

Ortsaufgelöste Ultraspurenanalyse mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie und Laser- Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Daniela Schönenbach

geboren in Bad Soden am Taunus

Mainz, 2020

Zusammenfassung

Die Eignung von Tongestein und Zement als geologische und geotechnische Barrieren in einem Endlager für nukleare Abfälle kann durch Diffusions- und Sorptionsuntersuchungen beurteilt werden. Bei solchen Experimenten werden Radionuklide in Konzentrationen im Spurenbereich eingesetzt. Informationen über die örtliche Verteilung der Radionuklide in diesen Proben können helfen, deren Wanderung durch die Probe nachzuvollziehen und Korrelationen zwischen verschiedenen Mineralen und den Radionukliden zu finden.

In dieser Arbeit wurde ein Aufbau zur Lasernachionisierung in einem Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer (ToF-SIMS) erstellt und optimiert, um Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie zu ermöglichen (Laser-SNMS). Die wesentlichen Merkmale des verwendeten Ansatzes bestehen in der Unterdrückung des Sekundärionenuntergrunds durch die Verwendung einer verzögerten Extraktion in Kombination mit einer Extraktionsbiasspannung und der resonanten Laserionisation mit einem dreistufigen Anregungsschema. Auf diese Weise sollte die Methode eine hohe Sensitivität und Selektivität durch die Laserionisation mit der lateralen Auflösung des SIMS vereinen.

Der Aufbau besteht aus einem kommerziellen ToF-SIMS-Gerät und einem Lasersystem aus drei durchstimmbaren Titan:Saphir-Lasern, die durch einen intern frequenzverdoppelten Neodym:YAG-Laser gepumpt werden. Das ToF-SIMS und das Lasersystem wurden optisch über eine Glasfaser gekoppelt. Eine Synchronisation der gepulsten Prozesse beider Systeme wurde erreicht, indem das Triggersignal des SIMS durch einen Pulsgenerator verstärkt und als Masterclock verwendet wurde.

Um das ToF-SIMS-Gerät für die Laser-SNMS benutzen zu können, mussten die Einstellungen und angelegten Spannungen an den neuen Ionisationsprozess angepasst werden. Diese Optimierungen wurden separat für leitende und nichtleitende Proben typen durchgeführt. Sie beinhalteten die zeitliche Abstimmung des SIMS-Arbeitszyklusses mit den Laserpulsen, Änderungen in den Einstellungen der Primärionenquelle und des Massenanalysators sowie die Ladungskompensation für nichtleitende Proben.

Nach den Optimierungen wurden einige Anwendungsbeispiele untersucht. Erste SIMS-Untersuchungen an Tonmineralen und einer Neptuniumdiffusionsprobe in Opalinustongestein zeigten vielversprechende Ergebnisse, aber auch die Grenzen der Methode auf. Eine Plutoniumdiffusionsprobe in Tongestein und eine Plutoniumsorptionssprobe an einem Zementdünnschliff wurden anschließend mit einer Kombination aus SIMS und Laser-SNMS untersucht. Es war möglich, Ergebnisse von früheren, synchrotronbasierten Messungen zu reproduzieren und die Anwendbarkeit dieser neu aufgebauten Laser-SNMS-Methode für die Analyse von Diffusions- und Sorptionsexperimenten zu demonstrieren. Mit einer weiteren Methode, der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS), wurden außerdem Plutonium- und Technetiumgehalte in Umweltproben bestimmt.

Abstract

The applicability of clay rock and cement as geological and geotechnical barriers for long-term nuclear waste storage can be assessed by diffusion and sorption studies. Such experiments are conducted using radionuclide concentrations in the trace regime. Information about spatial distributions of the radionuclide in those samples is of great interest to monitor their migration through the sample or to find correlations between different minerals and the radionuclide.

In this work, a setup for laser postionization in a time-of-flight secondary ion mass spectrometer (ToF-SIMS) was established and optimized to enable laser secondary neutral mass spectrometry (Laser-SNMS). The key characteristics of the realized approach lie within a suppression of secondary ion background with a delayed extraction and an extraction bias voltage along with a resonant laser ionization with a three step excitation scheme. This way, the method should combine a high sensitivity and selectivity from the resonant ionization with the lateral resolution of the SIMS instrument.

The setup consists of a commercial ToF-SIMS instrument and a laser system based on three tunable titanium-sapphire lasers that are pumped by an internally frequency doubled neodymium-YAG laser. The ToF-SIMS and the laser system were optically coupled via a glass fibre. A synchronisation of the pulsed processes of both systems was achieved by using the SIMS trigger signal as a masterclock after enhancing it with a pulse generator.

In order to perform Laser-SNMS on a ToF-SIMS instrument, the settings and applied voltages had to be changed and optimized to comply with the new ionization process. These optimizations were performed separately for conducting and non-conducting sample types. They included the coordination and exact timing of the SIMS duty cycle and the laser pulses, changes in the settings of the primary ion gun and the mass analyzer as well as the charge compensation for non-conducting samples.

After the optimizations, also some application examples were investigated. First SIMS studies on clay minerals and a neptunium diffusion sample in Opalinus clay rock showed promising results but also the limits of this method. A combined approach of SIMS and Laser-SNMS measurements was then used to examine a plutonium diffusion sample in clay rock and a plutonium sorption sample on a cement thin section. It was possible to reproduce findings from previous, synchrotron based measurements and to demonstrate the applicability of the newly established Laser-SNMS method for the analysis of migration and sorption experiments. Another method, the resonance ionization mass spectrometry (RIMS), was used to determine plutonium and technetium in environmental samples at an ultratrace level.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
1.1	Endlagerung radioaktiver Abfälle	1
1.2	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie	5
1.3	Zielstellung	6
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Sputterprozess	7
2.1.1	Wechselwirkung von Primärionen mit Festkörpern	7
2.1.2	Eigenschaften der Partikelwolke	10
2.2	Resonanzionisation	14
2.2.1	Wechselwirkung von Licht mit Materie	14
2.2.2	Ionisationsprozess	16
2.2.3	Linienprofile	18
2.2.4	Hyperfeinstruktur	20
2.3	Flugzeitmassenspektrometrie	21
3	Experimenteller Aufbau	23
3.1	ToF-SIMS-Apparatur	23
3.1.1	Primärionenquelle	25
3.1.2	Massenanalysator und Detektor	26
3.1.3	Analysezyklus und Datenverarbeitung	28
3.1.4	Sonstige Bestandteile	28
3.2	Lasersystem	30
3.2.1	Pumplaser	30
3.2.2	Ti:Sa-Laser	30
3.2.3	Wellenlängenselektion	31
3.2.4	Synchronisation	33
3.2.5	Frequenzverdopplung und Strahlführung	33
3.3	RIMS-Apparatur	35
3.3.1	Quellenregion	35
3.3.2	Massenanalysator und Detektor	37
3.3.3	Datenverarbeitung	38
3.4	Sputteranlage	39
4	Kopplung von SIMS und Lasersystem für die Laser-SNMS	41
4.1	Konzept der Laser-SNMS	41

4.2	Apparative Realisierung	44
4.2.1	Upgrade der SIMS-Experimentsteuerung	44
4.2.2	Optische Kopplung von SIMS und Lasersystem	45
4.2.3	Zeitliche Kopplung von SIMS und Lasersystem	49
4.2.4	Sonstige Veränderungen an den Messaufbauten	51
5	Optimierung und Charakterisierung der Laser-SNMS	56
5.1	Optimierungen an leitenden Proben	56
5.1.1	Herstellung der leitenden Proben	56
5.1.2	Messablauf und Auswertung für die leitenden Proben	57
5.1.3	Ergebnisse der Optimierung der Laser-SNMS an leitenden Proben	61
5.2	Optimierungen an nichtleitenden Proben	90
5.2.1	Herstellung der nichtleitenden Proben	90
5.2.2	Messablauf und Auswertung für die nichtleitenden Proben	92
5.2.3	Ergebnisse der Optimierung der Laser-SNMS an nichtleitenden Proben	96
6	Anwendungen der SIMS, Laser-SNMS und RIMS	116
6.1	SIMS-Messungen von Tonproben	116
6.1.1	Herstellung der Tonproben für die SIMS-Messungen	117
6.1.2	Messablauf und Auswertung	117
6.1.3	Ergebnisse der SIMS-Untersuchung einzelner Tonminerale	118
6.1.4	Ergebnisse der SIMS-Untersuchung einer Np-Diffusionsprobe	122
6.2	SIMS- und Laser-SNMS-Messungen von Ton- und Zementproben	129
6.2.1	Probenherstellung	129
6.2.2	Messablauf und Auswertung	130
6.2.3	Ergebnisse der SIMS- und Laser-SNMS-Untersuchung einer Pu- Diffusionsprobe	132
6.2.4	Ergebnisse der SIMS- und Laser-SNMS-Untersuchung einer Pu- Sorptionprobe	145
6.3	RIMS-Messungen von Umweltproben	153
6.3.1	Probenherstellung	153
6.3.2	Messablauf und Auswertung	157
6.3.3	Ergebnisse der RIMS-Untersuchung von Umweltproben aus Rheinland- Pfalz	159
6.3.4	Ergebnisse der RIMS-Untersuchung einer Sedimentprobe aus Sel- lafield	173
7	Zusammenfassung und Ausblick	178

Anhang: Baupläne und Skizzen	181
Abbildungsverzeichnis	204
Tabellenverzeichnis	206
Materialliste	207
Abkürzungsverzeichnis	209
Literaturverzeichnis	224
Danksagung	225
Lebenslauf	226

1 Einleitung und Zielstellung

Seit der Entdeckung der Kernspaltung^[1] durch Otto Hahn, Fritz Straßmann, Lise Meitner und Otto Frisch im Jahre 1938 wurde die Kernenergie auf vielfältige Weise untersucht und genutzt. Dies geschah zum einen militärisch in Form von Kernwaffen. Die bekanntesten Beispiele bildeten hierbei die Abwürfe der Bomben *Little Boy* und *Fat Man* über den japanischen Städten Hiroshima und Nagasaki, die zur Kapitulation der japanischen Kräfte am Ende des zweiten Weltkriegs führte. Danach fanden zudem zahlreiche Atomwaffentests statt, wodurch insgesamt 13000 TBq von sogenanntem *Fallout*-Plutonium in die Umwelt gelangten.

Zum anderen begann eine Zeit der intensiven Nutzung der Kernspaltung zur Energieerzeugung. Ende 2018 waren weltweit 448 Nuklearreaktoren am Netz und 59 weitere im Bau.^[2] Aktuell rückt diese Form der Energiegewinnung mit ihren vergleichsweise niedrigen CO₂-Emissionen vor der Kulisse des Klimawandels wieder international in den Fokus der Diskussionen. Die Schattenseiten dieser Technologie liegen im Risiko einer Freisetzung von radioaktiven Stoffen in die Umwelt durch Reaktorunfälle, wie in Tschernobyl 1986 und Fukushima Daiichi 2011, oder durch Wiederaufbereitungsanlagen (WAA), wie Sellafield und La Hague. In Sellafield wurden beispielsweise etwa 950 TBq ⁹⁹Tc und zwischen 600 und 700 TBq Plutonium in die Irische See freigesetzt.^[3-5]

Zudem besteht die Frage nach einem sicheren Endlager für radioaktive Abfälle, wie sie bei der Gewinnung von Kernenergie, aber auch in Krankenhäusern oder in der Forschung anfallen. In Deutschland wurde am 6. Juni 2011 als Reaktion auf den Reaktorunfall in Fukushima ein Atomausstieg in mehreren Stufen bis 2022 beschlossen („13. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes“)^[6]. Die Suche nach einem geeigneten Endlager für den bis dahin entstandenen radioaktiven Abfall wird durch das Standortauswahlgesetz geregelt, das im Juni 2013 vom Deutschen Bundestag verabschiedet wurde.^[7] Hierzu wurde die Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH (BGE) ins Leben gerufen, die in einem ersten Schritt seit dem Herbst 2017 deutsche Geodaten evaluiert.^[7] Für schwach- und mittelradioaktive Abfälle wurde bereits ein Standort ausgewählt (Endlager Konrad, Salzgitter). Diese Kategorie bildet etwa 90 % des Volumens radioaktiver Abfälle, jedoch nur etwa 1 % der gesamten Aktivität. Die Fertigstellung dieses Endlagers soll bis 2027 erfolgen. Für hochradioaktive, Wärme entwickelnde Abfälle, die die restlichen 99 % der Aktivität beinhalten, steht diese Entscheidung noch aus.

1.1 Endlagerung radioaktiver Abfälle

In der Vergangenheit wurden verschiedene Szenarien für eine sichere Entsorgung solcher Abfälle diskutiert, die von einem Transport in den Weltraum bis zu einer Einlagerung

im antarktischen Eis reichten.^[8] In Deutschland wurde sich auf eine tiefegeologische Verwahrung in massiven Gesteinsschichten geeinigt. (Quelle) Das Sicherheitskonzept eines solchen Endlagers besteht aus einer Kombination mehreren Barrieren. Die technischen und geotechnischen Barrieren werden durch Metallkanister und Verfüllmaterial wie Bentonit und Zement gebildet. Es wird erwartet, dass nach einiger Zeit diese Barrieren versagen können. In diesem Fall kommt dann das Wirtsgestein als geologische Barriere zum Tragen. Als potentielle Wirtsgesteine stehen dabei Steinsalz-, Granit- oder Tongesteinsformationen im Fokus der Forschung, die alle individuelle Vor- und Nachteile mit sich bringen.

Ein Endlager soll eine Freisetzung von Aktivität verhindern oder zumindest begrenzen. Dabei muss die bestmögliche Sicherheit für eine Million Jahre gewährleistet sein. In diesem Zeitraum sinkt die Radiotoxizität von abgebranntem Kernbrennstoff um rund drei Größenordnungen, wie in Abbildung 1 zu sehen ist.

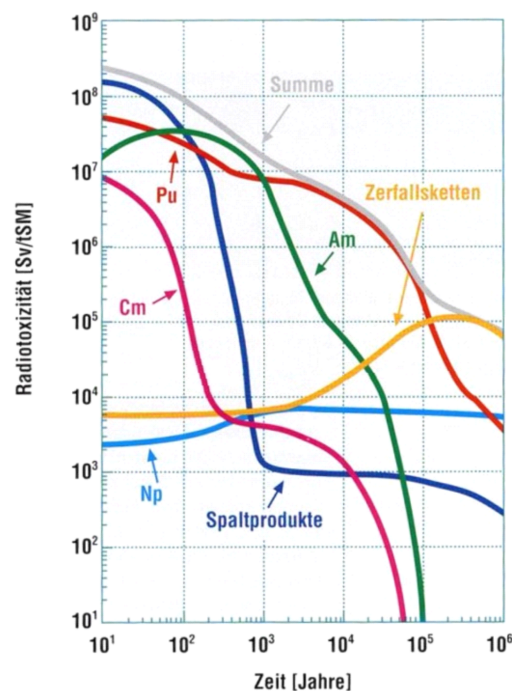


Abbildung 1: Doppeltlogarithmische Auftragung der Radiotoxizitätsbeiträge verschiedener Elementgruppen in abgebranntem Kernbrennstoff im Verlauf der Zeit.^[9]

Gerade auf langen Zeitskalen dominieren in der Radiotoxizität Beiträge durch langlebige Isotope von Plutonium, Neptunium und Zerfallsprodukten wie ^{99}Tc . Daher sollen diese im Folgenden kurz beleuchtet werden.

Plutonium wurde zuerst 1940 von Seaborg et al. hergestellt und nachgewiesen.^[10,11] Seitdem war dieses Element Gegenstand vielfältiger Forschung, sodass mittlerweile 20 Plutonium-Isotope bekannt sind. Die langlebigsten Isotope sind $^{238-242}\text{Pu}$ sowie ^{236}Pu und ^{244}Pu mit Halbwertszeiten zwischen 2,858 und $8,00 \cdot 10^7$ Jahren.^[12] ^{239}Pu findet als spaltbares Isotop sowohl zur Energiegewinnung in Kernkraftwerken als auch zum Bau von Kernwaffen Verwendung. Die Isotopenverhältnisse in Plutoniumproben können dabei wie ein Fingerabdruck genutzt werden, um Informationen über die Herkunft zu gewinnen, da die verschiedenen Isotope je nach Bedingungen bei der Herstellung in unterschiedlichem Maße gebildet werden (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Anteile der verschiedenen, langlebigen Plutoniumisotope in Prozent in Abhängigkeit der Herkunft und des Verwendungszwecks.

Ursprung	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
Tschernobyl ^[13]	0,3	66,2	26,1	5,5	1,8
Waffenfähiges Plutonium ^[14]	0,005	93,5	6,0	0,44	0,015
Fallout ^[15]	-	83,5	15,0	1,2	0,3
LWR: Abbrandgrad 20 GW·d/t ^[5]	0,5	73,5	20,0	5,0	1,0
LWR: Abbrandgrad 60 GW·d/t ^[5]	4,4	46,3	24,9	12,7	11,7
Magnox: Abbrandgrad 5 GW·d/t ^[5]	-	68,5	25,0	5,3	1,2
Isotopenbatterie ^[5]	80,0	16,3	3,0	0,6	0,1

Das Element Neptunium wurde zuerst von McMillan et al. 1939 synthetisiert.^[16] Wie beim Plutonium sind auch beim Neptunium heutzutage 20 Isotope bekannt.^[12] Der größte Teil der existierenden Neptuniumbestände stammt aus Leistungsreaktoren und liegt in Form von radioaktiven Abfällen vor. Das langlebigste Isotop ^{237}Np ($2,14 \cdot 10^6$ a) wird in Reaktoren gezielt als Ausgangsmaterial für die Herstellung von ^{238}Pu produziert, welches wiederum in Isotopenbatterien in der Raumfahrt Anwendung findet. Neben ^{239}Pu und ^{240}Pu findet sich auch ^{237}Np global als *Fallout* der Atomwaffentests Mitte des letzten Jahrhunderts.^[17]

Technetium bildete das erste Element, das künstlich durch eine Kernreaktion hergestellt wurde. Dies gelang Perrier und Segrè 1937.^[18] Alle heute bekannten 37 Isotope dieses Elements sind radioaktiv. Die drei langlebigsten $^{97-99}\text{Tc}$ besitzen Halbwertszeiten zwischen $2,11 \cdot 10^5$ und $4,21 \cdot 10^6$ Jahren.^[12] ^{99}Tc besitzt einen kurzlebigen, isomeren Zustand ^{99m}Tc , der in der Medizin als radioaktiver Tracer eingesetzt wird. Der Hauptteil der existierenden Technetiumbestände ist allerdings als Spaltprodukt in Kernwaffen und Kernreaktoren entstanden und findet sich folglich in Kernreaktoren und radioaktiven Abfällen.

Die genannten Elemente tragen durch ihre hohen Halbwertszeiten langfristig zur Radiotoxizität radioaktiver Abfälle bei. Für die Langzeitsicherheitsanalyse eines Endlagers und entsprechende Simulationen ist es daher von großer Bedeutung, ein Verständnis für die Wechselwirkungen dieser langlebigen Radionuklide mit potentiellen Wirtsgesteinen zu entwickeln. Dies kann durch Sorptions- und Diffusionsexperimente im Labormaßstab erfolgen. Durch die Kontaktierung von Wirtsgesteinen mit geringen Konzentrationen an Radionukliden, wie sie im Fernfeld eines Endlagers vorkommen könnten, und die anschließende Analyse der so hergestellten Proben kann ein tiefes Prozessverständnis gewonnen werden. Dieses umfasst die Diffusionsgeschwindigkeit, das Redoxverhalten und die Speziation der Nuklide sowie mögliche Korrelationen dieser Parameter mit bestimmten Mineralphasen im Wirtsgestein.^[19–21]

Um den vollen Informationsgehalt dieser Experimente nutzen zu können, bedarf es spezieller analytischer Methoden. Dabei kommen im Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz verschiedene radiometrische Methoden wie γ -Spektrometrie zur Quantifizierung höher konzentrierter Proben und Speziationsuntersuchungen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zum Einsatz.^[22–25] Die meisten massenspektrometrischen Methoden weisen mit 10^6 – 10^8 Atomen^[26–28] niedrigere Nachweisgrenzen auf als radiometrische Methoden (10^{10} – 10^{11} Atome^[29,30] durch die langen Halbwertszeiten der genannten Nuklide). Für Proben mit Radionuklidkonzentrationen im Ultraspurenbereich können *Bulk*-Analysen mit Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) angestrebt werden, bei der Nachweisgrenzen bis in den ppq-Bereich möglich sind.^[31–36] Vergleichbare Sensitivitäten erhält man nur mit aufwändigen Beschleunigermassenspektrometrie-Messungen (AMS).^[26,37–40] Allerdings zeigt diese Methode wie viele andere massenspektrometrische Verfahren ein Problem bei der Unterscheidung isobarer Interferenzen, das bei der RIMS nicht besteht.

Ortsaufgelöste Informationen, die mögliche Korrelationen zwischen Mineralphasen und der Immobilisierung und Retention von Nukliden im Gestein offenbaren könnten, sind mit diesen Methoden allerdings nicht zugänglich. Für Fragestellungen mit notwendiger Ortsauflösung können synchrotronbasierte Methoden verwendet werden wie die μ -Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Zudem können in solchen Messkampagnen auch Speziationsuntersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure* EXAFS und *X-Ray Absorption Near Edge Structure* XANES) durchgeführt werden.^[41–44] Allerdings bedingen der aufwändige Transport radioaktiver Proben zu Synchrotron-Anlagen und die begrenzte Messzeit signifikante Einschränkungen. Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bietet als sensitive, gängige Methode die Möglichkeit, ortsaufgelöste Informationen über die beschriebenen Sorptions- und Diffusionsproben zu gewinnen bevor synchrotronbasierte Speziationsmessungen angestrebt werden. So könnten in Voruntersuchungen interessante Probenpositionen identifiziert und

Messzeiten an den *Beamlines* effizienter genutzt werden. Allerdings kann die Interpretation von Ergebnissen der Sekundärionen-Massenspektrometrie ebenfalls durch isobare Interferenzen und durch den sogenannten Matrixeffekt erschwert werden, aufgrund dessen unterschiedlich stark ausgeprägte SIMS-Signale durch verschiedene Probenmatrices bestimmt sein können.

1.2 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

Die in der SIMS untersuchten Sekundärionen werden durch Beschuss der Probenoberfläche mit Primärionen erzeugt. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist dabei abhängig vom Substrat und vom Analyten und liegt in den meisten Fällen zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-2}$.^[45,46] Der Großteil der freigesetzten Probenpartikel liegt in Form von Sekundärneutralteilchen vor. In der Vergangenheit wurden daher verschiedene Methoden entwickelt, um diesen Überschuss zu nutzen und die Desorption und Ionisation der Teilchen zu trennen, also die Sekundärneutralteilchen nachgelagert zu ionisieren.^[47]

Eine solche Nachionisation kann beispielsweise mittels Elektronen erfolgen. Dafür wurden unter anderem Aufbauten zum *Electron Beam Bombardment*^[48], zur Lichtbogenionisation^[49] oder zur Plasmaionisation mit Elektronen-Zyklotron-Resonanz (EZR)^[50] entwickelt. Ein anderer Zweig im Bereich der Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie zielt auf die Ionisation mittels Lasern ab. Die Ionisation kann hierbei resonant oder nichtresonant erfolgen. Die ersten Entwicklungen dieser Methode wurden 1982 von Winograd et al. geleistet, die unter Verwendung eines Nd:YAG-Lasers zusammen mit einem Farbstofflaser einen resonanten Ansatz zur Ionisation von zerstäubtem Indium wählten.^[51] Die nichtresonante Lasernachionisation wurde zwei Jahre später von Becker et al. mithilfe eines Excimer-Lasers sowie eines frequenzverdreifachten und -vervierfachen Nd:YAG-Lasers verwirklicht.^[52]

Die Effizienzen dieser Methoden reichen von 10^{-8} – 10^{-5} für die *Electron Beam* und die Plasma-SNMS^[47,53,54] bis hin zu 1 % oder mehr^[55–57] für die nichtresonante Laser-SNMS. Die resonante Ionisation verspricht auch hier die Überwindung isobarer Interferenzen wie auch bei der RIMS und bietet zudem die Möglichkeit noch höherer Effizienzen.^[47]

Seit diesen ersten Entwicklungen finden sich zahlreiche Beispiele für die Anwendung der Laser-SNMS zur Charakterisierung verschiedenster Probenotypen wie Halbleitern, Metallen, Metalloxiden, biologischen Proben und Isolatoren^[58–66]. Auch an radioaktiven Materialien wurde die Einsatzfähigkeit der Laser-SNMS-Methode demonstriert. Entsprechende Studien beschäftigten sich mit Uran und seinen Oxiden^[67–69], Plutonium^[70] und Technetium^[71].

1.3 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit war die Wiederinbetriebnahme eines vorhandenen ToF-SIMS III-Geräts im Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und dessen Adaption zur Benutzung für die Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie. Nach dem Aufbau der Methode sollten die Einstellungen des Geräts optimiert und die Methode anhand von synthetischen Proben charakterisiert werden. Zuletzt sollte die Laser-SNMS bei Sorptions- und Diffusionsproben von Plutonium und Neptunium an und in Tongestein sowie Zement als ersten Anwendungsbeispielen erprobt werden.

Die vorliegende Arbeit war Teil des Verbundprojektes SIRIUS (Sekundärionisation radioaktiver Isotope zur orts aufgelösten Ultrapurenanalyse), das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert wurde. Im Zuge dessen fand eine Kooperation mit dem Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und dem Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz-Universität Hannover statt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Sputterprozess

Beim Beschuss von Festkörperoberflächen mit Kationen, dem so genannten Sputtern oder Zerstäuben, wird eine Vielzahl an Sekundärteilchen wie Photonen, Auger-Elektronen, Sekundärelektronen, positive und negative Sekundärionen sowie Sekundärneutralteilchen freigesetzt. Einige theoretische Betrachtungen zu den zugrundeliegenden Prozessen sollen im folgenden erläutert werden. Für eine detaillierte Beleuchtung wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[72–75]

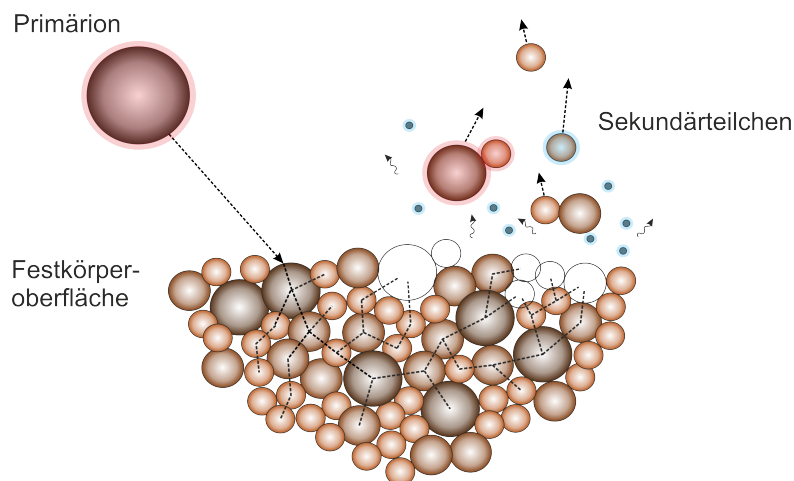


Abbildung 2: Vereinfachte schematische Darstellung des Sputterprozesses beim Beschuss von Festkörpern mit Primärionen.

2.1.1 Wechselwirkung von Primärionen mit Festkörpern

Das Modell der linearen Stoßkaskade oder Kollisionskaskade nach Sigmund (*Collision Cascade*) beschreibt die Wechselwirkung zwischen Primärion und Probenfestkörper als eine Reihe konsekutiver Stöße.^[76–78] Das Primärion, das typischerweise eine hohe Masse (Ga^+ , Ar^+ etc.) und zur Betrachtung dieses Modells Energien zwischen 1 und 30 keV aufweist, wird beim Auftreffen nicht an der Oberfläche gestoppt, sondern dringt in die Probe ein. Dabei kommt es zu elastischen Stößen mit den umgebenden Atomen des Festkörpers, die dadurch temporär oder dauerhaft von ihren Positionen verdrängt werden. Bei niedrigen Primärionenenergien findet keine Kaskade statt. Dies bezeichnet man als *Single Knockon Regime*. Bei höheren Energien kommt es zur Ausbildung einer linearen Kaskade, bei der die angestoßenen Atome durch ihren Rückstoß weitere Atome verdrängen (*Primary* und *Secondary Recoils*). Das Primärion gibt bei diesen Stößen schrittweise seine kinetische

Energie an die Atome des Festkörpers ab. Überschreitet diese Energie die sogenannte Verdrängungsenergie (*Displacement Energy*), so können die Atome dauerhaft weiter als einen Atomzwischenraum im Gitter verschoben werden. Die Verdrängungsenergie beträgt bei Metallen etwa 25 eV.

Bei einem Energieübertrag zwischen der Gitterbindungsenergie (meist 1–3 eV) und der Verdrängungsenergie werden die Atome reversibel von ihren Gitterplätzen verdrängt. Die Energie wird dabei in Form von Phononen im Festkörper dissipiert. Die Eindringtiefe hängt von der Masse und Energie des Primärions, vom Auftreffwinkel sowie von der Probenmatrix ab und kann beispielsweise durch Monte Carlo-Simulationen berechnet werden (vgl. Abbildung 3)^[79]. Eine Vielzahl weiterer computergestützter Simulationstechniken wie *Molecular Dynamics* werden in der Literatur vorgestellt.^[73] Die laterale Ausbreitung einer typischen Kaskade kann bis zu 10 nm betragen.

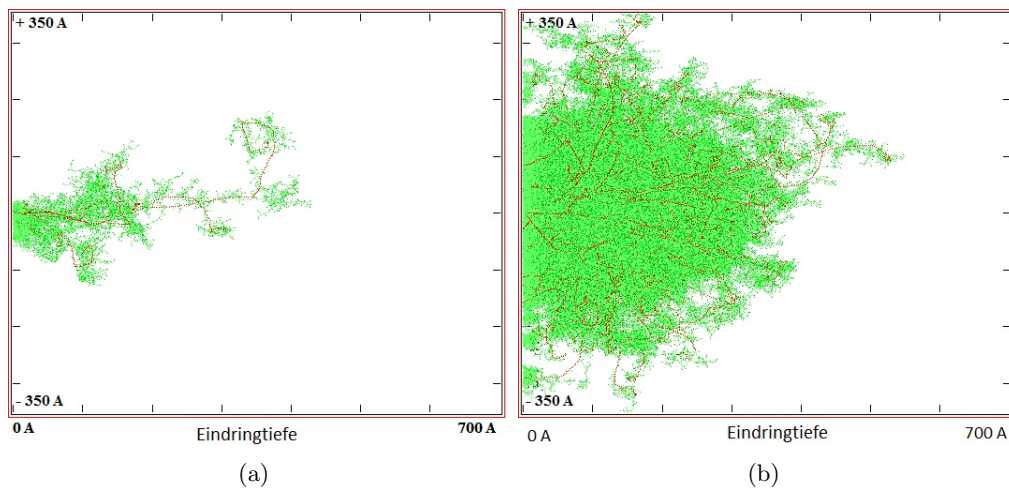


Abbildung 3: Gezeigt sind Simulationen zur Stoßkaskade von 10 (a) bzw. 500 (b) Ga^+ -Ionen mit 25 keV Energie und 45° Auftreffwinkel auf einer Gadoliniummatrix. Die Probenoberfläche bildet die linke Kante der Darstellungen; die Ausbreitungsrichtung der Kaskade verläuft nach rechts. In rot sind die Trajektorien der Galliumprimärionen dargestellt. Die grünen Punkte entsprechen Gadoliniumatomen, die infolge der Stöße bewegt wurden. Die Simulation erfolgte mit der Software SRIM.^[79]

Die beschriebene Stoßkaskade verläuft nicht geradlinig in die Tiefe des Festkörpers. Die Energie und die Stöße können sich ebenfalls zurück zur Oberfläche ausbreiten. Überschreitet dabei die übertragene Energie die Bindungsenergie von Atomen oder Clustern, können diese den Festkörperverbund verlassen. Im gezeigten Beispiel in Abbildung 3 der Gadoliniummatrix beträgt die Oberflächenbindungsenergie 3,57 eV.^[79] Eine einzelne Stoßkaskade findet auf einer Zeitskala zwischen 10^{-11} – 10^{-13} s statt.

Zu Beginn dieses Abschnittes wurden für die Primärionen Energien im keV-Bereich angenommen, da bei diesen Energien das Modell der Stoßkaskade als Hauptenergieübertragung dominiert. Man bezeichnet dies auch als *Nuclear Stopping* oder *Nuclear Sputtering*. Da in dieser Arbeit eine Primärionenquelle zum Einsatz kommt, die Galliumionen mit einer Energie von 25 keV liefert, kommt das Stoßkaskadenmodell hier sinnvoll zum Tragen. Es gibt aber auch Anwendungen, bei denen große Cluster als Primärionen eingesetzt werden oder die Primärionen höhere kinetische Energien aufweisen. In diesen Fällen werden andere Modelle zur Beschreibung der auftretenden Prozesse verwendet.

