vakuum untergebrachten Quadrupol-Duplett-Linse (8) auf etwa $1 \mu\text{m}^2$ fokussiert werden kann. Diese verkleinert das durch die Objektschlitze (1) definierte Bild auf die Oberfläche des Probenhalters (13). Die Aperturschlitze (2) blenden die Randbereiche der Linse aus, um Linsenfehler bei der Abbildung zu minimieren. Die elektrostatischen Ablenkplatten (7 und 9) werden benötigt, um den Strahl auf der Probe zu positionieren.

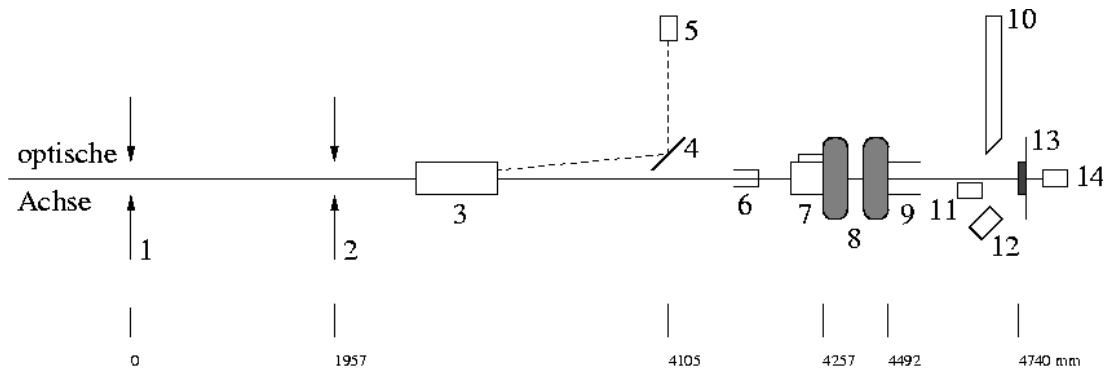


Abb. 2.8: Schematischer Aufbau der Protonenmikrosonde. Die strahloptischen Komponenten sind: 1 Objektschlitze, 2 Aperturschlitze, 7 und 9 Ablenkplatten und 8 Quadrupolduplett Linse. Komponenten des Strahlstrommonitors: 3 Ablenk- und Fokussiereinheit, 4 Streufolie, 5 Halbleiterdetektor. Die Detektoren: 10 Si(Li)-Detektor für PIXE, 11 Channeltron (Sekundärelektronen), 12 pin-Diode (RBS) und 14 Halbleiterdetektor (STIM). 6 ist der Faradaycup und 13 der Targettisch mit Probenhalter. Die Länge der Protonenmikrosonde vom den Objektschlitzen bis zur Probenoberfläche beträgt 4740 mm.

Mit dem Strahlstrommonitor (3–5) kann die während einer Messung auf die Probe gegebene Ladung bestimmt werden, um mittels Gleichung (2.1) absolute Elementgehalte einer Probe zu bestimmen. Hierfür wird der Strahl durch die Ablenk- und Fokussiereinheit (3) in einem vorzugebenden Takt auf eine Streufolie aus Gold (4) fokussiert, und die unter 90° gestreuten Protonen werden mit dem Halbleiterdetektor (5) gezählt. Die Zahl der im Detektor gezählten Protonen ist dem Strahlstrom proportional und die bei einer Messung benutzte Gesamtladung kann bis auf ein halbes Prozent genau bestimmt werden [WALLIANOS ET AL. 1997].

Die Röntgenquanten werden bei den PIXE-Messungen mit einem Si(Li)-Detektor (10) energiedispersiv nachgewiesen. Die Energieauflösung des Detektors z. B. gemessen mit der Mangan K_α -Linie (5.899 keV) beträgt etwa 140 eV FWHM (Full Width at Half Maximum).

Für die STIM-Messungen wird die Energie der transmittierten Protonen mit einem Oberflächen-Sperrschichtzähler (PIPS-Detektor) gemessen. Die Energieauflösung dieser PIPS-Detektoren beträgt 17 keV FWHM für α -Teilchen einer Ameriziumquelle mit der Energie von 5.486 MeV [MAETZ 1994].

Die beim Beschuss der Probe mit Protonen entstehenden Sekundärelektronen werden mit einem Channeltron (11) nachgewiesen und für die Bilderzeugung zur Orientierung auf der Probe benutzt [TRAXEL ET AL. 1995].

Die rückgestreuten Protonen (RBS) werden, wie schon in [WIES 1998] vorgeschlagen, mit einer Si-pin-Diode (12) detektiert. Der Aufbau ist in ALFARO-QUESADA [2000] beschrieben.

Kapitel 3

Technische Vorarbeiten an der Mikrosonde

Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen erforderten einige Modifikationen an dem Beschleuniger der Heidelberger Protonenmikrosonde [TRAXEL ET AL. 1995] und dem Datenaufnahmesystem [ARNDT ET AL. 1997; TRAXEL ET AL. 1999], bei denen ich sowohl während der vorangegangenen Diplomarbeit [WIES 1998] als auch während der Promotion stark engagiert war. Das magnetische Quadrupol-Duplett der Protonenmikrosonde konnte trotz der guten optischen Eigenschaften [MAETZ ET AL. 1999] aufgrund der schlechten Brightness der alten Penning-Quelle bei 100 pA Strahlstrom nur einen kleinsten Fokus von ca. $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ erzielen. Durch den Austausch der Penning-Quelle gegen eine RF-Quelle im Jahr 1999 [SCHELOSKE ET AL. 2000; ALFARO ET AL. 2001] konnte die Brightness des Protonenstrahls von $B = 0.1 \text{ nA mm}^{-2} \text{ mrad}^{-2} \text{ keV}^{-1}$ auf $B = 8.3 \text{ nA mm}^{-2} \text{ mrad}^{-2} \text{ keV}^{-1}$ gesteigert werden. Hierdurch ist es nun möglich, den Strahl mit der Energie 2.2 MeV bei einem Strom von 8 pA auf $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ und bei 100 pA auf $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ zu fokussieren.

3.1 Pixelmode

Neben der beschriebenen Hardware waren umfangreiche Softwaremodifikationen erforderlich. Dazu gehört die Erweiterung des Datenaufnahmesystems um den sogenannten Pixelmode und die Etablierung der Shiftkorrektur. Für diese Modifikationen war ich verantwortlich.

3.1.1 Das alte Datenaufnahmesystem

Das bisherige Datenaufnahmesystem [TRAXEL ET AL. 1995; ARNDT ET AL. 1997] kannte drei Betriebsarten:

Punktmessung: Hierbei wird der Strahl auf einen Punkt der Probe fokussiert und *ein* Spektrum der Röntgenquanten aufgenommen. Bei Bedarf wird der Strahl regelmäßig von der Probe auf den Strahlstrommonitor gelenkt, um die während der Messung auf die Probe gegebene Ladung zu bestimmen. Dies ermöglicht die Bestimmung absoluter Elementkonzentrationen für den gemessenen Punkt.

Messung rechteckiger Bereiche (sogenannte Bulkmesung): Wie bei einer Punktmessung wird nur *ein* Spektrum aufgenommen. Im Unterschied zur Punktmessung wird der Strahl kontinuierlich über einen rechteckigen Bereich der Probe gerastert. Die Nutzung des Strahlstrommonitors ist ebenfalls möglich. Dies ermöglicht die Bestimmung absoluter Konzentrationen (Mittelwerte) für den gemessenen Bereich.

Aufnahme von Elementverteilungsbildern: Der Strahl wird, wie bei einer Bulkmesung, über einen Bereich der Probe gerastert. Auf jedem Rasterpunkt wird ein Spektrum aufgenommen und an einen zweiten Rechner übermittelt. Der zweite Computer stellt die Anzahl der in vorher definierte Energiefenster des Spektrums gezählten Röntgenquanten als Graustufe oder als Farbwert des Punktes grafisch dar. Dieser Modus wird auch Mapping genannt. Gleichzeitig wird *ein* Bulkspektrum des Bereichs aufgenommen. Dies ermöglicht die Bestimmung relativer Elementkonzentrationen (Mittelwerte) für den Bereich.

In allen Betriebsarten kann es passieren, dass sich aufgrund von Änderungen der Umgebungstemperatur das Strahlrohr der Mikrosonde (Abb. 2.8) verbiegt und sich die Position der Probe während der Messung relativ zum Strahl ändert (Probenbewegung oder -shift) und dadurch der Ort „verschmiert“, bzw. die Mappings unscharf werden (Abbildung 3.1). Während einer fünfstündigen Messung kann die Probe relativ zum Strahl bis zu $10\ \mu\text{m}$ wandern. Will man eine Probe mit Strukturen im Mikrometerbereich analysieren, muß diese Probenbewegung vermieden oder korrigiert werden.

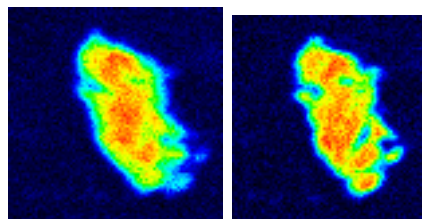


Abb. 3.1: Im Bild links ist ein unkorrigiertes Mapping des IDP U2071 H9 zu sehen. Das rechte Bild zeigt deutlich das Ergebnis der Korrektur. Es sind viel mehr Detailstrukturen erkennbar. Der gezeigte Ausschnitt ist $10 \times 11\ \mu\text{m}^2$ groß.

Eine weitere Einschränkung des alten Systems ist die Limitierung auf Messpunkte oder rechteckige Bereiche. Es war nicht möglich, beliebig geformte Flächen

zu messen. Dies wird zu einem Problem, sobald von einer unregelmäßig geformten Probe das Trägermaterial einen Beitrag zum Röntgenspektrum liefert oder absolute Elementkonzentrationen bestimmt werden sollen. Wird z. B. eine unregelmäßig geformte Probe gemessen, so wird entweder auch der Probenträger in den Randbereichen bestrahlt, oder nur ein rechteckiger Bereich aus der Mitte der Probe (Abbildung 3.2). Enthält das Trägermaterial der Proben für PIXE sichtbare Elemente ($Z \geq 11$), wird auch Signal vom Probenträger im Spektrum gesammelt und muss bei der Auswertung des Spektrums wieder subtrahiert werden, oder es darf nur ein rechteckiger Bereich aus der Mitte der Probe gemessen werden. Sollen absolute Elementgehalte der gesamten Probe ermittelt werden (und das Trägermaterial liefert keinen Beitrag zum Spektrum), so muss der Anteil der bestrahlten Fläche, der die Probe enthält, ermittelt werden. Dieser Flächenanteil entspricht bei konstantem Strahlstrom dem Anteil der Ladung, der die Probe getroffen hat. Bei der Messung ganzer IDPs auf Kaptonfolie wurde für die Bestimmung des Flächenanteils die STIM-Messung benutzt und mit Hilfe eines Algorithmus das Verhältnis der Anzahl der Pixel, die Teilchen und Folie beinhalten, zur Gesamtzahl der Pixel der Messung, bestimmt. Liegt das Teilchen eingebettet in Harz vor, so kann der Algorithmus den kleinen Unterschied zwischen der Flächendichte von Pixeln mit Teilchen und Folie und Pixeln mit Harz und Folie nicht automatisch bestimmen.

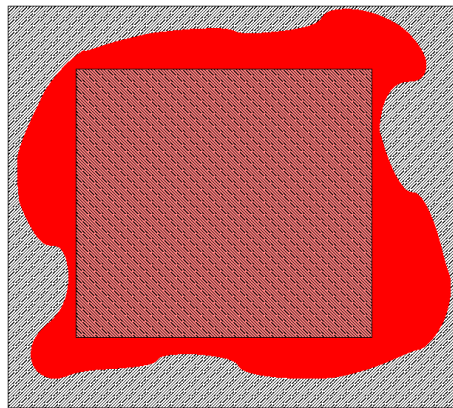


Abb. 3.2: Hier sind die beiden Möglichkeiten dargestellt, mit dem alten Datenaufnahmesystem eine kleine, unregelmäßig geformte Probe absolut zu messen. Wird der große Bereich (grau) ausgewählt, so wird auch das Trägermaterial bestrahlt. Liefert das Trägermaterial keinen Beitrag zum PIXE-Spektrum, muss der Anteil der Protonen, der wirklich die Probe getroffen hat, extra bestimmt werden. Wählt man den kleinen Bereich (rot schraffiert), so wird nicht das ganze Teilchen analysiert.

Bei der Aufnahme der Elementverteilungsbilder musste die Auswahl der interessierenden Elemente (Energiefenster im Röntgenspektrum) vor dem Start der Messung durchgeführt werden, eine Veränderung war nachträglich nicht möglich.

Die Anzahl der Elemente, deren Verteilung mit einem Mapping aufgenommen werden konnte, war bei dem alten System auf maximal neun Elemente beschränkt. Sollten für mehr als neun Energiefenster Verteilungsbilder aufgenommen werden oder war die Definition der Energiegrenzen nicht optimal, musste die Messung wiederholt werden.

3.1.2 Das neue Datenaufnahmesystem

Das verbesserte Datenaufnahmesystem soll mit Hilfe des Pixelmodes die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Nachteile der alten Software vermeiden. Dies kann auf zwei Arten realisiert werden. Es kann jedes Röntgenquant einzeln als n -Tupel (Energie, Schrittmotorposition, Ablenkung. . .) gespeichert werden („Listmode“), oder von jedem Rasterpunkt (Pixel) je Durchlauf ein Spektrum aufgenommen werden, welches dann gespeichert wird („Pixelmode“). Beide Varianten haben Vor- und Nachteile, die hier kurz diskutiert werden sollen.

Der Listmode bietet den Vorteil, dass man die Messung bis ins Detail rekonstruieren kann. Auch die Zeit-Information innerhalb eines Messpunktes bleibt rekonstruierbar, ist aber für unsere Anwendungen in der Regel nebensächlich. Ein weiterer Vorteil des Listmodes ist die Größe des Messdatenfiles, also der benötigte Speicherplatz auf der Festplatte, verglichen mit dem des Pixelmodes: nach den üblichen 100 ms, die der Strahl beim Mapping auf jedem Pixel verweilt, sind die meisten Kanäle des ADCs leer. Beispielsweise sind in einem Pixel der Messung des IDPs U2071 H9 im 17. Durchgang 201 Counts. Davon gehören allein 120 Counts zu dem vom Hauptverstärker generierten Nullpeak. Die restlichen 81 Counts verteilen sich auf 29 verschiedene Kanäle, die anderen Kanäle sind leer (Abbildung 3.3). Im Listmode würde für jedes Ereignis die zugehörige Kanalnummer gespeichert, also 201 Ereignisse für dieses Pixel. Der Listmode erfordert für die in Abbildung 3.3 dargestellten 201 Ereignisse nur 402 Byte, wenn die Kanäle als „short integer“-Zahlen (2 Byte) gespeichert werden. Im Pixelmode dagegen wird am Ende der Sammelzeit ein vollständiges Spektrum, in unserem Fall mit 1024 Kanälen, ausgelesen und gespeichert. Auch für die leeren Kanäle wird der Kanalinhalt als binäre Ganzzahl mit 4 Byte Auflösung gespeichert, was sich zu 4096 Byte pro Pixel summiert.

Es gibt also viele Argumente, die für den Listmode sprechen. Doch wir benötigen für unsere Anwendungen lediglich die Information auf Pixelebene. Wegen der vielen leeren Kanäle, die alle die Zählrate „Null“ enthalten, lassen sich die Pixelmode-Dateien für die Archivierung ca. um den Faktor 100 komprimieren, belegen also nur während der Messung und der Auswertung viel Platz auf der Festplatte. Die Hauptargumente für die Umsetzung des Pixelmodes an der Heidelberger Protonenmikrosonde sind aber:

Die vorhandenen Computerkarten haben neben dem ADC (Analog Digital Converter) einen vollständigen MCA (Multi Channel Analyser) implementiert. Ein Auslesen der Karten liefert immer ein vollständiges Spektrum zurück. Für

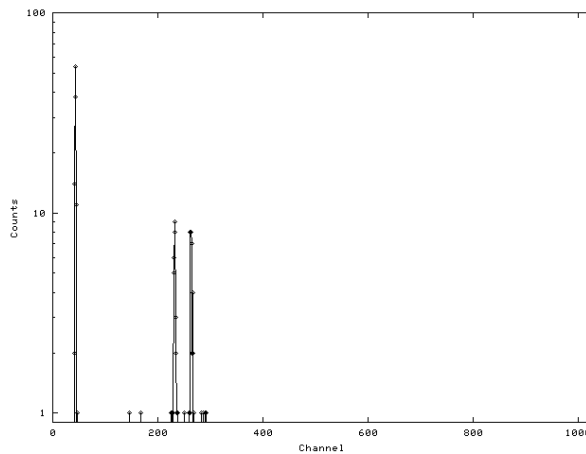


Abb. 3.3: Spektrum des Pixels (119/46) des 17. Durchgangs der Messung des Schnittes von IDP U2071 H9 mit Kohlenstoffabsorber ($333\ \mu\text{m}$). Die Sammelzeit betrug 100 ms bei 200 pA Strahlstrom.

den Listmode benötigt man nur den Kanal, in den ein Röntgenquant gezählt wurde. Dieser müsste von der Software erst ermittelt werden. Auch lösen die Karten keinen „Interrupt“ aus, wenn ein Ereignis gezählt wurde. Die Karten müssen nach der vorher eingestellten Sammelzeit ausgelesen und zurückgesetzt werden. Listmode erfordert aber genau das „Auslesen on Demand“. Mit der vorhandenen Hardware ist also ein Listmode Betrieb nicht möglich. Um Hardware-Modifikationen (und Kosten) zu minimieren, wurde also der Pixelmode implementiert.

3.1.3 Modifikation der Software

Im folgenden Unterkapitel wird die Änderung der Datenaufnahme-Software und die für die Bearbeitung der Pixelmode-Dateien notwendigen Hilfsprogramme beschrieben.

Der Strahl wird während der Aufnahme der Mappings über einen rechteckigen Bereich gerastert und verbleibt auf jedem Rasterpunkt für die Dauer der gewählten Sammelzeit (typisch sind 100 ms). In dieser Zeit werden alle vom Detektor nachgewiesenen Röntgenquanten in dem MCA gesammelt und danach als Spektrum von der Software ausgelesen. Dieses Spektrum wird über eine Netzverbindung dem zweiten Messrechner zur Verfügung gestellt, welcher die Anzahl der in die vorher definierten Bereiche (ROIs, für Regions Of Interest) des Spektrums gezählten Röntgenquanten bestimmt. Diese Zahl, zusammen mit den Werten aus den vorherigen Durchgängen, liefert den Graustufen- bzw. Farbwert des Punktes im Elementmapping.

An dieser Stelle des Messprogramms wurde die Änderung vorgenommen. Statt den Speicher des Spektrums zu löschen und den Strahl auf das nächste Pixel zu

setzen, wird vorher das vollständige Spektrum in die „Pixelmode-Datei“ gespeichert. Nach der eigentlichen Messung erlaubt das nun, die Pixeldateien nachbearbeiten zu können. Damit können Strahlausfälle in einzelnen Durchläufen wie auch eine eventuelle Bewegung der Probe relativ zum Strahl erkannt (Abbildung 3.1) und korrigiert werden. Durchläufe (Loops) mit Strahlausfall werden eliminiert, Durchgänge mit Probenshift werden gegeneinander verschoben und zu einem Loops summiert. Diese Shiftkorrektur ist eine wichtige Verbesserung der Protonenmikrosonde. Mir ist keine andere Protonenmikrosonde bekannt, die diese Möglichkeit zur Korrektur der Aufnahmen besitzt.

Danach können beliebig geformte Bereiche im Mapping ausgewählt werden. Von diesen Bereichen wird dann je ein vollwertiges Spektrum gespeichert, welches für die Bestimmung der Elementkonzentrationen dieser Bereiche normal ausgewertet werden kann. So können indirekt „Messungen“ unregelmäßig geformter Flächen durchgeführt werden (Kapitel 5).

Die Erstellung von Elementverteilungsbildern ist ebenfalls aus der Pixelmode-Datei möglich. Es können mit einer Messung Verteilungsbilder von beliebig vielen Elementen erstellt werden und die Energiefenster im Spektrum für die Verteilungen optimiert werden.

Um diese Aufgaben zu erledigen, wurden Hilfsprogramme geschrieben, die aus der Pixelmode-Datei die notwendigen Informationen bestimmen. Weil die Hilfsprogramme Dateien im Format des alten Systems erzeugen, können alle bisher genutzten Programme zur Datenreduktion weiterhin genutzt werden.

Aufbau der Pixelmodedatei

Der Aufbau der Pixelmodedateien wurde so gewählt, dass die Messrechner möglichst wenig Verarbeitungszeit für das Speichern der Daten verwenden müssen. Intern verwaltet die Software die einzelnen Spektren in einer Struktur mit weiteren Attributen: einer Variable „warten“, die für die Kommunikation zwischen den beiden Rechnern während der Messung wichtig ist, und den beiden Variablen X und Y, angegeben in Pixelkoordinaten. Definiert ist die Struktur wie folgt:

```
struct specstruc{
    int warten;                // Kommunikationsvariable
    unsigned int x;           // x--Koordinate in Pixeln
    unsigned int y;           // y--Koordinate in Pixeln
    unsigned long kanal[CHANNELS]; // 1024 Kanäle
};
```

Um möglichst wenig Verarbeitungszeit während der Messung zum Speichern der Spektren zu belegen, wird die gesamte Struktur in die binäre Pixelmodedatei geschrieben, nicht nur die 1024 Datenkanäle.

