

**STRUKTURELLE, CHEMISCHE
UND ISOTOPISCHE ANALYSEN
NANOSKALIGER PRÄSOLARER
UND FRÜHER SOLARER KONDENSATE**

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES GRADES
"DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN"
AM FACHBEREICH PHYSIK
DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT IN MAINZ

THOMAS BERG
GEB. IN WIESBADEN
MAINZ, DEN 2. MÄRZ 2009
(D77)

Tag der mündlichen Prüfung

9. Juni 2009

Meiner Familie

Kurzfassung

Neben astronomischen Beobachtungen mittels boden- und satellitengestützter Instrumente existiert ein weiterer experimenteller Zugang zu astrophysikalischen Fragestellungen in Form einer Auswahl extraterrestrischer Materials, das für Laboruntersuchungen zur Verfügung steht. Hierzu zählen interplanetare Staubpartikel, Proben, die von Raumfahrzeugen zur Erde zurückgebracht wurden und primitive Meteorite. Von besonderem Interesse sind sog. primitive kohlige Chondrite, eine Klasse von Meteoriten, die seit ihrer Entstehung im frühen Sonnensystem kaum verändert wurden. Sie enthalten neben frühem solarem Material präsolare Minerale, die in Sternwinden von Supernovae und roten Riesensternen kondensiert sind und die Bildung unseres Sonnensystems weitgehend unverändert überstanden haben. Strukturelle, chemische und isotopische Analysen dieser Proben besitzen demnach eine große Relevanz für eine Vielzahl astrophysikalischer Forschungsgebiete.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Laboranalysen mittels modernster physikalischer Methoden an Bestandteilen primitiver Meteorite durchgeführt. Aufgrund der Vielfalt der zu untersuchenden Eigenschaften und der geringen Größen der analysierten Partikel zwischen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern mussten hierbei hohe Anforderungen an Nachweiseffizienz und Ortsauflösung gestellt werden.

Durch die Kombination verschiedener Methoden wurde ein neuer methodologischer Ansatz zur Analyse präsolarer Minerale (beispielsweise SiC) entwickelt. Aufgrund geringer Mengen verfügbaren Materials basiert dieses Konzept auf der parallelen nichtdestruktiven Vorcharakterisierung einer Vielzahl präsolarer Partikel im Hinblick auf ihren Gehalt diagnostischer Spurenelemente. Eine anschließende massenspektrometrische Untersuchung identifizierter Partikel mit hohen Konzentrationen interessanter Elemente ist in der Lage, Informationen zu nukleosynthetischen Bedingungen in ihren stellaren Quellen zu liefern.

Weiterhin wurden Analysen meteoritischer Nanodiamanten durchgeführt, deren geringe Größen von wenigen Nanometern zu stark modifizierten Festkörpereigenschaften führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine quantitative Beschreibung von Quanteneinschluss-Effekten entwickelt, wie sie in diesen größenverteilten Halbleiter-Nanopartikeln auftreten. Die abgeleiteten Ergebnisse besitzen Relevanz für nanotechnologische Forschungen.

Den Kern der vorliegenden Arbeit bilden Untersuchungen an frühen solaren Partikeln, sog. refraktären Metall Nuggets (RMN). Mit Hilfe struktureller, chemischer und isotopischer Analysen, sowie dem Vergleich der Ergebnisse mit thermodynamischen Rechnungen, konnte zum ersten Mal ein direkter Nachweis von Kondensationsprozessen im frühen solaren Nebel erbracht werden. Die analysierten RMN gehören zu den ersten Festkörperkondensaten, die im frühen Sonnensystem gebildet wurden und scheinen seit ihrer Entstehung nicht durch sekundäre Prozesse verändert worden zu sein. Weiterhin konnte erstmals die Abkühlrate des Gases des lokalen solaren Nebels, in dem die ersten Kondensationsprozesse stattfanden, zu 0.5 K/Jahr bestimmt werden, wodurch ein detaillierter Blick in die thermodynamische Geschichte des frühen Sonnensystems möglich wird. Die extrahierten Parameter haben weitreichende Auswirkungen auf die Modelle der Entstehung erster solarer Festkörper, welche die Grundbausteine der Planetenbildung darstellen.

Abstract

Besides astronomical observations by means of ground- and satellite-based instruments another experimental approach to astrophysical questions exists in the form of a variety of extraterrestrial materials that are available for laboratory analysis. These are interplanetary dust particles (IDPs), samples that were returned to earth by spacecraft, and primitive meteorites. So-called primitive carbonaceous chondrites, a particular class of meteorites that experienced only marginal alteration since their formation in the early solar system are of outstanding interest. In addition to early solar system material, these bodies contain presolar minerals that formed in the stellar winds of red giant stars and the ejecta of supernovae, and survived the formation of the solar system largely unaltered. Thus, structural, chemical and isotopic analysis of these samples is highly relevant for a multiplicity of astrophysical fields of research.

In the framework of this dissertation, laboratory studies of components of primitive meteorites were carried out based on physical state-of-the-art analysis methods. Due to the diversity of characteristics and the small sizes of the analyzed particles between some nanometers and a few micrometers, high demands were put on detection efficiency and lateral resolution.

The combination of several methods led to a new methodological approach concerning the investigation of presolar minerals like SiC. Given the constraint of small amounts of available sample material, this concept is based on the parallel nondestructive pre-characterization of a large number of presolar particles with regard to contents of diagnostic trace elements. Subsequent mass spectrometric analysis with isotopic resolution of identified particles with high concentrations of interesting elements is suited to obtain information on the nucleosynthetic conditions inside their stellar sources.

In addition, studies of meteoritic nanodiamonds were performed. The small sizes of these particles of only a few nanometers lead to pronounced modifications of their solid state properties. Within this dissertation a quantitative description of quantum confinement effects, as they occur in these semiconductor nanoparticles, was developed. The deduced results are of relevance for nanotechnological research.

The main point of this thesis are studies of early solar system particles, so-called refractory metal nuggets (RMN). Utilizing structural, chemical and isotopic analysis, as well as from the comparison of the results with thermodynamic calculations, direct evidence for condensation processes in the early solar nebula could be deduced for the first time. The investigated RMN are among the first solid state condensates that formed in the early solar system and seem to have never experienced any secondary alteration. Additionally, the cooling rate of the local gaseous environment of the solar nebula in which the earliest condensation processes took place could be determined for the first time as 0.5 K/year. This allows for a detailed insight into the thermodynamic history of the early solar system. The deduced parameters have far-reaching impact on models of the formation of early solar solid bodies, which represent the basic building blocks of planet formation.

Inhaltsverzeichnis

1	Astrophysikalische Motivation	7
1.1	Primordiale Nukleosynthese	8
1.2	Syntheseprozesse schwerer Elemente	8
1.2.1	Bildung der Elemente bis Eisen	9
1.2.2	Bildung der Elemente schwerer als Eisen	10
1.3	Stellare Quellen der Nukleosynthese und deren Evolution	12
1.3.1	Rote Riesensterne	13
1.3.2	Massive Sterne und Supernovae	14
1.3.3	Exotische Quellen der Nukleosynthese	15
1.4	Entstehung des Sonnensystems	16
1.4.1	Kondensationsprozesse im frühen Sonnensystem	17
1.5	Präsolarer Staub	18
1.5.1	Präsolares Siliziumkarbid	19
1.5.2	Präsolarer Diamant	21
1.6	Meteorite	21
1.6.1	Klassifikation der Meteorite	22
1.6.2	Primitive kohlige Chondrite	23
1.7	Meteoritische Materie im Labor	24
2	Methoden	25
2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	25
2.1.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	27
2.1.2	Quantifizierung chemischer Zusammensetzungen mit EDX	28
2.2	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)	29
2.2.1	Ortsaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	31
2.2.2	Synchrotronstrahlungsquellen	32
2.2.3	WERA-beamline der Ångströmquelle Karlsruhe	33
2.2.4	Korrekturverfahren für abbildende NEXAFS-Messungen	34
2.3	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	34
2.3.1	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)	37
2.3.2	Lateral hochauflösende SIMS (NanoSIMS)	39
3	Präparation der Proben	41
3.1	Der Meteorit Murchison	41
3.2	Isolation präsolarer und früher solarer Partikel	42

4	Kopplung von NEXAFS mit TOF-SIMS zur Analyse präsolarer Minerale	43
4.1	Charakterisierung der Probe	44
4.2	Abbildende NEXAFS Messungen	45
4.2.1	Mathematische Grundlagen des spektralen Entmischens	46
4.2.2	Auswertung der NEXAFS Bildserien	46
4.2.3	Resultate der NEXAFS Analysen	47
4.3	Abbildende TOF-SIMS Messungen	49
4.3.1	Ergebnisse der TOF-SIMS Analysen	50
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	52
5	Spurenelement-Nachweisgrenzen von EDX und NEXAFS	53
5.1	Produktion der Standards	53
5.1.1	Aufdampfung von Stufenprofilen	54
5.1.2	Implantation von Konzentrationsprofilen	54
5.2	Spurenelement-Nachweisgrenzen	57
5.2.1	Spurenelement-Nachweisgrenzen von EDX	57
5.2.2	Spurenelement-Nachweisgrenzen von NEXAFS	61
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	66
6	Quanteneinschluss in meteoritischen Nanodiamanten	67
6.1	Charakterisierung der Probe	68
6.2	Abbildende NEXAFS Messungen	69
6.3	Analyse der Größenverteilung von $C\delta$ Nanodiamanten	70
6.4	Auswertung der modifizierten NEXAFS-Signaturen	72
6.4.1	Interpretation der Resultate	76
6.5	Zusammenfassung und Ausblick	78
7	Direkter Nachweis von Kondensation im frühen Sonnensystem	79
7.1	Refraktäre Metalle in primitiven Meteoriten	79
7.1.1	Bildungsmechanismen von RMN	80
7.2	Charakterisierung der Probe	81
7.3	NanoSIMS Analysen	82
7.4	Größenverteilung und Morphologie der RMN	84
7.5	Theorie von Kondensationsprozessen	86
7.5.1	Ansatz des thermodynamischen Equilibriums	86
7.5.2	Refraktäre Oxide	88
7.5.3	Resultate der Kondensationsrechnungen	90
7.6	Analyse der chemischen Zusammensetzung der RMN	92
7.6.1	Mittlere Zusammensetzung	93
7.6.2	Systematik der individuellen Zusammensetzungen	95
7.7	Abkühlrate des solaren Nebels	98
7.8	Zusammenfassung und Ausblick	100

8 Zusammenfassung und Ausblick	101
A Chemische Zusammensetzungen der RMN	103
B Veröffentlichungen	105
C Konferenzbeiträge	107
Abbildungsverzeichnis	109
Tabellenverzeichnis	111
Literaturverzeichnis	113

1 Astrophysikalische Motivation

Mich erstaunen Leute,
die das Universum begreifen wollen,
wo es schwierig genug ist,
in Chinatown zurechtzukommen.

(Woody Allen)

Die Frage nach der Entstehung und Evolution der stofflichen Vielfalt des Universums motiviert seit jeher eines der grundlegendsten Forschungsgebiete der Naturwissenschaften. Es ist von elementarem Interesse die Prozesse zu erfassen, die in einer viele Milliarden Jahre andauernden Evolution des Universums die unglaublich komplexen Strukturen hervorgebracht haben, die uns heute umgeben. Dieses Bemühen gipfelt in unserer Zeit der modernen Naturwissenschaften in globalen kosmologischen Modellen und in astrophysikalischen Beschreibungen isolierter Objekte und deren Wechselwirkung. Der experimentelle Zugang zur Untersuchung dieser Objekte basiert hierbei auf zwei sehr unterschiedlichen Ansätzen.

Zum einen stehen für die astronomische Beobachtung und Vermessung leistungsfähige boden- und satellitengestützte Instrumente zur Verfügung. Da eine sehr große Zahl von Körpern in verschiedenen Zuständen ihrer Evolution beobachtet werden kann, ist es möglich ihre Entwicklung, die sich über extrem große Zeiträume erstreckt, zu erfassen und quantitativ zu beschreiben.

Auf der anderen Seite existiert eine Auswahl extraterrestrischen Materials, das für Laboruntersuchungen zugänglich ist und große astrophysikalische Relevanz besitzt. Hierzu zählen Meteorite, interplanetare Staubpartikel und seit den Apollo Missionen Ende der 1960er Jahre Proben, die von Raumfahrzeugen zur Erde zurückgebracht wurden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Analysen extraterrestrischen Materials mittels moderner physikalischer Methoden und den astrophysikalischen Implikationen, die sich aus der Interpretation der gewonnenen Daten ergeben. Von besonderem Interesse sind hierbei die Evolution von Sternen und die stellare Nukleosynthese, sowie die Entstehung unseres Sonnensystems.

Bevor die verwendeten Analysemethoden erläutert und die gewonnenen Daten dargestellt und einer Interpretation zugeführt werden, soll in diesem Kapitel ein Überblick über den aktuellen Stand der relevanten Gebiete der Astrophysik gegeben werden.

1.1 Primordiale Nukleosynthese

Das heute weitgehend anerkannte Standardmodell der Kosmologie geht von der Geburt des Universums aus einem Zustand unendlicher Dichte und Temperatur vor 13.7 Milliarden Jahren aus [1]. Unmittelbar nach diesem "Urknall" (oder englisch "Big Bang") lag der gesamte Materieinhalt aufgrund der extrem hohen Temperaturen als Quark-Gluon-Plasma vor. Aufgrund der fortschreitenden Expansion und der damit verbundenen Abkühlung des Universums konnten sich nach Sekundenbruchteilen bei einer Temperatur um 10^{10} K stabile Neutronen und Protonen bilden. Einige Minuten später war die Temperatur weit genug gefallen um deren Fusion zu ersten Atomkernen zu erlauben [2]. Während dieser primordialen Nukleosynthese wurden theoretischen Vorhersagen zufolge zu ca. 8% (nach Anzahl) Heliumkerne gebildet, sowie Spuren von Deuterium (^2H), ^3He , ^6Li und ^7Li . Schwere Atomkerne konnten unter den herrschenden Bedingungen nicht erzeugt werden, da die entsprechenden Reaktionen aufgrund des Fehlens stabiler Isotope der Massen $A = 5$ und $A = 8$ unterbrochen wurden¹. Die verbleibenden 92% Protonen stellen die späteren Wasserstoffkerne dar.

Diese Modellvorhersagen wurden durch astronomische Beobachtungen hervorragend bestätigt. Spektroskopische Untersuchungen an den ältesten bekannten Sternen zeigen eine chemische Zusammensetzung der optisch zugänglichen Sternatmosphären, die ausgezeichnet mit der durch die primordiale Nukleosynthese vorausgesagten chemischen Zusammensetzung des frühen Universums übereinstimmt [3].

1.2 Syntheseprozesse schwerer Elemente

Fast alle schwereren Elemente² wurden später im Innern von Sternen durch Kernreaktionen ausgehend von bereits vorhandenen Atomkernen aus der primordialen Nukleosynthese gebildet. Prinzipiell mögliche Reaktionen sind thermonukleare Fusion und Neutroneneinfang. Die hierfür notwendige thermisch bedingte kinetische Energie der beteiligten Kerne bzw. Dichte an freien Neutronen wird nur in den Kernbereichen stellarer Objekte erreicht. Ein Nachweis aktiver Nukleosynthese in einer Vielzahl von Sternen unserer Galaxie konnte durch das γ -Teleskop COMPTEL an Bord des CGRO-Satelliten (Compton Gamma Ray Observatory) erbracht werden [4]. Abb. 1.1 zeigt eine Durchmusterung des gesamten Himmels im Licht der 1.809 MeV γ -Linie, die beim radioaktiven Zerfall von ^{26}Al zu ^{26}Mg emittiert wird. Das nachgewiesene ^{26}Al muss demnach vor nur wenigen Halbwertszeiten ($T_{1/2} = 7.17 \cdot 10^5$ Jahre) durch stellare Nukleosynthese produziert und in die spektroskopisch zugänglichen Bereiche emporgemischt worden sein.

Eine Grundlage des theoretischen Verständnisses der stellaren Nukleosynthese wurde be-

¹Dieser "Flaschenhals" wird in Sternen durch den 3α -Prozess überwunden (siehe Kap. 1.2.1), der jedoch zu langsam abläuft um in der kurzen Zeitspanne der primordialen Nukleosynthese aktiv gewesen zu sein.

²Ausnahmen sind leichte Nuklide wie beispielsweise ^6Li , ^9Be , ^{10}B und ^{11}B , die durch Kernreaktionen ausgelöst durch kosmische Strahlung erzeugt werden.

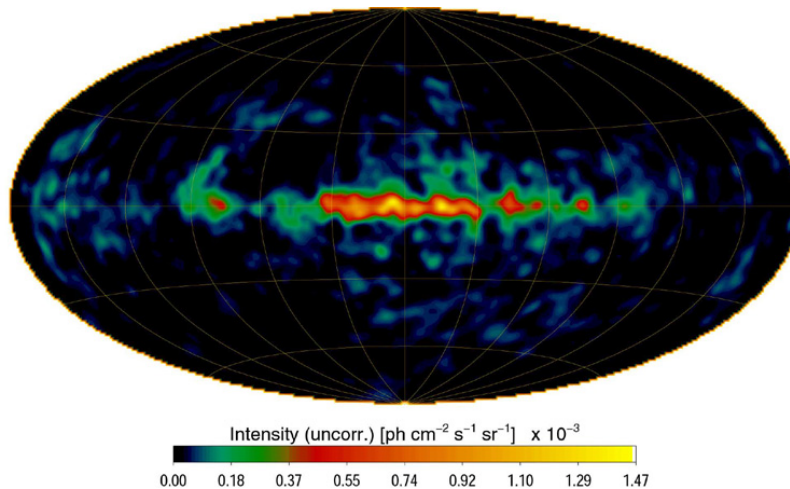


Abbildung 1.1: Durchmusterung des gesamten Raumwinkels im "Licht" des Zerfalls von radioaktivem ^{26}Al . Die horizontale Struktur wird durch die hohe Sternkonzentration in der galaktischen Ebene hervorgerufen.

reits in den 1950er Jahren entwickelt [5]. Ein entscheidendes Kriterium zur Charakterisierung möglicher Reaktionskanäle ist die Bindungsenergie pro Nukleon der beteiligten Kerne. Diese besitzt in der Gegend um Eisen ($A \approx 60$) ein Maximum, was zu prinzipiell unterschiedlichen Bildungsprozessen von leichten Atomkernen bis Eisen, und schwereren Kernen ausgehend von Eisen führt.

1.2.1 Bildung der Elemente bis Eisen

Grundlage der Synthese von leichten Elementen bis Eisen ($Z = 26$) ist die thermonukleare Fusion von leichteren Atomkernen. Hierbei muss die Coulomb-Abstoßung zwischen den geladenen Kernen überwunden werden, was eine Temperatur von mindestens einigen 10^6 K erforderlich macht. Da die Bindungsenergie pro Nukleon der gebildeten Atomkerne größer ist als diejenige der Ausgangskerne, sind die zugrundeliegenden Kernreaktionen exotherm. Sie stellen die Energiequellen der Sterne dar. Der hierdurch im Kern des Sterns erzeugte Strahlungsdruck stabilisiert diesen gegen einen Kollaps unter dem gravitativen Einfluss seiner eigenen Masse und erzeugt ein hydrostatisches Gleichgewicht. Ausgangspunkt dieser Reaktionskette ist das sog. Wasserstoffbrennen, also die Fusion von vier Protonen zu einem Heliumkern. Abhängig von Druck und Temperatur, die (massenabhängig) im Kern des Sterns erreicht werden, sowie dessen Metallizität³, wird diese effektive Synthese im Wesentlichen durch zwei Reaktionskanäle realisiert [6]. In relativ massearmen Sternen wie beispielsweise der Sonne, also bei niedrigen Kerntemperaturen um 10^7 K,

³Im astrophysikalischen Sprachgebrauch hat es sich durchgesetzt, alle Elemente schwerer als Helium als Metalle zu bezeichnen.

überwiegt die sog. Proton-Proton-Kette (pp-Kette), bei der pro gebildetem Heliumkern effektiv $\Delta E(4^1\text{H} \rightarrow ^4\text{He}) = 26.23 \text{ MeV}$ freigesetzt werden. Hierbei wird über die sukzessive Synthese von ^2H und ^3He ein ^4He -Kern gebildet. Bei höheren Temperaturen, also in massereicheren Sternen, und bei ausreichender Konzentration von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Kernen nimmt der CNO-Zyklus (auch Bethe-Weizsäcker-Zyklus genannt) eine dominante Rolle ein. Hierbei dienen C, N und O als Katalysatoren, die am Ende des Zyklus quantitativ "zurückersetzt" werden. Der Hauptzyklus setzt pro erzeugtem Heliumkern effektiv $\Delta E(4^1\text{H} \rightarrow ^4\text{He}) = 24.97 \text{ MeV}$ frei. Die primäre Energieausbeute beider Prozesse ist identisch und beträgt 26.73 MeV . Die angegebenen Abweichungen kommen durch Emission von Neutrinos zustande, die nicht zur Energiebilanz des Sterns beitragen. Ist der Wasserstoffvorrat in der aktiven "Brennzone" weitgehend aufgebraucht lässt die stabilisierende Energiefreisetzung nach und führt zu einer Kontraktion des Sterns. Die hiermit verbundene Temperaturerhöhung ermöglicht die Fusion schwererer Kerne. Im nächsten Schritt setzt ab ca. 10^8 K das Heliumbrennen ein, bei dem im 3α -Prozess drei Heliumkerne zu einem ^{12}C -Kern fusioniert werden. Durch weiteren Einfang eines α -Teilchens wird ^{16}O erzeugt. Zusätzlich wird aus ^{14}N -Kernen ^{22}Ne gebildet, das über die Reaktion $^{22}\text{Ne}(\alpha, n)^{25}\text{Mg}$ freie Neutronen für den Aufbau von Kernen schwerer als $A \approx 60$ liefert, auf den in den Kapiteln 1.2.2 und 1.3.1 näher eingegangen wird.

Nach Erschöpfung des entsprechenden "Brennstoffvorrates" und weiterer Kontraktion des Sterns setzen nacheinander das Kohlenstoffbrennen, Neonbrennen, Sauerstoffbrennen und schließlich das Siliziumbrennen ein, das bis zur Synthese von Elementen der Eisengruppe führt. Da die Energieausbeute mit steigender Brennphase abnimmt, kann die Stabilität des hydrodynamischen Gleichgewichts nur für immer kürzere Zeitspannen gewährleistet werden, bevor es zur weiteren Kontraktion des Sterns kommt. Ein Stern mit einer Ausgangsmasse von $25 M_{\odot}$ (25 Sonnenmassen) bezieht aus dem Wasserstoffbrennen etwa $7 \cdot 10^6$ Jahre seine Energie. Das Siliziumbrennen dauert hingegen nur ca. einen Tag.

1.2.2 Bildung der Elemente schwerer als Eisen

Atomkerne schwerer als $A \approx 60$ können aufgrund des endothermen Charakters der notwendigen Kernreaktionen nicht in stabilen Brennphasen eines Sterns durch thermonukleare Fusion gebildet werden. Vielmehr werden sie im Wesentlichen durch die Anlagerung von freien Neutronen an "Saatkerne" erzeugt. Diese Reaktionen sind im Vergleich zu thermonuklearen Fusionsreaktionen nur schwach temperaturabhängig, da die Neutronen keinen Coulombwall überwinden müssen. Es werden zwei Prozesse des Neutroneneinfangs unterschieden, die für die Produktion von unterschiedlichen Gruppen von Nukliden verantwortlich sind und in sehr unterschiedlichen stellaren Quellen ablaufen [7].

Der sog. "s-Prozess" (von engl. "slow neutron capture", also "langsamer Neutroneneinfang") ist durch mittlere Zeiten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Neutroneneinfängen durch einen Kern ausgezeichnet, die deutlich länger sind als die Halbwertszeiten der erzeugten radioaktiven Nuklide. Da diese instabil gegen β^- -Zerfall sind, verläuft der s-Prozesspfad entlang des "Tals der Stabilität" in der Nuklidkarte (siehe Abb. 1.2). Typische

Zeiten zwischen aufeinanderfolgenden Neutroneneinfängen liegen in der Größenordnung von 10^3 Jahren, was nur in langfristig stabilen Brennphasen eines Sterns realisiert werden kann. Terminiert wird der s-Prozess durch die Bildung von ^{209}Pb , das instabil gegen β^- -Zerfall ist und in das letzte stabile Nuklid ^{209}Bi zerfällt. Eine detaillierte Beschreibung der stellaren Objekte, in denen der s-Prozess abläuft, sowie deren Evolution wird in Kapitel 1.3.1 gegeben.

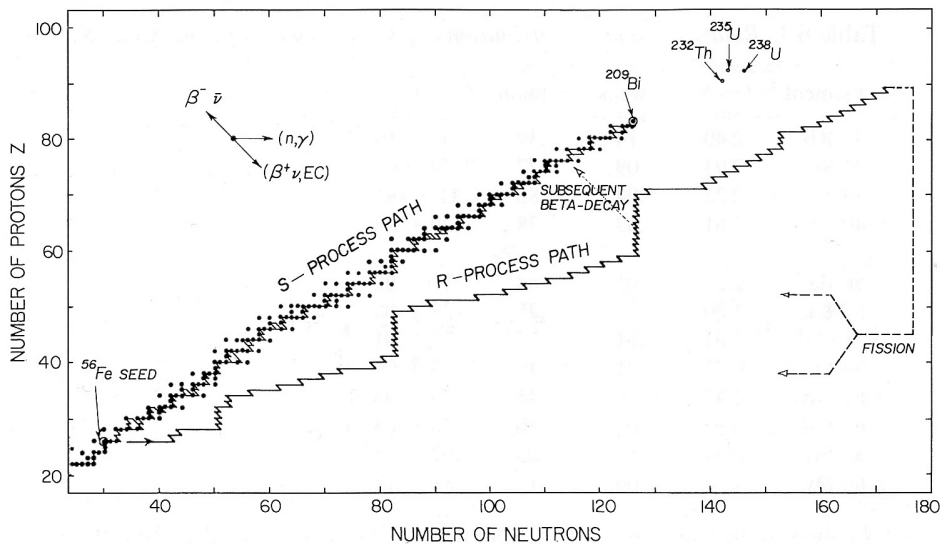


Abbildung 1.2: Illustration der Reaktionspfade von s- und r-Prozess (siehe unten) in der Nuklidkarte. Die stabilen Isotope sind als schwarze Punkte dargestellt.

Der beschriebene Mechanismus kann allerdings nicht alle stabilen Isotope der Elemente bis Bi ($Z = 83$) erzeugen. Gleiches gilt für die langlebigen, in der Natur vorkommenden Uran- und Thorium- Isotope. Diese Nuklide sind durch instabile Isotope mit relativ kurzen Halbwertszeiten vom s-Prozess abgeschirmt (siehe beispielsweise ^{133}Xe in Abb. 1.3, dessen Zerfall die Bildung von ^{134}Xe und ^{136}Xe im s-Prozess unterdrückt).

Die vom s-Prozess nicht erreichbaren neutronenreichen Nuklide werden durch den sog. "r-Prozess" (von engl. "rapid neutron capture", also "schneller Neutroneneinfang") gebildet. Stehen sehr große Neutronenflüsse zur Verfügung, so kann ein Atomkern in einer kurzen Zeitspanne viele (typischerweise 10 bis 30) Neutronen anlagern ohne einen Zerfall zu erleiden. Auf diese Weise wird Materie auf der sehr neutronenreichen Seite des "Tals der Stabilität" erzeugt. Nach dem Aussetzen des hohen Neutronenflusses zerfallen die Kerne über β^- -Zerfälle in ihre stabilen Isobare (siehe Abb. 1.2). Terminiert wird der r-Prozess durch neutroneninduzierte Kernspaltung oder β -verzögerte Spaltung im Massenbereich um $A \approx 270$ [8]. Diese Obergrenze ist allerdings nicht gesichert und Gegenstand aktueller Forschung. Die für den r-Prozess notwendigen extrem hohen Neutronenflüsse werden nur

in explosiven Szenarien erreicht und werden auch dort nur für kurze Zeiten in der Größenordnung von Sekunden aufrecht erhalten (siehe Kap. 1.3.2).

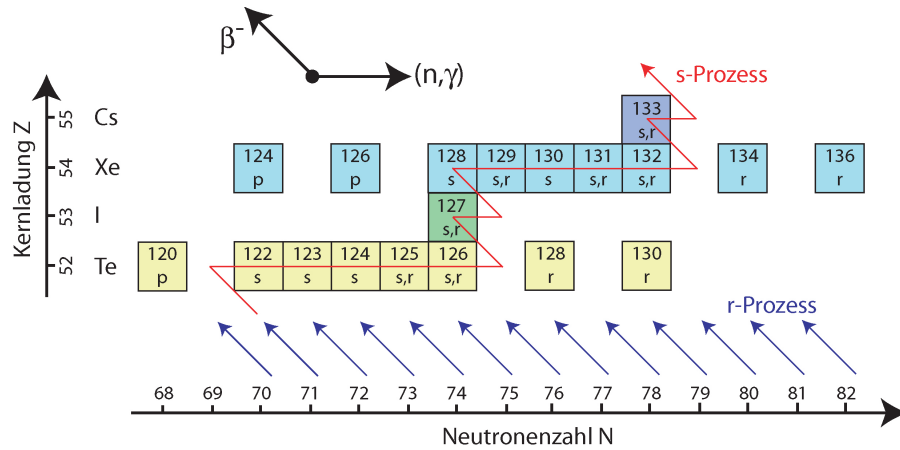


Abbildung 1.3: Verlauf des s-Prozesspfades im Massenbereich um $A = 130$. Die Nuklide ^{128}Te , ^{130}Te , ^{134}Xe und ^{136}Xe sind durch radioaktive Isotope vom s-Prozess abgeschirmt.

Es existiert noch ein dritter Prozess für die Bildung schwerer Nuklide oberhalb von Eisen. Dieser für die Bildung von protonenreichen Kernen verantwortliche p-Prozess basiert auf verschiedenen Mechanismen wie der Erzeugung und dem Einfang von Positronen, Protoneneinfang und (γ, n) , bzw. (p, n) Reaktionen [9]. Die Häufigkeiten der p-Prozessisotope liegen typischerweise um zwei bis drei Größenordnungen unter denjenigen von s- und r-Prozessnukliden. Da der p-Prozess eine untergeordnete Rolle spielt, soll hier nicht näher auf ihn eingegangen werden.

Die Mehrzahl der natürlich vorkommenden stabilen Nuklide stellt eine Mischung aus s- und r-Prozessbeiträgen dar (in Abb. 1.3 mit "s,r" gekennzeichnet). Dennoch werden unter den Elementen schwerer als Eisen 41 Isotope ausschließlich durch den r-Prozess produziert. Die Anzahl reiner s-Prozessnuklide ist mit 35 etwas niedriger [10].

1.3 Stellare Quellen der Nukleosynthese und deren Evolution

Aufgrund der extrem unterschiedlichen Neutronenflüsse, die zur Realisierung des s- bzw. r-Prozesses notwendig sind, müssen sich die stellaren Objekte, in denen beide Prozesse ablaufen, zwangsläufig deutlich voneinander unterscheiden. Der langsam ablaufende s-Prozess kann nur in langfristig stabilen Brennphasen eines Sterns effektiv schwere Elemente erzeugen. Die hier auftretenden Neutronendichten liegen in der Größenordnung von 10^8 Neutronen pro cm^3 . Diese Werte werden in verschiedenen Typen von Roten Riesensternen erreicht (siehe Kap. 1.3.1). Der r-Prozess hingegen erfordert Neutronendichten, die

um 12 Größenordnungen und mehr über denjenigen des s-Prozesses liegen. Solch extreme Bedingungen werden nur in explosiven Szenarien wie Supernovae realisiert (siehe Kap. 1.3.2), wenn auch nur für wenige Sekunden.

1.3.1 Rote Riesensterne

Rote Riesen stellen eine späte Entwicklungsstufe von Sternen mit Massen zwischen $1 M_{\odot}$ und $8 M_{\odot}$ dar. Wie alle Sterne beziehen sie ihre Energie für den überwiegenden Teil ihrer Lebensdauer aus dem Wasserstoffbrennen. Nachdem der Wasserstoff im Kernbereich aufgebraucht ist, was bei einem Stern mit $1 M_{\odot}$ nach etwa 10^{10} Jahren der Fall ist, kontrahiert der nun heliumreiche Kern und aufgrund steigender Temperatur zündet in einer dünnen Schale um den Kernbereich erneut Wasserstoffbrennen [11]. Hierdurch bläht sich der Stern auf bis zu 50 Sonnenradien (R_{\odot}) auf [12]. Während dieser (für einen Stern mit $1 M_{\odot}$) einige 10^8 Jahre dauernden sog. RGB-Phase (von engl. "Red Giant Branch", also "Roter Riesen Ast"⁴) werden die äußeren Bereiche des Sterns konvektiv und fördern Material aus dem nukleosynthetisch aktiven Kern zur Oberfläche. Diesen Vorgang bezeichnet man als "First Dredge-Up". Während der RGB-Phase wird N auf Kosten von C und O angereichert. Typische isotopische Marker sind niedrige $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ Verhältnisse relativ zum Wert, den man in unserem Sonnensystem vorfindet (solar), sowie erhöhte $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$ und niedrige $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ Verhältnisse.

Die RGB-Phase endet mit dem Zünden des Heliumbrennens im Kern. In der anschließenden Phase, die bei einem Stern mit $1 M_{\odot}$ etwa $5 \cdot 10^7$ Jahre dauert, wird über die Fusion von drei Heliumkernen (3α -Prozess) ^{12}C gebildet. Durch einen weiteren α -Einfang kann ^{16}O erzeugt werden, was zur Bildung eines C- und O-reichen Kernbereichs führt.

Nach der Erschöpfung des Heliums im Kernbereich tritt der Stern in die sog. AGB-Phase (von engl. "Asymptotic Giant Branch", also "Asymptotischer Riesen Ast") ein. Das H-Schalenbrennen setzt aus und wird durch Helium-Schalenbrennen um einen inaktiven Kern ersetzt. In dieser Phase können wiederum Konvektionsprozesse synthetisiertes Material an die Oberfläche des Sterns transportieren, was als "Second Dredge-Up" bezeichnet wird.

Nachdem in der "Brennschale" das Helium aufgebraucht ist, wechselt der Stern in die sog. thermisch pulsierende AGB-Phase (TP-AGB). Während dieser Phase produziert der Stern seine Energie durch Wasserstoffbrennen in einer dünnen Schale um die nun inaktive Heliumschale. Mit einer Periode von ca. 10^4 bis 10^5 Jahren zündet erneut kurzzeitig das Heliumbrennen und das Wasserstoffbrennen in der darüberliegenden Schale erlischt. Während dieser nur wenige tausend Jahre dauernden sog. "helium shell flashes" tritt ein "Third Dredge-Up" auf, der nukleosynthetisch verändertes Material in die äußeren Schichten des Sterns empormischt [14]. Im TP-AGB Zustand roter Riesensterne findet der s-Prozess statt. Wichtige Neutronenquellen hierfür sind die Reaktionen $^{13}\text{C}(\alpha, n)^{16}\text{O}$ und $^{22}\text{Ne}(\alpha, n)^{25}\text{Mg}$. AGB-Sterne erleiden durch Sternwinde große Massenverluste ihrer äußeren Schalen und

⁴Der Begriff "Roter Riesen Ast" bezieht sich auf die Darstellung der Evolution von Sternen im sog. "Hertzsprung-Russel-Diagramm", in dem ihre Leuchtkraft ihrer Oberflächentemperatur gegenübergestellt wird. Eine ausführliche Erläuterung findet man in [13].

reichern so das interstellare Medium (ISM) mit Materie an, die durch Nukleosynthese im Innern der Sterne erzeugt wurde. Um den Stern bildet sich so eine "zirkumstellare Hülle" aus Gas und Kondensaten [15]. Diese kann sich auf bis zu mehrere $10^4 R_{\odot}$ ausdehnen. Typische Massenverlusten für AGB-Sterne liegen bei $10^{-4} M_{\odot}$ bis $10^{-8} M_{\odot}$ pro Jahr [16]. RGB-Sterne zeigen deutlich geringere Massenverluste in der Größenordnung von $10^{-8} M_{\odot}$ bis $10^{-9} M_{\odot}$ pro Jahr [17]. Die gesamte Massenbilanz der Materie, die von RGB- und AGB-Sternen dem ISM unserer Galaxie zugeführt wird, beläuft sich auf $0.3 M_{\odot}$ bis $0.6 M_{\odot}$ pro Jahr [18]. Typische Elemente, die mit großen Häufigkeiten durch den s-Prozess in AGB-Sternen produziert und in das ISM abgegeben werden, sind Sr, Ba, Zr, Y, leichte Elemente der seltenen Erden (beispielsweise La, Ce und Nd) sowie Kr und Xe.

Ein Teil der abgegebenen Materie wird in Form von Kondensaten freigesetzt, auf die im Zusammenhang mit präsolarem Staub in Kapitel 1.5 näher eingegangen wird. Welche Minerale gebildet werden, hängt entscheidend vom Kohlenstoff- / Sauerstoff-Verhältnis des Gases ab. Unter oxidierenden Bedingungen ($C/O < 1$) werden im Wesentlichen Oxide und Silikate gebildet [19]. Karbide, Sulfide, Nitride und ähnliche Verbindungen werden hauptsächlich unter reduzierenden Bedingungen ($C/O > 1$) erzeugt [20]. Dieser Staub bildet sich in der sich ausdehnenden und adiabatisch abkühlenden zirkumstellaren Hülle, sobald die Temperatur weit genug gefallen ist (< 2000 K), um Kondensation zu erlauben. Eine Vielzahl von Mineralen wurde in solchen Hüllen durch optische Spektroskopie im Infrarotbereich nachgewiesen [21]. Nach dem Abstoßen der äußeren Bereiche und dem Erlöschen der Fusionsprozesse bleibt ein heißer sog. weißer Zwerg zurück, der über einen sehr langen Zeitraum auskühlt.

1.3.2 Massive Sterne und Supernovae

Massive Sterne mit einer Ausgangsmasse größer als etwa $8 M_{\odot}$ durchlaufen eine deutlich rasantere Entwicklung als die relativ massearmen Sterne, die nach der AGB-Phase als weiße Zwerge enden [22]. Die ersten Phasen der Entwicklung gleichen denjenigen der masseärmeren Sterne, laufen allerdings deutlich schneller ab. Aufgrund der höheren Masse und der damit verbundenen höheren (durch Kontraktion erreichbaren) Temperatur können in Sternen mit mehr als $5 M_{\odot}$ Brennphasen jenseits des Kohlenstoffbrennens realisiert werden. Im Laufe seiner Evolution entwickelt ein solch massereicher Stern einen komplexen schalenartigen Aufbau, indem von außen nach innen immer massereichere Elemente fusioniert werden. In der finalen Phase läuft im Kernbereich Siliziumbrennen ab, in dem Elemente der Eisengruppe bis ^{56}Ni synthetisiert werden. Um diesen Kern schließt sich eine Schale aktiven Sauerstoffbrennens, die wiederum von einem Bereich eingeschlossen ist, in dem Neonbrennen abläuft. In den äußeren Kernbereichen wird die nukleosynthetisch aktive Zone durch Regionen des Kohlenstoff-, Helium- und Wasserstoffbrennens begrenzt. Im Vergleich zu den Zeitskalen des Wasserstoff- und Heliumbrennens sind diese höheren Brennphasen deutlich beschleunigt. Das Kohlenstoffbrennen stabilisiert einen Stern der Masse $8-9 M_{\odot}$ für einige hundert Jahre gegen einen weiteren Kollaps, das Siliziumbrennen dauert nur noch etwa einen Tag [11]. Nachdem das Si im aktiven Kern aufgebraucht

ist, kollabiert dieser und erzeugt eine schockwellengetriebene Supernova-Explosion (SN Typ Ib, Ic oder II). Hierbei wird ein Großteil der Sternmasse mit hohen Geschwindigkeiten in das ISM abgegeben. Der verbleibende Kern kollabiert zu einem Neutronenstern oder schwarzen Loch.

Während dieses nur wenige Sekunden dauernden Ereignisses findet explosive Nukleosynthese unter anderem in Form des r-Prozesses statt⁵. Die hierbei erzeugten und freigesetzten schweren Nuklide kondensieren in dem sich ausdehnenden und abkühlenden Gas ähnlich wie in den zirkumstellaren Hüllen um AGB Sterne. Einige Minerale wie beispielsweise "Mg-Protosilikat" und Korund konnten in SN-Überresten spektroskopisch nachgewiesen werden [23]. Isotopische Marker sind starke Anreicherungen von ^{12}C , ^{15}N , ^{28}Si und ^{26}Mg (aufgrund des radioaktiven Zerfalls von erzeugtem ^{26}Al). Weitere erwartete stark angereicherte Isotope sind ^{41}K , ^{44}Ca und ^{49}Ti [24].

1.3.3 Exotische Quellen der Nukleosynthese

Es existieren noch weitere stellare Quellen von nukleosynthetisch erzeugten schweren Elementen. Diese setzen insgesamt allerdings nur relativ geringe Mengen an Material frei und spielen deshalb eine untergeordnete Rolle in der Gesamtmassenbilanz der galaktischen Evolution. Sehr massereiche Sterne ($> 40 M_{\odot}$) geben große Mengen an Materie durch starke Sternwinde mit hohen Geschwindigkeiten von bis zu mehreren tausend Kilometern pro Sekunde ab. Diese Wolf-Rayet Sterne [25] (WR-Sterne) beenden ihre Entwicklung als Supernovae (Typ Ib oder Ic). Die gesamte Entwicklung läuft im Vergleich zu massearmen Sternen ausgesprochen schnell ab, da in solch schweren Objekten sehr hohe Kerntemperaturen erreicht, und somit der nukleare "Brennstoff" sehr schnell aufgebraucht wird. WR-Sterne zeigen starke Emissionslinien von Helium, sowie von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, was durch das Abstoßen der äußeren Hüllen durch Sternwinde zu erklären ist. Hierdurch wird der an schweren Elementen reiche innere Bereich des Sterns freigelegt. Weitere exotische Quellen schwerer Elemente entwickeln sich in engen Doppelsternsystemen. Befindet sich eine der beiden Komponenten im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium eines weißen Zwergs und sein Begleiter in der Phase des Wasserstoffbrennens oder der RGB- / AGB-Phase, so kann Materie in Form einer Akkretionsscheibe vom Begleiter auf den weißen Zwerg strömen. Dieses wasserstoff- und heliumreiche Material sammelt sich auf der Oberfläche des nur etwa erdgroßen Zwergsterns an und wird durch die enorme Gravitation komprimiert. Hat sich eine ausreichende Masse angesammelt, so zündet in einer dünnen Oberflächenschicht explosives Wasserstoffbrennen im sog. heißen CNO-Zyklus. Durch schlagartige Freisetzung großer Energiemengen wird ein Teil der angesammelten und nukleosynthetisch veränderten Materie in das ISM freigesetzt. Diese sog. Novae tragen zur Anreicherung der Isotope ^{13}C , ^{15}O , ^{17}N und ^{26}Al bei [26], spielen aber im Vergleich zu den Beiträgen von Supernovae Typ II und AGB-Sternen eine untergeordnete Rolle.

⁵Supernovae werden als die wahrscheinlichsten Quellen des r-Prozesses angesehen. Letztlich gesichert ist dies jedoch nicht. Als weitere Möglichkeit wird die Verschmelzung zweier Neutronensterne diskutiert.

Überschreitet der weiße Zwerg während der Akkretion von Materie oder bei der Kollision mit einem anderen weißen Zwerg die sog. Chandrasekhar-Massengrenze ($1.44 M_{\odot}$), so nimmt die Entwicklung einen völlig anderen Weg als bei klassischen Novae. Objekte dieser Grenzmasse sind instabil und können ihrer eigenen enormen Gravitation nicht standhalten. Sie kollabieren und werden in einer Supernova Typ Ia völlig zerstört. Theoretisch erwartete Isotopensignaturen der erzeugten Materie wurden möglicherweise in einem speziellen Typ präsolärer Minerale nachgewiesen [27] (siehe Kap. 1.5.1).

1.4 Entstehung des Sonnensystems

Astronomische Beobachtungen legen nahe, dass die Bildung von Sternen, und damit auch ihrer Planetensysteme, in Molekülwolken stattfindet [28]. Diese Wolken wurden vorher mit schweren Elementen angereichert, die durch die im vorigen Kapitel beschriebenen stellaren Quellen synthetisiert und in das ISM abgegeben wurden (siehe Abb. 1.4).

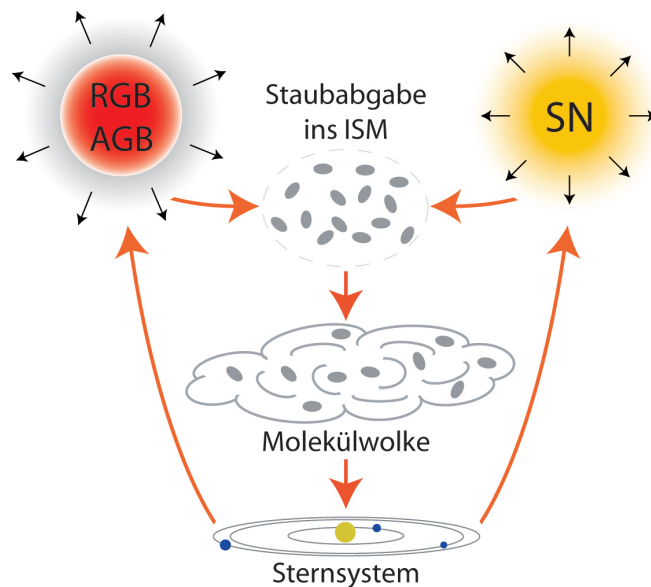


Abbildung 1.4: Darstellung des galaktischen Kreislaufs der Materie. Nukleosynthetisch verändertes Material wird von roten Riesensternen und Supernovae in das ISM freigesetzt und reichert Molekülwolken an. Diese kollabieren und bilden neue Sternensysteme die schließlich wieder rote Riesensterne, bzw. Supernovae hervorbringen.

Erreicht solch eine interstellare Gas- und Staubwolke eine kritische Dichte und Temperatur, so beginnt sie unter ihrem eigenen Gewicht gravitativ zu kollabieren. Diese Instabili-

tätsbedingung wird durch das sog. Jeans-Kriterium⁶ beschrieben [29], das eine Übereinstimmung der thermischen Energie eines Gasvolumens mit dem Gesamtwert seiner gravitativen Energie fordert. Für eine typische Molekülwolke der Dichte 10^{-19}g/cm^3 und einer Temperatur von 10 K führt das Jeans-Kriterium zu einer Grenzmasse von $4 M_{\odot}$. Eine mögliche Ursache der Kompression der Wolke über die kritische Dichte könnte die Passage von durch benachbarte Supernovae ausgelöste Schockwellenfronten oder Dichtewellen in den Spiralarmen unserer Galaxie sein [30]. Auch im Fall unseres Sonnensystems wird als Ursache für den Kollaps der lokalen Molekülwolke eine Supernova diskutiert [31]. Erreicht die Dichte in der Zentralregion Werte um 10^{-13}g/cm^3 , so wird die Wolke undurchsichtig. Während des Kollaps heizt sich der Kern der Wolke auf, was zur Dissoziation von molekularem Wasserstoff bei einer Temperatur von 1800 K führt. Da die freiwerdende Gravitationsenergie hierbei zur Aufspaltung der H_2 -Moleküle beiträgt, und nicht zur weiteren Aufheizung des Gases und damit zur Steigerung des Druckes, wird der Kollaps verstärkt. Nachdem der molekulare Wasserstoff vollständig dissoziiert ist, steigt der Gasdruck weit genug an, um den Kollaps zu stoppen. Es entsteht ein hydrostatischer Kern, der durch Akkretion weitere Materie aus dem Kernbereich der Wolke aufnimmt. Der so entstandene sog. "T Tauri Stern" weist im Kern eine Temperatur von einigen 10^6 K auf, was zu niedrig ist, um das Wasserstoffbrennen in Gang zu setzen. Da keine ausgeprägten Fusionsreaktionen stattfinden, ist seine gesamte Leuchtkraft auf den thermischen Energiegewinn aus dem gravitativen Kollaps zurückzuführen. Innerhalb einiger 10^6 Jahre kontrahiert der Stern weit genug, um schließlich im Kern das H-Brennen zu zünden.

1.4.1 Kondensationsprozesse im frühen Sonnensystem

Parallel hierzu bildet sich aufgrund der Drehimpulserhaltung eine rotierende Gasscheibe um den Proto-Stern. Aufgrund der zu Beginn hohen Temperaturen und starken Durchmischung dieser Wolke werden, mit Ausnahme von überlebenden präsolaren Mineralen (siehe Kap. 1.5), ursprünglich vorhandene Isotopenvariationen weitestgehend homogenisiert [32]. Die nukleosynthetischen Beiträge der individuellen stellaren Quellen zum solaren Nebel können also nicht mehr getrennt werden. Dies zeigt sich auch in der Tatsache, dass Proben aus den verschiedenen Bereichen unseres Sonnensystems im Wesentlichen identische Isotopenverhältnisse aufweisen.

Mit fortschreitender Zeit kühlt sich die Gaswolke ab und es beginnen sich erste feste Kondensate zu bilden. Nach dem heutigen Stand der Forschung handelt es sich bei den ersten Gas-zu-Festkörper Kondensaten um Minerale, wie man sie in sog. Kalzium-Aluminiumreichen Einschlüssen (CAIs, von engl. "Calcium Aluminum rich Inclusions") findet. Diese sind bis zu Zentimeter große helle Objekte, die in primitiven Meteoriten vorkommen⁷ (siehe Kap. 1.6.2). Ihre Bildung im frühen solaren Nebel wurde sowohl theoretisch vorhergesagt [34], als auch experimentell durch Blei-Isotopdatierung gesichert [35]. Das

⁶Das relativ einfache Jeans-Kriterium vernachlässigt allerdings Effekte wie turbulente Strömungen des Gases, Zentrifugalkräfte und magnetische Energiedichten.