Weisen die Primärionen beispielsweise eine höhere kinetische Energie im MeV-Bereich auf, so wird ein Großteil der Energie nicht mehr über elastische Stöße mit den Atomkernen abgegeben, sondern über inelastische Stöße und überlappende Kollisionen mit elektronischen Anregungen (*Electronic Stopping* oder *Electronic Sputtering*).^[80,81] Diesen Energiebereich bezeichnet man auch als *Spike Regime*. Es wird vermutet, dass die elektronischen Anregungen zu einer erhöhten lokalen Elektronentemperatur führen und schließlich eine thermische Verdampfung^[82,83] von Probenatomen- oder Ionen stattfindet oder es durch Elektronen-Phononen-Kopplung zu Dichteschwankungen im Festkörper kommt. Da weniger experimentelle Daten im Bereich des *Spike Regime* vorliegen, sind die entsprechenden Prozesse allerdings noch weniger verstanden als das Stoßkaskadenmodell bei niedrigeren Energien.^[84]

Eine extreme Form des Elektronentransfers liegt der Theorie des *Potential Sputtering* zugrunde. Bei dieser Sonderform wird das Primärion noch vor dem Auftreffen auf die Probenoberfläche durch elektronische Wechselwirkungen mit den Oberflächenatomen neutralisiert. Das nun neutrale Primäratom kann in angeregten Zuständen vorliegen und Auger-Elektronen oder Fluoreszenzlicht aussenden. Anschließend können durch eine Übertragung von potentieller Energie vom Primäratom die Festkörperoberfläche angeregt und Plasmonen, Exzitonen und Phononen gebildet werden. Für den anschließenden Desorptionsprozess gibt es wiederum verschiedene Modelle (*Coulomb Explosion Model*, *Intense Ultra-Fast Electronic Excitation Model*, *Defect-Mediated Sputtering Model*).^[73,85]

Der Beschuss von Festkörperoberflächen mit großen Clustern wird mit dem *Cooperative Motion*-Mechanismus beschrieben, der in zwei Schritten verläuft. Durch das zeitgleiche

Auftreffen vieler Atome des Clusters wird in der Probenoberfläche eine flüssigkeitsähnliche Bewegung vieler Probenatome erzeugt, die zur Ausbildung eines Kraters führt. Als zweiten Schritt lösen sich dann schwach gebundene Moleküle oder Molekülfragmente von den Seiten des gebildeten Kraters. Diese Art des Sputterns mit großen Clustern ermöglicht hohe Sputterraten, also viele emittierte Partikel pro Primärion, und eine vergleichsweise schonende Desorption von großen Molekülen.^[73]

2.1.2 Eigenschaften der Partikelwolke

Nach dem Beschuss einer Festkörperoberfläche mit Primärionen lösen sich aus der Oberfläche verschiedene Partikel, die sich in einer Wolke über der Oberfläche ausbreiten. Die Zusammensetzung dieser Wolke hängt maßgeblich vom Substrat und dem Sputterprozess ab. Beispielweise wurde im vorigen Abschnitt kurz erwähnt, dass der Fragmentierungsgrad von Molekülen durch die Benutzung von Clustern als Primärionen deutlich reduziert werden kann.

Im Allgemeinen werden beim Sputtern mehr Neutralteilchen freigesetzt als Ionen. Der Anteil an Sekundärionen schwankt dabei abhängig von Analyt und Matrix zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-2}$.^[45,46] Er liegt bei den meisten Proben allerdings bei unter einem Prozent.^[46]

Man unterscheidet bei Analysemethoden, die auf einem Zerstäubungsprozess basieren, verschiedene Parameter zur Charakterisierung des Sputtervorgangs. So gibt beispielsweise die Sputterrate an, wie viel Material von der Probenoberfläche in einem bestimmten Zeitintervall entfernt wird. Dies ist abhängig vom Mechanismus des Energieübertrags, von der analysierten Probe und von experimentellen Parametern wie der analysierten Fläche und dem Primärionenfluss.^[73]

Daneben wird die absolute Sputterausbeute y_m definiert als

$$y_m = A_m^{\pm/0} / PI, \quad (1)$$

folglich der Menge an geladenen und neutralen Sekundärpartikeln $A_m^{\pm/0}$ einer einzelnen Spezies m , die pro Primärion PI zerstäubt werden. Wird auch die Transmission des verwendeten Geräts mit einbezogen, spricht man von der nutzbaren Sputterausbeute (*Useful Sputter Yield*). Entsprechend wird hier die Anzahl an detektierten Sekundärpartikeln pro Primärion angegeben.

Die Sputterausbeute hängt über komplexe Zusammenhänge von den Eigenschaften der Primärionen (Impuls, Auftreffwinkel) und des Substrates ab (Zusammensetzung, Stoßwirkungsquerschnitte, Oberflächenbindungsenergie).^[73] Beispielsweise verläuft die Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Primärionenenergie nicht linear. Für ein Aluminiumsubstrat beträgt die Schwelle, ab der eine Zerstäubung statt findet, etwa 20

bis 40 eV und ein Maximum der Sputterausbeute wird im Bereich 5 bis 50 keV erreicht. Bei höheren Energien sinkt die Ausbeute wieder.^[75]

Der Prozess der eigentlichen Ionisierung der Sekundärpartikel ist Gegenstand der aktuellen Forschung und wird in vielen theoretischen Modellen diskutiert. Da die Ionisierung während oder kurz nach der Emission der Sekundärpartikel stattfindet, hängt die Ionisierungsausbeute ebenfalls entscheidend ab von der gesputterten Spezies, der Charakteristik des Sputterprozesses und der chemischen Beschaffenheit des Substrates. Insbesondere der Einfluss der Probenmatrix auf die elektronischen Prozesse, die zur Ionisierung führen, macht eine Quantifizierung der Ionisierungswahrscheinlichkeit ausgesprochen schwierig.^[73,75] Dieser Einfluss wird als Matrixeffekt bezeichnet. Aus diesem Grund sind auch bei Messverfahren, die auf einem zugrundeliegenden Sputterprozess beruhen wie der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), Quantifizierungen der Messsignale nur in stark vereinfachten Probensystemen sinnvoll, wenn ein Vergleich mit Referenzproben möglich ist (z.B. Silicium-Wafer mit definierten Mengen implantierter Analyten). In solchen Fällen können so genannte relative Empfindlichkeitsfaktoren (*Relative Sensitivity Factor*, RSF) berechnet werden.^[75]

In Gleichung 2 ist die fundamentale SIMS-Formel gezeigt.^[75,83,86,87]

$$I_s^m = I_p y_m \alpha^\pm \theta_m \eta \quad (2)$$

Diese Gleichung verknüpft den Sekundärionenfluss I_s^m der Spezies m mit dem Primärionenfluss I_p , der Sputterausbeute y_m , der Ionisierungswahrscheinlichkeit für positive und negative Ionen α^\pm , dem Anteil der Spezies m in der Probe θ_m und der Transmissionseffizienz des jeweiligen Spektrometers η . Der prinzipiellen Schlichtheit dieser Gleichung zum Trotz wird ersichtlich, dass eine genaue Kenntnis der einzelnen Parameter in der Praxis schwer zu realisieren ist.

Die Ionisierungsausbeuten für positive $y(M^+)$ und negative Sekundärionen $y(M^-)$ lassen sich mit den folgenden Beziehungen annähern:^[73]

$$y(M^+) \propto \exp(-(IP - \Phi)/\nu_\perp), \quad (3)$$

$$y(M^-) \propto \exp(-(\Phi - EA)/\nu_\perp). \quad (4)$$

Hierbei stehen IP für das Ionisationspotential, Φ für die Austrittsarbeit, ν_\perp für die Emissionsgeschwindigkeit entlang der Oberflächennormale und EA für die Elektronenaffinität. In den meisten Fällen entstehen innerhalb der Sekundärionen in großem Überschuss einfach geladene Partikel. Mehrfache Ladungen finden sich fast nur unter den Kationen, da mehrfach geladene Anionen unter den gegebenen Bedingungen nur kurz existieren.^[75]

Für den zugrundeliegenden Prozess der Ionisierung von zerstäubten Partikeln gibt es, genau wie für die Zerstäubung selbst, verschiedene Modelle. Als primäre Wechselwirkung ist beispielsweise ein resonanter Ladungstransfer zwischen elektronischen Zuständen der Oberfläche nahe der Fermi-Kante und energetisch gleichwertigen Zuständen eines zerstäubten Partikels in unmittelbarer Nähe der Oberfläche (etwa 1 nm) denkbar. Der Übertrag wird in Form eines Tunnelprozesses beschrieben und kann, je nach Besetzung der beteiligten Zustände, in beide Richtungen verlaufen, also entweder zur Ionisation eines Sekundärneutralteilchens führen oder zur Neutralisation eines Sekundärions.

Daneben kann auch ein Ladungstransfer zwischen niedrigeren Energieniveaus stattfinden als es beim resonanten Transfer beschrieben wurde. Der Prozess verläuft ansonsten ähnlich. Daher wird beim Übertrag von kernnahen Elektronen von einem quasi-resonanten Elektronentransfer gesprochen.

Findet ein Transfer zwischen Elektronenniveaus sehr unterschiedlicher Energie statt, liegt ein Auger-Ladungstransfer vor. Da Sekundärteilchen nach dem Sputterprozess oft in elektronisch angeregten Zuständen vorliegen (bei hochenergetischen Primärionen können die Sekundärteilchen entsprechend stark angeregt werden), kann es zudem zur Autoionisation kommen.

Weit verbreitete Theorien für die Bildung von atomaren Sekundärionen sind das *Local Thermal Equilibrium Model* (LTE-Modell)^[88], das *Bond Breaking Model*^[89], das *Electron Tunneling Model*^[90] und das *Kinetic Emission Model*^[91]. Für die Emission von molekularen Sekundärionen gibt es wiederum andere Modelle wie das *Selvedge Concept*^[92], das *Gas Flow Model*^[93], das *Nascent Emission Model*^[94,95], das *Pre-Cursor Model*^[96] und das *Desorption/Ionization Model*^[97].

Die zerstäubten Partikel, neutral wie geladen, weisen durch den Sputterprozess Energieverteilungen auf, die Maxima bei wenigen eV zeigen. Die Energieverteilungen können mit der Sigmund-Thompson-Beziehung beschrieben werden, die aus einer linearisierten Boltzmann-Beziehung abgeleitet wurde:^[76,98]

$$N(E)dE = \frac{E}{(E + E_b)^3}. \quad (5)$$

$N(E)dE$ ist die Menge an zerstäubten Teilchen in einem Energieintervall dE und E_b entspricht der Oberflächenbindungsenergie.

Das Maximum der Energieverteilung findet sich etwa bei der Hälfte der Oberflächenbindungsenergie E_b im Bereich weniger Elektronenvolt.^[99] Dieses Maximum liegt bei atomaren Sekundärionen höher als bei molekularen. Außerdem findet sich bei atomaren Spezies auch ein größeres Tailing bis hin zu 500 eV oder mehr.^[75]

Die Winkelverteilung der sich ausbreitenden Partikelwolke kann in den meisten Fällen

durch eine Kosinusfunktion angenähert werden, die ihr Maximum entlang der Oberflächennormalen hat.^[73] In manchen Quellen wird auch von einer Kosinusfunktion rund um den Reflektionswinkel des auftreffenden Primärionenstrahls gesprochen.^[75] Allerdings können in der Realität verschiedene Faktoren eine Abweichung der räumlichen Verteilung von dieser Kosinusfunktion bewirken wie Anisotropien in der Stoßkaskade, Einflüsse der Probenstruktur (z.B. kristallografische Oberflächen) oder fehlende Azimutalsymmetrie.^[73,78,99,100]

Zur Veranschaulichung wurden entsprechende Verteilungen von [REDACTED] mithilfe der Software IONENGENERATOR^[101] simuliert und in Abbildung 4 dargestellt. Die Simulation basiert auf einem Monte Carlo-Ansatz und es handelt sich um ein Java-Skript, das mittels ECLIPSE geschrieben wurde.^[102] Für die gezeigte Simulation wurde eine Festkörperoberfläche von ^{238}U zugrunde gelegt und die Ausbreitung der Neutralteilchen nach verschiedenen Driftzeiten abgebildet. Der in dieser Arbeit benutzte Abstand zwischen Probenoberfläche und Extraktionselektrode beträgt 2,5 mm (vgl. Abschnitt 4.2.2). Das Volumen zwischen Probe und Elektrode wird ab etwa 350 ns Driftzeit voll ausgefüllt.

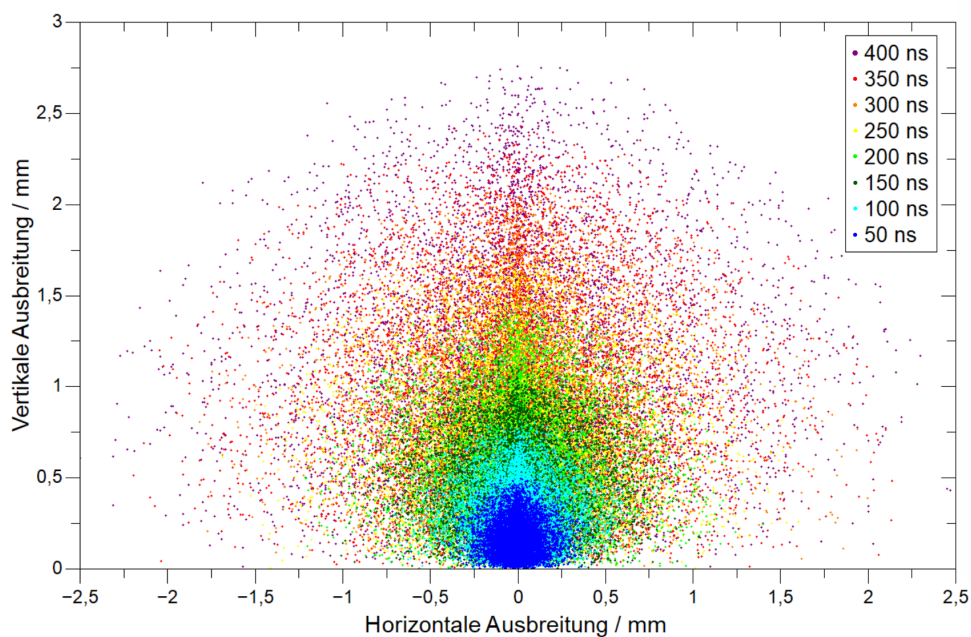


Abbildung 4: Ausbreitung einer Neutralteilchenwolke von ^{238}U bei verschiedenen Driftzeiten nach Daten von [REDACTED].^[101]

2.2 Resonanzionisation

Die sowohl in der RIMS als auch in der Laser-SNMS Anwendung findende Resonanzionisation beschreibt die optische Anregung von Energieniveaus eines bestimmten Elements oder Isotops, die nachfolgend zur Ionisation führt. Die Grundlagen dieses Prozesses werden im folgenden kurz erläutert. Für nähere Details wird auf die Literatur verwiesen.^[103–108]

2.2.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie können verschiedene Fälle unterschieden werden. Im vereinfachten Bild eines Zweiniveausystems, das in Abbildung 5 dargestellt ist, kann es zur Absorption von Photonen kommen, wodurch das absorbierende Atom oder Molekül in einen angeregten Zustand übergeht (a). Bereits angeregte Atome oder Moleküle können durch die Wechselwirkung mit Photonen zur Emission stimuliert werden (b) oder spontan Photonen emittieren (c).

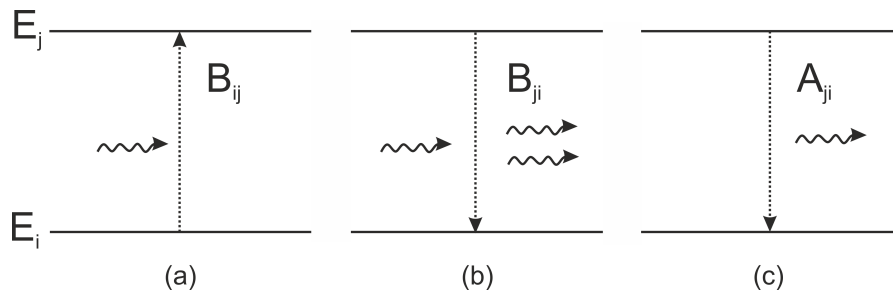


Abbildung 5: Verschiedene Wechselwirkungen von Photonen mit einem vereinfachten Zweiniveausystem eines Atoms: (a) Absorption des Photons und Anregung des Atoms; (b) stimulierte Emission und (c) spontane Emission eines bereits angeregten Atoms.

Diese Prozesse können über die Einsteinkoeffizienten B_{ij} , A_{ji} und B_{ji} beschrieben werden, welche in folgenden Beziehungen zueinander stehen:

$$B_{ij} = B_{ji}, \quad (6)$$

$$A_{ji} = \frac{\hbar\omega_{ij}^3}{\pi^2c^3} B_{ij}. \quad (7)$$

Mit steigender Energiedifferenz zwischen den Zuständen i und j ($E = \hbar\omega$) steigt auch die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission verglichen mit der stimulierten Emission.

Die stimulierte Emission kommt beispielsweise beim Funktionsprinzip des Lasers zum Tragen (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Durch die Erzeugung einer Besetzungsinversion in ausgewählten Zuständen eines aktiven Mediums, entspre-

chender stimulierter Emission aus diesen Zuständen und Verstärkung des Lichts durch einen geeigneten Resonator kann so Licht mit einer hohen Intensität und einer starken räumlichen und zeitlichen Kohärenz generiert werden.

Bei der Betrachtung der Resonanzionisation ist die Absorption (Fall (a) in Abbildung 5) von größerer Bedeutung als die Emission. Daher soll sie an dieser Stelle auch ausführlicher beleuchtet werden. Für eine vollständige Beschreibung der zugrundeliegenden Theorien sei jedoch auf die Literatur verwiesen.^[103–105]

Die Absorption eines Photons durch ein Atom kann beispielsweise mithilfe der Störungstheorie quantenmechanisch beschrieben werden. Dies erfolgt mithilfe einer zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, wobei sich der Hamilton-Operator aus einem ungestörten Teil vor der Wechselwirkung \widehat{H}^0 und einem zeitabhängigen Teil für die Wechselwirkung mit dem Licht $\widehat{H}'(t)$ zusammensetzt.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[\widehat{H}^0 + \widehat{H}'(t) \right] \Psi \quad (8)$$

mit

$$\widehat{H}'(t) = \widehat{\boldsymbol{\mu}} \vec{E} = \widehat{\boldsymbol{\mu}} \vec{\epsilon} E_0 \cos(\omega t). \quad (9)$$

Hierbei steht Ψ für die Eigenfunktionen, $\widehat{\boldsymbol{\mu}}$ für den elektrischen Dipoloperator, \vec{E} für eine vereinfachte Darstellung des elektrischen Feldes des eingestrahlten Lichtes, E_0 für die Amplitude des Feldes, $\vec{\epsilon}$ für den Polarisationsvektor und ω für die Kreisfrequenz des Lichtes.

Die Lösungen dieser Differentialgleichung Ψ haben die Form

$$\Psi = \sum_k b_k(t) \exp\left(-\frac{iE_k^0 t}{\hbar}\right) \psi_k^0(\mathbf{r}), \quad (10)$$

was einer Entwicklung aus den Eigenfunktionen ψ_k^0 einer allgemeinen, zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung mit den zeitunabhängigen Energieeigenwerten E_k^0 entspricht. Die Entwicklungskoeffizienten $b_k(t)$ beinhalten die Zeitabhängigkeit. Für einen bestimmten Zeitpunkt t' lässt sich dieser Entwicklungskoeffizient für den Übergang aus Zustand i in Zustand j als

$$b_j(t') \approx -\frac{\vec{\epsilon} E_0}{2\hbar} \left\langle \psi_j^0 \left| \widehat{\boldsymbol{\mu}} \right| \psi_i^0 \right\rangle \left[\frac{\exp(i(\omega_{ji} + \omega)t') - 1}{\omega_{ji} + \omega} + \frac{\exp(i(\omega_{ji} - \omega)t') - 1}{\omega_{ji} - \omega} \right] \quad (11)$$

formulieren. ω entspricht auch hier der Kreisfrequenz des eingestrahlten Lichtes, ω_{ji} gibt die Energiedifferenz der beiden Zustände i und j wieder.

Der in Gleichung 12 herausgestellte Term wird auch $|\mu_{ji}|$ oder Übergangsdipolmoment genannt. Nur bei $|\mu_{ji}| \neq 0$ können elektronische Übergänge zwischen den beiden Zuständen

stattfinden.

$$|\mu_{ji}| = \left\langle \psi_j^0 \left| \widehat{\mu} \right| \psi_i^0 \right\rangle \quad (12)$$

Bildet man das Betragsquadrat des Entwicklungskoeffizienten $|b_j(t')|^2$ erhält man ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand i nach j . Diese wird erwartungsgemäß am größten, wenn die Frequenz des eingestrahnten Lichtes identisch zur Energiedifferenz der Zustände ist (vgl. Gleichung 11). In diesem Fall spricht man von einer resonanten Anregung des Übergangs. Nichtresonante Übergänge sind entsprechend weniger effizient.

2.2.2 Ionisationsprozess

Eine Ionisation über resonante Anregung von elektronischen Übergängen oder kurz Resonanzionisation, wie sie in dieser Arbeit zur Anwendung kommt, wird meist mehrstufig betrieben, um die Selektivität des Ionisationsprozesses zu erhöhen und so einzelne Elemente, zum Teil sogar einzelne Isotope gezielt ionisieren zu können. In der Vergangenheit und auch in dieser Arbeit haben sich dreistufige Anregungsschemata bewährt, die im Folgenden beleuchtet werden. Mittlerweile gibt es auch Bestrebungen zur Entwicklung zweistufiger Schemata mit ebenfalls hohen Selektivitäten.^[109,110]

Bei einem dreistufigen Anregungsschema müssen drei verschiedene Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Zuständen eines Atoms mittels Photonen überwunden werden, um schlussendlich eine Ionisation herbeizuführen. Dabei müssen die einzelnen Anregungen zeitlich innerhalb der Lebensdauern der angeregten Zustände erfolgen, die beispielsweise für Uran und Neptunium im Bereich von 50–200 ns liegen.^[111–113] Hierfür wird meist das Licht dreier Laser überlagert, deren Frequenz an jeweils einen dieser elektronischen Übergänge angepasst ist. Um jeden Übergang resonant anregen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Energieniveaus des entsprechenden Atoms essentiell, die mit spektroskopischen Untersuchungen im Vorfeld gewonnen werden kann.

Nach der Anregung eines Atoms vom Grundzustand (*Ground State*, GS) in einen ersten angeregten Zustand (*First Excited State*, FES) und darauffolgend in einen zweiten angeregten Zustand (*Second Excited State*, SES), gibt es für den dritten Anregungsschritt verschiedene Möglichkeiten, die eine Ionisation des Atoms herbeiführen. Diese Möglichkeiten sind in Abbildung 6 gezeigt.

Die erste Möglichkeit zur Ionisation besteht in einer nichtresonanten Anregung ins Zustandskontinuum oberhalb des Ionisationspotentials des Atoms (a). Ein nichtresonanter Übergang ist, wie bereits erwähnt, nicht so effizient wie ein resonanter. Dies zeigt sich in entsprechend niedrigen Wirkungsquerschnitten von etwa 10^{-17} cm^2 .^[114] Außerdem verringert dieser nichtresonante Schritt die Selektivität.

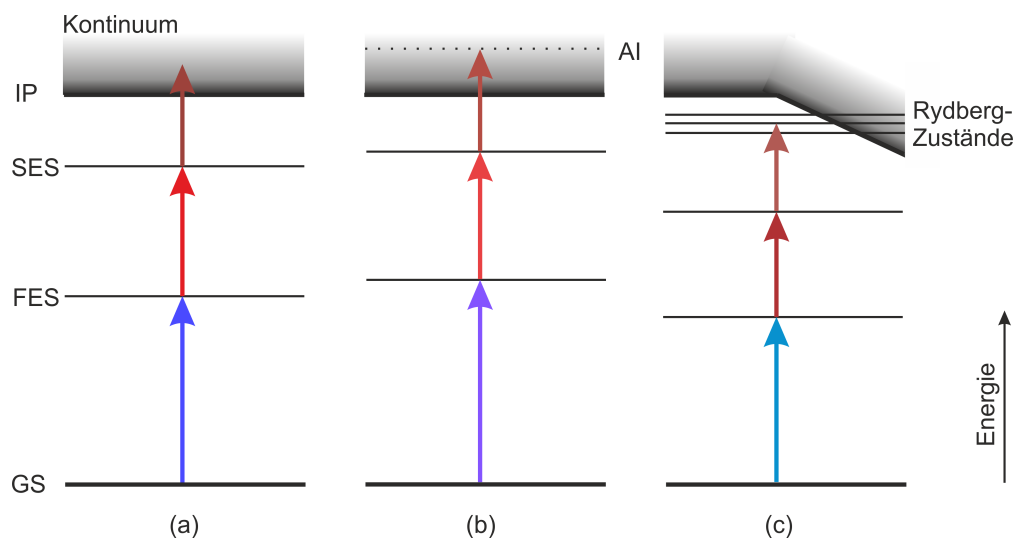


Abbildung 6: Verschiedene Ionisationsprozesse bei einem dreistufigen Anregungsschema: (a) Nichtresonante Anregung ins Zustandskontinuum oberhalb des Ionisationspotentials (IP); (b) resonante Anregung in einen autoionisierenden Zustand (AI) oberhalb des IP; (c) resonante Anregung in einen Rydberg-Zustand knapp unterhalb des IP mit anschließender Feldionisation.

Als zweite Möglichkeit kann eine Anregung in einen autoionisierenden Zustand erfolgen (b). Der Prozess der Autoionisation beschreibt eigentlich die Anregung von zwei Elektronen und einen nachgelagerten Energieübertrag vom einen auf das andere Elektron. Letzteres erhält so genug Energie, um über das Ionisationspotential zu gelangen und das Atom zu verlassen. Autoionisierende Zustände liegen oberhalb des Ionisationspotentials (IP) und die entsprechenden Übergänge können als Fano-Resonanzen beschrieben werden, denen eine Wechselwirkung von diskreten Energieniveaus und Kontinuumszuständen zugrunde liegt. Wirkungsquerschnitte liegen hier bei etwa 10^{-15} cm^2 .^[115]

Die dritte gezeigte Möglichkeiten besteht in der resonanten Anregung in einen Zustand einer Rydberg-Serie knapp unterhalb des Ionisationspotentials (c). Bei einer Rydberg-Serie handelt es sich um eine Reihe von Energieniveaus, die zum Ionisationspotential hin konvergieren und mit der Rydberg-Ritz-Formel beschrieben werden können.^[116] In diesem Fall wird das Atom nicht direkt durch das einfallende Licht ionisiert. Allerdings kann durch elektrische Felder das Ionisationspotential unter den besetzten Rydberg-Zustand abgesenkt werden, sodass eine Feldionisation stattfindet. Die Wirkungsquerschnitte für diese Form der Ionisation liegen im Bereich von 10^{-14} cm^2 .^[115]

Einige Beispiele für resonante Anregungsschemata werden in Kapitel 3 in Tabelle 2 und Tabelle 3 gezeigt.

2.2.3 Linienprofile

Emittiertes Licht weist niemals einen absoluten Energiebetrag, sondern immer eine Verteilung auf. In optischen Spektren sowie in Massenspektren können dabei die Linienform und die Linienbreite (meist in Form der vollen Halbwertsbreite FWHM angegeben) durch verschiedene Prozesse beeinflusst werden. Man unterscheidet hierbei zwischen einer homogenen Linienverbreiterung, die durch auf alle Atome gleichsam wirkende Prozesse bedingt wird und die in Lorentz-Profilen resultiert, und einer inhomogenen Linienverbreiterung, die durch unterschiedliche Eigenschaften der einzelnen Atome bedingt wird und zu Gauß-Profilen führt. In der Realität liegt oft eine Kombination mehrerer Effekte vor.

Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation können die Energien von an elektronischen Übergängen beteiligten Zuständen bedingt durch ihre Lebensdauer τ nur mit einer begrenzten Genauigkeit bestimmt werden. Dies führt auch für den betroffenen elektronischen Übergang zu einer Unschärfe und zu einer Linienbreite $\Delta\nu_{\text{nat}}$, die durch

$$\Delta\nu_{\text{nat}} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{\tau_i} \right) \quad (13)$$

beschrieben werden kann. Diese minimale Linienbreite wird auch als natürliche Linienbreite $\Delta\nu_{\text{nat}}$ bezeichnet. Natürliche Linienbreiten liegen je nach Übergang im Bereich von wenigen Hz bis zu einigen MHz.^[117] Experimentell können sie aber nur selten beobachtet werden, da es meist zu einer Überlagerung mit anderen Effekten kommt.

In Massenspektrometern mit thermischen Atomstrahlquellen weisen die Atome eine Geschwindigkeitsverteilung auf, die einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgt. Bei Flugzeitmassenspektrometern, bei denen die Geschwindigkeit der Teilchen dominant im Messprinzip verankert ist (vgl. Abschnitt 2.3), führt diese Geschwindigkeitsverteilung zu einer Verbreiterung der beobachteten Peaks im Massenspektrum.

Erfolgt zusätzlich eine Resonanzionisation eines solchen Atomstrahls mit parallel zur Ausbreitungsrichtung eingestrahltm Licht, kann es zur Doppler-Verbreiterung kommen. Bei Atomen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in der Ausbreitungsrichtung verschiebt sich die Lichtfrequenz, die diese Atome erfahren, in unterschiedlichem Maße. Auf diese Weise kommt es zur folgenden Verbreiterung der beobachteten Resonanzen:

$$\Delta\nu_{\text{Doppler}} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T\ln(2)}{m}}. \quad (14)$$

Hierbei steht ν_0 für die Frequenz des eingestrahltm Lichtes, c für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, k_{B} für die Boltzmann-Konstante, T für die Temperatur und m für die Masse des Atoms.

Da es sich um einen inhomogenen Effekt handelt, sind die resultierenden Linien gaußförmig. Bei einer Temperatur von 1300 K beispielsweise beträgt die Dopplerverbreiterung für den ersten Anregungsschritt von ^{244}Pu etwa 1 GHz.^[118] Die Doppler-Verbreiterung kann vermieden werden, indem das ionisierende Licht nicht parallel, sondern senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Atome eingestrahlt wird.

Auch durch Stöße mit Restgasatomen kann es zu einer homogenen Linienverbreiterung kommen, die mit

$$\Delta\nu_{\text{Stoß}} = \frac{f_{\text{Stoß}}}{\pi} \quad (15)$$

beschrieben werden kann. $f_{\text{Stoß}}$ entspricht dabei der mittleren Stoßanzahl pro Sekunde. Der Prozess dieser sogenannten Stoß- oder Druckverbreiterung kann bei inelastischen Stößen als eine Verringerung der Lebensdauer angeregter Zustände durch die Stöße verstanden werden. Die verringerte Lebensdauer führt dann zu einer spektralen Verbreiterung der Zustände (vgl. Lebensdauererweiterung). Bei elastischen Stößen kommt es durch die Wechselwirkung mit den Fremdatomen zu einer zufälligen Phasenverschiebung der beteiligten Übergänge und damit zur Linienverbreiterung.

Ein weiterer homogener Beitrag zur apparenten Linienbreite, der hier erläutert werden soll, ist die Sättigungsverbreiterung. Elektronische Übergänge können mit steigender, eingestrahelter Lichtintensität in eine Sättigung laufen, da die erhöhte Photonendichte auch eine steigende Rate an stimulierter Emission bedingt (vgl. Abschnitt 2.2.1). Auf diese Weise kann in einem Zweiniveausystem der angeregte Zustand niemals über 50 % bevölkert werden.¹ Ist die Mittenfrequenz eines Übergangs gesättigt, werden vermehrt die Ränder der entsprechenden Spektrallinie besetzt, was zu einer Verbreiterung der Linie führt. Die Halbwertsbreite dieser Lorentz-Verteilung kann als

$$\Delta\nu_{\text{Sat}} = \Delta\nu_{\text{nat}} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{\text{Sat}}}} \quad (16)$$

wiedergegeben werden, wobei $\Delta\nu_{\text{nat}}$ der natürlichen Linienbreite, I der Intensität des eingestrahelten Lichtes und I_{Sat} der Sättigungsintensität entspricht.

¹In komplexeren Niveausystemen ist es durch die Ausnutzung von Zuständen mit hohen Lebensdauern möglich, eine Besetzungsinversion zu erzeugen. Hierauf beruht beispielsweise das Prinzip des Lasers.

2.2.4 Hyperfeinstruktur

In einem komplexen elektronischen System können mehrere elektronische Zustände entartet sein, d. h. den gleichen Energieeigenwert besitzen. In der Realität kommt es durch verschiedene physikalische Prozesse in den meisten Fällen zu einer Aufspaltung dieser entarteten Zustände.

Die sogenannte Feinstruktur entsteht aufgrund einer Kopplung von Elektronenspin und Bahndrehimpuls sowie relativistischer Effekte und entspricht einer schwachen Aufspaltung. Sich bewegende Elektronen erzeugen außerdem ein Magnetfeld, welches mit dem magnetischen und dem elektrischen Moment des Atomkerns wechselwirken kann. Diese Kopplung wird als Hyperfeinaufspaltung bezeichnet und kommt nur bei Kernen mit Kernspin $I \neq 0$ vor. Die Hyperfeinzustände können mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$E_{\text{HFS}} = E_g + \frac{A \cdot C}{2} + B \cdot \frac{0,75C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}. \quad (17)$$

E_g entspricht dem Schwerpunkt der Aufspaltung, I dem Kernspin und J dem Drehimpuls der Elektronenhülle. Der Parameter A wird auch Intervallfaktor genannt und ist abhängig vom magnetischen Kernmoment, dem Magnetfeld der sich bewegenden Elektronen und dem Kernmagneton sowie I und J . B wird auch als Quadrupolkopplungskonstante bezeichnet und repräsentiert die Wechselwirkung des deformierten Atomkerns mit dem elektrischen Feldgradienten der Elektronenhülle. Der Casimir-Faktor C ist abhängig von I und J sowie dem Gesamtdrehimpuls F .

Bei der RIMS und Laser-SNMS kann es bei der Benutzung sehr schmalbandiger Laser zu einer Verringerung der Messeffizienz kommen, falls nur ein Teil der hyperfein aufgespaltenen Zustände angeregt wird. Weniger schmalbandige Laser verringern allerdings die Selektivität. Durch die Ausnutzung von Isotopieverschiebungen, also der Verschiebung einzelner Zustände durch die leicht unterschiedlichen Kernmassen bei Isotopen, kann bei diesen Methoden eine separate Anregung von einzelnen Isotopen erfolgen. Ausgeprägte Hyperfeinstrukturen wie z.B. bei ^{239}Pu erschweren dies aber, da es leichter zu nahresonanten Anregungen kommen kann (vgl. Abschnitt 6.3.3).