Das Binärfile (oder auch H-File) ist zweigeteilt. Am Anfang steht ein Bereich (Header) mit 64 Byte Größe, der alle eingestellten Parameter enthält. Danach folgen die Pixeldaten direkt hintereinander. Aus praktischen Gründen ist die Größe

des H-Files auf 120 MB beschränkt. Vor Beginn der Messung berechnet die Software, wieviele vollständige Durchgänge in einer 120 MB Datei Platz finden. Mit dem ersten Durchgang, der die Größenbeschränkung überschreiten würde, wird eine neue Datei begonnen, die wieder den Header enthält. Die Dateierweiterungen werden dabei automatisch nummeriert („*.H1“, „*.H2“, ...). Aufgebaut ist der Header wie folgt:

```

long sammelzeit           // die pro Loop eingestellte Sammelzeit in ms
unsigned resolution      // Auflösung 1 oder 2
unsigned xscale, unsigned yscale // Schrittweite in Ablenkanälen
unsigned left, unsigned top // Ablenkkordinaten des Bildausschnittes (links oben)
int bildlaengex, int bildlaengey // Bildgröße in Pixeln
long sdp_x, long sdp_y // Schrittmotorkoordinaten des Targettisches
double eich_x, double eich_y // Eichfaktoren in Ablenkanäle/ $\mu\text{m}$ 
int esc_flag // Meßabbruch durch STOP (0) oder ESC (1)
int loopanzahl // wieviele vollständige Loops gibt es im File
int listmode_flag // das wievielte File der Messung ist es.

```

Die Hilfsprogramme

Bei den für die Arbeit mit den H-Files entwickelten Routinen wurde das Ziel verfolgt, die jeweiligen Ausgaben mit den bisher üblichen Programmen weiterzuverarbeiten. Erzeugte Spektren werden in einem Format gespeichert, welches von GUIPX [MAXWELL ET AL. 1989] gelesen werden kann (ASCII-Format). Die aus dem H-File produzierten Elementmappings können sowohl von MAPD (das Programm auf dem zweiten Experimentrechner [ARNDT 1997; ARNDT ET AL. 1997]) als auch von MAPVIEW (zum Erstellen der Bitmaps) gelesen werden (MAP-Format). Die Programme sind so konzipiert, dass sie sowohl interaktiv als auch im Batch-Modus benutzt werden können.

Die Routine **HSUM.EXE** wurde geschrieben, um alle vollständig gemessenen Durchgänge der Messung zu einem Durchgang zu summieren. Als Input wird nur der Name des H-Files verlangt. Falls sich die Dateien nicht im aktuellen Verzeichnis befinden, muss der vollständige Pfad angegeben werden, die Dateierweiterung wird weggelassen. Sind die Loops auf mehrere Dateien verteilt, sucht sich das Programm (beginnend bei „*.H1“) automatisch alle im selben Pfad befindlichen Folgedateien („*.H2“, „*.H3“, ...) mit gleichem Namen und summiert die Loops aus diesen Dateien auf. Als Ausgabe wird im aktuellen Pfad ein H-File mit dem festen Namen „OUTDATEI.HSM“ erstellt, welches den gleichen Aufbau besitzt wie die Messdateien, aber nur noch aus einem Loop (Summe aller Loops) besteht. Existiert kein File „*.H1“, so wird das Programm automatisch beendet. Will man z. B. nur über die Loops der Datei „MESSUNG.H5“ summieren, muss diese Datei für HSUM.EXE in eine Datei „DATEINAME.H1“ umbenannt werden. Nur aufeinander folgende Dateien werden berücksichtigt. Existieren „*.H1“, „*.H2“ und „*.H4“, so werden nur die ersten beiden Dateien berücksichtigt, da in diesem Beispiel „*.H3“ fehlt. Dieses Verhalten gilt für alle Hilfsprogramme, die mit dem Pixelmodefile arbeiten.

Die Routine **HADD.EXE** summiert ebenfalls alle vollständig gemessenen Loops der Messung. Zusätzlich können einzelne Loops gegenüber dem ersten Durchgang verschoben werden, um die Shiftkorrektur durchzuführen. Es besteht zudem die Möglichkeit, diejenigen Loops zu vernachlässigen, welche Strahlausfälle beinhalten oder bei denen die Probe aus dem Messbereich gewandert ist. Als Input wird der Name der ersten Listmodedatei ohne Extension verlangt. Automatisch wird auch dann die ADD-Datei mit dem selben Dateinamen und der Extension „*.ADD“ erwartet (siehe weiter unten bei HL2MAP.EXE). In dieser ADD-Datei wird vom Experimentator festgehalten, welche Durchgänge verschoben oder ignoriert werden sollen. Der Betrag der Verschiebung wird mit dem Programm **SKIFT.EXE** manuell ermittelt (s. u.). Als Output von HADD.EXE wird im aktuellen Pfad ein Pixelmodefile (Binärfile, siehe oben) mit dem Namen „ADDDATEI.HSM“ angelegt, das dann nur noch aus einem Loop besteht. Enthalten sind dann nur noch die Pixel, die in der Schnittmenge der gegeneinander verschobenen Durchgänge liegen. Hierdurch wird gewährleistet, dass alle Pixel einer Messung mit der gleichen Anzahl Protonen bestrahlt wurden. Der Aufbau des ADD-Files sieht wie folgt aus:

```
# Comment
# Comment
int Anzahl
int Nummer_Hfile; int Loop_im_Hfile; int ADD_flag; int delta_x; int delta_y
int Nummer_Hfile; int Loop_im_Hfile; int ADD_flag; int delta_x; int delta_y
int Nummer_Hfile; int Loop_im_Hfile; int ADD_flag; int delta_x; int delta_y
int Nummer_Hfile; int Loop_im_Hfile; int ADD_flag; int delta_x; int delta_y
...
```

Die Routine **H2MAP.EXE** dient zur Erzeugung der Mappings aus dem Pixelmodefile. H2MAP.EXE summiert ebenfalls alle vollständig gemessenen Loops der Messung auf, speichert diese Summenpixel aber nicht als Pixelmodefile, sondern im MAP-Format mit dem Namen „LISTMODE.MAP“. Als Input wird deswegen nicht nur der Name der ersten Listmodedatei verlangt, sondern auch der Name einer ROI-Datei, in der die Bereiche des Spektrums definiert sind, für die die Verteilungsbilder erstellt werden sollen. Das ROI-File muß wie folgt aufgebaut sein (als ASCII-File): am Anfang der Datei können beliebig viele Kommentarzeilen stehen (mit # als erstes Zeichen der Zeile), dann in der nächsten Zeile die Anzahl der auszuwertenden ROIs, danach die ROI-Parameter in separaten Zeilen, durch Leerzeichen getrennt. Damit die MAP-Datei mit den bisher genutzten Programmen gelesen werden kann, muss aus Kompatibilitätsgründen die Anzahl der ROIs mindestens vier und darf höchstens neun sein. Sollen mehr als neun Bereiche „gemappt“ werden, so müssen weitere ROI-Files angelegt werden und zwischen den H2MAP.EXE Aufrufen die Ausgabedatei „LISTMODE.MAP“ umbenannt oder aus dem aktuellen Verzeichnis verschoben werden. Der Aufbau der ROI-Files im Detail:

```
# Comment
# Comment
```



```

int Anzahl
int Kanal_links int Kanal_rechts float Energie_links float Energie_rechts char[2] Name
int Kanal_links int Kanal_rechts float Energie_links float Energie_rechts char[2] Name
int Kanal_links int Kanal_rechts float Energie_links float Energie_rechts char[2] Name
int Kanal_links int Kanal_rechts float Energie_links float Energie_rechts char[2] Name
...

```

Die Routine **HL2MAP.EXE** ist notwendig, um den Betrag der Shiftkorrektur für die einzelnen Durchgänge zu ermitteln. HL2MAP.EXE konvertiert alle vollständig gemessenen Loops der Messung einzeln in das MAP-Format, arbeitet ansonsten wie H2MAP.EXE. Als Input wird auch von HL2MAP.EXE nicht nur der Name der ersten Listmodedatei verlangt, sondern ebenfalls der Name einer ROI-Datei mit Erweiterung. Die Namen der ausgegebenen MAP-Files werden automatisch vergeben: die Dateinamen bestehen aus der Extension des jeweiligen H-Files („H1“, „H2“, ...) und der laufenden Nummer des entsprechenden Loops im aktuellen H-File („L001“, „L002“, ...), also wird der erste Loop aus dem ersten H-File „H1L001.MAP“ genannt. Zusätzlich wird das ADD-File (siehe oben) angelegt, in dem man die „Wanderbewegungen“ des Targets für die Shiftkorrektur festhalten kann (siehe oben). Im ADD-File sind alle ADD-Flags gesetzt („1“, Loop wird berücksichtigt) und keine Verschiebung eingetragen (alle Δ_X und Δ_Y gleich Null).

Die Routine **HSPK.EXE** summiert alle Pixelspektren je Loop zu einem Loop-Bulkspektrum auf. Diese werden im SPK-Format gespeichert, welches von GUPIX gelesen werden kann. SPK-Files sind ASCII-Dateien, deren erste Zeile aus der Anzahl der Kanäle des Spektrums und einer Null besteht. Alle weiteren Zeilen enthalten dann nur noch den Kanalinhalt. Als Input für HSPK.EXE wird nur der Name des ersten H-Files verlangt. Als Output werden im aktuellen Pfad die SPK-Files angelegt. Die Namen werden, wie von HL2MAP.EXE, automatisch vergeben („H1L001.SPK“, „H1L002.SPK“, ..., „H2L001.SPK“, „H2L002.SPK“, ...). Zusätzlich wird ein weiteres File angelegt („HLGES.SPK“), das die Summe aller Einzelspektren darstellt.

Die Routine **HOSPK.EXE** erzeugt für jeden Durchgang ein Summenspektrum eines vorher definierten Bereiches (Objekt) aus der Pixelmodedatei, und speichert es als SPK-Datei. Als Input wird der Name der H-Datei und zusätzlich der Name eines PIXEL-Files verlangt. Das PIXEL-File enthält die Koordinaten aller Pixel, die zum Objekt zählen. Zusätzlich zu den Loop-Spektren wird das File „HOLGES.SPK“ angelegt, das die Summe aller Loop-spektren enthält. Das PIXEL-File muß wie folgt aufgebaut sein (als ASCII-File): Am Anfang können beliebig viele Kommentarzeilen stehen (mit # als erstes Zeichen), dann in der nächsten Zeile die Anzahl der dem Objekt zugeordneten Pixel, danach die Koordinaten in separaten Zeilen, durch Leerzeichen getrennt:

```

# Comment
# Comment
int Anzahl
int X-Pixel int Y-Pixel
int X-Pixel int Y-Pixel
int X-Pixel int Y-Pixel
int X-Pixel int Y-Pixel
...

```

Festlegung der Objekte mit MAPPIX

Das Programm MAPD [ARNDT 1997] wurde abgewandelt zu **MAPPIX**. Es dient zur Darstellung der MAP-Files und zur Definition von Objekten (mit Abspeichern der Pixel-Koordinaten in ein PIXEL-File).

Mit der Taste C für Cursor legt man wie bisher verschiedene Scanpunkte fest (Setzen der Punkte mit der Taste „Einfügen“). Diese festgelegten Scanpunkte dienen dann im folgenden Schritt als erste Stützpunkte bei der Bestimmung der Objekt-Kontur. Hat man diese ersten Stützpunkte gesetzt, bestätigt man die Stützpunkte mit der Taste „Return“ und wird zur Festlegung des Dateinamens aufgefordert. Danach wird man gefragt, ob die Kontur durch ein Polygon bestimmt werden soll oder mittels eines Splines. Durch Interpolation werden weitere Stützpunkte ermittelt und in der Datei *.SCN abgespeichert. Direkt danach wird die vollständige Kontur durch lineare Interpolation zwischen sämtlichen Stützpunkten bestimmt, farbig hervorgehoben angezeigt und automatisch gespeichert in „*.CNT“. Das Programm **MAPVIEW**, welches zum Betrachten der Mappings und zum Erstellen der Bitmaps der Elementverteilungen dient, wurde so erweitert, dass die CNT-Files geladen und in den Bitmaps abgespeichert werden können.

Mit der Taste L wird eine vollständige Kontur geladen („*.CNT“) und automatisch die Koordinaten aller Pixel, die sich innerhalb der Kontur (inkl. des Randes) befinden, in das PIXEL-File „*.PIX“ gespeichert.

Die Routine **MAP2P3X.EXE** konvertiert die MAP-Dateien in ein P3X-File je Mapping für die Verarbeitung mit dem Programm SKIFT, das einzelne Bilder gegeneinander verschieben kann, um den Betrag der Shiftkorrektur zu ermitteln. Als Input wird der Name der MAP-Datei verlangt. Die Namen der P3X-Files werden dabei automatisch vergeben, im Dateinamen erkennt man die Dateiherkunft (MAP-Dateiname) und die Nummer des zugehörigen ROIs.

Mit dem Programm **SKIFT.EXE** werden dann alle Mappings einer Messung gegenüber dem Mapping des ersten Durchgangs verschoben, bis eine Übereinstimmung der Bilder erzielt wird. Hierfür lädt man das Bild des ersten Loops und definiert es als Referenz. Danach werden einzeln alle weiteren Bilder geladen und gegen das Referenzbild verschoben. SKIFT.EXE zeigt dann direkt die für die ADD-Datei benötigten Δ_X - und Δ_Y -Werte an. Auch kann mit SKIFT.EXE erkannt werden, welche Durchgänge z. B. wegen Strahlausfall nicht berücksichtigt

werden sollen. Für diese Loops müssen dann das ADD-Flag, Δ_X und Δ_Y in der ADD-Datei den Wert Null annehmen.

Das Ablaufdiagramm in Abbildung 3.4 veranschaulicht die einzelnen Schritte von der Aufnahme der Pixelmodedatei bis zur Auswertung der Objektspektren mit GUIX.

3.2 Rutherford Backscattering Spectrometry

In 1997 [WIES 1998] wurde begonnen, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) an der Heidelberger Protonenmikrosonde zu implementieren. Mittlerweile ist der provisorische Aufbau durch einen fest installierten Detektor ersetzt worden und kann für Messungen genutzt werden [ALFARO-QUESADA 2000].

Für den Aufbau in Heidelberg wird eine Silizium pin-Diode mit einer aktiven Fläche von 2 cm^2 benutzt, welche im Abstand von 48 mm zur Probe montiert ist [ALFARO-QUESADA 2000]. Die Diode kann stufenlos auf einen Streuwinkel zwischen 130° und 160° eingestellt werden. Der Raumwinkel der Diode, der für die quantitative Analyse in Gleichung 2.16 eingeht, beträgt im Abstand von 48 mm zur Probe

$$d\Omega = \frac{200\text{ mm}^2}{(48\text{ mm})^2} = 86.8\text{ msr}. \quad (3.1)$$

Nun sind routinemäßig RBS-Analysen mit der Heidelberger Protonenmikrosonde möglich.

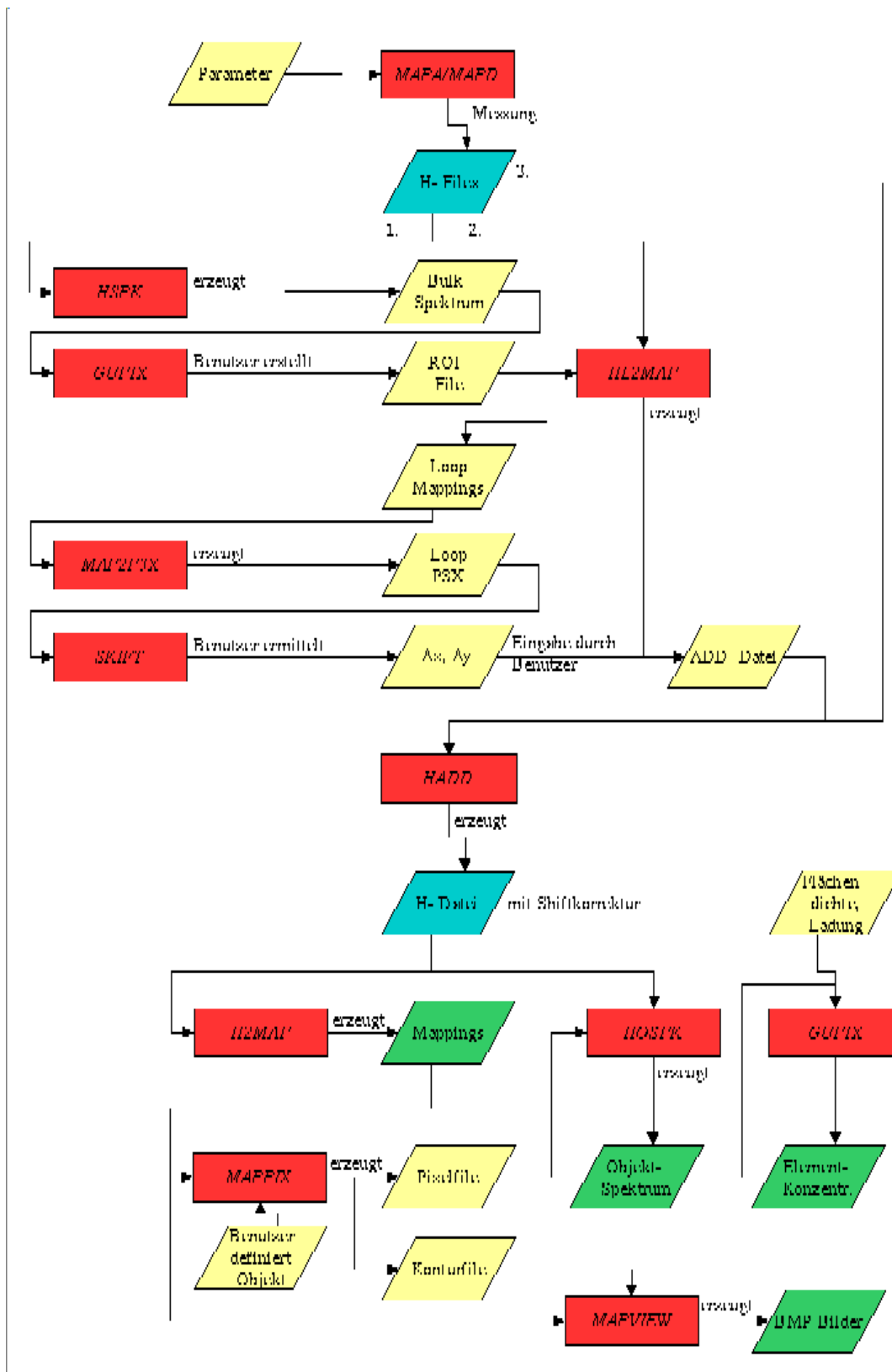


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Ablaufs von der Aufnahme der Pixelmode-datei bis zur Auswertung der Spektren mit GUIX. Rote Rechtecke stehen für die jeweiligen Programme, gelbe Rauten für vom Benutzer einzugebende Parameter oder für Dateien, die temporär benötigt werden. Grüne Rauten definieren wichtige Programm-Ausgaben, z. B. die Elementkonzentrationen oder die Element-Verteilungsbilder.

Kapitel 4

Präparation der IDP–Dünnschnitte

Interplanetare Staubteilchen bestehen meist aus einzelnen Mineralen von etwa $1\ \mu\text{m}$ Größe und kleiner. Protonen mit der Energie von 2.2 MeV dringen aber etwa $50\ \mu\text{m}$ in Gestein ein und aus bis zu $30\ \mu\text{m}$ Tiefe können die Röntgenquanten aus der Probe austreten.

Um Spurenelementgehalte *einzelner* Minerale mit der Protonenmikrosonde bestimmen zu können, muss also vermieden werden, dass der Strahl mehrere Minerale durchdringt. Um sicherzustellen, dass der Protonenstrahl nur in einem Mineral Röntgenquanten anregt, wurden Dünnschnitte der Teilchen präpariert.

Üblicherweise werden mit einem Ultramikrotom Dünnschnitte für Transmissions–Elektronenmikroskope präpariert. Für diese Anwendung dürfen die Schnitte nicht dicker als ca. 100 nm sein, damit die Elektronen den Schnitt noch durchdringen können. Die Probe wird zum Schneiden in ein Kunstharz eingebettet. Der Harzblock mit der Probe wird dann am Ultramikrotom an einem beweglichen Arm befestigt. Dieser Arm führt die zu schneidende Probe an dem Schneidewerkzeug (üblicherweise eine Diamantklinge) entlang und geht in die Ausgangsposition zurück. Dann bewegt sich der Arm um genau die gewünschte Schnittdicke auf die Klinge zu, und schneidet die nächste Scheibe der Probe. Die Geschwindigkeit, mit der die Probe an der Klinge entlang geführt wird, muss genau auf das zu schneidende Material und die Schnittdicke abgestimmt sein, um gleichmäßige Scheiben zu erhalten. Um für die PIXE–Messungen eine genügend hohe Zählrate zu erhalten, sollten die Schnitte $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ dick sein. Für die Anfertigung von Schnitten dieser Stärke fehlte die Erfahrung, um die optimale Schnittgeschwindigkeit zu wählen.

Als Test für die Präparationsmethode wurden Schnitte des IDPs U2071 L1 angefertigt. Das Teilchen U2071 L1 lag schon in Kunstharz eingebettet vor und ein Teil des Teilchens war schon für Schnitte für TEM und TOF–SIMS Untersuchungen [ROST ET AL. 1999b] verbraucht worden.

Beim erneuten Einspannen eines in Harz eingebetteten Teilchens in das Ultramikrotom besteht immer die Gefahr, dass die Oberfläche des (schon angeschnittenen) Teilchens nicht parallel zur Schneideebene des Messers ausgerichtet werden kann. In diesem Fall gleichen die ersten Schnitte einem Keil.