⁷Neueste Ergebnisse zeigen, dass CAIs auch in komplementärem Material enthalten sind [33].

Alter von CAIs des Meteoriten Efremovka wurde zu $(4567.2 \pm 0.6) \cdot 10^6$ Jahren bestimmt. Dieser Wert wird für gewöhnlich als das "de facto Alter" des Sonnensystems angegeben. Bisher konnte kein älteres solares Material identifiziert werden⁸.

Weitere Objekte, die sich im frühen Sonnensystem gebildet haben, sind Mikrometer bis Zentimeter große sog. Chondren, die ebenfalls in primitiven Meteoriten gefunden werden. Ihre Entstehungsmechanismen sind bis heute nicht geklärt und Gegenstand aktueller Forschung [36]. Ihr Alter ist geringfügig kleiner als das Alter der CAIs.

Nach der Bildung von CAIs und Chondren ballten sich diese Objekte zu immer größeren Körpern zusammen bis sie schließlich Durchmesser von Kilometern erreichten [37]. Die Entstehung dieser Asteroide oder Planetesimale ist im Detail allerdings noch nicht geklärt [38]. Nach ihrer Bildung durchliefen diese Körper Metamorphose-Prozesse wie frühe Aufschmelzung und Differenziation. Es wird angenommen, dass die Wärmequelle für das Aufschmelzen im Wesentlichen der radioaktive Zerfall von ^{26}Al und ^{60}Fe ist [39]. Wird eine ausreichende Temperatur erreicht, sinkt flüssiges Metall ab und bildet den Kern des Asteroiden. Leichtere Elemente verbleiben in den äußeren Bereichen und bilden die gesteinerartige Kruste. Durch weiteres Zusammenballen dieser Planetesimale entstehen schließlich Planeten. Im Fall unseres Sonnensystems konnte sich zwischen den Planeten Mars und Jupiter aufgrund von gravitativen Störungen verursacht durch die enorme Masse von Jupiter allerdings kein Planet bilden. Hier wurde eine Vielzahl von Planetesimalen im sog. Asteroiden-Gürtel erhalten. Diese spielen als Mutterkörper für die meisten auf der Erde gefundenen Meteoriten eine entscheidende Rolle (siehe Kap. 1.6).

1.5 Präsolärer Staub

Nicht alle in der protosolaren Molekülwolke vorhandenen Minerale, die aus den in Kapitel 1.3 beschriebenen stellaren Quellen von nukleosynthetisch verändertem Material stammen, wurden durch die im vorigen Abschnitt erwähnte Homogenisierung im frühen Sonnensystem zerstört. Einige Minerale haben die Bildung des Sonnensystems weitgehend unverändert überdauert und stehen heute als sog. präsolare Minerale für Laboruntersuchungen zur Verfügung. Quellen dieser Staubteilchen sind im Wesentlichen primitive Meteorite (siehe Kap. 1.6.2), sowie interplanetare Staubpartikel [40] (IDPs, von engl. "Interplanetary Dust Particles"), die mit Flugzeugen in der Stratosphäre eingesammelt werden und Proben, die von Raumfahrzeugen gesammelt und zur Erde zurückgebracht wurden [41]. Die bis zum heutigen Tag identifizierten präsolaren Minerale sind Siliziumkarbid (SiC), Diamant, Graphit, Korund (Al_2O_3), Spinell ($[\text{Mg,Fe}]^{2+}[\text{Fe,Al,Cr}]_2^3+\text{O}_4$), Siliziumnitrid (Si_3N_4), Hibonit ($[\text{Ca,Ce}][\text{Mg,Fe}^{2+}]\text{Al}_{10}[\text{Ti}^{4+},\text{Al}]\text{O}_{19}$), Titandioxid (TiO_2), Titankarbid (TiC) [42] sowie erst kürzlich nachgewiesene Silikate [43] (siehe Abb. 1.5). Mit Ausnahme von Diamant weisen diese Staubpartikel Größen von etwa 100 Nanometer bis 20 Mikrometer auf, was Einzelkornanalysen mit modernen massenspektrometrischen Ver-

⁸Diese Tatsache ist von zentraler Bedeutung für die vorliegende Arbeit, was in Kapitel 7 detailliert zum Ausdruck kommt.

fahren ermöglicht (siehe Kap. 2.3). Die chemische und isotopische Zusammensetzung von präsolaren Diamanten kann hingegen nur gemittelt über eine große Anzahl untersucht werden, da ihre Größe nur wenige Nanometer beträgt.

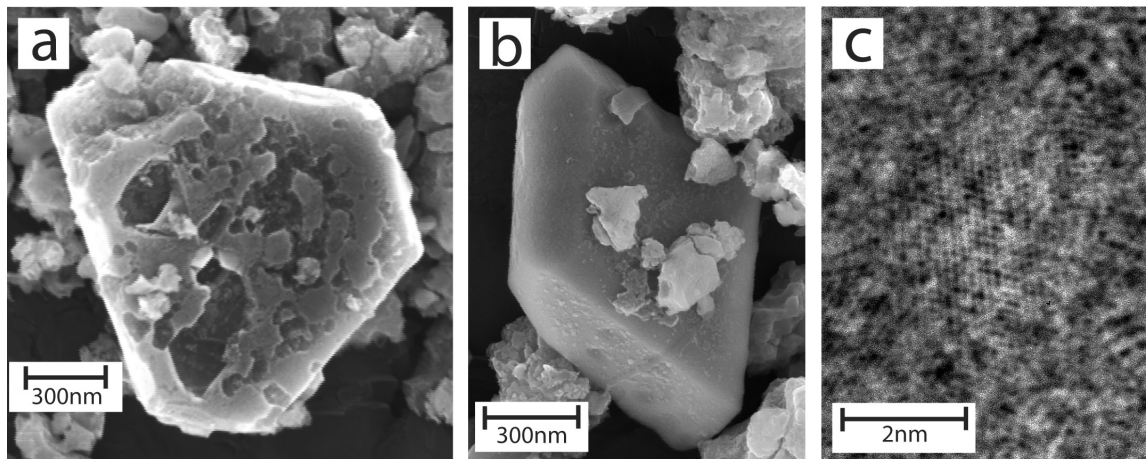


Abbildung 1.5: *Beispielhafte rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von präsolarem SiC (a) und Spinell (b), bzw. transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines meteoritischen Nanodiamanten (c).*

Im Folgenden wird auf zwei präsolare Mineraltypen, die für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung sind, detailliert eingegangen.

1.5.1 Präsolares Siliziumkarbid

Das am besten untersuchte präsolare Mineral ist Siliziumkarbid (SiC). Bisher wurden über 8000 SiC-Körner massenspektrometrisch analysiert. Durchschnittliche Korngrößen liegen bei $0.5 \mu\text{m}$, in Einzelfällen können jedoch Partikel bis zu einer Größe von $20 \mu\text{m}$ gefunden werden. Künstliches SiC besitzt mehrere hundert kristallografische Modifikationen, das präsolare Mineral weist allerdings nur eine kubische (3C), bzw. hexagonale (2H) Struktur und Mischformen dieser beiden auf [44]. Die Häufigkeit von präsolarem SiC in primitiven Meteoriten (CI-Chondrite, siehe Kap. 1.6.2) beträgt (in Massenanteilen) etwa 14 ppm [11]. Massenspektrometrische Analysen der Isotopenzusammensetzungen und Spurenelementkonzentrationen haben gezeigt, dass zwischen verschiedenen Typen von SiC unterschieden werden muss. Die Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium führen zu fünf Hauptgruppen mit den Bezeichnungen "mainstream", "A + B", "X", "Y" und "Z" (siehe Abb. 1.6).

Etwa 93% des präsolaren SiC sind "mainstream"-Körner die sich durch niedrige $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ und hohe $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$ Verhältnisse relativ zum solaren Wert auszeichnen (Siehe Abb. 1.6) [45]. Ihre Quellen sind kohlenstoffreiche AGB-Sterne die sich in ihrer Metallizität von

den AGB-Sternen unterscheiden, die "Y" und "Z" (jeweils ca. 1% Häufigkeit) Körner produzieren. Typ "Y" SiC zeichnet sich durch leicht erhöhte $^{30}\text{Si} / ^{28}\text{Si}$ Werte aus [46]. Körner des Typs "Z" weisen hingegen eine starke Anreicherung von ^{30}Si auf [47].

"A + B"-Körner (Häufigkeit etwa 4%) weisen ein niedriges $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ Verhältnis (<10) und weit gestreute $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$ Verhältnisse (40 - 12000) auf. Aufgrund dieser weiten Streuung konnte die Quelle der "A + B"-Körner bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Die besten Kandidaten sind jedoch sog. Typ J Kohlenstoffsterne [48], RGB-Sterne in einer späten Entwicklungsphase mit hohen Kohlenstoffkonzentrationen in der Sternatmosphäre.

SiC-Körner vom Typ "X" (Häufigkeit ca. 1%) werden Supernovae des Typs II zugeordnet⁹. Sie weisen relativ zum solaren Wert erhöhte $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ Verhältnisse und niedrigere $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$ Verhältnisse auf. Weiterhin zeigen sie niedrige $^{29}\text{Si} / ^{28}\text{Si}$ und $^{30}\text{Si} / ^{28}\text{Si}$ Werte [49]. Zusätzlich sind einige wenige SiC-Körner bekannt, die aufgrund ihrer Isotopensignaturen Novae zugeordnet werden müssen (siehe Kap. 1.3.3) [50].

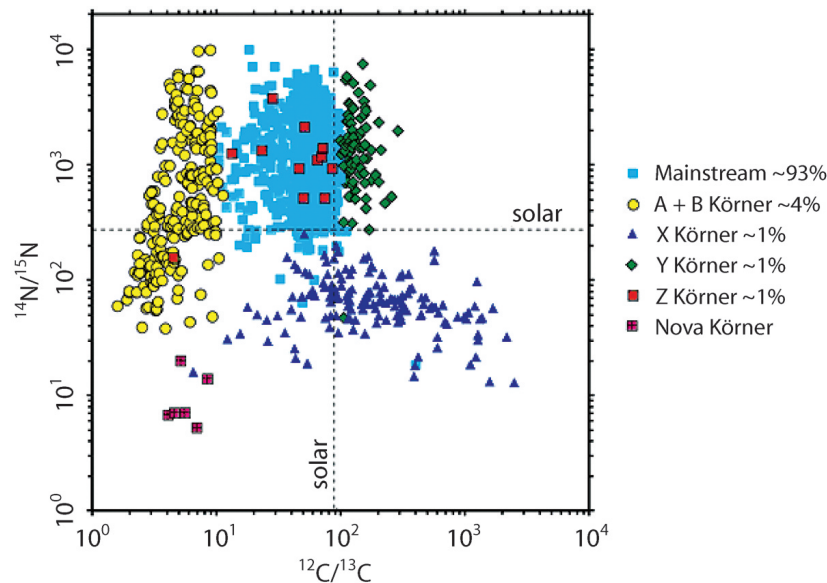


Abbildung 1.6: Darstellung der verschiedenen SiC-Gruppen im Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopendiagramm.

SiC-Körner enthalten zusätzlich eine Vielzahl von Spurenelementen, deren Isotopenzusammensetzungen diagnostisch für verschiedene Eigenschaften ihrer stellaren Quellen sind (siehe Kap. 4). Häufige Spurenelemente sind beispielsweise Al (mit Konzentrationen bis zu einigen Massen %) und Mg (mit einer Häufigkeit von etwa 100 ppm). Mit geringeren Konzentrationen im ppm bis ppb Bereich wurden in etwa 60 untersuchten SiC von Amari et al. [51] die Elemente Ca, Ti, V, Fe, Sr, Y, Zr, Ba und Ce nachgewiesen. In einigen dieser Partikel wurden ebenfalls Spuren von Nb und Nd gefunden.

⁹Alternativ wurden als Quellen Supernovae vom Typ Ia diskutiert [27] (siehe Kap. 1.3.3).

1.5.2 Präsolarer Diamant

Das erste im Jahr 1987 identifizierte präsolare Mineral war Diamant [52]. Unter den heute bekannten präsolaren Fraktionen weist es die größte Häufigkeit in primitiven Meteoriten auf (bis zu 1400 ppm in CI-Chondriten [11]). Eine Besonderheit stellen die sehr geringe Größen der Diamanten dar. Sie folgen einer sog. lognormalen Größenverteilung (siehe Kap. 6) mit einer Median-Größe von nur 2.6 nm [53]. Einzelne Nanodiamanten bestehen also aus nur einigen hundert bis tausend Atomen, was eine massenspektrometrische Einzelpartikelanalyse unmöglich macht. Die im Labor aus Meteoriten extrahierten Nanodiamanten besitzen eine geringere effektive Dichte als gewöhnliche Diamanten (3.51 g/cm^3), was wahrscheinlich auf große Oberflächeneffekte aufgrund der geringen Partikelgrößen zurückzuführen ist. Die Diamanten terminieren vermutlich die offenen Bindungen von Kohlenstoffatomen an der Oberfläche durch die Anlagerung von N, O und H, worauf auch spektroskopische Untersuchungen im Infraroten hindeuten [54]. Starke Isotopenanomalien wurden für das als Spurenelement enthaltene Edelgas Xenon festgestellt [52], worauf auch die Identifikation als präsolares Mineral basiert. Diese und weitere Anomalien der Elemente Te und Pd weisen auf eine Herkunft aus Supernovae des Typs II hin [55]. Andererseits haben Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopenmessungen Verhältnisse sehr nahe am solaren Wert ermittelt [56]. Dies kann auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden. Möglicherweise existieren verschiedene Populationen von meteoritischen Nanodiamanten, deren unterschiedliche C und N Isotopenanomalien sich in einer über viele Partikel gemittelten Messung gerade zum solaren Wert kompensieren. Die weitaus wahrscheinlichere Erklärung ist jedoch, dass ein Großteil der Nanodiamanten im Sonnensystem gebildet wurde [57] und daher keine Isotopenanomalien aufweist.

1.6 Meteorite

Meteorite sind Festkörper, die ihren Ursprung im Weltraum haben und nach der Passage durch die Atmosphäre die Erdoberfläche erreichen. Bis zum heutigen Tag wurden über 20000 Meteorite gefunden und katalogisiert. Sie können aufgrund ihrer Zusammensetzung und Heterogenität in verschiedene Gruppen eingeteilt werden (siehe Kap. 1.6.1), wobei die spezielle Klasse der sog. primitiven kohligen Chondrite (siehe Kap. 1.6.2) für die astrophysikalische Forschung von herausragendem Interesse ist. Diese Meteorite haben in den ersten Phasen der Entstehung des Sonnensystems sowohl frühe solare Kondensate als auch präsolare Minerale eingeschlossen und bis zum heutigen Tag über mehr als 4.5 Milliarden Jahre weitgehend unverändert konserviert. Sie stellen somit eine nahezu unerschöpfliche Quelle für Proben dar, deren Relevanz für Forschungsgebiete wie stellare Nukleosynthese [42], chemische Evolution der Galaxie [58] und Entstehung des Sonnensystems [59] nicht überschätzt werden kann¹⁰.

Die überwiegende Zahl der bekannten Meteorite hat ihren Ursprung in dem in Kapitel

¹⁰Ähnliches gilt für Kometen, auf die in dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen werden soll.

1.4.1 erwähnten Asteroidengürtel zwischen Mars und Jupiter [60]. Man hat aufgrund von spektroskopischen Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften mindestens 20, möglicherweise sogar bis zu 70 Asteroiden als Mutterkörper vieler Meteorite identifiziert [61]. Während Kollisionen dieser Mutterkörper mit anderen Objekten wurden die Meteorite durch Fragmentierungsprozesse freigesetzt und erreichten letztendlich die Erde. Zusätzlich ist eine deutlich geringere Anzahl von Meteoriten bekannt, deren Ursprung eindeutig dem Mars (z.B. ALH84001), bzw. dem Mond (z.B. ALH81005) zugeordnet werden kann [62].

1.6.1 Klassifikation der Meteorite

Etwa 5% aller bekannter Meteorite gehören zur Gruppe der Eisenmeteorite (siehe Abb. 1.7). Sie bestehen zu über 90% aus Eisen-Nickel-Legierungen und stammen aus den metallischen Kernbereichen differenzierter Asteroiden (siehe Kap. 1.4.1), die bei Kollisionen mit anderen massiven Objekten freigelegt wurden.

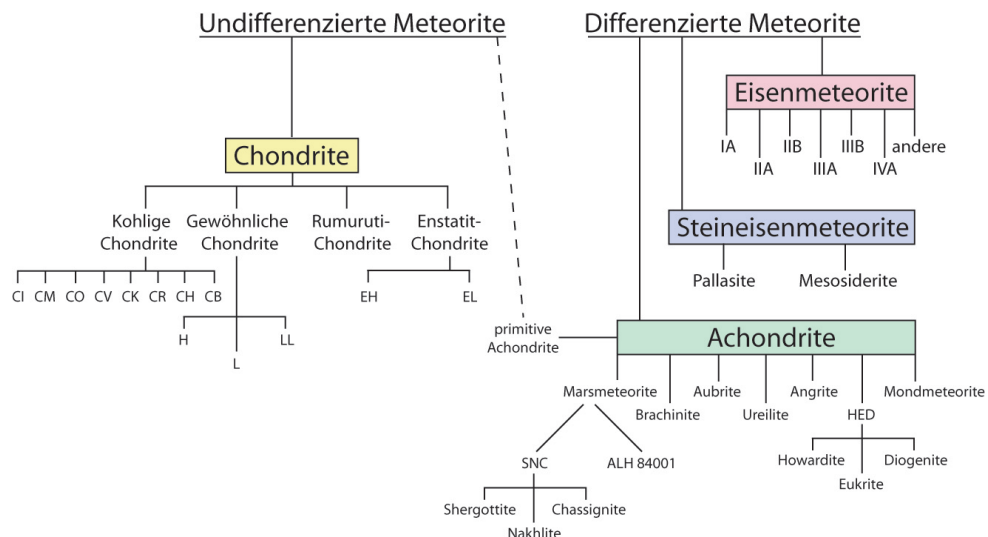


Abbildung 1.7: Klassifikation der Meteorite.

Der gesteinartigen Kruste dieser Planetesimale können ca. 8% der identifizierten Meteorite zugeordnet werden. Diese Gruppe der sog. Achondrite ist in ihrer Zusammensetzung mit irdischen magmatischen Gesteinen vergleichbar. Im Laufe der Evolution des Mutterkörpers wurde dieses Material aufgeschmolzen und differenziert. Es besteht im Wesentlichen aus den Mineralen Pyroxen, Feldspat und Olivin.

Aus dem Grenzbereich zwischen Kruste und metallischem Kern der Asteroiden stammen die sog. Stein-Eisen-Meteorite, die einen Anteil von ca. 1% der katalogisierten Funde darstellen. Sie sind zusammengesetzt aus einer Mischung von Eisen-Nickel-Legierungen und eingeschlossenen Silikaten.

Den überwiegenden Anteil der bekannten Meteorite (über 80%) stellen die sog. Chondrite. Sie enthalten als elementaren Bestandteil die in Kapitel 1.4.1 erwähnten Chondren, nahezu kugelförmige Partikel bestehend aus Silikatmineralen. Die Chondrite stellen Material aus dem Asteroidengürtel dar, dessen Mutterkörper nicht ausreichende Größen erreicht haben um effektiven Differenzierungsprozessen ausgesetzt gewesen zu sein. Man geht davon aus, dass sie die ursprünglichen Grundbausteine der Planetenbildung sind. Die Chondrite werden nochmals in verschiedene Untergruppen unterschieden [63], wobei den sog. primitiven kohligen Chondriten eine herausragende Bedeutung zukommt.

1.6.2 Primitive kohlige Chondrite

Die primitiven kohligen Chondrite stellen neben den Kometen das seit der Entstehung des Sonnensystems am wenigsten veränderte Material dar, das für Laboruntersuchungen zur Verfügung steht. Sie waren keinen hohen Temperaturen ausgesetzt und wurden somit kaum durch thermische Prozesse verändert. Auch die chemische Veränderung durch enthaltenes Wasser ist, je nach Typ, nur schwach ausgeprägt. Neben den schon erwähnten Chondren enthalten viele Meteorite dieses Typs die in Kapitel 1.4.1 angesprochenen CAIs. Zusätzlich weisen sie einen hohen Anteil an Kohlenstoff auf (bis zu 3%), der in Form von Graphit, Karbonaten und organischen Verbindungen wie Aminosäuren vorliegt und diesen Meteoriten eine dunkle Farbe verleiht. Je nach Ausprägung der thermischen und wässrigen Metamorphose werden verschiedene Unterklassen unterschieden (siehe Abb. 1.8).

chemische Klassen der Chondrite	kohlige	C11		CM2 CR2		CV3 CO3		CK4		
		gewöhnliche			H3	H4	H5	H6		
					L3	L4	L5	L6		
					LL3	LL4	LL5	LL6		
	Rumuruti			R3						
	Kakangari			K3						
	Enstatit			EH3	EH4	EH5	EH6			
				EL3	EL4	EL5	EL6			
	Eigenschaften	petrologische Typen	1	2	3	4	5	6		
		Temperatur [°C]	<20	400	600	700	750	950		
Wassergehalt		~ 20%	4% - 18%	unequilibriert				thermische Metamorphose		

Abbildung 1.8: Klassifikation der Chondrite nach der Ausprägung der thermischen und wässrigen Metamorphose.

Eine besondere Rolle spielen die CI-Chondrite, benannt nach dem Fundort eines bekannten Meteoriten dieser Klasse, dem Fall von Ivuna in Tansania. Sie enthalten mit bis zu 20% sehr viel Wasser, scheinen aber thermisch kaum verändert zu sein [64]. Durch starke wässrige Metamorphose wurden jedoch die enthaltenen Chondren und CAIs zerstört. Die CI-Chondrite bestehen fast ausschließlich aus einer feinkörnigen Matrix. Es sind nur fünf Meteorite dieses Typs bekannt, Alais, Ivuna, Orgueil, Revelstroke und Tonk. Abgesehen von den flüchtigsten Elementen wird der Mittelwert ihrer Zusammensetzung für gewöhnlich als Referenzzusammensetzung des Sonnensystems angegeben [19], da er ausgezeichnet mit der spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung der Sonnenphotosphäre übereinstimmt.

1.7 Meteoritische Materie im Labor

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Möglichkeiten, die Laboranalysen mit modernen physikalischen Methoden an primitiven Meteoriten eröffnen. Untersuchungen der chemischen und isotopischen Zusammensetzung sowie der Größe und Struktur isolierter präsolarer Partikel und früher solarer Kondensate spielen eine herausragende Rolle für eine Vielzahl von Forschungsgebieten. Hierzu zählen die Evolution der Sterne und stellare Nukleosynthese [42], Konvektion und Durchmischungsprozesse zwischen verschiedenen Schichten in Sternen [65], Partikelwachstum in stellaren Atmosphären [66], chemische Evolution der Galaxie [58] und Entstehung des Sonnensystems [59]. Aufgrund der Vielfalt der zu untersuchenden Partikeleigenschaften und ihrer geringen Größen zwischen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern kamen unterschiedliche modernste Analysemethoden zum Einsatz (siehe Kap. 2). Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um abbildende photoelektronenspektroskopische und massenspektrometrische Techniken mit höchsten Ortsauflösungen. Zusätzlich wurden Röntgenspektroskopie und Elektronenmikroskopie eingesetzt. Die aufwendigen Präparationsverfahren zur Isolation früher solarer und präsolarer Partikel aus dem Meteoriten werden in Kapitel 3 beschrieben. In den nachfolgenden Kapiteln 4 bis 7 werden schließlich die gewonnenen Daten und die daraus abgeleiteten Implikationen detailliert dargestellt. Abschließend wird ein Ausblick auf mögliche Weiterführungen der durchgeführten wissenschaftlichen Arbeiten gegeben und die gewonnenen Erkenntnisse in den Kontext des aktuellen Standes astrophysikalischer Forschung eingeordnet.

2 Methoden

Ein Experiment ist eine List,
mit der man die Natur dazu bringt,
verständlich zu reden.
Danach muss man nur noch zuhören.

(George Wald)

Die in den Kapiteln 4 bis 7 dargestellten Untersuchungen an präsolarem und frühem solaren Material wurden mit Hilfe modernster Analysemethoden durchgeführt, auf deren instrumentelle Umsetzung und theoretischen Hintergrund in diesem Kapitel detailliert eingegangen werden soll. Aufgrund geringer Größen der zu analysierenden Partikel im μm - und sub- μm -Bereich mussten entsprechende Anforderungen an Ortsauflösung und Nachweiseffizienz gestellt werden. Besonders die Kombination verschiedener Methoden zur umfassenden Analyse einer Probe hat im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu neuen methodologischen Ansätzen (siehe Kap. 4) und tieferem wissenschaftlichen Verständnis von Kondensationsprozessen in der Frühzeit unseres Sonnensystems geführt (siehe Kap. 7).

2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die maximal erreichbare Ortsauflösung eines Lichtmikroskops ist durch die Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung begrenzt. Sie beträgt im ultravioletten Spektralbereich ~ 200 nm. Deutlich bessere laterale Auflösungen können realisiert werden, indem man sich der Welleneigenschaften von schnellen Elektronen bedient. Eine instrumentelle Umsetzung dieses Prinzips ist das Rasterelektronenmikroskop (REM) [67]. Ortsauflösungen von bis zu wenigen Nanometern werden erreicht, indem die Probe im Hochvakuum mit einem fokussierten Elektronenstrahl, mit kinetischen Energien die typischerweise zwischen einigen hundert eV und 40 keV liegen, abgerastert wird¹. Zwei gängige Typen von Elektronenquellen werden eingesetzt. Die einfachere Variante ist ein thermischer Emitter (Glühkathode), der in der Regel aus einem gebogenen Wolframdraht besteht. Durch einen fließenden elektrischen Strom wird dieser erhitzt und gibt Elektronen ab, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Eine aufwändigere Variante, die zu höheren Ortsauflösungen führt, sind Feldemissionskathoden. Durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes an eine sehr feine Wolframspitze tunneln Elektronen aus dieser heraus. Die freigesetzten Elektronen werden durch eine Elektronenoptik zu einem stark

¹Die laterale Auflösung wird hierbei nicht durch die DeBroglie-Wellenlänge der Elektronen, die im Bereich von 10^{-12} Metern liegt, limitiert, sondern durch den realisierbaren Fokus des Elektronenstrahls.

fokussierten Strahl gebündelt und zur Probe geführt. An der Probenoberfläche, bzw. in verschiedenen Tiefen der Probe, laufen Anregungsmechanismen ab, die als Signalquellen zur Analyse der Probe genutzt werden können (siehe Abb. 2.1). Zu diesen nutzbaren Signalen gehören Sekundärelektronen, rückgestreute Primärelektronen und charakteristische Röntgenstrahlung² (siehe Kap. 2.1.1).

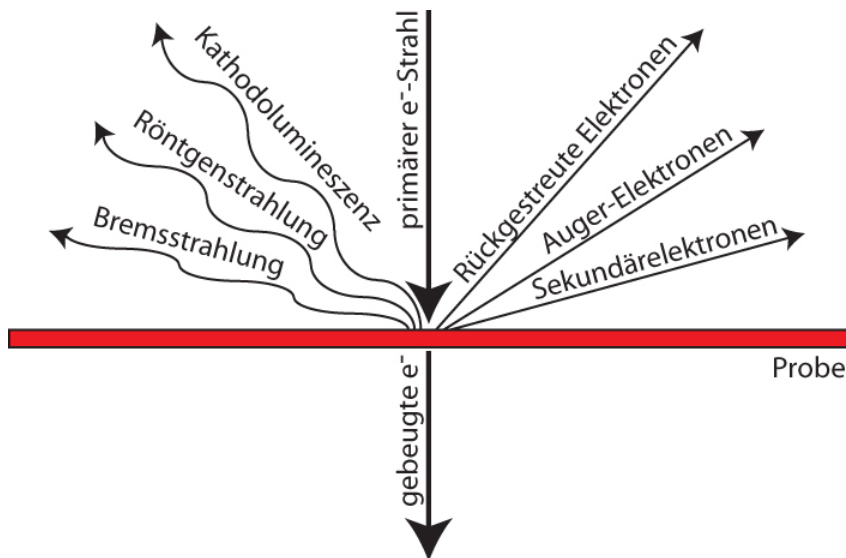


Abbildung 2.1: Illustration der verschiedenen Anregungsmechanismen der Probe im Rasterelektronenmikroskop.

Die Topografie der Probenoberfläche wird durch den Nachweis von erzeugten Sekundärelektronen, die kinetische Energien von wenigen eV besitzen, mit Hilfe der Kombination eines Szintillators und eines Photomultipliers (Everhart-Thornley-Detektor) abgebildet [68]. Aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen die Sekundärelektronen aus einem kleinen Anregungsvolumen von nur wenigen Nanometern Ausdehnung, was in einer entsprechenden Ortsauflösung resultiert. Die Abbildung der Probentopografie mit Rasterelektronenmikroskopen zeichnet sich weiterhin durch eine hervorragende Tiefenschärfe aus. Im Gegensatz zu niederenergetischen Sekundärelektronen weisen rückgestreute Primärelektronen deutlich größere kinetische Energien im Bereich einiger keV auf. Die Rückstreuungswahrscheinlichkeit hängt stark von der Kernladungszahl der Atome des Probenmaterials ab, wodurch dieser Kontrastmechanismus Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Probe liefert [69]. Aufgrund der relativ hohen Energie der rückgestreuten Elektronen sind diese jedoch in der Lage aus Tiefen der Probe von bis zu einigen μm auszufringen, was zu einer eingeschränkten Ortsauflösung führt.

²Auf Kathodolumineszenz und Auger-Elektronen soll hier nicht näher eingegangen werden.

2.1.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Neben der Freisetzung von Elektronen wird in REM-Untersuchungen die Emission von Röntgenquanten angeregt. Das erzeugte Spektrum setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Zum einen wird kontinuierliche Bremsstrahlung emittiert, die aus der Beschleunigung der Primärelektronen im Coulomb-Feld der Probenatome resultiert. Weiterhin werden durch Stoßprozesse in der Probe gebundene kernnahe Elektronen aus Atomen herausgeschlagen. Die nun freien Zustände werden durch Elektronen aus höheren Orbitalen aufgefüllt. Die bei diesem Übergang freiwerdende Energie kann durch Abgabe von Röntgenquanten abgeführt werden³. Da die Energie der freigesetzten Photonen charakteristisch für die emittierenden Atome ist, kann der energiedispersive Nachweis dieser elektromagnetischen Strahlung Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Probe geben. Die instrumentelle Umsetzung dieses Prinzips ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, von engl. "energy dispersive X-ray spectroscopy") [67], die häufig mit REM gekoppelt wird. Die Bezeichnung der charakteristischen Röntgenstrahlung folgt der Nomenklatur der Atomphysik. Die Hauptquantenzahl n des Zustandes, der ursprünglich angeregt wurde, wird durch die lateinischen Buchstaben K ($n = 1$), L ($n = 2$) und M ($n = 3$) ausgedrückt, gefolgt von einem griechischen Buchstaben, der die Schale n_1 beschreibt, aus der das Elektron stammt, das den erzeugten freien Zustand schließlich auffüllt (α für $n_1 = n + 1$, β für $n_1 = n + 2$). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass nicht alle Übergänge möglich sind. Die aus der Atomphysik bekannten Drehimpulsauswahlregeln $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta j = 0, \pm 1$ müssen erfüllt sein. Die spektrale Breite der erzeugten Röntgenlinien, die umgekehrt proportional zur natürlichen Lebensdauer des Zustandes τ ist, ist stark abhängig von der Kernladungszahl Z des Atoms. Die Breite der $K\alpha$ -Linie beträgt beispielsweise für $Z = 20$ etwa 1 eV, für $Z = 40$ bereits ~ 5 eV.

Der energiedispersive Nachweis der Röntgenstrahlung⁴ erfolgt mit Hilfe eines flüssig-Stickstoff-gekühlten Halbleiterdetektors. Meist handelt es sich um einen Lithium-dotierten Silizium-Detektor (wie auch im Fall der in den Kapiteln 5 und 7 dargestellten Messungen) [70]. Die Röntgenphotonen regen beim Durchlaufen des Detektorvolumens Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband an. Die maximale Anzahl angeregter Elektronen pro Röntgenquant der Energie E_γ beträgt für dieses Detektormaterial $E_\gamma/3.8\text{eV}$. Die Anzahl der angeregten Elektronen, die demnach ein Maß für die Energie des zugrundeliegenden Röntgenphotons ist, kann nun in Form eines Stroms gemessen werden, der durch eine an den Detektor angelegte Spannung abgesaugt wird. Messtechnisch wird dies realisiert, indem die Amplitude des erzeugten Strompulses durch einen Analog-Digital-Konverter (ADC, von engl. "analog-digital-converter") digitalisiert wird. Ein Multikanal-Analysator erzeugt anschließend das EDX-Spektrum. Bei hohen Zählraten muss berücksichtigt werden, dass zwei oder mehr Photonen das Detektorvolumen während eines nichtauflösbar

³Ein alternativer Prozess ist der strahlungslose Übertrag der Energie auf ein Elektron einer äußeren Schale (Auger Elektron).

⁴Es werden auch Geräte zum wellenlängendispersiven Nachweis eingesetzt (WDX, von engl. "wavelength dispersive X-ray spectroscopy"), die in dieser Arbeit nicht näher beschrieben werden sollen.

kleinen Zeitintervalls durchlaufen können und so fälschlicherweise die Summe ihrer Energien gemessen wird [71]. Die Möglichkeit, in EDX-Messungen auch mit verhältnismäßig kleinen Primärelektronenströmen von typischerweise 100 pA bis 1 nA ausreichende Zählraten zu erreichen, und damit Bestrahlungsschäden der Probe zu minimieren und Messzeiten gering zu halten, stellt im Vergleich zu alternativen Messmethoden (WDX) einen großen Vorteil dar. Als problematisch kann sich bei Untersuchungen von Proben, die leichte Elemente enthalten, mit EDX allerdings die relativ schlechte Energieauflösung erweisen. Nur benachbarte Elemente mit $Z > 12$ können eindeutig getrennt werden.

Das Anregungsvolumen, aus dem die nachgewiesenen Röntgenphotonen stammen, und das letztendlich die Ortsauflösung der Methode bestimmt, ist stark von der Energie der primären Elektronen abhängig (siehe Abb. 2.2). Bei typischen Energien von einigen keV bis einigen zehn keV besitzen diese Eindringtiefen in das Probenmaterial von mehreren μm . Die hieraus resultierende relativ schlechte Ortsauflösung spielt vor allem bei der Untersuchung von nanoskaligen Proben, wie auch im Fall der in Kapitel 7 untersuchten sub- μm großen refraktären Metallpartikel, eine große Rolle. Bei der Quantifizierung der Ergebnisse (siehe Kap. 2.1.2), die an solchen Proben gewonnen wurden, müssen Beiträge des Substrats und benachbarter Partikel berücksichtigt werden.

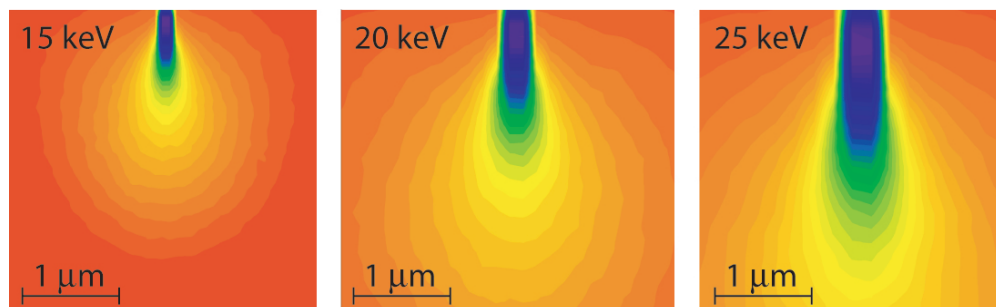


Abbildung 2.2: Monte-Carlo-Simulation der lateralen Verteilung der Energiedeposition eines Elektronenstrahls, die ein Maß für die Ortsauflösung von EDX darstellt, bei verschiedenen Energien in einem Siliziumsubstrat. Zur Simulation wurde die Software CASINO verwendet [72].

2.1.2 Quantifizierung chemischer Zusammensetzungen mit EDX

EDX bietet neben der Identifikation der in der Probe enthaltenen Elemente weiterhin die Möglichkeit der Quantifizierung chemischer Zusammensetzungen mit Präzisionen im sub-%-Bereich. Zunächst muss eine Untergrundkorrektur dem kontinuierlichen Bremsstrahlungsspektrum Rechnung tragen. Die gemessene Intensität der charakteristischen Röntgenlinien ist nun, unter Berücksichtigung des jeweiligen Wirkungsquerschnitts, näherungsweise proportional zur betreffenden Elementkonzentration in der Probe. Die wahre Konzentration wird ermittelt, indem verschiedene Korrekturen im Bezug auf Matrixeffekte der

Probe durchgeführt werden. Hierzu zählt der Einfluss der Kernladungszahl Z der Probenatome, von der die Rückstreuwahrscheinlichkeit und der Energieverlust pro durchlaufener Wegstrecke des Primärelektrons stark abhängen. Zusätzlich wird die Absorption von erzeugten Röntgenquanten durch das Probenmaterial auf dem Weg zum Detektor berücksichtigt. Ein weiterer ausgeprägter Störeffekt ist die Erzeugung von Röntgenphotonen in der Probe durch Absorption höherenergetischer Röntgenstrahlung, die an anderen Atomen in der Probe erzeugt wurde (Röntgenfluoreszenz). Diese Korrekturen werden unter dem Begriff ZAF-Korrektur zusammengefasst (Z = Kernladungszahleffekte, A = Absorption, F = Fluoreszenz). Moderne Geräte sind in der Lage, eine Software-basierte standardlose Quantifizierung durchzuführen, die auf der iterativen Anpassung der Korrekturfaktoren an das gemessene Spektrum beruht⁵.

2.2 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)

Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. "X-ray absorption spectroscopy", XAS) ist eine häufig eingesetzte Analysetechnik, die Aufschluss über die chemische Zusammensetzung einer Probe, die chemische Bindungsumgebung der absorbierenden Atome in der Probe sowie die Bindungslängen in Kristallgittern gibt⁶. Die Methode basiert auf der element-spezifischen Absorption eines Röntgenphotons durch ein gebundenes Elektron in einem Anfangszustand $|i\rangle$ und dessen Anregung in einen Endzustand $|f\rangle$. Die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} , auf der letztendlich die gemessenen spektralen Signaturen beruhen, wird durch Fermis Goldene Regel beschrieben [73]:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \rho_f(E) \quad (2.1)$$

Hierbei stellt \hat{V} die für die Anregung verantwortliche äußere Störung dar. $\rho_f(E)$ beschreibt die Dichte freier Endzustände.

Die Anregung der elektronischen Zustände wird durch eine elektromagnetische Welle (Einheitsvektor \hat{e} in Richtung des E-Feldes) verursacht, die durch ihr Vektorpotenzial \mathbf{A} beschrieben werden kann:

$$\mathbf{A} = \hat{e} \frac{A_0}{2} \left(e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} \right) \quad (2.2)$$

Unter der Annahme, dass im Bereich der kernnahen Elektronen-Wellenfunktion die räumliche Änderung des E-Feldes der einlaufenden elektromagnetischen Welle vernachlässigt werden kann (Dipolnäherung), also $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \ll 1$, ergibt sich nach [74] der Wirkungsquerschnitt der Röntgenabsorption σ_X zu:

$$\sigma_X = \frac{4\pi e^2}{m^2 c \omega} \left| \langle f | \hat{e} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \rho_f(E) \cdot \delta(h\nu + E_i - E_f) \quad (2.3)$$

⁵Die in Kapitel 7 dargestellten Quantifizierungen der Zusammensetzungen von sub- μm großen Partikeln wurden mit der Software WINEDS 4.03 (Thomson Scientific Instruments Pty Ltd) durchgeführt.

⁶Weiterhin können auch magnetische Eigenschaften untersucht werden (XMCD, von engl. "x-ray magnetic circular dichroism"), worauf in dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Hierbei stellt die δ -Distribution die Energieerhaltung sicher. Handelt es sich bei den Endzuständen $|f\rangle$ um freie Valenzzustände, so wird in Abhängigkeit des analysierten Energiebereiches zwischen Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS⁷, von engl. "Near edge X-ray absorption fine structure") und EXAFS (von engl. "extended X-ray absorption fine structure) unterschieden. Der Übergang zwischen NEXAFS und EXAFS liegt etwa 30 eV bis 50 eV oberhalb der untersuchten Absorptionskante. Die zur Anregung der Probe benötigte monochromatisierte und durchstimmbare Röntgenstrahlung wird in der Regel durch Synchrotronstrahlungsquellen erzeugt, auf die in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen wird.

Zur theoretischen Beschreibung von Röntgenabsorptionsspektren werden zwei Ansätze herangezogen. Zum einen wird mit Hilfe von Bandstrukturechnungen die Dichte unbesetzter Zustände ermittelt, die für die Feinstruktur der Spektren oberhalb der Absorptionskante verantwortlich ist [75]. Ein weiterer Ansatz basiert auf der Beschreibung durch Streuprozesse. NEXAFS-Spektren lassen sich durch die Mehrfachstreuung der vom Emittoratom ausgehenden Elektronenwelle an Nachbaratomen beschreiben (siehe Abb. 2.3).

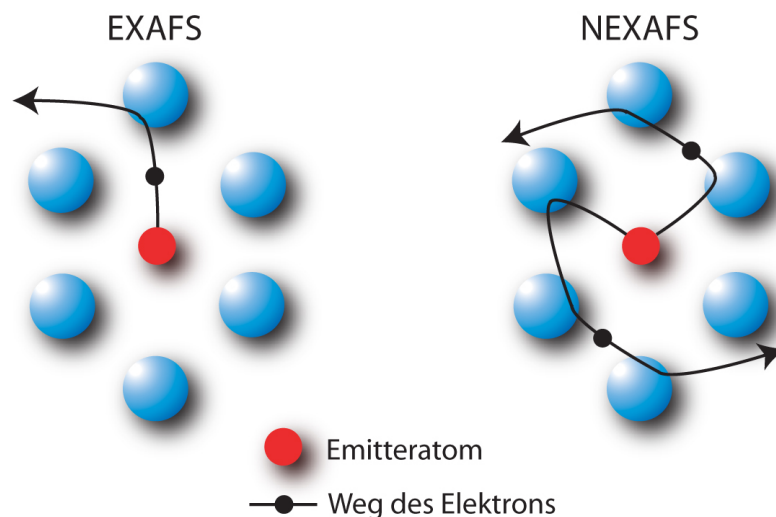


Abbildung 2.3: Illustration von EXAFS und NEXAFS in der Beschreibung durch Streuprozesse des emittierten Elektrons an Nachbaratomen.

Durch Interferenz der phasenverschobenen gestreuten Wellen mit der primären Welle entsteht die bindungsspezifische Feinstruktur der Spektren [76]. NEXAFS-Untersuchungen liefern neben der chemischen Zusammensetzung der Probe Informationen zur Dichte unbesetzter Elektronenzustände. EXAFS-Spektren werden hingegen durch Einfachstreuprozesse des emittierten Elektrons an Nachbaratomen beschrieben. Die Feinstruktur dieser

⁷Gleichbedeutend zu NEXAFS wird auch die Abkürzung XANES (von engl. "X-ray absorption near edge structure") verwendet.

Spektren ist durch die Art, Anzahl und Bindungslänge benachbarter Atome geprägt. Die Messung von Röntgenabsorptionsspektren kann auf verschiedene Weisen erfolgen. In Transmission durch die Probe kann die energieabhängige Röntgenintensität untersucht werden, die bei bekannter Intensität der primären Röntgenstrahlung Aufschluss über die Absorption in der Probe gibt. Eine weitere Variante ist die Detektion von Elektronen, die durch primäre und sekundäre Prozesse durch Wechselwirkung mit Röntgenphotonen aus der Probe ausgelöst wurden, in Abhängigkeit der eingestrahlenen Photonenenergie. Der überwiegende Teil der hierbei nachgewiesenen Elektronen stammt aus einer Kaskade von niederenergetischen Sekundärelektronen [77], die durch inelastische Streuung des primären Auger-Elektrons an Nachbaratomen zustande kommt. Da jeder Stoßprozess nur mit einem geringen Energieübertrag verbunden ist, kann ein primäres Elektron hoher Energie eine sehr große Zahl von langsamen Sekundärelektronen auslösen. Die emittierten Elektronen können entweder integral über die Probe in Form des Probenstroms vermessen werden (TEY, von engl. "total electron yield"), oder orts aufgelöst (siehe Kap. 2.2.1) mit Hilfe eines Photo-Emissions-Elektronen-Mikroskops (PEEM, von engl. "Photo emission electron microscope") [78]. Die Informationstiefe von NEXAFS, die zwischen einigen Nanometern und maximal etwa 20 Nanometern variiert, wird im Wesentlichen durch die Ausdringtiefe der niederenergetischen Sekundärelektronen aus der Probe bestimmt. Die freie Weglänge der Elektronen ist stark energieabhängig und zeigt ausgeprägte Variationen in Abhängigkeit vom Probenmaterial, worauf in Kapitel 5 detailliert eingegangen wird.

2.2.1 Ortsaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Zur Durchführung orts aufgelöster NEXAFS-Messungen wurde in den dargestellten Untersuchungen (siehe Kap. 4 bis 6) ein PEEM in Auflichtausführung eingesetzt. Die Probe wird in dieser Anordnung (charakteristisch für den Aufbau der WERA-beamline, siehe Kap. 2.2.3) unter einem Winkel von 25° zur Oberfläche mit Röntgenstrahlung beleuchtet und die freigesetzten Sekundärelektronen durch eine Extraktionslinse auf bis zu 15 keV beschleunigt. Das nachfolgende System elektrostatischer Linsen bildet die Elektronenemission der Probe lateral aufgelöst in der Fokalebene ab. Die Konversion des Elektronensignals, das zuvor durch einen Elektronenervielfacher in Form einer Multikanalplatte (engl. "micro-channel plate" oder "multi-channel plate", MCP) verstärkt wurde, in ein sichtbares Bild erfolgt durch die Kombination eines Fluoreszenzschirms und einer CCD-Kamera (von engl. "charge-coupled device"). Die rotationssymmetrische Achse der PEEM-Optik verläuft senkrecht zur Probenoberfläche. Die Probe selbst wird durch zwei senkrecht zueinander angeordnete Mikro-Piezo-Motoren vor der Extraktionslinse positioniert, die einen Bestandteil einer Tetrodenlinse bestehend aus Extraktor, Fokuselektrode und Säule bildet [79]. Diese Objektivlinse erzeugt neben der Beschleunigung der Elektronen in die Optik ein reelles, elektronisches Bild der Probenoberfläche. In der anschließenden Brennebene der Objektivlinse befindet sich die Kontrastblende, die zwischen Durchmessern von $30\ \mu\text{m}$ und $1500\ \mu\text{m}$ variiert werden kann. Sie wirkt durch die Begrenzung der Winkelakzeptanz als Energiefilter und erhöht die resultierende Bildschärfe. Der folgende Oktupolstigmator

/-deflektor korrigiert den axialen Astigmatismus und ermöglicht eine Verschiebung des abgebildeten Gesichtsfeldes auf der Probe um bis zu ~ 1 mm. Die beiden abschließenden Projektivlinsen ermöglichen eine stufenlose Steigerung der Vergrößerung auf bis zu ~ 2000 .

2.2.2 Synchrotronstrahlungsquellen

Die für XAS-Messungen benötigte monochromatisierte Röntgenstrahlung kann auf verschiedene Weisen erzeugt werden. Die verbreitetste Methode zur Erzeugung von Röntgenstrahlung ist in Form der Röntgenröhre realisiert. Das Funktionsprinzip beruht auf der Beschleunigung von Elektronen im Vakuum, die beim Auftreffen auf die Anode charakteristische Röntgenstrahlung, sowie ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum erzeugen. Prinzipiell ist es möglich, mit Hilfe einer Monochromatoroptik eine Linie der erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung zu präparieren und für XAS-Untersuchungen zu nutzen. Allerdings sind die erzeugten Intensitäten für viele Experimente nicht ausreichend. Ein weiteres grundlegendes Problem für NEXAFS-Messungen ist die fehlende Durchstimmbarkeit der Photonenenergie bei der Verwendung von Röntgenröhren. Aus diesen Gründen werden entsprechende Experimente fast ausschließlich an sog. Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. Als Synchrotronstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Strahlung, die tangential zur Bewegungsrichtung von elektrisch geladenen Teilchen mit relativistischen Energien beim Durchtritt durch ein Magnetfeld abgegeben wird. Da beim Durchgang durch das Magnetfeld zwar nicht der Betrag des Impulsvektors, aber seine Richtung geändert wird, handelt es sich hierbei um eine spezielle Form der durch Beschleunigung elektrischer Ladungen erzeugten Bremsstrahlung. Die technische Umsetzung einer Synchrotronstrahlungsquelle basiert auf einem Elektronenspeicherring, in dem Elektronenpakete mit relativistischen Energien im GeV-Bereich umlaufen. Diese werden durch starke Magnetfelder auf der Kreisbahn des Speicherrings gehalten und geben in einem durch relativistische Effekte stark in Bewegungsrichtung gebündelten Kegel ein kontinuierliches Spektrum von Synchrotronstrahlung ab. Durch eine nachfolgende Optik, die auch die Durchstimmbarkeit der Wellenlänge ermöglicht, wird die Röntgenstrahlung monochromatisiert und auf die Probe abgebildet. Die Intensität der Röntgenstrahlung kann durch den Einsatz von sog. Wigglern oder Undulatoren im Vergleich zu einem einfachen Dipolmagneten um ein Vielfaches gesteigert werden [80]. Hierbei werden die Elektronenpakete innerhalb einer linearen Sektion des Speicherrings durch eine Anordnung von einigen zehn bis einigen hundert Dipolmagneten mit wechselnder Polarität geführt. Durch den Einsatz dieser Technik stellen Synchrotronquellen die stärksten künstlichen Röntgenquellen dar. Moderne Quellen liefern Strahlung, die durch extrem hohe Intensität, hohe spektrale Durchstimmbarkeit, hohe Polarisierung, kurze mögliche Pulslängen (unter 10^{-10} Sekunden) und ausgezeichnete Brillanz (Maß für die räumliche und spektrale Bündelung der Strahlung) ausgezeichnet ist. Sämtliche in dieser Arbeit dargestellten NEXAFS-Untersuchungen wurden an der WERA-beamline der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Ängströmquelle Karlsruhe) [81] des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

2.2.3 WERA-beamline der Ångströmquelle Karlsruhe

Basis der Ångströmquelle Karlsruhe ist ein Speicherring, in dem ein Elektronenstrom von ~ 150 mA bei einer Energie von 2.5 GeV umläuft. Insgesamt stehen 13 beamlines für den Einsatz unterschiedlichster Methoden zur Verfügung (Stand Februar 2009). Experimente im Bereich der, im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten, Weichröntgen-Analytik werden an der WERA-beamline durchgeführt (siehe Abb. 2.4).