Neben der Hyperfeinaufspaltung, die durch Wechselwirkungen innerhalb eines Atoms zustande kommt, sind auch Wechselwirkungen mit äußeren magnetischen (Zeeman- und Paschen-Back-Effekt) oder elektrischen Feldern (Stark-Effekt) denkbar. Die Beteiligung von f-Orbitalen in der elektronischen Struktur und das Zusammenspiel von vielen Effekten, die zu Aufspaltungen von Zuständen führen, haben bei den Actiniden eine sehr komplexe Abfolge von Energieniveaus als Konsequenz.

2.3 Flugzeitmassenspektrometrie

Massenspektrometer sind immer nach einem ähnlichem Grundprinzip aufgebaut. Sie besitzen eine Ionenquelle, in der Ionen produziert werden, einen Massenanalysator, der die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z trennt, und ein Detektionssystem, mit dem die Ionen anschließend abgebildet und quantifiziert werden können. Für diese drei prinzipiellen Bausteine gibt es jeweils verschiedene Optionen und Varianten, die unterschiedlich kombiniert werden.^[119]

Beispiele für die Ionisation von Probenmaterial wurden bereits in den beiden vorherigen Kapiteln in Form des Sputterprozesses und der Resonanzionisation mit Lasern näher beschrieben. Daneben existieren noch andere Möglichkeiten wie die thermische Ionisation (TI), die Elektronenstoßionisation (EI), die Feldionisation (FI), die Ionisation durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP), die Elektrospray-Ionisation (ESI), die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) und ähnliche.

Die eingesetzten Detektoren reichen von Elektronenvervielfachern (Photoelektronenvervielfacher/PMT, *Channeltron*, Mikrokanalplatte/MCP) über Faraday Cups bis hin zur Kombinationen wie dem *Ion-to-Photon Detector*/IPD (MCP mit anschließendem Scintillator und Photomultiplier).

Als Massenanalysatoren lassen sich Sektorfeld-, Quadrupol-, Ionenfallen- oder Flugzeitanalysatoren einsetzen. Da in dieser Arbeit ausschließlich Flugzeitmassenspektrometer (*Time-of-Flight Mass Spectrometer*, ToF-MS) zum Einsatz kamen, wird das zugrundeliegende Prinzip hier näher erläutert.^[108]

In einem Flugzeitmassenspektrometer werden die Ionen zunächst durch eine Spannung U beschleunigt. Dabei erhalten alle Ionen der gleichen Ladung z dieselbe kinetische Energie:

$$E_{\text{kin}} = zU = \frac{1}{2}mv^2. \quad (18)$$

Nach der Beschleunigungselektrode folgt eine feldfreie Driftstrecke, die die Ionen anschließend durchlaufen. Da die Ionen alle mit derselben Spannung beschleunigt wurden, hängt ihre Geschwindigkeit v prinzipiell nur von ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z ab:

$$v = \sqrt{\frac{2zU}{m}} \quad (19)$$

Beim Durchlaufen der Driftstrecke werden die Ionen entsprechend nach m/z getrennt. Schwere Ionen benötigen für dieselbe Strecke eine längere Zeit als leichte Ionen derselben Ladung. Die Flugzeit t ist dabei proportional zu \sqrt{m} . In einem ToF-Analysator wird daher die Zeitspanne gemessen, die die Ionen von der Beschleunigungselektrode bis zum Detektor benötigen. Alle erhaltenen Signale werden entsprechend in ein zeitabhängiges Spektrum übertragen, das durch eine geeignete Kalibration in ein massenabhängiges

Spektrum umgerechnet werden kann. Im Gegensatz zu Quadrupol-Analysatoren beispielsweise erhält man bei der Flugzeitmassenspektrometrie auf diese Weise pro Messpunkt nicht nur ein Signal einer einzelnen Masse, sondern ein Spektrum über einen großen Massenbereich.

In der Realität weisen die Ionen abhängig von der eingesetzten Ionenquelle meist schon vor der Beschleunigung in den ToF-Analysator eine Geschwindigkeitsverteilung auf, die durch Sputtern oder thermische Prozesse verursacht werden kann. Diese Verteilung an unterschiedlichen Geschwindigkeiten bedingt auch unterschiedliche Flugzeiten von Ionen gleicher Masse und hat damit eine Linienverbreiterung im Massenspektrum als Konsequenz. Um diesen Effekt zu kompensieren, kann ein Reflektron eingesetzt werden.

Hierbei wird die Driftrichtung der Ionen nach Durchlaufen einer ersten Driftstrecke mithilfe eines elektrischen Feldgradienten umgekehrt, indem die Ionen zunächst abgebremst und dann in die Gegenrichtung in eine zweite Driftstrecke beschleunigt werden. Der Feldgradient wird meist über einen Elektrodenstapel erzeugt. Ionen mit größerer kinetischer Energie dringen tiefer in das Feld des Reflektrons ein, bevor sie zurückgelenkt werden, als Ionen mit niedrigerer Energie. Dadurch erhöht sich für die schnelleren Ionen gleicher Masse die Strecke, die sie zurücklegen müssen. Bei richtiger Einstellung des Reflektrons treffen dann alle Ionen eines Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses zeitgleich auf den Detektor am Ende der zweiten Driftstrecke.

Beispiele für die genannten Aufbauprinzipien werden im nächsten Abschnitt anhand der verwendeten Apparaturen gezeigt.

3 Experimenteller Aufbau

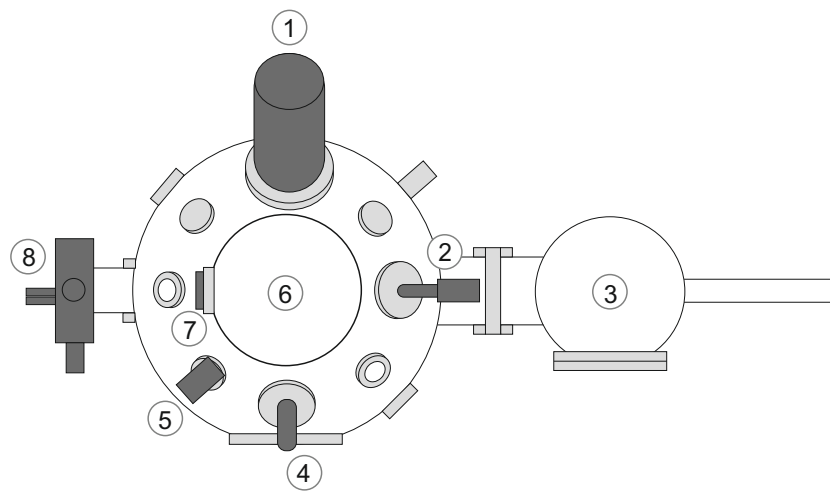
Bei der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Apparatur handelt es sich um ein ToF-SIMS III-Instrument². An dieses wurde im Zuge der Dissertation von [REDACTED]^[120] und dieser Dissertation ein Titan-Saphir(Ti:Sa)-Lasersystem zur resonanten Nachionisierung gekoppelt (siehe Abschnitt 4). Das ToF-SIMS wie auch das Lasersystem waren bereits im Institut für Kernchemie vorhanden und werden in Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2 erläutert.

Des Weiteren wurden in dieser Dissertation Messungen mittels RIMS durchgeführt. Der Aufbau dieses Massenspektrometers wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. Bei RIMS-Messungen ist es notwendig, die Proben zuvor mit einer Reduktionsschicht zu versehen. Dies geschieht in einer Sputteranlage, die in Abschnitt 3.4 erklärt wird.

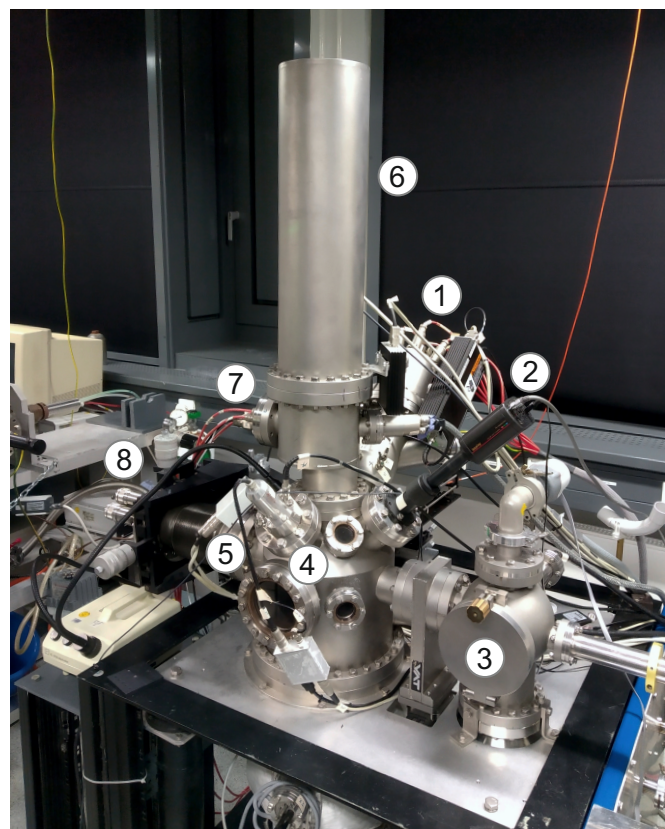
3.1 ToF-SIMS-Apparatur

In Abbildung 7 finden sich eine schematische Aufsicht und eine Fotografie des im Institut für Kernchemie befindlichen ToF-SIMS III-Geräts. Das Gerät besteht aus einer großen Hauptvakuumkammer und einer kleineren Transferkammer (3), die durch einen hydraulischen Shutter voneinander getrennt werden können. Die Transferkammer dient zum Ein- und Ausbauen von Proben. Wurde eine Probe in die Hauptkammer transferiert, kann sie auf dem Probentisch mithilfe einer manuellen Verschiebe-Einheit (8) positioniert werden. Die korrekte Ausrichtung wird über eine Kamera (2) geprüft. Die Analyse der Probe beginnt mit dem Beschuss der Oberfläche mit Primärionen, die in der Primärionenquelle (1) erzeugt werden. Die auf der Probenoberfläche durch den Sputterprozess gebildeten Sekundärionen werden nach oben in den ToF-Massenanalysator mit Reflektoren (6) beschleunigt, nach m/z getrennt und mithilfe des SI-Detektors (7) registriert. Das Gerät verfügt darüber hinaus über einen Sekundärelektronen-Detektor (4) und eine *Electron Flood Gun* (5) zur Ladungskompensation bei nichtleitenden Proben. Die genannten Bauteile werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

²IONTOF GMBH, Münster, Deutschland



(a)



(b)

Abbildung 7: (a) Schematische Aufsicht und (b) Foto des ToF-SIMS III. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Ga-LMIG; (2) Kamera; (3) Transferkammer; (4) SE-Detektor; (5) *Electron Flood Gun*; (6) ToF-Analysator mit Reflektron; (7) SI-Detektor; (8) manuelle Verschiebe-Einheit des Probenstischs.

3.1.1 Primärionenquelle

Zur Erzeugung der Primärionen verfügt das verwendete ToF-SIMS über eine zweilinsige Ga^+ -Flüssigmetallionenquelle (*Liquid Metal Ion Gun*, LMIG), die mit 25 kV betrieben wird. Dabei wird angereichertes ^{69}Ga in Form einer dünnen Flüssigmetallschicht einem starken elektrischen Feld ausgesetzt, wodurch es zur Ausbildung eines so genannten Taylor-Konus kommt. An dessen Spitze entstehen durch Feldemission einfach geladene Galliumionen, die über Ionenoptiken auf die Probe gelenkt und über die Oberfläche in einem Feld von maximal $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ gerastert werden. Die Fokussierung der Ionen erfolgt dabei durch zwei elektromagnetische Linsen, verschiedene Ablenker und Stigmatoren sowie den Blenker und den *Buncher*. Letztere werden im folgenden Absatz näher erläutert. Durch die Ionenoptik ist es möglich, den Strahlendurchmesser einzustellen. Eine stärkere Fokussierung ist vor allem für eine hohe laterale Auflösung entscheidend. Diese geht jedoch mit einer Reduktion der Stromstärke an der Probenoberfläche und damit der Signalintensität Hand in Hand. Auch bei den Einstellungen des Massenanalysators müssen Kompromisse gefunden werden zwischen der Transmission, also der Sensitivität des Geräts und letztlich der Messzeit, der lateralen Auflösung und der Massenauflösung. Daher gibt es in der ToF-SIMS mehrere Betriebsmodi, die in Abbildung 8 angedeutet sind und die für unterschiedliche Fragestellungen optimiert sind.

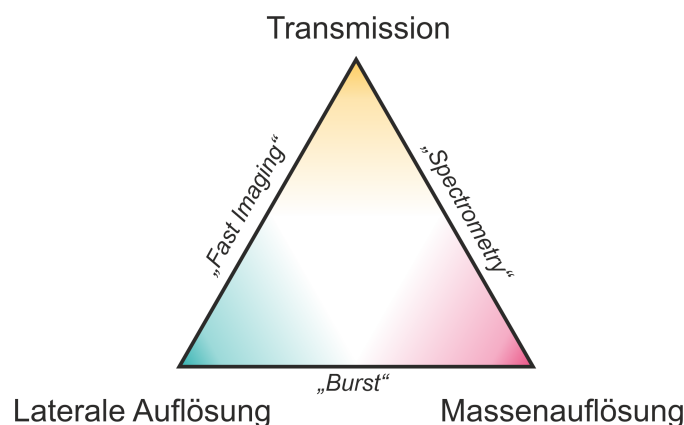


Abbildung 8: Verschiedene Betriebsmodi in der SIMS mit jeweiligem Kompromiss zwischen Transmission, lateraler Auflösung und Massenauflösung.

Man unterscheidet prinzipiell zwischen statischer und dynamischer SIMS. Dabei ist das Hauptmerkmal die jeweilige Stärke des Primärionenflusses und der dadurch entstehende Schaden an der Probe. Bei der statischen SIMS werden nur geringe Primärionenflüsse auf der Probenoberfläche eingesetzt, weswegen die Methode quasi zerstörungsfrei ist. Dabei haben etwa 90 % der zerstäubten Partikel ihren Ursprung in der oberen Atomschicht der Oberfläche.^[73] Im Gegensatz dazu kann mithilfe der dynamischen SIMS ein bewusster

Abtrag der Probe erfolgen, der in einer Kraterbildung resultiert. Auf diese Weise ist die dynamischen SIMS geeignet, um Tiefenprofile der Probe zu erstellen.

Da es sich im gezeigten Fall um ein Gerät zur statischen SIMS handelt, wird die Ga-LMIG standardmäßig gepulst verwendet. Standardmäßig beträgt die Zyklusdauer dabei 100 μs . Der Primärionenstrahl wird kontinuierlich erzeugt, aber periodisch gegen eine Blende (Blanker) gelenkt, die er so nur zeitweise passieren kann. Damit die Primärionen des so entstandenen Pulses möglichst zeitgleich auf die Oberfläche treffen, durchlaufen sie den sogenannten *Buncher*, in dem sie abhängig von ihrer Position im Ionenpaket eine unterschiedliche Beschleunigung erfahren. Dies hat eine Komprimierung der ursprünglichen Pulsweite von etwa 30 ns auf eine Breite im Subnanosekundenbereich (≤ 800 ps)^[121] zur Folge, was wiederum zu einer verbesserten Massenauflösung führt. Bei Verwendung des *Buncher* wird die Primärionenpulsbreite stark limitiert, da eine Komprimierung nur funktionieren kann, wenn das gesamte Pulspaket in den *Buncher* passt.

Es ist ebenso möglich, die Ga-LMIG in einem ungepulsten Modus (DC-Modus, *Dynamic SIMS*) zu verwenden, sodass der Ionenstrahl nicht abgeblendet wird. Der Strom an Primärionen, der auf die Oberfläche trifft und mit einem Pikoampermeter gemessen werden kann, ist hierbei um etwa drei Größenordnungen höher verglichen mit dem gepulsten Modus. Da der Abtrag der Oberfläche entsprechend größer ist, eignet sich der DC-Modus zum Reinigen der Oberfläche durch Entfernen von Kohlenwasserstoffen und oberflächlichen Oxidschichten, dem sogenannten *Sputtercleaning*. Käme zusätzlich eine zweite Primärionenquelle zum Einsatz, könnten mit diesem Modus auch Tiefenprofilierungen (dynamische SIMS) realisiert werden.

Bei der Ga-Analysequelle entstehen einfach geladene Ga^+ -Ionen. Im Gegensatz zu neueren Quellen, wie der Bi-Quelle der Firma IONTOF, bei denen ein Gemisch aus einfach geladenen, atomaren Ionen und verschiedenen Clustern gebildet wird, ist keine anschließende Separation der Primärionen bei der hier verwendeten Galliumquelle nötig.

3.1.2 Massenanalysator und Detektor

Der Abzug der Ionen erfolgt durch Anlegen einer Spannung an der Extraktionselektrode. Der Probenhalter ist dabei immer geerdet. Die Extraktionselektrode hat die Form eines Hohlkegelstumpfs mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 1,2 mm. Als Extraktionsspannung werden im SIMS-Modus standardmäßig 2 kV verwendet. Dabei kann in der Steuersoftware festgelegt werden, ob in der Messung Kationen oder Anionen analysiert werden sollen. Entsprechend wird die Polarität der angelegten Extraktionsspannung

festgelegt. In den für den Laser-SNMS-Modus verwendeten Einstellungen wurde diese Spannung verändert. Eine genaue Beschreibung ist Abschnitt 5 zu entnehmen. Die Extraktionsspannung wird entsprechend der Zyklusdauer gepulst und liegt meist 8–11 μs an.

In der verbleibenden Zeit des Zykluses kann an die Extraktionselektrode ein Gegenfeld, die sogenannte Biasspannung, angelegt werden. Mithilfe dieser Spannung kann beispielsweise bei Tiefenprofilen der Untergrund durch unerwünschte Sekundärionen unterdrückt werden, die durch die Sputterquelle entstehen. Im Falle der Laser-SNMS wird die Biasspannung zur Unterdrückung aller Sekundärionen verwendet, sodass möglichst nur resonant nachionisierte Teilchen detektiert werden. Die Spannung ist in der Steuersoftware zwischen -500 V und +500 V einstellbar. Das Timing der Biasspannung ist dabei an das Timing des Extraktionspulses gekoppelt und durch die Hardware des Extraktionspulsers vorgegeben. Beim Umschalten der Spannungen liegt das Potential der Elektrode dabei kurzzeitig bei 0 V. An der steigenden Flanke des Extraktionspulses sind dies rund 80 ns, an der fallenden Flanke etwa 180 ns.

Der Aufbau und die Spannungen sind im ToF-SIMS standardmäßig optimiert für einen Abstand zwischen der Probe und der Extraktionselektrode von 1,5 mm. Im Laser-SNMS-Modus macht die räumliche Ausdehnung der verwendeten Laserstrahlen im Fokus allerdings eine Vergrößerung dieses Abstands auf 2,5 mm unabdingbar. Dieser Unterschied bedingt eine Anpassung sowohl der Analysator- als auch der LMIG-Einstellungen, die in Abschnitt 5 aufgeführt sind. Im Zuge der Vergleichbarkeit wurden nicht nur die Laser-SNMS-Messungen, sondern, wenn nicht anders vermerkt, auch die SIMS-Messungen mit dem vergrößerten Abstand und den neuen Einstellungen gemessen.

Hinter der Extraktionselektrode befindet sich eine Einzellinse, die den Ionenstrahl auf den Detektor fokussiert. Zur Ausrichtung sind X- und Y-Ablenker verbaut. Nach dem ersten Teil der feldfreien Driftstrecke durchlaufen die Ionen ein Reflektron. Auf diese Weise wird eine kinetische Energieverteilung von Teilchen gleicher Masse kompensiert, was eine Verbesserung der Massenauflösung zur Folge hat. Das Reflektron besteht aus zwölf Elektroden, wobei die Spannung der letzten Elektrode eingestellt werden kann und die restlichen Spannungen über eine Widerstandskette entsprechend reduziert werden.

Nach einer weiteren Driftstrecke erreichen die Ionen die Nachbeschleunigungsoptiken, mit deren Hilfe sie mit bis zu 10 kV auf einen Mikrokanalplattendetektor (*Micro Channel Plate*, MCP) beschleunigt werden. Die dort freigesetzten Elektronen treffen anschließend auf einen Szintillator, wo es zur Photonenemission kommt. Für die weitere Detektion ist es nun möglich, mit Hilfe eines Lichtleiters das Signal aus dem Hochvakuum herauszuführen. Das Photonensignal wird schließlich durch einen Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt, das vom *Constant Fraction Discriminator* (CFD) weiter verarbeitet wird.

3.1.3 Analysezyklus und Datenverarbeitung

Als zentrale Einheit der Steuerung aller gepulsten Prozesse im ToF-SIMS und zur weiteren Datenverarbeitung sowohl von SI- als auch SE-Signalen, diente zu Beginn dieser Arbeit eine Platine, die im Messrechner verbaut war und Funktionen für Timing, Raster und einen *Time to Digital Converter* (TDC) vereinte. Im Zuge des Upgrades (vgl. Abschnitt 4.2.1) wurde diese Platine durch einen externen USB-TDC ersetzt, der im wesentlichen ähnliche Funktionen erfüllt. Zum einen dient der USB-TDC als Haupt-Taktgeber des SIMS. Das von ihm erzeugte Signal wird daher als Trigger für alle Ionenquellen (in diesem Fall nur die Ga-LMIG), die *Flood Gun* und die Extraktionselektronik verwendet. Die *Masterclock* dient auch als Startsignal für die Analyse der Flugzeiten. Der *Constant Fraction Discriminator* (CFD) prüft, ob die Signale des Photomultipliers einen eingestellten Schwellwert überschreiten und leitet sie dann als Stoppsignale an den TDC. Dieser misst die Zeitintervalle zwischen Start- und Stoppsignalen und wandelt diese Zeiten in digitale Signale um, die dann im Messrechner verarbeitet werden. Das Rohformat der Messdaten ist dabei sehr umfangreich, da pro Analysezyklus, also pro Pixel und Scan, jeweils ein gesamtes ToF-Massenspektrum gespeichert wird. Über die Software SURFACELAB^[122] werden die Rohdaten verarbeitet und können in Form von Massenspektren und lateralen Elementverteilungen dargestellt werden.

3.1.4 Sonstige Bestandteile

Bei nichtleitenden Proben kann eine Ladungskompensation mithilfe einer *Electron Flood Gun* erfolgen. Diese stellt über einen Glühdraht großflächig Elektronen von etwa 18 eV zur Verfügung, die die positive Aufladung der Oberfläche durch den Primärionenbeschuss kompensieren. Die Verwendung von niederenergetischen Elektronen soll dabei eine Überkompensation und negative Aufladung der Probe sowie starke Schäden der Probenstruktur verhindern. Bei organischen Proben sind Strahlenschäden durch den Elektronenbeschuss trotzdem nicht vollständig auszuschließen.^[123,124] Bei den in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten anorganischen Materialien sind sie aber zu vernachlässigen. Das ToF-SIMS III verfügt über einen *Topmount*-Probenhalter, der über die Transferkammer mithilfe einer Transferstange und eines Bajonettverschlusses ein- und ausgeschleust werden kann. Der Probenhalter kann innerhalb der Hauptkammer mithilfe einer manuellen Plattform mit Mikrometerschrauben in den drei Raumrichtungen bewegt, verkippt und gedreht werden. Im Zuge dieser Doktorarbeit wurden verschiedene Aufsätze für den

Probenhalter konzipiert, die im Abschnitt 4 beschrieben werden.

Zur besseren Positionierung der Probe ist eine Kamera³ verbaut. Die Probenoberfläche wird scharf dargestellt, wenn der Abstand zwischen Probe und Extraktionselektrode 1,5 mm beträgt.

Zur richtigen Fokussierung der Ga-LMIG ist außerdem ein *Secondary Electron*-Detektor (SE-Detektor) verbaut. Um ein SE-Bild mit ausreichender Signalstärke zu erhalten, ist es notwendig, die Primärionenquelle im DC-Modus zu verwenden.

Das Vakuumsystem des SIMS besteht aus zwei Turbomolekularpumpen (je einer an der Haupt- und Transferkammer des SIMS) mit je einer Vorvakuumpumpe. Zu Beginn dieser Doktorarbeit handelte es sich dabei um eine TPU 240 und eine TPU 180H⁴ in Kombination mit einer D16B Drehschieberpumpe⁵ und einer MD4 Membranpumpe⁶, die zusammen mit dem hydraulischen Shutter zwischen Haupt- und Transferkammer über eine zentrale *Vacuum Control Unit* (VCU) gesteuert wurden. Im Laufe dieser Doktorarbeit wurden die Vakuumpumpen der Transferkammer (TPU 180H und MD4) ersetzt durch einen neuen Pumpstand, bestehend aus einer nEXT 300D Turbopumpe und einer nXDS 6i Scrollpumpe⁷, die gemeinsam über ein TIC-Turbosteuergerät angesteuert werden. Zusätzlich wurde die D16B Drehschieberpumpe der Hauptkammer ersetzt durch eine nXDS 15i Scrollpumpe (vgl. Abschnitt 4.2.4).

³Modell VCC-2972, SANYO DENKI K.K., Moriguchi, Japan

⁴OERLIKON BALZERS, Balzers, Liechtenstein

⁵LEYBOLD GMBH, Köln, Deutschland

⁶VACUUBRAND GMBH UND CO KG, Wertheim, Deutschland

⁷EDWARDS, Burgess Hill, England

3.2 Lasersystem

Zur resonanten Nachionisierung der Neutralteilchen im Tof-SIMS III und zur Ionisation im RIMS werden drei baugleiche Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa-Laser) verwendet, die 1997 im Institut für Kernchemie aufgebaut wurden^[125].

3.2.1 Pumplaser

Als Energiepumpe für die drei Ti:Sa-Laser dient ein kommerzieller, intern frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser⁸⁾ mit einer Wellenlänge von 532 nm. Der Pumplaser wird standardmäßig mit einer Leistung von etwa 45 W betrieben, die gleichmäßig über teilreflektierende Spiegel auf die drei Ti:Sa-Laser aufgeteilt wird (vgl. Abschnitt 4.2.4). Die Repetitionsrate des Systems beträgt 10 kHz. Diese Frequenz wird dem Pumplaser extern vorgegeben und kann entweder von der SIMS-Apparatur abgegriffen und durch einen *Digital Delay and Pulse Generator*⁹⁾ verstärkt werden (für den Einsatz des Lasersystems in der Laser-SNMS) oder separat erzeugt werden (für den Einsatz des Lasersystems in der RIMS). Zu Beginn dieser Arbeit erfolgte die Taktgebung für das RIMS über einen anderen *Digital Delay and Pulse Generator*¹⁰⁾. Der BNC-Pulsgenerator wurde erst im Zuge dieser Arbeit erworben und installiert (siehe Abschnitt 4.2.3). Nach einem Defekt im Gerät von STANFORD RESEARCH SYSTEMS wurden schlussendlich beide Funktionen auf das Gerät von BNC übertragen.

3.2.2 Ti:Sa-Laser

Der Aufbau der drei Ti:Sa-Laser ist in Abbildung 9 schematisch und als Fotografie gezeigt. Das Pumplaserlicht wird über zwei Einkoppelspiegel (1) und eine Linse (2) in einen Titan-dotierten Saphir-Kristall (3) fokussiert, der als aktives Medium fungiert. Bei den optischen Übergängen, die hierbei zur stimulierten Emission genutzt werden, handelt es sich um vibronische Übergänge in den Ti^{3+} -Ionen. Der Kristall ist im Brewster-Winkel geschnitten und zwischen zwei Hohlspiegeln (4) mit einem Radius von 150 mm platziert. Der gesamte Resonator wird allerdings begrenzt durch den Endspiegel (6) und den Auskoppelspiegel (7). Durch diese z-förmige Anordnung kann einem durch den Kristall verursachten Astigmatismus des erzeugten Laserlichts teilweise entgegen gewirkt werden. Mit dem verwendeten Aufbau sind prinzipiell Laserleistungen von bis zu 3 W realisierbar.

⁸⁾DM 60, PHOTONICS INDUSTRIES, Bohemia, USA

⁹⁾Model 577, BERKELEY NUCLEONICS CORPORATION / BNC, San Rafael, USA

¹⁰⁾DG 535, STANFORD RESEARCH SYSTEMS, Sunnyvale, USA

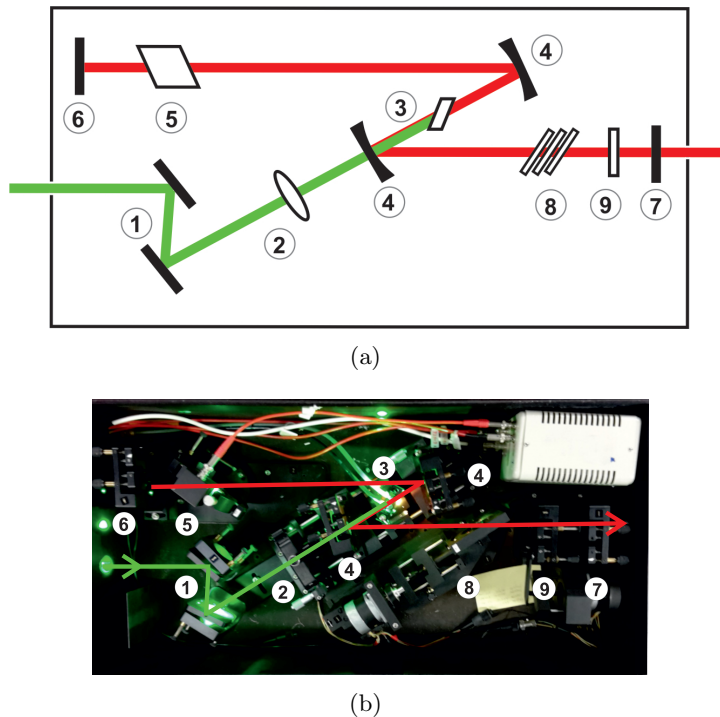


Abbildung 9: (a) Schematische Darstellung und (b) Foto der Resonatorregion. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Einkoppelspiegel und (2) Linse zum Justieren und Fokussieren des Pumplaserlichts in den Ti:Sa-Kristall (3); (4) Hohlspiegel, (6) Endspiegel und (7) Auskoppelspiegel, die den z-förmigen Resonator begrenzen; (5) Pockelszelle zur Synchronisation; (8) Lyot-Filter und (9) Fabry-Perot-Etalon zur Wellenlängeselektion.

3.2.3 Wellenlängeselektion

Die Ti:Sa-Kristalle liefern Fluoreszenzlicht in einem Wellenlängenbereich von 700 nm bis zu 1050 nm^[126]. Mit den verwendeten Ti:Sa-Lasern kann unter Zuhilfenahme zweier verschiedener Spiegelsätze ein Wellenlängenbereich von etwa 740 nm bis 870 nm durchgestimmt werden (entsprechend Wellenzahlen von 11500 – 13500 cm⁻¹)^[112]. Auf diese Weise sind Anregungsschemata verschiedener Elemente und Isotope zugänglich, die in den Tabellen 2-3 dargestellt sind. In dieser Arbeit kamen die Wellenlängen zur Anregung von Plutonium, Gadolinium und Technetium zum Tragen.

Die gezeigten Plutoniumisotope können jeweils einzeln angeregt werden, da die Isotopieverschiebung in diesem Fall größer ist als die spektrale Breite der Laser. Die Isotopieverschiebung zwischen den Technetiumisotopen beträgt dagegen nur 312 MHz für den ersten und 102 MHz für den zweiten Anregungsschritt, weshalb dasselbe Anregungsschema verwendet werden kann.^[127] Die Isotopieverschiebungen zwischen den einzelnen Gadoliniumisotopen betragen maximal 11 GHz.^[128] Bei geeigneter Wahl der Wellenzahl

können auch hier mit dem vorhandenen Lasersystem alle Isotope gleichzeitig angeregt werden.

Tabelle 2: Anregungsschemata für verschiedene Plutoniumisotope in Wellenzahlen^[118].

Isotop	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu	²⁴⁴ Pu
$\lambda_1[cm^{-1}]$	23766,40	23766,32	23766,16	23766,11	23766,98	23766,75
$\lambda_2[cm^{-1}]$	11802,45	11802,52	11802,59	11802,64	11802,72	11802,84
$\lambda_3[cm^{-1}]$	13028,80	13028,80	13028,81	13028,79	13028,81	13028,81

Tabelle 3: Anregungsschemata für ^{97–99}Tc, ²³⁷Np und verschiedene Gadoliniumisotope in Wellenzahlen^[32,33,70,112,127].

Isotop	^{97–99} Tc	Isotop	²³⁷ Np	Isotop	^{152–160} Gd
$\lambda_1[cm^{-1}]$	23365,32	$\lambda_1[cm^{-1}]$	25277,8	$\lambda_1[cm^{-1}]$	23656,88
$\lambda_2[cm^{-1}]$	25306,78	$\lambda_2[cm^{-1}]$	12280,2	$\lambda_2[cm^{-1}]$	11774,40
$\lambda_3[cm^{-1}]$	11880,22	$\lambda_3[cm^{-1}]$	12962,0	$\lambda_3[cm^{-1}]$	12901,73

Zur Selektion der Wellenlänge sind in den drei Ti:Sa-Lasern Lyot-Filter verbaut (Abbildung 9 (8)), die aus je drei doppelbrechenden Kristallen (*Birefringent Filters*, BRF) bestehen. Diese weisen ein Dickenverhältnis von 1:4:16 auf und stehen in einem Winkel nahe dem Brewster-Winkel im Strahlengang. Die Doppelbrechung an den Platten des Lyot-Filters führt zur wellenlängenabhängigen Polarisation des Laserlichtes und damit zu Transmissionsverlusten bestimmter Wellenlängen. Dieser Effekt wird außerdem verstärkt durch den Einsatz von zusätzlichen Polarisatoren. Die spektrale Linienbreite des Laserlichts wird durch dieses Filter auf etwa 100 GHz reduziert.