Nach dem Einspannen wird die Probe in die Nähe des Diamantmessers gefahren, und dann werden so lange „Luftschnitte“ mit höherer Schnittgeschwindigkeit gemacht, bis die Probe erreicht wird. Dann senkt man die Geschwindigkeit herab, um die Schnitte anzufertigen. Prinzipiell sollte die Geschwindigkeit der Probe bei dickeren Schnitten etwas höher sein. Ist die Geschwindigkeit aber zu hoch, wird der Schnitt „abgerissen“ und die Dicke der Scheibe ist nicht konstant.

Im Fall von U2071 L1 wurde kurz vor Erreichen der Teilchenoberfläche das Messer gestoppt und der Winkel des Diamantmessers kontrolliert sowie die gewünschte Schnittdicke eingestellt. Hierbei scheint versehentlich der Winkel etwas verstellt worden zu sein: der nächste Schnitt (der noch in Luft sein sollte) trennte eine etwa $10\ \mu\text{m}$ dicke Scheibe vom Harz. Im Block selbst war danach kein Teilchen mehr auszumachen. Dieses Problem trat nur auf, weil das Teilchen schon einmal geschnitten wurde und dadurch direkt an der Oberfläche war. Normalerweise liegt die Probe tiefer im Harz. Das Mikrotom benötigt nach einer Veränderung der Schnittdicke ein bis zwei Schnitte, um sich auf den eingestellten Wert „einzuschneiden“.

Wir haben diesen Schnitt benutzt, um die prinzipielle Eignung des Pixelmodes für die Bestimmung der Spurenelementgehalte einzelner Mineralphasen zu testen. Die Ergebnisse der Messungen werden in Kapitel 5.1 vorgestellt.

Bei den weiteren Tests wurden Schnitte mit einer Dicke von etwa 700 nm von vier Teilchen (U2071 B6, U2071 C3, U2071 E8 und U2071 H9) angefertigt. Alle Teilchen wurden schon geraume Zeit vor der Präparation der Schnitte für diese Arbeit eingebettet, und so war das Harz schon sehr spröde geworden. Dies stellte eine zusätzliche Schwierigkeit für die Wahl der richtigen Schneidegeschwindigkeit dar. Einige der Schnitte sehen „zerknüllt“ aus. Hier war offensichtlich die Geschwindigkeit des Messers zu hoch. Ein Schnitt hat sich beim Transport vom Messer auf die Folie aufgerollt, hier wurden scheinbar durch eine zu geringe Messergeschwindigkeit Spannungen im Harz aufgebaut, die sich durch das Aufrollen lösten; es war uns nicht möglich, diesen Schnitt wieder zu „entrollen“.

Bei IDP U2071 B6 hat sich beim Transfer des Schnittes vom Messer auf die Kapton-Trägerfolie ein Stück vom Harz auf das Teilchen „geklappt“, was zu erheblichem Mehraufwand bei der Auswertung der PIXE- und RBS-Messungen führt. Da die Messdaten für diesen Schnitt noch nicht um die Verunreinigungen durch das Harz korrigiert werden konnten, sind die Analysen des Schnitts von U2071 B6 nicht in dieser Arbeit enthalten.

Bei der Auswertung der STIM-Messung von U2071 C3 stellte sich heraus, dass das Verhältnis der Dicke der Kapton-Trägerfolie (Polyimid, Abbildung 4.1) zur Dicke der IDP-Schnitte sehr ungünstig ist. Die Kaptonfolie wird seit Jahren standardmäßig als Trägermaterial für ganze IDPs mit Durchmessern zwischen $10\ \mu\text{m}$

und $30\ \mu\text{m}$ eingesetzt, und ihre Eigenschaften bezüglich Reinheit, Homogenität und Strahlungsresistenz sind gut bekannt. Kapton enthält keine Elemente, die schwerer als Sauerstoff sind, deswegen liefert Kapton bei den PIXE–Messungen keinen Beitrag zum Spektrum (abgesehen vom Bremsstrahlungsuntergrund).

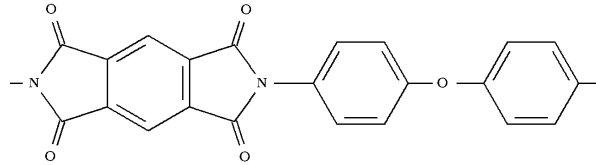


Abb. 4.1: Strukturformel von Polyimid (Kapton). (Quelle: NEUMÜLLER [1987])

Um die Problematik der „dicken“ Kaptonfolie für zukünftige IDP–Schnitte zu vermeiden, soll bei folgenden Präparationen dünnere Folie benutzt werden. Die verwendete $7.5\ \mu\text{m}$ dicke Kaptonfolie ist die dünnste erhältliche Folie aus Kapton. Eine Alternative könnte eine $0.9\ \mu\text{m}$ dicke Folie aus Polyethylterephthalat (PET), auch bekannt unter dem Namen Mylar sein (Abbildung 4.2). Auch diese Folie enthält keine schwereren Elemente als O und würde sich daher für unsere Zwecke eignen, sofern die mechanischen Anforderungen erfüllt sind (Strahlenresistenz, Zerreißfestigkeit bei Probenmanipulation. . .).

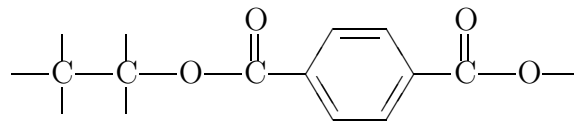


Abb. 4.2: Strukturformel von Polyethylterephthalat (Mylar). (Quelle: NEUMÜLLER [1987])

Für die Mylar–Folie mit einer Volumendichte von $1.38\ \text{g}/\text{cm}^3$ ergibt sich für die nominelle Dicke von $0.9\ \mu\text{m}$ eine Flächendichte der Folie von $124.2\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Verglichen mit der in dieser Arbeit bestimmten Flächendichte der $700\ \text{nm}$ dicken IDP–Schnitte von ca. $400\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ergibt sich ein günstiges Verhältnis zwischen Flächendichte der Folie und Flächendichte der Schnitte. Mylar wird in vielen Gruppen als Absorberfolie oder Strahlaustrittsfenster eingesetzt, Mylar sollte also eine ausreichende Strahlenresistenz besitzen. Ob die Folie stabil genug ist, um beim Aufbringen der Schnitte nicht zu zerreißen, soll in naher Zukunft getestet werden.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Entwicklung der Methode, mit der überhaupt erst neue Informationen gewonnen werden können, nicht so sehr die geochemische Interpretation. Darum können die folgenden Interpretationen nur als vorläufige Ergebnisse angesehen werden.

[KEIL UND FREDRIKSSON \[1964\]](#) haben als erste Autoren Chondrite aufgrund der Zusammensetzung der Olivine und Pyroxene in Klassen eingeteilt. Analog kann versucht werden, eine vergleichbare Systematik für verschiedene Minerale in IDPs zu finden. Mit den in Kapitel 3 vorgestellten Modifikationen des Datenaufnahmesystems der Heidelberger Protonenmikrosonde ist es jetzt erstmals möglich, von Zylindern durch die Probe mit beliebig geformten Oberflächen quantitative Analysen durchzuführen. In diesem Kapitel wird die neue Technik erstmals angewendet. In Dünnschnitten (ca. 700 nm) von stratosphärischen interplanetaren Staubteilchen sollen einzelne Mineralphasen identifiziert und die Gehalte der Spurenelemente dieser Minerale ermittelt werden. Ziel der hier vorgestellten Messungen ist es, Aufschluss über die Verteilung der Spurenelemente in den Mineralen zu erhalten, diese Minerale zu klassifizieren und in Verbindung mit TEM, TOF-SIMS, etc. langfristig Aufschluß über die Entstehungsgeschichte der IDPs zu erhalten.

5.0.1 RBS

Die RBS-Messungen wurden nicht für alle Teilchen im Pixelmode durchgeführt. Zum Teil wurden Bulkmessungen kleiner (repräsentativer) Bereiche aufgenommen, oder Punktanalysen vorgenommen. Der Grund für die unterschiedlichen Messarten liegt darin, dass für RBS-Messungen noch nicht ausreichend Erfahrung vorhanden ist, und die optimalen Messparameter für RBS-Messungen von inhomogenen Proben mit vielen Elementen wie IDPs erst noch ermittelt werden müssen. Die Anwendung von RBS zur Bestimmung der Kohlenstoffgehalte der IDP-Schnitte ist nicht möglich gewesen, da die für die PIXE-Messungen notwendige Bedampfung mit Kohlenstoff sehr dick ausgefallen war. Das Signal der

Kohlenstoffschicht von der Oberflächenschicht ist sehr groß und konnte aus mehreren Gründen nicht richtig ausgewertet werden:

1. Aus konstruktionstechnischen Gründen muss der Detektor bei Streuwinkeln von 160° platziert werden. Der Detektor würde sonst den einfallenden Strahl verdecken. Nur wenige der verfügbaren Datenbanken zur Berücksichtigung der störenden elastischen Kernresonanzen wurden für einen Streuwinkel von 160° erstellt.
2. Das Signal vom C an der Oberfläche und dem C in der Probe liegen bei den vorliegenden Schichtdicken genau auf dem Signal der Kaptonfolie. Durch die Überlagerung der Signale geht ein eventuell vom C in der Probe stammendes Signal im Rauschen unter.
3. Eine quantitative Auswertung der RBS Messungen lässt sich nur sinnvoll von homogenen Bereichen der Probe durchführen. Daraus resultierten kleine Bereiche mit entsprechend geringer Zählrate im Spektrum.

Werte für O wurden, soweit möglich, bestimmt. Auch die Datenbank für die elastischen Kernresonanzen von O liegt nicht für 160° vor, die ermittelten Konzentrationen sind mit einer nicht quantifizierbaren Unsicherheit behaftet.

Die Bestimmung der Schichtdicke der Proben aus den RBS-Messungen liegt für das Teilchen U2071 H9 13 % unter dem mit STIM ermittelten Wert, für das Teilchen U2071 E8 beträgt der Unterschied 6 %. Für die Teilchen U2071 L1 und U2071 C3 konnten mit RBS keine Schichtdicken ermittelt werden.

5.0.2 PIXE/STIM

Für alle Teilchen wurden zwei PIXE- und eine STIM-Messungen im Pixelmode durchgeführt. Die PIXE-Messungen von U2071 L1 wurden mit einem Be-Absorber mit $46 \mu\text{m}$ Dicke und einem Al-Absorber mit $155 \mu\text{m}$ Dicke durchgeführt, die Messungen der anderen Teilchen wurden mit einem $107 \mu\text{m}$ dicken Be- und einem $333 \mu\text{m}$ dicken C-Absorber vorgenommen. Bei allen Messungen wurden im Pixelmode mehrere Durchgänge, bzw. Loops (bis zu 70) aufgenommen. Zusätzlich wurde bei allen Teilchen eine PIXE-Messung mit dem Be-Absorber und Strahlstrom-Monitor aufgenommen, um die Pixelmode-Messungen kalibrieren zu können. Hierbei stellte die Verunreinigung des Harzes mit 1500 ppm Si, 1600 ppm S und 300 ppm Fe eine Schwierigkeit für die Auswertung dar. Es musste also für die Monitor-Messungen ein Bereich innerhalb der Teilchenschnitte gewählt werden, der kein, bzw. nur wenig Harz enthält (Abbildung 3.2). Nach Abschluss der Messungen wurden aus den Pixelmode-Dateien der PIXE-Messungen Summenspektren über alle Pixel und alle Durchgänge extrahiert. Mit Hilfe dieser Spektren wurden die Energiefenster für die Erstellung der Elementverteilungsbilder optimiert. Mit diesen Energiefenstern wurden dann die Mappings berechnet

und in diesen Mappings die interessierenden Bereiche selektiert, für die dann Spektren aus den Pixelmode-Dateien bestimmt wurden.

Von den hier vorgestellten Teilchen sind im Rahmen des Kollektor-Projekts (Kaptitel 1) Analysen mit den Methoden SEM, TOF-SIMS, TEM und (teilweise) PIXE/STIM durchgeführt worden. Eine Zusammenstellung der bisherigen Messungen findet sich in [ROST 2000].

Wenn in dieser Arbeit im Zusammenhang mit Konzentrationsangaben „%“ benutzt wird, so sind immer Gewichtsprozent gemeint. Atomprozent werden mit „At.-%“ abgekürzt. Die teilweise hohen Nachweisgrenzen (bis ca. 0.5 %) lassen sich durch die unterschiedlichen Flächengrößen der Bereiche erklären. Sehr kleine Bereiche umfassen nur wenige Pixel und wurden somit nur mit wenig Ladung gemessen. Sind für solch kleine Bereiche niedrigere Nachweisgrenzen notwendig, muss eine erneute Messung mit höherer Vergrößerung dieser Bereiche durchgeführt werden.

IDP	Größe [μm]	Shift	PIXE (T.)	PIXE (S.)	RBS
U2071 L1	$\varnothing 15$	$4.2 \mu\text{m}$	—	hier	—
U2071 C3	19×14	$3.6 \mu\text{m}$	in [WIES 1998]	verloren	—
U2071 E8	$\varnothing 17$	$5.2 \mu\text{m}$	—	hier	Flächendichte
U2071 H9	17×12	$11.3 \mu\text{m}$	in [WIES 1998]	hier	Flächendichte

Tabelle 5.1: Kurze Zusammenfassung der Informationen über die in dieser Arbeit benutzten IDPs. Die zweite Spalte enthält die Angaben zur Größe der Teilchen aus dem Katalog [STEPHAN ET AL. 1994d]. In der dritten Spalte steht die maximale Verschiebung der Probe während der Messungen, die mit der Shiftkorrektur behoben wurde. In der vierten und fünften Spalte ist aufgeführt, ob PIXE-Messungen der ganzen Teilchen (T.) und der Schnitte (S.) durchgeführt wurden. Alle Teilchen waren als Typ C (chondritisch) klassifiziert worden.

Tabelle 5.1 enthält eine Zusammenstellung einiger Informationen über die hier verwendeten Teilchen. Von allen vier Teilchen wurden im Rahmen des Kollektor-Projekts SEM-Untersuchungen der ganzen Teilchen, TOF-SIMS Analysen der Oberflächen und von Dünnschnitten sowie TEM-Messungen von Dünnschnitten durchgeführt [ROST 2000].

Die Beschreibung und Diskussion der Messungen der einzelnen Teilchen in den folgenden Unterkapiteln beginnt mit einer Zusammenfassung der vorhandenen Informationen. Danach folgt eine Zusammenstellung der Informationen der hier durchgeführten Messungen: Die Dicke der untersuchten Schnitte (gemessen mit STIM und/oder RBS), die Bulk-Zusammensetzung (gemessen mit PIXE), ein Vergleich der Bulk-Zusammensetzung mit den früheren SEM-Messungen (zur Überprüfung der Messungen) und mit den CI-Konzentrationen (zur Überprüfung der extraterrestrischen Herkunft). Dann werden ausgewählte Bereiche vorgestellt und die darin vorliegenden Minerale vorläufig identifiziert. Meist sind die analy-

tischen Ergebnisse dieser ausgewählten Bereiche, zusammen mit den die Bereiche definierenden Elementverteilungsbildern, tabellarisch im Anhang angegeben.

Teilweise werden in den nächsten Unterkapiteln die Element-Konzentrationen normiert in tabellarischer Form präsentiert. Wenn es für den Vergleich mit anderen Messungen notwendig ist, wird zu den gemessenen Element-Konzentrationen Sauerstoff stöchiometrisch addiert, und die so erhaltenen Oxid-Konzentrationen auf 100 % normiert. In manchen Bereichen wird ein Serpentin als Mineral vermutet. Serpentine enthalten üblicherweise 14 % Kristallwasser. In diesen Bereichen werden die Oxid-Konzentrationen auf 86 % normiert angegeben.

Eine tiefergehende kosmochemische Interpretation der Mess-Ergebnisse ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung der Messmethode. Die vorgestellten Messungen dienen zur Überprüfung der Funktionalität des Pixelmodes.

5.1 U2071 L1

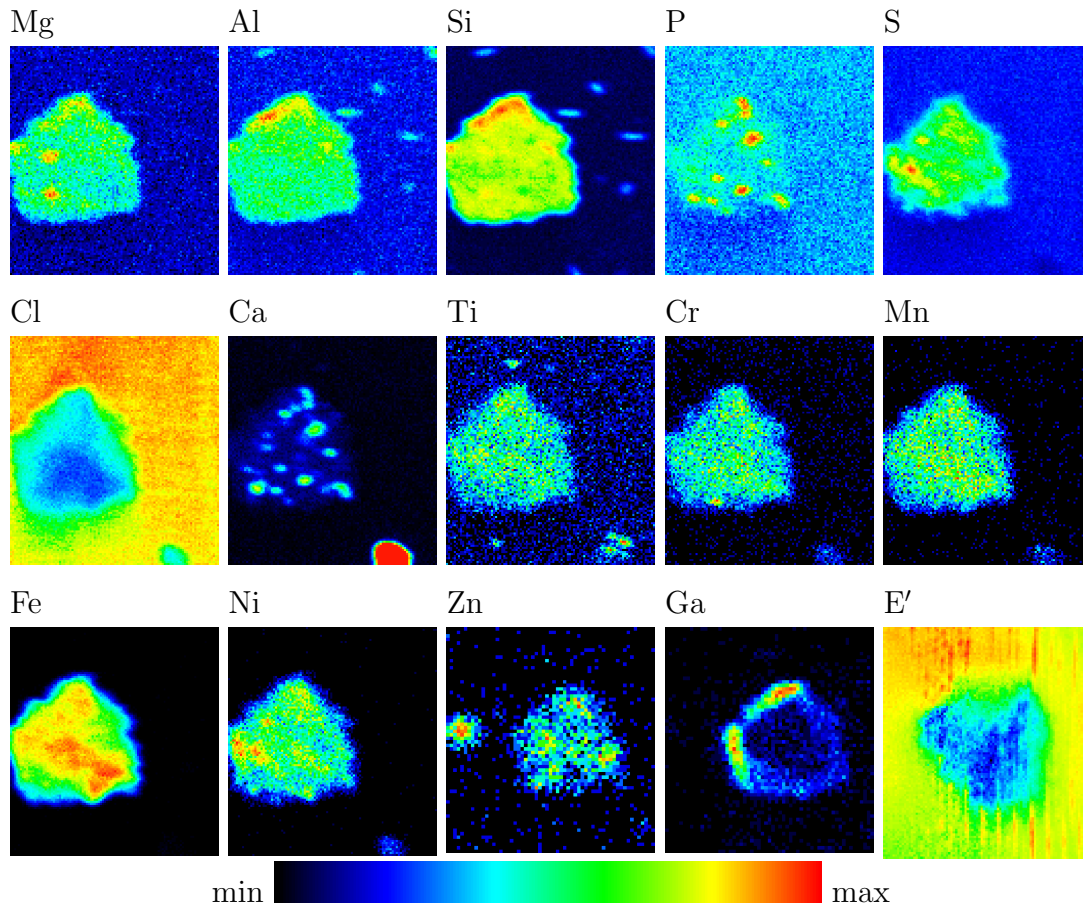


Abb. 5.1: Elementverteilungsbilder und Bild der Energieverteilung der transmittierten Protonen (E') eines Schnitts des IDP U2071 L1. Im STIM-Bild bedeutet niedrigere Energie der Protonen mehr Energieverlust und höhere Flächendichte. Alle Bilder sind auf das jeweilige Maximum (rot) normiert, die Ca-Verteilung wurde hiervon abweichend auf guten Kontrast im Teilchen optimiert. Der Ca-reiche Fleck am unteren Bildrand gehört nicht zum Teilchen. Die Bilder zeigen einen Ausschnitt von $24 \times 28 \mu\text{m}^2$.

U2071 L1 ist in den ersten SEM-Untersuchungen als chondritisches Teilchen mit $15 \mu\text{m}$ Durchmesser charakterisiert worden [STEPHAN ET AL. 1994d]. Im Schnitt des Teilchens U2071 L1 sind die Elemente Al, Si, Ti, Cr, Mn, Cu und Ge gleichmäßig verteilt (Abbildung 5.1). Am oberen Rand des Teilchens ist ein kleiner Bereich mit Anreicherungen von Mg, Al und Si zu erkennen. Diese Anreicherungen sind in den Bildern der TOF-SIMS-Messungen nicht erkennbar [ROST 2000]. Da dieses Teilchen für die Entfernung des Silikonöls auf einen Wafer mit geätzten Si-Nadeln gelegt wurde, könnte dieser Bereich abgebrochene Nadeln,

die an der Oberfläche des Teilchen haften, enthalten [ROST 2000]. Der Ga-reiche Bereich an der Oberfläche des Teilchens (links und oben) stammt von vorhergehenden TOF-SIMS-Messungen der Oberfläche des Teilchens.

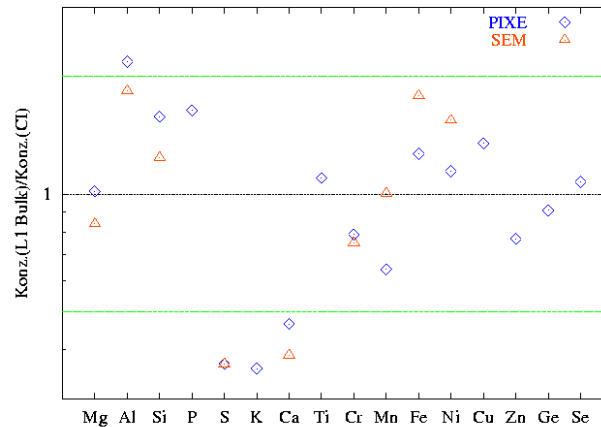


Abb. 5.2: Elementkonzentrationen des IDPs U2071 L1 korrigiert um den Anteil vom Harz (auf 100 % und CI-Gehalte normiert) gemessen mit PIXE und SEM [STEPHAN ET AL. 1994d]. Bis auf S, K und Ca stimmen alle Elemente innerhalb eines Faktors 2 (grüne Linien) mit den CI-Konzentrationen überein.