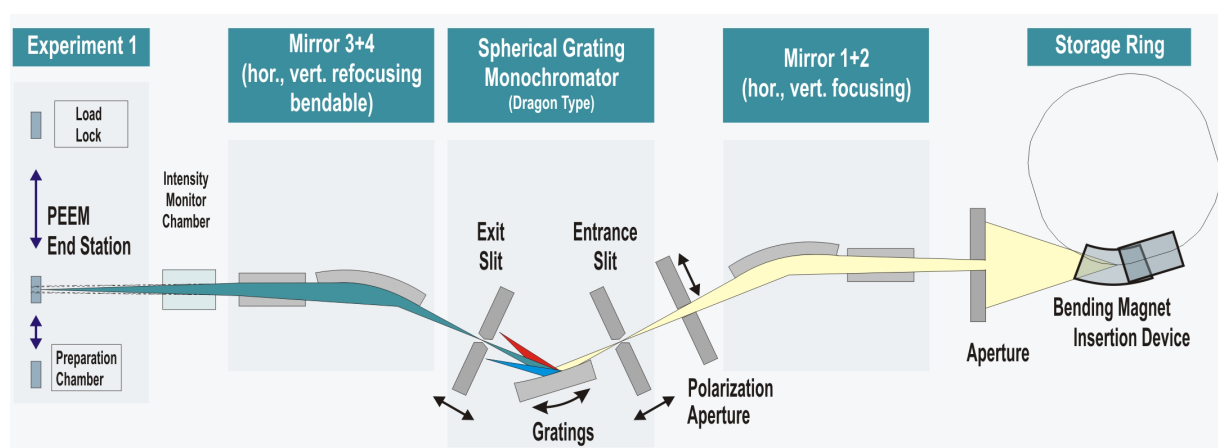


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der WERA-beamline der Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA). Elektronenpakete durchlaufen bei einer Energie von 2.5 GeV einen Speicherring und erzeugen beim Passieren eines Magnetfeldes Synchrotronstrahlung. Diese wird durch eine Optik monochromatisiert und auf die Probe abgebildet.

Die Synchrotronstrahlung wird durch einen 1.5 Tesla Dipolmagneten im Speicherring erzeugt⁸ und durchläuft die Monochromatoroptik. Im Anschluß an eine Apertur wird die erzeugte Strahlung zunächst auf eines der drei zur Verfügung stehenden Monochromatorgitter, die für verschiedene Wellenlängenbereiche optimiert sind, fokussiert. Da Röntgenstrahlung, die unter einem steilen Winkel die Oberfläche eines Spiegels trifft, nicht reflektiert, sondern absorbiert wird, kommt zur Abbildung auf das Gitter die Kombination zweier konkaver Spiegel, die unter flachem Winkel getroffen werden, zum Einsatz. Dieses Prinzip wird auch als Kirkpatrick-Baez Anordnung bezeichnet. Eine identische Anordnung im Anschluss an das Gitter fokussiert die Strahlung schließlich auf die Probe, die sich im Ultrahochvakuum bei etwa 10^{-11} mbar befindet. Die erreichbare Energieauflösung beträgt $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$. Die Energie der Photonen ist zwischen 100 eV und 1500 eV durchstimmbar.

⁸Es ist ein Ausbau auf einen Undulator mit 20 Perioden geplant.

2.2.4 Korrekturverfahren für abbildende NEXAFS-Messungen

Da es sich bei abbildenden NEXAFS-Messungen um die quantitative Auswertung von digital gewonnenen Bildinformationen handelt, müssen gängige Korrekturverfahren aus der Bildverarbeitung berücksichtigt werden. Zum einen erzeugt jeder Pixel der verwendeten CCD-Kamera eine temperaturabhängige Dunkelzählrate (thermisches Rauschen), die besonders bei längeren Belichtungszeiten von Sekunden oder Minuten zu berücksichtigen ist. Die laterale Verteilung der Dunkelzählrate ist hierbei über den CCD-Chip nicht homogen. Die Ausleseelektronik, die entlang einer Kante des Chips angebracht ist, erzeugt verstärkt Wärme, was zu einem erhöhten thermischen Rauschen in benachbarten Regionen des Sensors führt. Derartige systematische Verfälschungen der Bildinformation können korrigiert werden, indem ein Bild, das unter exakt gleichen Bedingungen wie das zu korrigierende Bild (Belichtungszeit, Chiptemperatur, Binning⁹) ohne Lichteinfall aufgenommen wurde (Dunkelbild, oder engl. "Darkframe"), von diesem pixelweise subtrahiert wird. Weitere Störeffekte resultieren aus einer ungleichmäßigen Ausleuchtung des Bildfeldes durch Abschattungseffekte des optischen Systems (Vignettierung) und sog. heiße Pixel (engl. "Hot pixel"), die produktionsbedingt überproportional auf einfallendes Licht reagieren und dadurch zu hell erscheinen. Diese beiden Bildverfälschungen können gemeinsam durch einen Weißbildabgleich (engl. "Flatfield correction") korrigiert werden. Hierbei wird das zu korrigierende Bild durch pixelweise Division auf ein Korrekturbild normiert, das eine strukturlose Probenoberfläche abbildet. Solch ein Korrekturbild kann beispielsweise durch starke Defokussierung erzeugt werden. Ein abschließender Korrekturschritt berücksichtigt die energieabhängige Normierung der Bildintensität auf die am Ort der Probe durch die beamline-Optik zur Verfügung gestellte Röntgenintensität. Diese Strahlungsintensität wird an der WERA-beamline in Form der parallelen Messung des Probenstroms auf einem Goldnetz ermittelt. Die Verwendung von Gold ist durch die chemische Stabilität der Oberfläche und das Fehlen von eigenen Absorptionskanten im relevanten Energiebereich begründet.

2.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, engl. "secondary ion mass spectrometry") hat sich in den letzten drei Jahrzehnten als Standardverfahren in geo- und kosmochemischen Untersuchungen durchgesetzt [82]. Die Entwicklung von SIMS geht allerdings schon auf die Mitte des 20. Jahrhunderts zurück [83, 84]. Typische Anwendungen sind Analysen von Spurenelementhäufigkeiten [85] (Nachweisgrenzen im Bereich von 10^{12} bis 10^{16} Atome pro cm^3) und Isotopenverhältnissen [86] (erreichbare Präzision von Isotopenverhältnissen besser als 10^{-3}) mit hoher Nachweissensitivität bei gleichzeitig hoher Massenauflösung ($m/\delta m > 10000$). In den letzten Jahren wurden weiterhin Geräte mit

⁹Unter Binning versteht man das Zusammenfassen einer definierten Anzahl benachbarter Pixel beim Auslesen der CCD-Information.

ausgesprochen hoher Ortsauflösung (~ 50 nm, siehe Kap. 2.3.2) entwickelt [87].

Das Messverfahren basiert auf dem Nachweis von Sekundärionen, die zuvor aus der Probenoberfläche ausgelöst wurden. Hierzu wird die Probe mit einem fokussierten Strahl von Primärionen mit kinetischen Energien zwischen etwa 10 keV und 30 keV beschossen (beispielsweise O- oder Cs-Ionen). Die Primärionen erzeugen durch Vielfachstreuung eine Kaskade von niederenergetischen Sekundärteilchen, die teilweise die Probenoberfläche verlassen (siehe Abb. 2.5).

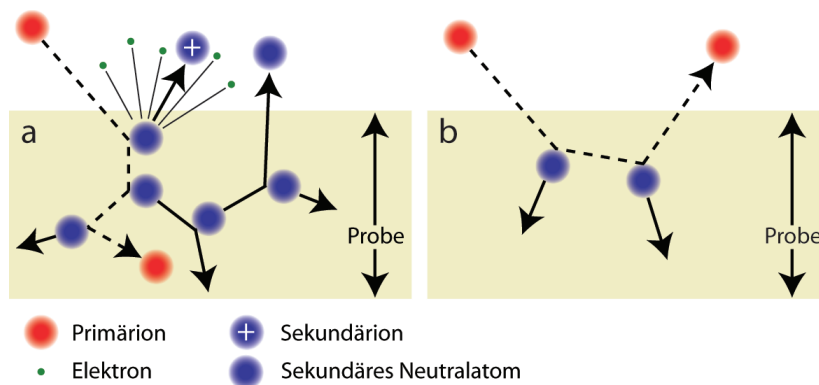


Abbildung 2.5: Darstellung des Erzeugungsmechanismus von Sekundärteilchen-Kaskaden durch den Beschuss der Probe mit Primärionen. Das Primärion kann hierbei in das Probenmaterial implantiert werden (a), bzw. durch Rückstreuung die Probe wieder verlassen (b).

Hierzu zählen neben Neutralatomen rückgestreute Primärionen, Elektronen und Sekundärionen (bis zu einige %). Dieser Prozess ist auf die obersten Atomlagen beschränkt, wobei für kristalline Proben höhere Eindringtiefen als für amorphes Material erreicht werden. Der Grund hierfür sind sog. "channeling-Prozesse" entlang offener Vorzugsrichtungen des Kristallgitters. Die Ionisierungsausbeuten sind für positive und negative Primärionen, sowie für verschiedene Elemente, stark variabel (um mehrere Größenordnungen) [88]. Die größte Ausbeute positiver Sekundärionen ist für Alkali- und Erdalkalielemente zu beobachten, für negative Sekundärionen für Halogene. Zusätzlich hat die chemische Umgebung des zu ionisierenden Atoms in der Probe einen entscheidenden Einfluss auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Dieser Matrix-Effekt muss in Form der Vermessung von vergleichbaren Standardproben bei der Quantifizierung von Elementhäufigkeiten berücksichtigt werden. Im Fall der Analyse von Isotopenverhältnissen spielen Matrixeffekte allerdings eine untergeordnete Rolle, da alle Isotope eines Elements auf gleiche Weise durch die chemische Umgebung beeinflusst werden. Zu berücksichtigen ist hier aber die instrumentelle Massenfraktionierung (IMF), also die massenabhängige Transmission der Ionenoptik, durch die Vermessung von Standardproben mit bekannter Isotopenzusammensetzung.

Durch den Abtrag der Sekundärteilchen ist SIMS prinzipiell mit der Zerstörung von Probenmaterial verbunden. Die Abtragraten hängen hierbei im Wesentlichen vom Primärionenstrom ab und variieren zwischen weniger als einer Monolage in einem Zeitraum von Stunden [89] bis zu ~ 1000 Monolagen pro Sekunde [90]. Der zerstörende Charakter von SIMS-Messungen (siehe Abb. 2.6) limitiert demnach Untersuchungen an Nanopartikeln aufgrund der geringen Menge verfügbaren Probenmaterials, ermöglicht andererseits aber die Messung von Tiefenprofilen von Element- und Isotopenverteilungen.

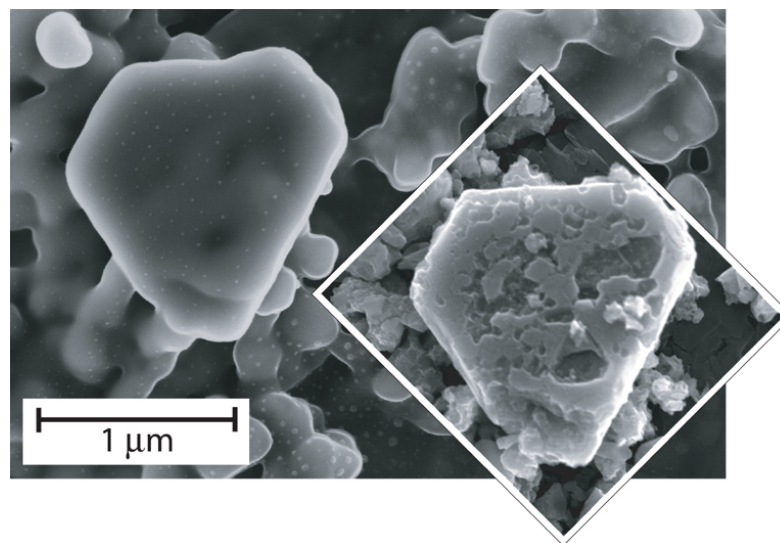


Abbildung 2.6: Rasterelektronenmikroskopische Illustration der Materialabtragung/-zerstörung durch SIMS. Dargestellt ist ein ca. $1\ \mu\text{m}$ großer Siliziumkarbidkristall (siehe Kap. 4) vor (Einsatz) und nach einer mehrminütigen SIMS-Messung bei mittlerem Primärionenstrahlstrom. Deutlich zu erkennen ist die aufgeschmolzene und wiedererstartete Oberfläche der Probe nach dem Primärionenbeschuss.

Die durch den beschriebenen Mechanismus aus der Probenoberfläche freigesetzten Sekundärionen werden durch ein elektrisches Feld, das zwischen der Probe und einer Extraktionslinse angelegt wird, abgesaugt und in einen Massenanalysator beschleunigt. In vielen SIMS-Instrumenten, insbesondere in abbildenden Geräten, werden der Primärionenstrahl und das Extraktionsfeld gepulst, um durch Abrastern der Probe die gewünschte laterale Auflösung zu erzielen. Die Trennung der Sekundärionen nach ihrer Masse kann nach der Extraktion auf verschiedene Weisen realisiert werden. Die verbreitetsten Varianten sind Quadrupol-Massenanalysatoren [91], Flugzeitmassenanalysatoren (siehe Kap. 2.3.1) [88] und Sektorfeld-Massenanalysatoren (siehe Kap. 2.3.2) [87]. Der abschließende Nachweis der Sekundärionen erfolgt schließlich durch einen Detektor. Gängige Varianten sind Multikanalplatten und Elektronenvervielfacher.

Ein dominierendes Problem bei SIMS-Messungen ist die Separation von Masseninterferenzen [88]. Prinzipiell werden vier Gruppen von Masseninterferenzen unterschieden: Isobare anderer Elemente, Hydride, Oxide / Hydroxide und einfache Kohlenwasserstoffe. Die Separation von Isobaren anderer Elemente erfordert sehr hohe Massenauflösungen zwischen $m/\delta m \sim 10^4$ (für ^{48}Ca und ^{48}Ti) und $m/\delta m \sim 6 \cdot 10^7$ (für ^{187}Re und ^{187}Os), die von den meisten SIMS-Geräten nicht erreicht werden. Es existieren zwei stabile Nuklide für 52 Isobare, drei natürlich vorkommende Nuklide existieren für fünf Isobare. Für die Analyse der meisten Elementhäufigkeiten hat diese Nichtseparierbarkeit von atomaren Isobaren jedoch keine Auswirkung, da auf ein eindeutig quantifizierbares Isotop des entsprechenden Elementes ausgewichen werden kann. Im Fall der Messung von Isotopenhäufigkeiten kann dieser Sachverhalt jedoch ein mit SIMS unüberwindbares Problem darstellen¹⁰. Durch Adsorption von Wasserstoffatomen und Kohlenwasserstoffmolekülen auf den zu analysierenden Probenoberflächen spielen Hydridionen in SIMS-Untersuchungen ebenfalls eine große Rolle. Die Hydridpeaks können hierbei in manchen Fällen die gleiche Intensität wie der Elementpeak selbst erreichen. Die zur Separation notwendigen Massenauflösungen sind jedoch relativ gering und liegen zwischen $m/\delta m \sim 10^3$ (für niedrige Massen) und $m/\delta m \sim 3 \cdot 10^4$ (für große Massen). Die Störungen von SIMS-Spektren durch Oxide und Hydroxide sind vergleichbar mit denjenigen, die durch Hydride hervorgerufen werden. Im mittleren Massenbereich um ~ 120 u liegt die zur Separation erforderliche Massenauflösung über $m/\delta m \sim 10^4$. Kohlenwasserstoffionen können häufig in allen Massenbereichen eines SIMS-Spektrums beobachtet werden. Die Abtrennung der Interferenzen vom relevanten Elementpeak ist in den meisten Fällen jedoch schon mit geringer Massenauflösung möglich. Für die meisten Nuklide sind Massenauflösungen unter $m/\delta m \sim 10^3$ erforderlich, in wenigen Fällen erreichen diese Werte um $m/\delta m \sim 8 \cdot 10^3$. Unter Berücksichtigung der dargestellten Limitierungen der Methode durch Materialabtrag und Masseninterferenzen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit element- und isotopenaufgelöste SIMS-Messungen mit zwei verschiedenen Gerätetypen durchgeführt, auf die im Folgenden detailliert eingegangen werden soll.

2.3.1 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)

Die in Kapitel 4 dargestellten massenspektrometrischen Untersuchungen an präsolaren Mineralpartikeln wurden mit Hilfe eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers (TOF-SIMS, von engl. "time-of-flight SIMS") durchgeführt¹¹. Im Gegensatz zu Quadrupol- und Sektorfeld-Massenspektrometern, die nur die gleichzeitige Messung einer begrenzten Anzahl von Massen erlauben, zeichnet sich TOF-SIMS durch den quasi-simultanen Nachweis aller Sekundärionenmassen aus. Dies wird erreicht, indem die Primärionenquelle (im Fall des verwendeten TOF-SIMS eine Gallium-Flüssigmetall-Quelle [93]) gepulst betrieben und die ausgelösten Sekundärionen durch eine Extraktionsspannung nachbeschleunigt

¹⁰Als Alternative zu SIMS bietet sich hier die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) an [92].

¹¹Es kam ein modifiziertes TOF-SIMS III Gerät des Herstellers ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland zum Einsatz.

werden. Die Ionen durchlaufen anschließend eine Driftstrecke und erreichen den Detektor nach einer Zeit t , deren Zusammenhang zum Masse-Ladungs-Verhältnis m/q durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\frac{m}{q} = \frac{2eU}{s^2} t^2 \quad (2.4)$$

Hierbei stellt e die Elementarladung dar, U die elektrische Beschleunigungsspannung und s die Länge der Driftstrecke. Aus den bekannten Flugzeiten der nachgewiesenen Teilchen kann mit Hilfe von Gleichung 2.4 ein kontinuierliches Massenspektrum erzeugt werden. Die erreichbare Massenauflösung ist jedoch im beschriebenen Aufbau durch die Energieverteilung der Sekundärionen nach dem Verlassen der Probenoberfläche beschränkt. Geringfügig unterschiedliche Startenergien für Ionen des gleichen m/q -Verhältnisses führen zu leicht unterschiedlichen Flugzeiten. Dieser Fehler wird durch den Einsatz eines Reflektors (siehe Abb. 2.7) zur Energiefokussierung korrigiert [94]. Durch Abrastern der Probe mit dem gepulsten Primärionenstrahl können massen- und orts aufgelöste Abbildungen erzeugt werden. Prinzipiell kann auf diese Weise aus jedem Bildpunkt ein komplettes kontinuierliches Massenspektrum extrahiert werden. Die erreichbare Ortsauflösung beträgt im Fall des verwendeten Instruments ca. 800 nm.

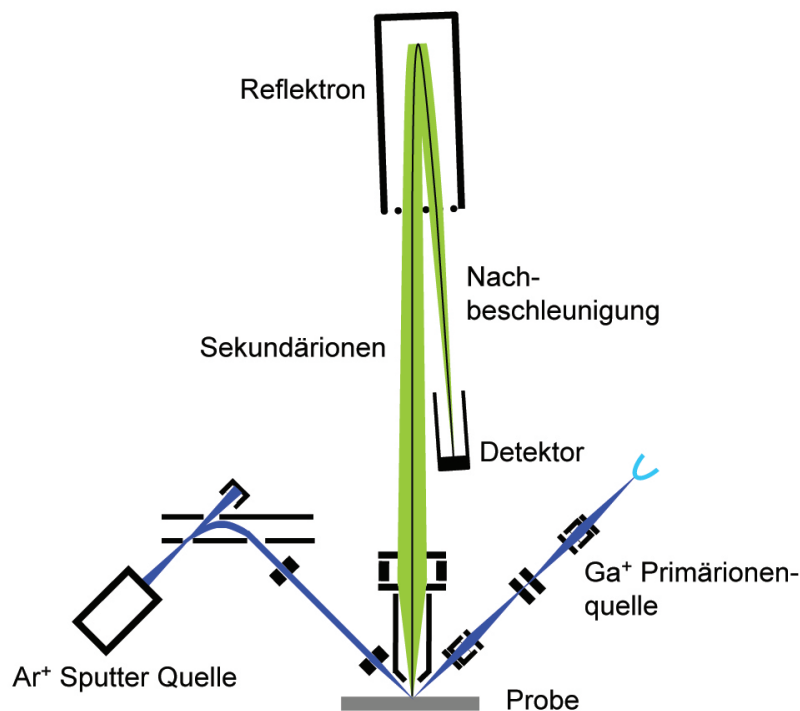


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines ION-TOF TOF-SIMS Sekundärionen-Massenspektrometers.

2.3.2 Lateral hochauflösende SIMS (NanoSIMS)

Lateral hochauflösende SIMS-Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit (siehe Kap. 7) mit einem CAMECA NanoSIMS 50 Sekundärionen-Massenspektrometer des Max-Planck-Instituts für Chemie (Mainz) durchgeführt [87]. Zum Abrastern der Probe stehen zwei Primärionenquellen zur Verfügung. Negative Sauerstoffionen werden mit Hilfe einer Duoplasmatronquelle erzeugt. Der Strahldurchmesser, durch den die erreichbare Ortsauflösung bestimmt wird, beträgt am Ort der Probe ~ 200 nm. Eine noch höhere laterale Auflösung von ~ 50 nm wird mit Hilfe einer Cäsium-Ionenquelle erreicht. Unmittelbar im Anschluss an die Primärionenquellen werden beim Durchlaufen eines Wienfilters (siehe Abb. 2.8) Ionen mit unerwünschter Geschwindigkeit ausgefiltert und der Strahl durch eine Ionenoptik zur Probe geführt.

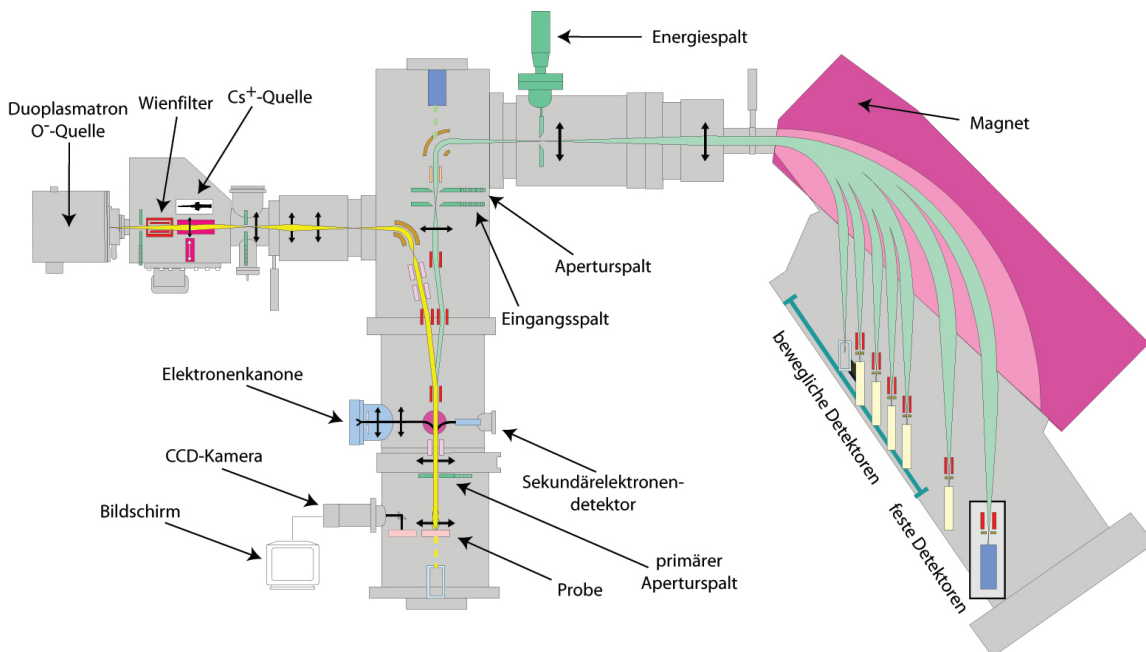


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des CAMECA NanoSIMS 50.

Eine wesentliche Neuerung des NanoSIMS gegenüber konventionellen SIMS-Geräten mit Ortsauflösungen von $\sim 1 \mu\text{m}$ stellt die stark modifizierte probennahe Ionenoptik dar. Die Zuführung des Primärionenstrahls, sowie die Extraktion der Sekundärionen, erfolgt antiparallel durch ein und dieselbe Extraktionslinse. Diese kann hierdurch nur $\sim 300 \mu\text{m}$ von der Probenoberfläche entfernt positioniert werden, im Vergleich zu ca. 5 mm Abstand bei herkömmlichen SIMS-Instrumenten. Da der minimal erreichbare Durchmesser des Primärionenstrahls, und damit die erreichbare Ortsauflösung, durch den Abstand der Extraktionslinse zur Probe bestimmt wird, kann hierdurch eine bisher nicht erreichbare

laterale Auflösung realisiert werden. Aufgrund dieser besonderen Fähigkeiten spielt das NanoSIMS eine entscheidende Rolle in kosmochemischen Untersuchungen. So wurde beispielsweise die Entdeckung präsolarer Silikate in interplanetaren Staubteilchen (IDPs) [40] und in primitiven Meteoriten [43] erst durch den Einsatz dieses Gerätetyps möglich. Der massenaufgelöste Nachweis der Sekundärionen ist im NanoSIMS in Form einer ausgereiften Variante eines doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenanalysators realisiert. Da die Sekundärionen nach der Extraktion von der Probenoberfläche eine breite Energieverteilung aufweisen, werden zunächst in einem elektrostatischen Analysator all diejenigen Ionen ausgefiltert, deren kinetische Energie um mehr als ~ 10 eV von der Sollenergie abweicht. Anschließend durchlaufen die Ionen ein magnetisches Sektorfeld, in dem sie nach ihrem Impuls getrennt werden. Die Massen der Teilchen können nun durch die Kenntnis ihrer Ladung, ihrer kinetischen Energie und ihres Impulses in Form des Kreisbahnradius im magnetischen Sektorfeld bestimmt werden. Zum Nachweis der Sekundärionen ist das NanoSIMS 50 mit sechs Detektoren, von denen vier beweglich angebracht sind, ausgestattet. Es können also prinzipiell bis zu sechs Massen gleichzeitig gemessen werden. Die Massendispersion des NanoSIMS 50 beträgt bei einer definierten Magnetfeldstärke $M_{max}/M_{min} = 13.2$. Der minimale Abstand zwischen zwei benachbarten Massen, die gleichzeitig gemessen werden können, beträgt $M/30$.

3 Präparation der Proben

Primitive kohlige Chondrite, wie der Meteorit Murchison, enthalten präsolare Minerale der unterschiedlichen Typen, sowie frühe solare Kondensate, in Konzentrationen zwischen wenigen ppb (beispielsweise Hibonit) und etwa 1000 ppm (Nanodiamanten) [95]. Viele dieser präsolaren Staubkörner, sowie die in Kapitel 7 beschriebenen frühen solaren "refraktären Metall Nuggets" (RMN), sind chemisch besonders inert. Aufbauend auf dieser Eigenschaft wurden Methoden entwickelt, die in der Lage sind, diese Partikel mit Hilfe aggressiver nasschemischer Reaktionsschritte, aus dem Meteoriten auszulösen und anzureichern [96]. In diesem Kapitel soll die Anwendung dieser Methoden zur Präparation des im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Probenmaterials dargestellt werden.

3.1 Der Meteorit Murchison

Sämtliche im Folgenden beschriebenen Analysen wurden an Proben durchgeführt, die aus dem Meteoriten Murchison stammen. Am 28. September 1969 ging in der Nähe der Kleinstadt Murchison im Südosten Australiens ein Meteoritenschauer nieder, der sich über viele Quadratkilometer erstreckte. Es wurden mehrere hundert Fragmente geborgen, die insgesamt mehr als 100 kg wogen.



Abbildung 3.1: *Zwei Fragmente des Meteoriten Murchison. Deutlich zu erkennen sind helle Mineraleinschlüsse, bei denen es sich um die in Kapitel 1.4.1 beschriebenen CAIs handelt.*

Aufgrund mineralogischer Untersuchungen und chemischer Analysen wurde der Meteorit als kohligter Chondrit des Typs CM klassifiziert [97]. Wie die meisten CM Chondrite gehört Murchison zum petrologischen Typ 2, d.h. das Material wurde nur sehr schwach

thermisch verändert, hat aber eine starke wässrige Metamorphose erfahren. Der Meteorit besteht zu etwa 77% aus schwarzem Matrixmaterial, das hauptsächlich aus Silikaten zusammengesetzt ist. Die dunkle Farbe ist auf einen hohen Gehalt an amorphem Kohlenstoff, organischen Verbindungen und Sulfiden zurückzuführen. Die verbleibenden 23% stellen im Wesentlichen die in Kapitel 1.4.1 beschriebenen CAIs und Chondren.

3.2 Isolation präsolarer und früher solarer Partikel

Um die in dieser Arbeit untersuchten Partikel aus dem Meteoriten zu isolieren, wurde das in [96] entwickelte Verfahren angewendet. Zunächst wurde ein mehrere zehn Gramm schweres Fragment des Meteoriten mechanisch in einem Mörser zerkleinert und in ein säurebeständiges Teflongefäß umgefüllt. Im ersten nasschemischen Schritt wurden mit konzentrierter Salzsäure (HCl), und später mit einem Gemisch konzentrierter HCl und Flusssäure (HF) die im Meteoriten in großen Anteilen enthaltenen Silikate, Sulfide und unedlen Metalle gelöst und anschließend abpipettiert. Um die entsprechenden Reaktionen zu beschleunigen wurde dieser Schritt mehrfach in Druckbomben (sog. Parr-Bomben) bei Temperaturen zwischen $80^{\circ}C$ und $120^{\circ}C$ wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand mehrfach mit verdünnter HCl gewaschen und eingetrocknet. Der durch die vorigen Schritte erzeugte elementare Schwefel wurde durch Beigabe von Kohlenstoffdisulfid (CS_2) im Ultraschallbad entfernt. Im nächsten Schritt wurden der amorphe Kohlenstoff, bzw. oxidierbare Kohlenstoffverbindungen durch Beigabe eines Kaliumchromat-Schwefelsäure-Gemisches ($K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$) bei $80^{\circ}C$ in Form von CO_2 entfernt und die Probe mit konzentrierter H_2SO_4 gewaschen. Dies wurde mehrfach wiederholt, bevor abschließend das Material mit konzentrierter HCl gereinigt wurde.

Das auf diese Weise präparierte Probenmaterial enthielt im Wesentlichen Siliziumkarbid (SiC), refraktäre Oxide wie beispielsweise Spinell ($[Mg,Fe]^{2+}[Fe,Al,Cr]_2^{3+}O_4$) und Nanodiamanten. Die Trennung der Diamanten von den übrigen Bestandteilen der Probe erfolgte über Kolloidbildung. Hierzu wurde der Rückstand mit verdünnter Ammoniaklösung (NH_3 , pH 9 - 10) versetzt und in einem eisgekühlten Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde die Suspension bei 2500 g zentrifugiert und die aufschwimmenden Diamanten abpipettiert. Dieser Schritt wurde ebenfalls mehrfach wiederholt und die so gewonnenen Diamanten durch Versetzen mit HCl bei $60^{\circ}C$ aus der Suspension ausgefällt. In einer anschließenden Behandlung mit konzentrierter Perchlorsäure ($HClO_4$) wurden Graphit und andere Kohlenstoffverunreinigungen entfernt. Nach dem mehrmaligen Waschen der Probe mit HCl und Wasser wurden die Diamanten schließlich auf einen Probenträger aufgebracht und standen für Analysen zur Verfügung (siehe Kap. 6).

Das nach der Abtrennung der Diamanten siliziumkarbid- und spinellreiche Probenmaterial wurde mit HF behandelt um Oberflächenverunreinigungen zu entfernen und nach mehrmaligem Waschen mit destilliertem Wasser in wässriger Suspension auf Probenträger aufgebracht. Die an den so präparierten Proben durchgeführten Untersuchungen werden in den Kapiteln 4 und 7 dargestellt.

4 Kopplung von NEXAFS mit TOF-SIMS zur Analyse präsolarer Minerale

Analysen der Isotopenverhältnisse verschiedenster Elemente in präsolaren Mineralpartikeln werden mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden wie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [98], bzw. Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) [99] durchgeführt. Diese Untersuchungen erlauben zum einen die Identifikation der stellaren Quellen der Partikel [100]. Weiterhin liefern sie Informationen über stellare Nukleosyntheseprozesse und die Evolution von Sternen [42], Konvektion und Durchmischungsprozesse zwischen verschiedenen Schichten in Sternen [65], Partikelwachstum in stellaren Atmosphären [66] und die chemische Evolution der Galaxie [58] (siehe Kap. 1.7).

In Anbetracht der geringen Größen der zu untersuchenden präsolaren Partikel zwischen ca. 100 nm und einigen μm , und der damit verbundenen geringen Menge verfügbaren Materials, erweisen sich die destruktiven SIMS und RIMS Untersuchungen in einem entscheidenden Punkt als nachteilhaft. Es können nur wenige Isotopenhäufigkeiten vermessen werden, bevor das zu analysierende Korn vollständig zerstört ist. Besonders die Untersuchung diagnostischer Spurenelemente wird hiervon entscheidend beeinflusst, da im Vorfeld nicht bekannt ist, ob ein Partikel Spurenelemente in ausreichenden Konzentrationen enthält, und falls ja welche. Aufgrund dieser Schwierigkeiten erscheint es sinnvoll, eine zerstörungsfreie und elementaufgelöste Vorcharakterisierung der Probe durchzuführen, um entscheiden zu können welche Spurenelemente anschließend mit maximaler Effizienz massenspektrometrisch untersucht werden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, das in der Lage ist parallel eine große Anzahl präsolarer Partikel zerstörungsfrei vorzucharakterisieren und anschließend einer isotopenaufgelösten massenspektrometrischen Analyse zuzuführen.

Der zerstörungsfreie Ansatz basiert auf abbildender Röntgenabsorptions-Spektroskopie (abbildendes NEXAFS, siehe Kap. 2.2). Abhängig vom gewählten Gesichtsfeld Durchmesser, das auf der Probe untersucht wird, können so parallel bis zu tausende Partikel elementaufgelöst abgebildet werden. Hierdurch wird die Wahrscheinlichkeit, ein Einzelkorn mit hohen Konzentrationen interessanter Spurenelemente zu identifizieren, im Vergleich zu direkten massenspektrometrischen Einzelkornanalysen drastisch erhöht. Weiterhin wurde gezeigt, dass es möglich ist, ein ausgewähltes Korn im μm -Bereich nach dem Transfer der Probe in eine massenspektrometrische Anlage wiederaufzufinden und mit Isotopenauflösung zu untersuchen. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden in [101] und [102] veröffentlicht.

4.1 Charakterisierung der Probe

Das untersuchte siliziumkarbid- und spinellreiche Probenmaterial wurde im Wesentlichen nach der in [96] beschriebenen Methode aus dem Meteoriten Murchison isoliert (siehe Kap. 3). Allerdings wurde keine weitere Größenseparation durchgeführt. Anschließend wurden die extrahierten Partikel in wässriger Suspension auf einen polierten HOPG-Probenträger¹ (von engl. "Highly Ordered Pyrolytic Graphite", also "hoch geordnetes pyrolytisches Graphit") aufgebracht und bei 80°C unter Normalatmosphäre getrocknet. Eine rasterelektronenmikroskopische Ansicht der Probe ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

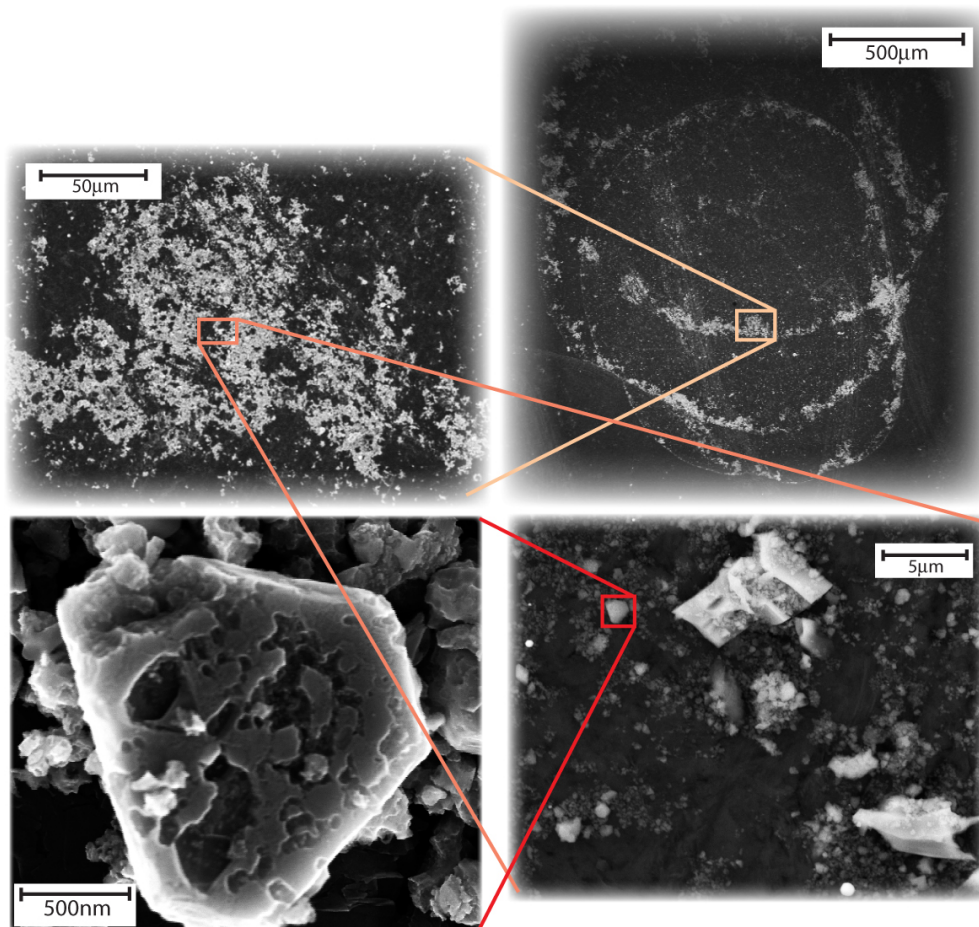


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten SiC- und spinellreichen Probe. In der am stärksten vergrößerten Ansicht (unten links) ist ein verhältnismäßig großer SiC-Kristall zu erkennen.

¹Typ "grade A Carbon Planchet no. 17680" (E.F. Fullam, Inc., New York, USA).

4.2 Abbildende NEXAFS Messungen

Abbildende NEXAFS Messungen (siehe Kap. 2.2) wurden an der WERA-beamline der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Forschungszentrum Karlsruhe) durchgeführt. Hierbei wurde die in Abbildung 4.1 dargestellte Probe unter einem Winkel von 25° zwischen Probenoberfläche und Strahl mit monochromatisierter Röntgenstrahlung beleuchtet und die emittierten Photoelektronen orts aufgelöst mit einem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM), das eine Ortsauflösung von <100 nm erreicht [78], nachgewiesen. Es wurden mehrere spektrale Analysen über verschiedene (Photonen-) Energiebereiche durchgeführt, die charakteristische Absorptionskanten erwarteter Elemente abdecken. Hierzu wurde für jede Analyse eine PEEM-Bildserie des untersuchten Probenbereiches aufgenommen, wobei zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern der Serie die Photonenenergie um einen Betrag ΔE erhöht wurde, der etwa der jeweiligen Energieauflösung der beamline-Optik entsprach. Eine optimale Bilddynamik wurde erreicht, indem die Belichtungszeit der einzelnen Bilder derart gewählt wurde, dass die maximale Bildintensität der betreffenden Serie eine Ausbelichtung der sog. "Full Well Capacity" (Elektronenfassungsvermögen eines Pixels) der CCD-Kamera von ca. 90% erzielte. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass ein Großteil der technisch möglichen Bilddynamik ausgenutzt wird, und andererseits Überbelichtungen vermieden, die einen Verlust von spektraler Information zu Folge hätten. Weiterhin wurden alle Bilder im sog. "2 x 2 - binning" aufgenommen, was bedeutet, dass während des Ausleseprozesses der CCD-Kamera jeweils vier benachbarte Pixel zusammengefasst wurden. Hierdurch wird zwar einerseits die effektive Ortsauflösung reduziert, andererseits aber die notwendige Belichtungszeit um den Faktor vier verringert. Die Bildintensität $I(x,y)$ eines jeden Bildes stellt somit die orts aufgelöste Photoelektronenemission der Probe bei einer definierten Photonenenergie E dar. Aus der so erzeugten vierdimensionalen Datenstruktur $[I(x,y),E]$ können NEXAFS-Spektren beliebiger Probenbereiche durch Auftragung der über diesen Bereich integrierten Bildintensität I gegen die Photonenergie E extrahiert werden.

Es wurde ein Bildfeld mit einem Durchmesser von $170 \mu\text{m}$ untersucht, das etwa dem oberen linken Teilbild in Abbildung 4.1 entspricht. Die durchgeführten Messungen deckten hierbei die L-Kanten von Silizium und Chrom ab, sowie die K-Kante von Kohlenstoff. Diese Elemente stellen Hauptbestandteile der in der Probe enthaltenen Minerale Siliziumkarbid und Spinell, bzw. des HOPG-Substrates dar. Detaillierte Angaben zu den durchgeführten Messreihen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die auf die beschriebene Weise gewonnenen Bildstapel können mit Hilfe des sog. spektralen Entmischens (siehe [103]) in verschiedene Abbildungen des untersuchten Probenbereiches separiert werden, welche die lateralen Verteilungen vorhandener spektraler Signaturen, und damit vorhandener chemischer Elemente, bzw. chemischer Verbindungen darstellen. Im folgenden Abschnitt sollen die mathematischen Grundlagen des spektralen Entmischens erläutert werden, bevor das Verfahren auf die gemessenen NEXAFS-Sequenzen angewendet wird.

Tabelle 4.1: Durchgeführte NEXAFS-Messreihen.

Absorptionskante	Material	Photonenenergien	Energieschrittweite
Kohlenstoff K-Kante	HOPG-Substrat	275 eV - 330 eV	$\Delta E = 0.2$ eV
Silizium L-Kante	Siliziumkarbid	98 eV - 120 eV	$\Delta E = 0.2$ eV
Chrom L-Kante	Spinell	550 eV - 660 eV	$\Delta E = 0.4$ eV

4.2.1 Mathematische Grundlagen des spektralen Entmischens

Die gewonnenen Bildstapel enthalten lateral aufgelöst für jeden Bildpunkt (x,y) spektrale Informationen in Form einer (Photonen-) energieabhängigen Bildintensität $I_{x,y,E}$, die im Folgenden als "lokale Spektren" bezeichnet werden. Die Grundlage des spektralen Entmischens ist die Annahme, dass alle Beiträge zu diesen lokalen Spektren aus voneinander unabhängigen Quellen stammen. Mathematisch bedeutet dies, dass die $I_{x,y,E}$ Linearkombinationen einer begrenzten Anzahl von Referenzspektren $S_{k,E}$ darstellen, wobei gilt $k \in [1, k_{max}]$. Die lokalen Spektren können also ausgedrückt werden als

$$I_{x,y,E} = \sum_{k=1}^{k_{max}} \rho_{x,y,k} S_{k,E} \quad (4.1)$$

wobei die $\rho_{x,y,k}$ die lokalen Dichten der zur spektralen Information beitragenden Substanzen in der Probe, also die lokalen Dichten der unabhängigen Quellen sind. Das Ziel des spektralen Entmischens ist es, die Koeffizienten $\rho_{x,y,k}$ aus Gleichung 4.1 zu extrahieren und sie in einer Anzahl von k_{max} Bildern darzustellen. Diese Bilder zeigen die ortsaufgelöste Verteilung der in der Probe enthaltenen Substanzen. Im einfachen Fall $k_{max} = 2$ kann dieses Problem exakt gelöst werden. Für $k_{max} > 2$ wird mit Näherungsverfahren gearbeitet, die Werte für die $\rho_{x,y,k}$ approximieren² [103].

Problematisch ist hierbei die Definition der Referenzspektren $S_{k,E}$. Die praktikabelste Lösung ist es, diese direkt aus Regionen (x,y) der Bildstapel zu extrahieren, die "reine" Quellen der spektralen Referenzsignaturen enthalten. Diese Methode wurde auch in der Auswertung der gewonnenen Daten angewendet. Sie bietet gegenüber simulierten, oder aus anderen Messungen erhaltenen Referenzspektren den Vorteil vergleichbare apparaturbedingte Parameter wie Signal- und Untergrundintensitäten, sowie Signal-Rausch-Verhältnisse zu liefern.

4.2.2 Auswertung der NEXAFS Bildserien

Bevor die aufgenommenen Bildstapel mit Hilfe des spektralen Entmischens ausgewertet wurden, wurden diese nach dem in Kapitel 2.2.4 dargestellten Verfahren auf die durch

²Für die hier dargestellten Auswertungen wurde der in die kommerzielle Software "IMSPECTOR" von LaVision BioTec GmbH implementierte Algorithmus zum spektralen Entmischen verwendet.

die beamline-Optik zur Verfügung gestellte (Photonen-) energieabhängige Strahlintensität normiert. Zusätzlich wurde eine Dunkelbild- und Flatfieldkorrektur durchgeführt (siehe Kap. 2.2.4). Anschließend wurden aus verschiedenen lateralen Bereichen (x,y) der Bildstapel Spektren extrahiert und mit Literaturspektren der in großen Häufigkeiten erwarteten Elemente Silizium (in Siliziumkarbid), Chrom (in Spinell) und Kohlenstoff (im HOPG-Substrat) verglichen. Diejenigen Spektren, die eine bestmögliche Übereinstimmung mit den aus der Literatur entnommenen Spektren aufwiesen, wurden als möglichst "reines" spektrales Abbild der in der Probe vorhandenen Minerale und des Substrates interpretiert und dienten als Referenzspektren für das spektrale Entmischen. Diese Spektren sind in Abbildung 4.2b dargestellt. Zusätzlich wurden in der Abbildung diejenigen Probenbereiche markiert, aus denen die Spektren gewonnen wurden. Um einen optimalen Kompromiss zwischen Signal-Rausch-Verhältnis und störenden Beiträgen anderer Materialien zu erreichen, wurden die Referenzspektren durch Integration der Intensität über Bildbereiche von etwa 500 Pixel, was ca. $100 \mu\text{m}^2$ entspricht, aus den Bildstapeln extrahiert.

Da es nicht möglich war alle zu untersuchenden Absorptionskanten mit einer einzigen Bildserie abzubilden, wurden die entsprechenden Energiebereiche durch separate spektrale Analysen abgedeckt. Der Grund hierfür ist die über solch weite Energiebereiche stark variable Strahlintensität, die durch die beamline-Optik zur Verfügung gestellt wird. Jede Bildserie wurde demnach mit einer neu optimierten Belichtungszeit, bzw. einem anderen Monochromator-Gitter aufgenommen. Das spektrale Entmischen der Bildserien musste demnach unabhängig voneinander erfolgen. Die erste Serie in Tabelle 4.1 (Kohlenstoff) deckte parallel die dritte Serie (Chrom) mit ab, da die beamline-Optik in zweiter Monochromatorordnung ausreichend Transmission aufwies, um die L-Kante des Chrom mit abzubilden. Der resultierende Bildstapel wurde nach den spektralen Signaturen von Chrom, Kohlenstoff und dem nichtresonanten Untergrund von SiC in diesem Energiebereich entmischt. Die erzeugten spektral entmischten Bilder für Chrom und Kohlenstoff sind in Abbildung 4.2a dargestellt. Silizium wurde separat durch die zweite Serie in Tabelle 4.1 anhand der L-Kante abgebildet, da die K-Kante außerhalb des an der WERA-beamline zugänglichen Energiebereiches bei 1835.9 eV liegt. Diese Serie wurde nach Silizium und dem nichtresonanten Untergrund des HOPG-Substrates in diesem Energiebereich entmischt. Das Si-Verteilungsbild ist ebenfalls in Abbildung 4.2a dargestellt. Zusätzlich wurde Abbildung 4.2a um eine deckungsgleiche rasterelektronenmikroskopische (REM) Ansicht des untersuchten Bildfeldes erweitert. In Abbildung 4.2c sind stark vergrößerte REM-Aufnahmen beispielhafter Mineralpartikel, bzw. des HOPG-Substrates dargestellt.