Für eine feinere Einschränkung der Linienbreite auf etwa 2–5 GHz ist je Laser ein Fabry-Perot-Etalon verbaut (Abbildung 9 (9)). Es handelt sich hierbei um teilreflektierend beschichtete Glasplatten, die als Interferometer fungieren. Es wird ausgenutzt, dass ein Teil des Lichts bei Durchgang durch die Platte direkt transmittiert, ein anderer Teil aber zunächst an den Randflächen der Quarzplatte reflektiert wird und durch den so

entstandenen Laufzeitunterschied eine Phasendifferenz zum direkt transmittierten Licht erhält. Diese Phasendifferenz hängt sowohl von der Dicke der Platte als auch vom Winkel des Etalons im Strahlengang ab. Durch die Phasendifferenz kommt es nur für bestimmte Wellenlängen zur konstruktiven Interferenz, wodurch nur bestimmte Wellenlängen im Ti:Sa-Laser anschwingen können. Durch Verkippen der Etalons in den Strahlengängen können die Weglängen darin verändert und so die Wellenlängen der Laser eingestellt werden. Die hier verwendeten Etalons sind an Schrittmotoren gekoppelt, die ein motorisiertes Durchstimmen der Laser über das Messprogramm ermöglichen.

Zur Überwachung der Wellenlängen werden geringe Anteile des jeweiligen Laserlichts abgegriffen und über Glasfasern in ein *Wavemeter*¹¹ geleitet. Das Umschalten zwischen den drei Lasern erfolgt über einen faseroptischen Schalter.

3.2.4 Synchronisation

Für eine effiziente Ionisation ist es wichtig, die Laserpulse der drei Laser synchron zu halten. Zu diesem Zweck sind in den Resonatoren Pockelszellen verbaut (Abbildung 9 (5)). Diese bestehen aus doppelbrechenden KH_2PO_4 -Kristallen, die bei Anlegen einer Hochspannung (in diesem Fall 3 kV) die Polarisationssebene des transmittierten Lichtes drehen. Da im Resonator einige Flächen im Brewster-Winkel stehen, kommt es durch das Drehen der Polarisation zu Verlusten, wodurch der Laser nicht anschwingen kann. Durch gleichzeitiges Ausschalten der Hochspannung durch schnelle Hochspannungsschalter¹², schwingen die drei Laser synchron an. Die Hochspannungsschalter erhalten die gleiche externe Triggerfrequenz vom *Digital Delay and Pulse Generator* wie der Pumplaser. Diese Frequenz kann über Steuerkarten der drei Pockelszellen individuell um einige hundert Nanosekunden verschoben werden. Mit drei Photodioden werden geringe Anteile des jeweiligen Laserlichts abgegriffen. So kann mithilfe eines Oszilloskops die Zeitstruktur der Laserpulse kontrolliert und gegebenenfalls mit der Pockelszellensteuerung angepasst werden. Die Laserpulse des verwendeten Aufbaus haben eine Halbwertsbreite von etwa 30 ns.

3.2.5 Frequenzverdopplung und Strahlführung

Wie Tabellen 2 und 3 zu entnehmen ist, werden für die Anregung von Plutonium, Neptunium und Gadolinium jeweils ein Schritt und für Technetium zwei Schritte im blauen Wellenlängenbereich benötigt, die über das fundamentale Spektrum der Ti:Sa-

¹¹LM-007, CLUSTER LTD, Moskau, Russland

¹²BEHLKE POWER ELECTRONICS GMBH, Kronberg, Deutschland

Laser nicht abgedeckt werden. Daher verfügt das Lasersystem über eine nachgelagerte Verdopplungseinheit (siehe Abbildung 10 rechts oben), in der bis zu zwei der drei Laser frequenzverdoppelt werden können. Die Bildung der zweiten Harmonischen geschieht dabei in zwei β -Bariumborat-Kristallen (BBO). Über je zwei dichroitische Spiegel wird das frequenzverdoppelte vom fundamentalen Laserlicht getrennt.

Abbildung 10 zeigt den Aufbau des kompletten Lasersystems. Der Verlauf wird anhand von Ti:Sa 2 erläutert. Das Pumplaserlicht wird mithilfe eines Teleskops (1) aufgeweitet und kollimiert über drei teildurchlässige Spiegel (2) in die Ti:Sa-Laser eingestrahlt. Ein Teil des dort entstehenden Laserlichts wird über zwei weitere teildurchlässige Spiegel (2) zum einen über eine Faser (3) in das Wavemeter eingestrahlt und zum anderen auf eine Photodiode (4) gelenkt, die mit einem Oszilloskops verbunden ist (vgl. Abschnitte 3.2.3 und 3.2.4). Der Großteil des Laserlichts kann über einen Klappspiegel (6) entweder in ein weiteres Teleskop (1) oder zur Verdopplungseinheit (gestrichelte Linie) geleitet werden. In der Verdopplungseinheit befindet sich der bereits erwähnte BBO-Kristall (10), eine Zylinderlinse (11) und ein Teleskop zum Fokussieren auf die Glasfaser. Zum Überlagern zweier Laserstrahlen mit ähnlicher Wellenlänge werden zwei $\lambda/2$ -Plättchen mit polarisierenden Strahlteilerwürfeln (5) verwendet, einer für den roten Wellenlängenbereich und einer für den blauen. In Verwendung ist dabei immer nur einer der Würfel, abhängig davon, ob Ti:Sa 2 frequenzverdoppelt wird oder nicht. Über einen weiteren Klappspiegel (6) kann zwischen der Fasereinkopplung zum SIMS (8) und der Fasereinkopplung zum RIMS (9) gewechselt werden. Die Überlagerung mit dem dritten Laser erfolgt über einen dichroitischen Spiegel (7).

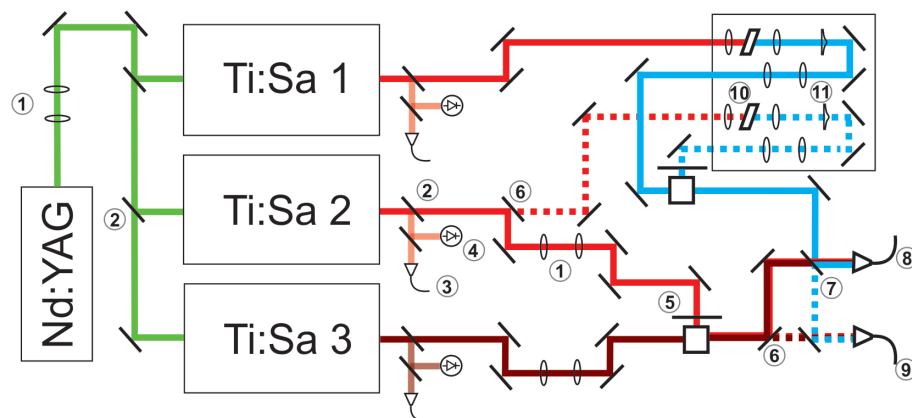


Abbildung 10: Strahlführung des Lasersystems im Institut für Kernchemie. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Teleskope; (2) teildurchlässige Spiegel; (3) Faser zum Wavemeter; (4) Photodiode; (5) $\lambda/2$ -Plättchen und polarisierender Strahlteilerwürfel; (6) Klappspiegel; (7) dichroitischer Spiegel; (8) Faser zum SIMS; (9) Faser zum RIMS; (10) BBO-Kristall; (11) Zylinderlinse.

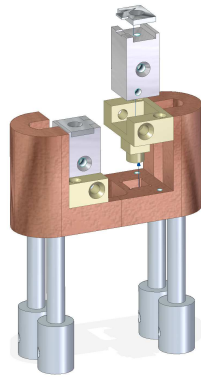
3.3 RIMS-Apparatur

3.3.1 Quellenregion

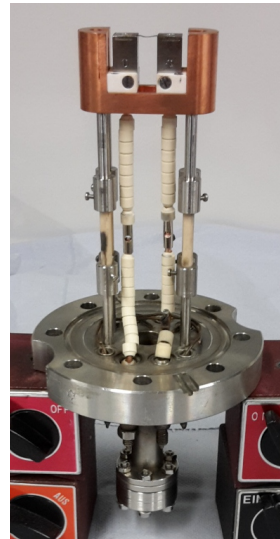
Im Gegensatz zum SIMS basiert die Ionenquelle des RIMS auf einer thermischen Zerstäubung der Probe. Diese muss zuvor in einem aufwändigen Trennungsgang aufgearbeitet und elektrolytisch auf einem Metallfilament abgeschieden werden (vgl. Abschnitt 6.3.1). Im Falle von Plutonium wird die Probe nach der Elektrolyse mithilfe der Sputteranlage (vgl. Abschnitt 3.4) mit einer dünnen Titanschicht überzogen. Das Filament wird anschließend in den Probenhalter eingebaut (vgl. Abbildung 11). Es handelt sich hierbei um eine Version des Halters, die im Zuge einer Masterarbeit^[129] konzipiert, aber nicht mehr aufgebaut wurde. Die Montage und die Inbetriebnahme erfolgten zu Beginn dieser Arbeit.

Der Probenhalter selbst wird dann in die Quellenregion des RIMS eingebracht, die in Abbildung 12 gezeigt ist. Der Kupferblock des Halters wird dabei von einer wassergekühlten Kupfermanschette umschlossen, um ein zu starkes Erhitzen zu verhindern. Über die Kupferdrähte des Probenhalters wird eine Spannung angelegt und das Filament so resistiv erhitzt. Die Temperatur wird dabei mit einem Pyrometer überwacht. Ab einer Temperatur von etwa 600 °C beginnt das Plutoniumhydroxid sich in Plutoniumoxid umzuwandeln und durch die Titanschicht zu diffundieren, wobei das Plutoniumoxid reduziert wird und so neutrale Plutoniumatome vom Filament abdampfen. Bei Technetiumproben ist keine Reduktionsschicht notwendig, da das Technetium bereits bei der Elektrolyse elementar abgeschieden wird. Das Abdampfen der Technetiumatome beginnt bei etwa 1100 °C.

Neben den neutralen Spezies werden beim Abdampfen durch thermische Ionisation auch Kationen und durch Elektronenstoßionisation Anionen gebildet. Da diese nicht nur vom Analyten ausgehen, sondern auch von Verunreinigungen, werden sie durch zwei Repeller Elektroden abgelenkt. Es handelt sich dabei um zwei scheibenförmige Elektrodenplatten aus Kupfer und VA-Stahl im Abstand von 1–2 mm zum Filament, die auf einem negativen bzw. positiven Potential relativ zum Filamenthalter liegen und so Anionen und Kationen gleichermaßen unterdrücken. Die genauen Spannungen sind in Tabelle 4 gezeigt. Auf diese Weise gelangen nahezu ausschließlich neutrale Teilchen in die Wechselwirkungszone, in der senkrecht zum Atomstrahl das überlagerte Laserlicht eingestrahlt wird und die Analytatomatome resonant ionisiert werden. Aufgrund des selektiven Ionisationsprozesses und der Verwendung der Repellerelektroden verfügt das RIMS über eine sehr gute Untergrundunterdrückung und entsprechend niedrige Nachweisgrenzen von bis zu $5 \cdot 10^5$ Atomen pro Gramm Probenmaterial. Dies entspricht etwa 0,2 fg/g oder 0,2 ppq.



(a)



(b)

Abbildung 11: Der RIMS-Probenhalter (Schema links und Foto rechts) besteht aus einer Kupferhalterung, in der mithilfe von Keramikisolierungen zwei Molybdänblöcke verbaut sind. Zwischen diesen Blöcken wird das Filament eingebaut und über Kupferdrähte innerhalb der Isolierungen resistiv erhitzt.

Nach der Wechselwirkungsregion finden sich zwei Beschleunigungsgitter aus Molybdän im Abstand von 20 mm bzw. 60 mm zur VA-Platte, die die erzeugten Ionen in den ToF-Massenanalysator beschleunigen. Der Beschleunigungspuls erfolgt dabei zeitlich zwischen $2\ \mu\text{s}$ und $5\ \mu\text{s}$ verzögert nach dem Laserpuls (*Time-Lag Focussing*), was zusammen mit der zweistufigen Beschleunigung die Ausdehnung des Ionenpakets verringert und damit die Massenauflösung des Spektrometers verbessert. Hinter den Beschleunigungsgittern ist eine erste Einzellinse verbaut, um die Ionen räumlich zu fokussieren. Durch einen mechanischen Shutter kann die Quellenregion von der nun beginnenden Driftstrecke des Massenspektrometers getrennt werden.

Die Quellenregion wird mithilfe einer Turbovac 360 Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer D16B Drehschieberpumpe der Firma LEYBOLD evakuiert. Der typische Druck während einer Messung liegt zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der Massenspektrometers verfügt über ein separates Vakuumsystem.

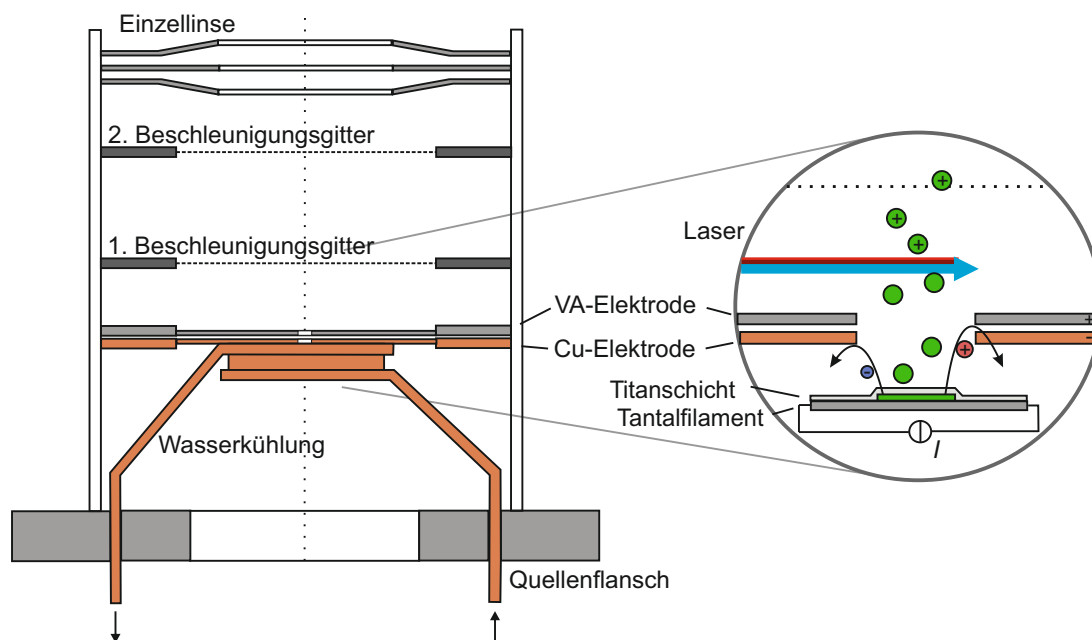


Abbildung 12: Die Quellenregion des RIMS nach [112] und [130]. Im rechten Bereich wurden die Prozesse in der Wechselwirkungsregion mit den Lasern vergrößert dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Potentiale für die Quellenregion des RIMS nach [129].

Elektrode	Master	Filament	Kupfer	VA-Stahl	1. Gitter	2. Gitter
Spannung / V	2580	2680	2581	2790	1300	0
Einstellung in Software	2580	100	1	210	1280	-

3.3.2 Massenanalysator und Detektor

Das RIMS verfügt über einen Flugzeit-Massenanalysator (*Time of Flight*, ToF), der in Abbildung 13 dargestellt und prinzipiell ähnlich aufgebaut ist wie der Analysator des ToF-SIMS. Im Gegensatz zu diesem kann der RIMS-Analysator entweder im linearen Modus oder mit Reflektron verwendet werden. Die Ionen werden zunächst durch zwei Ablenker und eine weitere Einzellinse gebündelt und auf den Detektor ausgerichtet, bevor sie in die feldfreie Driftstrecke des Analysators gelangen. Im linearen Modus liegt am Reflektron keine Spannung an, sodass die Ionen auf den ersten Mikrokanalplattendetektor (MCP) treffen, der sich in einem Abstand von 165 cm zum zweiten Beschleunigungsgitter befindet.

Im Reflektronmodus wird am Reflektron ein Potentialgradient erzeugt, um die Ionen in eine zweite Driftstrecke umzulenken. Das Reflektron des RIMS besteht aus drei Elek-

troden mit einem Abstand von 25 mm bzw. 167 mm. Zwischen der zweiten und dritten Elektrode sind zusätzlich zehn Stützelektroden verbaut. Am Ende der zweiten Driftstrecke befinden sich eine weitere Einzellinse und ein zweiter MCP-Detektor. Die Flugstrecke im Reflektronmodus beträgt etwa 215 cm.

Das Vakuum des ToF-Massenanalysators wird mithilfe einer Turbovac 360 CSV Turbomolekularpumpe und einer D16B Drehschieberpumpe der Firma LEYBOLD erzeugt. Im Analysator ist ein Druck von bis zu $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreichbar.

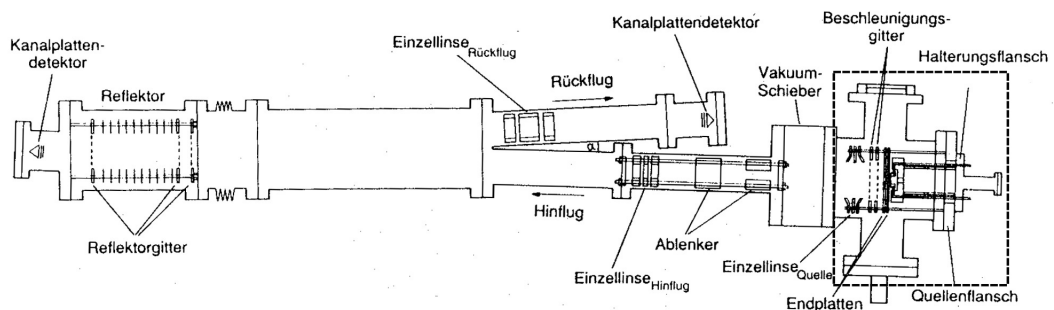


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Quellenregion (rechts) und des ToF-Massenanalysators der RIMS; entnommen aus [130].

3.3.3 Datenverarbeitung

Die Ionensignale des jeweils ausgewählten MCP-Detektors werden zweistufig verstärkt und dann durch einen *Constant Fraction Discriminator* (CFD) als Stoppsignal in einen *Time to Amplitude Converter* (TAC) geleitet. Der TAC setzt die Signale zeitlich in Bezug zu seinem Startsignal, der *Masterclock*, die auch für die Erzeugung der Laserpulse und den Ionenabzug verwendet wird. Er erzeugt so unterschiedlich starke Signale je nach Flugzeit der Ionen. Ein *Analog to Digital Converter* (ADC) sortiert diese Signale schließlich in ein Spektrum ein. An einem Messrechner kann das Spektrum mithilfe eines von O. Keller geschriebenen Programms (RIMS2009_JUMPSCAN^[131]) angezeigt werden. Über dieses Programm werden auch die Schrittmotoren der drei Fabry-Perot-Etalons in den Ti:Sa-Lasern gesteuert.

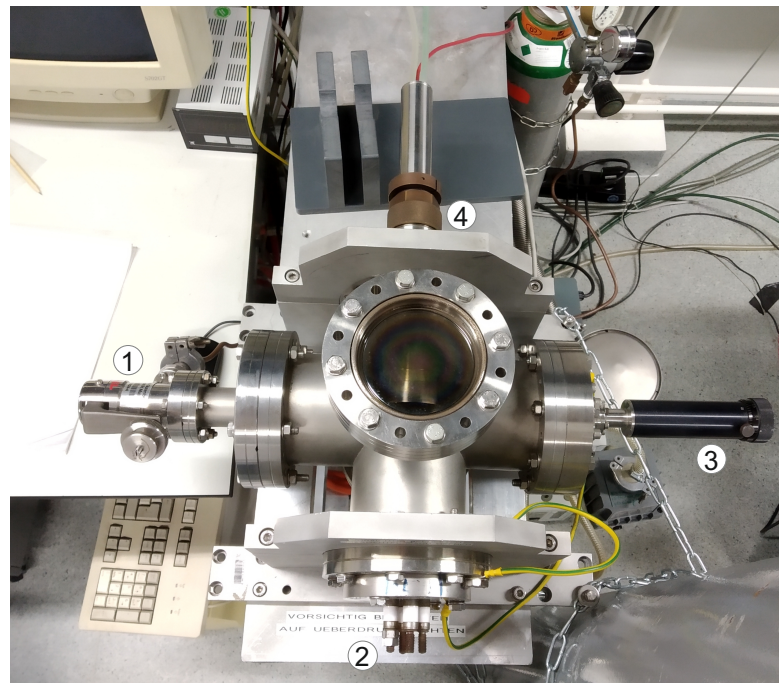
Die Massenspektren werden als csv-Dateien exportiert. Die Auswertung der Daten erfolgt dann mithilfe von FITYK^[132], QTIPLOT 1.0.0^[133] und eines Python-Skripts (RIMS_TOOLS), das von N. Stöbener geschrieben wurde.

3.4 Sputteranlage

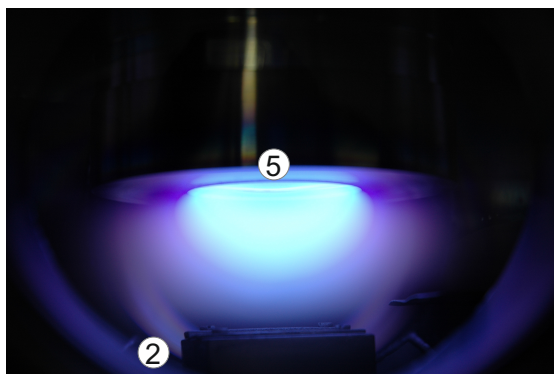
In Abschnitt 3.3.1 wurde bereits erwähnt, dass eine effiziente Ionisation von Plutonium in der RIMS nur mithilfe einer Reduktionsschicht erreicht werden kann. Das Aufbringen dieser Schicht geschieht in einer Sputteranlage, die im Zuge einer Diplomarbeit^[134] 2006 im Institut für Kernchemie aufgebaut wurde.

Die Apparatur basiert auf dem Prinzip des Magnetron-Sputterns. Hierbei werden bis zu drei Metallfilamente nach der Elektrolyse in die Vakuumapparatur eingebaut. Nach Evakuierung wird ein konstanter Argonfluss über ein Haarnadelventil eingestellt. Gegenüber den Proben ist eine runde Titanplatte verbaut, die als Target dient. Durch Anlegen einer Spannung von etwa 600 V und dem kontrollierten Hochregeln der Stromstärke wird ein Argonplasma gezündet. Die Argonionen werden dabei durch einen Spannungsgradienten auf die Titanoberfläche beschleunigt. Ein Ringmagnet auf der Rückseite der Titanplatte zwingt die Elektronen des Plasmas auf eine Kreisbahn, wodurch die Stoßwahrscheinlichkeit und in letzter Instanz die Sputterrate auf dem Target erhöht werden. Die auftreffenden Argonionen bewirken, nach den in Unterabschnitt 2.1 beschriebenen Prozessen, eine Zerstäubung der Titan-Oberfläche. Neutrale Titanatome fliegen dadurch orthogonal zur Oberfläche in Richtung der Metallfilamente. Dort lagern sie sich an und bilden nach 2,5 h eine etwa 1 μm starke Schicht. Durch Einbau eines anderen Targets können mit der beschriebenen Anlage prinzipiell auch andere Metalle gesputtert werden. Allerdings wurde die Kombination aus Tantalfilament und Titandeckschicht zu sogenannten Sandwich-Filamenten für Plutoniumproben aufgrund der Eigenschaften der beiden Metalle gewählt und hat sich in der Vergangenheit bewährt. Bei beiden Elementen handelt es sich um starke Reduktionsmittel, jedoch ist die Löslichkeit von Sauerstoff in Titan deutlich größer als in Tantal. Zudem gast der Sauerstoff unter Vakuumbedingungen und bei erhöhten Temperaturen aus Titan weniger aus. Zuletzt besitzt Tantal auch einen geringeren Diffusionskoeffizienten für Plutonium als Titan, wodurch das Plutonium beim Erhitzen bevorzugt in die Titanschicht diffundiert. Für die genauen thermodynamischen Betrachtungen sei hier auf die Literatur verwiesen.^[135]

In Abbildung 14 ist die Sputteranlage fotografisch dargestellt. Im Zuge dieser Arbeit wurden für die genaue Benutzung und die einzustellenden Parameter *Standard Operation Procedures* (SOPs) verfasst.



(a)



(b)

Abbildung 14: Die Sputteranlage im Institut für Kernchemie gezeigt als Fotografie des Gesamtaufbaus (a) und Nahaufnahme durch das Sichtfenster oben bei Betrieb mit gezündetem Argon-Plasma (b). Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Haarnadelventil zum Gaseinlass; (2) Probenhalter für bis zu drei Metallfilamente; (3) Shutter zum Abschirmen der Proben; (4) Halterungsflansch mit Titantarget, Elektroden, Magnet und Wasserkühlung; (5) Titantarget und Elektroden.

4 Kopplung von SIMS und Lasersystem für die Laser-SNMS

Ein Hauptteil der hier präsentierten Arbeit bestand aus der Methodenentwicklung und dem Aufbau einer Laser-SNMS-Apparatur im Institut für Kernchemie Mainz. Dies beinhaltete die Wiederinbetriebnahme einer ToF-SIMS III-Apparatur (siehe Abschnitt 4.2.1), die optische Einkopplung des bestehenden Ti:Sa-Laser-Systems in das SIMS (Abschnitt 4.2.2), die Synchronisation der beiden gepulsten Systeme SIMS und Laser (Abschnitt 4.2.3) sowie einige begleitende Veränderungen des Aufbaus, die im Abschnitt 4.2.4 beschrieben sind. Zunächst soll in Abschnitt 4.1 das prinzipielle Konzept der Methode erläutert werden. Der Aufbau der Apparatur zur Laser-SNMS erfolgte in Zusammenarbeit mit [REDACTED].

4.1 Konzept der Laser-SNMS

Das Prinzip der Sekundärionen-Massenspektrometrie, wie sie herstellerseitig im ToF-SIMS III vorgesehen ist, beruht auf dem Beschuss der Probenoberfläche mit Primärionen und einem dadurch ausgelösten Zerstäubungsprozess der Probe (siehe dazu Abschnitt 2.1). Bei diesem Prozess entstehende Sekundärionen werden anschließend im ToF-Massenspektrometer nach m/z getrennt und detektiert. Im Sputterprozess wird allerdings nur ein geringer Prozentsatz der zerstäubten Partikel ionisiert. Der genaue Anteil hängt hierbei vom Analyten und der umgebenden Matrix ab und kann um mehrere Größenordnungen zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-2}$ variieren.^[45,46] In den meisten Fällen verbleiben mehr als 99 % der Partikel als Neutralteilchen.^[46] Aus diesem Grund gibt es verschiedene Ansätze, auch die Neutralteilchen für die Massenspektrometrie zugänglich zu machen. Diese Methoden werden als Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) zusammengefasst. Die hier gezeigte Methode beinhaltet dabei zwei wesentliche Merkmale, die durch die Gegebenheiten der in der Arbeit verwendeten Geräte und die Anforderungen der geplanten Anwendungen bestimmt sind.

Das erste Charakteristikum stellt hierbei die Nachionisation der Neutralteilchen dar. Nur in geladenem Zustand können die Teilchen massenspektrometrisch untersucht werden. Das bedeutet, Teilchen, die nicht während des Sputterns ionisiert wurden, müssen in einem zeitlich nachgelagerten Prozess ionisiert werden. Dies wird in dem hier gezeigten Ansatz als dreistufige, resonante Laser-Ionisation realisiert. Das Prinzip ist analog zur Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) gewählt, sodass dasselbe Lasersystem zum Tragen kommt. Die Vorteile der resonanten Ionisation mit Lasern liegen dabei in den hohen Wirkungsquerschnitten und der hohen Selektivität durch die dreistufige Anregung. Auf diese Weise kann, je nach Isotopieverschiebung des untersuchten Analyten, eine elementselektive oder sogar isotopenselektive Ionisation erfolgen.

Das zweite, entscheidende Merkmal des hier gezeigten Konzepts zur Laser-SNMS liegt

in der Unterdrückung der Sekundärionen (SI). Ohne eine solche Unterdrückung findet lediglich eine lasergestützte Verstärkung des Ionensignals statt (*Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization*, REMPI).^[136] Eine Vermeidung von isobaren Interferenzen und eine entsprechende Selektivität des Signals, die eigentlich die Kernvorteile der resonanten Ionisation darstellen, sind damit aber nicht zu erreichen.

Aus diesem Grund wird in der hier gezeigten Methode eine gerätespezifische Biasspannung des ToF-SIMS III zweckentfremdet und zur Unterdrückung des SI-Signals genutzt. Diese Spannung wird an der Extraktionselektrode angelegt. Im SIMS-Betrieb erfolgt die Extraktion der Sekundärionen unmittelbar während des Sputterprozesses. Die Extraktionsspannung liegt bereits vor dem Auftreffen der Primärionen auf die Probenoberfläche an der Elektrode an, um ein Auseinanderdriften der Sekundärionen und damit einhergehende Transmissionsverluste zu verhindern.

Im hier gezeigten Ansatz zur SNMS wird nun der Extraktionspuls über die Steuersoftware verzögert. In der Zwischenzeit liegt an der Elektrode die Biasspannung an. Während des Sputterprozesses werden die Sekundärionen durch die Biasspannung abgelenkt und gelangen so nicht in den Massenanalysator. Die Neutralteilchen breiten sich dagegen ungehindert aus und driften in den Raum zwischen Probenoberfläche und Extraktionselektrode. Hier werden sie durch den nachfolgenden Laserpuls ionisiert. Ein sofortiges Umschalten von Bias- zu Extraktionsspannung gewährleistet dann den Transport der Laserionen in den ToF-Analysator. Neben der Unterdrückung des Großteils des Sekundärionenuntergrunds bietet die Laser-SNMS die Möglichkeit, eine separate Messung des Untergrunds durchzuführen, indem die Laser entweder geblockt oder aus der Resonanz gedreht werden. Eine solche Untergrundmessung ist im SIMS-Betrieb nicht möglich.

Der kombinierte Ansatz von selektiver, resonanter Ionisation einzelner Isotope und effektiver SI-Untergrundunterdrückung soll die hier aufgebaute, resonante Laser-SNMS, analog zur RIMS, als Methode zur Ultrapurenanalyse qualifizieren. Die Möglichkeit, den Primärionenstrahl über die Probe zu rastern, befähigt die Laser-SNMS zudem zur Oberflächensensitivität und Ortsauflösung. Die Realisierbarkeit des Vorhabens wurde bereits 2009 in einer Machbarkeitsstudie von Erdmann et. al gezeigt.^[70]

Methoden, die Laserlicht zur Nachionisation von Sekundärneutralteilchen verwenden, wurden in der Vergangenheit mit unterschiedlichen Akronymen betitelt (SIRIMP, SIRIS, SALI, SARISA, LSNMS, Laser-SNMS)^[52,59,137–140]. Im Folgenden soll für die hier gezeigte Methode die Abkürzung Laser-SNMS verwendet werden.

Abbildung 15 zeigt den schematischen Plan des Laser-SNMS-Aufbaus, bestehend aus der ToF-SIMS III-Apparatur und dem Lasersystem. Die optische Kopplung erfolgt über eine Glasfaser. Zur Synchronisation werden der Analysezyklus des SIMS und die Laserpulsfrequenz aneinander gekoppelt. Dies wird in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 näher erläutert.

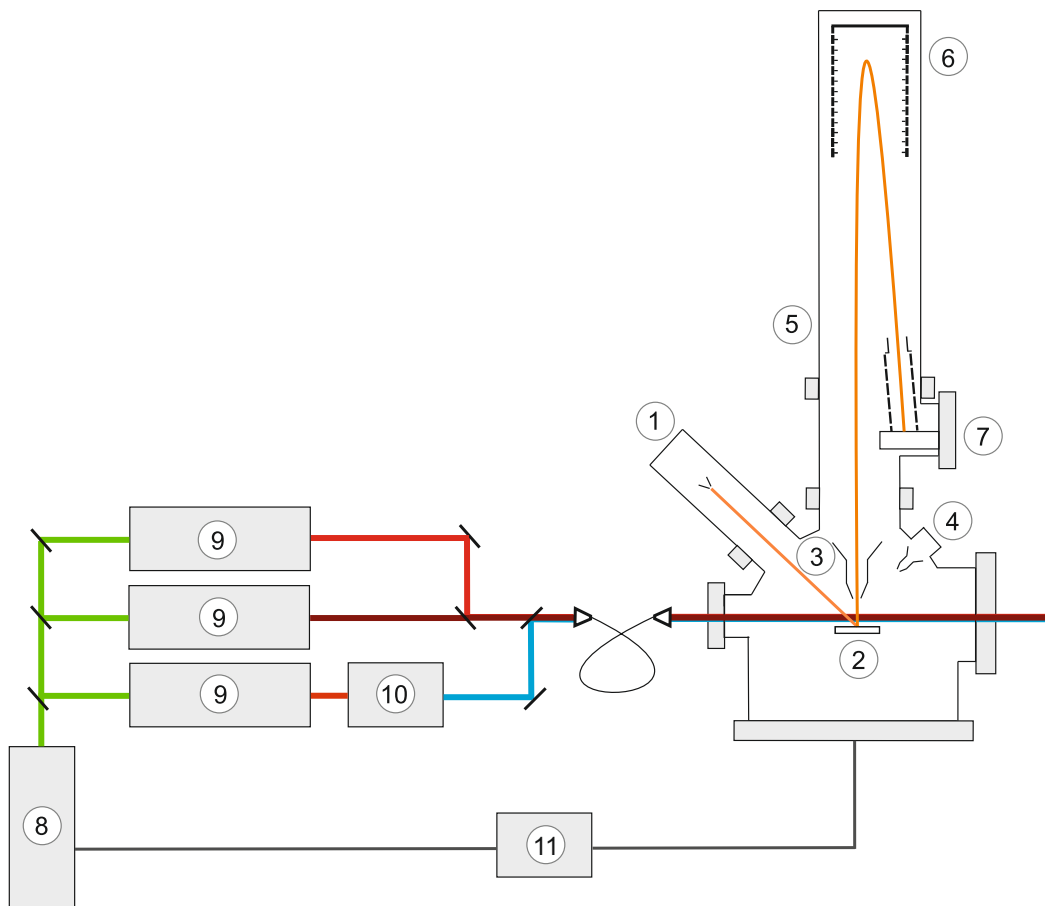


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Laser-SNMS-Apparatur bestehend aus dem ToF-SIMS III-Gerät im rechten Teil der Abbildung und dem Lasersystem im linken Teil. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Ga-LMIG als Primärionenquelle; (2) Probenteller; (3) Extraktionselektrode; (4) *Flood Gun* zur Ladungskompensation; (5) ToF-Massenanalysator; (6) Reflektron; (7) MCP-Detektor; (8) Nd:YAG-Pumplaser; (9) Ti:Sa-Laser; (10) Frequenzverdopplungseinheit; (11) Digitaler Pulsgenerator.