Der Schnitt des Teilchens U2071 L1 ist der erste in Münster angefertigte Schnitt für die Protonenmikrosonde (Kapitel 4). Die Flächendichte des Schnitts beträgt im Durchschnitt etwa 2 mg/cm^2 , was der typischen mittleren Flächendichte ganzer IDPs entspricht (z. B. [WIES 1998]). Weil das Teilchen schon ca. zur Hälfte verbraucht war, der Schnitt etwa $10 \mu\text{m}$ dick ist und nach dem ersten Schnitt kein Rest von U2071 L1 im Harzblock zu erkennen war, muss das Teilchen dünner als der Schnitt sein. Dies bedeutet, dass Harz (mit seinen Verunreinigungen) unter dem Teilchen liegt und bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt werden muss.

Die mit PIXE und SEM ermittelten Gehalte der Hauptelemente in U2071 L1 stimmen weitgehend überein (Tabelle 5.2). Die Unterschiede in den Konzentrationen lassen sich durch die unterschiedlichen Informationstiefen der beiden Analysemethoden und die jeweils untersuchten Bereiche des Teilchens (Teilchenoberfläche \Leftrightarrow Schnitt) erklären. Innerhalb eines Faktors 2 stimmen die mit PIXE ermittelten Elementgehalte mit der Zusammensetzung der kohligen Chondrite der Klasse CI überein (Abbildung 5.2), wenn CI als Verunreinigung aus dem Harz nicht berücksichtigt wird. Lediglich S ($0.37 \times \text{CI}$), K ($0.36 \times \text{CI}$) und Ca ($0.47 \times \text{CI}$) sind gegenüber den CI-Gehalten verarmt.

Die in U2071 L1 enthaltenen Oxide sind in Tabelle 5.3 auf 100 % und 86 % normiert zusammengestellt. Die Serpentine in U2022 E17 und W7027 E11 besit-

	SEM [%]	PIXE [%]
Mg	8.3	10.1
Al	1.6	1.9
Si	13.2	16.9
P	0.5	0.22
S	2.3	2.4
K	0.03	0.02
Ca	0.36	0.43
Ti		0.05
Cr	0.2	0.21
Mn	0.2	0.13
Fe	34	24.15
Ni	1.7	1.26
Cu		0.017
Zn		0.024
Ge		0.003
Se		0.002

Tabelle 5.2: Elementgehalte des IDP U2071 L1 (ungeschnittenes Teilchen), bestimmt mit SEM [STEPHAN ET AL. 1994d] und Zusammensetzung des IDP-Schnitts, ermittelt mit PIXE (Elementgehalte mit Sauerstoff stöchiometrisch auf 100 % normiert).

zen vergleichbare Oxidgehalte [KLÖCK 1999] wie U2071 L1. Serpentine enthalten normalerweise einen Anteil an Kristallwasser von ca. 14 %. Die auf 86 % normierten Oxidgehalte von U2071 L1 sind deshalb vergleichbar mit der Zusammensetzung serpentinhaltiger IDPs. Serpentine haben meistens niedrige Eisengehalte, mit Ausnahme von Cronstedtit. Die hohen Eisengehalte in U2071 L1 deuten auf Cronstedtit als vorliegendes Mineral, welches auch in CM2-Meteoriten gefunden wird. Die genaue Mineralidentifikation muss aber noch durch Untersuchungen mit dem TEM bestätigt werden.

Oxid	U2071 L1		U2022 E17	W7027 E11
MgO	17.9	15.3	20.6	18.0
Al ₂ O ₃	3.9	3.3	4.4	5.9
SiO ₂	37.2	32.0	32.2	32.3
CaO	0.2	0.17	—	—
TiO ₂	0.1	0.08	—	—
Cr ₂ O ₃	0.3	0.26	—	—
MnO	0.27	0.23	—	—
FeO	40.2	34.6	28.8	29.8
Σ	100	86	86	86

Tabelle 5.3: Oxidische Zusammensetzung von IDP U2071 L1 normiert auf 100 % und 86 % (unter der Annahme von 14 % Kristallwasser) und der Serpentinhaltigen IDPs U2022 E17 und W7027 E11 (entnommen aus [KLÖCK 1999]). Die auf 86 % normierten Oxid-Gehalte von U2071 L1 können mit der Zusammensetzung von Serpentine verglichen werden.

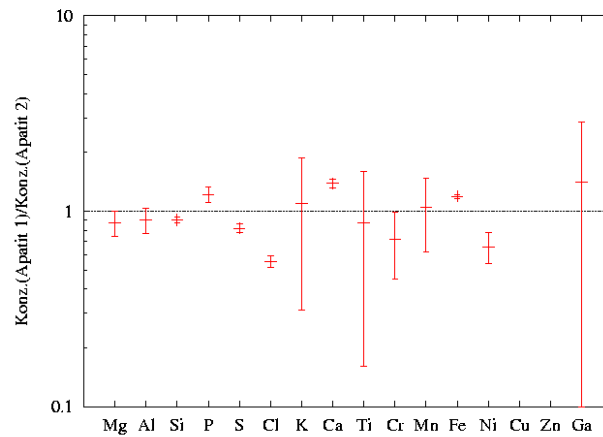


Abb. 5.3: Verhältnis der chemischen Zusammensetzungen zweier Phosphate im Schnitt des IDP U2071 L1. Bis auf S, Cl und Ni stimmen die Elementkonzentrationen der beiden Minerale gut überein. Die Abweichungen in den S-, Cl- und Ni-Konzentrationen können durch die Unterschiede in den Korngrößen erklärt werden. Die Analyse des kleineren Minerals „P-reich 1“ wird stärker durch andere Minerale in tieferen Lagen des IDP-Schnitts verfälscht sein.

Ca ist im gesamten Schnitt in kleinen Ansammlungen vorhanden. Die Position dieser bis zu $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ großen Ca-Bereiche fällt mit Anreicherungen von P zusammen (Abb. 5.1). Hier liegt vermutlich Apatit vor, was auch schon aus den TOF-SIMS Messungen eines anderen Schnitts dieses Teilchens gefolgert werden konnte [ROST 2000]. Für zwei dieser Phosphate wurden die Elementgehalte bestimmt (vgl. Tabellen A.2 und A.3). Diese beiden Phosphate sind vermutlich keine reinen Ca-Phosphate, da die P/Ca-Verhältnisse von 0.635 (Phosphat 1) und 0.721 (Phosphat 2) größer sind als das P/Ca-Verhältnis im Apatit von 0.635. Hier liegen vermutlich Mg-haltige Phosphate vor, für die es in der Literatur zahlreiche Beispiele gibt [RÖSLER 1979; ENDRESS 1994]. Die chemischen Zusammensetzungen der beiden Phosphate unterscheiden sich in den Hauptelementen kaum von einander (Abb. 5.3). Die Unterschiede zwischen den Gehalten der Neben- und Spurenelemente der beiden Phosphate können durch die unterschiedlichen Größen der beiden Körner erklärt werden: In der Tiefe des Schnitts können andere Minerale unter den Phosphaten liegen, und durch ihre Bestandteile die Messergebnisse verfälschen.

Ein Ni-reicher Bereich (Sulfid 1) am linken Rand des Teilchens, für den die Elementkonzentrationen bestimmt wurden (Tabelle A.4), besteht ebenso wie die Zn-reichen Bereiche (Tabellen A.5, A.6 und A.7) aus Sulfiden, die Ni und Zn enthalten. Die Zusammensetzung der Hauptelemente dieser Minerale zeigt eine

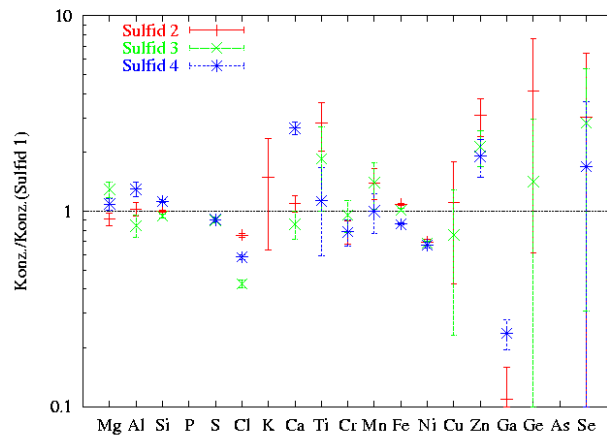


Abb. 5.4: Verhältnis der chemischen Zusammensetzungen von drei Sulfiden im Schnitt des IDP U2071 L1 zur Zusammensetzung des Sulfid 1. Die vier Sulfide haben vergleichbare Gehalte der Hauptelemente. Die Unterschiede in den Cl-Verhältnissen können von unterschiedlich dicken Harz-Schichten unter dem Teilchen stammen, die Ga-Verhältnisse wurden durch frühere TOF-SIMS Messungen mit Ga-Strahl verfälscht. Die Cl- und Ga-Verhältnisse dürfen daher nicht für den Vergleich der Minerale berücksichtigt werden. In den Verhältnissen der Neben- und Spurenelemente Ti, Zn, Ge und Se unterscheiden sich die einzelnen Sulfide voneinander, das größte Sulfid 1 zeigt hier fast durchweg die niedrigeren Elementgehalte.

gute Übereinstimmung. Ni ist im Sulfid 1 angereichert, die Al-Konzentrationen variieren zwischen 1.44 % im Sulfid 3 bis 2.22 % im Sulfid 4. Die Gehalte der Neben- und Spurenelemente Ti, Zn, Ge und Se sind in dem größeren Sulfid 1 fast immer niedriger als in den kleineren Sulfiden 2–4 (Abb. 5.4). Die unterschiedlichen Elementgehalte der einzelnen Sulfide können aufgrund der hohen Schnittdicke, und der damit zwangsläufig verbundenen Überlagerung verschiedener Minerale, zustande kommen.

Im Bild der Mg-Verteilung sind zwei etwa $2 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ große Mg-reiche Bereiche zu erkennen (Abb. 5.1). Für diese Bereiche wurden die Elementkonzentrationen bestimmt (Tabellen A.8 und A.9). Offensichtlich stellen diese kleinen Bereiche Olivinkörner dar, da das atomare Verhältnis $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$ von 1.85 etwa dem theoretischen Verhältnis von 2 entspricht. Das S/Ni-Verhältnis des Gesamtteilchens von 1.83 läßt im Vergleich mit dem S/Ni-Verhältnis des ersten Mg-reichen Bereichs von 2.01 und des zweiten Mg-reichen Bereichs von 2.53 vermuten, dass das gesamte S und Ni aus der Umgebung des Olivins stammt. Für das Mineral selbst ergibt sich so eine Oxidzusammensetzung wie in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Oxid	Mg1 [%]	Mg2 [%]
MgO	34.4	33.6
Al ₂ O ₃	2.44	1.82
SiO ₂	34.04	42.38
CaO	1.11	1.4
TiO ₂	0.2	0.06
Cr ₂ O ₃	0.29	0.36
MnO	0.23	0.22
FeO	27.38	20.16
Σ	100	100

Tabelle 5.4: Oxide in Mineral „Mg-reich 1“ und „Mg-reich 2“ des IDPs U2071 L1, normiert auf 100 %.

Element	Mg1		Mg2	
	[%]	[At.-Ant.]	[%]	[At.-Ant.]
Mg	20.7	1.38	20.26	1.28
Al	1.3	0.08	0.96	0.05
Si	16.0	0.92	19.81	1.08
Ca	0.8	0.03	1.0	0.04
Ti	0.12		0.04	
Cr	0.2	0.01	0.25	0.01
Mn	0.18	0.01	0.17	
Fe	21.3	0.62	15.67	0.43
O	39.5	4	41.84	4
Σ	100		100	
Fa		31		

Tabelle 5.5: Um den Sulfidanteil bereinigte Elementkonzentrationen der Minerale „Mg-reich 1“ und „Mg-reich 2“ vom IDP U2071 L1, normiert auf 100 % und auf 4 O normierte Atomanteile.

Bei Betrachtung der auf 4 Sauerstoffatome normierten Kationenverhältnisse des Minerals „Mg-reich 1“ (Tabelle 5.5) sieht man, dass der atomare Si-Anteil von 0.92 und die Summe der restlichen Atome von 2.04 gut die stöchiometrische Zusammensetzung eines Olivins wiedergeben. Für das Mineral „Mg-reich 2“ beträgt der atomare Si-Anteil 1.08, die Summe der restlichen Kationen 1.75, was deutlich von dem aus der Stöchiometrie geforderten Wert 2 abweicht. Das Mineral „Mg-reich 2“ ist sehr klein ($1.9 \times 1.4 \mu\text{m}^2$), es muss also damit gerechnet werden, dass durch die Dicke des Schnitts andere Minerale mit diesem Mineralkorn überlappen, und so die Analyse verfälschen.

Der Gehalt an Al₂O₃ ist in den beiden Mg-reichen Mineralen mit 2.4 % und 1.8 % vergleichsweise hoch (Tabelle 5.5). In Olivinen in CM-Meteoriten treten Al₂O₃-Gehalte nur bis etwa 0.5 % auf [STEELE 1986]. Vermutlich wird ein Teil des Aluminiums aus der Umgebung der kleinen Minerale oder von tiefer liegenden Mineralen stammen.

5.2 U2071 C3

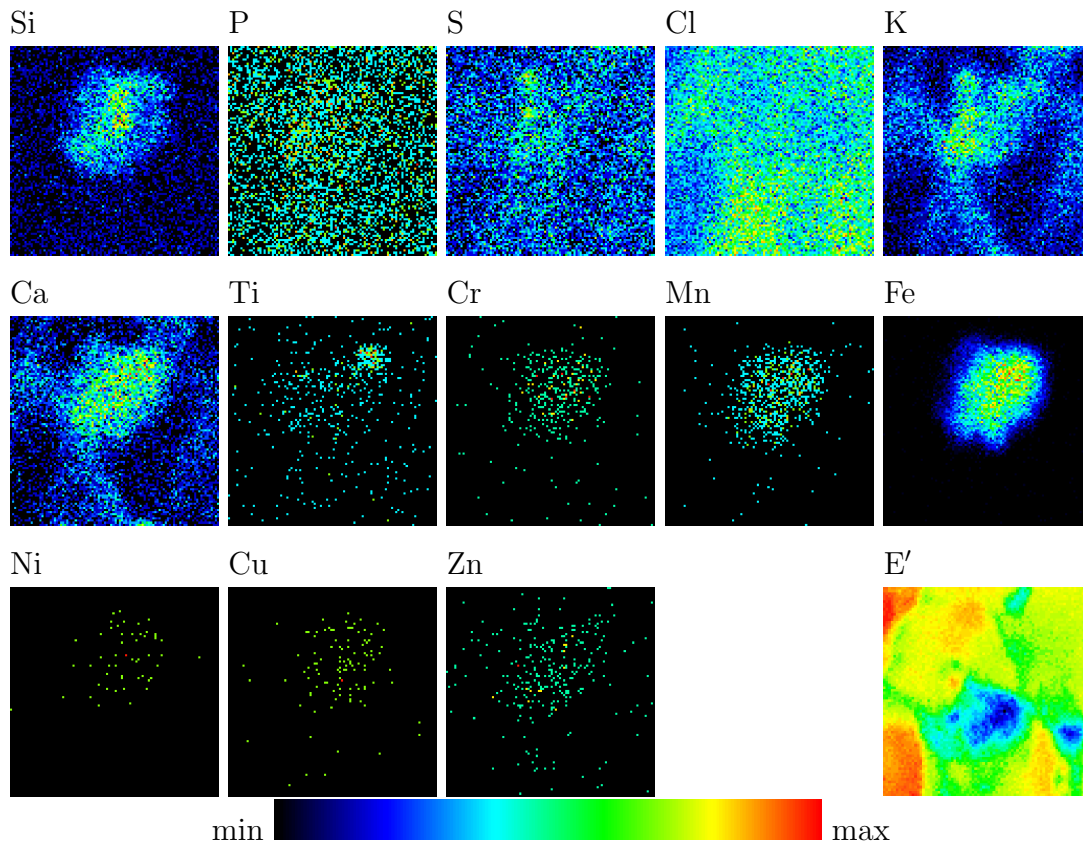


Abb. 5.5: Elementverteilungsbilder und Energieverteilung der transmittierten Protonen (E') eines Schnittes, der das IDP U2071 C3 enthalten sollte. Das hier gezeigte Teilchen ist Kontamination, U2071 C3 konnte auf diesem Schnitt nicht gefunden werden. Alle Bilder sind auf das jeweilige Maximum (rot) normiert. Die Bilder zeigen einen Ausschnitt von $12 \times 13 \mu\text{m}^2$.

U2071 C3 ist ein irregulär geformtes Teilchen von $19 \times 14 \mu\text{m}^2$ Größe. Es wurde aufgrund der ersten SEM-Analysen als Typ C klassifiziert [STEPHAN ET AL. 1994d]. Nahezu alle Elemente liegen in diesem Teilchen in chondritischen Konzentrationen vor [WIES 1998; ROST 2000]. Für die PIXE- und STIM-Analysen wurden von diesem Teilchen Schnitte von etwa 700 nm Dicke angefertigt. Einige Schnitte dieses Teilchens wurden beim Schneiden „zerknüllt“, der erste intakte Schnitt wurde für die Analysen mit der Protonen-Mikrosonde benutzt.

Die Flächendichte des Schnitts wurde mit STIM zu $243.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bestimmt. Die im Pixelmode durchgeführten PIXE-Messungen zeigen ein Partikel, welches etwa $7.1 \times 5.8 \mu\text{m}^2$ groß, und somit kleiner als erwartet ist (Abb. 5.5). In diesem Schnitt ist das Fe/Ni-Verhältnis für das Partikel ungefähr 1000 (siehe Tabel-

le B.1). Im Vergleich mit den bisher durchgeführten Messungen im Rahmen des Kollektorprojektes fällt das ungewöhnlich hohe Fe/Ni-Verhältnis auf. In allen bisherigen Messungen [STEPHAN ET AL. 1994d; WIES 1998; ROST 2000] wurde das Fe/Ni-Verhältnis auf etwa 20 bestimmt. Dieses ungewöhnlich hohe Verhältnis erlaubt (nach sorgfältiger Prüfung der Daten und Spektren) nur den Schluss, dass anstelle des Teilchens U2071 C3 ein normales Staubkorn analysiert wurde. Es konnte kein Material von U2071 C3 in diesem Schnitt gefunden werden.

5.3 U2071 E8

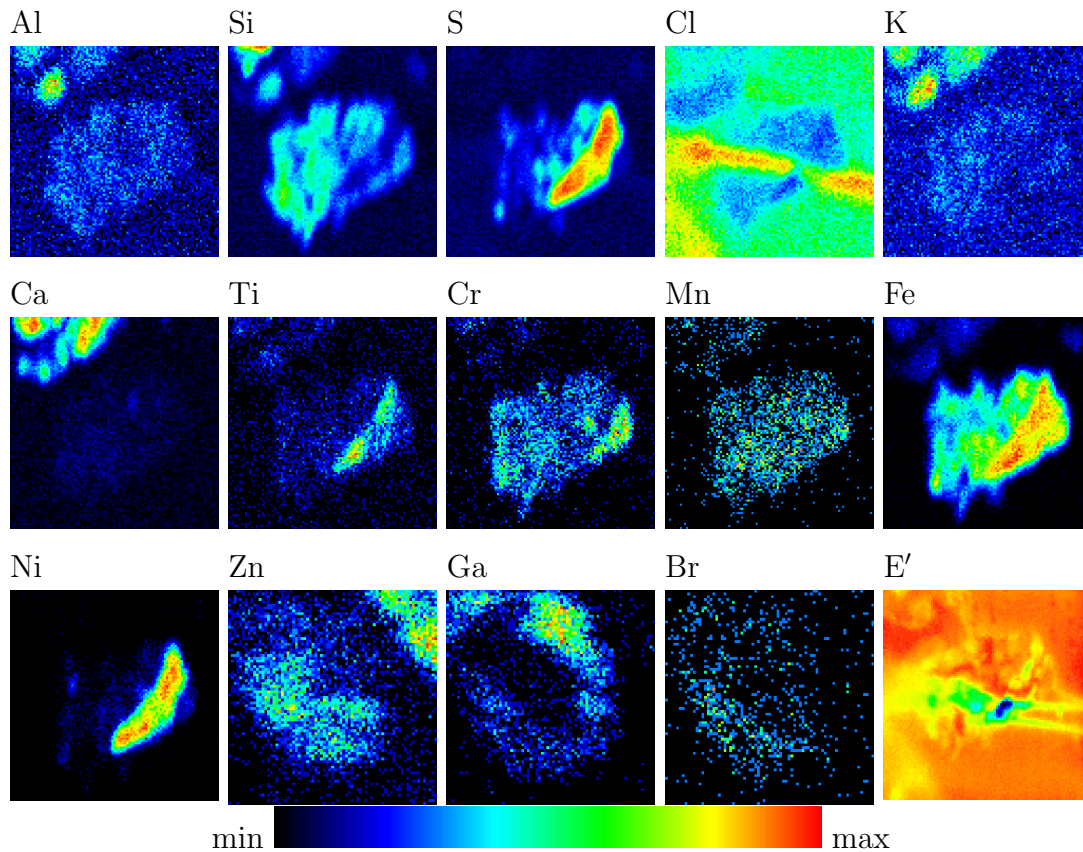


Abb. 5.6: Elementverteilungsbilder und Energieverteilung der transmittierten Protonen (E') eines Schnitts des IDP U2071 E8. Alle Bilder sind auf das jeweilige Maximum (rot) normiert. Der Ausschnitt beträgt $25 \times 25 \mu\text{m}^2$.