4.2.3 Resultate der NEXAFS Analysen

Die aus den Bildserien extrahierten Referenzspektren für Chrom und Graphit zeigen die erwarteten spektralen Signaturen. So wird im Bereich der Chrom L-Kante das durch die Feinstrukturaufspaltung bedingte $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ Dublett in Form eines Doppelpeaks beobachtet. Das HOPG-Spektrum zeigt im Energiebereich der Kohlenstoff K-Kante die typi-

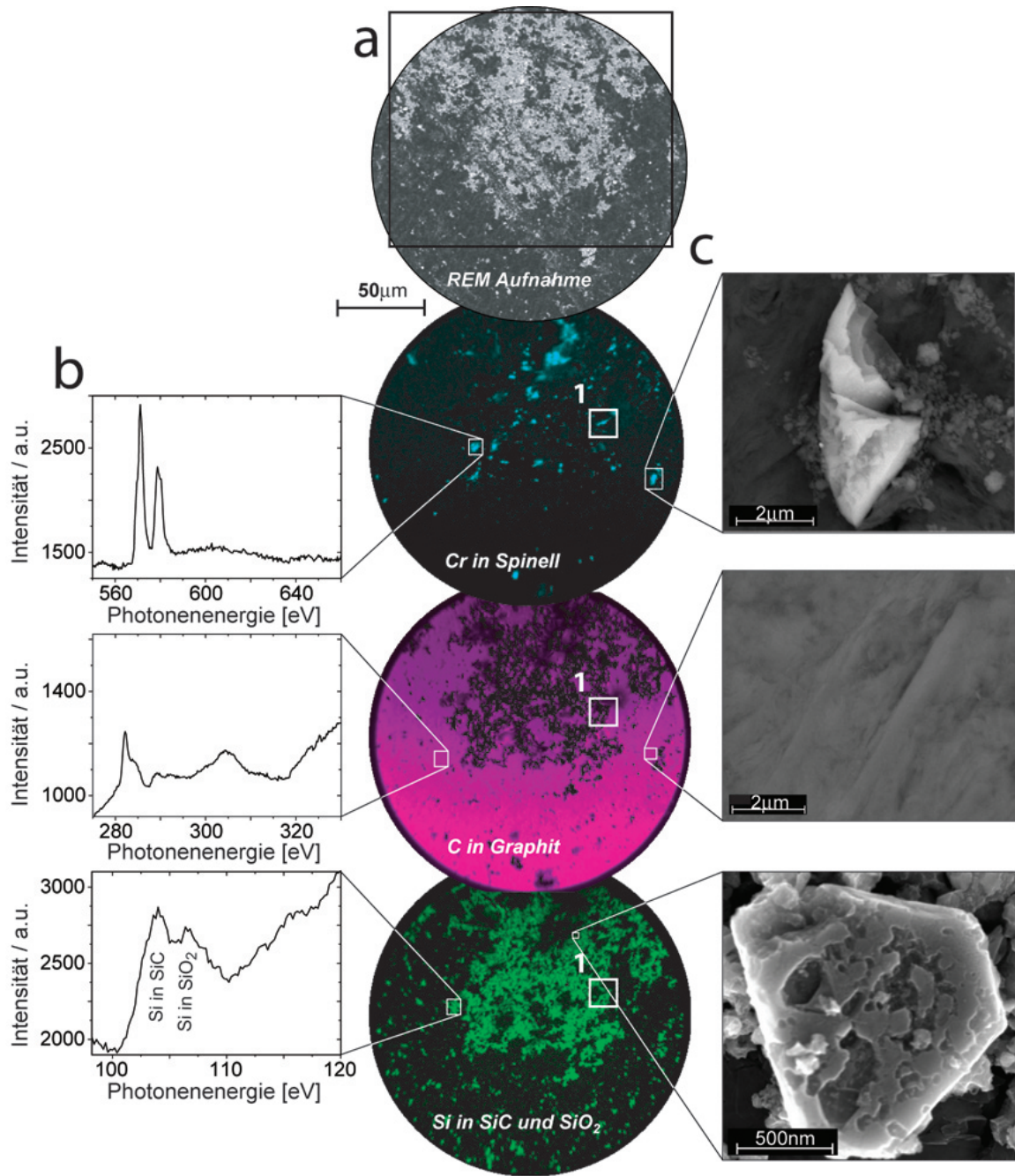


Abbildung 4.2: Darstellung der spektral entmischten Zusammensetzung der untersuchten Probe (a), sowie der verwendeten Referenzspektren (b) und stark vergrößerter rasterelektronenmikroskopischer Ansichten bei beispielhafter Probenbereiche (c).

schen Signaturen von Graphit [104]. Das Spektrum der Silizium L-Kante zeigt eine Besonderheit. Es wurden zwei gut definierte peaks getrennt, die durch Vergleich mit Literaturspektren Silizium in Siliziumkarbid und in Siliziumdioxid (SiO_2) zugeordnet werden konnten [105]. Das nachgewiesene SiO_2 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Oxidation der oberflächennahen Bereiche der SiC-Kristalle durch die nasschemische Extraktion der Partikel aus dem Meteoriten zurückzuführen. Aus der bekannten Abschätzung der Informationstiefe von NEXAFS [106] und dem gemeinsamen Auftreten beider peaks kann auf eine maximale Dicke der SiO_2 -Bedeckung von wenigen Nanometern geschlossen werden. Durch die eindeutige Zuordnung der extrahierten Referenzspektren zu den in der Probe enthaltenen Stoffen konnten mit Hilfe des spektralen Entmischens somit die lateralen Verteilungen von SiC und Spinell, sowie freier HOPG-Substratbereiche zerstörungsfrei abgebildet werden.

4.3 Abbildende TOF-SIMS Messungen

Im nächsten Schritt wurde die mit NEXAFS zerstörungsfrei vorcharakterisierte Probe mit Hilfe abbildender Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie³ (TOF-SIMS) mit Isotopenauflösung untersucht [88]. Um den identischen Probenbereich von ca. 170 μm Durchmesser wiederaufzufinden, wurden die Konturen der SiC-Bedeckung der Probe zur Orientierung ausgenutzt. Der auf diese Weise identifizierte, bereits mit NEXAFS untersuchte Probenbereich, wurde in einem ersten Schritt mit einer Auflösung von 256 x 256 Bildpunkten bei 300 Primärionenpulsen pro Bildpunkt für positiv geladene Sekundärionen analysiert. Die verwendete Gallium-Flüssigmetall-Ionenquelle erreicht hierbei einen sub- μm -Fokus. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Illustriert sind die orts aufgelösten Verteilungen von Silizium (^{28}Si , Abb. 4.3a) und Bestandteilen von Spinell (^{24}Mg , ^{27}Al , ^{52}Cr und ^{56}Fe , Abb. 4.3 b-e). Hierbei stellen ^{24}Mg (solare Häufigkeit 78.99 Atomzahl %), ^{52}Cr (solare Häufigkeit 83.789 Atomzahl %) und ^{56}Fe (solare Häufigkeit 91.754 Atomzahl %) die solar häufigsten stabilen Isotope des jeweiligen Elements dar. ^{27}Al ist das einzige stabile Isotop des Aluminium. Beispielhaft wurde für ^{52}Cr die Massenauflösung zu $m/\delta m \approx 5000$ bestimmt. Ein direkter Vergleich von Abbildung 4.2a (mit NEXAFS vermessene und spektral entmischte Siliziumverteilung, unten) mit Abbildung 4.3a belegt eindeutig die erfolgreiche Wiederauffindung des identischen Probenbereiches. Die laterale Verteilung der Siliziumkarbid-Kristalle ist deckungsgleich. In einem zweiten Schritt wurde der in Abbildung 4.2a und 4.3a mit "1" markierte Probenbereich von 20 x 20 μm^2 Ausdehnung mit einer Auflösung von 128 x 128 Bildpunkten bei 2000 Primärionenpulsen pro Bildpunkt für positiv geladene Sekundärionen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Hier wurden neben den in Abbildung 4.3 dargestellten Massen zusätzlich ^{25}Mg und ^{26}Mg abgebildet um die Isotopenauflösung zu demonstrieren. Die Identifizierung der drei stabilen Magnesium Isotope ist hierbei eindeutig, da für die entsprechenden Massen keine stabilen atomaren Isobare existieren.

³Es kam ein modifiziertes TOF-SIMS III (ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland) zum Einsatz.

4.3.1 Ergebnisse der TOF-SIMS Analysen

Besonders auffällig ist die in Abbildung 4.3c dargestellte Aluminium-Verteilung, die, abgesehen von Beiträgen Al-haltiger Spinell-Kristalle, deckungsgleich mit der in Abbildung 4.3a erkennbaren Silizium-Verteilung ist. Dies ist auf den relativ hohen Gehalt (bis zu einige Massen %) an Aluminium als Spurenelement in die Probe dominierenden Siliziumkarbid zurückzuführen. Die lateralen Verteilungen von ^{24}Mg , ^{52}Cr und ^{56}Fe in Abbildung 4.3 (b, d und e) spiegeln im Wesentlichen die in Abbildung 4.2a (Chrom-Verteilung) illustrierte Verteilung von Spinell-Kristallen wider.

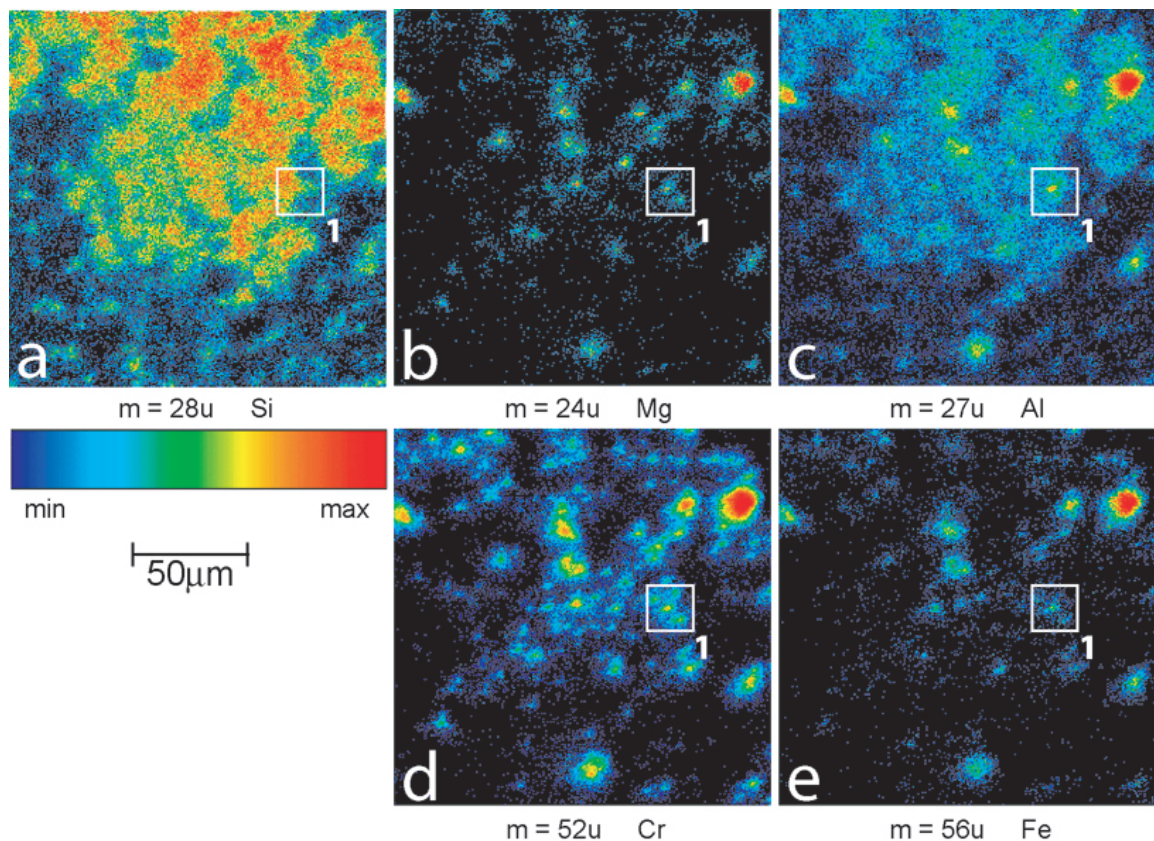


Abbildung 4.3: Ergebnisse der TOF-SIMS Untersuchungen des in Abb. 4.2a (oben) durch ein schwarzes Rechteck im REM-Bild markierten Probenbereiches. Die Messung wurde für ^{28}Si (a), ^{24}Mg (b), ^{27}Al (c), ^{52}Cr (d) und ^{56}Fe (e) durchgeführt.

In Abbildung 4.4. werden bei hoher Ortsauflösung einzelne Spinell-Kristalle bis zu einer minimalen Größe von ca. $1\mu\text{m}$ aufgelöst. Hierbei fällt auf, dass es sich bei dem in Abbildung 4.4c (Chrom) mit "A" gekennzeichneten Partikel um reines Eisen-Chrom-Spinell handelt, da am entsprechenden Ort kein Magnesium und kein (bis wenig) Aluminium

nachgewiesen wurde. Bei dem mit "B" markierten Kristall scheint es sich hingegen um Spinell zu handeln, das Magnesium, Chrom und Eisen enthält. Das Partikel "C" zeigt deutliche Anteile aller vier möglichen Elemente (Mg, Al, Cr und Fe).

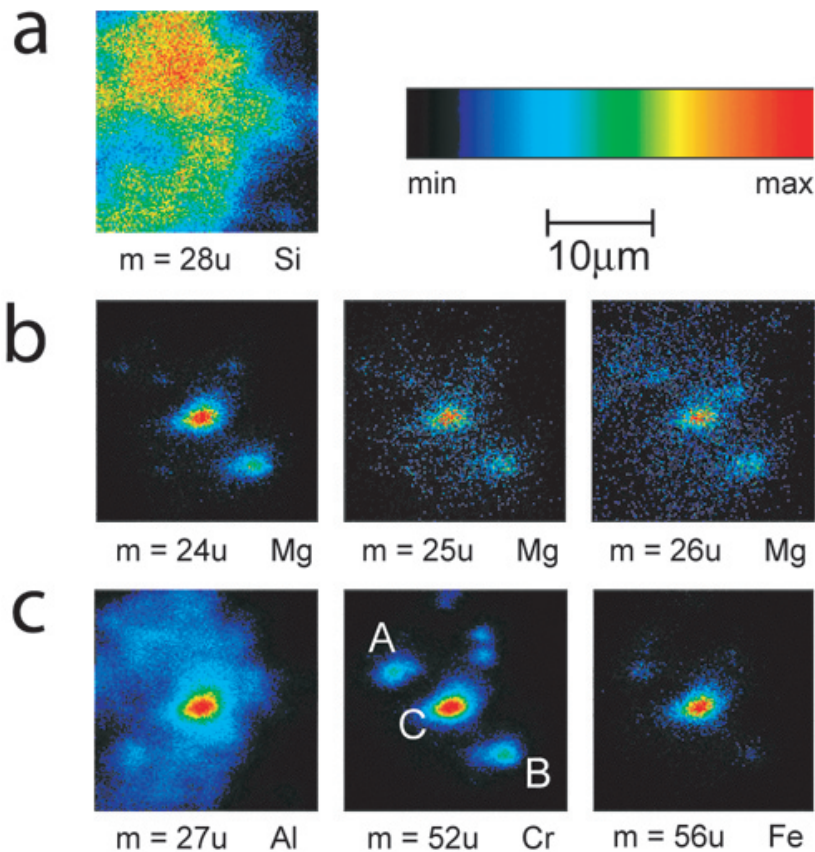


Abbildung 4.4: Ergebnisse der TOF-SIMS Untersuchungen des in Abb. 4.2a und Abb. 4.3 mit "1" markierten Probenbereiches von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Ausdehnung. Die Messung wurde für ^{28}Si (a), ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg (b), ^{27}Al , ^{52}Cr und ^{56}Fe (c) durchgeführt.

Ein Bereich des integralen Massenspektrums (20 u bis 60 u) des in Abbildung 4.4 untersuchten Probenbereiches ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Zusätzlich wurde im Einsatz der Bereich um Masse 27 (Aluminium) zur Demonstration der Massenauflösung vergrößert. Die Intensitätsverhältnisse der untersuchten Magnesium-Isotope der in Abbildung 4.4c mit "B" und "C" gekennzeichneten Spinell-Kristalle entsprechen den solaren Isotopenverhältnissen (^{24}Mg 78.99 Atom %, ^{25}Mg 10.00 Atom % und ^{26}Mg 11.01 Atom %). Es handelt sich bei diesen beiden Partikeln demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit um Kristalle, die sich im frühen Sonnensystem gebildet haben, wie es für die meisten Spinell-Partikel in primitiven Meteoriten der Fall ist.

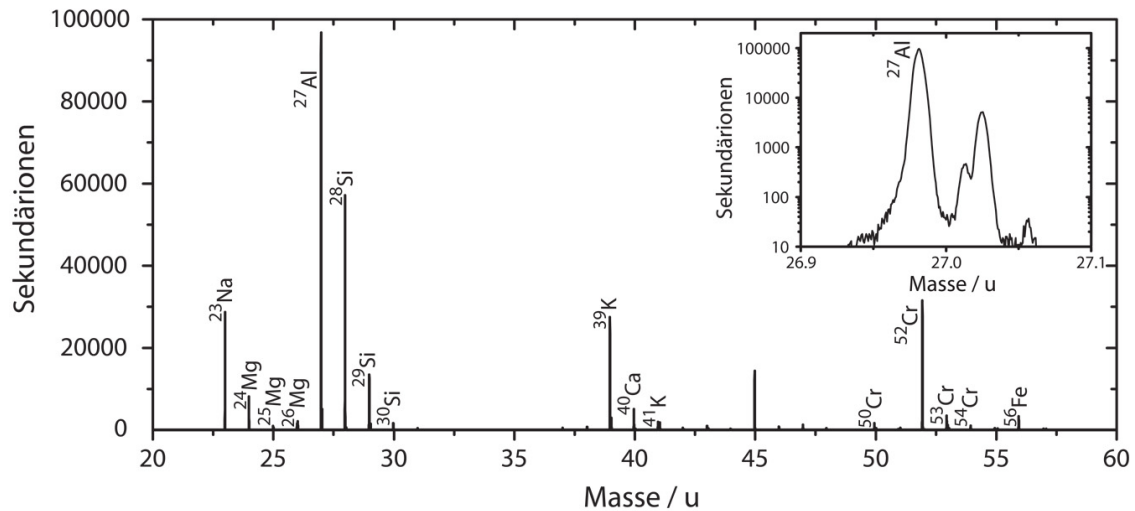


Abbildung 4.5: Auszug des über den in Abb. 4.4 dargestellten Probenbereich integrierten Massenspektrums.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, eine Vielzahl potentiell präsolarer Partikel parallel mit Hilfe von abbildenden NEXAFS-Messungen zerstörungsfrei vorzucharakterisieren und einer anschließenden massenspektrometrischen Analyse mit Isotopenauflösung zuzuführen. Die Beherrschbarkeit technischer Probleme wie das Wiederauffinden interessanter Partikel im μm - bis $\text{sub-}\mu\text{m}$ -Bereich nach dem Transfer der Probe zwischen den verschiedenen Apparaturen, sowie der Transport der Probe ohne Verlust von Partikeln, wurde durch die beschriebenen Analysen demonstriert. Auf die Frage nach der Sensitivität von NEXAFS für den Nachweis relevanter Spurenelemente in SiC-Kristallen wird in Kapitel 5 näher eingegangen. Die dort beschriebenen Nachweisgrenzen sind entscheidend für die Anwendbarkeit der in diesem Kapitel vorgestellten Methodenkombination zur Analyse von Isotopenanomalien in präsolaren Mineralen. Nach der erfolgten zerstörungsfreien Identifikation einzelner präsolarer Partikel mit hohen Konzentrationen astrophysikalisch relevanter Spurenelemente werden die massenspektrometrischen Analysen in zukünftigen Messungen mit einem abbildenden Massenspektrometer höchster Orsauflösung durchgeführt werden, dem NanoSIMS 50 [87]. Dieses Gerät stellt das zurzeit am weitesten entwickelte abbildende Massenspektrometer dar⁴.

⁴Abb. 4.2, 4.3 und 4.4 wurden aus [101] übernommen. With kind permission from Springer Science+Business Media: Analytical and Bioanalytical Chemistry, Coupling of imaging NEXAFS with secondary ion mass spectrometry for the chemical and isotopic analysis of presolar cosmic grains, 386, 2006, 119-124, T. Berg, J. Maul, N. Erdmann, P. Bernhard, S. Schuppler, P. Nagel, Ch. Sudek, U. Ott and G. Schönhense, figures 1, 2 and 3.

5 Spurenelement-Nachweisgrenzen von EDX und NEXAFS

Der zerstörungsfreie Nachweis von diagnostischen Spurenelementen in präsolaren Mineralpartikeln besitzt, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, große astrophysikalische Relevanz. Gängige Methoden zur nichtdestruktiven chemischen Analyse einer Probe sind die, häufig mit Rasterelektronenmikroskopie gekoppelte, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, siehe Kap. 2.1.1) und synchrotronbasierte Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS, siehe Kap. 2.2). Entscheidend für deren erfolgreichen Einsatz in Bezug auf die in Kapitel 4 beschriebene Problematik ist die Nachweisgrenze für Spurenelemente der jeweiligen Methode. Die in diesem Kapitel dargestellten Analysen liefern Nachweisgrenzen für astrophysikalisch relevante Kombinationen von Spurenelementen und Trägermaterial. Als Substrat wurden Silizium-Einkristalle verwendet, da die entsprechenden Materialeigenschaften gut mit präsolarem Siliziumkarbid übereinstimmen. Im Fall von EDX wurden Spurengehalte von Kupfer und Titan untersucht. Cu wurde als technisch gut beherrschbarer Testfall gewählt, Ti besitzt beispielsweise Relevanz für die Bestimmung der Zeitskala der Bildung von SiC in Auswürfen von Supernovae des Typs II [107]. Die NEXAFS-Nachweisgrenzen wurden für Kupfer und Titan, sowie für Gadolinium und Erbium bestimmt. Aufgrund der temperaturabhängigen Verzweigung des s-Prozesses bei ^{151}Sm stellt die Häufigkeit des leichtesten Gd-Isotops ^{152}Gd wahrscheinlich das beste s-Prozess Thermometer dar [108]. Die Häufigkeit von ^{164}Er liefert Informationen zur Massendichte am Ort des s-Prozesses [109].

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden Standards einer Vielzahl definierter Spurengehalte hergestellt, die anschließend mit EDX und NEXAFS untersucht wurden. Für die Präparation der Proben wurde ein thermischer Evaporator, sowie ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Ionenimplanter eingesetzt. Im nachfolgenden Abschnitt wird auf die Produktion der Standards eingegangen. Die experimentelle Bestimmung der Nachweisgrenzen wird in Kapitel 5.2 dargestellt. Weitere Informationen finden sich in [110].

5.1 Produktion der Standards

Da es nicht möglich ist, mit vergleichbarem Aufwand homogene Spurenelementkonzentrationen im Trägermaterial, wie sie in realen meteoritischen Proben erwartet werden, zu erzeugen, wurden Systeme aufgedampfter Stufenprofile, sowie definierter implantierter Konzentrationsverteilungen hergestellt und analysiert. Mit Hilfe der Untersuchung oberflächenbeschichteter Proben unterschiedlicher Schichtdicken und dem Vergleich der Ergebnisse mit simulierten Spektren einer entsprechenden homogenen Volumenkonzentration

on konnten die Nachweisgrenzen von EDX für Cu und Ti in Silizium bestimmt werden (siehe Kap. 5.2.1). Die Quantifizierung der Informationstiefe von NEXAFS wurde durch die Analyse gleichartiger Proben bestimmt. Mit Hilfe dieser Information war es möglich, durch die Untersuchung der implantierten Proben die entsprechenden Spurenelement-Nachweisgrenzen von NEXAFS zu ermitteln (siehe Kap. 5.2.2).

5.1.1 Aufdampfung von Stufenprofilen

Zur Aufdampfung von Stufenprofilen variabler Schichtdicken auf das Silizium-Substrat kam ein kommerzieller thermischer Verdampfer¹ zum Einsatz. Das Probenmaterial wird in diesem Gerätetyp in einem hitzebeständigen Molybdän-Tiegel durch Elektronenstoß stark aufgeheizt und thermisch verdampft. Zunächst wurde zur Kalibrierung der Depositionsraten an der späteren Position der Probe eine Quarzwaage installiert. Durch das Aufbringen von Material auf einen Quarzkristall wird dessen Eigenfrequenz verändert. Die Messung dieser Frequenzänderung ermöglicht die Bestimmung von Schichtdickenänderungen bis zu einer Genauigkeit von ~ 0.1 nm. Unmittelbar vor der Herstellung der Standards wurde auf diese Weise die jeweilige Aufdampfrate bestimmt und deren zeitliche Konstanz über eine Dauer von 30 Minuten sichergestellt. Diese Kalibrierung wurde bei einem Druck von $\sim 10^{-6}$ mbar durchgeführt, die spätere Produktion der Standards bei $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Weiterhin wurde durch EDX-Messungen an einem bedampften Quarzkristall die Homogenität des Atomstrahls im Bezug auf dessen räumliche Ausdehnung überprüft. Es traten maximale Abweichungen der Aufdampfrate von 3.5% zwischen dem Zentrum des Atomstrahls und dessen äußerem Rand in drei Millimetern Abstand zum Zentrum am Ort der Probe auf, die aufgrund der geringen Größen der zu produzierenden Standards von nur zwei Millimetern vernachlässigt werden können.

Im Anschluss an die Kalibrierung wurden der zu bedampfende Siliziumeinkristall und unmittelbar davor eine Schlitzblende der Breite $60 \mu\text{m}$ und Länge 2 mm installiert. Unter Kenntnis der Depositionsraten konnten so definierte Schichtdicken in Abhängigkeit der Bedampfungszeit erzeugt werden. Durch die Verschiebung der Probe senkrecht zur Längsrichtung der Schlitzblende um $125 \mu\text{m}$ zwischen zwei aufeinanderfolenden Streifen, wurden Stufenprofile variabler Schichtdicken für Kupfer (0.5 nm bis 10 nm) und Titan (1 nm bis 10 nm) produziert.

5.1.2 Implantation von Konzentrationsprofilen

Zur Herstellung der ionenimplantierten Standards wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Instrument entwickelt und eingesetzt² (siehe Abb. 5.1), das in der Lage ist, Ionen einer Vielzahl von Elementen mit definierten kinetischen Energien zwischen ~ 0.75 keV und 5 keV in ein Substrat zu implantieren. Das Konzept basiert auf einem thermischen Verdampfer. Neben einem neutralen Atomstrahl werden in solchen Verdampfer-Anordnungen Ionen

¹Typ "FOCUS EFM3".

²In Zusammenarbeit mit Surface Concept GmbH, Mainz, Deutschland.

freigesetzt. Der Anteil der Ionen an der Gesamtemission aufgrund thermischer Effekte und Elektronstoßionisation kann bis zu einigen Prozent betragen [111]. Die freigesetzten Ionen erreichen die Probe mit einer kinetischen Energie, die der elektrischen Potenzialdifferenz zwischen Tiegel und Probe entspricht. Im Fall der Produktion der implantierten Standards wurde 1 keV gewählt um, angepasst an die Informationstiefe von NEXAFS, relativ geringe Eindringtiefen in das Substrat zu erreichen. Nach dem Verlassen des Verdampfers wird der Ionenstrahl durch einen Ionenspiegel vom Atomstrahl getrennt und durch eine elektrostatische Linse auf eine Schlitzblende fokussiert. Unmittelbar hinter dieser Apertur treffen die Ionen auf die Probenoberfläche und werden nahezu homogen auf einer Fläche von 2 mm Länge und 60 μm Breite in das Substrat implantiert. Die Probe ist hinter der Schlitzblende beweglich montiert und kann mit Hilfe einer motorgetriebenen Lineardurchführung im Vakuum senkrecht zur Längsrichtung der Apertur mit einer Präzision von $\sim 5 \mu\text{m}$ verfahren werden. Auf diese Weise können, wie im Fall der aufgedampften Standards, Stufenprofile variabler Spurenelementkonzentrationen hergestellt werden.

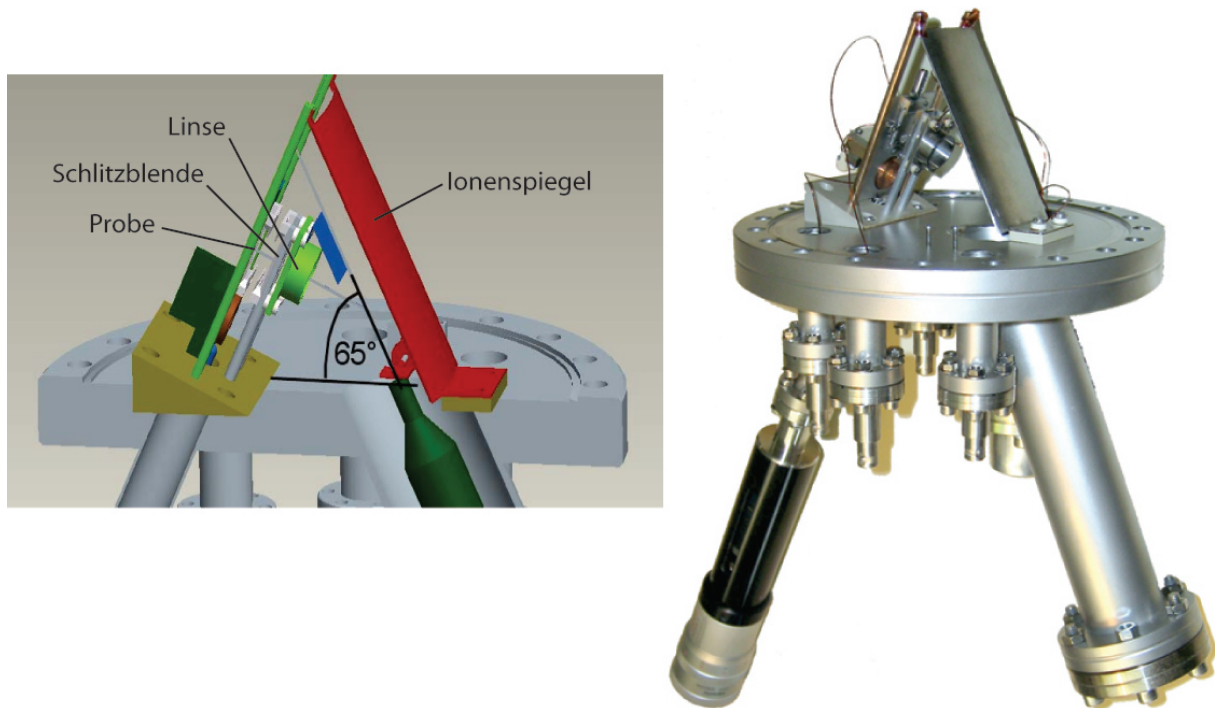


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung und Fotografie des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ionenimplanters. In der gezeigten Abbildung (rechts) ist der thermische Verdampfer nicht installiert. Der Ionenspiegel ist in der technischen Zeichnung (links) in Rot dargestellt, die elektrostatische Linse in Hellgrün. Detaillierte technische Informationen finden sich in [110].

Die Quantifizierung der erzeugten Konzentrationen konnte aufgrund zu geringer Mengen implantierter Materials nicht, wie im Fall der oberflächenbeschichteten Proben, mit Hilfe einer Quarzwaage vorgenommen werden. Als alternativer Ansatz wurde eine Probenstrommessung durchgeführt. Aufgrund der geringen, am Ort der Probe zu erwartenden Ionenströme von einigen zehn Picoampere (pA) wurde ein Strom-Spannungs-Wandler basierend auf einem Operationsverstärker eingesetzt. Der Verstärkungsfaktor wurde derart gewählt und kalibriert, dass ein Strom von 10 pA in eine Spannung von 1 Millivolt (mV) übersetzt wurde. Spannungen dieser Größenordnung können problemlos aufgezeichnet werden. Eine softwarebasierte Protokollierung des Probenstroms während des Herstellungsprozesses der Probe, und die anschließende Integration dieser Werte über das Zeitintervall, liefern mit Kenntnis der Elementarladung³ die absolute Zahl implantierter Ionen.

Für die spätere Umrechnung der nachgewiesenen tiefenabhängigen Konzentrationen in eine effektive Volumenkonzentration ist die exakte Kenntnis der durch Implantation erzeugten Tiefenprofile von elementarer Bedeutung. Für die vier implantierten Elemente Cu, Ti, Gd und Er wurden diese Verteilungen für 1 keV in einem Si-Substrat basierend auf Monte-Carlo Simulationen berechnet. Hierfür wurde die Software SRIM (von engl. "Stopping and Range of Ions in Matter") verwendet [112]. Die Ergebnisse sowie eine Darstellung der Ionenoptik des Implanters sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

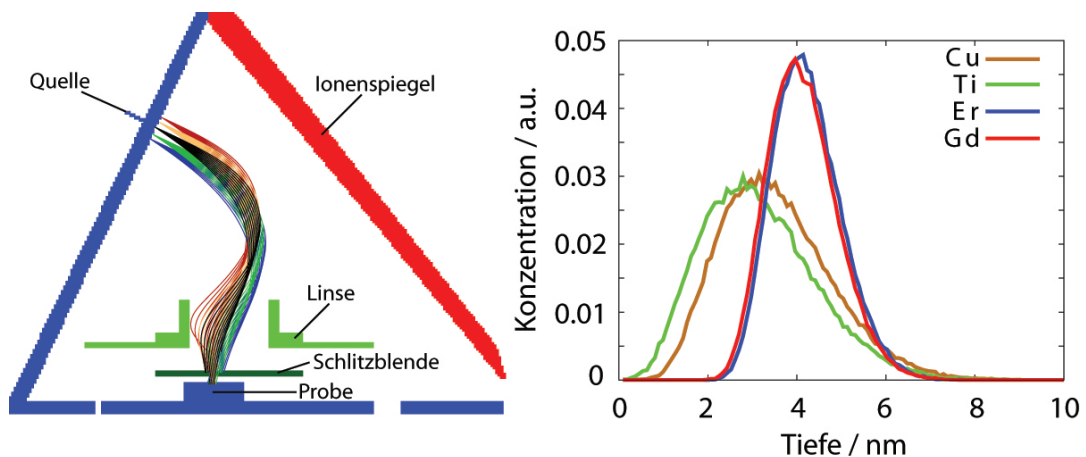


Abbildung 5.2: Darstellung der mit der Software SIMION simulierten Ionentrajektorien in der Geometrie des Ionenimplanters (links) und der mit einer kinetischen Energie von 1 keV in Silizium erzeugten tiefenabhängigen Konzentrationsprofile (rechts).

Um Stöße der Ionen mit Restgasatomen bzw. -molekülen zu minimieren, wurden die ionenimplantierten Standards bei einem Druck von $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ mbar hergestellt. Die erzeugten Spurenelementkonzentrationen sind exemplarisch für Gd in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

³Die Anzahl mehrfach geladener Ionen ist zu vernachlässigen.

Tabelle 5.1: Implantierte Gadolinium-Konzentrationen.

Zeit [s]	mittlerer Ionenstrom [pA]	Ladung [nAs]	implantierte Ionen	Flächenbelegung [$1/cm^2$]
1200	153.73	184.48	$1.15 \cdot 10^{12}$	$9.59 \cdot 10^{14}$
240	147.96	35.51	$2.22 \cdot 10^{11}$	$1.85 \cdot 10^{14}$
120	145.52	17.46	$1.09 \cdot 10^{11}$	$9.08 \cdot 10^{13}$
24	164.93	3.96	$2.47 \cdot 10^{10}$	$2.06 \cdot 10^{13}$
12	168.71	2.02	$1.26 \cdot 10^{10}$	$1.05 \cdot 10^{13}$
3	140.18	0.42	$2.62 \cdot 10^9$	$2.19 \cdot 10^{12}$
720	167.05	120.28	$7.51 \cdot 10^{11}$	$6.25 \cdot 10^{14}$
1200	274.43	329.32	$2.05 \cdot 10^{12}$	$1.71 \cdot 10^{15}$

5.2 Spurenelement-Nachweisgrenzen

EDX- und NEXAFS-Untersuchungen der produzierten Standards aufgedampfter variabler Schichtdicken, bzw. implantierter tiefenabhängiger Konzentrationsprofile ermöglichen die Bestimmung von Spurenelement-Nachweisgrenzen dieser Methoden. Aufgrund der in natürlichen Proben, wie beispielsweise präsolaren SiC-Kristallen (siehe Kap. 4), erwarteten homogenen Spurenelementverteilungen ist es jedoch nötig, die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Nachweisgrenzen inhomogener Konzentrationen in eine entsprechende effektive Volumenkonzentration umzurechnen. In den nachfolgenden Abschnitten werden die experimentelle Analyse der Standards, sowie die Ableitung der entsprechenden Nachweisgrenzen detailliert dargestellt.

5.2.1 Spurenelement-Nachweisgrenzen von EDX

Die im Folgenden beschriebenen EDX-Messungen wurden unter Bedingungen durchgeführt, die in typischen Laboruntersuchungen problemlos reproduziert werden können. Auf diese Weise wird eine breite Gültigkeit der abgeleiteten Spurenelement-Nachweisgrenzen erreicht. Es wurde eine Primärelektronenenergie des Rasterelektronenmikroskops von 20 keV gewählt, die zum einen von einer Vielzahl üblicher Elektronenmikroskope erreicht wird, und zum anderen eine starke Anregung der untersuchten Übergänge bewirkt. Die realisierten Messzeiten lagen im Bereich einiger Stunden.

EDX-Messungen können prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden. Für die Aufnahme von Punktspektren wird der Elektronenstrahl auf einer gewählten Probenposition auf den minimal erreichbaren Strahldurchmesser von einigen nm bis einigen zehn nm fokussiert. Die gewonnene spektrale Information spiegelt die Zusammensetzung der Probe im Anregungsvolumen des Primärelektronenstrahls wider (siehe Kap. 2.1.1).

Alternativ kann ein definiertes Gesichtsfeld abbildend untersucht werden, indem während des Abrasterns der Probe die Strahlposition mit der EDX-Signalintensität einer gewählten Röntgenenergie verknüpft wird. Die EDX-Nachweisgrenzen für Cu und Ti in Silizium wurden für beide Betriebsmodi des EDX-Systems ermittelt. Das Verfahren soll exemplarisch für Cu dargestellt werden.

Zunächst wurden für alle aufgedampften Schichtdicken Punktspektren mit jeweils 4000 Sekunden Messzeit bei einer Zählrate von ~ 1500 counts/s und einer Detektortotzeit von 20% bis 25% aufgenommen. Die Positionen der deponierten Streifen konnten problemlos auf Basis von REM-Sekundärelektronenbildern identifiziert werden. Ein beispielhaftes EDX-Spektrum ist in Abbildung 5.3 (links) illustriert. Die im Folgenden dargestellten Auswertungen wurden für die zwei stärksten Cu-Linien ($K\alpha$ und $L\alpha$) durchgeführt. Die detektorbedingte Verbreiterung der Peaks übertrifft deutlich die natürliche Linienbreite, was eine Beschreibung der Peakform durch eine Gaußfunktion rechtfertigt (siehe Abb. 5.3 rechts) [113]. Auf Basis der beschriebenen Gaußfits wurden die, um den als linear angenommenen Untergrund korrigierten, Peakhöhen beider Linien für alle Schichtdicken ermittelt. Als Unsicherheit wurde ein statistischer Zählfehler der Form \sqrt{N} angenommen, wobei N die nachgewiesene Anzahl von Röntgenquanten pro Kanal darstellt.

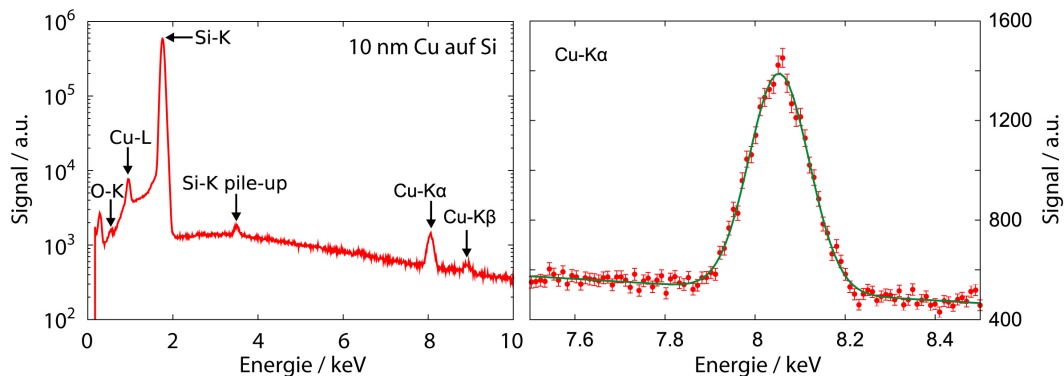


Abbildung 5.3: EDX-Punktspektrum von 10 nm Cu auf Si im Energiebereich zwischen 0 und 10 keV (links) und vergrößert zwischen 7,5 keV und 8,5 keV (rechts). Neben Beiträgen von Si und Cu ist bei der doppelten Energie der Si K-Kante deren sog. "pile-up" peak zu erkennen, der durch den gleichzeitigen Nachweis zweier Röntgenphotonen, und damit der Summe ihrer Energien zustande kommt. Das relativ schwache Signal der O K-Kante bei 277 eV ist auf geringfügige Oxidation der Oberfläche des Si-Substrats, bzw. des aufgedampften Kupfers zurückzuführen.

Zusätzlich wurde das Rauschverhalten des Untergrundes in Form der Standardabweichung der Zählraten bei Energien untersuchter Linien in einem Bereich der Probe analysiert, der kein aufgedampftes Kupfer enthält. Auf diese Weise kann für jede untersuchte Schichtdicke ein experimentell ermitteltes Signal-Rausch-Verhältnis angegeben werden.

Mit Hilfe der Software CASINO [72] wurde ein Umrechnungsfaktor zwischen aufgedampfter Schichtdicke und entsprechender Volumenkonzentration ermittelt. Hierzu wurden die Verhältnisse der Peakhöhen von Ti K-Kante und Si K-Kante für verschiedene homogene Konzentrationen und Systeme variabler Schichtdicken simuliert. Die Korrelation zwischen den simulierten Peakhöhenverhältnissen für Schichtsysteme und Volumenkonzentrationen zeigt ein lineares Verhalten und ermöglicht die Ableitung des gesuchten Umrechnungsfaktors (siehe [110]).

Die auf diese Weise für Punktspektren ermittelten Verhältnisse von effektiver Volumenkonzentration und Signal-Rausch-Verhältnis wurden auf ähnliche Weise auf Basis abbildender EDX-Messungen für alle untersuchten Schichtdicken abgeleitet. Hierzu wurde der relevante Probenbereich auf der Energie der Cu $K\alpha$ -Linie durch die Addition von zwölf Durchläufen bei jeweils 5000 Sekunden Messzeit und Detektortotzeit von 20% bis 25% elementaufgelöst abgebildet. Es wurde ein Linienprofil (Abb. 5.4 rechts) über die gesamte Höhe des abgebildeten Gesichtsfeldes (Abb. 5.4 links) erzeugt.

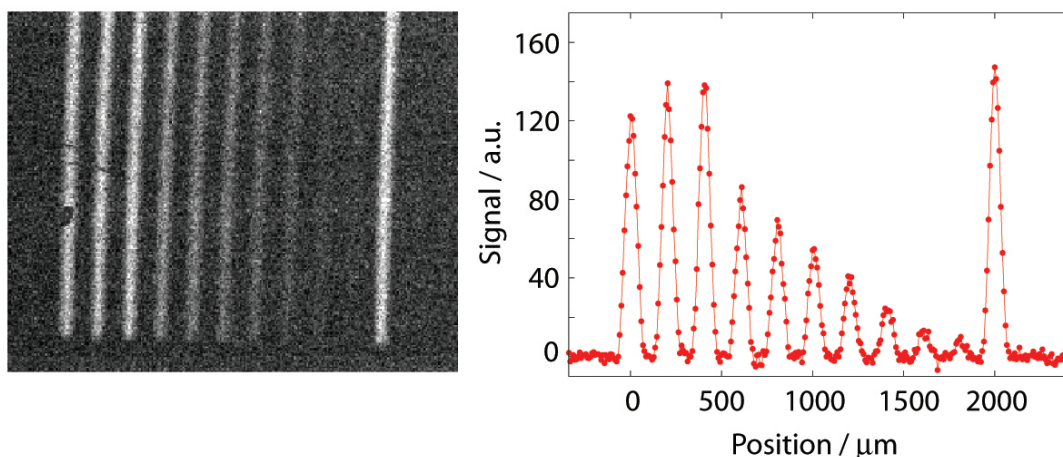


Abbildung 5.4: *Abbildende EDX-Messung der verschiedenen Schichtdicken (von links nach rechts: 10 nm, 10 nm, 10 nm, 6 nm, 5 nm, 4 nm, 3 nm, 2 nm, 1 nm, 0.5 nm, 10 nm) auf der Energie der Cu $K\alpha$ -Linie (links) und daraus extrahiertes Linienprofil (rechts).*

Die gaußförmig angepassten Peakhöhen wurden um die zwischen den Streifen vermessene Untergrundintensität korrigiert. Das Rauschen des Untergrundes wurde in den Randbereichen des abgebildeten Gesichtsfeldes, das reines Silizium-Substrat enthält, in Form der Standardabweichung der Pixelhelligkeiten vom gemittelten Untergrund bestimmt.

In Abbildung 5.5 sind die untersuchten effektiven Volumenkonzentrationen gegen die experimentell ermittelten Signal-Rausch-Verhältnisse für Punktspektren (oben) und Linienprofil (unten) dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse für Ti auf Silizium, die auf identische Weise abgeleitet wurden, abgebildet.

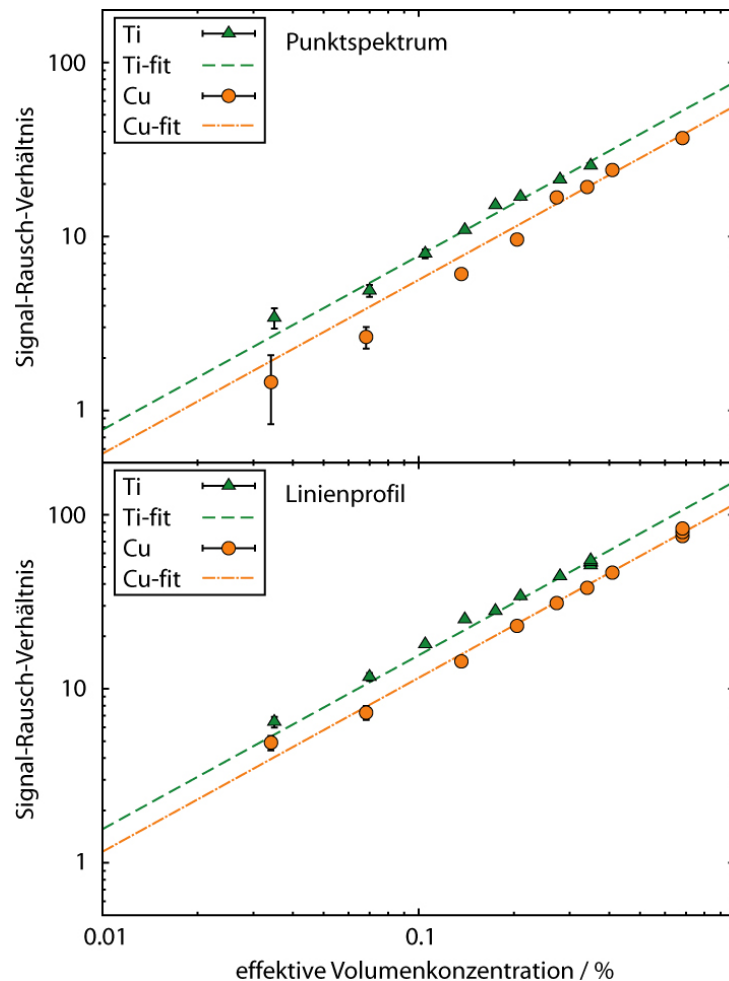


Abbildung 5.5: *Signal-Rausch-Verhältnisse verschiedener effektiver Volumenkonzentrationen (Atomzahl %) der stärksten Linien von Cu ($K\alpha$ -Linie) und Ti ($K\alpha$ -Linie) in Silizium ermittelt aus EDX-Messungen. Die Ergebnisse wurden für Punktspektren (oben) und Linienprofile (unten) dargestellt. Zusätzlich wurden Ausgleichsgeraden durch den Koordinatenursprung gezeichnet.*

Die in Abbildung 5.5 gezeigten Ausgleichsgeraden erlauben das direkte Ablesen derjenigen effektiven Volumenkonzentration, die notwendig ist, um ein experimentell gefordertes Signal-Rausch-Verhältnis (s/n, von engl. "signal-to-noise ratio") zu erzeugen. Rein mathematisch liegt die jeweilige Nachweisgrenze bei $s/n = 1$. Dieser Wert hat jedoch keine experimentelle Aussagekraft. Für den Nachweis in einer realen Messung kann ein Signal-Rausch-Verhältnis von ca. fünf als angebracht angesehen werden. Die entsprechenden minimalen nachweisbaren Volumenkonzentrationen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: EDX Spurenelement-Nachweisgrenzen (Atomzahl %).