4.2 Apparative Realisierung

4.2.1 Upgrade der SIMS-Experimentsteuerung

Bei dem ToF-SIMS III-Gerät im Institut für Kernchemie handelte es sich zunächst um einen Aufbau der dritten Baureihe der Firma CAMECA/IONTOF GMBH (heute nur IONTOF GMBH). Nach den vorliegenden Unterlagen ist das Baujahr 1990 oder 1991. Das Gerät wurde zuvor von der BASF genutzt und schließlich 2005 von N. Erdmann für das Institut für Kernchemie abgekauft. Die einzigen gravierenden, dokumentierten Veränderungen, die seither an dem Gerät durchgeführt wurden, bildeten der Tausch der damaligen Primärionenquelle zu einer zweilinsigen Ga-LMIG und ein Software-Upgrade, da das Programm SURFACELAB in der Version 3.1.4 vorlag, was dem ToF-SIMS IV-Level entspricht. Die Art der ursprünglich verbauten Primärionenquelle ist nicht bekannt. Vermutlich handelte es sich hierbei um ein Vorläufermodell der zweilinsigen Ga-Quelle oder eine Ar-Quelle.

Die erste Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, das ToF-SIMS-Gerät nach längerer Lagerzeit wieder einsatzfähig zu machen. Zu Beginn war die Primärionenquelle mechanisch fehl positioniert, sodass die Primärionen nicht unter die Extraktionselektrode beschleunigt wurden. Außerdem waren der Messrechner und die zugehörige Software veraltet. Die Firma IONTOF bietet als Kaufoption für ältere Baureihen ein Upgrade an, das die Experimentsteuerung auf das Niveau der neuesten Baureihe anhebt. Diese Option wurde in den ersten Monaten dieser Arbeit in Anspruch genommen.

Durch das Upgrade wurde die Experimentsteuerung des ToF-SIMS III auf das ToF-SIMS V-Level gebracht. Dies beinhaltete im ersten Schritt den Austausch des Messrechners. In diesem waren zuvor neben einer Instrumenten-Steuerkarte eine Karte für das Timing und das Rastern sowie der *Constant Fraction Discriminator* (CFD) und der *Time to Digital Converter* (TDC) verbaut. Wie bereits in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 beschrieben, erhält der CFD eingehende Signale des Photomultipliers, prüft, ob diese einen Schwellwert überschreiten, und gibt sie dann als Stoppsignale an den TDC weiter. In diesem werden wiederum die Zeitintervalle zwischen dem Startsignal, der *Masterclock*, und den Stoppsignalen des CFD gemessen und die verschiedenen Zeiten in digitale Signale umgewandelt.

Sowohl die Funktion der Timing-Karte wie auch des Diskriminators und des TDC wurden mit dem Upgrade in ein neues Bauteil ausgelagert, das USB-TDC genannt wird. Der USB-TDC fungiert als Taktgeber (*Masterclock*) für das gesamte SIMS-System und wird daher in Abschnitt 4.2.3 bei der Synchronisation von SIMS und Lasern noch einmal beleuchtet. Um eine Kompatibilität der einzelnen Steuerkarten von Primärionenquelle und Analysator mit dem neu eingeführten USB-TDC zu gewährleisten, wurden die Elektronik-Racks zu IONTOF eingeschickt. Dort wurden Veränderungen an diversen Elektronikarten

durchgeführt. Die genauen Informationen darüber wurden aber nicht preisgegeben. Da sich bei ersten Tests mit der neuen Steuerung ein Kompatibilitätsproblem mit der vorhandenen *Flood Gun* ergab, wurde diese vom ToF-SIMS-Level III zu Level IV aufgerüstet. Bei der Installation der neuen Komponenten wurde außerdem die Primärionenquelle neu auf die Extraktionselektrode ausgerichtet und es wurden einige Widerstände in der Widerstandskette des Reflektrens im Massenanalysator getauscht, sodass sich der Gesamtwiderstand von $10,6\text{ M}\Omega$ auf $11,6\text{ M}\Omega$ erhöhte (ein Wert von $12\text{ M}\Omega$ ist nach Aussagen von IONTOF optimal). Die Massenauflösung konnte dadurch sichtbar verbessert werden.

Zusätzlich zu den Veränderungen der Hardware wurde auch die neuere Softwareversion SURFACELAB V6.6^[122] mit der Lizenz für das nächste Update auf Version 6.7 erworben. Dieses Upgrade ermöglichte die Wiederinbetriebnahme des ToF-SIMS III-Geräts mit besseren Zählraten, höherer Sicherheit und mehr Komfort. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass zu diesem Zeitpunkt an der Primärionenquelle keine Veränderungen durchgeführt wurden. Viele intrinsische Charakteristiken des Geräts, wie die laterale Auflösung, blieben entsprechend unbeeinflusst.

4.2.2 Optische Kopplung von SIMS und Lasersystem

Das bestehende Lasersystem, das in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben ist, konnte zu Beginn dieser Arbeit entweder über eine optische Faser oder eine Direkteinkopplung zur Ionisation im RIMS-Aufbau eingesetzt werden. Im Laufe dieser Arbeit wurde die Strahlführung auf dem optischen Tisch zusammen mit P. Schönberg^[120] um die Option ergänzt, die Laser in eine zweite Faser einzukoppeln, die zum ToF-SIMS III führt.

Die Fasereinkopplung ist in Abbildung 16 gezeigt. Ein zügiger Wechsel zwischen den Strahlengängen zu den verschiedenen Apparaturen wurde durch Klappspiegelhalter realisiert. Das überlagerte Laserlicht der drei Ti:Sa-Laser wird über eine achromatische Linse (Abbildung 16 (3), Brennweite $38,1\text{ mm}$ ¹³) in die Glasfaser (1) fokussiert. Die Linse sowie das Faserende sind in einem optischen *Cage-System*¹⁴ verbaut. Bei der Faser handelt es sich um eine Multimode-Glasfaser¹⁵ für $400\text{--}2200\text{ nm}$ mit einem Kerndurchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ und einer numerischen Apertur von $0,22$. Um genügend Freiheitsgrade zur Positionierung der Faser zu erhalten, wurde das *Cage-System* auf einer XYZ-Translationsplattform (2) verbaut, die aus Einzelkomponenten zusammengesetzt wurde. Vor der Einkopplung wurde ein Beamblock (4) an einem Klappspiegelhalter montiert, wodurch ein schnelles und sicheres Blocken der Laser, z. B. für Untergrundmessungen bei der Laser-SNMS, ermöglicht wird.

¹³EDMUND OPTICS GMBH, Barrington, USA

¹⁴THORLABS INC., Newton, USA

¹⁵FG200LCC-Custom, THORLABS INC., Newton, USA

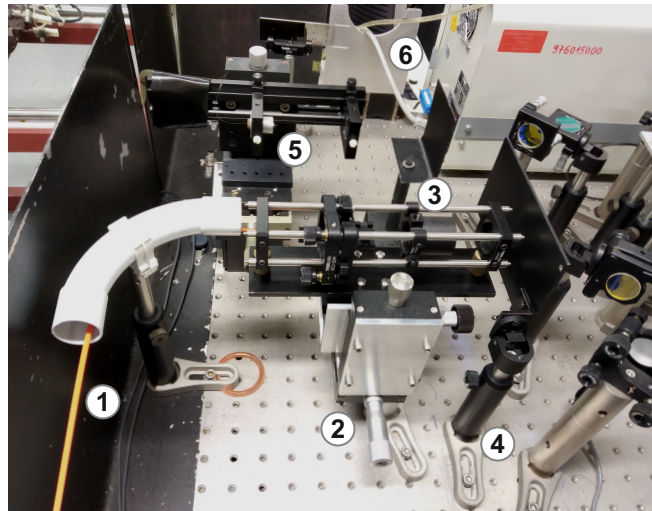


Abbildung 16: Fasereinkopplung für die Laser-SNMS. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: Glasfaser (1); XYZ-Translationsplattform mit *Cage*-System (2); Fokussierlinse (3); geschwärzte Aluminiumplatte (4); Fasereinkopplung (5) und Direkteinkopplung (6) zum RIMS.

Die Glasfaser wurde an der Decke entlang verlegt und endet in der Faserauskopplung, die in Abbildung 17 gezeigt ist. Diese wurde auf der Rückseite des SIMS-Gerätes aufgebaut, sodass das Laserlicht durch ein Sichtfenster (5) unterhalb der Primärionenquelle (6) in das SIMS eingestrahlt wird. Die Faserauskopplung besteht, wie die Einkopplung auch, aus einem *Cage*-System, in dem das Faserende befestigt ist. Das *Cage*-System befindet sich in diesem Fall auf einer XYZ-Plattform (2), die zusätzlich einen Rotationsfreiheitsgrad aufweist. Diese ermöglicht eine genaue Positionierung der Laserstrahlen im Ionisationsvolumen (vgl. Kapitel 5.1.3). Im *Cage*-System sind zudem zwei Linsen (3) und (4) verbaut (Brennweiten 45 mm und 250 mm¹⁶), die das aus der Faser (1) austretende, stark divergierende Laserlicht zunächst kollimieren und dann unter die Extraktionselektrode fokussieren. Diese zweilinsige Optik bildet einen Kompromiss, der unter anderem aus Platzgründen im Labor getroffen wurde. Durch die Verwendung der Faser weisen die Laserstrahlen eine starke Divergenz auf. Da zudem die Distanz zwischen der Fokussierlinse und der Extraktionselektrode durch die Dimension des SIMS vorgegeben ist (etwa 25–30 cm), können die Laser nur endlich stark unter die Extraktionselektrode fokussiert werden.

Der verwendete Aufbau liefert bei optimaler Justierung eine Fokusgröße von etwa 1 mm. Sollten sich die räumlichen Bedingungen zukünftig ändern, könnte ein aufwändigerer, optischer Aufbau mit mehr Linsen in Erwägung gezogen werden, um einen kleineren Fokusdurchmesser bei gleicher oder geringerer Divergenz zu erzielen.

¹⁶EDMUND OPTICS GMBH, Barrington, USA

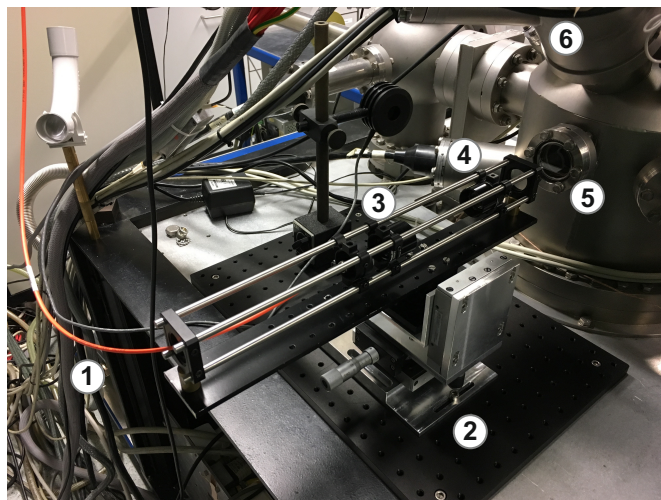


Abbildung 17: Faserauskopplung für die Laser-SNMS. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: Faserende (1); XYZ-Translationsplattform mit zusätzlichem Rotationsfreiheitsgrad und *Cage*-System (2); Kollimatorlinse (3); Fokussierlinse (4); Sichtfenster (5); Primärionenquelle des SIMS (6).

Die Fokusgröße kann auf verschiedene relevante Parameter Einfluss nehmen. Je nach Fokus und verwendeter Laserleistung kann die Leistungsdichte und damit die Ionisations-effizienz schwanken. Ein größeres Ionisationvolumen bedingt weiterhin eine Dispersion der Weglängen der zu analysierenden Partikel und damit eine Verschlechterung der Massenauflösung. Diese wurde in Kauf genommen, da in Diffusions- und Sorptionsexperimenten meist nur ein Radioisotop als Analyt eingesetzt wird. Für die Fragestellungen, die mit dem Laser-SNMS-Aufbau im Institut für Kernchemie untersucht werden, ist eine Isotopentrennung über die Massenauflösung daher nicht notwendig. Ein zu kleiner Fokus leuchtet dagegen nicht die gesamte Teilchenwolke aus, die durch den Sputterprozess entsteht. Mit einem sehr kleinen Fokus müsste die Ionisation sehr nah an der Probenoberfläche stattfinden, um eine gute Effizienz zu erzielen, was aber durch die Divergenz des Strahls behindert wird. Die gewählte Fokusgröße von etwa 1 mm bildet also einen Kompromiss, der aber auch, wie bereits erwähnt, durch die apparativen Gegebenheiten bedingt wurde. Die Güte der Wahl für Leistungsdichte und Ionisationsvolumen wurde im weiteren Verlauf durch die Aufnahme von Sättigungskurven für Gadolinium (siehe Kapitel 5.1.3) und Plutonium^[120,141] überprüft. Da im ursprünglichen SIMS-Betrieb der Abstand zwischen der Probe und dem Extraktor nur 1,5 mm betrug, wurde dieser Abstand für den weiteren Betrieb mit den Lasern aus Sicherheitsgründen auf 2,5 mm erhöht. Dies sollte verhindern, dass das Laserlicht die Probe oder die Extraktionselektrode streift.

Zu demselben Zweck wurden spezielle Aufsätze für den SIMS-Probenhalter entwickelt, bei denen die Proben auf einem Podest platziert werden. Eine genaue Beschreibung hierfür erfolgt in Abschnitt 4.2.4. Bei den SIMS-Messungen wird zwar ohne Laser gearbeitet; der vergrößerte Abstand wurde aber auch hierfür beibehalten, da so sichergestellt werden konnte, dass ohne großen Aufwand eine SIMS- und eine Laser-SNMS-Messung von derselben Probenposition aufgenommen werden können. Da die Primärionenquelle immer mit demselben Winkel zur Probe steht, treffen die Primärionen beim Absenken des Probenhalters an einer anderen Position auf die Probenoberfläche. Mit unterschiedlichen Abständen bei SIMS- und Laser-SNMS-Messungen wäre ein Verschieben des Probenhalters unvermeidbar, um dieselbe Probenposition zu analysieren.

Für den vergrößerten Abstand mussten die SIMS-Einstellungen der Primärionenquelle so verändert werden, dass die Primärionen wieder unter die Extraktionselektrode beschleunigt wurden. Im Anschluss wurden auch die Parameter des Analysators auf maximale Zählrate optimiert. Die genauen Einstellungen sind im folgenden Kapitel in Tabelle 6 aufgelistet. In Abbildung 18 sind zwei vergleichbare SIMS-Spektren von Gadoliniumfolie mit dem ursprünglichen Abstand von 1,5 mm (blau) und mit vergrößertem Abstand von 2,5 mm (pink) gezeigt. Mit größerem Abstand verschlechtert sich die nominelle Massenauflösung von rund 4000 auf etwa 1000, da alle Geometrien im Quellenbereich für den kleineren Abstand konzipiert wurden und sich dies nur teilweise durch die Einstellungen der Spannungen kompensieren lässt. Eine Trennung von Isobaren wäre aber ohnehin erst ab einer Massenauflösung von etwa 6000 realisierbar. Die Isotopentrennung dagegen bleibt von der Verschlechterung der Massenauflösung unbeeinträchtigt.

Außerdem verringert sich die Transmission um einen Faktor von etwa 2. Bei gleich bleibendem Untergrund wirkt sich dies in ähnlichem Maße auch auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus. Dies muss bei kommenden Vergleichen zwischen SIMS und Laser-SNMS mit bedacht werden. Es ist aber klar zu erkennen, dass sich mit dem veränderten Abstand weder der Dynamikbereich noch die Trennbarkeit der einzelnen Gadoliniumisotopsignale verändert hat.

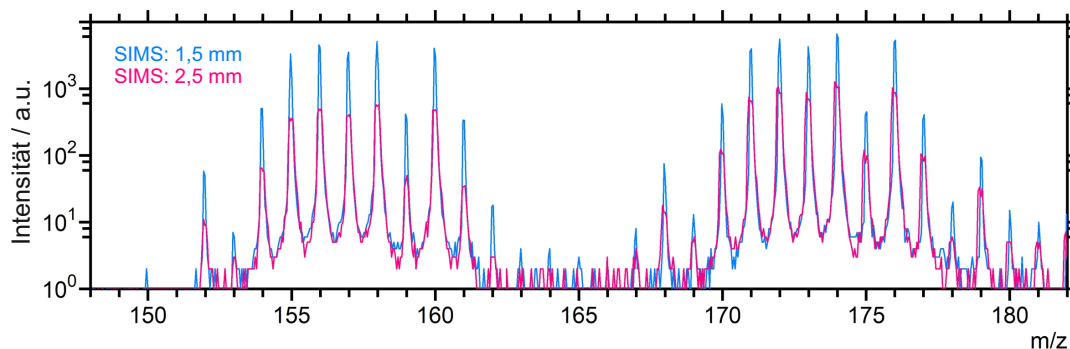


Abbildung 18: Ausschnitt der Massenspektren einer Gadoliniumfolie mit natürlicher Isotopenverteilung im Massenbereich 148–182 aufgenommen mit SIMS bei 1,5 mm Abstand (blau) und 2,5 mm Abstand (pink) zwischen Probe und Extraktionselektrode.

4.2.3 Zeitliche Kopplung von SIMS und Lasersystem

Nachdem die optische Kopplung der beiden Systeme SIMS und Laser erfolgt war, mussten die beiden noch synchronisiert werden. Um dies zu erreichen, bestand entweder die Möglichkeit, eine externe Frequenz vorzugeben und diese als *Masterclock* für beide Systeme zu verwenden, oder die Option, eine von beiden internen *Masterclocks* abzugreifen und sie dem anderen System als externe Frequenz vorzugeben. Die letztgenannte Variante wurde in diesem Fall umgesetzt, wobei die interne Frequenz des ToF-SIMS III an einem freien Ausgang des nachgerüsteten USB-TDC (vgl. Abschnitt 4.2.1) abgegriffen wurde. Diese Option hatte den Vorteil, dass an der Taktgebung des SIMS keine Veränderungen vorgenommen werden mussten, was im Hinblick auf das Alter des Geräts und die schriftliche Dokumentation diesbezüglich als sicherste Vorgehensweise angesehen wurde.

Das Signal, das am „Trigger“-Ausgang des USB-TDC über eine BNC-Buchse ausgegeben wird, ist ursprünglich zur Kontrolle anhand eines Oszilloskops vorgesehen und erwartet einen $50\ \Omega$ Abschlusswiderstand. Abgeschlossen handelt es sich um einen positiven TTL-Puls mit 94 ns Länge und etwa 300 mV–320 mV Amplitude. Die Anforderungen des Nd:YAG-Pumplasers an ein externes Triggersignal liegen allerdings bei einer Pulslänge von mehr als 100 ns und einer Amplitude $\geq 2,8\ \text{V}$. Für die Nutzung der Laser im RIMS wurde über einen Pulsgenerator von STANFORD RESEARCH SYSTEMS ein abgeschlossenes Signal von 800 ns Länge und 4 V Amplitude genutzt (vgl. Kapitel 3.2). Um das Signal des „Trigger“-Ausgangs verstärken, aufteilen und zeitlich verschieben zu können, wurde ein *Digital Delay and Pulse Generator* von BNC (vgl. Kapitel 3.2.1) erworben. Das Signal wurde dann vom USB-TDC des SIMS ohne Abschlusswiderstand als externes Trigger-

signal in den Pulsgenerator geleitet, wo auf dieser Basis an 4 verschiedenen Kanälen ein positiver TTL-Puls mit 800 ns Länge und 5 V Amplitude ausgegeben wurde. Eines dieser Signale dient unabgeschlossen als externer Trigger für den Nd:YAG-Pumplaser. Die anderen drei Signale führen unabgeschlossen zu den Steuerkarten der Pockelszellen der drei Ti:Sa-Laser. Für den Pulsgenerator wurde eine Schwellenspannung von 450 mV eingestellt, da das Signal des „Trigger“-Ausgangs am USB-TDC mit einem Störsignal niedrigerer Amplitude überlagert war.

Nachdem nun beide Systeme mit derselben *Masterclock* betrieben werden konnten, fehlte für ein erstes Laser-SNMS-Signal und die Optimierungen, die in Kapitel 5 beschrieben werden, nur noch eine Möglichkeit, um die individuellen Zeitpunkte der Laserpulse und der Extraktionsspannung des SIMS abbilden zu können. Zu diesem Zweck wurde ein induktiver *Pickup* hergestellt, indem ein BNC-Kabel abisoliert und als spulenförmige Antenne um den Ausgang des Extraktionspulsers des SIMS gewickelt wurde. Von dieser Pulseinheit wird die Extraktionsspannung zur Elektrode geleitet. Dabei steigt in jedem Messzyklus (100 μ s) das Potential von 0 V auf die jeweils eingestellte Extraktionsspannung, wird für die Dauer des Extraktionspulses auf dieser Spannung gehalten und fällt danach wieder auf 0 V ab. Die Spannungsänderung in der steigenden Flanke des Pulses lässt sich über den *Pickup* induktiv in ein elektrisches Signal umwandeln, das dann an einem Oszilloskop beobachtet werden kann. Auf diese Weise kann der Beginn des Extraktionspulses abgebildet werden. Eine ähnliche Konstruktion wurde auch von einem Kooperationspartner des SIRIUS-Projektes am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz in Hannover eingesetzt (AK Walther).^[71,101] Die Laserpulse der Ti:Sa-Laser wurden über die bereits im Lasersystem verbauten Photodioden abgegriffen (vgl. Abschnitt 3.2.4). Als Triggersignal für das Oszilloskop wurde die *Masterclock* des Systems in Form eines weiteren Ausgangs des BNC-Pulsgenerators genutzt. In Abbildung 19 sind die Signale zweier Ti:Sa-Laser in rot und orange und des induktiven *Pickups* in türkis aufgetragen, die vom Oszilloskop aus gespeichert wurden. Als Referenzpunkte wurden jeweils die überlagerten Maxima der Laserpulse (in Abbildung 19 bei 2,60 μ s) sowie das erste Minimum des oszillierenden Signals des *Pickups* verwendet (in Abbildung 19 etwa bei 2,72 μ s). Im dargestellten Fall werden die Laserpulse also etwa 120 ns vor Beginn des Extraktionspulses ausgelöst. Wie genau der zeitliche Ablauf der verschiedenen Prozesse für die Laser-SNMS erfolgen muss, wird in Abschnitt 5.1.3 erläutert.

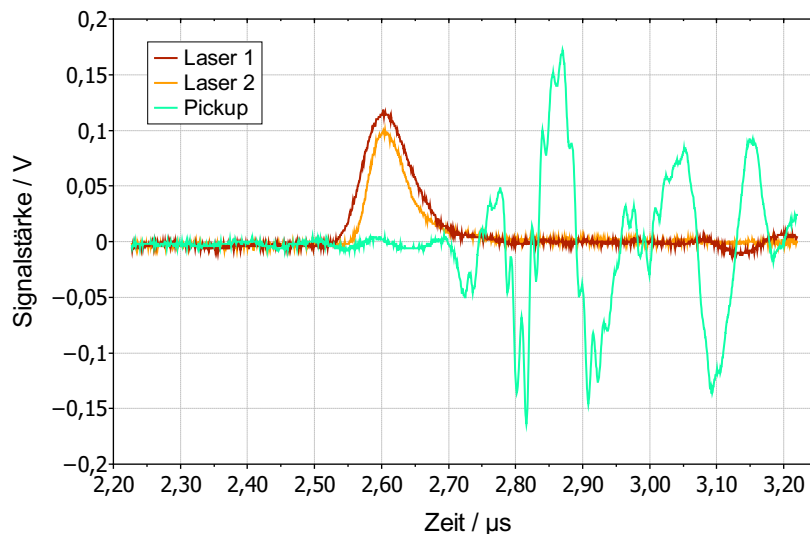


Abbildung 19: Mit dem Oszilloskop aufgenommene Signale von zwei über Photodioden erhaltenen Laserpulsen (rot und orange) und das über den induktiven *Pickup* gewonnene Signal der steigenden Flanke des Extraktionspulses (türkis). Das Oszilloskop ist hierbei auf die gemeinsame *Masterclock* des gekoppelten SIMS- und Lasersystems getriggert.

4.2.4 Sonstige Veränderungen an den Messaufbauten

An den SIMS- und RIMS-Apparaturen sowie am Lasersystem im Institut für Kernchemie wurden neben den oben beschriebenen Maßnahmen noch weitere Details verändert, um den laufenden Betrieb aufrecht zu erhalten oder zu optimieren. Diese Veränderungen wurden größtenteils in Zusammenarbeit mit [REDACTED] und [REDACTED] durchgeführt und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

ToF-SIMS III

Wie bereits in Abschnitt 3.1.4 erwähnt, wurde das Vakuumsystem des SIMS in Teilen erneuert. Hierzu wurden zunächst die beiden Vorvakuumpumpen (eine D16B Drehschieberpumpe von LEYBOLD und eine MD4 Membranpumpe von VACUUBRAND) gegen ölfreie Scrollpumpen (nXDS 6i und nXDS 15i) der Firma EDWARDS getauscht. Im späteren Verlauf entwickelte die Turbomolekularpumpe der Transferkammer (TPU 180H) einen irreparablen Defekt, woraufhin die Transferkammer, passend zur bereits vorhandenen Scrollpumpe, mit einem Pumpstand von EDWARDS ausgestattet wurde. Dieser besteht aus besagter nXDS 6i Scrollpumpe und einer nEXT 300D Turbopumpe, die gemeinsam

mit einer neuen Weitbereichs-Messröhre über einen TIC-Turbosteuergerät angesteuert werden. Der neue Pumpstand wurde durch ein Gestell ergänzt, das in Abbildung 20 (b) gezeigt ist und in der Werkstatt des Instituts für Kernchemie gefertigt wurde. Die Skizze dazu findet sich im Anhang in Abbildung 84.

Für die Verwendung des SIMS zur Laser-SNMS wurde der Probenhalter modifiziert. Durch die Benutzung der optischen Faser zum Transport des Laserlichts musste ein Kompromiss zwischen Fokusgröße und Divergenz des Laserstrahls in Kauf genommen werden. Der Fokus unter der Extraktionselektrode ist daher auf etwa 1 mm im Durchmesser beschränkt. Vor und nach diesem Fokuspunkt divergiert der Strahl, wodurch die Gefahr besteht, einen Teil des Laserlichts durch den Probenhalter abzuschneiden und so die Proben zu schädigen und Laserleistung einzubüßen. Um dies zu verhindern, wurde ein Aufsatz für den Probenhalter konzipiert, bei dem die Probe auf einem kleinen Podest mit einer Fläche von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ und einer Höhe von 2 mm platziert wird (siehe Abbildung 21 (a)). Durch diesen Aufbau gewinnt man die Freiheit, nicht nur einen Punkt der Probe unter dem Laserfokus zu platzieren, sondern eine größere Fläche der Probe gefahrlos anfahren zu können. Dieses Modell wurde später zu einer Variante mit länglichem Absatz (Abbildung 21 (b), $8 \times 28 \text{ mm}^2$) weiterentwickelt, sodass mehrere Proben simultan untergebracht werden können. Außerdem verfügt der neue Aufsatz über Gewindebohrlöcher, um eine kleberfreie Montage der Proben mit Schrauben zu ermöglichen. Es wurden noch weitere Aufsätze konzipiert, die unter anderem für die Justage mittels TEM-Grid und zum Eingießen von größeren, hohen Proben (wie z. B. Diffusionsprofilen) mit Epoxidharz oder Lotmetallen vorgesehen sind. Auch wurden Optionen entwickelt, um Proben einzuklemmen. Die entsprechenden Skizzen sind im Anhang in den Abbildungen 85-94 zu finden.

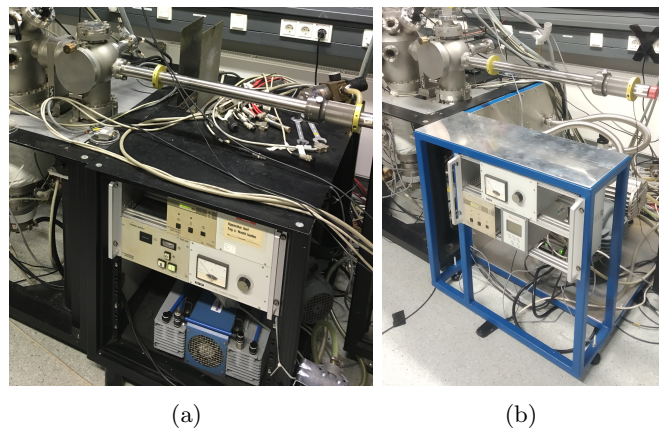


Abbildung 20: (a) Alter Aufbau des SIMS-Pumpentisches und (b) neues Gestell mit neuem Pumpstand (vgl. Anhang Abbildung 84).

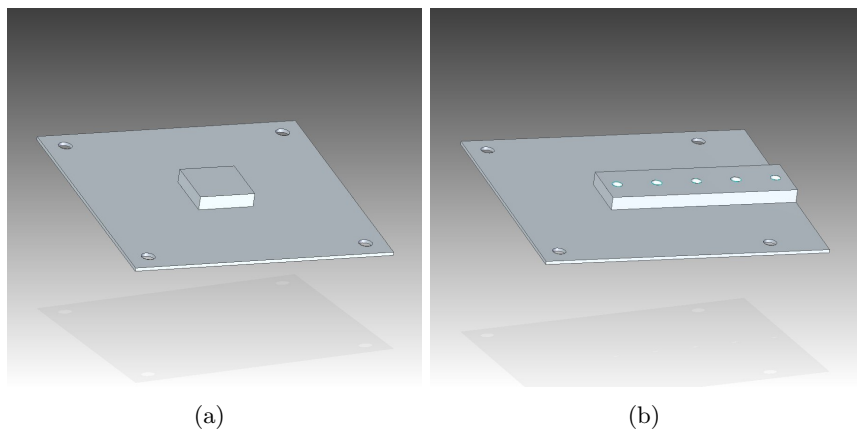


Abbildung 21: Skizzen des neu designten Aufsatzes für den SIMS-Probenhalter mit (a) quadratischem und (b) länglichem Podest.

Die LMIG des SIMS beinhaltet einige Blenden, u.a. die so genannte *Blanking Aperture*, die genutzt wird, um einen gepulsten Betrieb der Primärionenquelle zu erreichen. Sie steht daher bei Benutzung des Geräts unter starkem Primärionenbeschuss, wodurch sich nach einer gewissen Betriebszeit die Apertur vergrößern kann. Dies macht eine weitere Nutzung der Quelle unmöglich. Im Laufe dieser Arbeit trat dieser Fall bei der vorhandenen Ga-LMIG auf, weswegen die Quelle zur Wartung und Reparatur an die Hersteller-Firma IONTOF gesendet wurde. Im Zuge dieser Reparatur wurde der gesamte *Optical Stack* der Quelle ausgetauscht, neue Blenden mit Aperturen von 500 μm und 125 μm verbaut und der Ga-Emitter gewechselt.

Zudem wurde eine Mikrometerschraube der manuell verfahrbaren Probenhalterung ersetzt, die durch alterungsbedingten Verschleiß unbenutzbar geworden war. Das Gewinde dieser Schraube war derart abgetragen, dass ein Verstellen des Probentellers in z-Richtung nicht mehr möglich war. Es konnte eine baugleiche Einbaumeserschraube¹⁷ erworben werden, durch deren Einbau die vorherige Funktionalität der Verschiebe-Einheit wieder hergestellt werden konnte.

¹⁷Nr. 152-390, MITUTOYO CORPORATION, Kawasaki, Japan

Lasersystem

Am Lasersystem wurden an verschiedenen Punkten Optimierungen durchgeführt, die in den meisten Fällen auf den alterungsbedingten Verschleiß von Bauteilen zurückzuführen waren. So wurden zum Beispiel zwei defekte Hochspannungsschalter¹⁸ in der Steuerkette der Pockelszellen von Ti:Sa 2 und 3 durch einen *Push-Pull*-Schalter derselben Firma ersetzt¹⁹. Des Weiteren wurde eine Leistungskurve des Nd:YAG-Pumplasers aufgenommen, nachdem die Ausgangsleistungen der drei Ti:Sa-Laser zusehends abnahmen. Eine graduelle Abnahme der Pumpleistung mit der Zeit ist nicht ungewöhnlich, muss aber gegebenenfalls über den Pumpstrom kompensiert werden. Die Leistungskurve ist zusammen mit den letzten beiden Leistungskurven aus den Jahren 2012 und 2015 in Abbildung 22 dargestellt. Es ist eine deutliche Verminderung der Ausgangsleistung bei gleicher Pumpstromstärke zu erkennen, weswegen der Nd:YAG-Laser ab dem 03.12.2018 nicht mehr mit 31,5 A, wie zuvor, sondern mit 33,5 A betrieben wurde. Auf diese Weise wurde wieder eine Gesamtpumpleistung von 45 W sichergestellt, die auf die drei Ti:Sa-Laser aufgeteilt wird.