Bei der ersten Analyse mit SEM wurde das IDP U2071 E8 als chondritisches Teilchen mit $17 \mu\text{m}$ Durchmesser charakterisiert [STEPHAN ET AL. 1994d]. Der mit PIXE/STIM untersuchte Schnitt von IDP U2071 E8 besteht aus einem großen und einem kleinen silikatischen Bereich, die durch eine Sulfidphase getrennt werden. Diese Bereiche sind in Abb. 5.6 in den Si und S Verteilungsbildern deutlich zu erkennen. Auffällig ist eine Anreicherung von Chlor, welche sich einmal diagonal über den Schnitt zieht. Diese Struktur ist auch im STIM-Bild gut zu erkennen (Abbildung 5.6). Vermutlich hat sich hier ein Span aus Harz auf das Teilchen gelegt, da in den restlichen Elementverteilungsbildern diese Struktur lediglich als Verarmung zu erkennen ist. Innerhalb der drei Phasen sind alle Elemente (bis auf Cl) gleichmäßig verteilt. Die Anreicherung von Ga am oberen Teilchenrand stammt von TOF-SIMS Analysen der Oberfläche des Teilchens. Aus der STIM-Messung wurde eine Flächendichte von durchschnittlich $388 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ermittelt,

die RBS-Messung ergibt eine Flächendichte von $364 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die geringe Abweichung von nur etwa 6 % demonstriert die Genauigkeit der beiden Methoden. Mit der nominellen Schrittdicke von 700 nm ergibt sich so eine mittlere Dicht von $5.5 \text{g}/\text{cm}^3$.

Die Elementgehalte (Tabelle C.1) des Teilchens U2071 E8 stimmen, bis auf wenige Ausnahmen, innerhalb eines Faktors von 2 mit der Zusammensetzung der kohligen Chondrite der Klasse CI überein (Abbildung 5.7), wenn Chlor als Verunreinigung aus dem Harz nicht berücksichtigt wird und die verbleibenden Elemente auf eine Summe von 100 % Oxide normiert werden (Tabelle 5.6). Es fällt auf, dass chalcophile Elemente (Cu, Ge, Se) relativ zu den lithophilen Elementen angereichert sind. Ein großer Teil des IDP besteht offenbar aus Sulfid.

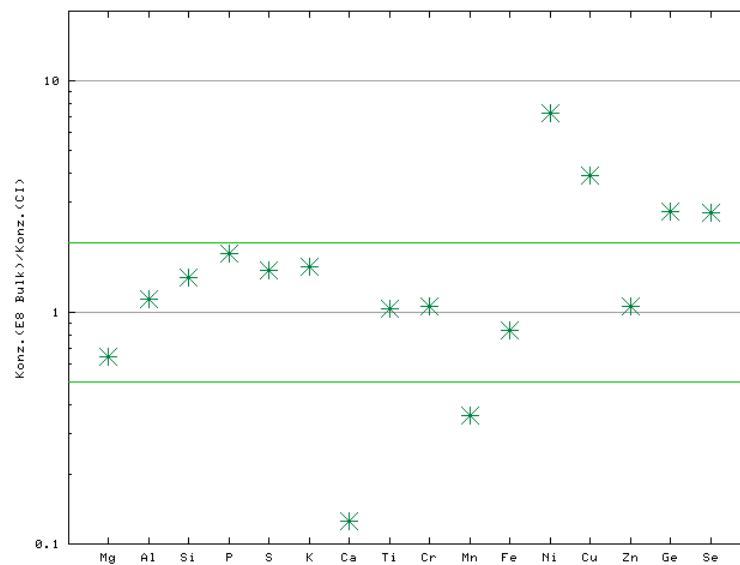


Abb. 5.7: Bulkzusammensetzung des IDPs U2071 E8, normiert auf CI. Fast alle Elementgehalte stimmen innerhalb des Faktors 2 (grüne Linien) mit den CI-Konzentrationen überein. Für diese Grafik wurde Chlor nicht berücksichtigt. Zu den verbleibenden Elementen wurde O stöchiometrisch addiert und die Summe auf 100 % Oxidgehalt normiert.

Die Sulfidphase des Teilchens zwischen den beiden Si-reichen Bereichen besitzt die durchschnittliche Zusammensetzung $(\text{Fe}, \text{Ni})_9 \text{S}_{7.8}$, die auf Pentlandit mit der theoretischen Zusammensetzung $(\text{Fe}, \text{Ni})_9 \text{S}_8$ hindeutet (Tabelle C.2). Pentlandit ist ein Sulfid, welches häufig in IDPs zu finden ist. Es ist auch im Teilchen U2071 H9 enthalten (Kapitel 5.4). Ungewöhnlich an dem Sulfid in U2071 E8 sind die Spurenelementgehalte. Das Sulfid enthält 2740 ppm Cr, 660 ppm Mn, 280 ppm Zn, 130 ppm Ge und 130 ppm Se. In Sulfiden anderer IDPs wurde weniger als 900 ppm Cr gefunden [FLYNN ET AL. 2000]. Die Konzentration von Mn im Sulfid von U2071 E8 ist im Einklang mit den von FLYNN ET AL. [2000] beobachteten

Oxid	[%]	Oxid	[%]
MgO	10.50	Al ₂ O ₃	1.87
SiO ₂	32.01	P ₂ O ₅	0.50
SO ₃	23.58	K ₂ O	0.11
CaO	0.16	TiO ₂	0.08
Cr ₂ O ₃	0.41	MnO	0.09
FeO	20.40	NiO	10.16
Cu ₂ O	0.06	ZnO	0.04
GeO ₂	0.01	SeO ₂	0.01
Σ		100	

Tabelle 5.6: Gesamtzusammensetzung des IDPs U2071 E8, normiert auf 100 %.

Gehalten, die für 3 IDPs jeweils < 900 ppm betragen. Es ist aber nicht auszuschließen, dass Cr und Mn in einem — mit dem Sulfid verwachsenen — Silikat oder Oxid eingebaut sind. Der Se-Gehalt des Sulfids ist nur wenig höher als der Durchschnitt der Se-Konzentrationen von fünf Pyrrhotit-IDPs von 110 ppm [FLYNN ET AL. 2001], ist aber doppelt so hoch wie der durchschnittliche Gehalt an Se von 65 ppm in Sulfiden in Orgueil (CI) [GRESHAKE ET AL. 1998; FLYNN ET AL. 2000].

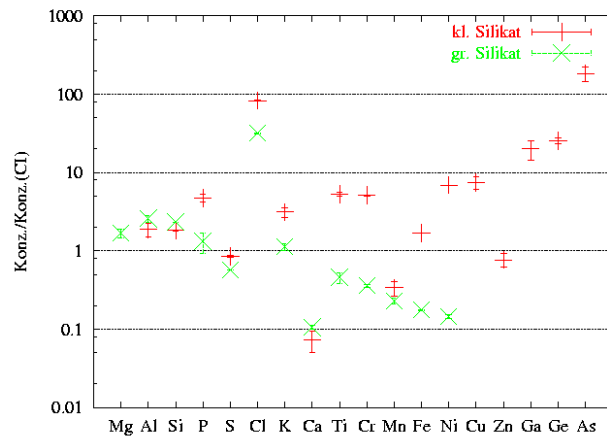


Abb. 5.8: Elementgehalte der zwei Silikate normiert auf CI. Die Zusammensetzung beider Minerale unterscheidet sich deutlich von der CI-Zusammensetzung. Auch zwischen den beiden Mineralen gibt es kaum Übereinstimmungen der Elementgehalte.

In der kleineren Silikatphase am unteren Teilchenrand sind die Elemente S ($0.85 \times \text{CI}$), Ca ($0.07 \times \text{CI}$), Mn ($0.34 \times \text{CI}$) und Zn ($0.77 \times \text{CI}$) gegenüber den CI-Häufigkeiten verarmt, alle anderen Elemente sind gegenüber CI angereichert (Abb. 5.8). Der niedrige Ca-Gehalt könnte als Hinweis auf Schichtsilikate

betrachtet werden [ARNDT ET AL. 1996a]. Die Elemente Cu, Ge und As, die im Vergleich mit den CI-Chondriten stark angereichert sind, könnten in einer Cr-reichen Phase im Silikat enthalten sein. Denkbar ist allerdings auch eine Kontamination mit diesen Elementen z. B. durch das Harz, da diese Silikatphase sehr klein und zudem am Teilchenrand gelegen ist. Eine weitergehende Identifikation oder Phasenabschätzung ist nicht möglich.

Das große Silikat in der oberen Teilchenhälfte ist auffällig reich an SiO_2 (Tabellen 5.7 und C.4). Auch in dieser Phase wurde angenommen, dass der S-Gehalt aus Sulfiden stammt. Es wurde daher unter der Annahme, dass aller Schwefel in Sulfiden steckt, der Eisengehalt korrigiert. Von den verbleibenden Oxiden nimmt SiO_2 mit 61.72 % den größten Anteil ein, gefolgt von MgO mit 32.37 % Anteil. Ein Mineral mit solch hohen SiO_2 -Konzentrationen ist Talk, der hier vermutlich vorliegt. Talk wurde schon früher in IDPs gefunden [RIETMEIJER 1991; STEPHAN ET AL. 1994a]. Allerdings ist die chemische Zusammensetzung ähnlich der Entstatitzusammensetzung (Mg-reicher Pyroxen) Endgültige Gewissheit kann aber nur eine TEM-Analyse dieser Mineralphase geben. Sollte diese Phase tatsächlich aus Talk bestehen, so würde das auch für Olivin als Mineral des kleineren Silikats sprechen, denn Talk wird häufig in terrestrischen Gesteinen von Olivin oder Serpentin begleitet [DEER ET AL. 1992].

Oxid	[%]	Oxid	[%]
MgO	32.37	Al_2O_3	4.96
SiO_2	61.72	P_2O_5	0.43
K_2O	0.09	CaO	0.16
TiO_2	0.04	Cr_2O_3	0.16
MnO	0.07		
		Σ	100

Tabelle 5.7: Oxide der großen Silikatphase von IDP U2071 E8. S und Fe wurden als Sulfidkontamination herausgerechnet.

5.4 U2071 H9

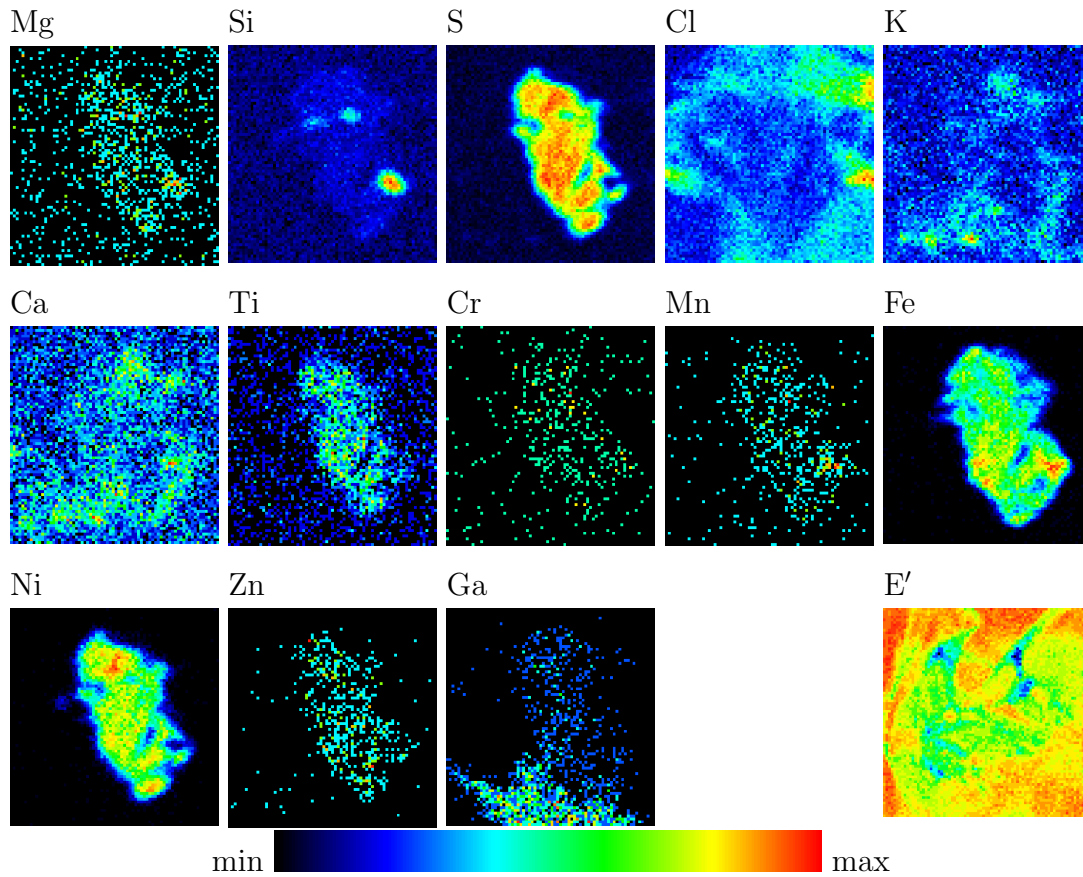


Abb. 5.9: Elementverteilungsbilder und Energieverteilung der transmittierten Protonen (E') eines Schnitts des IDP U2071 H9. Alle Bilder sind auf das jeweilige Maximum (rot) normiert. Im STIM-Bild ist das Teilchen als grüner Bereich erkennbar. Die Bilder zeigen einen Ausschnitt von $18 \times 20 \mu\text{m}^2$. Im STIM-Bild bedeutet hohe Energie (rot) geringen Energieverlust und niedrige Flächendichte.

Das Teilchen U2071 H9 ist ein (Fe,Ni)S-reiches Teilchen mit anhaftendem chondritischem Material [STEPHAN ET AL. 1994d]. U2071 H9 ist unregelmäßig geformt und etwa $17 \times 12 \mu\text{m}^2$ groß. Die mit STIM ermittelte durchschnittliche Flächendichte des Schnittes beträgt $113.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Mit der nominellen Dicke des Schnitts von 700 nm folgt eine Dichte des Teilchens von $1.62 \text{ g}/\text{cm}^3$. In Abbildung 5.9 sind die Verteilungen verschiedener Elemente und der Austrittsenergie der transmittierten Protonen der STIM-Messung dargestellt.

Aus kosmochemischer Sicht ist U2071 H9 wegen seiner Zusammensetzung ein interessantes Teilchen, verglichen mit Sulfiden anderer extraterrestrischer Proben. Das Teilchen besteht fast ausschließlich aus (Fe,Ni)S mit Spuren von Kupfer,

Zink und Selen (Tabelle D.1). Eisen und Nickel sind im Schnitt von U2071 H9 heterogen verteilt und die Heterogenität kann durch kleine Einschlüsse von Ni-reichen Sulfiden in einem Pentlandit-Wirt erklärt werden. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist $(\text{Fe, Ni})_9 \text{S}_{7.8}$, was sehr gut mit der theoretischen Zusammensetzung von Pentlandit $(\text{Fe, Ni})_9 \text{S}_8$ übereinstimmt. Die Nickelkonzentrationen variieren von 36 % für das Wirtssulfid (Tabelle D.1) über 40 % für das Sulfid 1 (Tabelle D.2) bis 45 % für das Sulfid 2 (Tabelle D.3).

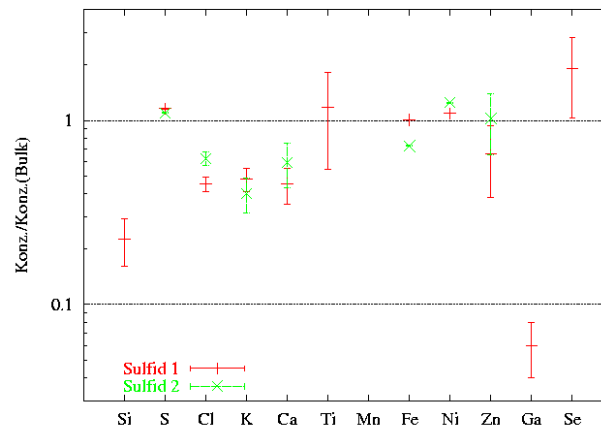


Abb. 5.10: Elementkonzentrationen von 2 Sulfid-Bereichen im Schnitt von U2071 H9 normiert auf die Elementgehalte des ganzen Schnitts.

Verglichen mit Sulfiden aus CI-Chondriten zeigt U2071 H9 eine gänzlich andere Spurenelement-Signatur. U2071 H9 ist reich an Ni, enthält 350 ppm Zn, 900 ppm Cu und 120 ppm Se. Vergleicht man die zwei ausgewählten Sulfide mit dem Teilchen-Schnitt (Abb. 5.10), bleiben nur die Gehalte der drei Hauptelemente S, Fe und Ni nahezu konstant. Die Konzentrationen der anderen Elemente sind im Teilchen variabel. Ga ist in U2071 H9 durch vorherige TOF-SIMS-Messungen deponiert worden. Pyrrhotite, die dominanten Sulfide in CI-Chondriten, enthalten im Durchschnitt 1.4 % Ni, 47 ppm Zn, 90 ppm Cu und 65 ppm Se [GRESHAKE ET AL. 1998; FLYNN ET AL. 2000]. Hieraus folgt, dass das Verhältnis der Atomanteile von Zn/Se von 3.5 der ganzen IDP-Scheibe von dem Zn/Se-Verhältnis von 0.87 für die der Orgueil Pyrrhotite verschieden ist. Auch das Se/S-Verhältnis von $1.6 \cdot 10^{-4}$ für U2071 H9 unterscheidet sich von $0.5 \cdot 10^{-4}$ für Orgueil Pyrrhotite. Der hohe Se-Gehalt für dieses Sulfid-reiche IDP (wie auch U2071 E8, Kapitel 5.3), verglichen mit den Sulfiden von Orgueil, stimmt mit den höheren Se/S-Verhältnissen in anderen Sulfid-IDPs überein (Durchschnitt von fünf Sulfid-IDPs in [FLYNN ET AL. 2000] beträgt 110 ppm Se). Wenn das Se/S-Verhältnis die Bedingungen zur Zeit und am Ort der Bildung der Minerale widerspiegelt, kann man

daraus schließen, dass die Sulfide in kohligen Chondriten und die Sulfide in den IDPs vermutlich unter verschiedenen Bedingungen gebildet wurden.

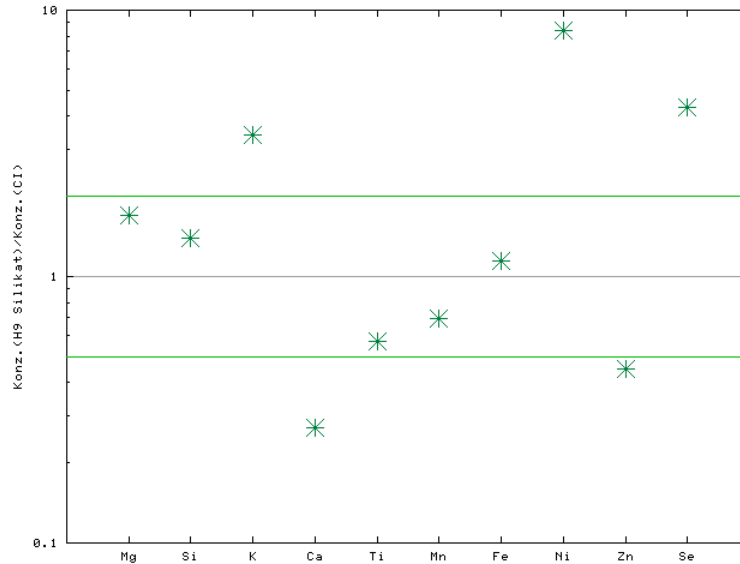


Abb. 5.11: Um den Sulfidanteil korrigierte Elementgehalte des Silikat in IDP U2071 H9 normiert auf CI.

Ein $2.8 \times 2.1 \mu\text{m}^2$ großes Silikat mit annähernd chondritischen Konzentrationen von Mg, Si und Fe (Abbildung 5.11, Tabelle D.4) ist in der Si-Verteilung (Abbildung 5.9) am rechten Teilchenrand gut zu erkennen. Diese Phase wurde bei den ersten Analysen mit SEM gefunden, konnte aber mit keiner Analyse-methode wieder lokalisiert werden. Um höhere Empfindlichkeiten für diesen Bereich zu erzielen, wurde ein kleiner Ausschnitt von $10 \times 11 \mu\text{m}^2$ des Teilchens im Pixelmode erneut gemessen (Tabelle D.4, rechts). Weil die Auswahl des Bereichs, für den die Konzentrationen bestimmt werden, sich um einige Pixel unterscheiden kann, sind kleine Unterschiede in den Elementkonzentrationen zwischen den beiden Messungen nicht verwunderlich. Der hohe Gehalt an Mg in der ersten Messung, im Vergleich mit der zweiten Messung, kann nicht erklärt werden. Wie im Beispiel von IDP U2071 E8 weist auch bei U2071 H9 der niedrige Ca-Gehalt auf Schichtsilikate hin.