Element / Linie	min. Schichtdicke (s/n=1)	min. Konz. (s/n=1)	min. Schichtdicke (s/n=5)	min. Konz. (s/n=5)
Ti K-linie				
Punktspektrum	0.37 nm	0.13 ‰	1.85 nm	0.65 ‰
Linienprofil	0.20 nm	0.07 ‰	1.02 nm	0.36 ‰
Cu K-linie				
Punktspektrum	0.26 nm	0.18 ‰	1.30 nm	0.89 ‰
Linienprofil	0.13 nm	0.09 ‰	0.63 nm	0.43 ‰
Cu L-linie				
Punktspektrum	0.32 nm	0.66 ‰	1.62 nm	3.30 ‰
Linienprofil	0.12 nm	0.24 ‰	0.58 nm	1.18 ‰

Es fällt auf, dass die aus Linienprofilen extrahierten Nachweisgrenzen etwa um einen Faktor zwei bis drei niedriger sind als die entsprechenden Werte für Punktspektren. Dies kann durch die Mittelung über einen lateral deutlich größeren Probenbereich im Fall der Linienprofile erklärt werden, wodurch das statistische Rauschen des Untergrundes drastisch reduziert wird. Für die Analyse von Spurengehalten in μm und sub- μm großen Kristallen (siehe Kap. 4) spielt dieser Vorteil von abbildenden Messungen aufgrund der geringen Partikelgröße jedoch keine Rolle.

5.2.2 Spurenelement-Nachweisgrenzen von NEXAFS

Um die mit NEXAFS minimal nachweisbaren implantierten Konzentrationen in effektive Volumenkonzentrationen umrechnen zu können, ist die Kenntnis der tiefenabhängigen Signalausbeute dieser Methode von grundlegendem Interesse. Zur Bestimmung dieses Zusammenhangs wurden an der WERA-beamline der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (siehe Kap. 2.2.3) 50 PEEM-Einzelbilder des relevanten Bereiches der mit Gd oberflächenbeschichteten Probe bei einer konstanten Photonenenergie von 1209.5 eV aufgenommen und anschließend gemittelt. Bei dieser Energie wurde die maximale Signalintensität der Gd M_4 -Linie beobachtet. Dieser Wert ist signifikant gegen die theoretisch erwartete Energie von 1221.9 eV verschoben, was wahrscheinlich auf eine nicht ideale Energiekalibrierung der beamline-Optik zurückzuführen ist. Das resultierende Bild wurde einem Weißbildabgleich und einer Dunkelbildkorrektur unterzogen (siehe Kap. 2.2.4). Die so erzeugte elementaufgelöste Abbildung der Probe, sowie ein daraus extrahiertes Linienprofil sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

Die tiefenabhängige Signalausbeute kann aus den relativen Änderungen der Peakhöhen unterschiedlicher deponierter Schichtdicken extrahiert werden. Auffällig sind die nahezu identischen Peakhöhen der Schichten von 12 nm und 15 nm Dicke. Hieraus kann gefolgert werden, dass Tiefen von mehr als 12 nm keinen Beitrag zum Gesamtsignal liefern. In den Randbereichen des in Abbildung 5.6 (links) dargestellten PEEM-Bildes wurde eine inhomogene Ausleuchtung des Bildfeldes, wahrscheinlich aufgrund eines nicht optimalen

Weißbildabgleiches, festgestellt, weshalb die drei deponierten Streifen geringster Schichtdicken (4.5 nm, 3 nm, 2.25 nm) in den nachfolgenden Auswertungen ignoriert wurden.

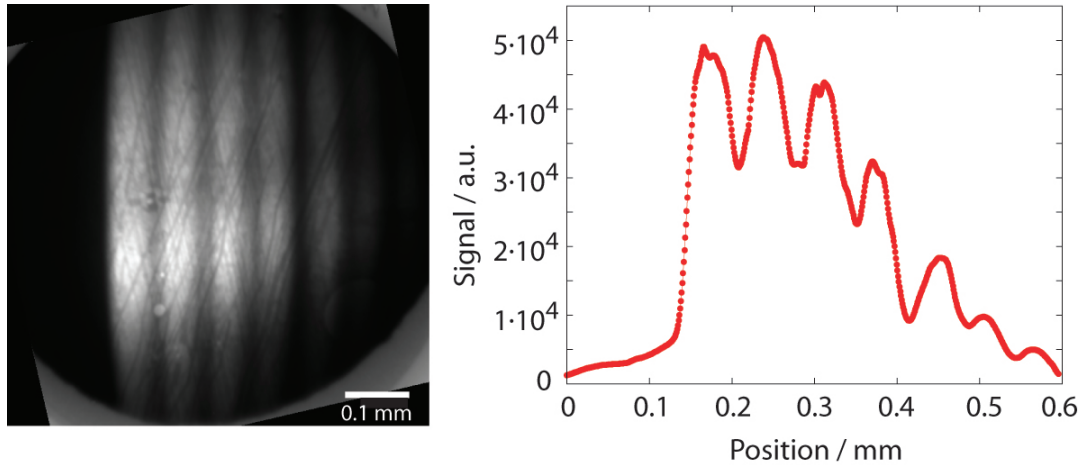


Abbildung 5.6: Elementaufgelöstes PEEM-Bild der oberflächendepontierten Gd-Probe auf der Energie der M_4 -Linie (links) und extrahiertes Linienprofil. Die Dicken der abgebildeten Schichten sind (von links nach rechts) 15 nm, 12 nm, 9 nm, 6 nm, 4.5 nm, 3 nm und 2.25 nm.

In Abbildung 5.7 sind die relativen Peakhöhenänderungen für die untersuchten Schichtdicken illustriert. Die abgeleitete tiefenabhängige Signalausbeute, die aufgrund der relativ geringen Anzahl analysierter Schichtdicken als Näherung betrachtet werden muss, nimmt mit steigender Tiefe ab und erreicht bei 12 nm den Wert Null.

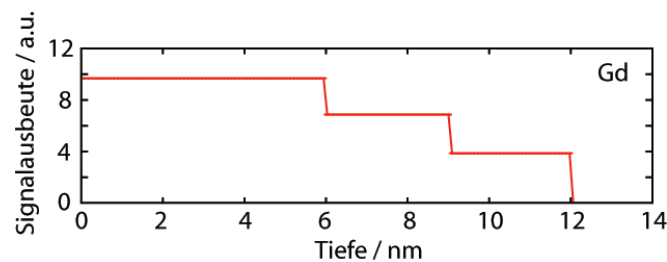


Abbildung 5.7: Tiefenabhängige Signalausbeute in PEEM-Untersuchungen extrahiert aus den relativen Peakhöhenänderungen unterschiedlich dicker Gd-Schichten (15 nm, 12 nm, 9 nm, 6 nm).

Um eine Anwendbarkeit der abgeleiteten Signalausbeute in PEEM-Untersuchungen für reines Gd auf Spurengehalte von Gd in einem Si-Substrat sicherzustellen, ist es notwendig, die dem Signal zugrundeliegenden Ausdringprozesse freigesetzter Elektronen aus der

Probe näher zu betrachten. Die Informationtiefe dieser Methode hängt entscheidend von der freien Weglänge der Elektronen im betreffenden Material ab. Das für die Gd M_4 -Linie relevante primär ausgelöste Auger-Elektron weist eine kinetische Energie von 895 eV auf [114]. Ein Elektron dieser Energie besitzt nach Seah und Dench eine freie Weglänge von 2.23 nm in Gd (1.73 nm in Si) [115] und erzeugt entlang seines Pfades im Material niederenergetische Sekundärelektronen (SE). Da die freien Weglängen der SE aufgrund ihrer niedrigeren Energien deutlich größer sind, dominieren diese das Gesamtsignal. Der überwiegende Teil der Auger-Elektronen kann die Probe nicht verlassen. Um von der Probenoberfläche emittiert zu werden, müssen die Sekundärelektronen eine kinetische Energie besitzen, die mindestens der Austrittsarbeit W des betreffenden Materials entspricht. Diese Energien betragen für Silizium (111) $W_{Si}=4.6$ eV und für Gd $W_{Gd}=3.1$ eV [116]. Für die gewählten PEEM-Einstellungen können Elektronen mit Energien zwischen ~ 0 eV und ~ 2 eV nach dem Verlassen der Probenoberfläche die Elektronenoptik passieren. Für Gd bedeutet dies, dass Sekundärelektronen mit Energien zwischen 3.1 eV und 5.1 eV zum Signal beitragen, für Si erstreckt sich der entsprechende Energiebereich von 4.6 eV bis 6.6 eV. Diese kinetischen Energien entsprechen freien Weglängen von 6.8 nm bis 18.0 nm (in Gd) und 3.5 nm bis 7.0 nm (in Si). Die Tiefen der Probe, aus denen SE zum PEEM-Signal beitragen, unterscheiden sich also, liegen aber in einem vergleichbaren Bereich. Aus diesem Grund kann die für Gadolinium ermittelte tiefenabhängige Signalausbeute näherungsweise auch für Silizium verwendet werden.

Mit Hilfe der ermittelten tiefenabhängigen Signalausbeute ist es nun möglich, eine in NEXAFS-Analysen minimal nachweisbare implantierte Spurenelementkonzentration in eine effektive, homogene Volumenkonzentration umzurechnen. Hierzu wurden die Gesamtsignalintensitäten gleicher Spurenelementgehalte für implantierte und homogene Verteilungen berechnet, deren Vergleich zu einem Umrechnungsfaktor zwischen diesen Probenkonfigurationen führt. Das Gesamtsignal I_{total} berechnet sich durch die Integration über das Produkt aus tiefenabhängiger Signalausbeute $n_{signal}(z)$ und tiefenabhängiger Spurenelementkonzentration $n_{konz}(z)$ über alle Probtiefen z .

$$I_{total} = \int_0^{\infty} n_{signal}(z) \cdot n_{konz}(z) dz \quad (5.1)$$

Das Produkt $n_{signal}(z) \cdot n_{konz}(z)$ ist in Abbildung 5.8 für homogene und implantierte Spurengehalte dargestellt. Im Fall der homogenen Verteilung wurde die gleiche Anzahl von Spurenelementatomen pro Flächeneinheit, wie sie im Fall der implantierten Probe bestimmt wurde, als gleichmäßig verteilt über die mit PEEM beobachtbaren, obersten 12 nm der Probe angenommen. Der Vergleich der Integrale führt zu einem Umrechnungsfaktor von 1.282 im Fall von Gadolinium, d.h. die implantierte Verteilung erzeugt aufgrund der im Vergleich zu homogenen Konzentrationen oberflächennäheren Deposition ein um den Faktor 1.282 stärkeres Gesamtsignal als eine homogene Verteilung der gleichen Anzahl von Spurenelementatomen⁴.

⁴Auf gleiche Weise wurden entsprechende Umrechnungsfaktoren für Er (1.281), Ti (1.280) und Cu (1.274) berechnet.

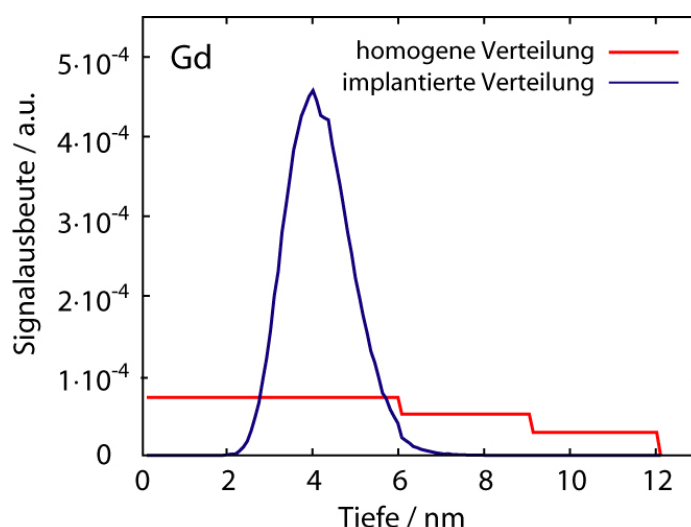


Abbildung 5.8: Vergleich der Produkte von tiefenabhängiger Signalausbeute und tiefenabhängiger Spurenelementkonzentration für implantierte und homogen verteilte Spurengelhalte.

Minimal nachweisbare implantierte Konzentrationen wurden mit Hilfe von abbildenden NEXAFS-Messreihen, die ebenfalls an der ANKA WERA-beamline durchgeführt wurden, bestimmt. Das PEEM wurde hierfür bei niedrigen Vergrößerungen betrieben, um einen Gesichtsfelddurchmesser von $\sim 600 \mu\text{m}$ zu erreichen, der die parallele Abbildung aller Konzentrationen ermöglichte. Die erzeugten Bildserien wurden den in Kapitel 2.2.4 dargestellten Korrekturverfahren unterzogen. Es wurden Linienprofile, wie im Fall der abbildenden EDX-Messungen (siehe Kap. 5.2.1), bei der Photonenenergie des stärksten Gd-Signals ($h\nu=1179.75 \text{ eV}$, Gd M_5 -Linie) extrahiert. Aus diesen Linienprofilen wurden, unter Berücksichtigung eines als linear angenommenen Untergrundes, die Peakhöhen der verschiedenen implantierten Konzentrationen abgeleitet. Das Rauschen des Untergrundes wurde in Form der Standardabweichung der Pixelhelligkeiten relativ zum gemittelten Wert aus einer Region des Bildfeldes errechnet, die kein Gd enthielt. Es wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen ermittelten Signal-Rausch-Verhältnissen und effektiven Volumenkonzentrationen, die aus der Anzahl implantierter Ionen mit Hilfe der bestimmten Umrechnungsfaktoren errechnet wurde, beobachtet. Die Ergebnisse für Gadolinium in Silizium sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Zusätzlich wurden auf identische Weise die Nachweisgrenzen für Erbium ($h\nu=1400.0 \text{ eV}$, Er M_5 -Linie) und Titan ($h\nu=460.2 \text{ eV}$, Ti L_2 -Linie) ermittelt und in Abbildung 5.9 zusammengefasst. Der entsprechende Wert für Kupfer konnte aus Linienprofilen nicht abgeleitet werden, da die Signalintensitäten zu schwach waren, um eine sinnvolle Auswertung zu ermöglichen.

Ergänzend wurden die entsprechenden Nachweisgrenzen aus Punktspektren, die aus den aufgenommenen PEEM-Bildserien extrahiert wurden, wie im Fall der EDX-Messungen

(siehe Kap. 5.2.1) bestimmt. Hierzu wurden wiederum die gleichen Peaks wie im Fall der Linienprofile ausgewertet. Zusätzlich wurde die Nachweisgrenze von Kupfer ($h\nu=932.4$ eV, Cu L_3 -Linie) ermittelt. Die Nachweisgrenzen für Signal-Rausch-Verhältnisse von eins und fünf sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

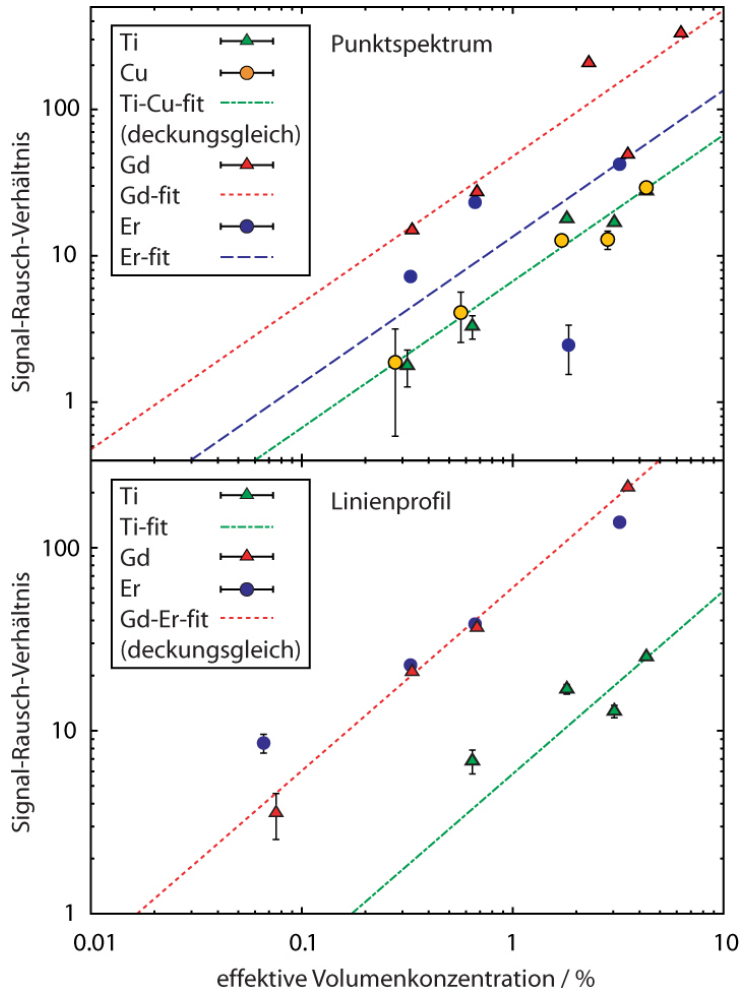


Abbildung 5.9: *Signal-Rausch-Verhältnisse verschiedener effektiver Volumenkonzentrationen (in Atomzahl %) für die stärksten Linien von Cu, Ti, Er und Gd in Silizium, ermittelt aus NEXAFS-Messungen. Die Ergebnisse wurden für Punktspektren (oben) und Linienprofile (unten) dargestellt. Zusätzlich wurden Ausgleichsgeraden durch den Koordinatenursprung gezeichnet.*

Wie im Fall der EDX-Messungen fällt auf, dass für Linienprofile geringere Spurenelementgehalte als für Punktspektren nachweisbar sind. Die Ursache hierfür ist wiederum die Mittelung über einen größeren Probenbereich im Fall der Linienprofile, was zu einer

Tabelle 5.3: NEXAFS Spurenelement-Nachweisgrenzen (Atomzahl %).

Nachweisverfahren	Gd	Er	Ti	Cu
s/n=1				
Punktspektrum	0.21 ‰	0.74 ‰	1.48 ‰	1.49 ‰
Linienprofil	0.17 ‰	0.17 ‰	1.72 ‰	–
s/n=5				
Punktspektrum	1.05 ‰	3.71 ‰	7.40 ‰	7.45 ‰
Linienprofil	0.83 ‰	0.83 ‰	8.60 ‰	–

deutlichen Unterdrückung des statistischen Rauschens führt. Vergleichend ist festzustellen, dass für Kupfer und Titan die NEXAFS-Nachweisgrenzen um etwa eine Größenordnung schlechter als im Fall der EDX-Messungen sind. Gadolinium und Erbium können jedoch aufgrund ihrer scharfen Peakstrukturen in NEXAFS-Analysen in ähnlich geringen Häufigkeiten nachgewiesen werden, wie Cu und Ti im Rahmen von EDX-Messungen.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die aus den dargestellten Analysen abgeleiteten Spurenelement-Nachweisgrenzen von Gd, Er, Ti und Cu in Silizium für EDX- und NEXAFS-Messungen liegen im Bereich von $\sim 0.1\%$ bis $\sim 1\%$ (Atomzahlanteil) und befinden sich damit an der oberen Grenze der in präsolaren Mineralpartikeln erwarteten Konzentrationen diagnostischer Spurenelemente. So enthält präsolares SiC beispielsweise Titan mit Häufigkeiten von bis zu einigen Prozent. Es sollte also möglich sein, mit EDX bzw. NEXAFS Partikel, welche die untersuchten Elemente in relativ großen Konzentrationen enthalten, zerstörungsfrei vorzucharakterisieren und einer anschließenden massenspektrometrischen Analyse zuzuführen. Diese Kombination von Analysemethoden besitzt das Potenzial, zu einer Auswahl astrophysikalischer Forschungsgebiete beizutragen.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ionenimplanter ist in der Lage, Ionen einer Vielzahl von Elementen mit kinetischen Energien zwischen ~ 0.75 keV und 5 keV in beliebige Substrate zu implantieren. Aufgrund der breiten Einsetzbarkeit ist dieses Gerät in der Lage, zu einer Vielzahl weiterer Forschungsbereiche, wie beispielsweise der Halbleiterforschung, einen Beitrag zu leisten.

6 Quanteneinschluss in meteoritischen Nanodiamanten

Neben stark ausgeprägten Edelgas-Isotopenanomalien, beispielsweise für inkorporiertes Xenon [52], sind meteoritische Nanodiamanten ($C\delta$) vor allem durch ihre systematische Größenverteilung geprägt [53]. Diese, für viele einseitig begrenzte Wachstumsprozesse typische, Lognormal-Verteilung [117] ist für unterschiedliche Populationen von Nanodiamanten aus verschiedenen Meteoriten nahezu identisch und liefert Informationen zu thermodynamischen und chemischen Bedingungen während ihrer Entstehung. Der Bildungsmechanismus ist allerdings bis zum heutigen Tag nicht eindeutig geklärt. Im Wesentlichen werden CVD-artige Prozesse (von engl. "chemical vapor deposition", zu deutsch "Gasphasenabscheidung") [53] und schockinduzierte Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Supernovaschockwellen [118] diskutiert. Das Maximum der $C\delta$ -Größenverteilung liegt bei einem Durchmesser der Partikel von 2.6 nm [53]. Diese geringen Größen der Diamanten führen zu ausgeprägten Modifikationen ihrer Festkörpereigenschaften aufgrund quantenmechanischer Effekte wie Quanteneinschluss (engl. "quantum confinement", QC), was Untersuchungen an diesen Partikeln eine Relevanz im Rahmen nanotechnologischer Forschung verleiht.

Quanteneinschluss-Effekte in Halbleiter-Nanopartikeln wurden vor mehr als zwei Jahrzehnten entdeckt [119] und haben in den letzten Jahren steigendes Interesse erfahren [120, 121, 122]. Der Einfluss der Partikelgröße auf Energieniveaus sog. Exzitonen (Quasiteilchenanregungen von Elektron-Loch-Paaren) und Leitungsbänder wurde für eine Vielzahl nanoskaliger Materialien nachgewiesen. Beispiele sind kleine Strukturen bestehend aus Silizium [120, 123], Germanium [124] und Indiumphosphid [125]. Im Bereich der Nanotechnologie wurden hierauf basierend Anwendungen wie Quantenpunkte und Quantendrähte, abhängig von der Dimensionalität ihrer räumlichen Begrenzungsbedingungen, entwickelt. Eingeschlossene Strukturen sind durch eine im Vergleich zu höherdimensionalen Objekten schärfere Zustandsdichte charakterisiert. Dies spielt im Entwurf einer Vielzahl technologischer Anwendungen wie Diodenlaser [126], biologische Sensoren [127] und Festkörper-Quantencomputer [128] eine entscheidende Rolle. Zusätzlich ist Quanteneinschluss mit fortschreitender Verschiebung von Niveaus zu höheren Energien bei sinkender Partikelgröße verbunden. Hiervon sind unter anderem Leitungsbandkanten, die sich in spektroskopischen Untersuchungen als Absorptionskanten manifestieren, und Exziton-Peaks betroffen. Diese Energieverschiebungen können mit Hilfe von Techniken wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) [129], Elektronen-Energieverlustspektroskopie (engl. "electron energy loss spectroscopy", EELS) [123] und Röntgenlumineszenzspektroskopie [130] nachgewiesen werden. Im Fall von Nanodiamanten wurde über Quanteneinschluss

erstmals im Jahr 1999 berichtet [131], das Ausmaß der Effekte ist jedoch nicht abschließend geklärt [132, 133, 134].

In diesem Kapitel sollen Erkenntnisse zu Quanteneinschlusseffekten in meteoritischen Nanodiamanten dargestellt werden, die mit Hilfe von Synchrotron-basierter Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) gewonnen wurden. Die Ergebnisse wurden in [135] und [136] veröffentlicht.

6.1 Charakterisierung der Probe

Meteoritische Nanodiamanten wurden nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren aus dem CM2 Chondriten Murchison extrahiert und in wässriger Suspension auf ein Goldsubstrat aufgebracht. Nach dem Trocknen der Probe bei Raumtemperatur unter Normalatmosphäre hafteten die Nanodiamanten auf dem Trägermaterial und standen für Untersuchungen zur Verfügung (Abb. 6.1).

Als Referenzprobe mit Volumeneigenschaften wurden synthetische Diamanten mit Größen im μm -Bereich verwendet. Diese wurden mit Hilfe einer mikrowellenunterstützten CVD-Technik [137] auf ein Siliziumsubstrat aufgewachsen. Da die Abmessungen der Partikel etwa drei Größenordnungen über dem effektiven Bohr-Radius von Exzitonen in Volumendiamant liegen (1.57 nm [138]), kann eine Beeinflussung der für die dargestellten Untersuchungen relevanten Festkörpereigenschaften durch Quanteneinschlusseffekte ausgeschlossen werden.

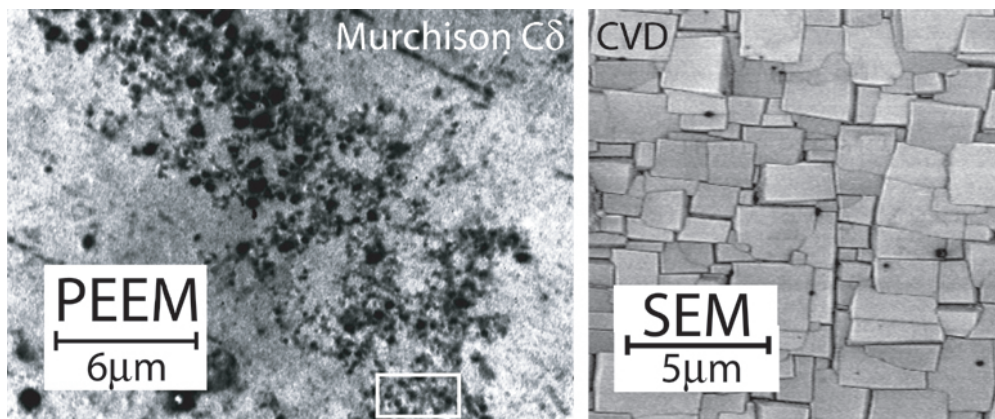


Abbildung 6.1: Vergleich eines PEEM-Bildes von Murchison Nanodiamanten (links), das an der WERA-beamline der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA aufgenommen wurde, mit einer REM-Aufnahme der künstlich hergestellten CVD-Diamanten (rechts). Im Fall der C δ -Probe wurde zur Anregung eine Photonenenergie von 295 eV gewählt, um den Kontrast zwischen Nanodiamanten und Graphit-Substrat zu maximieren.

6.2 Abbildende NEXAFS Messungen

An den in Abbildung 6.1 dargestellten Proben wurden NEXAFS Messungen an der WERA-beamline der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA durchgeführt. Das Messverfahren war identisch mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen. Es wurden für beide Proben Messreihen in einem geeigneten Energiebereich zwischen $h\nu = 277$ eV und $h\nu = 310$ eV, der die Nahkantenstrukturen der C K-Kante abdeckt, durchgeführt. Die Energieschrittweite zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern betrug $\Delta E = 50$ meV, während die theoretische Energieauflösung an der Kohlenstoff K-Kante bei $\delta E \approx 90$ bis 100 meV lag. Die gewonnenen Bildsequenzen wurden einer Dunkelbild- und Flatfieldkorrektur unterzogen (siehe Kap. 2.2.4). Weiterhin wurde eine Normierung auf die zur Verfügung gestellte Röntgenintensität am Ort der Probe mit Hilfe der gleichzeitigen Messung des Probenstroms eines Goldnetzes durchgeführt (Kap. 2.2.4). Besonders im Fall von röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen kohlenstoffhaltiger Proben an Synchrotronstrahlungsquellen ist dieses Korrekturverfahren von entscheidender Bedeutung. Abscheidungen von amorphem Kohlenstoff auf den optischen Elementen der beamline absorbieren einen signifikanten Anteil der Strahlungsintensität bei Energien von C Absorptionskanten. Im speziellen Fall der WERA-beamline ist diese Problematik aufgrund einer relativ geringen Betriebsdauer seit der Inbetriebnahme im Oktober 2005 zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nur schwach ausgeprägt. Die verbleibenden Störeffekte können durch die beschriebene Normierung auf die Strahlungsintensität weitestgehend aus den Rohdaten entfernt werden. Abschließend wurde eine Energiekalibrierung auf den π^* -peak bei 285.0 eV [139] einer gleichzeitig gemessenen Graphitreferenzprobe durchgeführt.

Das NEXAFS-Spektrum der CVD-Diamantprobe wurde über ein Gesichtsfeld mit einem Durchmesser von $115 \mu\text{m}$ gemittelt. In Abbildung 6.2 sind diese Daten im Vergleich zum gewonnenen Murchison $C\delta$ -Spektrum, das aus dem in Abbildung 6.1 (links) durch ein weißes Rechteck markierten Probenbereich extrahiert wurde, dargestellt. Beide Spektren zeigen für Diamant typische Strukturen, eine Absorptionskante, die auf die Kante des Leitungsbandes zurückzuführen ist, ein C 1s Exziton [129], eine Reihe von Strukturen, die aus einem Band von σ^* -Zuständen resultieren [140], und die zweite absolute Bandlücke [129]. Das Murchison $C\delta$ -Spektrum weist, der Absorptionskante energetisch vorgelagert, zwei peaks bei 284.7 eV und 286.3 eV auf. Diese können mit großer Wahrscheinlichkeit Beiträgen von amorphem Kohlenstoff (aC) und C-H Bindungen, bzw. nichtterminierten Bindungen zugeordnet werden [141]. Besonders im Fall von Nanodiamanten spielt die Terminierung von freien Bindungen durch die Anlagerung von Wasserstoffatomen eine große Rolle, da sich aufgrund der geringen Partikelgröße etwa 25% aller Atome an der Oberfläche befinden [142]. Eine konkurrierende Erklärung für diese beiden Peaks ist eine fullerenartige Rekonstruktion der Oberflächen der Nanodiamanten [122]. Das NEXAFS-Spektrum der künstlichen CVD-Diamanten zeigt einen deutlich ausgeprägten Vorkanten-Peak bei 283.6 eV, der von den meisten Autoren auf amorphen Kohlenstoff zurückgeführt wird [143]. Eine alternative Ursache dieses Peaks sind Oberflächen-Exzitonen [144, 145].

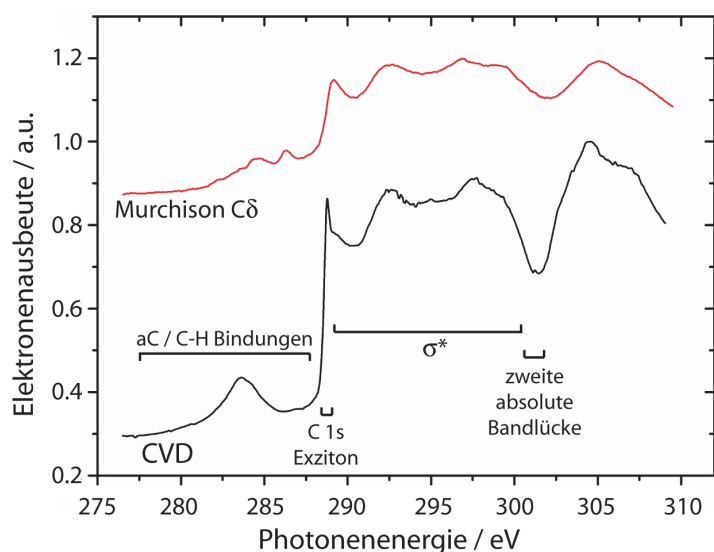


Abbildung 6.2: Vergleich der NEXAFS-Spektren von Murchison $C\delta$ und künstlichen CVD-Diamanten mit Volumeneigenschaften im Bereich der Kohlenstoff K-Kante. Das $C\delta$ -Spektrum zeigt klar das Signal des C 1s Exzitons bei ~ 289.2 eV, das in früheren Arbeiten nicht nachgewiesen werden konnte [141, 146].

Die Überlagerung der Röntgenabsorptionskante und des Exziton-Peaks weist im Fall der $C\delta$ Nanodiamanten, neben einer Verschiebung zu höheren Energien, eine asymmetrisch verbreiterte Form auf, was in der Vergangenheit qualitativ der Größenverteilung der Partikel zugeschrieben wurde [147]. Eine detaillierte Erklärung dieses Effekts ist bisher jedoch nicht verfügbar. Ein naheliegender Ansatz ist das Zusammenspiel zwischen lognormaler Größenverteilung und Quanteneinschlusseffekten. Vor der Darstellung einer quantitativen Analyse soll im folgenden Abschnitt zunächst die zugrundeliegende Größenverteilung im Detail untersucht werden.

6.3 Analyse der Größenverteilung von $C\delta$ Nanodiamanten

Die lognormale Verteilung von Partikelgrößen ist charakteristisch für einseitig, beispielsweise durch minimal mögliche Größen, begrenzte Wachstumsprozesse [117]. Diesem Verhalten liegt ein kumulatives Wachstum zugrunde, welches große Partikel durch Kollisionen auf Kosten kleinerer weiter anwachsen lässt. Die Lognormalverteilung ist mathematisch durch folgenden Zusammenhang gegeben

$$L(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} [\ln(r) - \mu]^2 \right\} \quad (6.1)$$

wobei der Vorfaktor eine Normierung des Integrals über die Verteilung auf eins sicherstellt. Der Skalenparameter μ beschreibt den Erwartungswert von $\ln(r)$, σ repräsentiert einen Formparameter, der die Asymmetrie der Verteilung definiert. Für $\sigma \rightarrow 0$ wird die Verteilung nahezu symmetrisch, für $\sigma > 1$ stark asymmetrisch.

In bisherigen Untersuchungen meteoritischer Nanodiamanten wurde die Größenverteilung durch statistische Auswertung transmissionselektronenmikroskopischer (TEM) Aufnahmen einzelner Partikel abgeleitet [53, 148]. Beide Gruppen geben einen effektiven Median-Durchmesser von ~ 2.6 nm für Murchison an. Für Allende (kohliges Chondrit des Typs CV3) wurde dieser Wert in [53] zu ~ 2.8 nm bestimmt. Der Formparameter σ wurde für Murchison C δ mit 0.47 angegeben [148], und kann aufgrund der nahezu identischen Verteilung ebenfalls für Allende verwendet werden.

In Vorarbeiten zu dieser Dissertation wurden die Größenverteilungen von Allende und Murchison Nanodiamanten mit Hilfe massenspektrometrischer Analysen verifiziert¹. Hierbei wurde sich eine mathematische Eigenschaft der Lognormalverteilung zunutze gemacht. Ist eine Größe f lognormal verteilt, so ist jede Größe g , die mit f durch eine Potenzrelation $g \sim f^n$ verknüpft ist, ebenfalls lognormal verteilt. Dies führt im physikalischen Kontext zu einer Gleichwertigkeit von Größen- und Massenbestimmung lognormal (größen-) verteilter Partikel. In einfachster Näherung wird die Geometrie der Nanodiamanten als kugelförmig angenommen [53], wodurch mit Hilfe einer bekannten Dichte von $\rho = 3.52 \text{ g/cm}^3$, Masse m und Radius r direkt ineinander überführt werden können:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (6.2)$$

Die Analyse der Massenverteilung von Murchison und Allende C δ wurde mit Hilfe eines MALDI-TOF-Massenspektrometers (von engl. "Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization - Time-Of-Flight mass spectrometry", matrixunterstützte Laser-Desorption / -Ionisation - Flugzeit-Massenspektrometrie) durchgeführt². Diese Methode wurde ursprünglich zum nichtfragmentierenden massenspektrometrischen Nachweis von biologischen Makromolekülen entwickelt [150] und ist daher für die Untersuchung von Nanodiamanten, die aus hunderten bis tausenden Atomen bestehen, prädestiniert. Die Ergebnisse, sowie eine detaillierte Beschreibung des Messverfahrens, wurden in [151] veröffentlicht. In Abbildung 6.3 (links) werden die gewonnenen MALDI-Massenspektren mit ihrer sog. kumulativen Darstellung (rechts) verglichen. Im rechten Teil der Abbildung wurden nach einer Untergrundsubtraktion jeweils zehn Datenpunkte des Massenspektrums zu einem resultierenden Punkt gemittelt. Zeigen die in dieser Form dargestellten Spektren ein lineares Verhalten, wie durch die roten Ausgleichsgeraden angedeutet, so kann von einem lognormalen Verhalten der Rohdaten ausgegangen werden [152, 153]. Für die Massenverteilungen wurden die Parameter $\mu \sim 8.85$ ($\langle m \rangle = \exp(\mu) \sim 6974u$, entspricht ~ 580 C Atomen) und $\sigma \sim 0.6$ für Murchison bestimmt. Die entsprechenden Werte für Allende lauten $\mu \sim 8.99$

¹Untersuchungen basierend auf einem vergleichbaren Messverfahren wurden in [149] publiziert.

²Es kam ein kommerzielles Massenspektrometer des Typs "Bruker REFLEX III" zum Einsatz.

($\langle m \rangle = \exp(\mu) \sim 8022u$, entspricht ~ 670 C Atomen) und $\sigma \sim 0.55$. Diese Werte können mit Hilfe von Gleichung 6.2 in Median-Partikelgrößen umgerechnet werden. Es ergibt sich für Allende und Murchison ein Erwartungswert des Durchmessers von $\langle d \rangle \sim 1.9$ nm. Die massenspektrometrisch ermittelten Parameter zeigen also eine näherungsweise Übereinstimmung mit früheren TEM-Analysen [53, 148].

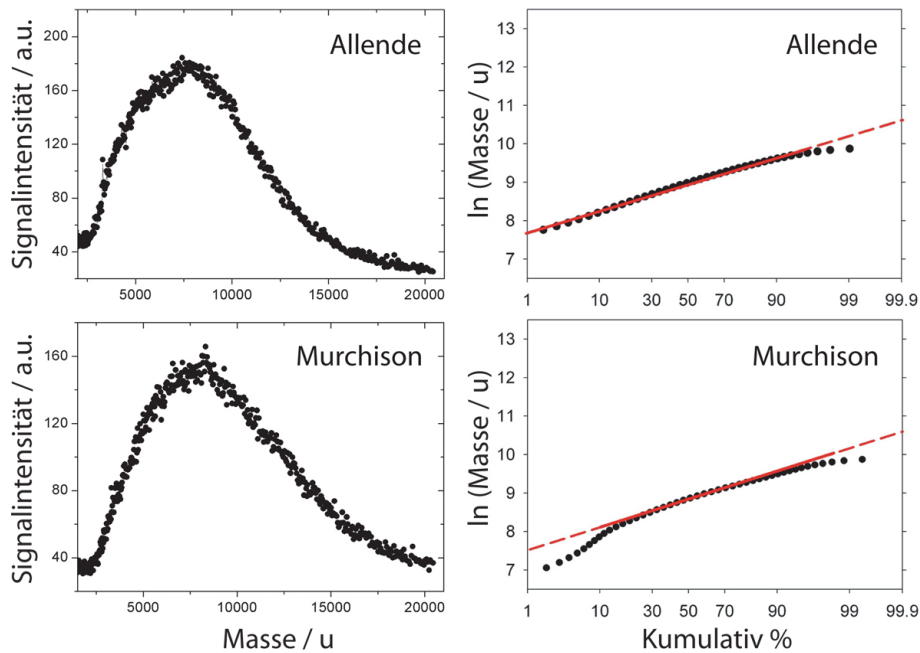


Abbildung 6.3: Vergleich der gewonnenen MALDI-Massenspektren, sowie ihrer kumulativen Darstellungen, von Murchison und Allende Nanodiamanten.

6.4 Auswertung der modifizierten NEXAFS-Signaturen

Exziton-Anregungen in Halbleiterkristallen resultieren aus der Absorption eines Photons und Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband. Das auf diese Weise erzeugte Elektron-Loch-Paar ist durch die Coulomb-Wechselwirkung gebunden und durch einen effektiven Bohr-Radius geprägt. Es wird prinzipiell zwischen zwei Typen von Exzitonen unterschieden. In Materialien mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch sehr stark, was zu relativ großen Bindungsenergien von etwa 1 eV führt. Diese Frenkel-Exzitonen [154] weisen kleine effektive Bohr-Radien auf, die etwa der Größe einer Einheitszelle entsprechen. In Materialien mit großen Dielektrizitätskonstanten, wie beispielsweise Halbleitern, führt eine starke Abschirmung der Coulomb-Kraft zwischen Elektron und Loch zu der Ausbildung sog.

Mott-Wannier-Exzitonen [155]. Diese sind durch relativ große Bohr-Radien gekennzeichnet, die aus geringen Bindungsenergien in der Größenordnung von 0.1 eV resultieren. Für typische Halbleiter reicht die Größe dieser Quasiteilchen, die durch den effektiven Bohr-Radius bestimmt wird, von einigen zehn Nanometern (z.B. 24.3 nm für Germanium [156]) bis zu wenigen Nanometern (z.B. 4.9 nm für Silizium [157]). Elektron und Loch sind also durch viele Einheitszellen voneinander getrennt.

Quanteneinschluss-Effekte treten in nanoskaligen Strukturen auf, wenn der Bohr-Radius des Exzitons durch die räumlichen Begrenzungen der Struktur, beispielsweise eines Partikels, beeinflusst wird. Die Deformation des Exzitons im Vergleich zu Material mit Volumeneigenschaften nimmt mit sinkender Partikelgröße zu und führt zu einer steigenden Energie des Exzitons. Dieser Zusammenhang ist im einfachen Modell eines quantenmechanischen Potenzialtopfes in Abbildung 6.4 illustriert.

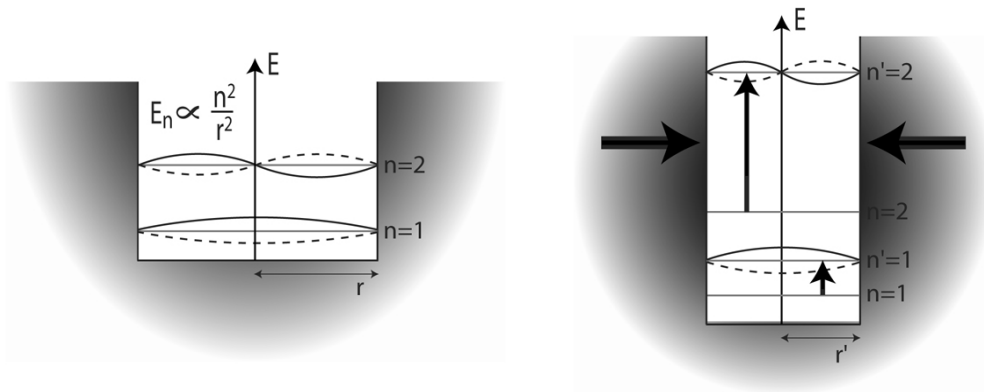


Abbildung 6.4: Illustration von Quanteneinschlusseffekten anhand eines quantenmechanischen Potenzialtopfes. Eine Reduzierung des Potenzialradius r führt zu einem Anstieg der Energieniveaus von gebundenen Elektronenzuständen.

Auch die Kante des Leitungsbandes wird zu höheren Energien verschoben, was als Blauverschiebung der Röntgenabsorptionskante nachgewiesen werden kann. Die genannten Energieverschiebungen von Exzitonen [121] und Leitungsbandern [131] können auf Basis der "effective mass approximation" (effektive Massen Näherung) mit folgendem Zusammenhang quantifiziert werden:

$$E(r) = E_{re} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \frac{1}{r^2} \quad (6.3)$$

Hier stellt E_{re} die nichtverschobene Referenzenergie in Material mit Volumeneigenschaften dar, r ist der Partikelradius. Für die Beschreibung der Leitungsbandkante wird m^* mit der effektiven Elektronenmasse m_e^* identifiziert, im Fall des Exzitons mit der effektiven Elektron-Loch-Paar Masse m_{e-h}^* . In der folgenden Analyse wird der von Chang et al. für

Nanodiamanten in Einheiten der Elektronenmasse bestimmte Wert $m_e^* = 0.1m_e$ [131] als festgesetzter Parameter genutzt. Der entsprechende Wert wurde für Volumendiamant zu $m_e^* = (0.20 \text{ bis } 0.25)m_e$ ermittelt [158].

Der effektive Exziton Bohr-Radius in Volumendiamant wurde zu 1.57 nm bestimmt [138]. Dieser, für Mott-Wannier-Exzitonen relativ kleine Wert, spricht für das Auftreten von Quanteneinschluss-Effekten ausschließlich in kleinen Nanopartikeln und legt Volumeneigenschaften für die untersuchten μm großen CVD-Diamanten nahe. Für Volumendiamant kann die Form der Absorptionskante durch eine Arcustangens-Stufenfunktion mit Breite Γ_S beschrieben werden [131]. Der Exziton-Peak weist ein Lorentz-Profil der natürlichen Lebensdauer $\tau_L = 1/\Gamma_L$ auf. Die Arcustangens-Funktion resultiert aus einer kumulativen Addition von Lorentz-Peaks basierend auf der Lebensdauer des Loches. Die Beschreibung der Form der Röntgenabsorptionskante durch diesen funktionalen Zusammenhang stellt in NEXAFS-Analysen eine gängige Methode dar [73]. Die Superposition von Exziton-Peak und Kantenstruktur im NEXAFS-Spektrum kann demnach wie folgt parametrisiert werden:

$$f_{bulk}(E) = C_1 \frac{(\Gamma_L/2)^2}{(E - E_{re,L})^2 + (\Gamma_L/2)^2} + C_2 \arctan \left[\frac{E - E_{re,S}}{\Gamma_S/2} \right] + C_3 \quad (6.4)$$

$E_{re,L}$ und $E_{re,S}$ sind die unverschobenen Volumen-Referenzenergien des Exzitons (L für Lorentz) und der Absorptionskante (S für Stufe). C_1 und C_2 stellen Skalierungsfaktoren dar, C_3 ist ein Offset.

Im Fall der Murchison $C\delta$ Nanodiamanten führt das Auftreten unterschiedlicher Partikelgrößen aufgrund von Quanteneinschlusseffekten zu unterschiedlich starken Energieverschiebungen der durch Gleichung 6.4 parametrisierten spektralen Signatur. Die Ausprägung der Energieverschiebung in Abhängigkeit von der Partikelgröße wird hierbei durch Gleichung 6.3 beschrieben. Weiterhin treten die unterschiedlichen Größen mit variablen Häufigkeiten, wie durch die Lognormalverteilung³ (Gl. 6.1) definiert, auf und tragen so mit unterschiedlichen Intensitäten zu den spektralen Signaturen bei. In der Parametrisierung des resultierenden $C\delta$ NEXAFS-Spektrums wird dieser Zusammenhang durch die Faltung der Volumendiamant-Fitfunktion (Gl. 6.4) mit der lognormalen Größenverteilung (Gl. 6.1) ausgedrückt. Zunächst muss jedoch die Lognormalverteilung mit Hilfe von Gleichung 6.3 aus dem Ortsraum in den Energieraum transformiert werden:

$$L(r) \rightarrow \tilde{L}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{1}{2\sigma^2} \left\{ \ln \left[\frac{\hbar\pi}{\sqrt{2m^*}} (E - E_{re})^{-1/2} \right] - \mu \right\}^2 \right) \quad (6.5)$$

Die resultierende Parametrisierung der Überlagerung von Exziton und Absorptionskante hat für Murchison Nanodiamanten demnach folgende Form:

$$f_{nano}(E) = (f_{bulk} * \tilde{L})(E) = \int_{E_{re}}^{\infty} f_{bulk}(E') \cdot \tilde{L}(E - E') dE' \quad (6.6)$$

³Für die hier dargestellte quantitative Analyse wurden die Parameter der Lognormalverteilung für Murchison $C\delta$ ($\langle r \rangle = 1.3nm \rightarrow \mu = 0.26, \sigma = 0.47$) aus [148] verwendet.

Die Werte der Volumen-Referenzenergien des Exzitons $E_{re,L}$ und der Absorptionskante $E_{re,S}$ wurden aus dem Fit von Gleichung 6.4 an das CVD-Diamantspektrum extrahiert (siehe Abb. 6.5a) und dienen als Eingangsparameter für die Anpassung von Gleichung 6.6 an das Nanodiamanten-Spektrum.

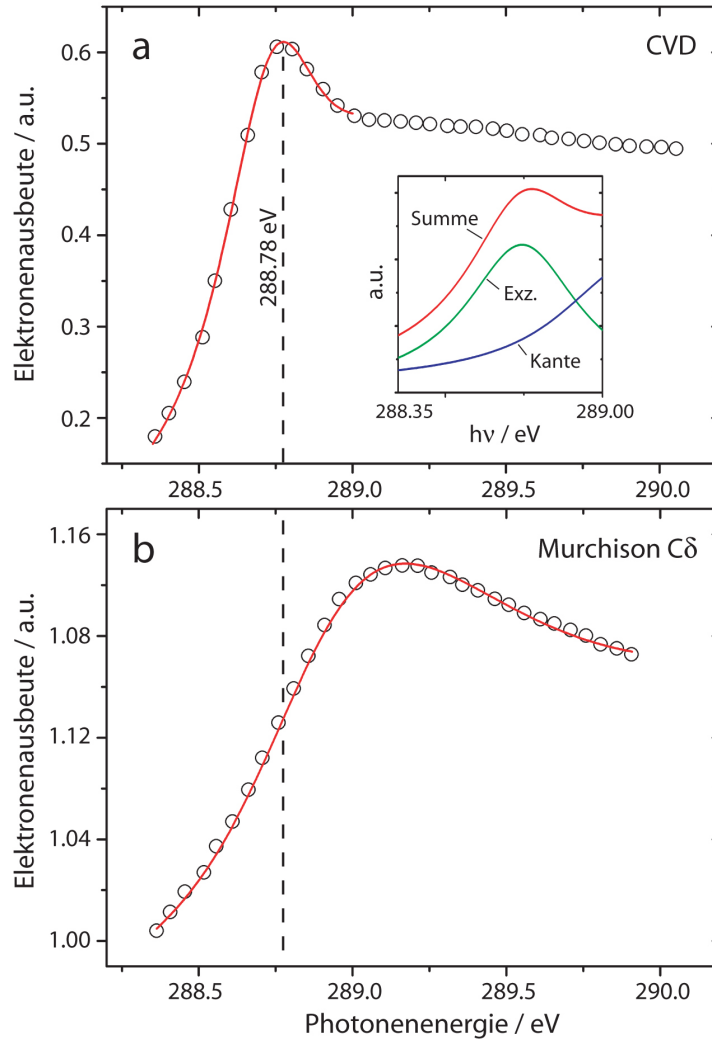


Abbildung 6.5: Gegenüberstellung der NEXAFS-Spektren (offene Kreise) der CVD-Diamanten (a) und $C\delta$ Nanodiamanten (b) im Energiebereich zwischen $h\nu \sim 288.3\text{eV}$ und $h\nu \sim 290.0\text{eV}$. Zusätzlich wurden die Fitkurven im Fall von Volumeneigenschaften (a) und unter dem Einfluss von Quanteneinschluss-Effekten (b) dargestellt (rote Kurven). Der Einsetz in (a) zeigt die beiden additiven Komponenten (Lorentz-Peak des Exzitons und Absorptionskante) im Vergleich zu ihrer Summe.