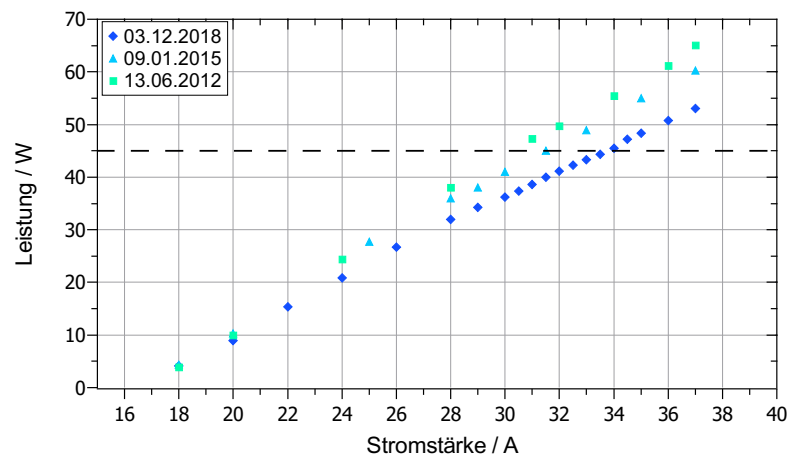


Abbildung 22: Leistungskurven des Nd:YAG-Pumplasers in Abhängigkeit der Stromstärke aus den Jahren 2012, 2015 und 2018. Die schwarze, gestrichelte Linie zeigt die erwünschte Ausgangsleistung von 45 W.

¹⁸Modell HTS 51-06, BEHLKE POWER ELECTRONICS GMBH, Kronberg, Deutschland

¹⁹Modell HTS 41-06-GSM, BEHLKE POWER ELECTRONICS GMBH, Kronberg, Deutschland

RIMS

In der Zeit dieser Doktorarbeit kam es an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz vermehrt zu Stromausfällen. Am RIMS führte dies zum Teil dazu, dass die Turbopumpen ausfielen oder nach dem Stromausfall nur mit halber Drehzahl weiter liefen. In einem solchen Fall kann das Ultrahochvakuum im Inneren der Kammern nicht gehalten werden und es kommt zu einer ungewollten Belüftung durch die Vorpumpen. Da es sich um ölgedichtete Pumpen handelt, besteht so die Gefahr der Kontamination der Vakuumkammern durch Öl. Um dem vorzubeugen, wurden die Turbopumpen der Probenkammer und des ToF-Spektrometers des RIMS mit Stromausfall-Flutern der Firma LEYBOLD (16 KF, 24 V DC) versehen, die im Falle eines Stromausfalls die Pumpen langsam belüften. Im Zuge dessen wurde ein gekoppeltes Belüftungssystem aufgebaut, das die beiden Massenspektrometer RIMS und SIMS zusammen über ein in der Wand verbautes Ventil mit Argon aus einem Nebenraum versorgen kann.

An der Probenkammer des RIMS wurde zudem aufgrund eines Defekts die Vakuummessröhre gegen ein neueres Modell²⁰ getauscht. Dabei wurden der Aufbau vereinfacht und die alten Dichtungen getauscht, wodurch das Endvakuum in der Probenkammer um eine halbe Dekade auf $9 \cdot 10^{-8}$ mbar verbessert werden konnte.

²⁰ACC2009-SP/N25, ALCATEL - ADIXEN, Annecy, Frankreich

5 Optimierung und Charakterisierung der Laser-SNMS

Im Vergleich zum normalen SIMS-Betrieb, für den das Gerät vom Hersteller konzipiert wurde, bringt der Laser-SNMS-Betrieb einige Unterschiede mit sich. Eine optimale Nachionisierung mit Lasern in der Laser-SNMS erfordert eine genaue Abstimmung vieler Parameter und einige softwareseitige Veränderungen im Vergleich zum SIMS-Betrieb.

Dies beginnt bei einer geänderten zeitlichen Abfolge der gepulsten Prozesse, z. B. der verzögerten Extraktionsspannung. Außerdem ändert sich der Entstehungsort der untersuchten Ionen von einem Pixel an der Oberfläche der Probe zu einem ausgedehnten Laserionisationsvolumen oberhalb der Probenoberfläche. Dies erfordert eine Anpassung der Spannungen innerhalb des ToF-Massenanalysators.

Bei nichtleitenden Proben werden im SIMS-Betrieb eine *Electron Flood Gun* und das so genannte *Surface Potential* zur Ladungskompensation verwendet. Im Laser-SNMS-Modus kann der Einsatz der Biasspannung die Verwendung der *Flood Gun* erschweren, weswegen diese Proben gesondert betrachtet werden müssen. Diese Einstellungen wurden durch intensive Messstudien empirisch bestimmt und werden im kommenden Kapitel beschrieben.

Die ersten Messungen und Optimierungen im Laser-SNMS-Modus erfolgten anhand leitender Proben. Die Ergebnisse hierzu finden sich in Abschnitt 5.1.3. Anschließend wurden aufbauend auf den Ergebnissen der leitenden Proben Optimierungen für nichtleitende Proben anhand einer Glaskeramikprobe durchgeführt, die in Abschnitt 5.2.3 vorgestellt werden.

5.1 Optimierungen an leitenden Proben

5.1.1 Herstellung der leitenden Proben

Die meisten Optimierungen für leitende Systeme wurden an einer 12 x 12 mm² großen Gadoliniumfolie mit natürlicher Isotopenverteilung durchgeführt, die mittels Kohlenstoffklebeband am Probenhalter befestigt wurde. Die Folie wurde zur Hälfte in konzentrierte Salzsäure gehalten, um oberflächliche Verunreinigungen zu entfernen. Bei den Messungen konnte kein nennenswerter Unterschied zwischen geätzten und nicht geätzten Positionen festgestellt werden. Die Verunreinigungen durch polymere Strukturen und Sauerstoff scheinen in erster Linie durch Restgas im SIMS und das Klebeband hervorgerufen zu werden. Es empfiehlt sich daher, direkt vor einer Messung die zu untersuchende Probenposition mithilfe des DC-Modus der LMIG zu reinigen, wie es bei vielen Messungen in dieser Arbeit gemacht wurde. Eine weitere Probenvorbehandlung mit Säure hat sich nicht bewährt und kann daher ausgelassen werden.

Um an der Gadoliniumfolie einen Abgleich der Bildausschnitte von SIMS- und Laser-

SNMS-Modus durchzuführen (vgl. Abschnitt 5.1.3 „Weitere Optimierungen und Überblick“), wurde ein TEM-Grid aus Kupfer über die Folie gelegt und dieses auf zwei Seiten mit Kohlenstoffklebeband fixiert. Auf diese Weise konnte weiterhin das Gadolinium analysiert werden, allerdings mit der Struktur des Netzes als optischen Anhaltspunkt.

Nach den Optimierungen an der Gadoliniumfolie wurde eine erste Plutoniumprobe präpariert. Hierfür wurden 10 μL einer ^{244}Pu -Lösung auf eine $9 \times 9 \text{ mm}^2$ große Titanfolie pipettiert. Der Tropfen wurde anschließend eingedampft. Bei der Lösung handelte es sich um die in Kapitel 6.3.3 (Kampagne 2017) charakterisierte Tracerlösung für RIMS-Messungen an Umweltproben. Der Durchmesser des Tropfens betrug etwa 5 mm. Die verwendeten 10 μL entsprechen dabei einer Gesamtmenge von $(8,5 \pm 0,5) \cdot 10^9$ Atomen ^{244}Pu . Mit dieser Probe wurde eine der beiden Optimierungen der PI-Pulsbreite, die Messung der Wellenzahlen und eines der beiden Experimente zum Bildabgleich durchgeführt. Die Details zu diesen Messungen sind im folgenden Abschnitt aufgeführt (vgl. Abschnitt 5.1.2).

5.1.2 Messablauf und Auswertung für die leitenden Proben

Im Ergebniskapitel 5.1.3 werden viele Messungen aus der ersten Optimierungsphase für leitende Proben in einer Reihenfolge gezeigt, die für den Leser eine logische Ordnung bilden soll. Hier sei angemerkt, dass die Messungen zum Teil in anderer Reihenfolge durchgeführt wurden. Viele der Experimente wurden mehrfach durchgeführt, wobei meist nur der letzte Durchgang vorgestellt wird. Da auch in diesem Abschnitt die Reihenfolge des Ergebniskapitels eingehalten wird, können Sprünge in den verwendeten Einstellungen auftreten. Dies ist auf eine andere Durchführungsreihenfolge zurückzuführen. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die folgenden Messungen an der schon beschriebenen Gadoliniumfolie durchgeführt.

Im Abschnitt 5.1.3 „Timing“ wird als erstes Experiment das erste Laserionensignal vorgestellt, das im SIMS-Gerät nachgewiesen wurde (vgl. Abbildung 24). Hierbei handelte es sich um zwei Vergleichsmessungen mit geblockten und mit offenen Lasern, die mit einem Bildausschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ und einer Auflösung von 128^2 Px für 100 Scans durchgeführt wurden. Dies entspricht Messzeiten von jeweils 164 s. Vor den Messungen wurde kein Sputtercleaning durchgeführt. Da es sich um eine der ersten Messungen handelt, entsprachen die Einstellungen dieser Laser-SNMS-Messungen in großen Teilen denen einer SIMS-Messung, allerdings mit einem *Extraction Delay* von 1330 ns und einer Biaseinstellung von +500 V. Am BNC-Pulsgenerator wurde für die Laser ein Timing von

98,600 μs eingestellt.

Als nächstes wird im Abschnitt 5.1.3 „Timing“ eine Messkampagne gezeigt, die zur Optimierung der Parameter *Extraction Delay* und Lasertiming diente. Hierbei wurde das *Delay* zwischen 1400 ns und 1650 ns in 50 ns-Schritten eingestellt. Zusätzlich wurde das Lasertiming in einem etwa 300 ns breiten Bereich rund um die steigende Flanke des Extraktionspulses in 10 ns-Schritten verändert. Für jede Einstellung wurde jeweils eine Messung mit resonanten Lasern und eine mit aus der Resonanz gedrehtem ersten Laser als Untergrundmessung durchgeführt. Dies ergab 430 Messungen, die ohne ein Rastern der Primärionenquelle 10 s dauerten. Vor den Messungen wurde der Bereich für ca. 5 min mit DC-Sputtern gereinigt. Die Gesamtzählraten der Untergrundmessungen wurden für jedes *Extraction Delay* gemittelt und die Mittelwerte mit Standardabweichungen gegen das *Delay* aufgetragen (siehe Abbildung 25). Außerdem wurden für jede Messung die Zählraten im Massenbereich des Gadoliniums (m/z 154–160) bestimmt und die Laserionenzählraten mit den jeweiligen Untergrundmessungen korrigiert. Die korrigierten Laserionenzählraten wurden außerdem mit den Untergrundzählraten ins Verhältnis gesetzt, um Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (S/N) zu bestimmen.

Die korrigierten Zählraten und die S/N-Verhältnisse wurden auf zwei verschiedene Arten in Abhängigkeit der verzögerten Extraktion und des Lasertimings abgebildet (vgl. Abbildung 26 und 27). Aus diesen Messungen wurden vier ausgewählt, die in Kombination ein gutes S/N-Verhältnis mit guten Zählraten vereinen.

Mit den vier gewählten Einstellungskombinationen wurde anschließend in einem ersten Versuch die Primärionenpulslänge untersucht. Diese wurde zwischen 13,5 ns und 160 ns variiert. Die Messparameter und die Probenposition waren dieselben, wie bei den Messungen zuvor, nur dauerten die Messungen hier 20 s. Es wurden insgesamt 48 Messungen durchgeführt, wobei die Hälfte zur Bestimmung des Untergrunds diente. Die untergrundkorrigierten Zählraten, der Untergrund selbst und die S/N-Verhältnisse wurden in Abhängigkeit der PI-Pulslänge aufgetragen (vgl. Abbildung 28).

Eine zweite Testreihe zur PI-Pulslänge wurde zu einem späteren Zeitpunkt an der Plutoniumprobe durchgeführt, nachdem alle Parameter optimiert waren (vgl. Abbildung 29). Auch diese Probe wurde zuvor etwa 5 min im DC-Modus gereinigt. Die 16 Messungen fanden mit einem Bildausschnitt von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ und einer Auflösung von 256^2 Px für jeweils 15 Scans statt (je 98 s). Die Auswertung erfolgte analog zur ersten Testreihe.

Mit dem bis dahin optimierten Parametersatz wurde ein Vergleich der Peakformen bei unterschiedlichen Laser-Zeitpunkten angestellt (vgl. Abbildung 30). Hierfür wurden fünf 30 s dauernde Messungen ohne Rastern der LMIG vollzogen, wobei wieder dieselbe, bereits gesputterte Position genutzt wurde. Auf Untergrundmessungen wurde verzichtet. Am BNC-Pulsgenerator wurden Lasertimings zwischen 98,665 μs und 98,745 μs eingestellt.

Die Ergebnisse für den Vergleich der beiden Biaseinstellungen +500 V und -500 V wird im Anschluss zu den vorherigen Ergebnissen im Abschnitt 5.1.3 „Massenanalysator“ gezeigt (vgl. Abbildung 31). Die Messungen hierzu fanden chronologisch vor den zuvor gezeigten Ergebnissen statt. Hierbei wurden zwei Untergrundmessungen mit geblockten Lasern gegenübergestellt, für die unterschiedliche Biasspannungen verwendet wurden. Die sonstigen Parameter ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$, 128^2Px , 49 s) waren bei beiden Messungen gleich. Zu diesem frühen Zeitpunkt in der Optimierungsphase lag das *Extraction Delay* noch bei 1500 ns, die Abzugsenergie bei 1300 V, die PI-Pulsbreite bei 13,5 ns und die Reflektronspannung bei 20 V. Auch hier wurde die Oberfläche der Probe zuvor mittels *Sputtercleaning* von Verunreinigungen befreit.

Die Optimierung der Parameter des ToF-Massenanalysators erfolgte in einer Messreihe mit 660 Einzelmessungen, die ohne Rastern der LMIG 20 s dauerten. Hierbei wurden die Parameter Abzugsenergie, Analysator-Linse und Reflektronspannung in Abhängigkeit voneinander variiert. Für die Abzugsenergie wurden Werte von 1000 V bis 2000 V in 100 V-Schritten getestet. Die Analysator-Linse wurde von 57 % bis 79 % in 2 %-Schritten verändert. Dies erfolgte für die Reflektronspannungen 5 V, 14 V und 20 V. Zudem wurden alle diese Messungen einmal mit ausgeschaltetem *Buncher* und einmal mit einer *Buncher*-Spannung von 2850 V durchgeführt. Um alle Messungen an einem Messtag unterbringen zu können, wurde auf Untergrundmessungen verzichtet. Die Oberfläche wurde zuvor im DC-Modus gereinigt. Exemplarisch wurden die Zählraten gegen die Extraktionsspannung und die Analysator-Linse aufgetragen für eine Reflektronspannung von 5 V (vgl. Abbildung 32).

Bei den untersuchten Laserparametern wurden die Optimierung der Position (vgl. Abbildung 33) und die Bestimmung der Sättigungsleistungen (vgl. Abbildung 34) an der gesputterten Gadoliniumfolie und ohne Rastern der LMIG vorgenommen (vgl. Abschnitt 5.1.3 „Laserparameter“). Für die Laserposition wurden 206 Messungen mit 20 s Länge durchgeführt, während die Position des Laserfokus unter der Extraktionselektrode mit der X- und der Y-Stellschraube der XYZ-Translationsplattform (vgl. Abschnitt 4.2.2) verschoben wurde. Für die Sättigungsleistungen waren es 64 Messungen mit 10 s Dauer. Dabei wurden jeweils zwei Laser bei maximaler Leistung betrieben während der dritte Laser schrittweise mit einem Graukeil abgeschwächt wurde. Es wurden keine Untergrundmessungen durchgeführt. Der Fit der erhaltenen Daten wird bei den Ergebnissen diskutiert.

Eine Überprüfung der Wellenzahlmaxima fand für Plutonium an der aufgetropften Probe statt (vgl. Abbildung 35). Auch diese wurde zuvor im DC-Modus gereinigt. Es wurden nur die Maxima des ersten und des zweiten Anregungsschritts in insgesamt 92 Messungen geprüft. Diese fanden mit einem Bildausschnitt von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ und einer Auflösung

von 128^2 Px statt und dauerten 82 s (50 Scans). Auf Untergrundmessungen wurde bei dieser Untersuchung ebenfalls verzichtet. Die Einstellungen entsprachen den optimierten Parametern, die in Abschnitt 5.1.3 „Weitere Optimierungen und Überblick“ aufgelistet sind. Allerdings wurde die PI-Pulsbreite auf 100 ns erhöht, um eine bessere Signalintensität zu erhalten. Die Wellenzahl jeweils eines Lasers wurde über das intern verbaute Fabry-Perot-Etalon verändert, während die beiden anderen auf den in Tabelle 2 gezeigten Maxima verblieben. Dabei wurde in allen drei Schritten mit maximaler Laserleistung gearbeitet. Die erhaltenen Zählraten bei m/z 244 wurden bei beiden Anregungsschritten mithilfe von FITYK^[132] mit Gauß-Funktionen der Form

$$y = a_0 \cdot \exp \left[-\ln(2) \cdot \left(\frac{x - c}{b} \right)^2 \right] \quad (20)$$

gefittet. Hierbei ist h die Höhe, c der x -Wert des Maximums und b die Linienbreite (*Half Width at Half Maximum*, HWHM).^[142] Die Darstellung der Fits erfolgte in QTIPLLOT (Version 1.0.0).^[133]

Das Abgleichen der Bildausschnitte von SIMS und Laser-SNMS wurde während des Optimierungsprozesses sehr oft durchgeführt, da es essentiell für die ergänzende Nutzung der beiden Methoden war und der Bildausschnitt durch viele Parameter der LMIG, aber auch durch den Analysator beeinflusst wird. Gezeigt werden zum einen sehr frühe Optimierungen an der Gadoliniumfolie, auf der ein TEM-Grid platziert wurde (vgl. Abbildung 36), und zum anderen spätere Messungen am Plutoniumtropfen (vgl. Abbildung 37). Bei der Optimierung an der Gadoliniumfolie wurde keine Reinigung durch Sputtern durchgeführt. Die Plutoniumprobe wurde dagegen für etwa 5 min mit dem DC-Modus der LMIG behandelt. Während der Optimierung wurde oft nur kurz gemessen, bis Strukturen erkennbar waren. Anschließend wurde eine kleine Korrektur des Bildausschnitts mithilfe der Parameter X-Target, Y-Target sowie X- und Y-Sensitivität der LMIG vorgenommen. Dies wurde so oft wiederholt, bis eine Übereinstimmung des Bildausschnitts vorlag. Für beide Proben wurden Bildüberlagerungen mit der *Overlay*-Funktion in SURFACELAB V6.6^[122] erzeugt.

Das Endergebnis beider Optimierungen wird mit jeweils drei Messungen gezeigt: je eine im Kationen-SIMS-Modus, eine im Anionen-SIMS-Modus und eine im Laser-SNMS-Modus. Der Bildausschnitt lag bei $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ mit einer Auflösung von 128^2 Px (Gadolinium) beziehungsweise 256^2 Px (Plutonium). Beim Gadolinium dauerten die Messungen 30 Scans (49 s) bis auf die Anionenmessung, die aufgrund hoher Zählraten auf 10 Scans (16 s) beschränkt wurde. Die Einstellungen waren dieselben wie beim Vergleich der beiden Biasspannungen, die weiter oben beschrieben wurden. Beim Plutonium wurden alle drei Messungen mit 200 Scans (1311 s) durchgeführt, da die Zählraten auf dem Analyten

deutlich geringer ausfielen. Als Einstellungen kamen die optimierten Parameter aus Tabelle 6 zum Einsatz.

Zuletzt werden im Abschnitt 5.1.3 „Weitere Optimierungen und Überblick“ die Spektren von Vergleichsmessungen zwischen SIMS und Laser-SNMS mit den optimierten Parametern gezeigt (vgl. Abbildung 40). Es handelt sich dabei um drei Messungen von 20s Länge ohne Rastern der LMIG, wobei es sich bei der dritten Messung um eine Untergrundmessung mit geblockten Lasern handelte. Die Messungen wurden an der gesputterten Gadoliniumfolie durchgeführt.

Messung und Bearbeitung der Daten wurden mit SURFACELAB V6.6^[122] durchgeführt. Die weitere Auswertung erfolgte mit MICROSOFT EXCEL 2010^[143] und QTIPLOT (Version 1.0.0)^[133]. Die Bilder wurden mit CORELDRAW X7 V5^[144] final bearbeitet.

5.1.3 Ergebnisse der Optimierung der Laser-SNMS an leitenden Proben

Die Optimierungsphase an leitenden Proben ließ sich in unterschiedliche Abschnitte gliedern, die auch für die Darstellung der Ergebnisse im Folgenden verwendet werden sollen. Es sei angemerkt, dass die sich Optimierungen bei der Durchführung überlappten und gegenseitig bedingten. Z. B. erfolgte die genaue Positionierung der Laserstrahlen unter der Extraktionselektrode sehr früh nach dem Erhalten des ersten Laserionensignals. Zum Zwecke der Übersichtlichkeit wird dies erst bei den weiteren Optimierungen der Laserparameter gegen Ende des Kapitels diskutiert.

Der erste, und vermutlich wichtigste, Schritt nach der Einkopplung der Laser in das SIMS (vgl. Abschnitt 4.2) bestand in der zeitlichen Abstimmung der verschiedenen gepulsten Vorgänge, also des Primärionenpulses (PI-Pulses), des Laserpulses und des Abzugspulses des Analysators. Von diesem Timing hängt ab, ob Laserionen überhaupt entstehen können und ob sie in den Massenanalysator beschleunigt werden. Da das Laserionensignal entsprechend empfindlich für die exakte zeitliche Kopplung ist, wurden diese Parameter zu Beginn variiert, um ein erstes Signal zu produzieren. Näheres hierzu findet sich im folgenden Abschnitt 5.1.3 „Timing“.

Ein zweiter Optimierungsschritt befasste sich mit dem Weg der Laserionen durch den Massenanalysator hin zum Detektor. Verschiedene ToF-Parameter wurden dabei in Abhängigkeit voneinander verändert, um eine möglichst gute Transmission zu erreichen. Die Details dazu finden sich im Abschnitt 5.1.3 „Massenanalysator“.

In einem dritten Optimierungsschritt wurde das Augenmerk auf die Laser gesetzt. Dabei wurden die Position der Laserfoki unter der Extraktionselektrode optimiert, die Sättigungsleistungen der drei Laserschritte untersucht und überprüft, ob die Wellenzahlen auf die Maxima der Übergänge eingestellt waren (vgl. Abschnitt 5.1.3 „Laserparameter“).

Die Ergebnisse der Optimierungen werden im Abschnitt 5.1.3 „Weitere Optimierungen und Überblick“ tabellarisch zusammengefasst.

Die im Nachfolgenden gezeigten Optimierungen wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] durchgeführt. Eine weitere Verbesserung der Einstellungen für leitende Proben wurde nachfolgend von [REDACTED] und [REDACTED] durchgeführt.^[120,141]

Timing

Erstes Laserionensignal

Der entscheidende Schritt, um ein erstes Laserionensignal im SIMS-Gerät zu erhalten, war die richtige zeitliche Einordnung der Laserpulse in den zeitlichen Ablauf eines SIMS-Analysezyklus. Sobald sich die Neutralteilchenwolke über der Probenoberfläche ausbreitet, müssen die Laser in das SIMS eingestrahlt werden. Nur dann können die Neutralteilchen ionisiert und anschließend detektiert werden. Dabei gibt es ein gewisses Zeitfenster, in dem Laserionen generiert werden können, das von der Größe des Laserfokus und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Neutralteilchen abhängt. Als Referenzpunkt wäre der Primärionenpuls hilfreich. Apparativ umgesetzt werden konnte aber nur der in Abschnitt 4.2.3 beschriebene Pickup, mit dem der Extraktionspuls als Referenzpunkt abgebildet werden konnte. Für die Laser-SNMS muss der Extraktionspuls mit einem *Extraction Delay* versehen, also zeitlich verzögert werden. Nur so kann über die Biasspannung an der Extraktionselektrode ein Gegenfeld angelegt werden, das die entstandenen Sekundärionen für den Detektionsprozess unterdrückt (vgl. Kapitel 4.1).

In Abbildung 23 sind die ersten 20 μs eines Analysezyklus abgebildet, um die grundsätzlichen Zeitabläufe eines Analysezyklus für die SIMS und die Laser-SNMS schematisch gegenüber zu stellen. Es können in der SIMS unterschiedliche Zykluslängen eingestellt werden. Als Standard wird ein Zyklus mit 100 μs verwendet. Diese Dauer ist auch für die Laser-SNMS optimal, da das Lasersystem mit 10 kHz betrieben wird.

Im SIMS-Modus liegt der 13,5 ns breite Primärionenpuls innerhalb des Extraktionspulses (etwa 10 μs). Für den Laser-SNMS-Modus wurde die PI-Pulslänge auf 40 ns bzw. 150 ns erhöht, was in den folgenden Abschnitten für leitende und nichtleitende Proben erläutert wird. Außerdem wird der Extraktionspuls mithilfe des *Extraction Delay* verzögert. In der restlichen Zeit des Zyklus wird die Biasspannung an der Extraktionselektrode angelegt. Beim Wechsel zwischen Bias- und Extraktionsspannung liegt die Extraktionselektrode für einen kurzen Zeitraum auf 0 V. An der steigenden Flanke des Extraktionspulses sind dies 80 ns, bei der fallenden Flanke 180 ns. In diesem Zeitraum werden die Laserpulse mit etwa 30 ns Halbwertsbreite in die Apparatur eingestrahlt. In beiden Modi, SIMS und Laser-SNMS, ist es möglich die *Flood Gun* zur Ladungskompensation zu verwenden.

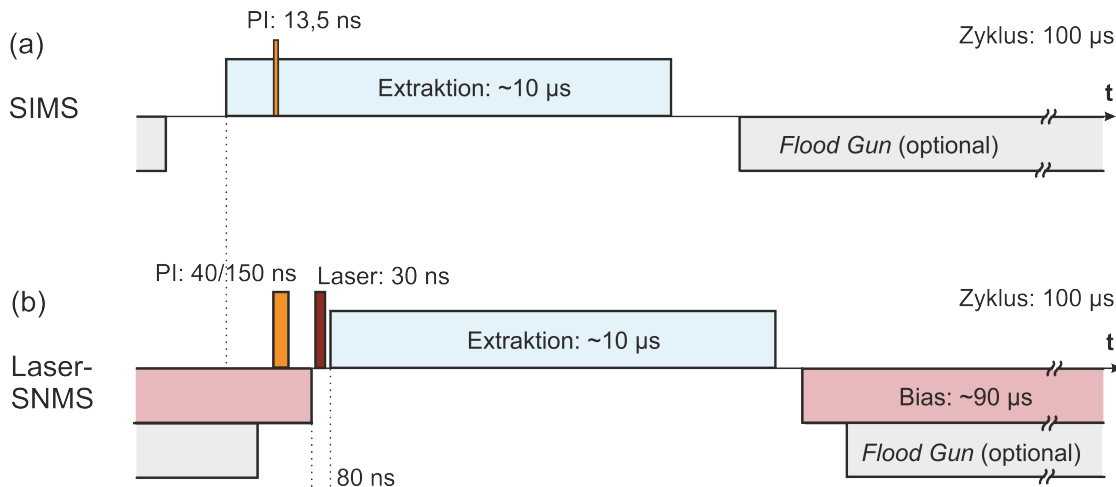


Abbildung 23: Schematische Darstellung der zeitlichen Abläufe der gepulsten Prozesse bei SIMS (a) und Laser-SNMS (b). Die Hauptunterschiede liegen in der verzögerten Extraktion, der zugeschalteten Biasspannung und den eingestrahelten Laserpulsen bei der Laser-SNMS.

Veränderungen an diesem zeitlichen Ablauf sind nicht beliebig einstellbar. Der Extraktionspuls lässt sich verzögern und in seiner Spannung anpassen. Die Länge des Extraktionspulses kann dabei nicht beeinflusst werden.

Genau anders herum verhält es sich beim Primärionenpuls. Der Startpunkt ist festgelegt, aber die Länge kann variiert werden. Die Länge der Laserpulse ist apparativ bedingt und nicht veränderlich. Durch eine Verzögerung des Triggersignals am BNC-Pulsgenerator (vgl. Abschnitt 4.2.3) können diese aber zeitlich verschoben werden.

Die Biasspannung kann in ihrer Intensität und Polarität verändert werden, ist aber zeitlich fix an den Extraktionspuls gekoppelt. Start- und Endpunkt des *Flood Gun*-Pulses hängen ebenfalls vom Extraktionspuls ab, lassen sich aber jeweils um einige Mikrosekunden verschieben.

Die optimale Verzögerung der Extraktionsspannung war zu Beginn des Optimierungsprozesses nicht bekannt und musste erst experimentell ermittelt werden. Als Anhaltspunkt diente ein Vorgehen, das für den *Delayed Extraction*-Modus bei SIMS-Messungen angewendet werden kann. Dieser Modus wird, unabhängig von einer Nachionisation mit Lasern, bei topografisch anspruchsvollen Proben angewendet, um gleichmäßigere Abbildungen der Probenoberfläche zu erhalten.^[145]

Hierfür wird, wie der Name besagt, ebenfalls die Extraktionsspannung verzögert. Das *Delay* wird dabei schrittweise erhöht bis der Bildausschnitt des Sekundärionenbildes schwimmt und sich leicht nach links verschiebt. Bei dieser Einstellung trifft ein Teil

des Primärionenpulses auf die Oberfläche bevor das Feld des Extraktionspulses anliegt, wohingegen der restliche Teil der Primärionen das Feld des Extraktionspulses schon spürt und abgelenkt wird. Mit diesem *Extraction Delay* entspricht der Zeitpunkt des Anschaltens der Extraktionsspannung genau dem Auftreffen der Primärionen auf der Oberfläche.

Erhöht man das *Delay* weiter, wird das Sekundärionenbild wieder scharf und verschiebt sich weiter nach links, bis es an einer Position verharret.^[101] Ab diesem Zeitpunkt erreicht das gesamte Primärionenpaket die Oberfläche feldfrei, also vor dem Extraktionspuls. Ziel im *Delayed Extraction*-Modus ist es, dass auch die Sekundärionen sich feldfrei ausbreiten können, weswegen üblicherweise das *Delay* anschließend noch um 15 ns weiter erhöht wird.

In der hier verwendeten Softwareversion SURFACELAB V6.6^[122] bezieht sich das *Extraction Delay* auf die Masterclock als Startpunkt, wobei ein durch die Hardware bedingter Offset hinzu kommt. Bei Verwendung unterschiedlicher PI-Pulsängen müssen im *Delayed Extraction*-Modus entsprechend auch verschiedene *Delay*-Einstellungen vorgenommen werden, um das gesamte Primärionenpaket außerhalb des Extraktionspulses zu platzieren. Das Verschwimmen und Verschieben des Bildausschnitts, also das Auftreffen der PI auf die Oberfläche, tritt hier bei Einstellungen zwischen 1080 und 1160 ns für das *Delay* auf. In neueren Softwareversionen ab V6.7 bezieht sich das *Delay* direkt auf den Zeitpunkt, zu dem die letzten Primärionen des Pakets auf die Oberfläche treffen. Entsprechend liegen die Einstellungen in diesen Fällen nahe bei 0 ns Verzögerung.^[121] Für die Laser-SNMS würde die Verwendung der neueren Software bedeuten, dass eine Veränderung der PI-Pulsänge automatisch das *Extraction Delay* verschiebt. Dies war einer der Gründe, weswegen auf ein Update zu Version 6.7 bisher verzichtet wurde.

Als Startwert für die Optimierungen wurde auf die oben genannte Weise ein *Extraction Delay* von 1330 ns gewählt. Ohne dass eine Verzögerung der Laser am Pulsgenerator eingestellt wurde, lagen die Laserpulse bei ersten Tests innerhalb des Extraktionspulses (2,46 μ s nach Beginn des Pulses). Auf diese Weise konnten keine Laserionen erzeugt werden. Aus Erfahrungen des Kooperationspartners in Hannover^[71,101] wurde erwartet, dass die Laserpulse kurz vor oder etwa zu Beginn der steigenden Flanke des Extraktionspulses platziert werden sollten. Die Laserpulse konnten zeitlich aber nicht früher eingestellt werden.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde am Pulsgenerator (BNC) eine Verzögerung der Laser von 98,6 μ s eingestellt. Da mit einem 100 μ s Zyklus gearbeitet wurde, konnten die Laser so an den Beginn des jeweils nächsten Zyklus verschoben werden. Sie befanden sich nun 60 ns nach Beginn der steigenden Flanke des Extraktionspulses. Auf diese Weise konnte mit der neuen Methode Laser-SNMS das erste Laserionensignal erhalten werden,

das in Abbildung 24 dargestellt ist. Anhand des hellblauen Untergrundsignals ist zu erkennen, dass die Einstellungen keine gute Unterdrückung des SI-Untergrunds lieferten. Bei der Messung mit Lasern (in dunklerem Blau) kann aber eine Signalerhöhung festgestellt werden. Der Analysator war zu diesem Zeitpunkt noch nicht auf den neuen Entstehungsort der Laserionen optimiert, weswegen diese nur als ein einziger, ausgeschmierter Peak unter dem SI-Untergrund erschienen. Trotz der niedrigen Zählraten und der geringen Massenauflösung bildete dieses erste Laserionensignal die Grundlage für alle weiteren Messungen, da ab diesem Zeitpunkt Optimierungen hin zu größeren Zählraten möglich waren.

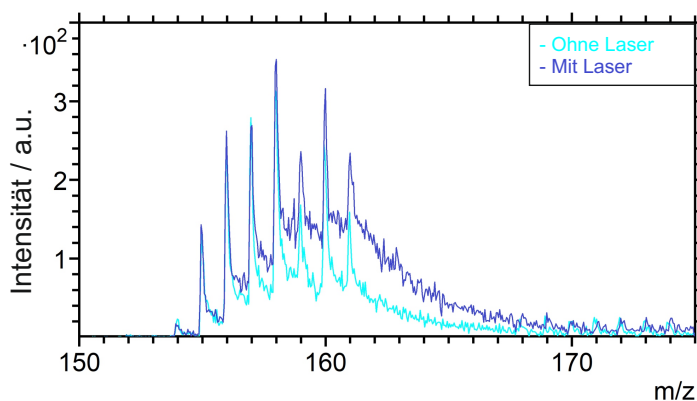


Abbildung 24: Gezeigt sind zwei Massenspektren im Massenbereich m/z 150–175 des ersten Laserionensignals auf einer Gadoliniumfolie. In hellem Türkis ist der dominante SI-Untergrund gezeigt. Im Verlauf der Messung mit eingeschalteten Lasern (dunkleres Blau) ist eine Überhöhung des Untergrundsignals durch Laserionen zu erkennen, die zu höheren Massen verschoben und schlecht aufgelöst ist.