Die Silikatphase in U2071 H9 besteht hauptsächlich aus Magnesium- und Eisensilikaten. Es wurde eine Korrektur der Elementgehalte um den Sulfid-Anteil durchgeführt, indem der Gehalt an S als Sulfid-Verunreinigung interpretiert wurde, und die S-, Fe- und Ni-Gehalte entsprechend der Stöchiometrie der Sulfidphase subtrahiert wurden. Nach dieser Korrektur errechnet sich eine Zusammensetzung des Silikats, die z. B. mit einem eisenreichen Olivin kompatibel ist (Tabelle 5.8). Das atomare Verhältnis von $(\text{Fe}+\text{Mg})/\text{Si}$ von 2.06 entspricht recht gut dem theoretischen Wert von 2 für einen reinen Olivin. Die Vermutung, dass ein Olivin vorliegt, wird auch durch fehlende Al-Gehalte und den niedrigen Gehalten an K,

Ca und Ti unterstützt. Es ergibt sich aus den Sulfid-korrigierten Atomverhältnissen des Silikats ein Fayalit-Wert von Fa 36:

$$Fa = 100 \cdot \frac{Fe}{Fe + Mg} = 36 \quad (5.1)$$

Der Eisengehalt des Silikats könnte niedriger sein, falls der Beitrag vom Sulfid nicht korrekt abgezogen wurde. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass dieses Silikat aus Serpentinmineralen oder einer Mischung aus Olivin und Schichtsilikat besteht. Diese Frage kann nur durch eine TEM-Analyse des Teilchens endgültig geklärt werden.

Oxid	[%]	Element	[At.%]
MgO	27.82	Mg	16.92
SiO ₂	31.57	Si	12.88
K ₂ O	0.23	K	0.12
CaO	0.35	Ca	0.15
TiO ₂	0.04	Ti	0.01
MnO	0.18	Mn	0.06
FeO	28.07	Fe	9.58
NiO	11.72	Ni	3.85
ZnO	0.02	Zn	0.01
SeO ₂	0.01	Se	0.002
Σ	100		

Tabelle 5.8: Gewichtsanteile der Oxide in % und Gehalte der Elemente in At.% im Silikat von IDP U2071 H9. Die Gehalte von Fe und Ni ergeben sich nach Abzug einer Sulfidkomponente.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, an der Heidelberger Protonenmikrosonde die Techniken PIXE, RBS und STIM für die quantitative und zerstörungsfreie Bestimmung der Neben- und Spurenelementgehalte in Mikromineralen bzw. allgemein in Mikrobereichen (fast) beliebigen Probenmaterials weiterzuentwickeln. Dazu wurden mit meiner Beteiligung umfangreiche Verbesserungen am Gesamtsystem der Heidelberger PIXE durchgeführt. Diese resultierten in einer deutlichen Erhöhung der Empfindlichkeit und gleichzeitig in einer signifikanten Verkleinerung des Protonenstrahlflecks um nahezu eine Größenordnung auf bis zu $0.6 \mu\text{m}$.

Verantwortlich war ich im Heidelberger Team dafür, eine Methode zu entwickeln, um ohne die bisherigen Beschränkungen und Vorgaben Elementverteilungsbilder zu erhalten und die Konzentrationen beliebiger (nachweisbarer) Elemente in Mikrobereichen zu bestimmen. Dazu führte ich den sog. *Pixelmode* ein, eine Weiterentwicklung der bisherigen Heidelberger Software, die — und das war eine wichtige Randbedingung — i. W. mit den vorhandenen Hardware- und Programmkomponenten auskommt. Mit dem *Pixelmode* lässt sich nun **nach** erfolgter Messung für eine beliebig geformte Probenfläche die Elementzusammensetzung bestimmen. Der *Pixelmode* erlaubt ebenfalls erstmals, die unvermeidbare Bewegung der Probe relativ zum Strahlfleck zu korrigieren, die sog. *Shiftkorrektur*. Nach den apparativen Verbesserungen und den methodischen Weiterentwicklungen nimmt die Heidelberger PIXE nun weltweit eine führende — wenn nicht die führende — Rolle unter den analytisch eingesetzten PIXE-Systemen ein.

Als erste Anwendung dieser neuen Möglichkeiten im extraterrestrischen Bereich — und insbesondere als weltweit erste konsequente Kombination von PIXE, RBS und STIM für geowissenschaftliche Fragestellungen — wurden einzelne Mikro-Mineralen in interplanetaren Staubteilchen (IDPs) analysiert. Um nicht durch die Eindringtiefe der Protonen von typischerweise $30 \mu\text{m}$ Verfälschungen der Ergebnisse hervorzurufen oder Mischungen von Mineralen zu messen, wurde zunächst nach einer geeigneten Präparationsmethode gesucht. Im Laufe der Messungen stellte sich heraus, dass (a) Ultramikrotomschnitte von bereits vorher geschnittenen IDPs nur mit Glück mit der für die Analysen optimalen Dicke von

ca. 700 nm anzufertigen sind, und dass (b) deren (übliche) Ablage auf Kaptonfolie keine optimale Lösung darstellt. Trotzdem konnten mit der verbesserten Analysemethode als Test ihrer Funktionalität drei IDPs im Rahmen des Kollektor-Projektes erfolgreich untersucht werden.

In Tabelle 6.1 sind die in den IDPs vorläufig identifizierten Minerale mit Angaben zu ihrer Größe und Masse zusammengestellt. Die Masse des untersuchten Probenmaterials wird aus der Anzahl der Pixel, die das Mineral definieren, multipliziert mit der Fläche eines Pixels und der durchschnittlichen Flächendichte des Schnitts — mit STIM bestimmt — berechnet. Die Pixelfläche wird durch die Kalibrierung der Strahlableitung für jede Messung neu definiert. Der Erfolg der Verbesserungen soll an einem Beispiel (vgl. Tabellen D.4 und 6.1) demonstriert werden: Das Olivinkörnchen im IDP U2071 H9 hat eine Oberflächendimension von $2.8 \times 2.1 \mu\text{m}^2$ und eine — mit RBS bestimmte — Flächendichte von $113 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, was einer Dicke von $0.7 \mu\text{m}$ entspricht. In dieser „Winzigkeit“ von 43 fg Probenmaterial wurde zerstörungsfrei die Anwesenheit von 3.7 Millionen Zink-Atomen mit einer Genauigkeit von 30 % nachgewiesen! Dabei hat sich die Probe während der etwa 18stündigen Meßzeit um $11.3 \mu\text{m}$ relativ zum Protonenstrahlfleck bewegt. Das Olivinkörnchen steht nach der PIXE-Analyse auch noch unversehrt weiteren Methoden wie TOF-SIMS und insbesondere TEM zur eingehenden mineralogischen Analytik zur Verfügung.

Ein Olivinkörnchen dieser Dimension kann vermutlich auch mit SEM-EDX in einem Ultramikrotomschnitt erkannt werden, wahrscheinlich gerade so eben, in einem „Dickschnitt“ mit großer Sicherheit nicht, zumindest dann nicht, wenn seine Tiefe weniger als $1 \mu\text{m}$ beträgt. In keinem Fall mit SEM-EDX und gegenwärtig mit praktisch keiner anderen Technik¹ lassen sich in einem solchen Korn Spurenelemente quantitativ nachweisen.

In der vorliegenden Arbeit gibt es eine ganze Reihe von Beispielen dafür, dass nun die Konzentrationen vieler Elemente mit Häufigkeiten unterhalb 1000 ppm mit einem Fehler in der Größenordnung von nur 10 % bestimmt werden können.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die verbesserte Mikrosonde für die globale Aufgabenstellung geeignet ist. Es wurde deutlich, dass es nun mit dem kombinierten Einsatz aller Komponenten der Protonenmikrosonde — PIXE, RBS und STIM — und unter Benutzung des Pixelmodes sowie mit Hilfe der *Shiftkorrektur* (vgl. Tab. 5.1) möglich ist, die Verteilung und quantitativ die Konzentration der Spurenelemente in einzelnen Mineralen eines interplanetaren Staubteilchens zu bestimmen. Diese neuen Ergebnisse stellen eine wesentliche Ergänzung zu den bereits vorhandenen SEM-EDX und TOF-SIMS

¹In Frage käme TOF-SIMS, die mit noch besserer Ortsauflösung ($\approx 200 \text{ nm}$) ebenfalls außerordentlich empfindlich ist. Dort bestehen aber wegen des komplexen Ionisierungsprozesses (Stichwort: Matrix-Effekt) Probleme mit der Quantifizierung. Weiterhin käme SXRF in Frage. Sie ist wegen der Notwendigkeit eines Elektronenspeicherrings allerdings äußerst aufwendig, insbesondere die Kollimation des Röntgenstrahlflecks auf $< 1 \mu\text{m}^2$. In der Bundesrepublik steht eine solche Apparatur nicht zur Verfügung.

Ergebnissen dar. In diesem Zusammenhang muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass bisher eine gemeinsame methodische Interpretation der PIXE, SEM und TOF-SIMS-Daten insbesondere durch die sehr unterschiedlichen Informationstiefen nicht befriedigend gelungen ist. Die eindeutige Bestimmung der vermutlich vorliegenden Minerale Talk, Olivin und Serpentin muss noch mit TEM durchgeführt werden. Dann erst ist eine umfassende kosmochemische Interpretation *aller* Analysen einzelner IDPs und damit die Aufklärung ihrer Geschichte, von der zu erwarten ist, dass sie sich u.a. in den Spurenelementgehalten ihrer Minerale widerspiegelt, möglich. Dieser letzte — und natürliche wissenschaftlich bedeutendste — Schritt kann in der vorliegenden Arbeit (noch) nicht gemacht werden. Er stellt jedoch die eigentliche Herausforderung an die IDP-Forschung dar. Es kann erwartet werden, dass die Mikro-Mineralchemie von asteroidalen und kometa ren Staubteilchen auf Grund der unterschiedlichen Temperaturverläufe in unterschiedlichen Regionen des frühen Sonnensystems unterschiedlich ist. Wenn es gelingt, kometa re IDPs eindeutig als solche zu identifizieren, ist erstmals der direkte Zugriff zu den Materialien, zu den Umweltbedingungen und zu den Prozessen im äußeren und frühen Solarnebel überhaupt möglich.

IDP	Mineral	Größe	Masse [10^{-12} g]
U2071 L1	Serpentin 1	$4.4 \times 3.7 \mu\text{m}^2$	
	Serpentin 2	$2.8 \times 2.8 \mu\text{m}^2$	
	Serpentin 3	$1.1 \times 1.6 \mu\text{m}^2$	
	Serpentin 4	$2.1 \times 2.8 \mu\text{m}^2$	
	Apatit 1	$1.4 \times 1.2 \mu\text{m}^2$	
	Apatit 2	$2.6 \times 2.1 \mu\text{m}^2$	
	Olivin 1	$1.9 \times 1.6 \mu\text{m}^2$	
	Olivin 2	$1.9 \times 1.4 \mu\text{m}^2$	
U2071 C3	—	—	
U2071 E8	Pentlandit	$12.3 \times 5.7 \mu\text{m}^2$	1.672
	Talk	$5.7 \times 6.7 \mu\text{m}^2$	0.819
	Olivin	$5.4 \times 3.2 \mu\text{m}^2$	0.353
U2071 H9	Pentlandit 1	$4.4 \times 5.2 \mu\text{m}^2$	0.132
	Pentlandit 2	$5.4 \times 4.7 \mu\text{m}^2$	0.170
	Olivin	$2.8 \times 2.1 \mu\text{m}^2$	0.043

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der in den IDPs identifizierten Minerale mit Angabe der Größe des jeweilig untersuchten Bereichs und einer Abschätzung der Masse. Für die Minerale im Schnitt des Teilchens U2071 L1 wurde keine Abschätzung der Masse vorgenommen, da die Flächendichte des Teilchens (ohne den Beitrag vom Harz) unbestimmt ist.

Probleme

Verschiedene technische Probleme bestehen noch. Sie konnten in der vorliegenden Arbeit nicht angegangen werden, weil die Heidelberger PIXE gegenwärtig in ein anderes Institut transferiert wird und so für längere Zeit nicht zur Verfügung steht. Allerdings ergeben sich aus den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen in vielen Fällen zum Teil recht einfach zu verwirklichende Lösungsvorschläge.

Bisher ist es erforderlich, die PIXE-Messung und die ergänzende RBS-Messung nacheinander durchzuführen. Dadurch kann sich zusätzlich zum *Shift* eine Verschiebung der Messbereiche gegeneinander ergeben. Da aus einer RBS-Messung nicht so einfach ein Verteilungsbild, d. h. das „Bild“ der Probe, extrahiert werden kann, ist eine Korrektur nicht trivial. Für Abhilfe wird in Zukunft die Verwendung einer zweiten MCA-Karte sorgen, mit der RBS- und PIXE-Messungen „dünnere“ Proben gleichzeitig durchgeführt werden können.

Die für die quantitative PIXE-Analytik im Pixelmode erforderliche Bestimmung der Ladung pro Pixel wird indirekt über eine Monitormessung durchgeführt. Insbesondere bei heterogenen Proben kann durch eine geringe Verschiebung der beiden Messbereiche gegeneinander ein großer Fehler entstehen. Wenn eine dritte MCA-Karte in einen neuen Messrechner eingebaut und die Pixelmode-Software etwas erweitert wird, kann auch beim Pixelmode problemlos die Ladung bestimmt werden.

Bei der Auswertung der PIXE-, STIM- und RBS-Messungen verursachte das Einbettungsmedium, Harz, gleich mehrere Schwierigkeiten. Sowohl in den PIXE- als auch in den RBS-Spektren erzeugt das Harz Signale, die bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen des IDPs berücksichtigt werden müssen. Wünschenswert ist deshalb ein Harz, welches keine Elemente enthält, die mit PIXE sichtbar sind (d. h. $Z < 11$). Ein solches Harz zu finden erfordert allerdings eine eigene Meßreihe. Damit bliebe jedoch das Problem der Dichtebestimmung und der Unterscheidung zwischen den Pixeln mit Teilchen plus Harz und den Pixeln mit Harz allein durch die STIM-Messung für die korrekte Ladungsbestimmung bestehen. Die Dichte des Harzes unterscheidet sich bisher zu wenig von der Dichte der Teilchen und die Energieauflösung des STIM-Detektors reicht nicht aus, um eine eindeutige Trennung der Signale zu gewährleisten. Hier kommt verschärfend hinzu, dass dem geringen Energieverlust der Protonen in der Probe (ca. 10 keV) ein vergleichsweise großer Energieverlust in der Kaptonfolie, dem Träger des Ultradünnschnitts, (ca. 400 keV) gegenübersteht. Mit einer dünneren Trägerfolie könnte das Verhältnis ausgeglichener werden. Hier bietet sich eine 0.9 μm starke Polyethylenterephthalatfolie (PET oder Mylar) an, die im Vergleich mit der 7.5 μm dicken Polyimidfolie (Kapton) ein deutlich günstigeres Verhältnis von Probenstärke zu Trägermaterialstärke liefern sollte. Auch hierzu ist eine entsprechende Untersuchung erforderlich, die auch die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Trägermaterialien in Betracht ziehen muss.

Kohlenstoff ist wahrscheinlich für die Herkunftsbestimmung der IDPs eines der Schlüsselemente. Neben dem Attribut „Fe–arme, Mg–reiche Silikate“ stellt ein gegenüber CI–Chondriten drastisch erhöhter C–Gehalt — bis zu 90% C — die einzige weitere Verbindung zwischen den Ergebnissen der *in-situ*–Messungen kometaren Staubes [JESSBERGER ET AL. 1988] und Laboruntersuchungen bestimmter IDPs [JESSBERGER ET AL. 2001] dar. Für die Analysen mit der Protonenmikrosonde ist allerdings die Bedampfung der Proben mit Kohlenstoff notwendig, um ihre Aufladung durch Beschuss mit Protonen und die dabei beobachtete signifikante Erhöhung des Bremsstrahlungsuntergrunds zu verhindern. Erst bei der Auswertung der RBS–Messungen stellte sich heraus, dass die Kohlenstoff–Bedampfung in der Regel zu dick ausgefallen war und dass so das Signal der Kohlenstoff–Bedampfung die Bestimmung der C–Konzentration in den IDPs verhinderte. Dies Problem könnte durch kontrollierte Bedampfung mit on–line–Messung der Dicke (eine entsprechende Apparatur stand nicht zur Verfügung) oder durch Verzicht auf die Bedampfung und den Einsatz einer Elektronendusche in der Probenkammer zur Aufladungskompensation gelöst werden.

Ausblick

Eine vollständige PIXE–Analyse einer Probe erfordert bisher zur Reduktion des Bremsstrahlungsuntergrunds und der „Geister–Röntgenlinien“ (*Pile-up*–, *Escape*–Linien) zwei aufeinanderfolgende Messungen, erst mit „dünnem“ Absorber für Elemente mit niedrigem Z und dann mit „dickem“ Absorber für Elemente mit hohem Z . In manchen Fällen ist der Überlapp allerdings unzureichend. Das bedeutet, dass eine Struktur im Verteilungsbild der leichten Elemente im Bild der schweren oft kaum zu identifizieren ist. Auch resultieren die mit zwei Messungen verbundenen längeren Meßzeiten natürlich in größeren *Proben-Shifts*. Es wäre deshalb wünschenswert, zwei getrennte PIXE–Messungen zu vermeiden. Dies lässt ein sogenannter *Funny-Absorber* zu, der vor dem Si(Li)–Detektor installiert werden kann. Im Gegensatz zu den einfachen Absorberfolien aus einem einzigen Material besteht ein *Funny-Absorber* aus zwei Absorberfolien, von denen die eine ein Loch hat. Durch geschickte Wahl der Dicken und Materialien der beiden Absorber sowie des Lochdurchmessers können die Signale der Hauptelemente gegenüber den Signalen der Spurenelemente soweit geschwächt werden, dass alle Elemente in einer einzigen Messung quantitativ meßbar werden. In die Heidelberger, später Stuttgarter, PIXE soll solch ein Funny Absorber mit einem neuen Si(Li)–Detektor mit digitalem Signalprozessor eingebaut werden. Insbesondere dann werden die in der vorliegenden Arbeit eingeführten Entwicklungen zu einer beträchtlichen Erhöhung der Datenqualität durch eine weitere Steigerung der Ortsauflösung beitragen.

Der Umzug der Heidelberger Protonenmikrosonde an die Universität Stuttgart hat weitere signifikante Konsequenzen. Dort wird nämlich die PIXE an einen Dynamitron Beschleuniger gekoppelt, der Ionenstrahlen mit einer maximalen

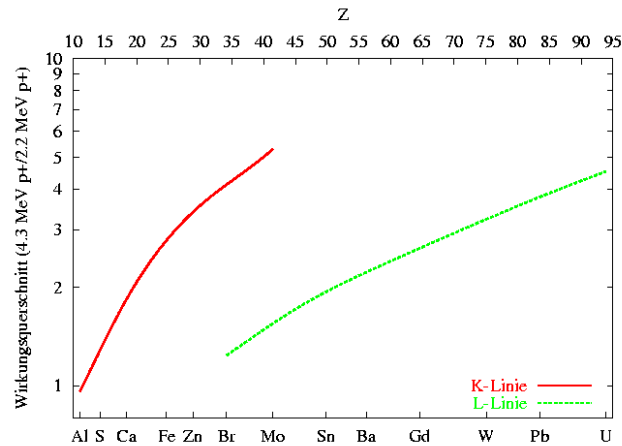


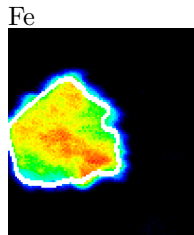
Abb. 6.1: Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für die Emission von Röntgenstrahlung beim Beschuss mit Protonen der Energie 4.3 MeV (Stuttgart) und 2.2 MeV (Heidelberg) aufgetragen gegen die Kernladungszahl Z .

Energie von 4.3 MeV erzeugen kann. In Heidelberg dagegen standen nur 2.2 MeV zur Verfügung. Wie Abbildung 6.1 zeigt, liegen insbesondere für die schwereren Elemente ($Z \geq 26$) die Wirkungsquerschnitte für K_{α} - und L -Röntgenemission bei 4.3 MeV deutlich über denen bei 2.2 MeV. Die höheren Röntgenausbeuten bei gleicher in der Probe deponierter Ladung verkürzen einerseits die Messzeiten oder senken andererseits die Nachweisgrenzen bzw. erniedrigen die Fehler. Die in dieser Arbeit vorgestellten Entwicklungen und Erfahrungen werden dann erst richtig zum Tragen kommen.

Eines der wissenschaftlichen Ziele der IDP-Forschung ist noch nicht erreicht, die Herkunft eines individuellen Teilchens zweifelsfrei zu klären. Es aber wurde ein weiteres Werkzeug geschaffen, aus Spurenelementgehalten und -verteilungen in einzelnen Mineralen darauf schließen zu können. Weitere Anwendungen der PIXE in Biologie und Medizin werden davon profitieren. PIXE wird dann ein Routinewerkzeug der Mikroanalytik.

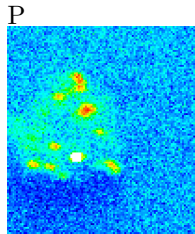
Anhang A

U2071 L1, Tabellen



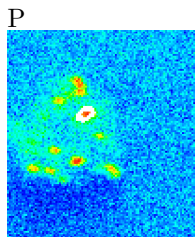
Element	U2071 L1-Bulk		
Mg	5.49 %	± 0.04 %	(460)
Al	1.06 %	± 0.01 %	(190)
Si	9.23 %	± 0.01 %	(91)
P	1200	± 40	(72)
S	1.27 %	± 0.004 %	(38)
Cl	1.09 %	± 0.003 %	(22)
K	110	± 12	(21)
Ca	2400	± 14	(17)
Ti	260	± 12	(19)
Cr	1100	± 16	(23)
Mn	700	± 56	(110)
Fe	13.2 %	± 0.02 %	(84)
Ni	6900	± 27	(11)
Cu	95	± 13	(16)
Zn	130	± 4	(4)
Ga	310	± 5	(4)
Ge	19	± 3	(4)
As	<6		(6)
Se	9	± 2	(4)

Tabelle A.1: Mittlere Zusammensetzung des Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$. Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an. Der Bereich, für den die Zusammensetzung bestimmt wurde, ist links in das Elementverteilungsbild in Weiß eingezeichnet.