Bei der numerischen Auswertung des $C\delta$ -Spektrums wurden die charakteristischen Breiten von Exziton Γ_L und Kante Γ_S , sowie die effektive Exzitonmasse m_{e-h}^* als freie Parameter angesetzt. Wie bereits erwähnt wurden die Werte $m_e^* = 0.1m_e$, $\mu = 0.26$ und $\sigma = 0.47$ aus der Literatur entnommen [131, 148].

6.4.1 Interpretation der Resultate

Das Anpassen von Gleichung 6.4 an das NEXAFS-Spektrum der Kohlenstoff K-Kante der CVD-Diamanten nach der Methode der kleinsten Quadrate lieferte die Werte $\Gamma_L = 0.437\text{eV}$, $\Gamma_S = 0.442\text{eV}$ und die Volumen-Referenzenergien $E_{re,L} = 288.74\text{eV}$ und $E_{re,S} = 288.93\text{eV}$ (siehe Abb. 6.5a). Die auf diese Weise extrahierten Energien berücksichtigen die Bindungsenergie des C 1s Exzitons $\Delta E_{ex} = E_{re,S} - E_{re,L} = 0.19\text{eV}$, wie sie in [129] bestimmt wurde. Im Fall der Nanodiamanten war eine analytische Lösung des Problems nicht möglich, weshalb auf numerische Methoden⁴ zurückgegriffen wurde. Die numerische Anpassung von Gleichung 6.6 an das $C\delta$ -Spektrum unter Berücksichtigung der aus dem CVD-Diamantspektrum extrahierten Parameter ist in Abbildung 6.5b (rote Kurve) dargestellt. Der Fit zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den gemessenen Daten, was als Nachweis der Korrektheit des verwendeten Modells auf Basis des Zusammenspiels zwischen Größenverteilung und Quanteneinschluss-Effekten gewertet werden kann. Aus dieser Anpassung wurden für die Breiten des Exzitons und der Kante die Werte $\Gamma_L = 0.721\text{eV}$ und $\Gamma_S = 0.653\text{eV}$ ermittelt. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten im Fall der Probe mit Volumeneigenschaften zeigt einen Anstieg der Breite um $\sim 250\text{meV}$ in beiden Fällen. Dies stimmt qualitativ mit sinkenden Lebensdauern von Anregungen in Nanodiamanten als Konsequenz kleiner Partikelgrößen überein. Allerdings können die extrahierten Breiten im Fall der Nanodiamanten nur ein vereinfachtes Modell widerspiegeln, da eine exakte Beschreibung die modifizierten Lebensdauern für verschiedene Partikelgrößen berücksichtigen muss. Aufgrund der Nichtverfügbarkeit einer analytischen Beschreibung dieses Zusammenhangs liefert der hier dargestellte Ansatz nur Median-Lebensdauern der Anregungen in Bezug auf die gegebene Größenverteilung. Weiterhin wurde für die untersuchten Nanodiamanten der Wert $m_{e-h}^* = 0.3m_e$ bestimmt. Wie zu erwarten ist die effektive Median-Masse des Exzitons größer als m_e^* .

Abschließend wurde die Sensitivität der Anpassung von Gleichung 6.6 an das $C\delta$ -Spektrum in Bezug auf die Variation der drei freien Parameter überprüft. Hierzu wurde jeweils ein Parameter variiert, während die anderen konstant gehalten wurden. Die für jede erzeugte Parameterkombination ermittelte Abweichung des Fits von den gemessenen Daten ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die drei gezeigten Darstellungen spannen den dreidimensionalen Parameterraum $\{\Gamma_S, \Gamma_L, m_{e-h}^*\}$ auf und zeigen nur ein Minimum der kleinsten Quadrate. Das Fehlen weiterer Minima legt nahe, dass die gewählten Parameterwerte die gemessenen Daten eindeutig beschreiben.

⁴Hierfür wurde die kommerzielle Software "Mathematica" des Herstellers "Wolfram Research, Inc." verwendet.

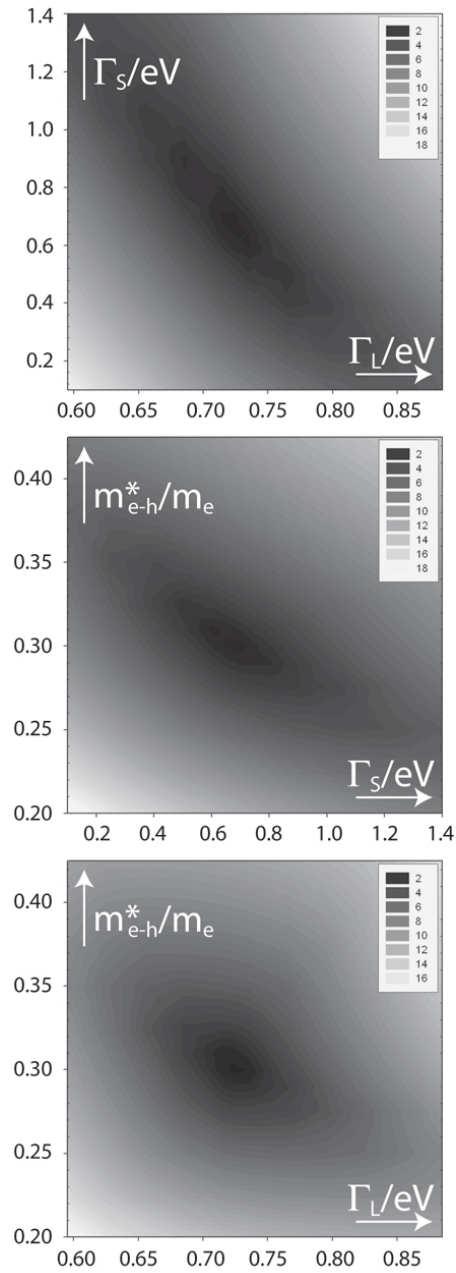


Abbildung 6.6: Illustration der Abweichung des Fits vom gemessenen $C\delta$ -Spektrum in Prozent des Integrals über die gemessenen Daten (siehe Einsätze). Die angegebenen Werte stellen das Optimum des jeweils dritten Parameters in Bezug auf die Abweichung in Form der kleinsten Quadrate dar.

6.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Modifikation der Kohlenstoff K-Kante und des C 1s Exzitons von Nanodiamanten in NEXAFS-Spektren wurde in früheren Untersuchungen rein qualitativ der Größenverteilung der Nanopartikel zugeschrieben [147], ohne dass eine detaillierte quantitative Erklärung geliefert wurde. Basierend auf dem Zusammenspiel von Quanteneinschluss-Effekten [131] mit den lognormal-verteilten Größen der untersuchten Nanodiamanten [148] wurde in diesem Kapitel ein detailliertes Modell entwickelt, das in der Lage ist, die beobachteten spektralen Modifikationen mit hoher Präzision zu erklären. Für Murchison C δ wurden die Median-Breiten des Exzitons $\Gamma_L = 0.721\text{eV}$ und der Röntgenabsorptionskante $\Gamma_S = 0.653\text{eV}$ bestimmt. Diese Werte sind im Vergleich zu den extrahierten Breiten für Volumendiamant $\Gamma_L = 0.437\text{eV}$ und $\Gamma_S = 0.442\text{eV}$ um $\sim 250\text{meV}$ erhöht, was qualitativ mit einer reduzierten Lebensdauer der Anregung in Nanopartikeln übereinstimmt. Die effektive Median-Masse des Exzitons wurde zu $m_{e-h}^* = 0.3m_e$ ermittelt.

Neben einer Relevanz der ermittelten Parameter für nanotechnologische Forschungen muss die Anwendbarkeit des entwickelten Modells als Bestätigung der in [131] ursprünglich vorgeschlagenen Ausprägung von Quanteneinschluss-Effekten in Nanodiamanten angesehen werden.

Abschließend soll erwähnt werden, dass im Fall meteoritischer Nanodiamanten ein C 1s Exziton im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal identifiziert wurde⁵.

⁵Abb. 6.1, 6.2, 6.4, 6.5 und 6.6 wurden aus [136] übernommen. Reprinted with permission from T. Berg, E. Marosits, J. Maul, P. Nagel, U. Ott, F. Schertz, S. Schuppler, Ch. Sudek and G. Schönhense, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, Issue 6, pp. 064303-064303-5, 2008. Copyright 2008, American Institute of Physics.

7 Direkter Nachweis von Kondensation im frühen Sonnensystem

Während des gravitativen Kollaps der Molekülwolke, aus der unser Sonnensystem entstanden ist (siehe Kap. 1.4), wurden Spitzentemperaturen des Gases von ~ 2000 K erreicht [159]. In dieser Frühphase wurden bereits vorhandene Festkörper, mit Ausnahme einiger präsolare Minerale (siehe Kap. 1.5), aufgrund der hohen Temperaturen verdampft. Nachdem der ansteigende Gasdruck den Kollaps gestoppt hatte, begann das Gas in der rotierenden protoplanetaren Scheibe abzukühlen und es bildeten sich erste Festkörperkondensate, welche die Grundbausteine der Planetenbildung darstellen (siehe Kap. 1.4.1) und die Evolution des Sonnensystems zum Teil in primitiven Meteoriten überlebt haben.

Eine spezielle Klasse von Meteoriten, sog. kohlige Chondrite (siehe Kap. 1.6.2), enthält helle, bis zu Zentimeter große Einschlüsse, die im Wesentlichen aus kalzium- und aluminiumreichen Oxiden und Silikaten bestehen. Diese CAIs (siehe Kap. 1.4.1) enthalten Minerale, deren Entstehung durch Gasphasenkondensation aus einem abkühlenden Gas solarer Zusammensetzung bei hohen Temperaturen theoretisch vorhergesagt wurde. Aus diesem Grund wurden CAIs weitgehend als früheste solare Kondensate akzeptiert [160]. Ihr Alter, das mit Pb-Pb-Isotopendatierung zu $(4567.2 \pm 0.6) \cdot 10^6$ Jahren bestimmt wurde [35], wird als das "de Facto Alter" des Sonnensystems angesehen. Weitere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die meisten CAIs eine komplexe Geschichte von partiellem Aufschmelzen und sekundärer Veränderung aufweisen [161]. Demzufolge existiert kein einziges Mineralpartikel in CAIs, das eindeutig als primäres Gasphasenkondensat identifiziert werden kann. Es besteht also auch die Möglichkeit, dass CAIs keine primären Kondensate darstellen, sondern Evaporationsrückstände sind.

Die in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Problemstellung des erstmaligen direkten Nachweises primärer Gasphasenkondensation im frühen solaren Nebel während, bzw. vor der Entstehung der CAIs. Die Resultate wurden in [162], [163] und [164] publiziert.

7.1 Refraktäre Metalle in primitiven Meteoriten

Theoretisch werden als früheste Gasphasenkondensate in einem abkühlenden Gas solarer Zusammensetzung Legierungen der refraktärsten Metalle Rhenium (Re), Wolfram (W), Molybdän (Mo), Osmium (Os), Iridium (Ir), Ruthenium (Ru), Platin (Pt) und Rhodium (Rh) erwartet [165]. Primitive Meteorite enthalten diese Elemente im Wesentlichen in zwei Formen. Isolierte Partikel mit Größen im μm - bis sub- μm -Bereich, sog. refraktäre Metall Nuggets (RMN), wurden zuerst von Wark und Lovering im Jahr 1976 beschrieben [166].

Im gleichen Jahr wurden deutlich größere Objekte (einige zehn bis einige hundert μm), bestehend aus refraktären Metallen, von Palme und Wlotzka aus dem Meteoriten Allende isoliert [165]. Diese sog. "opaque assemblages" (OAs, zu deutsch etwa "opake Ansammlungen") enthalten die oben genannten Metalle etwa in solaren Häufigkeitsmustern, was als Hinweis auf einen Kondensationsursprung angesehen werden kann. Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass OAs durch Entmischung, Oxidation und Sulfurisation beeinflusst wurden, was zur Umverteilung der refraktären Metalle in Metall-, Oxid- und Sulfid-Phasen führte [167, 168, 169]. Demnach stellen diese Objekte keine primären Kondensate dar.

Der Ursprung der RMN ist jedoch nicht geklärt. Ursächlich hierfür ist im Wesentlichen die Tatsache, dass nur wenige Einzelpartikelanalysen dieser Objekte bis zum heutigen Tag durchgeführt wurden, was in ihrer Seltenheit begründet ist. Die solare (Atomzahl-) Häufigkeit des Elements W ist beispielsweise um einen Faktor $7.5 \cdot 10^6$ niedriger als die von Si [19]. Einige RMN mit Zusammensetzungen, die annähernd kompatibel mit Kondensation sind, wurden 1980 von [170] beschrieben, es sind allerdings nur unzureichende strukturelle Informationen verfügbar. Im Jahr 1992 wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen von fünf einphasigen RMN mit Größen zwischen 50 und 100 Nanometern, und chemischen Zusammensetzungen, die auf Kondensation hindeuten, publiziert [171]. Die existierende Datenbasis ist jedoch bei weitem nicht ausreichend, um den Bildungsmechanismus von RMN zweifelsfrei zu klären.

7.1.1 Bildungsmechanismen von RMN

In der Vergangenheit wurden verschiedene Bildungsprozesse von RMN diskutiert ohne bis zum heutigen Tag ein eindeutiges Ergebnis zu erzielen. Ein erster Vorschlag, unmittelbar nach ihrer Entdeckung, war die Möglichkeit einer präsolaren Herkunft dieser Partikel [166], was jedoch inzwischen aufgrund nichtvorhandener Isotopenanomalien der Elemente Mg, Fe, Mo, Ru und W [172] als äußerst unwahrscheinlich angesehen wird. Ein zweiter Mechanismus, der in der Vergangenheit intensiv diskutiert wurde und bisher nicht ausgeschlossen werden kann, ist die Entstehung von RMN durch Entmischung refraktärer Metalle aus flüssigen CAIs während deren Aufschmelzung¹ [169]. Neben dieser möglichen Bildung der RMN innerhalb von partiell aufgeschmolzenen CAIs verbleibt als letztes Szenario deren Entstehung durch primäre Gasphasenkondensation bei hohen Temperaturen im frühen solaren Nebel. Ein zweifelsfreier Nachweis dieser letztgenannten Variante hätte weitreichende Bedeutung für die Erforschung des frühen Sonnensystems. Da RMN fast ausschließlich eingebettet in Minerale von CAIs gefunden wurden, würde eine Kondensationsherkunft dieser Partikel zu der Aussage führen, dass es sich bei ihnen um sehr frühe, wenn nicht um die frühesten solaren Festkörper handelt, die nach ihrer Entstehung in die sich bildenden CAIs inkorporiert wurden.

¹Die Ursache für das schockartige Aufschmelzen von CAIs und ihr anschließendes rasches Abkühlen mit Raten von bis zu einigen zehn Kelvin pro Stunde [173] ist ebenfalls ungeklärt. Es werden verschiedene Effekte wie beispielsweise Blitze im solaren Nebel diskutiert [174].

7.2 Charakterisierung der Probe

In einer SiC-reichen Probe, die nach dem in [96] dargestellten Verfahren (siehe Kap. 3) aus mehreren Gramm Material des Meteoriten Murchison, das Matrix und CAIs umfasste, hergestellt wurde, wurde eine große Anzahl (458) von RMN mit Größen zwischen ~ 100 nm und $\sim 1.2 \mu\text{m}$ identifiziert. Die Zusammensetzung des in Abbildung 7.1 beispielhaft dargestellten Partikels wurde mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, siehe Kap. 2.1.2) analysiert. Sie beträgt in Massen %: W 3.6, Os 24.7, Ir 30.4, Mo 16.3, Ru 19.0, Pt 2.5, Rh 0.8, Ni 0.9 und Fe 1.8. Aufgrund der hohen Konzentrationen der davon am leichtesten oxidierbaren Metalle W und Mo kann ein Einfluss der aggressiven nasschemischen Behandlung während der Extraktion aus dem Meteoriten ausgeschlossen werden. Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Säure-Behandlung keinen Einfluss auf die untersuchten Partikel hatte, ist ihre nahezu sphärische, bzw. polygonale Morphologie. Diese wurde auch für RMN in Dünschliffen beobachtet, die nicht chemisch behandelt wurden [175, 170, 176]. Die Säureresistenz dieser Legierungen wird zusätzlich durch den Befund von Anders et al. [177] unterstützt, die eine starke Anreicherung von Iridium und anderen refraktären Metallen in einem Rückstand des Meteoriten Allende festgestellt haben, der durch Auflösen von >99.5 % des Volumenmaterials mit Hilfe starker Säuren hergestellt wurde. Diese Autoren vermuten, dass die refraktären Metalle im Säurerückstand in Form von RMN vorliegen, welche die aggressiven chemischen Prozesse überlebten.

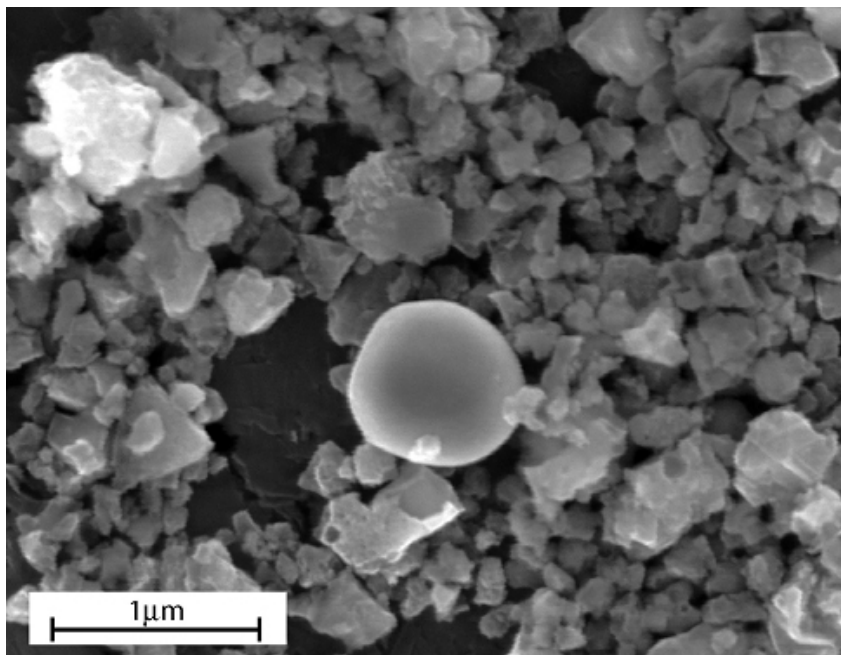


Abbildung 7.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines RMN, umgeben von präsolarem SiC auf einem Graphit-Substrat.

7.3 NanoSIMS Analysen

Aufgrund neuer Erkenntnisse hat die Möglichkeit einer präsolaren Herkunft der RMN in den letzten Jahren steigendes Interesse erfahren. Im Jahr 2005 wurde von Brandon et al. [178] festgestellt, dass primitive chondritische Meteorite einen bislang nicht identifizierten Träger von s-Prozess Osmium-Isotopenanomalien enthalten. Da einige Autoren, wie z.B. Palme et al. [179], feststellen, dass die überwiegende Menge der refraktärsten Metalle innerhalb von CAIs in Form feinverteilter RMN vorliegen, und Os ein Hauptbestandteil der im Rahmen dieser Arbeit identifizierten Partikel darstellt, könnte es sich bei den hier beschriebenen Legierungen um den Träger dieser s-Prozess Isotopenanreicherung handeln. Alternativ könnten die RMN in r-Prozess Isotopen angereichert sein und eine andere Phase die beschriebene s-Prozess Isotopenanreicherung tragen. Eine Mittelung über das Volumenmaterial des Meteoriten würde so zum solaren Wert führen. Dieser Möglichkeit wurde erst kürzlich durch die Feststellung Nachdruck verliehen, dass säureresistente Rückstände des Meteoriten Murchison eine Anreicherung der r-Prozess Isotope des Osmium aufweisen [180]. Es muss demnach eine weitere, bislang nicht identifizierte, Phase existieren, die eine Anreicherung von s-Prozess Isotopen trägt um im Mittel den solaren Wert zu erklären. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Osmium als Spurenelement in präsolaren SiC-Kristallen [178].

Um einen möglichen präsolaren Ursprung der analysierten RMN zu verifizieren, bzw. auszuschließen, wurden an zwei zufällig ausgewählten Partikeln lateral hochauflösende massenspektrometrische Untersuchungen (NanoSIMS, siehe Kap. 2.3.2) durchgeführt. Mit Hilfe der Cs⁺-Primärionenquelle (Primärionenstrom ~1 pA), die eine Ortsauflösung von <100 nm erreicht, wurden die Osmium-Isotopenverhältnisse ¹⁸⁹Os/¹⁹²Os und ¹⁹⁰Os/¹⁹²Os (für negative Sekundärionen) analysiert. Diese Messungen wurden in einem sog. "peak-jumping mode" durchgeführt. Hierbei werden die Sekundärionen mit nur einem Detektor (Detektor #5) nachgewiesen. Die Massenauflösung wird in diesem Betriebsmodus durch ein periodisches Umschalten des Magnetfeldes des Sektorfeld-Massenanalysators zwischen den für die Transmission der zu untersuchenden Massen notwendigen Feldstärken erreicht. Zur Kalibrierung der Isotopenintensitäten wurde ein kommerzieller Standard solarer Isotopenzusammensetzung untersucht². Die für die untersuchten RMN gemessenen Zählraten wurden um Beiträge von Iridium-Hydrid und Osmium-Hydrid korrigiert.

Die Ergebnisse für die untersuchten RMN sind in Abbildung 7.2 dargestellt und lauten in der sog. δ -Notation, in der die Abweichungen der Isotopenverhältnisse vom solaren Wert in Promille angegeben werden, $\delta^{189}\text{Os}/^{192}\text{Os} = -85 \pm 71\text{‰}$ und $\delta^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os} = 47 \pm 182\text{‰}$ für das erste Partikel, sowie $\delta^{189}\text{Os}/^{192}\text{Os} = 62 \pm 74\text{‰}$ und $\delta^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os} = 6 \pm 182\text{‰}$ für das zweite (es handelt sich um 1σ -Fehler). Die verhältnismäßig großen Fehler spiegeln die geringen Größen der untersuchten Partikel, Unsicherheiten der Masseninterferenz-Korrekturen und die geringen Ionisierungsausbeuten für Os in SIMS-Untersuchungen wider. Aus diesen Gründen wurden nur die drei häufigsten Osmium-Isotope untersucht.

²Os-Granulat, Goodfellow GmbH, Deutschland, Artikelnummer 421-439-58.

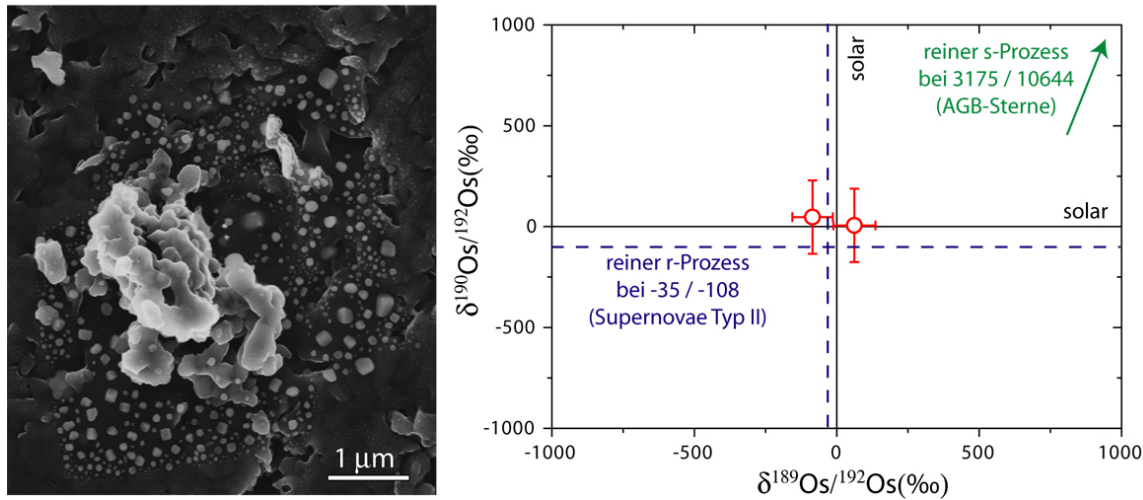


Abbildung 7.2: Darstellung der Ergebnisse der NanoSIMS-Untersuchungen im δ -Plot (rechts). Das schwarze Achsenkreuz markiert die solaren Isotopenverhältnisse. Zusätzlich sind die Isotopensignaturen markiert, die charakteristisch für reinen s-Prozess (AGB-Sterne, siehe Kap. 1.3.1) und reinen r-Prozess (Supernovae Typ II, siehe Kap. 1.3.2) sind. Ergänzend ist eine REM-Aufnahme eines RMN nach dem Primärionenbeschuss abgebildet (links), die den zerstörenden Charakter von SIMS-Untersuchungen illustriert. Bestandteile des ursprünglich kompakten Partikels mit einem sub- μm Durchmesser sind über einen relativ großen Bereich des Substrats verteilt.

Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die ermittelten Werte mit den solaren Isotopenverhältnissen, wie sie beispielsweise in [181] bestimmt wurden, verträglich. Eine Bildung der refraktären Legierungen in Sternwinden von AGB-Sternen kann definitiv ausgeschlossen werden, da die in solchen stellaren Quellen durch den s-Prozess erzeugten Isotopensignaturen sehr stark vom solaren Wert abweichen ($\delta^{189}\text{Os}/^{192}\text{Os}=3175\text{‰}$ und $\delta^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os}=10644\text{‰}$) [182]. Prinzipiell sind die ermittelten Verhältnisse kompatibel mit einer Entstehung der RMN in explosiven Auswürfen von Supernovae des Typs II, da der r-Prozess Signaturen erzeugt, die im Fall von Os den solaren Werten relativ ähnlich sind ($\delta^{189}\text{Os}/^{192}\text{Os}=-35\text{‰}$ und $\delta^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os}=-108\text{‰}$) [182]. Diese Möglichkeit muss jedoch als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Dies ist, neben den hier dargestellten Ergebnissen, durch das Fehlen von Isotopenanomalien der Elemente Mg, Fe, Mo, Ru und W in vorherigen Untersuchungen [172] und der solaren Systematik der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten chemischen Zusammensetzung (siehe Kap. 7.6) begründet. Demnach legen die gemessenen Os-Isotopenverhältnisse mit großer Sicherheit eine solare Herkunft der analysierten RMN nahe.

7.4 Größenverteilung und Morphologie der RMN

Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops wurden die Größen aller 458 identifizierter RMN, die nahezu kugelsymmetrische Formen aufweisen, vermessen. Die Durchmesser der Partikel, die zwischen ~ 100 nm und $\sim 1.2 \mu\text{m}$ variieren, sind nicht zufällig verteilt, sondern folgen einer Lognormal-Verteilung $L(D)$ (siehe Abb. 7.3) [152]. Dies kann als Hinweis auf einen Kondensationsursprung angesehen werden, da eine lognormale Größenverteilung charakteristisch für kumulative Wachstumsprozesse, wie beispielsweise Gasphasenwachstum, ist [117]. Hierbei wachsen größere Partikel durch Kollisionen auf Kosten der Anzahl kleinerer an. Die Signaturen dieses Wachstumsverhaltens findet man, ebenso wie die nahezu kugelsymmetrische Morphologie, bei künstlich hergestellten Nanopartikeln wieder [183].

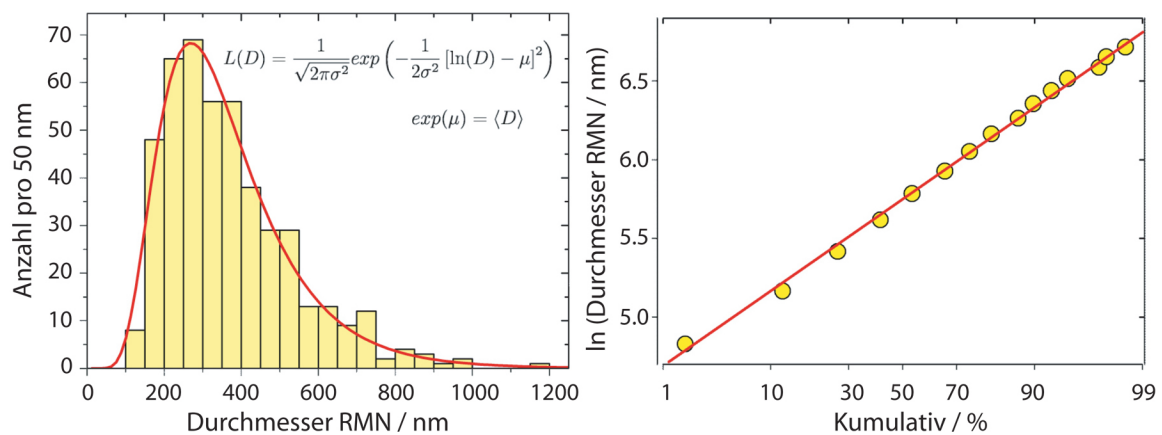


Abbildung 7.3: Darstellung der Größenverteilung der untersuchten 458 RMN (gelbe Balken, Anzahl RMN pro 50 nm Intervall) und einer an diese Daten angepassten Lognormal-Verteilung (links). Zusätzlich wurden die Ergebnisse in der linearisierten Form, dem sog. Kumulativplot ($\ln(D)$ gegen kumulierte Anzahl), dargestellt (rechts).

Als problematisch ist in diesem Zusammenhang die Tatsache zu betrachten, dass sehr kleine RMN in den REM-Untersuchungen evtl. systematisch übersehen wurden, was zu einer Verfälschung der gemessenen Größenverteilung führen würden. Die Existenz eines Maximums der Verteilung bei ~ 300 nm ist jedoch experimentell gut abgesichert, wodurch ein streng monoton fallendes Potenzverhalten der Verteilung auszuschließen ist. Eine Lognormal-Verteilung der Durchmesser der RMN muss demnach als wahrscheinlichste Variante angesehen werden.

Die Morphologie wurde mit Hilfe hochauflösender REM-Untersuchungen analysiert. Ein beispielhaftes Partikel mit einem Durchmesser von ~ 900 nm ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Die erkennbaren Eigenschaften sind repräsentativ für die gesamte RMN Population.

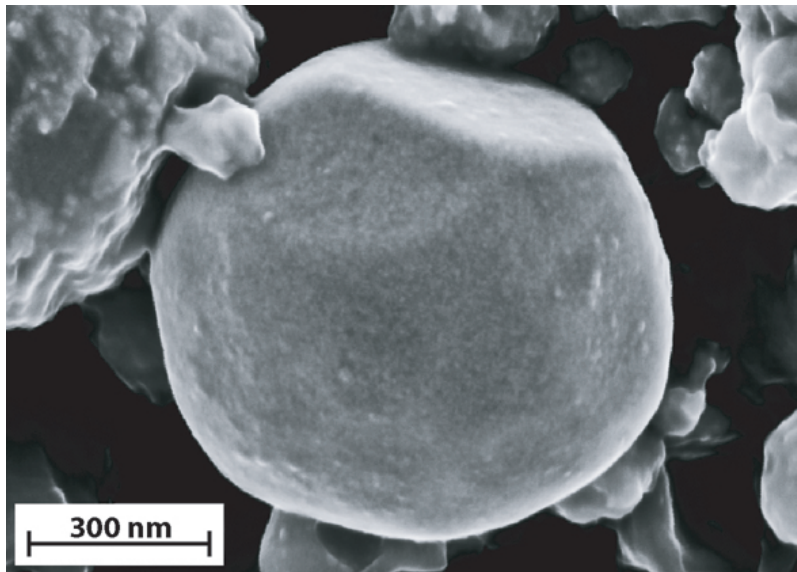


Abbildung 7.4: Hochauflösende REM-Aufnahme eines RMN. Das nahezu kugelförmige Partikel zeigt eine polyedrische Oberfläche, was stark auf eine einkristalline (wahrscheinlich kubische) Struktur hindeutet. Diese Eigenschaft zeigt, dass dieses RMN seit seiner Entstehung nicht durch sekundäre Prozesse verändert wurde. Ein späteres Aufschmelzen hätte zur Entmischung der geochemisch inkompatiblen Elemente (Zusammensetzung in Massen %: W 5.8, Os 13.0, Ir 24.0, Mo 14.2, Ru 31.1, Pt 9.6, Ni 1.9 und Fe 0.4) geführt.

Das Partikel zeigt eine nahezu sphärische Form, weist jedoch zusätzlich eine ausgeprägte polyedrische Oberfläche auf. Dies deutet sehr stark auf eine einkristalline, wahrscheinlich kubische Kristallstruktur hin. Die chemische Zusammensetzung wurde mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Das beobachtete Auftreten von geochemisch inkompatiblen Elementen hexagonaler (hcp: Os, Ru), kubisch flächenzentrierter (fcc: Fe, Ni, Ir, Pt, Rh) und kubisch raumzentrierter (bcc: W, Mo) Struktur in einer gemeinsamen, einkristallinen Legierung muss als sehr starker Hinweis auf einen Kondensationsursprung gewertet werden [175]. Durch Auskristallisation aus einer Schmelze ist es nicht möglich, diese Zusammensetzung einkristallin zusammenzuführen. Die inkompatiblen Metalle würden hierbei entmischen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die RMN seit ihrer Entstehung im frühen Sonnensystem nicht aufgeschmolzen oder auf andere Weise durch sekundäre Prozesse verändert wurden, da hierbei die enthaltenen Metalle phasenseparieren würden. Dies führt zu der Aussage, dass es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Partikel um das ursprünglichste, frühe solare Material handelt, das bisher gefunden wurde.

7.5 Theorie von Kondensationsprozessen

Um eine mögliche Entstehung der RMN durch Gasphasenkondensation verifizieren bzw. ausschließen zu können, ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung, die theoretisch für primäre Kondensate erwartet wird, mit experimentellen Befunden zu vergleichen. In der Vergangenheit wurden in diesem Zusammenhang unterschiedliche thermodynamische Modelle diskutiert. Neben neueren Ansätzen, die Nichtgleichgewichts-Effekte berücksichtigen [184], wurden im Wesentlichen Gleichgewichtsmodelle entwickelt. Hierbei wird zwischen Kondensation aller beteiligten Metalle in eine gemeinsame Legierung [165, 185] und Kondensation der refraktären Elemente in separate Phasen [186], kontrolliert durch ihre Kristallstrukturen hcp, fcc und bcc, unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rechnungen durchgeführt, die auf dem von Palme und Wlotzka entwickelten Einphasen-Kondensationsmodell beruhen [165], da die einkristalline Struktur der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten RMN (siehe Abb. 7.4) Mehrphasen-Kondensation ausschließt. Dieses Modell soll im Folgenden detailliert dargestellt werden.

7.5.1 Ansatz des thermodynamischen Equilibriums

Bedingung für die Kondensation ist ein Gleichgewicht zwischen den Dampfdrücken jedes Elements E über der Oberfläche des Partikels $P_E(alloy)$ und im solaren Nebel $P_E(nebula)$.

$$P_E(alloy) = P_E(nebula) \quad (7.1)$$

Der Dampfdruck über der Legierung $P_E(alloy)$ kann hierbei durch das Produkt des Dampfdruckes des reinen Elements P_E^0 und der sog. Aktivität des Metalls E in der gemeinsamen Legierung a_E beschrieben werden.

$$P_E(alloy) = a_E P_E^0 \quad (7.2)$$

Die Aktivität a_E kann durch den Stoffmengenanteil X_E der einzelnen Elemente in der Legierung multipliziert mit den jeweiligen Aktivitätskoeffizienten γ_E ausgedrückt werden. Die γ_E beschreiben die Löslichkeit des Metalls E in der Legierung.

$$P_E(alloy) = \gamma_E P_E^0 X_E = \gamma_E P_E^0 \left[\frac{\alpha_E A(E)}{\sum_i \alpha_i A(i)} \right] \quad (7.3)$$

Die α_i bezeichnen hierbei die Anteile der berücksichtigten refraktären Metalle, die bei einer gegebenen Temperatur bereits in die gemeinsame Legierung kondensiert sind. Die $A(i)$ sind die solaren Häufigkeiten der Metalle [19]. Weiterhin können die Dampfdrücke P_E^0 auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$\log P_E^0 = -\frac{A^E}{T} + B^E \quad (7.4)$$

Die Werte der thermodynamischen Parameter A und B wurden aus [185] übernommen. Diese Darstellung der Dampfdrücke reiner Elemente führt zu folgendem Ausdruck:

$$P_E(\text{alloy}) = \gamma_E \left[\frac{\alpha_E A(E)}{\sum_i \alpha_i A(i)} \right] \cdot 10^{(-A^E/T+B^E)} \quad (7.5)$$

Der Partialdruck des Elements E im solaren Nebel $P_E(\text{nebula})$ kann andererseits durch den Zusammenhang

$$P_E(\text{nebula}) = \frac{A(E)}{A(H_2)} (1 - \alpha_E) p_{total} \quad (7.6)$$

angegeben werden. Für den lokalen Gesamtgasdruck im solaren Nebel p_{total} wurde in den hier dargestellten Rechnungen ein Wert von 10 Pa (10^{-4} bar) angenommen, da es Hinweise darauf gibt, dass sich die kohligen Chondrite bei einem Druck von $\leq 10^{-4}$ bar gebildet haben [187]. Der Zusammenhang zwischen dem Gesamtdruck und dem Partialdruck eines Elements E wird durch eine Normierung der entsprechenden solaren Elementhäufigkeit $A(E)$ auf die Häufigkeit des molekularen Wasserstoffs $A(H_2)$, der durch seine extreme Häufigkeit bei weitem den Gesamtdruck dominiert, hergestellt. So ist das Element Wolfram im solaren Nebel beispielsweise um einen Faktor $\sim 10^{11}$ seltener als H_2 . Der Partialdruck des Metalls E wird weiterhin temperaturabhängig um den Faktor $(1 - \alpha_E)$ reduziert, da ein Anteil α_E bereits in der festen Phase vorliegt.

Durch Gleichsetzen von Gleichung 7.5 und 7.6 (siehe Gl. 7.1) erhält man schließlich den Zusammenhang

$$\gamma_E \left[\frac{\alpha_E A(E)}{\sum_i \alpha_i A(i)} \right] \cdot 10^{(-A^E/T+B^E)} = \frac{A(E)}{A(H_2)} (1 - \alpha_E) p_{total} \quad (7.7)$$

der nach der gesuchten Größe α_E , also dem bei einer gegebenen Temperatur bereits in fester Phase vorliegenden Anteil des Elements E , aufgelöst werden kann.

$$\alpha_E = \frac{\left[\sum_i \alpha_i A(i) \right]}{\left[\sum_i \alpha_i A(i) \right] + \beta_E} \quad (7.8)$$

Hierbei ist β_E durch den nachfolgenden Ausdruck gegeben.

$$\beta_E = \frac{A(H_2)}{p_{total}} \gamma_E \cdot 10^{(-A^E/T+B^E)} \quad (7.9)$$

7.5.2 Refraktäre Oxide

Im Rahmen der hier dargestellten Rechnungen wurde die gemeinsame Kondensation der refraktärsten Metalle Os, Re, W, Ir, Ru, Mo, Pt, Rh und V, sowie der Elemente Ni, Co, Pd, Fe und Au in eine gemeinsame, einphasige Legierung untersucht. Einige dieser vierzehn Elemente bilden Oxide die, auch bei den hohen Temperaturen, die hier untersucht wurden (1200 K bis ~ 1850 K), stabil sind. Durch Oxidbildung wird die Anzahl der Atome des entsprechenden Elements, die in der Gasphase vorliegen und für die Kondensation in RMN zur Verfügung stehen, reduziert. Mathematisch wird diesem Umstand durch die Erweiterung von Gleichung 7.6 um einen Faktor f_E Rechnung getragen, der das Verhältnis der Atomzahl des elementar in der Gasphase vorliegenden Elements E zu der Zahl der Atome dieses Elements angibt, die insgesamt, inklusive der in Oxiden gebundenen Atome, vorhanden sind.

$$P_E(\text{nebula}) = f_E \frac{A(E)}{A(H_2)} (1 - \alpha_E) p_{total} \quad (7.10)$$

Der Faktor f_E kann aus den Partialdrücken der Oxide und des reinen Elements berechnet werden.

$$f_E = \frac{P_E}{P_{\Sigma E}} \quad (7.11)$$

Hierbei bezeichnet $P_{\Sigma E}$ die Summe der Partialdrücke aller Gase, die das Element E enthalten. Um die Massenerhaltung sicherzustellen, muss jeder Partialdruckterm in der Summe mit der Anzahl der Atome des Elements E multipliziert werden, die in der entsprechenden Spezies gebunden sind. Für Wolfram hat die Summe beispielsweise die folgende Form.

$$P_{\Sigma W} = P_W + P_{WO} + P_{WO_2} + P_{WO_3} + 3P_{W_3O_8} + 2P_{(WO_3)_2} + 3P_{(WO_3)_3} + 4P_{(WO_3)_4} \quad (7.12)$$

Komplexere Oxide wurden nicht berücksichtigt, da deren Häufigkeit im relevanten Temperaturbereich vernachlässigt werden kann. Jeder Partialdruckterm kann mit Hilfe der entsprechenden Gleichgewichtskonstante $K_{E_xO_y}$ für die Bildung des gasförmigen Oxides aus seinen Bestandteilen beschrieben werden.

$$P_{E_xO_y} = a_E P_{O_2}^{y/2} K_{E_xO_y} \quad (7.13)$$

Die Gleichgewichtskonstante kann wiederum mit Hilfe aus der Literatur bekannter thermodynamischer Parameter berechnet werden.

$$K_{E_xO_y} = 10^{(-A^{E_xO_y}/T + B^{E_xO_y})} \quad (7.14)$$

Der temperaturabhängige Sauerstoffpartialdruck wurde aus [188] entnommen und kann durch folgende Gleichung berechnet werden, wobei $(H_2O/H_2) = 5 \cdot 10^{-4}$ gilt.

$$\log(P_{O_2}) = 2 \cdot \log(H_2O/H_2) + 5.59 - 25598/T \quad (7.15)$$

In Tabelle 7.1 sind die thermodynamischen Parameter aller berücksichtigten Elemente und Oxide zusammengefasst, die aus [185] entnommen wurden. Die solaren Atomzahlhäufigkeiten normiert auf 10^6 Siliziumatome wurden aus [19] übernommen. Die Aktivitätskoeffizienten γ , welche die Löslichkeit des entsprechenden Metalls in der gemeinsamen Legierung beschreiben, wurden auf eins gesetzt. Dies ist durch die Nichtverfügbarkeit experimentell ermittelter Werte für die hier betrachteten komplexen Legierungen begründet.

Tabelle 7.1: Thermodynamische Parameter.

Element / Oxid	sol. Häufigkeit rel. zu 10^6 Si	A	B	γ
Fe	838000	20589	6.9065	1
Ni	47800	21392	6.9873	1
Co	2323	21415	6.9534	1
V	288.4	26280	7.5084	1
Pt	1.357	29195	7.5884	1
Mo	2.601	33804	7.3991	1
Ru	1.900	33853	8.0657	1
Pd	1.435	19081	6.066	1
Os	0.6738	40893	7.9835	1
Ir	0.6448	34517	7.7413	1
Au	0.1955	18030	5.8323	1
Rh	0.3708	28455	7.5676	1
W	0.1277	45016	7.9608	1
Re	0.05254	39925	7.3298	1
FeO		11694	4.2937	
VO		5871.5	4.2498	
VO₂		-12816	0.8118	
MoO		15676	5.1635	
MoO₂		-989.72	1.5798	
MoO₃		-18290	-2.9997	
WO		21588	5.1394	
WO₂		3492.5	1.8504	
WO₃		-15397	-2.9582	
W₃O₈		-87488	-19.706	
(WO₃)₂		-59460	-11.957	
(WO₃)₃		-103434	-23.986	
(WO₃)₄		-142990	-34.839	

Mit Hilfe des dargestellten Verfahrens wurden die Faktoren f_E der Elemente Fe, V, Mo und W (Gl. 7.11) berechnet. Die Ergebnisse sowie der Partialdruck des molekularen Sauerstoffs sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Fe bildet keine bei hohen Temperaturen stabilen Oxide. Für die Elemente V, Mo und W ist die Reduzierung freier Atome in der Gasphase, die für Kondensation zur Verfügung stehen, durch Bildung stabiler Oxidmoleküle im relevanten Temperaturbereich allerdings massiv. Man findet beispielsweise für Wolfram, dass bei 1600 K pro Atom in der Gasphase bereits ~ 3000 Atome in Oxiden gebunden sind.

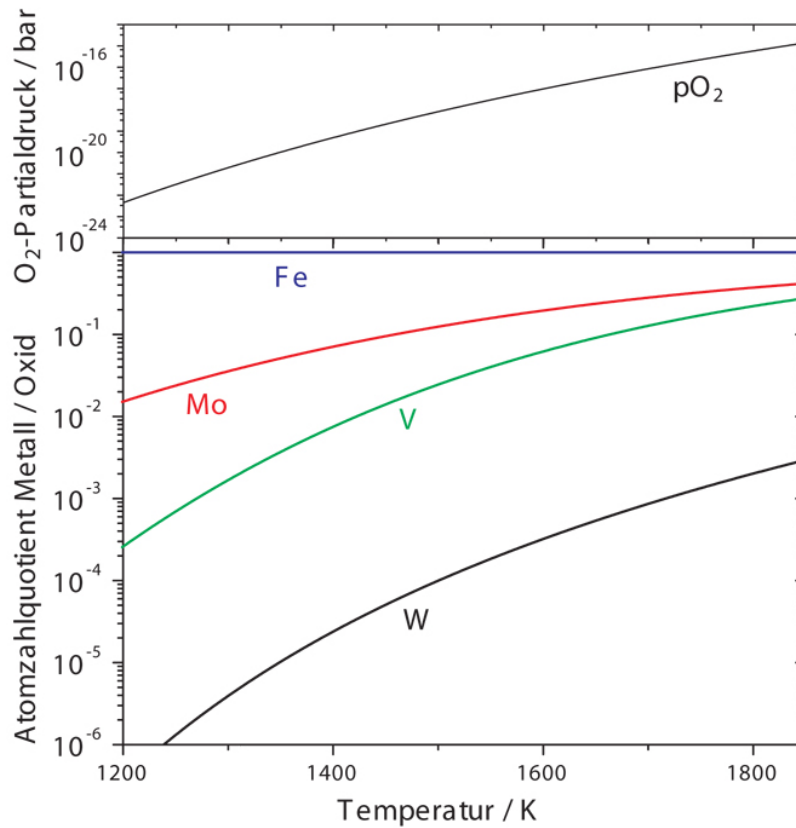


Abbildung 7.5: Darstellung des O₂-Partialdrucks im solaren Nebel (oben) [188], sowie der Anzahlverhältnisse freier Atome der Elemente Fe, V, Mo und W zur Gesamtanzahl der Atome dieser Elemente in der Gasphase, inklusive der in Oxidmolekülen gebundenen (unten).