***Extraction Delay* und Lasertiming**

Bei den anschließenden Optimierungen wurde zunächst das Untergrundverhalten in Abhängigkeit des *Extraction Delay* untersucht. Die Untergrundunterdrückung findet in erster Linie durch die Biasspannung statt. Wann diese anliegt, kann in der Steuersoftware aber nur indirekt über das *Extraction Delay* bestimmt werden. An der Extraktionselektrode wird automatisch zwischen der Bias- und der Abzugsspannung gewechselt. Der einzige freie Parameter ist der Zeitpunkt, zu dem der Extraktionspuls beginnt. Wird das

Delay zu klein gewählt, verbleiben noch Sekundärionen im Spalt zwischen Probe und Extraktionselektrode. Diese werden beim Einsetzen der Extraktionsspannung in den Massenanalysator beschleunigt, wodurch ein höherer Untergrund in der Laser-SNMS-Messung hervorgerufen wird. Wählt man das *Delay* allerdings zu groß, driften alle Teilchen aus dem sensitiven Volumen der Elektrode und es können keine Laserionen mehr untersucht werden. Es musste also ein Kompromiss zwischen diesen beiden Effekten gefunden werden. In Abbildung 25 ist das Untergrundsignal mit einem aus der Resonanz gedrehten Laser in Abhängigkeit der Verzögerung gezeigt. Da beim ersten Signal in Abbildung 24 mit einem *Delay* von 1330 ns noch fast keine Unterdrückung stattfand und das Spektrum von den Sekundärionen dominiert wurde, wurde bei diesen Messungen erst bei einem *Delay* von 1400 ns begonnen. Es wird deutlich, dass auch dieser Wert noch keine suffiziente Unterdrückung der SI liefert. Bei den darauf folgenden Einstellungen ab 1450 ns werden die Unterschiede sichtbar geringer. Es bleibt aber festzuhalten, dass im untersuchten Bereich ein größeres *Extraction Delay* in jedem Fall zu einer Verringerung des SI-Untergrunds beiträgt.

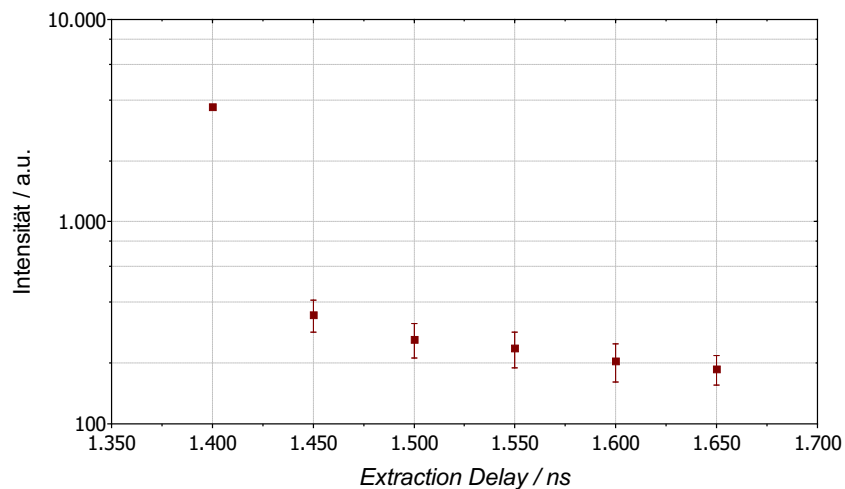


Abbildung 25: Gezeigt sind die Untergrundsignale mit aus der Resonanz gedrehtem Laser in Abhängigkeit des eingestellten *Extraction Delay* mit 3σ -Fehlerbalken. Die Untergrundunterdrückung hängt primär von der Spannung und dem Zeitpunkt des Bias ab. Dieser Zeitpunkt wird hierbei indirekt durch das *Extraction Delay* bestimmt.

Neben dem Untergrundverhalten wurde in erster Linie die Laserionenzählrate als Gütekriterium verwendet. Aus diesem Grund wurde die Zählrate in einer aufwändigen Messkampagne untersucht, in der bei verschiedenen *Delay*-Einstellungen das Lasertiming in

10 ns-Schritten verschoben wurde. Diese Untersuchung wird in den beiden Abbildungen 26 und 27 dargestellt. Abbildung 26 zeigt die untergrundkorrigierte Zählrate in Abhängigkeit des Lasertimings. Dieses ist relativ zur steigenden Flanke des Extraktionspulses angegeben ($x=0$). Negative Werte zeigen die Laserpulse vor, positive innerhalb des Extraktionspulses. Die verschiedenen Kurven entsprechen den unterschiedlichen *Delay*-Einstellungen. Von den getesteten Kombinationen wurden vier als optimale Werte bestimmt und für weitere Untersuchungen verwendet. Diese sind in der Vergrößerung von Abbildung 26 blau umrandet. Die gewählten Werte entsprechen nicht exakt den Maxima der jeweiligen Kurven. Der Grund hierfür wird klar, wenn Abbildung 27 in die Betrachtung mit einbezogen wird.

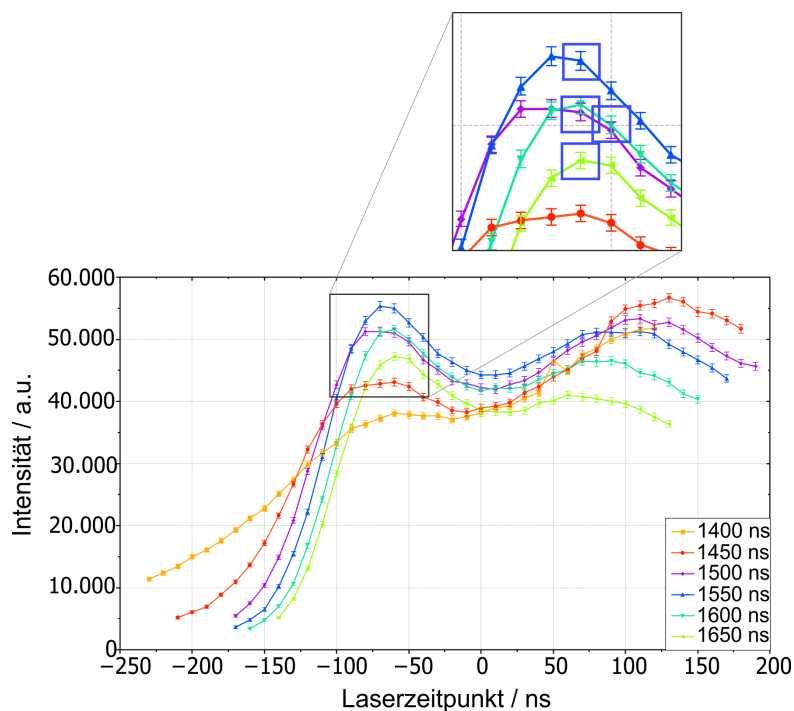


Abbildung 26: Untergrundkorrigierte Zählraten mit 3σ -Fehlerbalken von Laser-SNMS-Messungen in Abhängigkeit des Lasertimings bei verschiedenen Einstellungen des *Extraction Delay*. Das Lasertiming ist relativ zur steigenden Flanke des Extraktionspulses ($x=0$) angegeben. Negative Werte zeigen einen Laserpuls vor, positive innerhalb des Extraktionspulses. Für die Verzögerungen von 1500–1650 ns wurde jeweils ein Lasertiming für weitere Untersuchungen gewählt und blau umrandet (vgl. hierzu die alternative Darstellung in Abbildung 27).

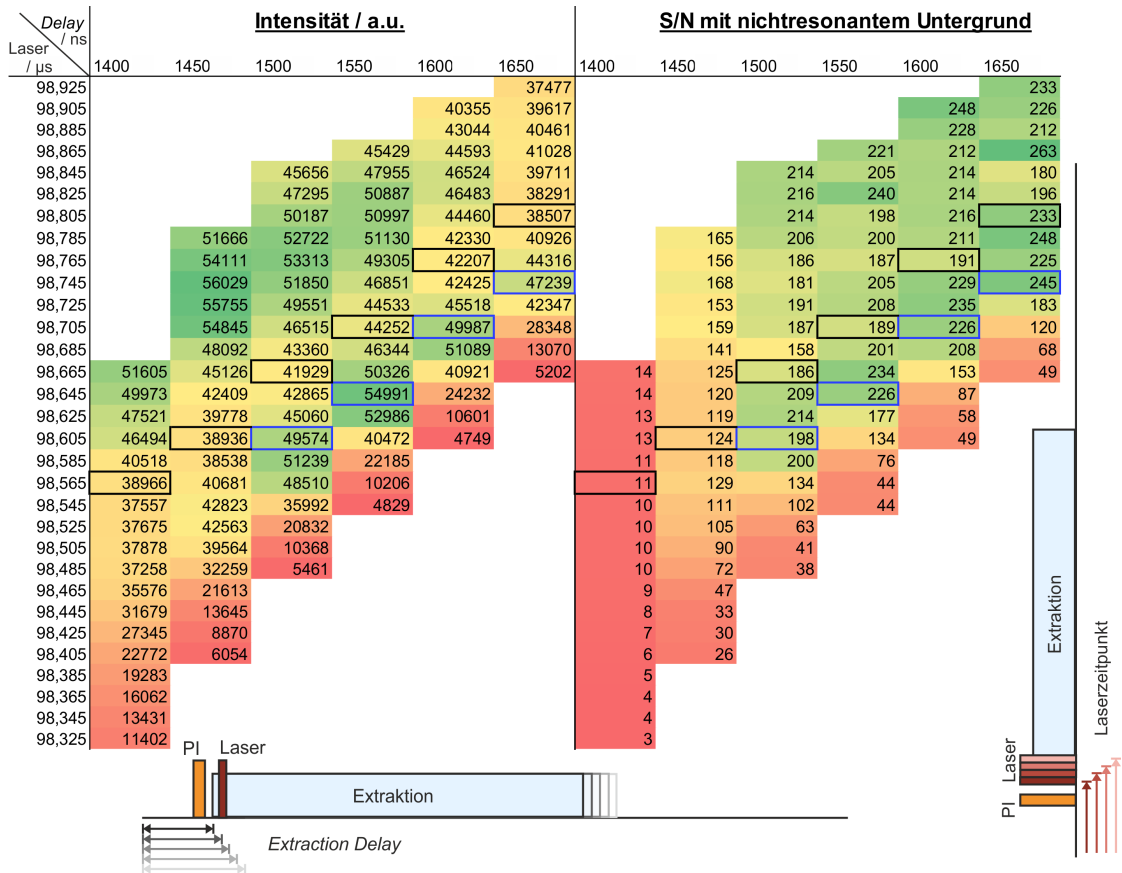


Abbildung 27: Dargestellt sind die farblich codierten, untergrundkorrigierten Zählraten an Gd-Laserionen (links) in der Laser-SNMS und die daraus jeweils berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (rechts) in Abhängigkeit des eingestellten *Extraction Delay* und des Lasertimings. Schwarz umrandet sind die Einstellungen, bei denen der Laserpuls genau in der ansteigenden Flanke des Extraktionspulses liegt (vgl. $x=0$ in Abbildung 26). Blau umrandet sind die Kompromisse zwischen Zählrate und Signal-zu-Rausch-Verhältnis dargestellt, die für weitere Optimierungen gewählt wurden.

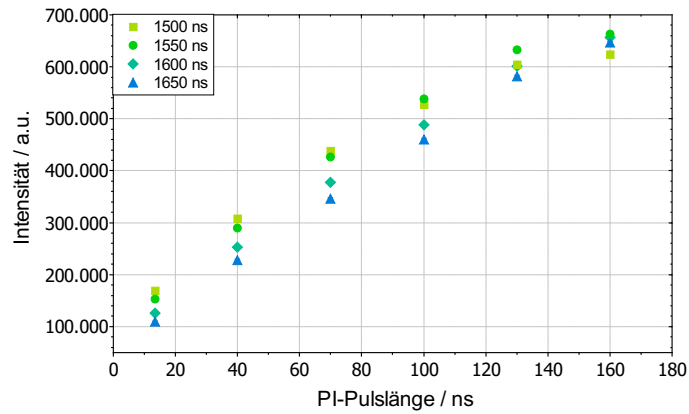
Auf der linken Seite von Abbildung 27 sind dieselben Daten aufgetragen wie in Abbildung 26. Hier wurden allerdings die absoluten Werte für das Lasertiming als Y-Achse angegeben, wie sie am BNC-Pulsgenerator eingestellt wurden. Das *Extraction Delay* bildet die X-Achse und die untergrundkorrigierten Zählraten sind farblich codiert abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden hier nicht alle Werte gezeigt, sondern die Daten künstlich auf 20 ns-Schritte reduziert. In der Auswertung wurden alle Daten berücksichtigt.

Auf der rechten Seite sind in der gleichen Abhängigkeit die aus den Zählraten und dem

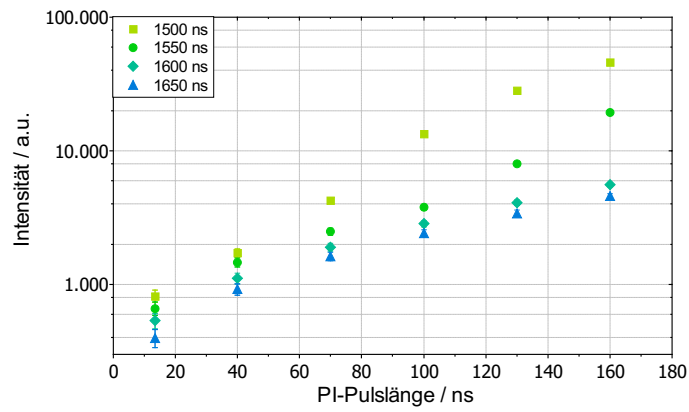
Untergrund berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (S/N) aufgetragen. Die schwarz umrandeten Felder entsprechen den Werten mit $x=0$ in Abbildung 26, also den Einstellungen, bei denen die Laserpulse sich an der aufsteigenden Flanke des Extraktionspulses befinden. Werte oberhalb dieser Felder zeigen die Laserpulse innerhalb des Extraktionspulses; Werte darunter entsprechen den Laserpulsen vor der Extraktion. Blau umrandet sind die als Optimum gewählten Einstellungen, die auch in Abbildung 26 derart markiert sind. Ein Vergleich der linken und der rechten Seite von Abbildung 27 macht deutlich, dass die höchsten Zählraten nicht zwingend den größten S/N-Verhältnissen entsprechen. Gerade bei den geringeren Verzögerungen von 1400 ns und 1450 ns zeigt sich, dass die teils sehr hohen Zählraten durch das zu hohe Untergrundlevel gekontert wurden, wie es sich bei der Untersuchung des Untergrunds in Abbildung 25 bereits abzeichnete. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird dadurch negativ beeinflusst. Als optimale Werte wurden schließlich Kombinationen gewählt, die Kompromisse aus hohen Zählraten und hohen S/N-Verhältnissen darstellten. Bei allen diesen vier Werten befinden sich die Laserpulse zeitlich etwa 50–60 ns vor dem Extraktionspuls.

Primärionenpuls

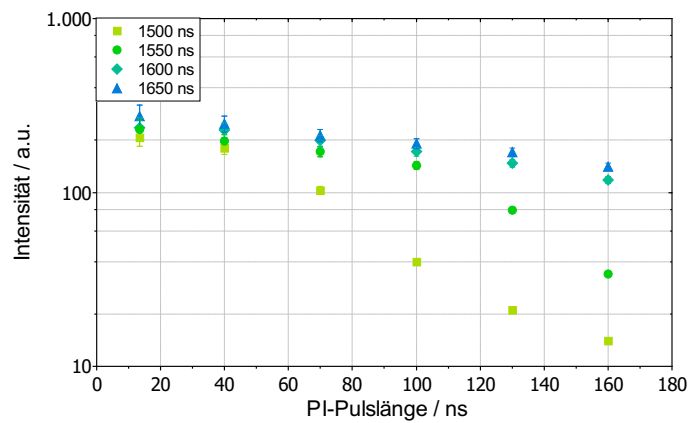
Im Anschluss wurden die vier blau umrandeten Einstellungen mit verschiedenen Primärionenpulslängen gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 28 gezeigt. Hierbei sind die untergrundkorrigierten Zählraten der Laserionen (a), die Untergrundzählraten (b) und die berechneten S/N-Verhältnisse (c) gegen die PI-Pulslänge aufgetragen. Die farblichen Verläufe in Abbildung 28 entsprechen den vier Einstellungen. Die generellen Trends liegen in einem Anstieg sowohl der Laserionen als auch des Untergrunds mit steigender PI-Pulslänge. Dies war zu erwarten, da mehr Primärionen zu einer dichteren Auffüllung des Zwischenraums von Probe und Extraktionselektrode sowohl mit Neutralteilchen (mehr Laserionen) als auch mit Sekundärionen (mehr Untergrund) führen. Wie in Abbildung 25 ist auch hier eine bessere Untergrundunterdrückung bei längeren Verzögerungen zu beobachten (vgl. farbige Kurven in Abbildung 28 (b)). In dieser Untersuchung überwiegt der Anstieg des Untergrunds mit steigender PI-Pulslänge den Anstieg der Laserionenzählrate. Dies wird anhand der berechneten S/N-Verhältnisse sichtbar, die einen generellen Abwärtstrend zeigen. Wiederum als Kompromiss zwischen Zählrate und S/N-Verhältnis wurde bei dieser Optimierung eine PI-Pulslänge von 40 ns zusammen mit einem *Extraction Delay* von 1650 ns (blaue Dreiecke) und einem Lasertiming von 98,745 μ s gewählt.



(a) Zählrate Laserionen



(b) Zählrate Untergrund



(c) Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Abbildung 28: Zählraten mit 3σ -Fehlerbalken der Laserionen (a) und des Untergrunds (b) bei m/z 154–160 bei der Laser-SNMS an einer Gadoliniumfolie sowie daraus berechnete S/N-Verhältnisse (c) in Abhängigkeit der Primärionenpulslänge. Durchgeführt wurden die entsprechenden Messungen mit den vier blau markierten Einstellungen für das *Extraction Delay* und das Lasertiming in Abbildung 26 und 27.

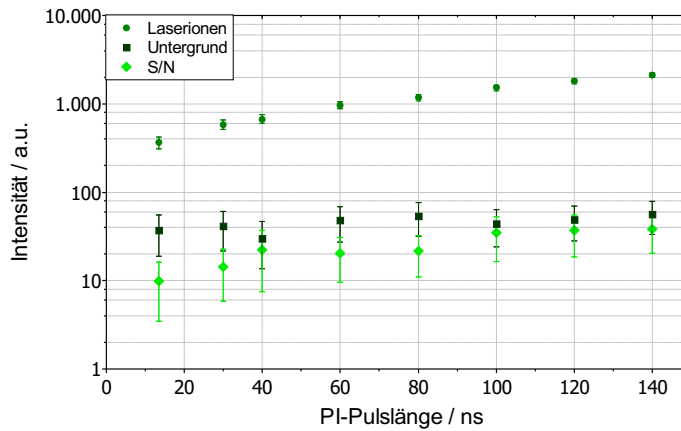


Abbildung 29: Wiederholung der Messreihe zur PI-Pulslänge nach der Optimierung weiterer Parameter (Abschnitt 5.1.3 „Massenanalysator“). Gezeigt sind erneut die Zählraten im Massenbereich m/z 154–160 von Laser-SNMS- und Untergrundmessungen mit 3σ -Fehlerbalken sowie die daraus berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. Das *Extraction Delay* war in diesem Fall auf 1650 ns eingestellt und das Lasertiming lag bei 98,745 μ s.

Die Länge des Primärionenpulses wurde zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal variiert, nachdem die Optimierung der anderen Parameter abgeschlossen war. Das Ergebnis wird schon an dieser Stelle zum besseren Vergleich angegeben. In diesem Fall wurden die Messungen nicht an der Gadoliniumfolie durchgeführt, sondern an einem eingetrockneten Tropfen einer Plutoniumlösung auf einer Titanfolie. In Abbildung 29 sind erneut die untergrundkorrigierten Zählraten der Laserionen, die Untergrundzählraten und die S/N-Verhältnisse bei verschiedenen PI-Pulslängen aufgetragen. In diesem Fall sind alle drei Verläufe in einer Grafik zusammengefasst, da nicht mehrere Einstellungen miteinander verglichen wurden. Das eingestellte *Extraction Delay* betrug 1650 ns mit einem Lasertiming von 98,745 μ s. Auch bei diesen Messungen schien eine Pulslänge von 40 ns angemessen, was die zuvor durchgeführten Messungen bestätigte. Das S/N-Verhältnis fällt in dieser Messreihe bei steigender PI-Pulslänge allerdings nicht so deutlich ab, wie es in Abbildung 28 (c) der Fall war. Es scheint eher anzusteigen oder innerhalb der Fehlergrenzen zu stagnieren. In dieser Messreihe wäre daher auch eine Pulslänge von beispielsweise 100 ns durchaus eine gerechtfertigte Wahl gewesen. Die Dauer der einzelnen Messungen betrug hier 100 s im Vergleich zu 20 s bei den Messungen zuvor. Da die Gadoliniumfolie trotzdem deutlich größere Zählraten lieferte und dadurch die Statistik der ersten Untersuchung verlässlicher ist, wurde als Optimum eine Pulslänge von 40 ns beibehalten.

Neben der Pulslänge wurde in Bezug auf die Primärionenquelle auch die Frage untersucht, ob die Verwendung des *Buncher* im Laser-SNMS-Modus sinnvoll wäre. Als erste

Voruntersuchung wurde die *Buncher*-Spannung in 500 V-Schritten von 0 V bis 4000 V variiert, allerdings ohne aussagekräftiges Ergebnis. Die Zählraten gaben viel mehr eine statistische Schwankung um einen mittleren Wert wieder. Im folgenden Abschnitt 5.1.3 „Massenanalysator“, in dem die Optimierungen der ToF-Parameter vorgestellt werden, wird noch einmal auf den *Buncher* eingegangen.

Bei den Messungen in diesem Kapitel wurde, wie erwähnt, das Augenmerk vollständig auf maximale Zählrate und optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis gelegt. Da die Methode in erster Linie für Proben entwickelt wurde, die mit nahezu isotonen Radionukliden präpariert werden, wie den Sorptions- und Diffusionsproben, die in Kapitel 6 vorgestellt werden, trat die Massenauflösung in ihrer Relevanz zurück. Massenauflösung, laterale Auflösung und Transmission müssen immer als Kompromiss gegeneinander abgewogen werden (vgl. Abbildung 8 in Abschnitt 3.1.1). Aus diesem Grund wurde die Massenauflösung zugunsten der anderen Werte nicht priorisiert. Es fiel bei den Optimierungen aber auf, dass ein sehr frühes Lasertiming (etwa 60 ns vor dem optimierten Wert) zu einer Verringerung des *Tailing* der Laserionenpeaks auf Kosten der Transmission führte. Dieser Effekt ist in Abbildung 30 dargestellt, in der Massenspektren mit unterschiedlichen Lasertimings gegenübergestellt sind. Die Vermutung liegt nahe, dass bei einem früheren Laserpuls nur ein sehr schneller Teil der Neutralteilchen ionisiert und analysiert wird, der entsprechend früher in das Ionisationsvolumen der Laser eindringt. Ein großer Teil der Geschwindkeitsverteilung der gesputterten Partikel (vgl. Kapitel 2.1) wird dadurch nicht ionisiert. Entsprechend erhält man im Massenspektrum Peaks mit geringerer Intensität, aber auch geringerem *Tailing*. Sollten in Zukunft Anwendungen relevant werden, bei denen eine gute Trennbarkeit benachbarter Isotope von größerer Bedeutung ist als Sensitivität und hohes Nachweisvermögen, kann eine Umstellung des Lasertimings in Erwägung gezogen werden.

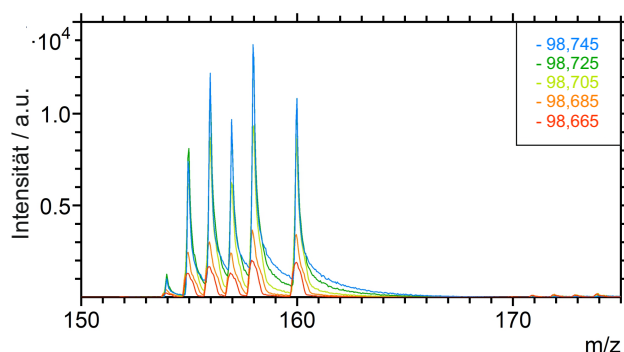


Abbildung 30: Massenspektren im Massenbereich m/z 150–175 von Laser-SNMS-Messungen mit unterschiedlichen Lasertimings. Das *Extraction Delay* betrug bei diesen Messungen 1650 ns und die PI-Pulslänge lag bei 40 ns.

Massenanalysator

Biasspannung

Zur Untergrundunterdrückung ist neben dem *Extraction Delay* auch die eigentliche Biasspannung, die an der Extraktionselektrode angelegt wird, von großer Bedeutung. Zu diesem Zeitpunkt der Optimierungen an leitenden Proben wurde die Biasspannung nicht schrittweise getestet. Es wurde angenommen, dass der maximal einstellbare Wert von 500 V auch einer maximalen Spannung und so einer maximalen Ablenkung der Primärionen entspricht. Da aber sowohl +500 V als auch -500 V eingestellt werden können, wurde untersucht, welche eingestellte Polarität die bessere Unterdrückung liefert. Das Plus steht bei der Einstellung hierbei immer für ein attraktives Potential, das Minus für ein repulsives. Es hängt daher vom Modus ab (Anionen- oder Kationen-SIMS), welche Polarität das an der Elektrode anliegende Potential wirklich hat. Da in der Laser-SNMS nur Kationen detektiert werden, entspricht eine Einstellung von +500 V einem negativen Potential und anders herum. Um Missverständnisse zu vermeiden, wird im Folgenden immer von der Einstellung der Biasspannung gesprochen, wie sie in der Steuersoftware angegeben wird. Diese sollte aber nicht mit dem realen Potential verwechselt werden. Es wurden auf der Gadoliniumfolie (m/z 154–160) zwei Laser-SNMS-Messungen mit unterschiedlicher Biasspolarität durchgeführt, bei denen die Laser geblockt wurden. In Abbildung 31 sind die Untergrundmassenspektren der beiden Messungen gezeigt. Mit einer Biaseinstellung von -500 V sind bei niedrigen Massen einige Untergrundpeaks zu erkennen. Trotzdem wird das Spektrum, wie nicht anders zu erwarten, dominiert durch die SI-Signale der Gadoliniumisotope und ihrer Oxide.

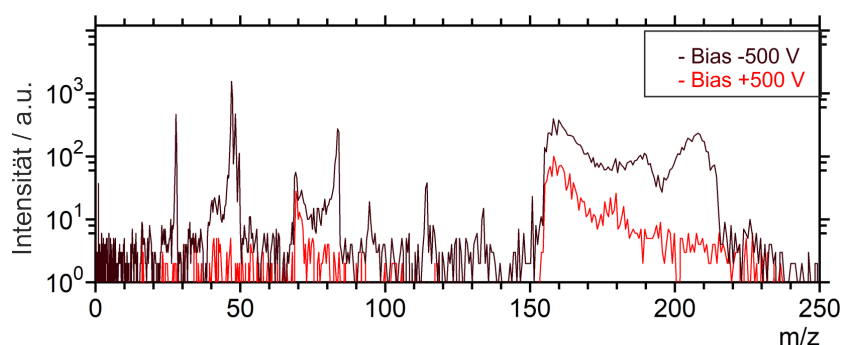


Abbildung 31: Vergleich des SI-Untergrunds bei SNMS-Messungen mit geblockten Lasern mit einer Biaseinstellung von +500 V (hellrot) und -500 V (dunkelrot).

Bei einer Einstellung von +500 V dagegen sind die Signale im niedrigeren Massenbereich fast vollständig unterdrückt. Interessanterweise ergibt sich hier auch ein anderes Verhältnis zwischen elementaren Gadoliniumsignalen und Oxiden. Die Oxide scheinen hier besser unterdrückt zu werden. In Summe zeigte die Einstellung von +500 V für die Biasspannung eine deutlich bessere Unterdrückung des SI-Untergrunds, weswegen diese Einstellung für alle Laser-SNMS-Messungen an leitenden Proben verwendet wurde.

ToF-Parameter

Zur Optimierung der weiteren Parameter des Massenanalysators hinsichtlich des neuen Ursprungsortes der Ionen wurden die Extraktionsspannung, die Einstellung der Analysator-Linse und die Reflektronspannung in einer aufwändigen Messkampagne variiert. Dies wurde einem mit und einmal ohne eingeschalteten *Buncher* der Primärionenquelle (2850 V bzw. 0 V) durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.1.3 „Timing“). Die Messungen wurden auf ihre Gesamtzählrate bezogen beurteilt, da diese auf der Gadoliniumfolie durch das Gadoliniumsignal dominiert wurde. Dadurch wurde die Datenverarbeitung der über 600 Einzelmessungen reduziert. Aus demselben Grund wurde auf Messungen des Untergrunds verzichtet. Die Messungen ohne *Buncher* zeigten durchgängig höhere Zählraten verglichen mit den Messungen mit einer auf 2850 V eingestellten *Buncher*-Spannung. Aus diesem Grund wurde entschieden, für den Laser-SNMS-Modus auf die *Buncher*-Funktion der Primärionenquelle zu verzichten.

Gezeigt wird an dieser Stelle in Abbildung 32 nur die Abhängigkeit der Zählrate von der Extraktionsspannung und von der Analysator-Linse für eine festgehaltene Reflektronspannung von 5 V. Entsprechende Messungen wurden auch für Reflektronspannungen von 14 V und 20 V durchgeführt. Da 5 V unter diesen drei Werten das Optimum darstellte, wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nur diese eine Abbildung gezeigt. Die grüne Farbe in der Darstellung zeigt hohe Zählraten an, wohingegen rot gefärbte Einstellungen niedrigere Zählraten aufweisen. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine maximale Extraktionsspannung von 2000 V auch maximale Zählraten lieferte.

Als optimaler Bereich wurden in Abbildung 32 vier Einstellungskombinationen von Einstellungen mit einem blauen Rahmen versehen. Für diese vier Messungen wurden die Form der Peaks sowie die Isotopenverhältnisse der einzelnen Gadoliniumisotope verglichen. Es zeigte sich, dass bei einer Linseneinstellung von 67 % zwar die nominell mit dem Programm SURFACELAB^[122] bestimmten Auflösungen etwas geringer waren als bei der Einstellung von 65 %, die Trennbarkeit der einzelnen, in einander greifenden Peaks aber geringfügig besser war. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei keiner der gewählten Einstellungen eine wirkliche Trennung der Peaks möglich war. Jedoch

wurde bei 67% das *Tailing* der Peaks geringer. Als finale Parameter bei der Optimierung mit Gadolinium wurden 2000 V Extraktionsspannung, 5 V Reflektronspannung und eine Analysator-Linseneinstellung von 67% gewählt. Eine ausführliche Auflistung der verschiedenen Parameter erfolgt in Tabelle 6. Diese Parameter zielen dabei auf maximale Transmission ab.

Während der Optimierungen wurden einige Trends erkennbar, die eine Beeinflussung der Massenauflösung im Laser-SNMS-Modus möglich machten. So konnte die Massenauflösung durch eine Reduktion der Extraktionsspannung und eine Erhöhung der Spannung der Analysator-Linse verbessert werden (vgl. Abbildung 53 in Abschnitt 5.2.3 über Optimierungen für nichtleitende Proben). Zudem beeinflusst, wie bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert, der Zeitpunkt der Laserpulse die Trennbarkeit der Peaks. Alle drei Effekte zeigten aber erwartungsgemäß mit steigender Massenauflösung fallende Zählraten (vgl. Abbildung 8 in Abschnitt 3.1.1). Im Hinblick auf die Anwendung im Bereich der Ultrapurenanalyse wurde die Massenauflösung als untergeordnet angesehen.