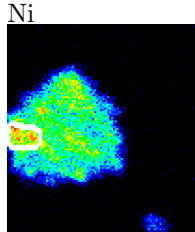
Element	Phosphat 1		
Mg	8.29 %	± 0.8 %	(0.96 %)
Al	1.88 %	± 0.18 %	(0.26 %)
Si	13.92 %	± 0.3 %	(0.14 %)
P	1.67 %	± 0.09 %	(0.11 %)
S	2.72 %	± 0.09 %	(680)
Cl	1.05 %	± 0.05 %	(480)
K	580	± 250	(420)
Ca	2.63 %	± 0.08 %	(440)
Ti	490	± 260	(430)
Cr	1800	± 490	(830)
Mn	2100	± 570	(960)
Fe	28.43 %	± 0.42 %	(0.16 %)
Ni	1.1 %	± 0.14 %	(0.15 %)
Cu	< 0.6 %		(0.6 %)
Zn	< 0.3 %		(0.3 %)
Ga	1830	± 1080	(1640)
Ge	< 0.26 %		(0.26 %)
As	< 0.46 %		(0.46 %)
Se	< 760		(760)

Tabelle A.2: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für den P-reichen Bereich 1 (Phosphat 1). Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



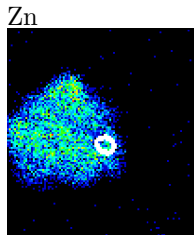
Element	Phosphat 2		
Mg	9.54 %	± 0.48 %	(0.6 %)
Al	2.09 %	± 0.11 %	(0.15 %)
Si	15.41 %	± 0.19 %	(0.11 %)
P	1.37 %	± 0.05 %	(570)
S	3.33 %	± 0.06 %	(360)
Cl	1.9 %	± 0.04 %	(300)
K	530	± 150	(280)
Ca	1.9 %	± 0.04 %	(260)
Ti	560	± 160	(260)
Cr	2500	± 250	(340)
Mn	2000	± 280	(470)
Fe	23.86 %	± 0.22 %	(520)
Ni	1.67 %	± 0.09 %	(830)
Cu	< 0.19 %		(0.19 %)
Zn	< 0.17 %		(0.17 %)
Ga	1300	± 560	(780)
Ge	< 840		(840)
As	< 0.23 %		(0.23 %)
Se	< 0.12 %		(0.12 %)

Tabelle A.3: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für den P-reichen Bereich 2 (Phosphat 2). Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



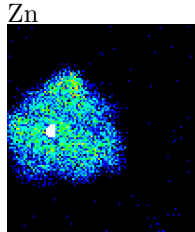
Element	Sulfid 1		
Mg	9.23 %	± 0.24 %	(0.26 %)
Al	1.71 %	± 0.06 %	(830)
Si	15.97 %	± 0.09 %	(440)
P	< 0.8 %		(0.8 %)
S	3.12 %	± 0.03 %	(220)
Cl	2.94 %	± 0.02 %	(90)
K	260	± 70	(130)
Ca	0.21 %	± 0.008 %	(110)
Ti	390	± 70	(130)
Cr	0.23 %	± 0.01 %	(100)
Mn	0.15 %	± 0.01 %	(0.22 %)
Fe	27.86 %	± 0.1 %	(240)
Ni	2.12 %	± 0.02 %	(73)
Cu	290	± 70	(94)
Zn	220	± 23	(18)
Ga	1140	± 40	(27)
Ge	29	± 16	(22)
As	18	± 12	(18)
Se	23	± 12	(15)

Tabelle A.4: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für eine Ni-reiche Region (Sulfid 1). Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



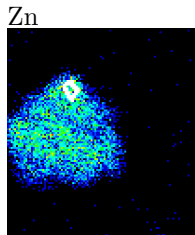
Element	Sulfid 2		
Mg	8.39 %	± 0.37 %	(0.4 %)
Al	1.76 %	± 0.09 %	(0.12 %)
Si	15.94 %	± 0.15 %	(660)
P	< 560		(560)
S	2.5 %	± 0.04 %	(330)
Cl	2.22 %	± 0.03 %	(130)
K	390	± 120	(220)
Ca	0.23 %	± 0.01 %	(180)
Ti	0.11 %	± 0.01 %	(140)
Cr	0.18 %	± 0.02 %	(220)
Mn	0.21 %	± 0.02 %	(340)
Fe	30.18 %	± 0.2 %	(530)
Ni	1.47 %	± 0.04 %	(160)
Cu	320	± 120	(170)
Zn	680	± 80	(97)
Ga	125	± 52	(100)
Ge	120	± 36	(42)
As	< 96		(96)
Se	70	± 41	(68)

Tabelle A.5: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für eine Zn-reiche Regionen (Sulfid 2) im Teilchen. Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



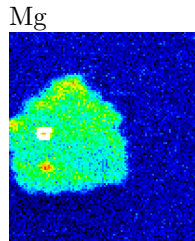
Element	Sulfid 3		
Mg	11.91 %	±	0.77 % (0.71 %)
Al	1.44 %	±	0.14 % (0.2 %)
Si	15.14 %	±	0.26 % (0.1 %)
P	980	±	470 (930)
S	2.81 %	±	0.07 % (530)
Cl	1.25 %	±	0.05 % (420)
K	< 370		(370)
Ca	0.18 %	±	0.02 % (270)
Ti	720	±	200 (250)
Cr	0.22 %	±	0.03 % (420)
Mn	0.21 %	±	0.04 % (670)
Fe	28.25 %	±	0.33 % (0.15 %)
Ni	1.45 %	±	0.03 % (94)
Cu	220	±	100 (120)
Zn	470	±	50 (28)
Ga	62	±	26 (34)
Ge	41	±	22 (35)
As	< 56		(56)
Se	65	±	24 (32)

Tabelle A.6: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für die zweite Zn-reiche Region (Sulfid 3). Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



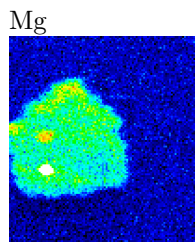
Element	Sulfid 4		
Mg	10.05 %	±	0.45 % (0.45 %)
Al	2.22 %	±	0.11 % (0.14 %)
Si	18.0 %	±	0.19 % (740)
P	0.19 %	±	0.04 % (720)
S	2.82 %	±	0.05 % (340)
Cl	1.71 %	±	0.03 % (250)
K	< 280		(280)
Ca	0.56 %	±	0.02 % (210)
Ti	440	±	130 (230)
Cr	0.18 %	±	0.02 % (310)
Mn	0.15 %	±	0.02 % (370)
Fe	23.92 %	±	0.19 % (560)
Ni	1.42 %	±	0.03 % (120)
Cu	< 140		(140)
Zn	420	±	48 (41)
Ga	270	±	39 (52)
Ge	< 40		(40)
As	< 53		(53)
Se	39	±	24 (29)

Tabelle A.7: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für die dritte Zn-reiche Region (Sulfid 4). Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



Element	Mg-reicher Bereich 1		
Mg	10.47 %	± 0.61 %	(0.56 %)
Al	0.65 %	± 0.09 %	(0.15 %)
Si	7.97 %	± 0.12 %	(720)
P	970	± 300	(590)
S	1.24 %	± 0.04 %	(320)
Cl	0.86 %	± 0.03 %	(370)
K	< 460		(460)
Ca	0.39 %	± 0.02 %	(200)
Ti	620	± 130	(120)
Cr	0.12 %	± 0.02 %	(270)
Mn	910	± 290	(400)
Fe	13.09 %	± 0.21 %	(640)
Ni	0.62 %	± 0.08 %	(630)
Cu	< 0.19 %		(0.19 %)
Zn	< 0.3 %		(0.3 %)
Ga	< 0.15 %		(0.15 %)
Ge	< 0.13 %		(0.13 %)
As	< 0.21 %		(0.21 %)

Tabelle A.8: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für den Olivin 1. Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.

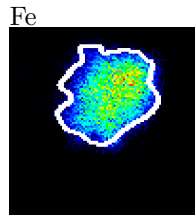


Element	Mg-reicher Bereich 2		
Mg	17.9 %	± 0.86 %	(0.57 %)
Al	0.85 %	± 0.14 %	(0.25 %)
Si	17.5 %	± 0.32 %	(910)
P	0.42 %	± 0.05 %	(680)
S	1.8 %	± 0.06 %	(350)
Cl	1.14 %	± 0.05 %	(420)
K	360	± 210	(350)
Ca	0.89 %	± 0.04 %	(340)
Ti	310	± 180	(250)
Cr	0.22 %	± 0.03 %	(360)
Mn	0.15 %	± 0.04 %	(560)
Fe	18.22 %	± 0.26 %	(980)
Ni	0.71 %	± 0.1 %	(0.14 %)
Cu	< 0.4 %		(0.4 %)
Zn	< 0.25 %		(0.25 %)
Ga	< 0.27 %		(0.27 %)
Ge	< 0.19 %		(19 %)
As	< 0.4 %		(0.4 %)
Se	< 230		(230)

Tabelle A.9: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 L1 in $\mu\text{g/g}$ für den Olivin 2. Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.

Anhang B

U2071 C3, Tabellen

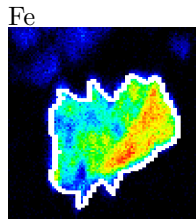


Element	Teilchen		
Al	1.21 %	± 0.16 %	(2900)
Si	6.40 %	± 0.10 %	(650)
P	3700	± 330	(610)
S	6600	± 290	(500)
Cl	5.40 %	± 0.04 %	(320)
K	2.82 %	± 0.03 %	(170)
Ca	1.77 %	± 0.03 %	(330)
Ti	1300	± 70	(110)
Cr	880	± 40	(73)
Mn	3400	± 70	(110)
Fe	44.14 %	± 0.04 %	(150)
Ni	420	± 22	(27)
Cu	930	± 27	(24)
Zn	4300	± 56	(14)

Tabelle B.1: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens, welches an Stelle von U2071 C3 in dem Schnitt gefunden wurde. Alle Konzentrationen sind in % oder $\mu\text{g/g}$ angegeben, die Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.

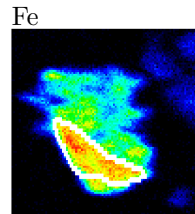
Anhang C

U2071 E8, Tabellen



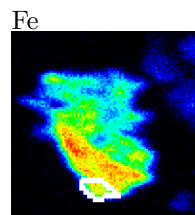
El.	U2071 E8-Bulk			
Mg	10.11 %	±	1.19 %	(2.45 %)
Al	1.58 %	±	0.12 %	(0.23 %)
Si	23.89 %	±	0.08 %	(0.08 %)
P	3500	±	350	(690)
S	15.08 %	±	0.03 %	(0.03 %)
Cl	5.72 %	±	0.02 %	(0.02 %)
K	1400	±	62	(110)
Ca	1900	±	57	(91)
Ti	720	±	32	(50)
Cr	4500	±	26	(31)
Mn	1100	±	36	(77)
Fe	25.32 %	±	0.01 %	(52)
Ni	12.75 %	±	0.01 %	(48)
Cu	790	±	110	(100)
Zn	530	±	14	(7)
Ga	530	±	11	(11)
Ge	140	±	9	(12)
As	< 47			(47)
Se	85	±	11	(18)

Tabelle C.1: Elementkonzentrationen eines Schnitts des Teilchens U2071 E8 in $\mu\text{g/g}$ für das ganze Teilchen. Die Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



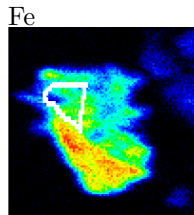
El.	Sulfid		
Mg	< 5.33 %		(5.33 %)
Al	< 0.39 %		(0.39 %)
Si	7.61 %	± 0.09 %	(0.13 %)
P	< 0.22 %		(0.22 %)
S	28.33 %	± 0.07 %	(330)
Cl	3.10 %	± 0.03 %	(330)
K	410	± 83	(150)
Ca	600	± 82	(140)
Ti	420	± 44	(75)
Cr	2700	± 35	(49)
Mn	660	± 45	(93)
Fe	30.63 %	± 0.02 %	(91)
Ni	27.72 %	± 0.03 %	(100)
Cu	760	± 250	(230)
Zn	280	± 27	(29)
Ga	76	± 15	(27)
Ge	130	± 17	(26)
As	58	± 17	(36)
Se	130	± 24	(40)

Tabelle C.2: Elementkonzentrationen eines Schnitts des Teilchens U2071 E8 in $\mu\text{g/g}$ für den Sulfidbereich. Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.



El.	kleiner Silikatbereich		
Mg	< 8.48 %		(8.48 %)
Al	1.65 %	± 0.33 %	(0.61 %)
Si	19.44 %	± 0.26 %	(0.25 %)
P	5800	± 680	(1200)
S	5.32 %	± 0.08 %	(720)
Cl	5.82 %	± 0.08 %	(390)
K	1800	± 250	(410)
Ca	670	± 200	(350)
Ti	2300	± 140	(200)
Cr	1.37 %	± 0.02 %	(140)
Mn	670	± 140	(340)
Fe	32.09 %	± 0.08 %	(130)
Ni	7.59 %	± 0.04 %	(200)
Cu	940	± 180	(210)
Zn	240	± 47	(19)
Ga	200	± 57	(56)
Ge	830	± 76	(69)
As	340	± 72	(120)
Se	< 140		(140)

Tabelle C.3: Elementkonzentrationen eines Schnitts des Teilchens U2071 E8 in $\mu\text{g/g}$ für einen kleinen silikatischen Bereich. Die Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.

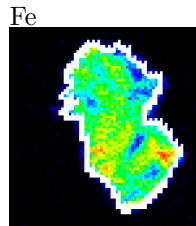


El.	großer Silikatbereich (Talk)		
Mg	16.73 %	± 2,25 %	(4.06 %)
Al	2.25 %	± 0.23 %	(0.42 %)
Si	24.73 %	± 0.16 %	(0.1 %)
P	1600	± 470	(900)
S	3.57 %	± 0.04 %	(410)
Cl	2.24 %	± 0.03 %	(230)
K	630	± 67	(110)
Ca	980	± 53	(77)
Ti	200	± 31	(52)
Cr	960	± 43	(42)
Mn	460	± 42	(77)
Fe	3.33 %	± 0.03 %	(68)
Ni	1600	± 79	(57)
Cu	< 120		(120)
Zn	< 110		(110)
Ga	< 82		(82)
Ge	< 71		(71)
As	< 24		(24)
Se	< 86		(86)

Tabelle C.4: Elementkonzentrationen eines Schnitts des Teilchens U2071 E8 in $\mu\text{g/g}$ für einen großen silikatischen Bereich. Die Werte in Klammern geben die Nachweisgrenzen an.

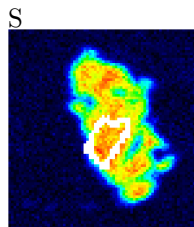
Anhang D

U2071 H9, Tabellen



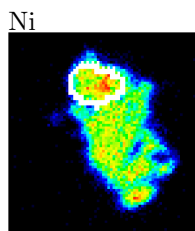
El.	U2071 H9-Bulk		
Mg	< 3.03 %		(3.03 %)
Al	< 2700		(2700)
Si	2.33 %	± 0.06 %	(1100)
S	30.39 %	± 0.06 %	(380)
Cl	1.54 %	± 0.03 %	(320)
K	4000	± 110	(170)
Ca	2200	± 90	(150)
Ti	1100	± 180	(360)
Mn	< 190		(190)
Fe	26.13 %	± 0.03 %	(88)
Ni	36.33 %	± 0.04 %	(130)
Cu	900	± 40	(310)
Zn	350	± 30	(16)
Ga	2200	± 40	(21)
Se	120	± 20	(25)

Tabelle D.1: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 H9 in $\mu\text{g/g}$ für das ganze Teilchen. Die Werte in Klammern geben die jeweilige Nachweisgrenze an.



El.	U2071 H9-Sulfid 1	
Mg	< 6.68 %	(6.68 %)
Al	< 5500	(5500)
Si	< 2100	(2100)
S	35.15 % ± 0.15 %	(760)
Cl	7000 ± 490	(700)
K	1900 ± 220	(360)
Ca	980 ± 190	(320)
Ti	< 200	(200)
Mn	< 170	(170)
Fe	26.35 % ± 0.07 %	(230)
Ni	39.58 % ± 0.10 %	(310)
Cu	< 610	(610)
Zn	230 ± 79	(66)
Ga	130 ± 46	(68)
Se	230 ± 68	(91)

Tabelle D.2: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 H9 in $\mu\text{g/g}$ für das Sulfid 1. Die Werte in Klammern geben die jeweilige Nachweisgrenze an.



El.	U2071 H9-Sulfid 2	
Mg	< 10.45 %	(10.45 %)
Al	< 8000	(8000)
Si	0.53 % ± 0.14 %	(2800)
S	33.42 % ± 0.19 %	(1100)
Cl	9600 ± 600	(890)
K	1600 ± 300	(460)
Ca	1300 ± 300	(420)
Ti	1300 ± 490	(930)
Mn	< 230	(230)
Fe	19.02 % ± 0.08 %	(250)
Ni	45.41 % ± 0.13 %	(290)
Cu	< 840	(840)
Zn	360 ± 100	(50)
Ga	< 130	(130)
Se	< 150	(150)

Tabelle D.3: Elementkonzentrationen eines Schnittes des Teilchens U2071 H9 in $\mu\text{g/g}$ für das Sulfid 2. Die Werte in Klammern geben die jeweilige Nachweisgrenze an.

El.	U2071 H9-Silikat			2. Messung		
Mg	20.81 %	± 3.90 %	(6.10 %)	13.30 %	± 0.15 %	(0.11 %)
Al	< 6500		(6500)	< 580		(580)
Si	12.65 %	± 0.24 %	(2000)	11.71 %	± 0.05 %	(290)
S	9.56 %	± 0.12 %	(760)	6.85 %	± 0.05 %	(290)
Cl	5300	± 500	(750)	8800	± 170	(220)
K	2000	± 300	(460)	1600	± 120	(200)
Ca	2200	± 260	(370)	2100	± 120	(190)
Ti	< 230		(230)	250	± 68	(110)
Mn	1200	± 130	(210)	1100	± 60	(100)
Fe	22.46 %	± 0.10 %	(240)	22.47 %	± 0.05 %	(88)
Ni	14.20 %	± 0.09 %	(170)	15.15 %	± 0.05 %	(150)
Cu	< 500		(500)	< 240		(240)
Zn	< 150		(150)	113	± 33	(22)
Se	< 120		(120)	62	± 32	(33)

Tabelle D.4: Elementkonzentrationen eines Silikats des Teilchens U2071 H9 (Schnitt) in $\mu\text{g/g}$. Der Bereich wurde ein zweites Mal mit kleinerem Ausschnitt gemessen. Hierdurch konnte die Ladung pro Pixel erhöht, und die Nachweisgrenzen konnten verkleinert werden. Die Werte in Klammern geben die jeweilige Nachweisgrenze an. Das Elementverteilungsbild der ersten Messung zeigt einen Ausschnitt von $18 \times 20 \mu\text{m}^2$, das Bild der zweiten Messung $10 \times 11 \mu\text{m}^2$.