7.5.3 Resultate der Kondensationsrechnungen

Das Gleichungssystem 7.8, das im hier dargestellten Fall aus 14 Gleichungen besteht, kann unter Berücksichtigung der Bildung refraktärer Oxide in Form einer Modifikation von Gleichung 7.9 numerisch iterativ gelöst werden [189].

$$\beta_E = \frac{A(H_2) \gamma_E}{p_{total} f_E} \cdot 10^{(-A^E/T+B^E)} \quad (7.16)$$

Hierzu werden für die α_E zufällige Startwerte zwischen 0 und 1 eingesetzt. Mit diesen Startwerten können verbesserte α_E berechnet werden, welche wiederum als Eingangswerte für einen neuen Iterationsschritt dienen. Auf diese Weise können die wahren α_E beliebig genau approximiert werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für einen Gesamtgasdruck $p_{total} = 10^{-4}$ bar sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

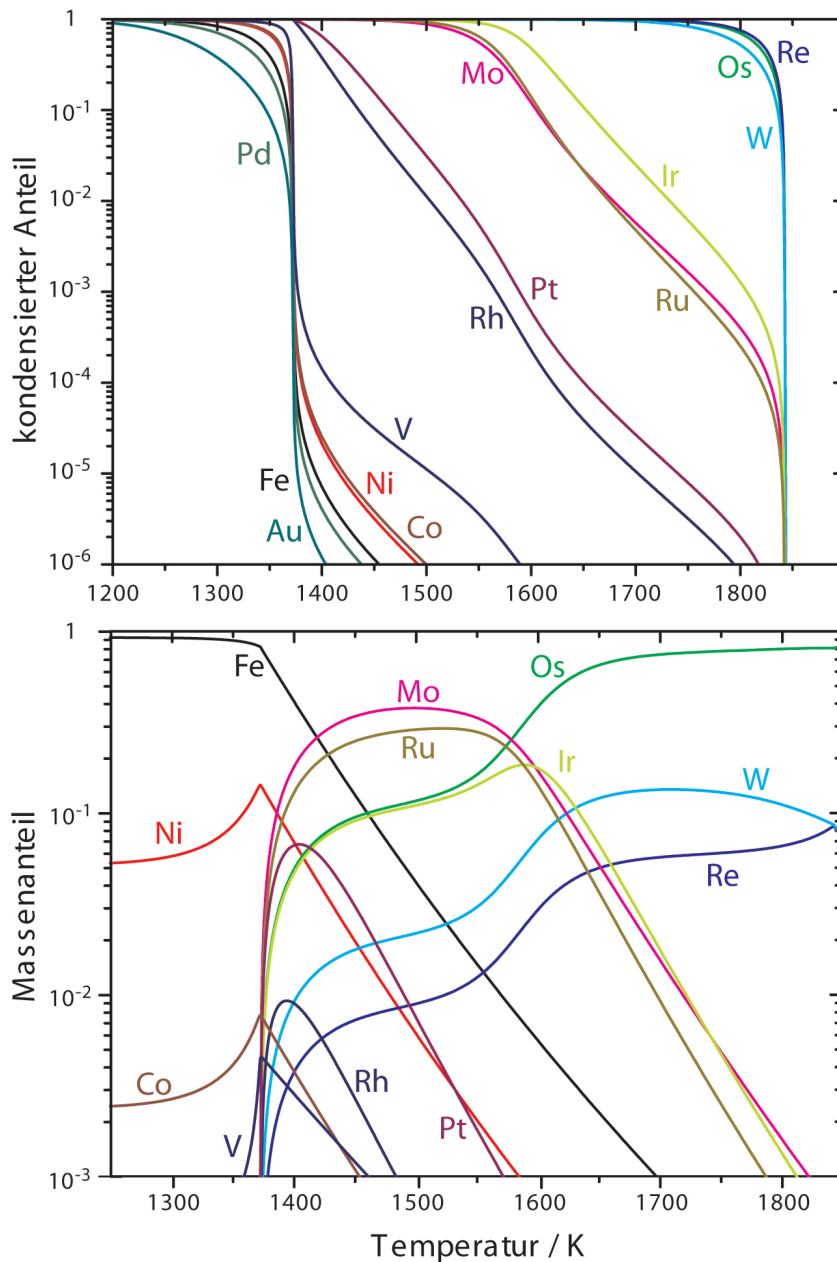


Abbildung 7.6: Illustration der Ergebnisse durchgeführter Einphasen-Kondensationsrechnungen. Aus den bereits kondensierten Anteilen der Elemente (oben) kann mit Kenntnis der entsprechenden solaren Häufigkeiten die temperaturabhängige Gleichgewichtszusammensetzung eines RMN berechnet werden (unten). Die hier dargestellten Rechnungen wurden für einen Gesamtdruck von 10^{-4} bar (10 Pa) durchgeführt.

Mit Hilfe der in Tabelle 7.1 angegebenen solaren Häufigkeiten der Elemente können die Kondensationskurven (Abb. 7.6 oben) in die chemische Zusammensetzung eines RMN überführt werden, das sich durch Einphasen-Gleichgewichtskondensation aus einem abkühlenden Gas solarer Zusammensetzung gebildet hat (siehe Abb. 7.6 unten).

Die Ergebnisse der Kondensationsrechnungen zeigen, dass die Metalle Re, Os und W bei ~ 1850 K zu kondensieren beginnen und bei etwa 1700 K bereits größtenteils in fester Form vorliegen. Die Elemente Ir, Mo, Ru, Pt und Rh folgen bei niedrigeren Temperaturen und zeigen ein kontinuierlicheres Kondensationsverhalten über einen weiten Temperaturbereich. Die weniger refraktären Metalle V, Co, Ni, Fe, Pd und Au gehen erst bei deutlich geringeren Temperaturen in die feste Phase über. Die Kondensation dieser Elemente zeigt ein ausgeprägtes Sprungverhalten bei ~ 1400 K, was dazu führt, dass die Zusammensetzung von Legierungen unterhalb dieser Temperatur aufgrund der extremen Häufigkeit von Fe durch dieses Element dominiert wird. Die Zusammensetzung von Legierungen oberhalb von ~ 1600 K sind hingegen deutlich durch Osmium dominiert.

Das angewandte thermodynamische Gleichgewichtsmodell fordert die Anpassung der Zusammensetzung eines RMN beim Abkühlen des Gases an den neuen Gleichgewichtszustand. Dies wird durch die Anlagerung einer durch die Kondensationsrechnungen gegebenen Anzahl von Atomen des entsprechenden Elements an das Partikel erreicht. Die Anlagerung kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Erzeugung von Os-reichen Kondensationskeimen bei hohen Temperaturen (> 1800 K) und ein anschließendes, schichtartiges Aufwachsen der hinzugefügten Atome während des Abkühlprozesses. Hierbei würde ein Partikel inhomogener Struktur entstehen, dessen Zusammensetzung im Mittel der theoretischen Zusammensetzung entspricht. Die Konzentrationen der hochrefraktären Elemente würden räumlich aufgelöst allerdings von innen nach außen abnehmen. Eine zweite Möglichkeit ist die Entstehung von RMN mit homogener Zusammensetzung für beliebige Temperaturen. Dies setzt jedoch voraus, dass die Metallatome bei den hohen Temperaturen, die hier betrachtet werden, eine ausreichende Mobilität im Festkörper besitzen. Experimentelle Befunde aus vorherigen Arbeiten legen die Bildung einer solchen homogenen Zusammensetzung nahe. So wurden in [171] TEM-Untersuchungen an fünf RMN mit Größen zwischen ~ 50 nm und ~ 100 nm durchgeführt, die innerhalb der Ortsauflösung von 5 nm keine Inhomogenitäten der chemischen Zusammensetzung nachweisen konnten. Der in Abbildung 7.4 illustrierte einkristalline Charakter der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten RMN deutet ebenfalls auf die Bildung einer räumlich homogenen Zusammensetzung hin. Ein komplexer zonierter Aufbau der Partikel wäre nicht im Rahmen einer einkristallinen Kristallstruktur zu realisieren.

7.6 Analyse der chemischen Zusammensetzung der RMN

Die mit Hilfe thermodynamischer Kondensationsrechnungen ermittelten theoretischen Zusammensetzungen von RMN wurden im nächsten Schritt mit experimentell ermittelten Zusammensetzungen der analysierten Partikel verglichen. Zu diesem Zweck wurden 88 zu-

fällig ausgewählte RMN mit EDX untersucht. Bei der standardlosen Quantifizierung³ der chemischen Zusammensetzungen wurden Beiträge von Kohlenstoff und Silizium (Graphit-Substrat und benachbarte SiC-Kristalle) ignoriert. Die Verlässlichkeit des Verfahrens wurde durch die Analyse kommerzieller Legierungen bekannter Zusammensetzung überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst, wobei die maximale absolute Abweichung zwischen Herstellerangabe und gemessenem Elementgehalt 3.1% beträgt.

Tabelle 7.2: Zusammensetzungen kommerzieller Legierungen.

Probe #	Herstellerangabe (Massenanteil)	gemessen (Massenanteil)	Hersteller	Artikelnummer
1	Re 3.0% W 97.0%	Re 4.6% W 95.4%	Heraeus GmbH, Deutschland	-
2	Re 25.0% W 75.0%	Re 26.7% W 73.3%	Heraeus GmbH, Deutschland	-
3	Re 47.5% Mo 52.5%	Re 48.6% Mo 51.4%	Goodfellow GmbH, Deutschland	668-841-25
4	Ir 20.0% Pt 80.0%	Ir 17.0% Pt 83.0%	Goodfellow GmbH, Deutschland	803-413-21
5	Rh 13.0% Pt 87.0%	Rh 16.1% Pt 83.9%	Goodfellow GmbH, Deutschland	840-762-29

Um vergleichbare Gesamtzählraten für alle untersuchten RMN zu erhalten, wurden die Integrationszeiten der EDX-Messungen, abhängig von der Partikelgröße, zwischen ~100 Sekunden und ~600 Sekunden variiert. Alle Messungen wurden bei einer Primärelektronenenergie von 20 keV durchgeführt. Zur Analyse von Os, Mo, Ir, Ru und Rh wurden die Zählraten der L-Linien ausgewertet. Im Fall von W und Pt M-Linien, K-Linien zur Quantifizierung von Fe und Ni.

7.6.1 Mittlere Zusammensetzung

Die ermittelte durchschnittliche Zusammensetzung der 88 mit EDX analysierten RMN ist in Tabelle 7.3 dargestellt. Os, Ir, Mo und Ru bilden die Hauptbestandteile und tragen zusammen ~90% (Massenanteil) bei.

Tabelle 7.3: Durchschnittliche Zusammensetzung von 88 RMN.

	W	Os	Ir	Mo	Ru	Pt	Rh	Ni	Fe
Massen %	2.43	22.74	25.04	24.00	18.07	1.22	0.15	0.50	5.85
Atom %	1.63	14.70	16.02	30.77	21.99	0.77	0.18	1.05	12.89

³Es kam ein Noran Si(Li)-Detektor in Verbindung mit einem JEOL JSM-6400F REM zum Einsatz. Die Auswertung der Spektren wurde mit Hilfe der Software WINEDS 4.03, Thomson Scientific Instruments Pty Ltd, durchgeführt.

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurde diejenige "best-fit" Temperatur ermittelt, deren zugehörige, theoretisch aus den durchgeführten thermodynamischen Rechnungen ermittelte Zusammensetzung die beste Übereinstimmung mit der gemessenen durchschnittlichen Zusammensetzung aufweist. Diese Temperatur errechnet sich zu 1561 K. Ein Vergleich der gemessenen und für diese Temperatur theoretisch abgeleiteten Elementhäufigkeiten ist in Abbildung 7.7 dargestellt. In dieser Darstellung sind die refraktären Metalle in der Reihenfolge steigender Flüchtigkeit angeordnet und ihre Konzentrationen auf die solaren Häufigkeiten normiert⁴.

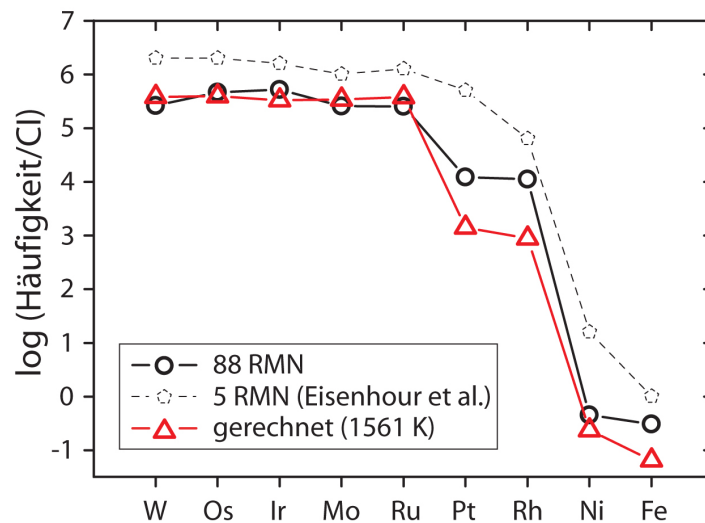


Abbildung 7.7: Vergleich der mittleren Zusammensetzung der 88 analysierten Partikel mit der theoretischen Zusammensetzung eines RMN bei 1561 K und 10^{-4} bar, normiert auf die solaren Häufigkeiten der enthaltenen Elemente. Zusätzlich wurden die Ergebnisse für fünf RMN aus [171] dargestellt, die bisher den besten Hinweis auf einen Kondensationsursprung dieser Legierungen darstellten.

Es ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung für die Elemente W, Os, Ir, Mo, Ru und Ni zu beobachten. Obwohl Pt, Rh und Fe in der Probe relativ zu den theoretischen Werten um bis zu eine Größenordnung zu häufig enthalten sind, kann dieses Verhalten als Hinweis auf einen Kondensationsursprung der RMN angesehen werden. Zum Vergleich ist die durchschnittliche Zusammensetzung der fünf von Eisenhour et al. im Jahr 1992 analysierten RMN dargestellt [171]. Diese Werte zeigen eine weniger stark ausgeprägte Übereinstimmung mit der dargestellten theoretischen Zusammensetzung und stellten den bisher besten Hinweis auf einen Kondensationsursprung der RMN dar.

⁴Die solaren Häufigkeiten werden üblicherweise mit "CI" bezeichnet, da sie aus der Zusammensetzung einer speziellen Meteoritenklasse, der CI-Chondrite (siehe Kap. 1.6.2) abgeleitet werden können.

7.6.2 Systematik der individuellen Zusammensetzungen

Aufgrund der großen Anzahl von RMN, die im Rahmen dieser Arbeit identifiziert und untersucht wurden, konnte zum ersten Mal eine evtl. vorhandene Systematik der individuellen Zusammensetzung mit großer statistischer Zuverlässigkeit untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden, auf gleiche Weise wie im Fall der mittleren Zusammensetzung, die "best-fit" Temperaturen individuell für alle 88 mit EDX analysierten RMN berechnet⁵. In Abbildung 7.8 sind alle Partikel im Vergleich zur theoretisch abgeleiteten Zusammensetzung (in Massen %) bei ihrer berechneten "best-fit" Temperatur dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen gemessener und theoretisch erwarteter Konzentration ist hervorragend für die Elemente Os, Mo und W, sowie bei höheren Temperaturen für Ru. Dies muss als ausgesprochen starker Hinweis auf eine Bildung der RMN durch Gleichgewichtskondensation im Temperaturbereich zwischen ~ 1450 K und 1616 K (für einen Gesamtgasdruck von 10^{-4} bar) gewertet werden. Die Ir und Fe Konzentrationen früher Kondensate sind höher als erwartet, was wahrscheinlich auf eine Abweichung der Löslichkeit dieser Metalle in der gemeinsamen Legierung vom idealen Wert ($\gamma = 1$) zurückzuführen ist.

Ein bemerkenswerter Befund ist das gemeinsame Auftreten von Metallen hexagonaler (hcp: Os, Ru), kubisch flächenzentrierter (fcc: Fe, Ni, Ir, Pt, Rh) und kubisch raumzentrierter (bcc: W, Mo) Struktur mit Häufigkeiten, die exakt den theoretischen Erwartungen entsprechen. Dies schließt Verluste der leicht oxidierbaren Elemente W und Mo während der chemischen Extraktion der Partikel aus dem Meteoriten mit Hilfe starker Säuren aus. Weiterhin muss die Kondensation der Partikel unter reduzierenden Bedingungen ($C/O > 1$) stattgefunden haben um Verluste von W und Mo in Form flüchtiger Oxide zu vermeiden [190]. Geringere Konzentrationen von W und Mo würden ebenfalls erwartet, falls es sich bei den untersuchten RMN um Evaporationsrückstände handeln würde, die sich unter oxidierenden Bedingungen ($C/O < 1$), also bei Sauerstoffpartialdrücken mit höheren als solaren Werten, gebildet hätten. Zusätzlich ist das beobachtete Anwachsen der W-Häufigkeit bei gleichzeitig sinkender Mo-Konzentration für steigende Kondensationstemperaturen (siehe Abb. 7.8) inkompatibel mit Evaporation, da W signifikant leichter zu oxidieren ist als Mo, und so früher in den RMN angereichert werden würde als Mo [190].

Die einkristalline Struktur (siehe Abb. 7.4) zeigt, dass die Metalle in eine gemeinsame Legierung kondensiert sind, wodurch Dreiphasen-Kondensationsmodelle, wie sie bisher diskutiert wurden [186], ausgeschlossen werden müssen. Die gleiche vielflächige Geometrie der RMN wurde in Dünnschliffen beobachtet, die keiner chemischen Behandlung ausgesetzt waren [175, 170, 176]. Dies belegt, dass es sich bei der beobachteten einkristallinen Struktur um eine ursprüngliche Eigenschaft der Partikel handelt, und dass diese nicht auf Effekte zurückzuführen ist, die im Rahmen der Laboruntersuchungen aufgetreten sind. Die Schlussfolgerung, dass es sich bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten RMN um das am wenigsten veränderte im frühen Sonnensystem gebildete Material handelt, das bisher gefunden wurde, muss als bestätigt angesehen werden.

⁵Die Durchmesser, "best-fit" Temperaturen und chemischen Zusammensetzungen aller 88 analysierten RMN finden sich im Anhang A "Chemische Zusammensetzungen der RMN".

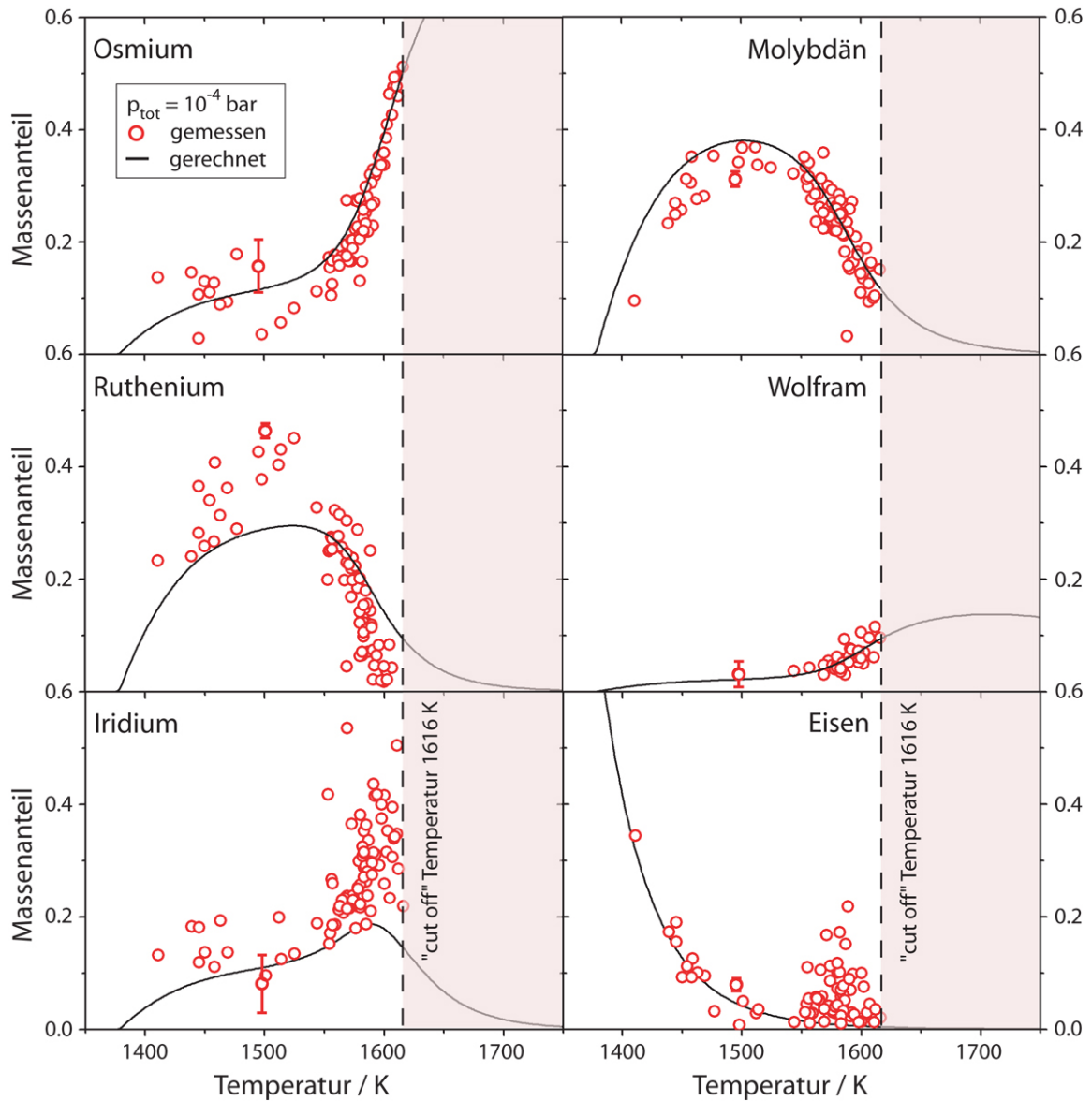


Abbildung 7.8: Hervorragende Übereinstimmung zwischen gemessenen und theoretischen Zusammensetzungen der analysierten RMN ist im Temperaturbereich zwischen ~ 1450 K und 1616 K für Os, Mo und W, sowie bei höheren Temperaturen ebenfalls für Ru zu beachten. Die Abweichungen im Fall von Ir und Fe sind wahrscheinlich auf nichtideale Löslichkeit dieser Elemente in der gemeinsamen Legierung zurückzuführen. Es wurden durchschnittliche Fehler angegeben. RMN mit Elementgehalten unterhalb der Nachweisgrenze wurden nicht dargestellt.

Auffallend ist eine sehr scharf definierte "cut off" Temperatur von 1616 K, oberhalb derer keine RMN zu beobachten sind. Im Anschluss an diese Grenztemperatur ist ein dynamisches Verhalten der Gleichgewichtszusammensetzungen bis zu Kondensationstemperaturen von ~ 1450 K erkennbar. Die Ursache der Vielfalt der bestimmten Bildungstemperaturen ist auf die Bedeckung dieser Partikel durch Oxide und Silikate, die im gleichen Temperaturbereich kondensieren und deutlich häufiger auftreten als die refraktären Legierungen, zurückzuführen. Hierdurch wird die Wechselwirkung der RMN, deren Bildung bereits bei höheren Temperaturen eingesetzt hat, mit dem Gas des solaren Nebels unterbunden, was zur Konservierung ihrer chemischen Zusammensetzungen zum Zeitpunkt der Bedeckung führt. Diese Zusammensetzungen, die charakteristisch für die Temperatur des Gases während der Bedeckung der RMN durch Oxide und Silikate sind, wurden in den durchgeführten Untersuchungen beobachtet. Ähnliche Modelle wurden in der Vergangenheit von [191] und [192] vorgeschlagen. Campbell et al. [193] haben die Vermutung geäußert, dass RMN durch die Bedeckung mit refraktären Mineralen vor dem späteren Aufschmelzen der CAIs geschützt, und auf diese Weise nicht in "opaque assemblages" absorbiert wurden. Die beobachtete scharf definierte "cut off" Temperatur stimmt weiterhin nahezu ideal mit der Kondensationstemperatur einer der frühesten, refraktären Mineralphasen überein (Perowskit, $CaTiO_3$), die mit großen Häufigkeiten auftritt (siehe Abb. 7.9). Es ist so zum ersten Mal möglich, anhand dieser Analysen das Abkühlen des Gases des solaren Nebels in der Bildungsregion der Meteorite in einer sehr frühen Phase während, bzw. vor der Entstehung der CAIs experimentell zu beobachten. Die hierbei erreichte Temperrauflösung ist besser als 10 K.

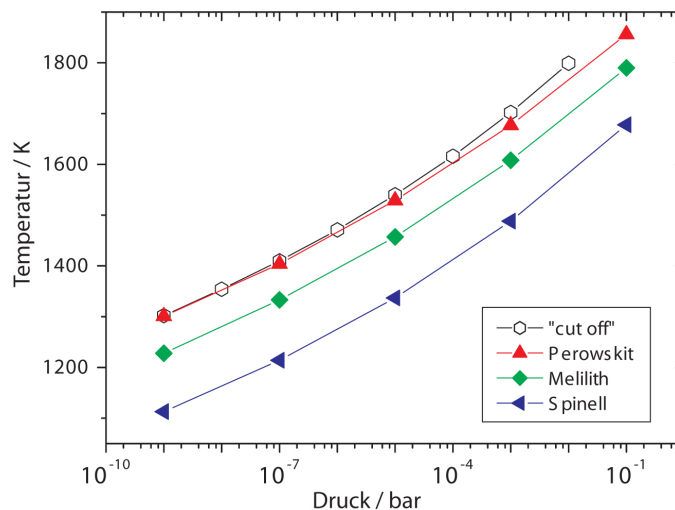


Abbildung 7.9: Kondensationstemperaturen häufiger, refraktärer Minerale im Vergleich zur ermittelten "cut off" Temperatur der RMN-Kondensation für verschiedene Gesamtgasdrücke.

In Abbildung 7.9 wurden "cut off" Temperaturen der analysierten RMN Population dargestellt, die für verschiedene Gesamtgasdrücke aus den durchgeführten Kondensationsrechnungen ermittelt wurden. Diese Temperaturen sind im Vergleich zu Kondensationstemperaturen häufiger, refraktärer Mineralphasen dargestellt (Perowskit, Melilith, Spinell), die aus der Literatur entnommen wurden [194]. Es wird klar, dass als früheste Mineralphase, welche die RMN bedeckt und die beobachtete "cut off" Temperatur erzeugt, nur Perowskit in Frage kommt, da Melilith und Spinell erst bei niedrigeren Temperaturen kondensieren. Auffallend ist eine asymptotische Annäherung der "cut off" Temperatur an die Kondensationstemperatur von Perowskit für sinkende Gesamtgasdrücke. Dies kann qualitativ als Hinweis auf einen Gasdruck im solaren Nebel am Ort und zum Zeitpunkt der Bildung der RMN von geringeren Werten als 10^{-4} bar gewertet werden.

7.7 Abkühlrate des solaren Nebels

Die hervorragende Übereinstimmung experimentell ermittelter Zusammensetzungen von RMN mit theoretischen Vorhersagen über einen Temperaturbereich von ~ 200 K ermöglicht erstmalig die Bestimmung der Abkühlrate des Gases aus dem sich diese Legierungen gebildet haben. Die Berechnung dieser Größe basiert hierbei auf dem Wachstum eines RMN des ursprünglichen Radius r_{T_1} auf den finalen Radius r_{T_2} beim Durchlaufen des Temperaturbereiches zwischen 1616 K und 1550 K, in dem die größten Änderungen der chemischen Zusammensetzung auftreten. Das Wachstum des Partikels ist hierbei durch die Kollisionsrate von Atomen in der Gasphase mit der Oberfläche des als kugelförmig approximierten RMN bestimmt. Der Haftkoeffizient wurde hierbei als eins angenommen, was bedeutet, dass jedes Atom, das mit der Oberfläche des RMN stößt, haftet und in die Legierung eingebaut wird. Die Kollisionsrate von Gasatomen mit dem Partikel pro Sekunde Z ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$Z = \pi r^2 n_g(E) v_{avg}(E) \quad (7.17)$$

Hierbei stellt $n_g(E)$ die Atomzahldichte des Elements E in der Gasphase dar, die temperaturabhängig aus den Kondensationsrechnungen extrahiert werden kann. $v_{avg}(E) = (8kT/\pi m_E)^{1/2}$ ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Atome in der Gasphase bei der Temperatur T (k bezeichnet die Boltzmann-Konstante, m_E ist die Atommasse des Elements E). Die absolute Anzahl von Atomen des Elements E , die zu einem Partikel hinzugefügt werden muss, um beim Abkühlen von der Temperatur T_1 auf T_2 die neue Gleichgewichtszusammensetzung zu erreichen, kann aus den Kondensationsrechnungen ermittelt werden. Beispielhaft wurde das Wachstum eines RMN mit $r_{T_1} = 225$ nm bei 1616 K auf $r_{T_2} = 326$ nm (der größten, in der mit EDX untersuchten Population, beobachteten Größe) bei 1550 K für Temperaturschrittweiten von 1 K berechnet (für einen Gesamtgasdruck von 10^{-4} bar). Die Minimal-Zeit zum Erreichen der neuen Gleichgewichtszusammensetzung ist durch den langsamsten Sub-Prozess bestimmt, bei dem es sich um die Anlagerung von Os-Atomen handelt. Dies ist durch die sehr geringe Häufigkeit von Os im solaren Nebel zu

erklären, was zu großen Zeiträumen führt, die notwendig sind, um die erforderliche Anzahl von Kollisionen zu realisieren. Die minimale Wachstumszeit pro Temperaturintervall beträgt bei 1616 K ("cut off" Temperatur) 1.9 Jahre / K (siehe Abb. 7.10). Durch Invertierung der minimalen Wachstumszeit kann eine maximale Abkühlrate des Gases bestimmt werden. Bei 1616 K beträgt dieser Wert 0.5 K / Jahr.

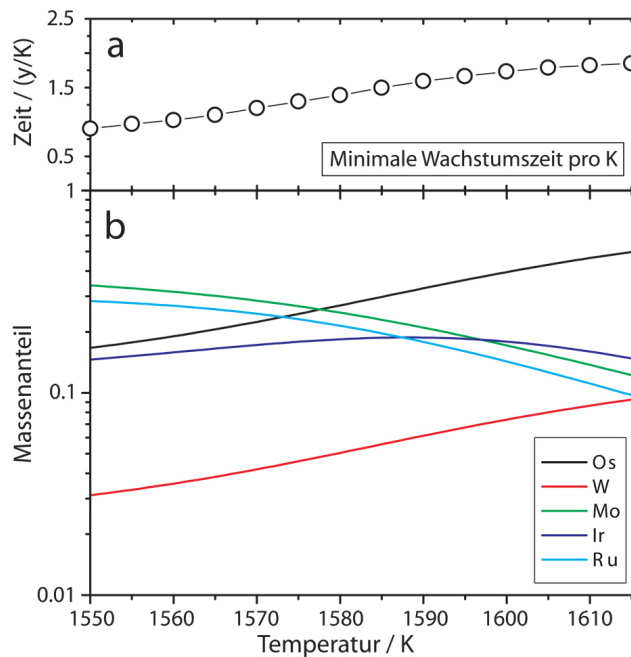


Abbildung 7.10: Darstellung der theoretischen Zusammensetzung eines RMN (b), sowie der daraus berechneten minimalen Wachstumszeiten pro K im Temperaturbereich von 1550 K bis 1616 K (a).

Die ermittelte Abkühlrate ist um mindestens vier Größenordnungen niedriger, als die Abkühlrate geschmolzener CAIs [173]. Offensichtlich wurden die RMN also nicht durch das Aufschmelzen der CAIs beeinflusst. Die dargestellten Analysen ermöglichen also erstmals experimentell durch die komplexe Struktur von CAIs "hindurchzublicken" und die thermodynamische Geschichte des Gases zu rekonstruieren, aus dem sich CAI-Komponenten durch Kondensation gebildet haben.

Meibom et al. [195] haben im Jahr 2000 die Abkühlrate des Gases bestimmt, aus dem sich bei Temperaturen zwischen 1370 K und 1270 K zu einem späteren Zeitpunkt Fe,Ni-reiche Legierungen mit Größen von einigen hundert μm gebildet haben. Es sind Werte von mindestens 0.2 K / Stunde erforderlich, um die beobachtete Zonierung der Partikel zu erklären, die wahrscheinlich durch Kondensation gebildet wurden. Bei langsamerer Abkühlung wäre aufgrund von Diffusion die Zonierung nicht erhalten geblieben. Dieser Wert ist um mindestens vier Größenordnungen größer als der im Rahmen dieser Arbeit für die

RMN-Kondensation im Temperaturbereich um 1616 K bestimmte. Campbell et al. [185] haben in den Fe,Ni-reichen Partikeln, die von [195] untersucht wurden, Kernbereiche gefunden, in denen refraktäre Metalle, mit ähnlicher Zusammensetzung wie die RMN, angereichert sind. Dies deutet auf RMN als Kondensationskeime späterer Kondensate hin. Die Kombination dieser Informationen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit führt zu der Schlussfolgerung, dass die Abkühlraten des Gases in der Region des solaren Nebels, in der sich die Meteorite gebildet haben, hochgradig ungleichmäßig waren. Bei hohen Temperaturen haben diese maximal 0.5 K / Jahr betragen, bei niedrigeren Temperaturen mindestens 0.2 K / Stunde. Alternativ könnten die in [195] beschriebenen Fe,Ni-reichen Partikel durch Rekondensation in einem lokalen Bereich des solaren Nebels entstanden sein, der zuvor verdampft wurde. Diese Vorstellung wird durch das Fehlen kurzlebiger radioaktiver Isotope wie ^{26}Al , die in der Frühphase des solaren Nebels in hohen Konzentrationen vorhanden waren, untermauert [196]. Es ist also anzunehmen, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Abkühlrate des solaren Gases die bisher frühesten experimentell beobachteten Prozesse in der thermodynamischen Geschichte des Sonnensystems widerspiegeln.

Wenngleich das Extraktionsverfahren der RMN aus dem Meteoriten nicht die Identifikation der ursprünglichen Umgebung der Partikel zulässt, wird hier davon ausgegangen, dass die analysierten Legierungen in CAIs eingebettet waren. Eine mögliche Herkunft aus der Matrix des Meteoriten würde die hier dargestellten Schlussfolgerungen nicht wesentlich beeinflussen.

7.8 Zusammenfassung und Ausblick

Durch strukturelle, chemische und isotopische Analysen refraktärer Metall Nuggets, und durch Vergleich der experimentell ermittelten Ergebnisse mit durchgeführten Kondensationsrechnungen, konnte zum ersten Mal ein direkter Nachweis von Kondensationsprozessen im frühen Sonnensystem erbracht werden. Aufgrund der hohen Bildungstemperaturen der untersuchten RMN, sowie deren fast ausschließlichem Vorkommen innerhalb von CAIs, handelt es sich bei diesen Objekten mit großer Wahrscheinlichkeit um die ältesten Festkörper, die sich im Sonnensystem gebildet haben. Die beobachtete einkristalline Struktur legt nahe, dass die beschriebenen Legierungen seit ihrer Entstehung nicht durch sekundäre Prozesse verändert wurden, also das am wenigsten veränderte frühe solare Material darstellen, das bisher gefunden wurde. Mit Hilfe kinetischer Modelle wurde die Abkühlrate des Gases des solaren Nebels in der Bildungsregion der Meteorite bestimmt, die um mindestens vier Größenordnungen langsamer als die Abkühlrate geschmolzener CAIs ist. Die RMN wurden also nicht durch das spätere Aufschmelzen der CAIs beeinflusst, wodurch erstmalig die thermodynamische Geschichte des Gases rekonstruiert werden kann, aus dem sich die Komponenten der CAIs gebildet haben. Diese Erkenntnisse haben weitreichende Auswirkungen auf die Bildungsmodelle früher solarer Festkörper, welche die Grundbausteine der Planetenentstehung darstellen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden strukturelle, chemische und isotopische Untersuchungen an einer Auswahl von Materialien durchgeführt, die mit Hilfe chemischer Verfahren aus dem Meteoriten Murchison extrahiert wurden. Die analysierten nanoskaligen Partikel stellen weitgehend unverändertes Material dar, das während bzw. vor der Entstehung des Sonnensystems gebildet wurde, und durch die Einbettung in den Meteoriten vor sekundären Veränderungsprozessen geschützt war. Untersuchungen dieser Objekte mit Hilfe modernster physikalischer Methoden besitzen demnach das Potenzial, einen Beitrag zu einer Vielzahl astrophysikalischer Fragestellungen zu leisten. Hierzu zählt die Evolution der Sterne und stellare Nukleosynthese [42], Konvektion und Durchmischungsprozesse zwischen verschiedenen Schichten in Sternen [65], Partikelwachstum in stellaren Atmosphären [66], chemische Evolution der Galaxie [58] und die Entstehung des Sonnensystems [59].

In Kapitel 4 wurde ein neuartiger methodologischer Ansatz vorgestellt, der auf einer parallelen zerstörungsfreien Vorcharakterisierung einer großen Zahl präsolare Siliziumkarbid-Mineralpartikel im Hinblick auf ihren Gehalt an diagnostischen Spurenelementen basiert. Nach der Identifikation einzelner Partikel hoher Spurenelementkonzentrationen können die Isotopenverhältnisse dieser Elemente, die Informationen zu den nukleosynthetischen Bedingungen im Innern ihrer stellaren Quellen tragen, in Einzelpartikelanalysen massenspektrometrisch untersucht werden. Es wurde die Beherrschbarkeit technischer Probleme, wie das Wiederauffinden einzelner Partikel im μm - bis sub- μm -Bereich nach dem Transfer der Probe zwischen den verschiedenen Apparaturen, sowie der Transport der Probe ohne Verlust von Partikeln demonstriert. In Kapitel 5 wurde die Anwendbarkeit der zerstörungsfreien Vorcharakterisierung in Bezug auf die beschriebene Problemstellung durch die systematische Bestimmung von Spurenelement-Nachweisgrenzen dieser Methoden (EDX und NEXAFS) untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der zerstörungsfreie Nachweis von Spurengehalten im Bereich von Prozent bis Promille (Atomzahlanteil), die an der oberen Grenze der in präsolarem Siliziumkarbid erwarteten Konzentrationen liegen, möglich ist. Eine anschließende massenspektrometrische Analyse ist in der Lage, zu einer Vielzahl von Fragestellungen stellarer Astrophysik beizutragen.

Ein alternativer zerstörungsfreier Ansatz ist die Photoelektronenspektroskopie (XPS, von engl. "X-ray photoelectron spectroscopy"), deren prinzipielle Anwendbarkeit auf die beschriebene Problematik des Spurenelementnachweises in präsolaren Mineralen in [197] und [198] untersucht wurde. Es erscheint sinnvoll, eine systematische Bestimmung der Nachweisgrenzen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für EDX und NEXAFS durchgeführt wurde, in zukünftigen Studien auch für XPS anzustreben.

In Kapitel 6 wurden Röntgenabsorptions-Messungen an meteoritischen Nanodiamanten beschrieben, die Aufschluss über die aufgrund der geringen Partikelgrößen von nur wenigen Nanometern stark veränderten Festkörpereigenschaften dieses kristallinen Materials geben. Auf Basis des Zusammenspiels von Quanteneinschluss-Effekten und der systematischen Größenverteilung der nanoskaligen Diamanten wurde ein detailliertes Modell entwickelt, das in der Lage ist, die beobachteten spektralen Modifikationen mit großer Präzision quantitativ zu erklären. Es wurden Parameter abgeleitet, die Relevanz für aktuelle nanotechnologische Forschungen besitzen. Weiterhin wurde im Rahmen dieser Untersuchungen im Fall meteoritischer Nanodiamanten zum ersten Mal ein C 1s Exziton identifiziert.

Den Kern dieser Arbeit bilden die in Kapitel 7 dargestellten umfassenden Untersuchungen refraktärer Metall Nuggets (RMN). Mit Hilfe struktureller, chemischer und isotopischer Analysen, sowie dem Vergleich der Ergebnisse mit thermodynamischen Kondensationsrechnungen, konnte zum ersten Mal ein direkter Nachweis von Kondensation im frühen Sonnensystem erbracht werden. Bei den beschriebenen Partikeln handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die ältesten Festkörper, die sich im Sonnensystem gebildet haben. Die RMN scheinen seit ihrer Entstehung nicht durch sekundäre Prozesse verändert worden zu sein. Sie stellen also das am wenigsten veränderte Material mit einer Herkunft aus dem frühen Sonnensystem dar, das bisher gefunden wurde. Zusätzlich konnte erstmalig die lokale Abkühlrate des Gases des solaren Nebels bestimmt werden, aus dem sich die ersten Partikel durch Kondensation gebildet haben. Es ist so möglich, die thermodynamische Geschichte der frühesten Prozesse im Sonnensystem zu rekonstruieren. Die gewonnenen Erkenntnisse haben weitreichende Auswirkungen auf Entstehungsmodelle der frühesten solaren Festkörper, welche die Grundbausteine der Planetenentstehung darstellen.

Die RMN gewinnen im Bezug auf die Erforschung des frühen Sonnensystems durch die hier dargestellten Resultate mehr als 30 Jahre nach ihrer Entdeckung [165, 166] massiv an Bedeutung. Das Vorkommen solch hochrefraktärer Metallpartikel scheint hierbei nicht auf die Entstehungsregion der Meteorite beschränkt zu sein. Dies wird durch aktuelle Untersuchungen nahegelegt [199], in denen RMN-ähnliche Partikel in kometarem Material nachgewiesen wurden, das von der Raumsonde "Stardust" im Schweif des Kometen Wild 2 gesammelt und zur Erde zurückgebracht wurde. Die Untersuchung solch hochrefraktären Materials aus unterschiedlichen Quellen besitzt demnach das Potenzial, die thermodynamische Frühgeschichte des Sonnensystems über weite Bereiche seiner Ausdehnung rekonstruieren zu können.

Zukünftige Untersuchungen von RMN mit monoatomarer Ortsauflösung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sollten in der Lage sein, detaillierte Einblicke in die Kristallstruktur dieser Partikel, die Informationen der primären Kondensation trägt, zu geben. Zur weiteren Verbesserung der statistischen Vertrauenswürdigkeit ist es sinnvoll, das Anreicherungsverfahren meteoritischer RMN auf Basis chemischer Extraktion [96] zu optimieren. Alternativ stellt die chemiefreie Separation dieser Partikel nach dem in [200] dargestellten Prinzip einen vielversprechenden Ansatz dar.

A Chemische Zusammensetzungen der RMN

RMN	W	Os	Ir	Mo	Ru	Pt	Rh	Ni	Fe	equil. T (K) ^w	Ø (nm)
1	7.65±1.98	22.95±3.29	43.65±3.91	15.26±0.59	2.18±0.43	—	1.27±0.38	—	7.04±0.66	1591	368
2	—	17.22±5.70	15.27±6.25	33.40±1.54	25.07±1.53	—	—	4.55±1.70	4.49±1.22	1554	269
3	3.66±1.95	11.21±2.94	18.89±3.60	32.19±0.96	32.79±0.96	—	—	—	1.26±0.53	1544	218
4	3.11±1.13	3.54±1.57	8.16±2.04	34.23±0.72	37.77±0.75	12.36±1.09	—	—	0.81±0.33	1498	490
5	—	—	—	35.12±2.12	40.72±2.24	11.59±4.41	—	—	12.57±1.94	1459	278
6	4.02±1.56	22.57±2.81	25.29±3.04	25.03±0.68	20.21±0.66	—	—	—	2.88±0.49	1578	406
7	9.32±5.50	27.78±8.83	23.80±9.54	26.90±2.05	12.20±1.81	—	—	—	15.20±0.69	1586	243
8	3.00±1.29	21.82±2.41	33.60±2.89	16.28±0.53	7.05±0.47	—	—	—	9.77±2.75	1587	619
9	—	31.86±12.34	31.17±13.25	27.20±2.75	—	—	—	—	5.87±0.60	1593	246
10	4.81±1.71	23.34±3.00	28.82±3.35	23.39±0.68	—	—	—	—	1608	1583	521
11	—	47.67±10.6	33.93±10.37	15.79±2.03	—	—	—	—	2.61±1.77	1608	220
12	10.59±1.86	33.69±3.26	41.59±3.62	11.04±0.43	1.73±0.33	—	—	—	1.36±0.43	1600	447
13	—	32.91±7.37	31.45±7.88	25.91±1.66	7.46±1.52	—	—	—	2.27±1.29	1591	223
14	—	19.59±4.95	23.71±5.35	29.72±1.26	23.01±1.24	—	—	—	3.97±0.96	1569	417
15	—	17.17±7.25	20.76±8.04	26.19±1.95	25.32±2.05	—	—	—	10.96±1.92	1566	302
16	—	—	19.88±4.86	36.88±1.38	40.36±1.49	—	—	—	2.88±0.85	1512	182
17	—	17.72±2.33	18.62±2.62	27.69±0.65	32.23±0.69	—	—	0.83±0.49	2.91±0.43	1559	414
18	5.00±1.81	38.51±3.55	31.58±3.62	13.52±0.57	3.84±0.45	—	—	—	7.55±0.66	1602	301
19	5.46±1.60	20.31±2.83	22.18±3.01	25.99±0.70	21.91±0.68	—	—	—	4.15±0.53	1573	652
20	9.62±2.25	51.22±4.49	21.92±3.77	15.15±0.65	—	—	—	—	2.08±0.55	1616	293
21	4.73±2.51	—	59.52±5.54	35.94±1.07	4.47±0.82	—	—	—	1.34±0.69	1569	257
22	—	16.63±3.63	36.53±4.74	30.03±0.99	16.81±0.88	—	—	—	—	1573	300
23	—	12.98±1.85	13.65±2.13	25.68±0.58	25.87±0.58	—	1.51±0.46	0.96±0.44	9.24±0.52	1450	531
24	—	10.49±3.21	26.74±4.11	29.79±0.98	27.54±1.01	—	—	—	5.44±0.76	1556	237
25	—	9.38±2.87	13.68±3.15	28.17±0.94	36.22±1.08	—	—	3.04±0.84	9.51±0.84	1469	220
26	—	20.33±2.39	23.84±2.65	23.46±0.61	23.78±0.62	—	—	—	8.59±0.56	1574	324
27	—	8.82±3.51	19.35±4.30	27.67±1.13	19.40±1.19	—	—	—	10.12±1.03	1463	224
28	—	17.66±6.62	23.27±7.18	31.34±1.70	19.82±1.56	—	—	—	5.85±1.42	1567	366
29	—	5.62±2.90	12.50±3.66	33.77±1.23	43.04±1.41	—	—	—	34.41±0.98	1411	234
30	—	13.69±2.18	13.25±2.36	9.60±0.46	23.27±0.59	—	—	—	19.02±0.64	1445	566
31	—	2.86±1.36	11.91±1.86	26.93±0.56	36.53±0.63	—	—	—	3.02±1.31	1411	792
32	—	27.40±7.73	17.96±7.91	29.30±1.97	22.30±1.93	—	—	—	—	1576	127
33	—	46.65±6.26	39.58±6.12	9.45±0.89	4.32±0.75	—	—	—	—	1607	216
34	4.80±2.66	22.12±5.23	29.95±5.91	24.20±1.22	18.93±1.17	—	—	—	—	1579	210
35	—	17.43±5.84	22.99±7.04	28.56±1.72	25.73±1.73	—	—	—	5.29±1.33	1565	239
36	—	49.48±4.59	50.52±4.82	—	—	—	—	—	—	1611	284
37	—	15.48±3.10	17.07±3.39	31.19±0.91	25.18±0.88	—	—	—	11.08±0.82	1555	562
38	6.10±2.60	47.79±5.70	34.75±5.37	10.06±0.77	—	—	—	—	1.30±0.65	1611	184
39	5.23±2.00	35.54±3.83	37.48±3.95	18.30±0.62	2.00±0.45	—	—	—	1.45±0.50	1598	462
40	6.00±2.95	16.49±4.94	30.81±6.08	23.10±1.19	6.39±0.97	—	—	—	17.21±1.49	1582	205
41	4.75±2.22	22.27±3.79	22.71±4.05	26.94±0.92	19.96±0.88	—	—	—	3.37±0.65	1576	622
42	4.38±2.02	25.31±3.76	26.32±4.04	24.27±0.86	12.15±0.73	—	—	—	6.09±0.74	1585	406
43	—	46.39±4.96	23.32±4.34	18.94±0.81	8.36±0.68	—	—	—	2.99±0.63	1605	246
44	9.53±2.88	42.72±5.39	30.65±5.44	12.62±0.86	—	—	—	—	4.48±0.90	1607	171

A Chemische Zusammensetzungen der RMN

RMN	W	Os	Ir	Mo	Ru	Pt	Rh	Ni	Fe	equil. T (K) [#]	Ø (nm)
45	5.57±2.65	21.68±4.67	35.26±5.51	22.82±0.98	12.35±0.86	—	—	—	2.32±0.72	1583	539
46	—	12.45±5.18	26.00±6.12	31.61±1.54	27.18±1.55	—	—	—	2.76±0.88	1557	333
47	6.23±2.75	35.32±5.48	29.24±5.26	20.91±1.03	8.30±0.83	—	—	—	—	1596	218
48	4.92±2.21	21.40±4.17	25.74±4.61	26.44±0.95	12.21±0.83	—	—	2.06±0.86	7.23±0.90	1580	578
49	6.20±3.09	13.04±5.15	38.16±7.05	23.59±1.34	6.96±1.03	—	—	2.57±1.29	10.08±1.47	1580	178
50	7.00±2.73	40.93±5.43	35.33±5.38	14.58±0.83	2.15±0.60	—	—	—	—	1603	467
51	3.98±2.05	22.73±3.65	25.06±4.05	25.78±0.88	18.47±0.82	—	—	—	3.98±0.67	1578	387
52	4.24±1.92	16.71±3.36	18.50±3.62	34.14±1.02	25.34±0.96	—	—	—	1.07±0.51	1557	336
53	—	14.58±3.44	41.81±8.61	35.20±1.82	19.91±1.60	—	—	—	3.08±1.33	1553	175
54	—	16.74±5.20	21.29±5.63	23.35±0.91	24.05±0.95	—	—	2.41±0.92	17.31±1.14	1439	607
55	—	—	9.60±4.23	36.75±1.53	27.66±1.43	—	—	—	5.75±1.13	1562	165
56	—	10.66±3.89	18.15±4.70	24.89±1.25	46.36±1.72	—	—	2.24±1.13	5.05±1.00	1501	153
57	—	8.22±4.34	13.47±5.31	33.27±1.74	28.27±1.30	—	—	2.50±1.12	15.53±1.37	1445	335
58	—	12.68±5.07	11.11±5.71	30.53±1.50	45.04±2.01	—	—	—	—	1525	217
59	—	32.04±12.93	29.87±13.12	23.61±2.76	26.68±1.51	5.86±2.74	3.86±1.26	—	9.28±1.35	1458	286
60	—	27.30±6.96	21.82±7.26	22.09±1.54	14.48±2.63	—	—	—	—	1589	91
61	—	26.98±6.17	29.06±6.93	25.21±1.42	28.79±1.68	—	—	—	3.99±1.07	1578	254
62	—	21.74±8.69	32.55±10.39	28.46±2.21	14.76±1.25	—	—	—	1584	260	
63	—	30.52±6.25	29.57±6.45	21.82±1.20	7.08±1.80	—	—	—	10.17±2.28	1582	194
64	6.15±3.01	17.85±7.08	—	35.34±2.53	11.94±1.04	—	—	—	—	1590	326
65	—	24.29±6.45	31.37±7.00	27.39±1.48	28.98±2.49	14.62±4.59	—	—	3.21±1.64	1477	133
66	—	15.77±4.37	21.98±5.09	23.64±1.27	9.86±1.31	—	—	—	7.09±1.49	1583	284
67	—	18.88±4.43	22.98±4.84	24.57±1.15	19.82±1.33	—	—	1.64±1.06	5.44±1.00	1563	319
68	—	49.36±8.07	34.32±7.54	16.32±1.10	—	—	2.50±0.91	—	11.25±1.15	1574	179
69	—	28.15±4.72	28.05±5.00	21.26±0.96	—	—	—	1.84±0.83	—	1609	232
70	—	27.06±4.97	41.54±5.61	16.26±0.94	15.60±0.88	—	—	—	5.16±0.84	1586	315
71	7.50±2.97	27.79±4.82	21.72±5.30	25.95±1.18	4.67±0.76	—	—	—	2.97±0.83	1592	412
72	—	29.84±5.32	18.68±5.49	25.07±1.25	20.16±1.14	—	—	—	4.88±0.88	1580	325
73	5.17±2.76	11.03±4.74	—	31.18±1.67	17.94±1.17	—	—	—	3.30±0.93	1585	260
74	—	45.97±7.57	28.54±7.25	10.47±0.96	34.04±1.71	12.55±2.88	—	—	11.20±1.39	1454	273
75	11.54±3.78	23.27±5.78	36.43±6.61	21.49±1.24	—	—	—	—	3.48±0.96	1612	334
76	—	32.61±7.94	41.78±7.86	16.47±1.32	11.08±1.15	—	—	—	7.73±1.30	1585	229
77	—	26.51±5.57	21.07±6.24	3.31±0.81	6.48±1.05	—	—	—	2.66±0.99	1594	174
78	—	15.61±5.77	—	31.12±1.91	25.12±1.25	—	—	2.13±1.25	21.86±1.84	1589	476
79	7.28±3.30	33.69±6.83	40.07±7.04	17.71±1.14	42.64±2.12	—	—	2.68±1.17	7.95±1.46	1495	246
80	—	16.58±5.13	21.55±5.76	22.49±1.23	—	—	—	—	1.25±0.79	1598	229
81	—	27.44±7.72	—	22.35±2.05	22.61±1.24	—	—	—	16.77±1.52	1571	621
82	—	17.49±0.95	21.50±1.15	25.26±0.29	30.43±2.19	19.78±4.38	—	—	—	1569	364
83	3.01±0.67	35.90±1.35	25.90±1.43	14.42±0.28	24.59±0.34	1.87±0.50	1.07±0.29	1.61±0.23	3.60±0.20	1568	270
84	5.92±0.73	22.00±1.15	27.11±0.98	24.24±0.29	4.48±0.27	1.75±0.59	—	—	10.01±0.30	1600	319
85	3.51±0.67	25.76±0.88	27.11±0.98	10.51±0.29	5.74±0.62	—	—	—	2.43±0.20	1583	365
86	4.14±0.50	27.05±1.29	28.01±1.52	15.34±0.22	1.33±0.41	—	—	0.37±0.18	1.00±0.13	1583	642
87	5.37±0.74	20.65±0.55	22.21±0.14	16.07±0.30	11.64±0.33	2.23±0.62	—	0.52±0.27	9.11±0.31	1590	243
88	4.36±0.32	—	—	22.21±0.14	14.27±0.14	2.23±0.26	—	0.75±0.12	11.86±0.15	1583	340

B Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Dissertation und Vorarbeiten hierzu sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

PEER-REVIEWED (ERSTAUTOR)

- "Coupling of imaging NEXAFS with secondary ion mass spectrometry for the chemical and isotopic analysis of presolar cosmic grains", T. Berg, J. Maul, N. Erdmann, P. Bernhard, S. Schuppler, P. Nagel, Ch. Sudek, U. Ott und G. Schönhense, *Anal. Bioanal. Chem.* 386(2006)119-124.
- "Quantum confinement observed in the x-ray absorption spectrum of size distributed meteoritic nanodiamonds", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, P. Nagel, U. Ott, F. Schertz, S. Schuppler, Ch. Sudek und G. Schönhense, *J. Appl. Phys.* 104(2008)064303.
- "Direct Evidence for Condensation in the Early Solar System: Implications for Nebular Cooling Rates", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, G. Schönhense, P. Hoppe, U. Ott und H. Palme, unter Begutachtung (Science).