Anhang E

Abkürzungen

Hier folgt eine Liste der verwendeten Abkürzungen:

ADC	Analog Digital Converter
DSP	Digitaler Signalprozessor
IDP	Interplanetary Dust Particle
K-Faktor	Kinematischer Faktor
LOD	Limit Of Detection (Nachweisgrenze)
MCA	Multi Channel Analyser
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PET	Polyethylenterephthalat (Mylar)
PIPS	Passivated Implanted Planar Silicon
PIXE	Proton Induced X-Ray Emission
ppm	parts per million
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
ROI	Region Of Interest
SE	Sekundärelektronen
SEM	Scanning Electron Microscope
SEM-EDX	Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray analysis
Si(Li)	Lithiumgedrifteter Silizium Detektor
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
STIM	Scanning Transmission Ion Microscopy
SXRF	Synchrotron X-Ray Fluorescent analysis
TEM	Transmission Electron Microscope
TOF-SIMS	Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

Literaturverzeichnis

- M. ALFARO, U. ENGEL, C. FRIEDEL, W. GALETZKA, G. GRIFFITH, A. HAAG-KERWER, T. HOLSTEIN, A. HOLZHEID, E. K. JESSBERGER, W. KLÖCK, B. LEHMANN, M. MAETZ, K. NAKAMURA, B. POVH, T. RAUSCH, V. RÖMHELD, T. SCHNEIDER, A. SCHÜSSLER, D. SCHWALM, T. STEPHAN, O. STRASSER, K. TRAXEL, A. WALLIANOS, C. WIES UND H.-E. ZSCHAU, *The proton microprobe*. In *Tätigkeitsbericht 1999/2000*, Max-Planck-Institut für Kernphysik (2001). [17](#)
- M. ALFARO-QUESADA, *Eingliederung kernphysikalischer Messmethoden zur Erweiterung der Messpalette zu niedrigen Z an der Heidelberger Protonenmikrosonde*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2000). [15](#), [27](#)
- C. ANTZ, M. BAVDAZ, E. K. JESSBERGER, A. KNÖCHEL UND R. WALLENWEIN, *Chemical analysis of interplanetary dust particles with synchrotron radiation*. In *Interplanetary Matter, Vol. 2*, herausgegeben von Z. Ceplecha und P. Pecina, S. 245–248, Astronomical Institute of the Czechoslovak Academy of Science, Praha (1987). [4](#)
- P. ARNDT, *Spurenelementgehalte und Dichten Interplanetarer Staubteilchen gemessen mit der Heidelberger Protonenmikrosonde*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997). [10](#), [23](#), [26](#)
- P. ARNDT, J. BOHSUNG, M. MAETZ UND E. K. JESSBERGER, *The elemental abundances in interplanetary dust particles*. Meteorit. Planet. Sci., 31, 817–834 (1996a). [2](#), [3](#), [48](#)
- P. ARNDT, E. K. JESSBERGER, M. MAETZ, D. REIMOLD UND K. TRAXEL, *On the accuracy of element concentrations and masses of micron sized samples determined with the Heidelberg proton microprobe*. Nucl. Instr. and Meth. B, 130, 192–198 (1997). [10](#), [17](#), [23](#)
- P. ARNDT, E. K. JESSBERGER, J. WARREN UND M. ZOLENSKY, *Bromine contamination of IDPs during collection*. Meteorit. Planet. Sci., 31, A8 (1996b). [4](#)

- J. P. BRADLEY, S. A. SANDFORD UND R. M. WALKER, *Interplanetary dust particles*. In *Meteorites and the early solar system*, herausgegeben von J. F. Kerridge und M. S. Matthews, S. 861–895, The University of Arizona Press, Tucson (1988). 1
- D. E. BROWNLEE, *Microparticle studies by sampling techniques*. In *Cosmic Dust*, herausgegeben von J. A. M. Mc Donnell, S. 295–336, John Wiley & Sons (1978). 2
- D. E. BROWNLEE, R. S. RAJAN UND D. A. TOMANDL, *A chemical and textural comparison between carbonaceous chondrites and interplanetary dust*. In *Comets, asteroids, meteorites: interrelations, evolution and origins*, herausgegeben von A. H. Delsemme, S. 37–141, Univ. of Toledo, Toledo (1977). 2
- D. E. BROWNLEE, P. TSOU, K. L. ATKINS, C. YEN, J. M. VELLINGA, S. PRICE UND B. C. CLARK, *Stardust: Finessing expensive cometary sample returns*. *Acta Astronautica*, 39, 51–60 (1996). 2
- G. D. CASSINI, *Decouverte de la lumiere celeste qui paroist dans le zodiaque*. *Mem. Acad. Roy. Sci.*, Tome VIII (1666–1699), 119–209 (1730), comp. Libraires, Paris. 1
- W.-K. CHU, J. W. MAYER UND M.-A. NICOLET, *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, INC. (1978). 13, 14
- W. A. DEER, R. A. HOWIE UND J. ZUSSMAN, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman Group Limited (1992). 48
- M. ENDRESS, *Mineralogische und chemische Untersuchungen an CI-Chondriten — Ein Modell zur mineralogisch-kosmochemischen Evolution der CI-Mutterkörper*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster (1994). 40
- G. J. FLYNN, A. LANZIOTTI UND S. R. SUTTON, *Comparisation of pyrrhotite from interplanetary dust and meteorites: evidence for different formation environments*. *Lunar Planet. Sci.*, 32, 1411 (2001). 47
- G. J. FLYNN UND S. R. SUTTON, *Element abundances in stratospheric cosmic dust: Indications for a new chemical type of chondritic material*. *Lunar Planet. Sci.*, 23, 373–374 (1992). 4
- G. J. FLYNN, S. R. SUTTON UND A. LANZIOTTI, *A comparisation of the selenium contents of sulfides from interplanetary dust particles and meteorites*. *Meteorit. Planet. Sci.*, 35, A54 (2000). 46, 47, 50

- A. GRESHAKE, W. KLÖCK, P. ARNDT, M. MAETZ, G. J. FLYNN, S. BAJT UND A. BISCHOFF, *Heating experiments simulating atmospheric entry heating of micrometeorites: Clues to their parent body sources*. Meteorit. Planet. Sci., 33, 267 (1998). 4, 47, 50
- G. W. GRIME UND F. WATT, *Beam Optics of Probe-forming Systems*. Adam Hilger Ltd. (1984). 7
- E. K. JESSBERGER, J. BOHSUNG, S. CHAKAVEH UND K. TRAXEL, *The volatile element enrichment of chondritic interplanetary dust particles*. Earth Planet. Sci. Lett., 112, 91–99 (1992). 4
- E. K. JESSBERGER, A. CHRISTOFORIDIS UND J. KISSEL, *Aspects of the major element composition of Halley's dust*. Nature, 332, 691–695 (1988). 2, 57
- E. K. JESSBERGER, T. STEPHAN, D. ROST, P. ARNDT, M. MAETZ, F. J. STADERMANN, D. E. BROWNLEE, J. BRADLEY UND G. KURAT, *Properties of interplanetary dust: Information from collected samples*. In *Interplanetary Dust*, herausgegeben von E. Grün, B. A. S. Gustafson, S. F. Dermott und H. Fechtig, S. 253–294, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2001). 2, 57
- K. KEIL UND K. FREDRIKSSON, *The iron, magnesium and calcium distribution in coexisting olivines and rhombic pyroxenes in chondrites*. J. Geophys. Res., 64, 3487–3515 (1964). 33
- J. KISSEL, D. E. BROWNLEE, K. BÜCHLER, B. C. CLARK, H. FECHTIG, E. GRÜN, K. HORNING, E. B. IGENBERGS, E. K. JESSBERGER, F. R. KRUEGER, H. KUCZERA, J. A. M. McDONNELL, G. M. MORFILL, J. RAHE, G. H. SCHWEHM, Z. SEKANINA, N. G. UTTERBACK, H. J. VÖLK UND H. A. ZOOK, *Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations*. Nature, 321, 336–337 (1986). 2
- W. KLÖCK, *Korrelierte mineralogische und chemische Untersuchungen an interplanetaren Staubteilchen und an Mikrometeoriten* (1999), Habilitationsschrift, Martin–Luther–Universität Halle–Wittenberg. 39
- C. LEINERT UND E. GRÜN, *Interplanetary dust*. In *Physics and Chemistry in Space*, herausgegeben von R. Schwen und E. Marsch, S. 204–275, Springer Verlag, Berlin (1990). 1
- M. MAETZ, *Scanning Transmission Ion Microscopy zur Bestimmung von Dichteprofilen von Interplanetaren Staubteilchen*. Diplomarbeit, Ruprecht–Karls–Universität Heidelberg (1994). 9, 15

- M. MAETZ, *BIOPIXE an der Heidelberger Protonenmikrosonde*. Dissertation, Ruprecht–Karls–Universität Heidelberg (1997). [6](#)
- M. MAETZ, P. ARNDT, A. GRESHAKE, E. K. JESSBERGER, W. KLÖCK UND K. TRAXEL, *Structural and chemical modifications of microsamples induced during PIXE analysis*. Nucl. Instr. and Meth. B, 109/110, 192–196 (1996). [3](#)
- M. MAETZ, A. NÚÑEZ-RUIZ, T. SCHNEIDER, S. SCHELOSKE, A. WALLIANOS, C. WIES UND K. TRAXEL, *Experimental ray-tracing — a precise and accurate method for the determination of the properties of optical systems*. Nucl. Instr. and Meth. B, 158, 90–96 (1999). [17](#)
- M. MAURETTE, G. IMMEL, C. HAMMER, R. HARVEY, G. KURAT UND S. TAYLOR, *Collection and Curation of IDPs from the Greenland and Antarctic Ice Sheets*. In *Analysis of interplanetary dust*, S. 277–289, AIP Press, New York (1994). [2](#)
- J. A. MAXWELL, J. L. CAMPBELL UND W. J. TEESDALE, *The Guelph PIXE Software Package*. Nucl. Instr. and Meth. B, 43, 218–230 (1989). [23](#)
- O.-A. NEUMÜLLER, *Römpps Chemie–Lexikon, Band 5: Pl–S*. Frankh, 8. Auflage (1987). [31](#)
- J. H. POYNTING, *Radiation in the solar system: Its effect on temperature and its pressure on small bodies*. Phil. Trans. Royal Soc. London A, 202, 525–552 (1903). [1](#)
- T. PRATCHETT, *Die Farben der Magie*. Wilhelm Heyne Verlag, dritte Auflage (1995). [7](#)
- F. J. M. RIETMEIJER, *Aqueous alteration in five chondritic porous interplanetary dust particles*. Earth Planet. Sci. Lett., 102, 148–157 (1991). [48](#)
- H. P. ROBERTSON, *Dynamical effects of radiation in the solar system*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 97, 423–438 (1937). [1](#)
- D. ROST, *TOF–SIMS analyses of interplanetary dust particles*. Dissertation, Ruprecht–Karls–Universität Heidelberg (2000). [35](#), [37](#), [38](#), [40](#), [43](#), [44](#)
- D. ROST, T. STEPHAN UND E. K. JESSBERGER, *Surface analysis of stratospheric dust particles*. Meteorit. Planet. Sci., 34, 637–646 (1999a). [4](#)
- D. ROST, T. STEPHAN, C. WIES UND E. K. JESSBERGER, *Analysis of sections and surfaces of interplanetary dust particles*. Meteorit. Planet. Sci., 34 supp., A99 (1999b), abstract. [29](#)

- H. J. RÖSLER, *Lehrbuch der Mineralogie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1979). 40
- S. SCHELOSKE, W. DÜRR, M. MAETZ, R. PFAHLER, R. REPNOW, H. SCHIEBLER UND K. TRAXEL, *A new PC-controlled device for emittance and brightness measurements*. Nucl. Instr. and Meth. B, 161–163, 302–307 (2000). 17
- G. SCHWEHM UND R. SCHULZ, *Rosetta goes to comet Wirtanen*. Space Science Reviews, 90, 313–319 (1999). 2
- I. M. STEELE, *Compositions and textures of relic forsterite in carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites*. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1379–1395 (1986). 42
- T. STEPHAN, P. ARNDT, E. K. JESSBERGER, W. KLÖCK, K. NAKAMURA, M. MAETZ, D. ROST, K. L. THOMAS-KEPRTA, J. L. WARREN, I. WEBER UND C. WIES, *Comprehensive consortium study of interplanetary dust particles from collector U2071*. Lunar Planet. Sci., 32, 1267 (2001). 3
- T. STEPHAN, E. K. JESSBERGER, W. KLÖCK, H. RULLE UND J. ZEHNPFENNING, *TOF-SIMS analysis of interplanetary dust*. Earth Planet. Sci. Lett., 128, 453–467 (1994a). 48
- T. STEPHAN, E. K. JESSBERGER, H. RULLE, K. L. THOMAS UND W. KLÖCK, *New TOF-SIMS results on hydrated interplanetary dust particles*. Lunar Planet. Sci., XXV, 1341 (1994b). 4
- T. STEPHAN, K. L. THOMAS UND J. L. WARREN, *Comprehensive consortium study of stratospheric particles from one collector*. Meteoritics, 29, 536 (1994c). 3
- T. STEPHAN, K. L. THOMAS UND J. L. WARREN, *Stratospheric Dust Catalog, Particles from Collection Flag U2071, Volume 1* (1994d), Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg. 3, 35, 37, 38, 39, 43, 44, 45, 49
- K. TRAXEL, P. ARNDT, J. BOHSUNG, K.-U. BRAUN-DULLAEUS, M. MAETZ, D. REIMOLD, H. SCHIEBLER UND A. WALLIANOS, *The new Heidelberg proton microprobe: The success of a minimal concept*. Nucl. Instr. and Meth. B, 104, 19–25 (1995). 14, 15, 17
- K. TRAXEL, P. ARNDT, C. FRIEDEL, M. MAETZ, B. POVH, S. SCHELOSKE, T. SCHNEIDER, D. SCHWALM, A. WALLIANOS UND C. WIES, *The Heidelberg Proton Microprobe*. In *Tätigkeitsbericht 1997/1998*, S. 278–286, Max-Planck-Institut für Kernphysik (1999). 17

- C. C. A. H. VAN DER STAP, R. D. VIS UND H. VERHEUL, *Interplanetary dust: Arguments in favour of a late stage nebular origin of the chondritic aggregates*. Lunar Planet. Sci., XVII, 1013–1014 (1986). [4](#)
- R. D. VIS, C. C. A. H. VAN DER STAP UND D. HEYMANN, *On the use of a nuclear microprobe for trace element analysis in meteorites and cosmic dust*. Nucl. Instr. and Meth. B, 22, 380–385 (1987). [4](#)
- R. WALLENWEIN, C. ANTZ, E. K. JESSBERGER UND K. TRAXEL, *proton microprobe analysis of interplanetary dust particles*. In *Interplanetary Matter, Vol. 2*, herausgegeben von Z. Cepelcha und P. Pecina, S. 245–248, Astronomical Institute of the Czechoslovak Academy of Science, Praha (1987). [4](#)
- A. WALLIANOS, P. ARNDT, M. MAETZ, T. SCHNEIDER UND K. TRAXEL, *Accurate quantification resulting from precise beam monitoring and calibration*. Nucl. Instr. and Meth. B, 130, 144–148 (1997). [9](#), [15](#)
- J. L. WARREN UND M. E. ZOLENSKY, *Collection and curation of interplanetary dust particles recovered from the stratosphere by NASA*. In *Analysis of interplanetary dust*, S. 245–253, AIP Press, New York (1994). [2](#)
- C. WIES, *Bestimmung der Spurenelementgehalte Interplanetarer Staubteilchen*. Diplomarbeit, Westfälische–Wilhelms–Universität Münster (1998). [15](#), [17](#), [27](#), [35](#), [38](#), [43](#), [44](#)
- C. WIES, E. K. JESSBERGER, W. KLÖCK, M. MAETZ, D. ROST, T. STEPHAN, K. TRAXEL UND A. WALLIANOS, *Mineral-specific trace element contents of interplanetary dust particles*. Nucl. Instr. and Meth. B, 181, 539–544 (2001). [3](#)

Index

- Absorbertransmission, 8
- Absorptionskoeffizient, 8
- Absorptionsweg, 8
- ADD-Datei, 24
- Apatit, 40
- Asteroiden, 1

- Brightness, 17

- Cassini, G.D., 1

- Datenaufnahmesystem, 17

- Energy straggling, 14

- Flächendichte, 9
- Fluoreszenzausbeute, 7
- Funny-Absorber, 57

- H-File, 22
- H2MAP.EXE, 24
- HADD.EXE, 24
- HL2MAP.EXE, 25
- HOSPK.EXE, 25
- HSPK.EXE, 25
- HSUM.EXE, 23

- IDP
 - U2071 C3, 43, 64
 - Konzentrationen, 64
 - Mappings, 43
 - U2071 E8, 45, 65
 - Konzentrationen, 65–67
 - Mappings, 45
 - U2071 H9, 49, 68
 - Konzentrationen, 68–70
 - Mappings, 49
 - U2071 L1, 37, 59
 - Konzentrationen, 59–63
 - Mappings, 37

- IDPs
 - Dünnschnitte, 29
 - Lebensdauer der, 1
 - Minerale, 29
 - Quellen der, 1
 - Sammlung der, 2

- K-Faktor, *siehe* RBS
- Kapton, 30, 31
- Kinematischer Faktor, *siehe* RBS
- Kollektor-Projekt, 3
- Kometen, 1
 - Hale-Bopp, 1
 - Wild-2, 2
 - Wirtanen, 2

- Listmode, 20

- Mapping, 19
- Matrix, 8
- Messaufbau, 14
- Mondgestein, 1
- Moseley'sches Gesetz, 7
- Mylar, 31, 56

- Nachweiswahrscheinlichkeit, 8

- Olivin, 41, 42, 48, 51, 52

- Pentlandit, 46, 50
- PET, *siehe* Mylar
- PIXE, 6
- PIXEL-Datei, 25
- Pixelmode, 17, 20
- Polyethylenterephthalat, *siehe* Mylar

- Polyimid, *siehe* Kapton
- Poynting–Robertson–Effekt, 1
- Probenshift, 18
- Protonenmikrosonde, 17
 - Betriebsarten, 17
- Röntgenstrahlung
 - ausbeute, 9
 - charakteristische, 7
 - Energie, 7
 - Linienintensität, 7
- Raummissionen, 2
 - Rosetta, 2
 - Stardust, 2
- Raumwinkel, 8
- RBS, 10, 27
 - K–Faktor, 10
 - Raumwinkel, 27
 - Wirkungsquerschnitt, 10, 12
- ROI–Datei, 24
- Rutherford Backscattering, *siehe* RBS
- Serpentin, 39, 52
- STIM, 9
- Stopping Power, 9, 13
- Talk, 48
- Verzweigungsverhältnis, 7
- Wirkungsquerschnitt
 - PIXE, 7
 - RBS, 10, 12
- Yield, 9
- Zodiakallicht, 1

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Ich danke Prof. Dr. Elmar K. Jeßberger für das interessante Thema, die Betreuung während der gesamten Zeit sowie für das Vertrauen, das er in mich setzte.

Prof. Dr. Bogdan Povh gebührt mein Dank dafür, dass ich in seiner Gruppe am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg arbeiten durfte und dafür, dass er diese Arbeit finanziert hat.

HDoz. Dr. Thomas Stephan danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens, die Bereitstellung der verwendeten IDPs, für die Beantwortung sehr vieler Fragen und die sehr gute Zusammenarbeit.

Ich danke Prof. Dr. Rainer Santo und Prof. Dr. Manfred Stingl für die Zusage, mich zu prüfen.

Dr. Kurt Traxel danke ich für jede Unterstützung, die er mir zukommen ließ, und die interessanten und anregenden Gespräche. Besonders aber danke ich ihm dafür, dass er die PIXE-Gruppe in seiner einzigartigen Weise leitet und die Gruppe zu einer „Familie“ macht, zu der ich gehören durfte.

Frau Carola Friedel unterstützte und verwöhnte uns auf ihre Art. Ihr danke ich für all die „Kleinigkeiten“, die sie so nebenbei erledigte, für die gute Versorgung der Gruppe mit Brötchen, Schokolade, guter Laune... und natürlich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Dr. Mischa Maetz möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen. Er hat mir trotz seiner Erkrankung immer hilfreich zur Seite gestanden, Korrektur gelesen, Tipps und Anregungen gegeben... Diese Liste könnte noch lange fortgesetzt werden. Auf ihn konnte ich mich immer verlassen. Meine guten Wünsche begleiten ihn.

Herrn Dr. *αλεχ βαλλιανος* danke ich für die die vielen konstruktiven Gespräche und die Nerven, mir jede Frage auch zu den unmöglichsten Zeiten zu beantworten. Für die Hilfe bei den Messungen und Auswertungen danke ich ihm ebenfalls.

Herrn Stefan Scheloske, Dr. Thorsten Schneider und Dr. Zsofia Kertez danke ich für die gute und konstruktive Zusammenarbeit innerhalb der Gruppe.

Dr. Wolfgang Klöck danke ich ganz besonders für seine Hilfe bei der kosmochemischen Interpretation der Messdaten und für die Beantwortung vieler Fragen über IDPs.

Auch Dr. Det Rost gebührt mein Dank für die gute Zusammenarbeit während der letzten Jahre.

Ulla Heitmann danke ich für die Anfertigung der in dieser Arbeit verwendeten Dünnschnitte.

Tim Röstermund war mir immer ein Freund und versorgte mich mit Neuigkeiten aus Münster. Hierfür danke ich ihm.

Dem Beschleunigerteam um Herrn Dr. Repnow, besonders Herrn Dürr und dem Team von Herrn Schreiner, danke ich für die technische Unterstützung am Beschleuniger.

Herrn Terry Pratchett danke ich für die Scheibenwelt Romane, Herrn Douglas Adams für die „Anhalter“-Trilogie in fünf Teilen, „Dirk Gently’s Holistische Detektei“ und „Der lange dunkle Fünfuhrtee der Seele“. Ihre Bücher haben mich sehr oft aufgemuntert und zum Lachen und Nachdenken angeregt.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während der Studienjahre und dafür, dass sie mir das Studium ermöglicht haben.

Am meisten aber möchte ich mich bei meiner Frau Moni und meinen Kindern Alia und Jannek bedanken: für die unendliche Geduld, die sie aufbringen mussten, für das Verständnis für die viele Zeit, die ich ohne sie verbracht habe, und für die Liebe, die sie mir immer noch entgegen bringen.

Lebenslauf

Christian Wies

geboren am 01.04.1971 in Coesfeld

verheiratet seit dem 22.10.1999 mit Monika Brinkmann

Kinder:

Alia Hannah Brinkmann, geb. 23.12.1992

Jannek Sebastian Brinkmann, geb. 07.12.1994

Eltern:

Herbert Wies

Gisela Mütter, geb. Niewind

Schulbildung:

08.1977 bis 01.1981 Nikolausschule Rosendahl Holtwick

01.1981 bis 07.1981 Antonius Grundschule Rosendahl Darfeld

08.1981 bis 07.1987 Städt. Realschule Billerbeck

08.1987 bis 06.1990 St. Pius Gymnasium Coesfeld

Hochschulreife:

am 09.06.1990, St. Pius Gymnasium in Coesfeld

Studium:

Physik an der Universität Münster von 10.1990 bis 11.1998

Promotionsstudiengang:

Planetologie an der Universität Münster seit 04.1999

Prüfungen

Diplom im Fach Physik am 16.11.1998 an der Universität Münster

Diplomarbeit am Institut für Planetologie, WWU Münster

Thema der Diplomarbeit:

Bestimmung der Elementzusammensetzung interplanetarer Staubteilchen

Tätigkeiten:

07.1992 bis 04.1997 studentische Aushilfe, Copy Center, Münster

04.1997 bis 10.1998 Hilfsoperateur, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

11.1998 bis 12.1998 Studentische Hilfskraft, Universität Münster

01.1999 bis 07.2001 Doktorand, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

seit 08.2001 Doktorand, Institut für Planetologie, Universität Münster

Beginn der Dissertation:

01.1999, Institut für Planetologie der Universität Münster und Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, bei Prof. Dr. Elmar K. Jeßberger, Institut für Planetologie, WWU Münster