PEER-REVIEWED (MITVERFASSER)

- "A laser desorption/resonance enhanced photoionisation TOF-system for the spatially resolved trace analysis of elements", J. Maul, T. Berg, K. Eberhardt, I. Hoog, G. Huber, S. Karpuk, G. Passler, I. Strachnov, N. Trautmann und K. Wendt, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 226(2004)644-650.
- "Lognormal mass distributions of nanodiamonds from proportionate vapor growth", J. Maul, E. Marosits, Ch. Sudek, T. Berg und U. Ott, *Phys. Rev. B* 72(2005)245401.
- "Statistical mechanics of fullerene coalescence growth", J. Maul, T. Berg, E. Marosits, G. Schönhense und G. Huber, *Phys. Rev. B* 74(2006)161406.
- "Nondestructive full-field imaging XANES-PEEM analysis of cosmic grains", P. Bernhard, J. Maul, T. Berg, F. Wegelin, U. Ott, Ch. Sudek, H. Spiecker und G. Schönhense, *Phys. Rev. B* 74(2006)075401.

NICHT PEER-REVIEWED

- "Quantum confinement observed in the X-ray absorption spectrum of size distributed meteoritic nanodiamonds extracted from the Murchison meteorite", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, P. Nagel, U. Ott, F. Schertz, S. Schuppler, Ch. Sudek und G. Schönhense, *Lunar Planet. Sci* 39(2008) Abstr. #1247.

- "Evidence for structurally controlled condensation of sub-micron refractory metal alloys in the Murchison meteorite", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, G. Schönhense, U. Ott und H. Palme, Meteorit. Planet. Sci. 43(2008)A24-A24 (Abstract #5085).
- "The Search for Trace Elements in Presolar Dust Grains: A Glance at a Time Prior to the Solar System", T. Berg, J. Maul, N. Erdmann, P. Bernhard, F. Schertz, S. Schuppler, P. Nagel, Ch. Sudek, U. Ott und G. Schönhense, ANKA Annual Report 2008, Scientific Highlights.
- "Evidence for Nebular Condensation of Sub-micron Refractory Metal Alloys", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, G. Schönhense, P. Hoppe, U. Ott und H. Palme, Lunar Planet. Sci 40(2009) Abstr. #1585.

C Konferenzbeiträge

VORTRÄGE

- "Evidence for structurally controlled condensation of sub-micron refractory metal alloys in the Murchison meteorite", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, G. Schönhense, U. Ott und H. Palme, 71st Annual Meeting of the Meteoritical Society, 28. Juli - 1. August 2008, Matsue, Japan.
- "Evidence for Condensation of Sub-Micron Refractory Metal Alloys in the Early Solar System", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, G. Schönhense, P. Hoppe, U. Ott und H. Palme, Paneth Colloquium 2008, 29. - 31. Oktober 2008, Nördlingen, Deutschland.
- "Evidence for Nebular Condensation of Sub-micron Refractory Metal Alloys", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, G. Schönhense, P. Hoppe, U. Ott und H. Palme, 40th Lunar and Planetary Science Conference (LPSC), 23. - 27. März 2009, Houston, The Woodlands (Texas), USA.

POSTER

- "Kopplung von massen- und elektronenspektroskopischen Verfahren zur Analyse diagnostischer Spurenelemente in präsolarem 'Sternenstaub'", T. Berg, P. Bernhard, J. Maul, N. Erdmann, Ch. Sudek, U. Ott und G. Schönhense, 39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS), 5. - 8. März 2006, Mainz, Deutschland.
- "Non-destructive trace element analysis of presolar stardust via NEXAFS-PEEM", T. Berg, P. Bernhard, J. Maul, N. Erdmann, Ch. Sudek, U. Ott und G. Schönhense, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2006 (Fachverband "Extraterrestrische Physik"), 13. - 16. März 2006, Heidelberg, Deutschland.
- "Non-destructive trace element analysis of presolar stardust via NEXAFS-PEEM", T. Berg, P. Bernhard, J. Maul, N. Erdmann, Ch. Sudek, U. Ott und G. Schönhense, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2006 (Fachverband "Oberflächenphysik"), 27. - 31. März 2006, Dresden, Deutschland.
- "Evidence for quantum confinement in lognormal size distributed nanodiamonds", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, P. Nagel, U. Ott, F. Schertz, S. Schuppler, Ch. Sudek und G. Schönhense, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2008 (Fachverband "Oberflächenphysik"), 25. - 29. Februar 2008, Berlin, Deutschland.

- "Quantum confinement observed in the X-ray absorption spectrum of size distributed meteoritic nanodiamonds extracted from the Murchison meteorite", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, P. Nagel, U. Ott, F. Schertz, S. Schuppler, Ch. Sudek und G. Schönhense, 39th Lunar and Planetary Science Conference (LPSC), 10. - 14. März 2008, League City (Texas), USA.

Abbildungsverzeichnis

1.1	COMPTEL-Himmelsdurchmusterung im "Licht" des Zerfalls von ^{26}Al . Übernommen aus U.G. Oberlack, 1997, Dissertation ("On the Nature of Galactic Al-26 Sources: Investigation of the 1.8 MeV Sky with COMP- TEL"), TU München. Mit freundlicher Genehmigung von Prof. U.G. Ober- lack (COMPTEL Kollaboration).	9
1.2	Pfade von s- und r-Prozess in der Nuklidkarte. Abbildung nach "Cauldrons in the Cosmos", C.E. Rolfs und W.S. Rodney, The University of Chicago Press, 1988, Seite 472. Mit freundlicher Genehmigung von Prof. C. Rolfs.	11
1.3	Verlauf des s-Prozesspfades im Massenbereich um $A = 130$	12
1.4	Galaktischer Kreislauf der Materie.	16
1.5	Elektronenmikroskopische Aufnahmen präsolarer Partikel.	19
1.6	Darstellung der SiC-Gruppen im C- und N-Isotopendiagramm.	20
1.7	Klassifikation der Meteorite.	22
1.8	Klassifikation der Chondrite.	23
2.1	Illustration der Anregungsmechanismen im Rasterelektronenmikroskop. .	26
2.2	Monte-Carlo-Simulation der Ortsauflösung von EDX.	28
2.3	EXAFS und NEXAFS in der Beschreibung durch Streuprozesse.	30
2.4	Schematischer Aufbau der WERA-beamline. Nach ANKA beamline book, ISS, FZK 2006. Mit freundlicher Genehmigung des Instituts für Synchro- tronstrahlung (ISS), Forschungszentrum Karlsruhe (FZK).	33
2.5	Anregung von Sekundärteilchen-Kaskaden in SIMS.	35
2.6	Illustration der Materialabtragung durch SIMS.	36
2.7	Schematischer Aufbau des TOF-SIMS.	38
2.8	Aufbau des NanoSIMS 50. Nach CAMECA NanoSIMS 50 Handbuch. . .	39
3.1	Fotografie von Fragmenten des Meteoriten Murchison.	41
4.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe.	44
4.2	Spektral entmischte NEXAFS-Sequenzen.	48
4.3	Massenaufgelöste Abbildung der Probe mittels TOF-SIMS.	50
4.4	Massenaufgelöste Einzelkornanalyse mittels TOF-SIMS.	51
4.5	Beispielhaftes TOF-SIMS Massenspektrum.	52
5.1	Schematische Darstellung und Fotografie des Ionenimplanters.	55
5.2	Simulierte Ionentrajektorien und erzeugte tiefenabhängige Konzentrations- profile.	56

5.3	EDX-Spektrum von 10 nm Kupfer auf Silizium.	58
5.4	Abbildende EDX-Messung des Cu-Schichtdickenprofils auf Si.	59
5.5	Effektive Volumenkonzentrationen aufgetragen gegen s/n für Cu und Ti in Silizium ermittelt aus EDX-Messungen.	60
5.6	Elementaufgelöstes PEEM-Bild der oberflächendeponierten Gd-Probe auf der Energie der Gd M_4 -Linie und extrahiertes Linienprofil.	62
5.7	Tiefenabhängige Signalausbeute für Gd in PEEM-Untersuchungen.	62
5.8	Vergleich der PEEM-Signalausbeuten für implantierte und homogene Konzentrationen.	64
5.9	Effektive Volumenkonzentration aufgetragen gegen s/n für Cu, Ti, Er und Gd in Silizium, ermittelt aus NEXAFS-Messungen.	65
6.1	Vergleich elektronenmikroskopischer Aufnahmen von Murchison Nanodiamanten und künstlichen CVD-Diamanten.	68
6.2	Gegenüberstellung von NEXAFS-Spektren der Kohlenstoff K-Kante meteoritischer Nanodiamanten und künstlicher CVD-Diamanten.	70
6.3	Massenspektren von Allende und Murchison Nanodiamanten.	72
6.4	Illustration von Quanteneinschlusseffekten anhand eines quantenmechanischen Potenzialtopfes.	73
6.5	Gegenüberstellung der NEXAFS-Spektren von CVD-Diamanten und $C\delta$ Nanodiamanten im Energiebereich der Kohlenstoff K-Kante.	75
6.6	Illustration der Abweichung des Fits der C K-Kante unter Berücksichtigung von Quanteneinschlusseffekten vom gemessenen $C\delta$ -Spektrum.	77
7.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines RMN.	81
7.2	Resultate der NanoSIMS-Untersuchungen.	83
7.3	Größenverteilung der untersuchten RMN.	84
7.4	Hochauflösende REM-Aufnahme eines einrkristallinen RMN.	85
7.5	Darstellung des O_2 -Partialdruckes im solaren Nebel, sowie der Anzahlverhältnisse freier Atome eines Elements zur Gesamtzahl von Atomen dieses Elements in der Gasphase.	90
7.6	Ergebnisse der Einphasen-Kondensationrechnungen.	91
7.7	Vergleich der mittleren gemessenen Zusammensetzung mit der theoretischen Zusammensetzung eines RMN.	94
7.8	Vergleich von gemessenen und theoretischen individuellen Zusammensetzungen von RMN.	96
7.9	Vergleich von Kondensationstemperaturen refraktärer Minerale mit ermittelten "cut off" Temperaturen der RMN-Kondensation für verschiedene Gesamtgasdrücke.	97
7.10	Darstellung der minimalen Wachstumszeiten pro Temperaturintervall eines RMN.	99

Tabellenverzeichnis

4.1	Durchgeführte NEXAFS-Messreihen.	46
5.1	Implantierte Gadolinium-Konzentrationen.	57
5.2	EDX Spurenelement-Nachweisgrenzen (Atomzahl %).	61
5.3	NEXAFS Spurenelement-Nachweisgrenzen (Atomzahl %).	66
7.1	Thermodynamische Parameter.	89
7.2	Zusammensetzungen kommerzieller Legierungen.	93
7.3	Durchschnittliche Zusammensetzung von 88 RMN.	93

Literaturverzeichnis

- [1] "Cosmological Parameters from SDSS and WMAP", M. Tegmark et al., Phys. Rev. D 69(2004)103501.
- [2] "The Origin of Chemical Elements", R.A. Alpher, H. Bethe und G. Gamow, Phys. Rev. 73(1948)803-804.
- [3] "Big Bang Nucleosynthesis", D.N. Schramm, Cosm. Chem. Evol. 187(2002)1-15.
- [4] "COMPTEL observations of the 1.809 MeV gamma-ray line from galactic Al-26", R. Diehl et al., Astrophys. J. Suppl. Series 92(1994)429-432.
- [5] "Synthesis of the Elements in Stars", M. Burbidge, G. Burbidge, W.A. Fowler und F. Hoyle, Rev. Mod. Phys. 29(1957)547-650.
- [6] "Cauldrons in the Cosmos", C.E. Rolfs und W.S. Rodney, The University of Chicago Press, 1988, Seiten 327ff.
- [7] "Cauldrons in the Cosmos", C.E. Rolfs und W.S. Rodney, The University of Chicago Press, 1988, Seiten 457ff.
- [8] "New actinide chronometer production ratios and the age of the Galaxy", F.-K. Thielemann, J. Metzinger und H.V. Klapdor, Astron. Astrophys. 123(1983)162-169.
- [9] "Nucleosynthesis", J.W. Truran, Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 34(1984)53-97.
- [10] "Abundances of the elements: Meteoritic and solar", E. Anders und N. Grevesse, Geochim. Cosmochim. Acta 53(1989)197-214.
- [11] "Presolar grains from meteorites: Remnants from the early times of the solar system", K. Lodders und S. Amari, Chemie der Erde 65(2005)93-166.
- [12] "Dust around first-ascent red giants", M. Jura, Astrophys. J. 515(1999)706-711.
- [13] "Der neue Kosmos", A. Unsöld und B. Baschek, Springer, 2002, Seiten 182ff.
- [14] "Technetium and the third dredge up in AGB stars. I. Field stars.", T. Lebzelter und J. Hron, Astron. Astrophys. 411(2003)533-542.
- [15] "Introduction to Stellar Winds", H.J.G.L.M. Lamers und J.P. Cassinelli, Cambridge University Press, 1999, Seiten 438ff.

- [16] "CO and HCN observations of circumstellar envelopes. A catalogue - mass loss rates and distributions", C. Loup, T. Forveille, A. Omont und J.F. Paul, *Astron. Astrophys. Suppl.* 99(1995)291-377.
- [17] "NaI and KI scattering in circumstellar envelopes: new detections around giants and the NaI 15896/KI 17699 line ratio", N. Mauron und C. Guilain, *Astron. Astrophys.* 298(1995)869-878.
- [18] "Carbon stars", G. Wallerstein und G.R. Knapp, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 36(1998)369-434.
- [19] "Solar system abundances and condensation temperatures of the elements", K. Lodders, *Astrophys. J.* 591(2003)1220-1247.
- [20] "Condensation chemistry of carbon stars", K. Lodders und B. Fegley, in: T.J. Bernatowicz und E. Zinner "Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials", 1997, AIP, New York, Seiten 391-423.
- [21] "Sources of the 13 micron feature associated with oxygen-rich circumstellar dust", G.C. Sloan, P.D. LeVan und I.R. Little-Marenin, *Astrophys. J.* 463(1996)310-319.
- [22] "Origin of the elements", J.W. Truran und A. Heger, in: K.K. Turekian, H.D. Holland und A.M. Davis "Treatise on Geochemistry", 2004, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, Seiten 1-16.
- [23] "A broad 22 micron emission feature in the Carina nebula H II region", K.W. Chan und T. Onaka, *Astrophys. J.* 553(2000)L33-L36.
- [24] "Evidence for extinct vanadium-49 in presolar silicon carbide grains from supernovae", P. Hoppe und A. Besmehn, *Astrophys. J.* 576(2002)L69-L72.
- [25] "Wolf-Rayet Stars", D.C. Abbott und P.S. Conti, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 25(1987)113-150.
- [26] "The imprint of nova nucleosynthesis in presolar grains", J. José, M. Hernandez, S. Amari, K. Lodders und E. Zinner, *Astrophys. J.* 612(2004)414-428.
- [27] "Type X silicon carbide grains: type Ia supernova condensates ?", D.D. Clayton, W.D. Arnett, J. Kane und B.S. Meyer, *Astrophys. J.* 486(1997)824-834.
- [28] "Star Formation in Bok Globules: Near-Infrared Survey of a Southern Sky Sample", N.C. Santos, J.L. Yun, C.A. Santos und R.G. Marreiros, *Astrophys. J.* 116(1998)1376-1387.
- [29] "From Dust to Stars", N.S. Schulz, Springer, 2005, Seiten 87ff.

- [30] "From Dust to Stars", N.S. Schulz, Springer, 2005, Seiten 78ff.
- [31] "The cradle of the Solar System", J. Hester, S. Desch, K. Healy und L. Leshin, *Science* 304(2005)1116-1117.
- [32] "Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula", X.K. Zhu, Y. Guo, R.K. O'Nions, E.D. Young und R.D. Ash, *Nature* 412(2001)311-313.
- [33] "Mineralogy and Petrology of Comet 81P/Wild 2 Nucleus Samples", M.E. Zolensky et al., *Science* 314(2006)1735 - 1739.
- [34] "Condensation in the primitive solar nebula", L. Grossman, *Geochim. Cosmochim. Acta* 36(1972)597-619.
- [35] "Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminium-rich inclusions", Y. Amelin, A.N. Krot, I.D. Hutcheon und A.A. Ulyanov, *Science* 297(2002)1678-1683.
- [36] "Transient heating events in the protoplanetary nebula", H.C. Connolly, S. Desch, R.D. Ash und R.H. Jones, in: D. Lauretta und H.Y. McSween Jr "Meteorites and the Early Solar System II", 2006, University of Arizona Press, Tucson, Seiten 383-398.
- [37] "The Growth Mechanism of Macroscopic Bodies in Protoplanetary Disks", J. Blum und G. Wurm, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 46(2008)21-56.
- [38] "Planetesimal formation by gravitational instability", A.N. Youdin und F. Shu, *Astrophys. J.* 580(2002)494-505.
- [39] "A Model for Planetesimal Meltdown by Al-26 and its Implications for Meteorite Parent Bodies", P.J. Hevey und I.S. Sanders, *Meteorit. Planet. Sci.* 41(2006)95-106.
- [40] "Samples of Stars Beyond the Solar System: Silicate Grains in Interplanetary Dust", S. Messenger, L.P. Keller, F.J. Stadermann, R.M. Walker und E. Zinner, *Science* 300(2003)105-108.
- [41] "Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope", D.E. Brownlee et al., *Science* 314(2006)1711-1716.
- [42] "Stellar Nucleosynthesis and the Isotopic Composition of Presolar Grains from Primitive Meteorites", E. Zinner, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 26(1998)147-188.
- [43] "Discovery of ancient silicate stardust in a meteorite", A.N. Nguyen und E. Zinner, *Science* 303(2004)1496-1499.

- [44] "Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy", T.L. Daulton et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(2003)4743-4767.
- [45] "Automated isotopic measurements of micron-size dust: application to meteoritic presolar silicon carbide", L.R. Nittler und C.M.O'D. Alexander, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(2003)4961-4980.
- [46] "Presolar SiC grains of type Y: origin from low-metallicity AGB stars", S. Amari et al., *Astrophys. J.* 546(2001)248-266.
- [47] "Meteoritic silicon carbide grains with unusual Si-isotopic compositions: evidence for an origin in low-mass, low-metallicity asymptotic giant branch stars", P. Hoppe et al., *Astrophys. J.* 487(1997)L101-L104.
- [48] "The chemical composition of carbon stars II: the J-type stars", C. Abia und J. Isern, *Astrophys. J.* 536(2000)438-449.
- [49] "Isotopic properties of silicon carbide X grains from the Murchison meteorite in the size range 0.5-1.5 μ m", P. Hoppe, R. Strebel, P. Eberhardt, S. Amari und R.S. Lewis, *Meteorit. Planet. Sci.* 35(2000)1157-1176.
- [50] "New presolar silicon carbide grains with nova isotope signature", L.R. Nittler und P. Hoppe, *Lunar Planet. Sci.* 35 (2004) Abstr. #1598.
- [51] "Trace-element concentrations in single circumstellar silicon carbide grains from the Murchison meteorite", S. Amari, P. Hoppe, E. Zinner und R.S. Lewis, *Meteoritics* 30(1995)679-693.
- [52] "Interstellar diamonds in meteorites", R.S. Lewis, M. Tang, J.F. Wacker, E. Anders und E. Steel, *Nature* 326(1987)160-162.
- [53] "Genesis of presolar diamonds: comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds", T.L. Daulton, D.D. Eisenhour, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis und P.R. Buseck, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(1996)4853-4872.
- [54] "Surface C-H stretching features on meteoritic nanodiamonds", A.P. Jones et al., *Astron. Astrophys.* 416(2004)235-241.
- [55] "Tellurium in pre-solar diamonds as an indicator for rapid separation of supernova ejecta", S. Richter, U. Ott und F. Begemann, *Nature* 391(1998)261-263.
- [56] "A carbon and nitrogen isotopic study of diamond from primitive chondrites", S.S. Russell, J.W. Arden und C.T. Pillinger, *Meteorit. Planet. Sci.* 31(1996)343-355.

- [57] "Possible in situ formation of meteoritic nanodiamonds in the early Solar System", Z.R. Dai et al., *Nature* 418(2002)157-159.
- [58] "Placing the Sun and Mainstream SiC Particles in Galactic Chemodynamic Evolution", D.D. Clayton, *Astrophys. J.* 484(1997)L67-L70.
- [59] "The Formation of the Solar System", S.S. Russell, *Journal of the Geological Society* 164(2007)481-492.
- [60] "Astronomy - Meteorite Parent Bodies", C.R. Chapman, *Nature* 344(1990)813-814.
- [61] "Meteorites - Messengers from Space", F. Heide und F. Wlotzka, Springer, 1995, Seiten 182ff.
- [62] "Constraining the number of lunar and Martian meteorite falls", K. Nishiizumi und M.W. Caffee, *Meteorit. Planet. Sci.* 41(2006)A133-A133 (Abstract #5368).
- [63] "A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites", W.R. van Schmus und J.A. Wood, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31(1967)747-747.
- [64] "Meteorites And The Early Solar System II", D.S. Lauretta und H.Y. McSween Jr., The University of Arizona Press, 2006, Seiten 575ff.
- [65] "Nucleosynthesis in Asymptotic Giant Branch Stars: Relevance for Galactic Enrichment and Solar System Formation", M. Busso, R. Gallino und G.J. Wasserburg, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 37(1999)239-309.
- [66] "Composition and quantities of dust produced by AGB-stars and returned to the interstellar medium", A.S. Ferrarotti und H.-P. Gail, *Astron. Astrophys.* 447(2006)553-576.
- [67] "Scanning Electron Microscopy", L. Reimer, Springer, 1985.
- [68] "Processing of signals recorded by Everhart-Thornley detectors based on quantitative-analysis of information in scanning electron-microscopes", A.Y. Goryyev, *Scanning* 12(1990)87-91.
- [69] "Quantitative surface chemical mapping with Auger and backscattered electron signals", M. Prutton, I.R. Barkshire und M. Crone, *Ultramicrosc.* 59(1995)47-62.
- [70] "The Si(Li) X-ray energy analysis system: Operating principles and performance", D.A. Gedcke, *X-Ray Spect.* 1(1972)129-141.
- [71] "Pulse pile-up rejection in Si(Li) X-ray detector systems", S.J.B. Reed, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 5(1972)997-1000.

- [72] "CASINO: A new monte carlo code in c language for electron beam interaction- Part i: Description of the program", P. Hovington, D. Drouin und R. Gauvin, Scanning 19(1997)1-14.
- [73] "NEXAFS Spectroscopy", J. Stöhr, Springer, 2003.
- [74] A. Bianconi und A. Marcelli in R.Z. Bachrach (Ed.) "Synchrotron Radiation Research", Plenum Press, New York, 1992.
- [75] "Band-structure approach to the X-ray spectra of metals", J.E. Müller und J.W. Wilkins, Phys. Rev. B 29(1984)4331-4348.
- [76] "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES", (Eds. R. Prins und D. Koningsberger) P.J. Durham, Wiley, New York, 1988.
- [77] "0.1-10-keV x-ray-induced electron emission from solids - Models and secondary electron measurements", B.L. Henke, J.A. Smith und D.T. Attwood, J. Appl. Phys. 48(1977)1852-1865.
- [78] "Orbital mapping of carbon thin films by XANES-spectromicroscopy", C. Ziethen et al., J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen. 107(2000)261-271.
- [79] "Comparing cathode lens configurations for low energy electron microscopy", J. Chemlik, L. Veneklasen und G. Marx, Optik 83(1989)155-160.
- [80] "Comparison of calculated brightness and flux of radiation from a long-period wiggler and a short-period undulator", T. Shaftan, S.L. Hulbert und L. Berman, J. Sync. Rad. 15(2008)335-340.
- [81] "ANKA - a synchrotron light source for X-ray based micromachining", J. Gottert, H.O. Moser, F.J. Pantenburg, V. Saile und R. Steininger, Microsyst. Technol. 6(2000)113-116.
- [82] "U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe", W. Compston, I.S. Williams und C. Meyer, Proceedings of the 14th Lunar Planetary Science Conference, J. Geophys. Res. 89(1984)B525-B534.
- [83] "Ion source for mass spectrography", R.F.K. Herzog und F.P. Viehböck, Phys. Rev. 76(1949)855-856.
- [84] "Sputtering of surfaces by positive ion beams of low energy", R.E. Honig, J. Appl. Phys. 29(1958)549-555.

- [85] "An accurate procedure for the quantification of rare earth elements in silicates", P. Bottazzi, L. Ottolini, R. Vannucci und A. Zanetti, In: A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu und H.W. Werner (Eds.), Secondary Ion Mass Spectrometry, Proceedings SIMS IX (1994) Wiley, Chichester, Seiten 927-930.
- [86] "Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles", K.D. McKeegan, R.M. Walker und E. Zinner, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49(1985)1971-1987.
- [87] "NanoSIMS, the new tool of choice: ^{26}Al , ^{44}Ti , ^{49}V , ^{53}Mn , ^{60}Fe , and more", P. Hoppe, U. Ott und G.W. Lugmair, *New Astron. Rev.* 48(2004)171-176.
- [88] "TOF-SIMS in cosmochemistry", T. Stephan, *Planet. Space Sci.* 49(2001)859-906.
- [89] "Surface Investigations of Solids by the Statical Method of Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)", A. Benninghoven, *Surf. Sci.* 35(1973)427-457.
- [90] "Secondary ion quadrupole mass spectrometer for depth profiling - design and performance evaluation", C.W. Magee, W.L. Harrington und R.E. Honig, *Rev. Sci. Instrum.* 49(1978)477-485.
- [91] "Experimental and theoretical investigations into the origin of cross-contamination effects observed in a quadrupole-based SIMS instrument", K. Wittmaack, *Appl. Phys. Solid Surface* 38(1985)235-252.
- [92] "Analyzing individual presolar grains with CHARISMA", M.R. Savina, M.J. Pellin, C.E. Tripa, I.V. Veryovkin, W.F. Calaway und A.M. Davis, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(2003)3215-3225.
- [93] "Applications of a gallium liquid metal ion gun in surface analysis", J.S. Brinen und S. Greenhouse, *Vacuum* 42(1991)205-217.
- [94] "Design and performance of a reflectron based time-of-flight secondary ion mass spectrometer with electrodynamic primary ion mass separation", E. Niehuis, T. Heller, H. Feld und A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5(1987)1243-1246.
- [95] "Presolar stardust in meteorites: recent advances and scientific frontiers", L.R. Nittler, *Earth Planet. Sci. Lett.* 209(2003)259-273.
- [96] "Interstellar Grains in Meteorites: I. Isolation of SiC, Graphite, and Diamond; Size Distribution of SiC and Graphite", S. Amari, R.S. Lewis und E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58(1994)459-470.
- [97] "Chemical Analysis of the Murchison Meteorite", E. Jarosewich, *Meteoritics* 6(1971)49-52.

- [98] "Carbon, nitrogen, magnesium, silicon and titanium isotopic compositions of single interstellar silicon carbide grains from the Murchison carbonaceous chondrite", P. Hoppe, S. Amari, E. Zinner, T. Ireland, und R.S. Lewis, *Astrophys. J.* 430(1994)870-890.
- [99] "Barium isotopes in individual presolar silicon carbide grains from the Murchison meteorite", M.R. Savina et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(2003)3201-3214.
- [100] "Presolar dust grains from meteorites and their stellar sources", P. Hoppe und E. Zinner, *J. Geophys. Res.* 105(2000)10371-10385.
- [101] "Coupling of imaging NEXAFS with secondary ion mass spectrometry for the chemical and isotopic analysis of presolar cosmic grains", T. Berg et al., *Anal. Bioanal. Chem.* 386(2006)119-124.
- [102] "The Search for Trace Elements in Presolar Dust Grains: A Glance at a Time Prior to the Solar System", T. Berg et al., ANKA Annual Report 2008, Scientific Highlights.
- [103] "Nondestructive full-field imaging XANES-PEEM analysis of cosmic grains", P. Bernhard et al., *Phys. Rev. B* 74(2006)075401.
- [104] "Studies of amorphous carbon using X-ray photoelectron spectroscopy, near-edge X-ray-absorption fine structure and Raman spectroscopy", M. Ramm, M. Ata, K.-W. Brzezinka, T. Gross und W. Unger, *Thin Solid Films* 354(1999)106-110.
- [105] "Nanodispersed silicon in pregraphitic carbon", A.M. Wilson, B.M. Way, J.R. Dahn und T. van Buuren, *J. Appl. Phys.* 77(1995)2363-2369.
- [106] "The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM", B.H. Frazer, B. Gilbert, B.R. Sonderegger und G. De Stasio, *Surf. Sci.* 537(2003)161-167.
- [107] "On the Origin of Titanium-49 Excesses in Presolar Silicon Carbide Grains of Type X", P. Hoppe und A. Besmehn, *Lunar Planet. Sci.* 33 (2002) Abstr. #1310.
- [108] "Stellar neutron capture cross sections of the Gd isotopes", K. Wisshak et al., *Phys. Rev. C.* 52(1995)2762-2779.
- [109] "The Stellar (n, γ) Cross Section of the Unstable Isotope ^{163}Ho and the Origin of ^{164}Er ", S. Jaag und F. Käppeler, *Astrophys. J.* 464(1996)874-883.
- [110] "Production and characterization of standards for the determination of EDX and NEXAFS trace element detection limits", M. Bendiek, Diplomarbeit an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Physik, 2009.

-
- [111] "Electron beam evaporation of aluminium with a porous tantalum rod in melt pool", B. Dikshit, G.R. Zende, M.S. Bhatia und B.M. Suri, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38(2005)2484-2488.
- [112] "SRIM-2003", J.F. Ziegler, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 219(2004)1027-1036.
- [113] "Implementation of a spectrum fitting procedure using a robust peak model.", M. Van Gysel, P. Lemberge und P. Van Espen, *X-ray spectrom.*, 32(2003)434-441.
- [114] "Handbook of Auger electron spectroscopy", L.E. Davis et al., Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- [115] "Quantitative electron spectroscopy of surfaces", M.P. Seah und W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1(1979)2-11.
- [116] "Handbook of Chemistry and Physics", R.C. Weast (Ed.), CRC Press Inc., 61st Edition, 1980.
- [117] "Lognormal Size Distributions in Particle Growth Processes without Coagulation", J. Söderlund, L.B. Kiss, G.A. Niklasson und C.G. Granqvist, *Phys. Rev. Lett.* 80(1998)2386-2388.
- [118] "Shock Processing of Interstellar Dust: Diamonds in the Sky", A.G.G.M. Tielens, C.G. Seab, D.J. Hollenbach und C.F. McKee, *Astrophys. J.* 319(1987)L109-L113.
- [119] "Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory", L. Brus, *J. Phys. Chem.* 90(1986)2555-2560.
- [120] "Size Dependence of Excitons in Silicon Nanocrystals", N.A. Hill und K.B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* 75(1995)1130-1133.
- [121] "Size effect in self-trapped exciton photoluminescence from SiO_2 -based nanoscale materials", Y.D. Glinka, S.-H. Lin, L.-P. Hwang, Y.-T. Chen und N.H. Tolk, *Phys. Rev. B* 64(2001)085421.
- [122] "Quantum Confinement and Fullerene-like Surface Reconstructions in Nanodiamonds", J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T.W. van Buuren und L.J. Terminello, *Phys. Rev. Lett.* 90(2003)037401.
- [123] "Electron energy loss spectroscopy of single silicon nanocrystals: The conduction band", P.E. Batson und J.R. Heath, *Phys. Rev. Lett.* 71(1993)911-914.
- [124] "Quantum confinement in germanium nanocrystals", Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue und M. Lannoo, *Appl. Phys. Lett.* 77(2000)1182.

- [125] "Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots", H. Yu, J. Li, R.A. Loomis, L.-W. Wang und W.E. Buhro, *Nat. Mater.* 2(2003)517-520.
- [126] "Gain characteristics of InGaN/GaN quantum well diode lasers", Y.-K. Song et al., *Appl. Phys. Lett.* 72(1998)1418-1420.
- [127] "Quantum dots in biological and biomedical research: Recent progress and present challenges", J.M. Klostranec und W.C.W. Chan, *Adv. Mater.* 18(2006)1953-1964.
- [128] "Solid-state quantum computation: a new direction for nanotechnology", G.P. Berman, G.D. Doolen und V.I. Tsifrinovich, *Superlattices Microstruct.* 27(2000)89-104.
- [129] "Observation of a C-1s Core Exciton in Diamond", J.F. Morar, F.J. Himpsel, G.Hollinger, G.Hughes und J.L. Jordan, *Phys. Rev. Lett.* 54(1985)1960-1963.
- [130] "Quantum Confinement in Size-Selected, Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals", W.L. Wilson, P.F. Szajowski und L.E. Brus, *Science* 262(1993)1242-1244.
- [131] "Quantum Confinement Effect in Diamond Nanocrystals Studied by X-Ray-Absorption Spectroscopy", Y.K. Chang et al., *Phys. Rev. Lett.* 82(1999)5377-5380.
- [132] "Comment on Quantum Confinement Effect in Diamond Nanocrystals Studied by X-Ray-Absorption Spectroscopy", L. Ley, J. Ristein und R. Graupner, *Phys. Rev. Lett.* 84(2000)5679-5679.
- [133] "Pong, Tsai, and Chang Reply", W.F. Pong, M.-H. Tsai und Y.K. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 84(2000)5680-5680.
- [134] "Molecular Limits to the Quantum Confinement Model in Diamond Clusters", T.M. Willey et al., *Phys. Rev. Lett.* 95(2005)113401.
- [135] "Quantum confinement observed in the X-ray absorption spectrum of size distributed meteoritic nanodiamonds extracted from the Murchison meteorite", T. Berg et al., *Lunar Planet. Sci.* 39 (2008) Abstr. #1247.
- [136] "Quantum confinement observed in the X-ray absorption spectrum of size distributed meteoritic nanodiamonds", T. Berg et al., *J. Appl. Phys.* 104(2008)064303.
- [137] "Diamond thin film growth by microwave plasma chemical vapour deposition and investigation by scanning tunnelling/force microscopy and scanning electron microscopy", J. Ahn, F.H. Tan und H.S. Tan, *J. Mater. Sci. Lett.* 12(1993)775-778.

- [138] "Nitrogen incorporation in a homoepitaxial diamond thin film", H. Watanabe et al., *Diamond Relat. Mater.* 15(2006)554-558.
- [139] "NEXAFS spectroscopy of crystalline and ion beam irradiated diamond surfaces", A. Laikhtman, I. Gouzman und A. Hoffmann, *Diamond Relat. Mater.* 9(2000)1026-1031.
- [140] "Local order in CVD diamond films: Comparative Raman, x-ray-diffraction, and x-ray-absorption near-edge studies", L. Fayette et al., *Phys. Rev. B* 57(1998)14123-14132.
- [141] "Surface electronic states of meteoritic nanodiamonds", L.A.J. Garvie, *Meteorit. Planet. Sci.* 41(2006)667-672.
- [142] "Interstellar nanodiamonds: the carriers of mid-infrared emission bands?", A.P. Jones und L.B. D'Hendecourt, *Astron. Astrophys.* 355(2000)1191-1200.
- [143] "Study of hydrogen and methane modification of CVD diamond by XAS at the carbon K-edge", M. Lubbe, D. Drews, D.R.T. Zahn, P.R. Bressler und W. Braun, *Diamond Relat. Mater.* 7(1998)247-249.
- [144] "C 1s excitation studies of Diamond (111). II. Unoccupied surface states", J.F. Morar et al., *Phys. Rev. B* 33(1986)1346-1349.
- [145] "Synchrotron radiation x-ray absorption of ion bombardment induced defects on diamond (100)", L.J. Huang et al., *J. Appl. Phys.* 76(1994)7483-7486.
- [146] "X-Ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy Of Nanodiamonds From The Allende Meteorite", G.J. Flynn, L.P. Keller, H. Hill, C. Jacobsen und S. Wierick, *Meteorit. Planet. Sci.* 31(2000) (Abstract #1904).
- [147] "A soft X-ray absorption study of nanodiamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition", Y.H. Tang et al., *Chem. Phys. Lett.* 372(2003)320-324.
- [148] "Properties, detectability and origin of interstellar diamonds in meteorites", R.S. Lewis, E. Anders und B.T. Draine, *Nature* 339(1989)117-121.
- [149] "MALDI analysis of presolar nanodiamonds: Mass spectrometric determination of the mass distribution of nanodiamonds from meteorites and a technique to manipulate individual nanodiamonds", I.C. Lyon, *Meteorit. Planet. Sci.* 40(2005)981-987.
- [150] "Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry", K. Tanaka et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2(1988)151-153.

- [151] "Lognormal mass distribution of nanodiamonds from proportionate vapor growth", J. Maul, E. Marosits, Ch. Sudek, T. Berg und U. Ott, *Phys. Rev. B* 72(2005)245401.
- [152] "The Lognormal Distribution", J. Aitchison und J.A.C. Brown, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1969.
- [153] "Statistical Distributions", N.A.J. Hastings und J.B. Peacock, Butterworths, London, 1975.
- [154] "Frenkel exciton states in microcrystallites", M. Takeshima und A.H. Matsui, *Chem. Phys. Lett.* 266(1997)135-138.
- [155] "A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites", L. Brus, *J. Chem. Phys.* 79(1983)5566.
- [156] "Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices", Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu und Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* 59(1991)3168-3170.
- [157] "The structural and luminescence properties of porous silicon", A.G. Cullis, L.T. Canham und P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* 82(1997)909-965.
- [158] "Electronic Properties of Materials", R.E. Hummel, Springer, 1994.
- [159] "Pressure and temperature profiles in the solar nebula", J.A. Wood, *Space Sci. Rev.* 92(2000)87-93.
- [160] "Refractory inclusions in the Allende meteorite", L. Grossman, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 8(1980)559-608.
- [161] "CalciumAluminum-rich Inclusions in Chondritic Meteorites", G.J. MacPherson, in "Meteorites, Comets, and Planets", A.M. Davis (Ed.), Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003, Vol. 1, 201-246.
- [162] "Evidence for structurally controlled condensation of sub-micron refractory metal alloys in the Murchison meteorite", T. Berg et al., *Meteorit. Planet. Sci.* 43(2008)A24-A24 (Abstract #5085).
- [163] "Evidence for Nebular Condensation of Sub-micron Refractory Metal Alloys", T. Berg et al., *Lunar Planet. Sci.* 40 (2009) Abstr. #1585.
- [164] "Direct Evidence for Condensation in the Early Solar System: Implications for Nebular Cooling Rates", T. Berg, E. Marosits, J. Maul, G. Schönhense, P. Hoppe, U. Ott und H. Palme, unter Begutachtung (Science).

- [165] "A metal particle from a Ca,Al-rich inclusion from the meteorite Allende, and the condensation of refractory siderophile elements", H. Palme und F. Wlotzka, *Earth Planet. Sci. Lett.* 33(1976)45-60.
- [166] "Refractory/Platinum metal grains in Allende calcium-aluminium-rich clasts (CARC's): Possible exotic presolar material ?", D.A. Wark und J.F. Lovering, *Proc. Lunar Planet. Sci.* VIII(1976)912-914.
- [167] "Fremdlinge and their noble relatives", A. El Goresy, K. Nagel und P. Ramdohr, *Proc. Lunar Planet. Sci.* IX(1978)1279-1303.
- [168] "Composition and mineralogy of refractory-metal-rich assemblages from a Ca,Al-rich inclusion in the Allende meteorite", A. Bischoff und H. Palme, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51(1987)2733-2748.
- [169] "Domestic origin of opaque assemblages in refractory inclusions in meteorites", J.D. Blum, G.J. Wasserburg, I.D. Hutcheon, J.R. Beckett und E.M. Stolper, *Nature* 331(1988)405-409.
- [170] "Primordial refractory metal particles in the Allende meteorite", M. Blander, L.H. Fuchs, C. Horowitz und R. Land, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44(1980)217-223.
- [171] "Transmission electron microscopy of RMNs: Implications for single-phase condensation of the refractory siderophile elements", D.D. Eisenhour und P.R. Buseck, *Meteoritics* 27(1992)217-218.
- [172] "Isotopic studies of Mg, Fe, Mo, Ru and W in Fremdlinge from Allende refractory inclusions", I.D. Hutcheon, J.T. Armstrong und G.J. Wasserburg, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51(1987)3175-3192.
- [173] "Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende: The effects of cooling rate and maximum temperature", E. Stolper und J.M. Paque, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50(1986)1785-1806.
- [174] "Primordial lightning: Evidence preserved in chondrites", D. Eisenhour und P.R. Buseck, *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 24(1993)435-436.
- [175] "Birth of the presolar nebula: The sequence of condensation revealed in the Allende meteorite", D.A. Wark, *Astrophys. Space Sci.* 65(1979)275-295.
- [176] "Evidence for successive episodes of condensation at high temperature in a part of the solar nebula", D.A. Wark, *Earth Planet. Sci. Lett.* 77(1986)129-148.
- [177] "Extinct superheavy element in the Allende meteorite", E. Anders, H. Higuchi, J. Gros, H. Takahashi und J.W. Morgan, *Science* 190(1975)1262-1271.

- [178] "Osmium Isotope Evidence for an s-Process Carrier in Primitive Chondrites", A.D. Brandon, M. Humayun, I.S. Puchtel, I. Leya und M. Zolensky, *Science* 309(2005)1233-1236.
- [179] "Composition and origin of refractory-metal-rich assemblages in a Ca,Al-rich Allende inclusion", H. Palme, I.D. Hutchison und B. Spettel, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58(1994)495-513.
- [180] "Nucleosynthetic osmium isotope anomalies in acid leachates of the Murchison meteorite", L. Reisberg et al., *Earth Planet. Sci. Lett.* 277(2009)334-344.
- [181] "Osmium isotope evidence for uniform distribution of s- and r-process components in the early solar system", T. Yokoyama et al., *Earth Planet. Sci. Lett.* 259(2007)567-580.
- [182] "Neutron Capture in Low-Mass Asymptotic Giant Branch Stars: Cross Sections and Abundance Signatures", C. Arlandini et al., *Astrophys. J.* 525(1999)886-900.
- [183] "Application of the gas phase condensation to the preparation of nanoparticles", A. Fernández, E.P. Reddy, T.C. Rojas und J.C. Sánchez-López, *Vacuum* 52(1999)83-88.
- [184] "Non-equilibrium condensation in a primordial solar nebula: Formation of refractory metal nuggets", K.K. Tanaka, H. Tanaka und K. Nakazawa, *Icarus* 160(2002)197-207.
- [185] "Origin of zoned metal grains in the QUE94411 chondrite", A.J. Campbell, M. Humayun, A. Meibom, A.N. Krot und K.Keil, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(2001)163-180.
- [186] "Chemical compositions of siderophile element-rich opaque assemblages in an Allende inclusion", P.J. Sylvester, B.J. Ward, L. Grossman und I.D. Hutcheon, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54(1990)3491-3508.
- [187] "Non-equilibrium effects on the chemistry of nebula condensates: Implications for the planets and asteroids", M. Blander, in "Asteroids", T. Gehrels (Ed.), The University of Arizona Press, 1979, 809-821.
- [188] "Oxidation State in Chondrites", A.E. Rubin, B. Fegley und R. Brett, in "Meteorites and the early solar system", J.F. Kerridge und M.S. Matthews (Eds.), The University of Arizona Press, 1988, 488-511.
- [189] "The Computation of Chemical Equilibria", F. Van Zeggeren und S.H. Storey, Cambridge University Press, New York, N.Y., 1970.

- [190] "Evidence for oxidizing conditions in the solar nebula from Mo and W depletions in refractory inclusions in carbonaceous chondrites", B. Fegley Jr. und H. Palme, *Earth Planet. Sci. Lett.* 72(1985)311-326.
- [191] "Refractory Metal Condensation from a Nebula", M. Blander, C. Horowitz und R. Land, *Meteoritics* 13(1978)394.
- [192] "Refractory metal particles in refractory inclusions in the Allende meteorite", L.H. Fuchs und M. Blander, *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 11(1980)929-944.
- [193] "Chemical evolution of metal in refractory inclusions in CV3 Chondrites", A.J. Campbell, S.B. Simon, M. Humayun und L. Grossman, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(2003)3119-3134.
- [194] "Origin of spinel-rich chondrules and inclusions in carbonaceous and ordinary chondrites", A.S. Kornacki und B. Fegley, *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 14(1984)B588-B596.
- [195] "Large-Scale Thermal Events in the Solar Nebula: Evidence from Fe,Ni Metal Grains in Primitive Meteorites", A. Meibom et al., *Science* 288(2000)839-841.
- [196] "Magnesium isotopic constraints on the origin of CBb chondrites", M. Gounelle, E.D. Young, A. Shahar, E. Tonui und A. Kearsley, *Earth Planet. Sci. Lett.* 256(2007)521-533.
- [197] "Trace element analysis in pre-solar stardust grains via full-field imaging XPS (Nano-ESCA)", P. Bernhard et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 246(2006)275-280.
- [198] "Spektromikroskopische Analyse von Nukleationsdomänen in epitaktischen Diamantschichten auf $Ir/SrTiO_3$ und von präsolaren SiC-Meteoritenkörnern", P. Bernhard, Dissertation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Physik, 2007.
- [199] "Ultra-Refractory Attogram Inclusions in Comet Dust- First Condensates?", D.E. Brownlee, D. Joswiak, G. Matrajt, J. Bradley und D.S. Ebel, *Lunar Planet. Sci.* 39 (2008) Abstr. #1978.
- [200] "The gentle separation of presolar SiC grains from meteorites", J. Tizard, I. Lyon und T. Henkel, *Meteorit. Planet. Sci.* 40(2005)335-342.