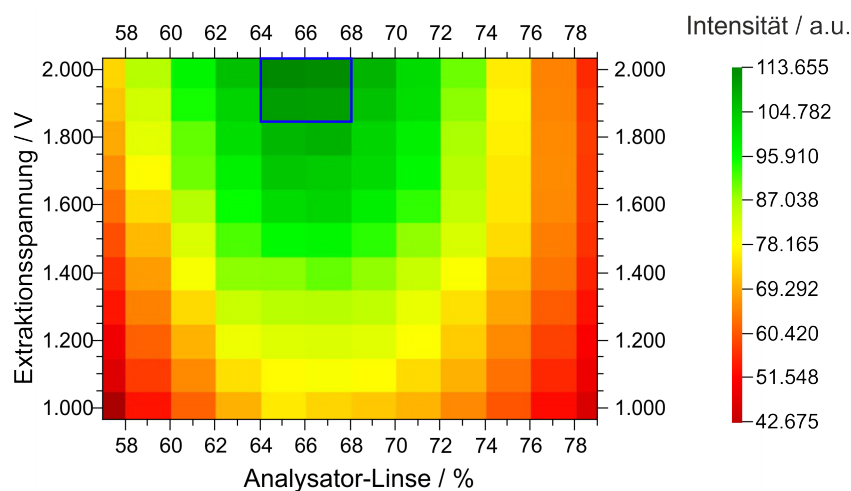


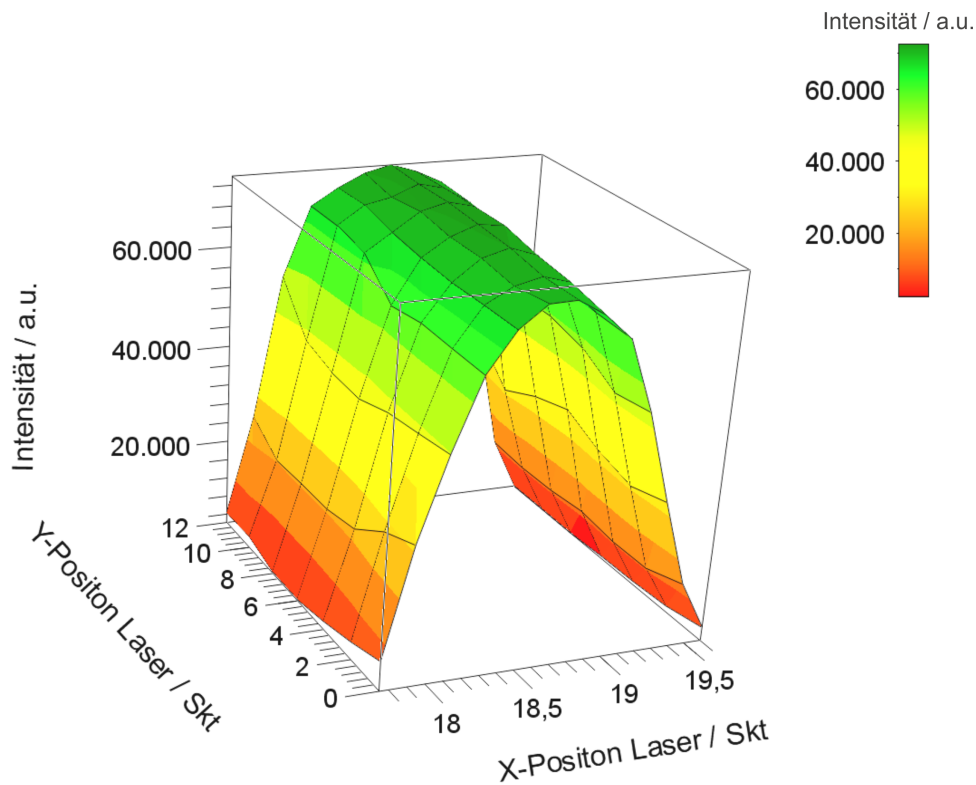
Abbildung 32: Farblich codierte Auftragung der Gesamtzählraten bei Laser-SNMS-Messungen auf Gadoliniumfolie in Abhängigkeit der Extraktionsspannung und der Analysator-Linse. Die Reflektronspannung betrug bei diesen Messungen 5 V. Blau umrandet sind die vier Kombinationen von Einstellungen, die weiter untersucht wurden.

Laserparameter

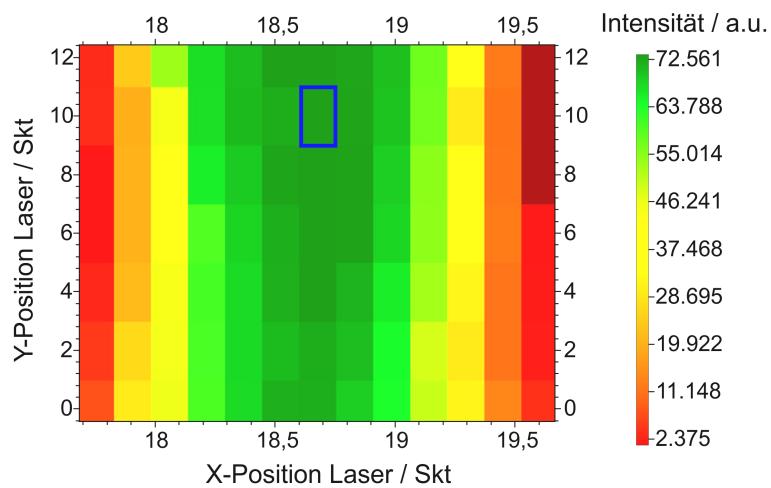
Laserposition

Die Nachionisierung mit Lasern in der Laser-SNMS wird nur durch eine räumliche Überlappung des Laserfokus²¹ mit der durch den Sputterprozess erzeugten Teilchenwolke ermöglicht. Daher bildete die genaue Positionierung der Laserstrahltaile eine wichtige Optimierung, die im Folgenden dargestellt wird. In Abbildung 33 ist (a) in einer 3D- und (b) einer 2D-Darstellung ein Experiment gezeigt, bei dem die Laserposition durch die X- und Y-Stellschraube der XYZ-Translationsplattform an der Faserauskopplung verändert wurde (vgl. Abbildung 17 in Abschnitt 4.2.2). Die resultierende Laserionenzählrate auf dem Analyten wurde in Abhängigkeit der beiden Achsen aufgetragen. Als Probe wurde hierbei wieder einer Gadoliniumfolie eingesetzt. Die Laser standen in Resonanz auf Gadolinium bei maximaler Ausgangsleistung. Die Y-Richtung verläuft in dieser Grafik entlang der optischen Achse, die X-Richtung orthogonal dazu. Entsprechend ist in Abbildung 33 zu erkennen, dass die Gadoliniumzählrate eine starke X-Abhängigkeit aufweist, da eine Veränderung dieses Parameters den Strahlengang komplett aus dem sensitiven Volumen der Extraktionselektrode heraus bewegt. Die Einstellung der Y-Position hingegen hat keinen starken Einfluss auf die Zählrate. Der Strahl verläuft hier gleichbleibend unter der Extraktionselektrode. Lediglich der Fokus und damit die Leistungsdichte werden entlang der optischen Achse verschoben. Das Maximum in Y-Richtung ist daher nur schwierig zu bestimmen. In Abbildung 33 ist zu sehen, dass das absolute Zählratenmaximum nicht zwingend im gerasterten Bereich oder zumindest an dessen Rand liegt. Dieser Umstand lässt sich durch die verwendeten Linsen aus Platzgründen nicht ändern. Da aber durch eine weitere Verschiebung in Y-Richtung, wie erwähnt, keine starke Änderung in der Zählrate zu erwarten ist, wurde für die weiteren Messungen die Einstellungen $x=18,65$ Skt und $y=10$ Skt gewählt, die mithilfe der entsprechenden Stellschrauben eingestellt wurden. In der 2D-Darstellung von Abbildung 33 ist dies als schwarz umrandeter Bereich gekennzeichnet.

²¹Eigentlich handelt es sich nicht um einen, sondern um drei Laserfoki. Da diese aber überlagert eingestrahlt werden (eine chromatische Abberation der Linsen wird hier vernachlässigt), wird in der Folge von nur einem Fokus oder einer Strahltaile gesprochen.



(a)



(b)

Abbildung 33: Messreihe zur Positionsoptimierung der überlagerten Laserstrahlen unter der Extraktionselektrode des SIMS als (a) 3D- und (b) 2D-Darstellung. Angegeben ist hierbei die Zählrate der Gadoliniumlaserionen (als Z-Achse bzw. farblich codiert) in Abhängigkeit der Drehposition der X- und Y-Stellschrauben an der Laserauskopplung. Der schwarz umrandete Bereich in der 2D-Darstellung (b) zeigt die ausgewählten Parameter.

Sättigungsleistungen

Die meisten der gezeigten Messungen fanden bei maximalen Laserleistungen statt, um sicherzustellen, dass maximale Zählraten erhalten wurden. Im Normalfall läuft der resonante Ionisationsprozess ab einer gewissen Leistung in eine Sättigung. Die Leistung, bei der die Zählrate I etwa 63 % des Maximums I_{\max} erreicht, wird klassischerweise als Sättigungsleistung P_{sat} bezeichnet.^[118] Diese Definition bezieht sich auf die Annäherung des Sättigungsverhaltens mittels Gleichung 21:

$$I(P) = I_{\max} \cdot (1 - \exp(-P/P_{\text{sat}})). \quad (21)$$

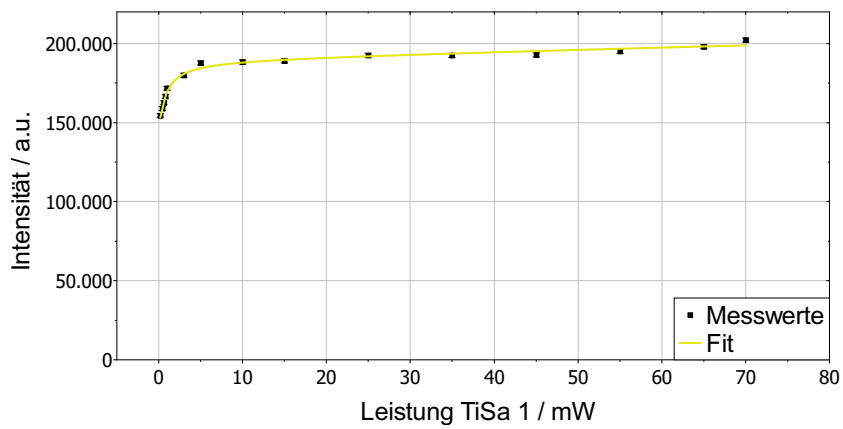
Übersteigt die Leistung die Sättigung, kann es zu einer Sättigungsverbreiterung der beteiligten Übergänge kommen (vgl. Abschnitt 2.2.3). Über die damit einhergehende Verbreiterung der Energieverteilung wirkt sich dies letztlich als eine Verbreiterung der Peaks im Massenspektrum aus. Es ist daher ratsam, die Sättigungsleistungen zu bestimmen und die Laserleistungen gegebenenfalls abzuschwächen, da eine zu hohe Leistung keinen Mehrwert für die Zählrate bringt und eine unnötige Verringerung der Massenauflösung auf diese Weise vermieden werden kann.

Im Zuge dieser Arbeit wurden mithilfe der Gadoliniumfolie die Sättigungsleistungen der drei resonanten Anregungsschritte für Gadolinium in der Laser-SNMS bestimmt (vgl. Tabelle 3 in Abschnitt 3.2.3). Dafür wurde jeweils einer der drei TiSa-Laser schrittweise in seiner Leistung abgeschwächt und die Zählrate der Laserionen bei m/z 154–160 verfolgt. Die beiden anderen Laser verblieben dabei auf maximaler Leistung. Die erhaltenen Daten wurden nicht mit Gleichung 21 gefittet, sondern mit einer modifizierten Sättigungsgleichung (Gleichung 22):^[146]

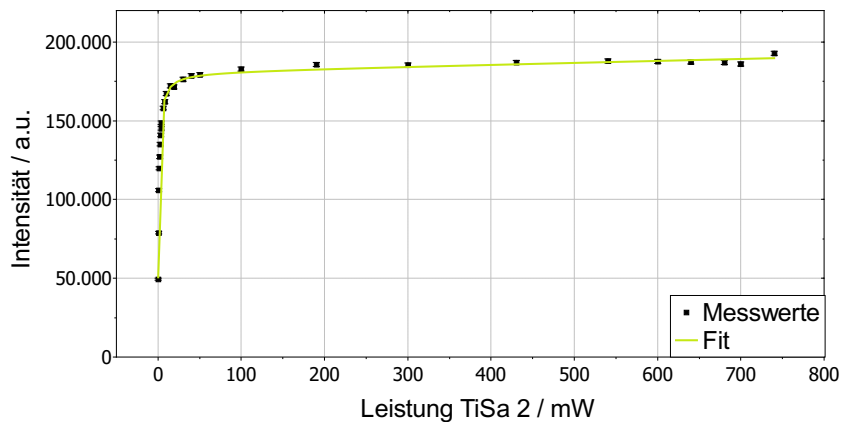
$$I(P) = I_0 + I_{\max} \cdot \frac{P/P_{\text{sat}}}{1 + P/P_{\text{sat}}} + m \cdot P. \quad (22)$$

Hierbei steht I_0 für einen Offset, der durch nichtresonante Anregung entsteht. Der lineare Term am Ende der Gleichung beschreibt einen weiteren Anstieg der Zählrate über die Sättigung hinaus, der zum einen ebenfalls nichtresonante Anregung widerspiegelt. Zum anderen berücksichtigt dieser Term auch eine Vergrößerung des Ionisationsvolumens durch eine zunehmende Leistung in den Flanken des Gauß-Profiles der Laser.

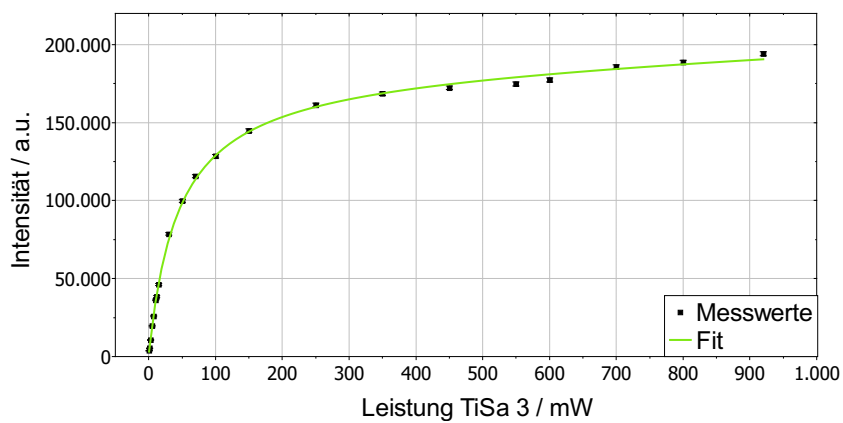
Die mit Gleichung 22 gefitteten Daten sind in Abbildung 34 dargestellt. Die Sättigungsleistungen finden sich in Tabelle 5.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 34: Auftragung der Zählrate gegen die Laserleistung der drei Anregungsschritte für Gadolinium zur Bestimmung der Sättigungsleistungen. Die gezeigten Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen und wurden mit Gleichung 22 gefittet.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der erste und zweite Anregungsschritt schon bei sehr niedrigen Leistungen gesättigt werden können. Im Gegensatz zum dritten Anregungsschritt ist keine signifikante Steigerung der Zählrate oberhalb von 30 mW (für den ersten Schritt) bzw. 300 mW (für den zweiten Schritt) zu beobachten. Beim dritten Anregungsschritt dagegen sollte die maximale Laserleistung eingestrahlt werden, da eine Abschwächung zu Einbußen in der Zählrate führen würde. Diese Leistungen wurden bei den folgenden Optimierungen an nichtleitenden Proben und bei den Anwendungsbeispielen verwendet. In der Literatur wurden bereits von Erdmann et al. Sättigungsleistungen für einen ähnlichen Laser-SNMS-Aufbau bestimmt.^[70] Allerdings wurde das Lasersystem zu diesem Zeitpunkt mit einer anderen Repetitionsrate (6,6 GHz) betrieben. Außerdem wurde bei Erdmann et al. ein größerer Laserfokus von 3 mm Durchmesser verwendet. Folglich wurde eine höhere Ausgangsleistung benötigt, um eine vergleichbare Leistungsdichte im Ionisationsvolumen zu erzeugen. Im Vergleich sind die hier bestimmten Sättigungsleistungen daher zu niedrigeren Leistungen verschoben.

Tabelle 5: Ermittelte Sättigungsleistungen der drei Anregungsschritte für Gadolinium in der Laser-SNMS.

Anregungsschritt	Eins	Zwei	Drei
Sättigungsleistung / mW	$0,80 \pm 0,21$	$0,99 \pm 0,04$	$44,5 \pm 2,2$
Literatur [70] / mW	0,5	11	60

Anregungsmaxima

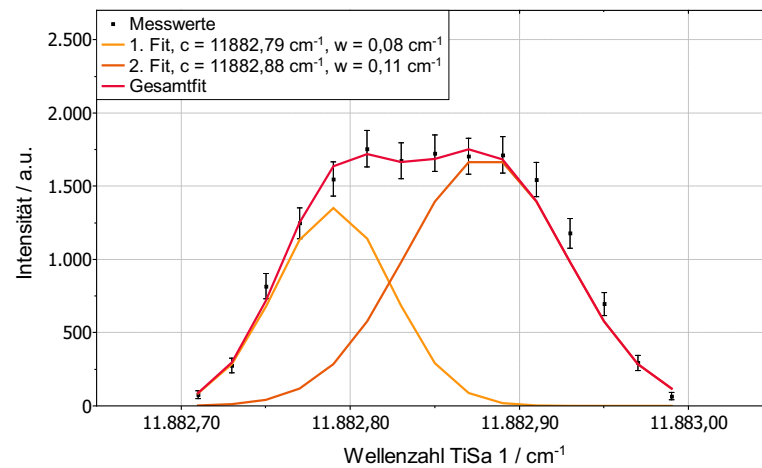
Die Übergänge der Anregungsschemata für Gadolinium und Plutonium wurden bereits in der Vergangenheit durch laserspektroskopische Messungen genau untersucht.^[70,118,128,147,148] Für die gezeigten Optimierungsmessungen an Gadolinium wurden diese aus der Literatur bekannten Wellenzahlen übernommen. Für erste Messungen mit Plutonium wurden für den ersten und zweiten Anregungsschritt testweise die Anregungsmaxima über ein Durchstimmen der Wellenzahlen abgebildet. Diese Messungen sollen keine spektroskopische Untersuchung darstellen, da für diesen Anspruch die Linienbreite der Laser zu groß ist. Die Messungen dienten lediglich zur Orientierung und Überprüfung, ob das Maximum der Anregung mit den eingestellten Wellenzahlen auch in der Laser-SNMS erreicht wird.

Die Ergebnisse wurden in Abbildung 35 dargestellt.

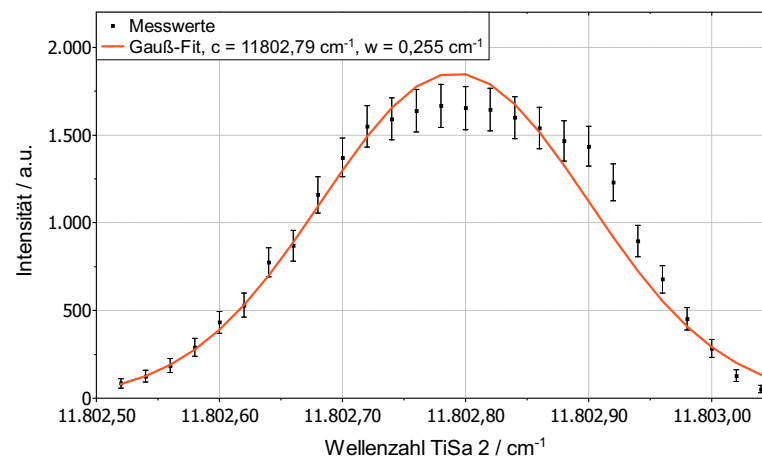
Der zweite Schritt (Abbildung 35 (b)) zeigt einen etwas breiteren, abgeflachteren Verlauf als der Gauß-Fit. Dieses Verhalten ist durch eine klassische Sättigungsverbreiterung zu erklären (vgl. Abschnitt 2.2.3).^[118] Das über den Gauß-Fit bestimmte Maximum weicht mit $11802,79 \text{ cm}^{-1}$ um etwa $0,05 \text{ cm}^{-1}$ von dem aus der Literatur bekannten Wert ab. Aufgrund der Laserlinienbreite wird dies aber nicht als exakte Bestimmung des Maximums gewertet. Es ist ersichtlich, dass auch der Literaturwert von $11802,84 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich des abgeflachten Maximums liegt. Der Literaturwert wurde aus diesem Grund für die weitere Verwendung in der Laser-SNMS beibehalten.

Der erste Anregungsschritt zeigt dagegen einen auffälligeren Verlauf als der zweite Schritt. Trotz der großen spektralen Linienbreite der verwendeten Laser und mehrmaliger Wiederholung des Experiments zeigt der Verlauf in Abbildung 35 (a) ein klares Doppelmaximum. Bei ungeraden Isotopen mit einem Kernspin $I \neq 0$ wie ^{239}Pu kann ein solches Verhalten über ein Aufspalten des Zustands in eine Hyperfeinstruktur erklärt werden. Da das hier verwendete ^{244}Pu aber $I = 0$ aufweist, kann eine Hyperfeinaufspaltung nicht als Erklärung herangezogen werden. Ein Fit mit zwei Gauß-Peaks ergibt eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Das Maximum des einen Peaks stimmt dabei sehr gut mit der Literatur überein ($23765,75 \text{ cm}^{-1}$ ^[118] nach der Verdopplung). Dieser Peak beschreibt den Übergang ausgehend vom Grundzustand. Der zweite Peak scheint einen zweiten Übergang abzubilden, der zu niedrigeren Energien hin verschoben ist. Die Vermutung liegt daher nahe, dass beim Sputterprozess neben dem Grundzustand auch ein oder mehrere niedrig liegende, angeregte Zustände bevölkert werden. In der Literatur wurde dieses Phänomen bereits an Silber-^[60,149], Cobalt-, Nickel-^[150] und Uranproben^[63] beobachtet und untersucht. Abbildung 35 (a) kann daher als erster Hinweis gewertet werden, dass auch in Plutoniumproben durch den Sputterprozess eine Bevölkering anderer Zustände neben dem Grundzustand stattfindet.

Eine genauere Untersuchung der Sättigungsleistungen und der Wellenzahlmaxima wurde von ██████████ und ██████████ anhand von elektrolytisch abgeschiedenen ^{239}Pu -Proben durchgeführt. An dieser Stelle sei auf die entsprechenden Arbeiten verwiesen.^[120,141]



(a)



(b)

Abbildung 35: Messreihe der Wellenzahlen über den ersten und zweiten Anregungsschritt von ^{244}Pu bei der Laser-SNMS. Die Wellenzahlen des ersten Schritts sind vor der Frequenzverdopplung gemessen. Die Zählraten sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Der erste Anregungsschritt (a) wurde mit zwei Gauß-Peaks, der zweite Anregungsschritt (b) mit einem Gauß-Peak angefitet.

Weitere Optimierungen und Überblick

Abgleich der Bildausschnitte

Die Verwendung eines größeren Abstands zwischen der Probenoberfläche und der Extraktionselektrode erforderte eine neue Ausrichtung der Primärionenquelle, sodass die Primärionen die Probe weiterhin genau unterhalb dieser Elektrode treffen. Bei der in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Überholung der LMIG wurde beim Einbau der neue Abstand berücksichtigt. Die Feinjustage erfolgte über die Parameter X-Target, Y-Target sowie X- und Y-Sensitivität der Primärionenquelle zu verschiedenen Zeitpunkten während der Optimierungsphase und mit verschiedenen Proben.

Hierbei wurde besonderes Augenmerk darauf gelegt, dass die verwendeten Settings für die SIMS im Kationen- und Anionenmodus sowie für die Laser-SNMS denselben Bildausschnitt aufwiesen, sodass ergänzende Messungen mit verschiedenen Methoden an derselben Probenposition durchgeführt werden können. Da eine oberflächlich sichtbare Struktur für diese Optimierung notwendig war, wurde ein TEM-Grid aus Kupfer auf die zuvor beschriebene Gadoliniumfolie geklebt. Auf diese Weise konnten die Laser bei den Wellenlängen für Gadolinium gehalten werden.

In Abbildung 36 sind die lateralen Verteilungen der Gesamtzählraten (oben) und verschiedener Gadoliniumspezies (unten) für die drei genannten Betriebsmodi nach der Optimierung gezeigt. Bei einem Vergleich der Verteilungen wird zunächst deutlich, dass die Bildausschnitte in diesem Fall optimal aufeinander abgestimmt wurden. Das Raster des aufgelegten TEM-Grids ist in allen drei Modi gut zu erkennen.

In den Verteilungen sind aber auch Unterschiede zu erkennen. Sowohl im Kationen- als auch im Anionenmodus der SIMS zeigen sich Intensitäts-Häufungen im rechten, unteren Bildbereich der Gadoliniumspezies. In der entsprechenden Verteilung der Laser-SNMS-Messung findet sich dort ein schwächeres Signal. Eine Begründung könnte eine höhere Sauerstoffkonzentration an dieser Stelle sein. Da für die SIMS-Messungen auch die Oxidspezies mit in der Verteilung berücksichtigt sind, kann auf diese Weise das verstärkte Signal erklärt werden. Tatsächlich kann ein hoher Sauerstoffgehalt in der Matrix sogar die Ionisationsrate der elementaren Metall-Ionen beim Sputterprozess beeinflussen und so auch die laterale Verteilung der nichtoxidischen Sekundärionen verzerrt werden.

Sollte an dieser Position das Gadolinium vermehrt als Oxid oder Dioxid gesputtert werden, ist es außerdem für die resonante Ionisation in der Laser-SNMS nicht zugänglich. So kann auch die geringere Intensität in der Laser-SNMS-Verteilung erklärt werden. Dieser Umstand bildet einen generellen Unterschied zwischen SIMS- und SNMS-Messungen und muss bei Vergleichen der entsprechenden Verteilungen stets mit Bedacht werden.^[151]

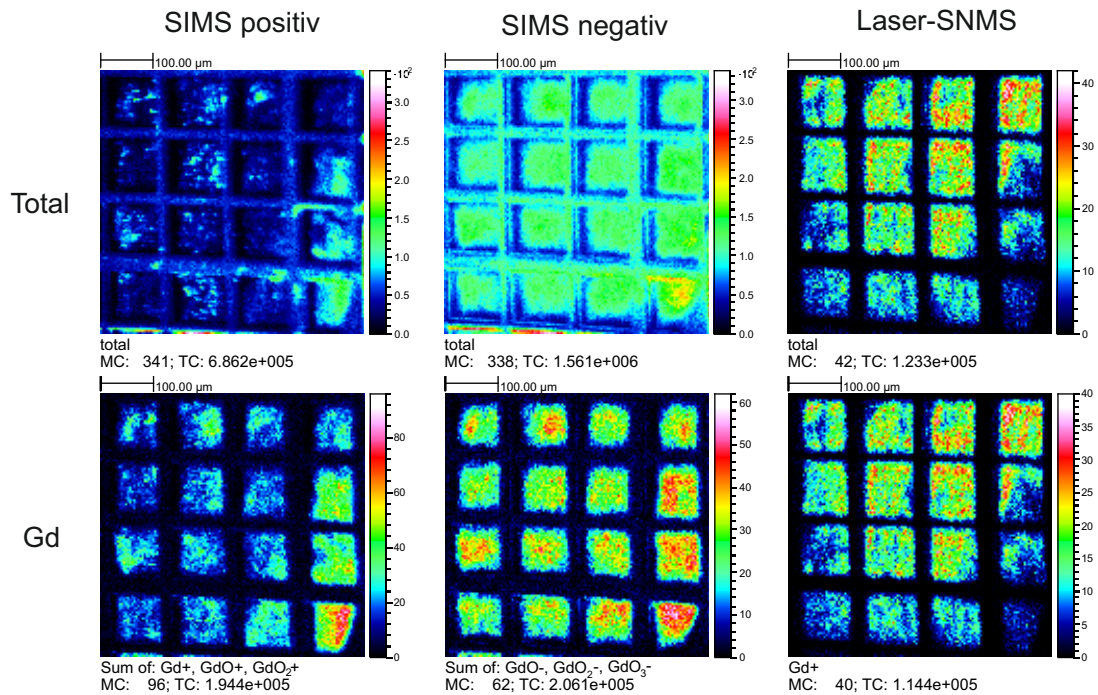


Abbildung 36: Abgleich der Bildausschnitte von Kationen-SIMS (links), Anionen-SIMS (Mitte) und Laser-SNMS (rechts) anhand eines auf einer Gadoliniumfolie angebrachten TEM-Grids. Gezeigt sind jeweils die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate (oben) und verschiedener Gadoliniumspezies (unten), die in den entsprechenden Modi nachgewiesen werden können.

Abbildung 37 zeigt ähnlich gewählte Verteilungen wie Abbildung 36 für die drei Betriebsmodi an der Probe, die durch Auftropfen einer Plutoniumlösung auf einer Titanfolie hergestellt wurde. Als Ausschnitt wurde der Rand des Tropfens gewählt, sodass links unten im Bild das Plutoniumsignal zu erwarten ist. Die deutliche Grenze in der Bilddiagonale der Gesamtzählraten wird durch aufgetrocknete Salzreste am Rand des Tropfens hervorgerufen.

Bei diesen Messungen sind die Unterschiede in den Analytverteilungen noch gravierender als bei denen in Abbildung 36. In diesem Fall lassen sich diese auf die geringe Signalintensität und auf isobare Interferenzen zurückführen. Die jeweiligen Plutoniumverteilungen sind zur besseren Sichtbarkeit bereits mit vierfachem *Binning* dargestellt.

Die Problematik wird umso deutlicher, wenn der relevante Bereich des Massenspektrums der Kationen-SIMS-Messung betrachtet wird, der in Abbildung 38 gezeigt ist. Die Signale bei m/z 244 (Pu) und 260 (PuO) erheben sich kaum über den umliegenden Untergrund.

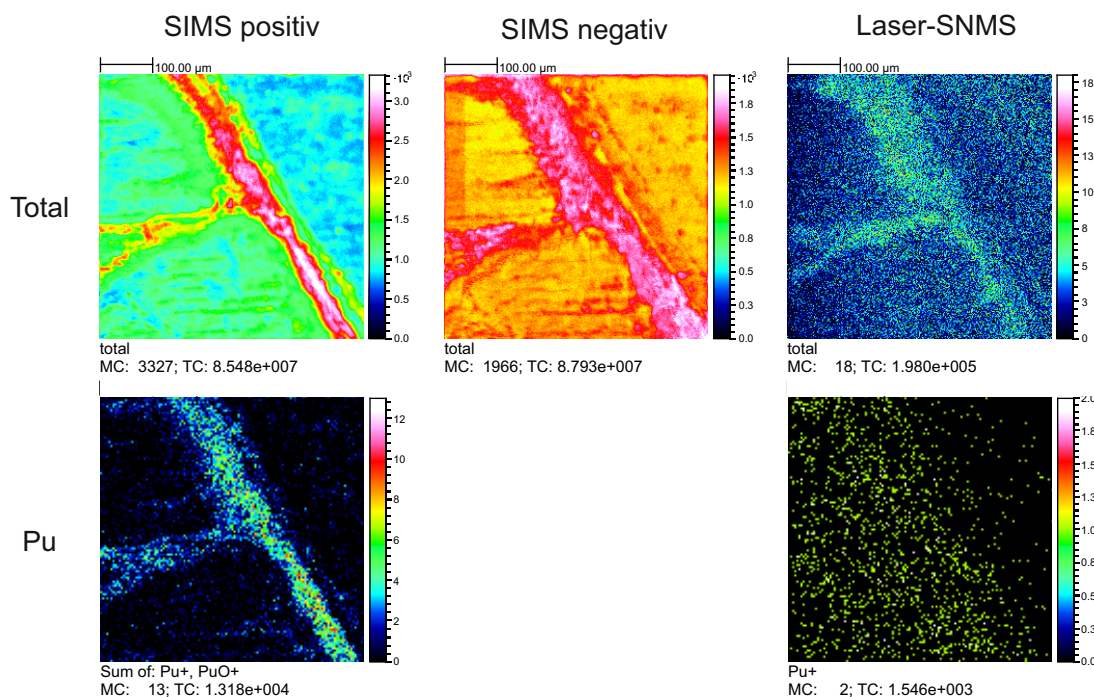


Abbildung 37: Abgleich der Bildausschnitte von Kationen-SIMS (links), Anionen-SIMS (Mitte) und Laser-SNMS (rechts) anhand eines Plutoniumtropfens auf Titanfolie. Gezeigt sind jeweils die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate (oben) und Plutoniumspezies (unten), wobei in der Kationen-SIMS das Signal durch Isobare überlagert wird und in der Anionen-SIMS kein Signal klar Plutonium zugewiesen werden kann. Die unteren Verteilungen sind mit vierfachem *Binning* gezeigt.

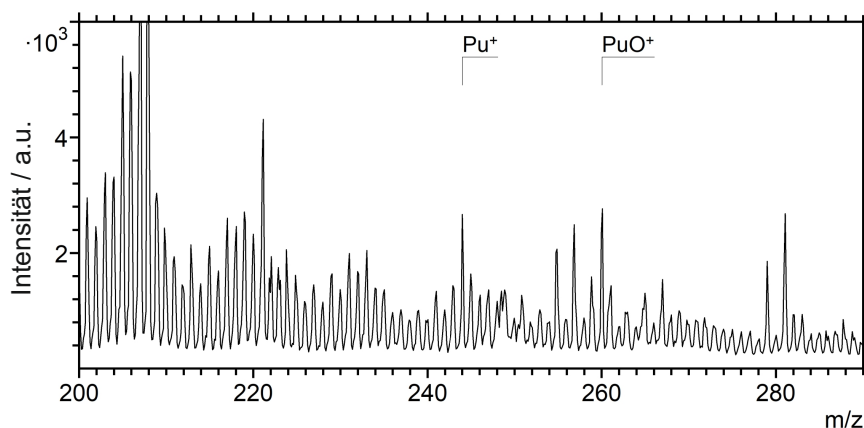


Abbildung 38: Massenspektrum des Plutoniumtropfens auf Titanfolie im Massenbereich m/z 200-290. Die Massen für ^{244}Pu und dessen Oxid erheben sich kaum über dem Untergrund.

Es ist daher davon auszugehen, dass auch die Signale selbst durch isobare Interferenzen dominiert werden und die in Abbildung 37 gezeigte Verteilung nicht die eigentliche Plutoniumverteilung widerspiegelt. Die gleichmäßige Verteilung von Plutonium über den linken Bildbereich (also den Tropfen der Probe), wie die Laser-SNMS-Messung sie liefert, erscheint daher deutlich plausibler. Für die Anionen-SIMS-Messung wurde keine Verteilung angegeben, da im entsprechenden Spektrum keine Peaks den anionischen Oxidspezies zugeordnet werden konnten, wie es bei der Gadoliniumfolie zuvor möglich war.

Um trotzdem die Bildausschnitte vergleichen zu können, wurden andere Spezies gewählt, die einen klaren Abgleich der Bildausschnitte zulassen. In Abbildung 39 sind Bildüberlagerungen für die Gadoliniumfolie (a) und die Plutoniumprobe (b) gezeigt. Bei der Gadoliniumfolie wurden für die Überlagerung Cu^+ aus der Kationen-SIMS-Messung, OH^- aus der Anionen-SIMS-Messung und das Gadoliniumlaserionensignal der SNMS-Messung gewählt. Für die Plutoniumprobe enthält die Überlagerung Ti^+ aus der Kationen-SIMS-Messung, CN^- aus der Anionen-SIMS-Messung sowie ein Natriumsignal, das im nicht vollständig unterdrückten Untergrund der Laser-SNMS-Messung auftrat. Beide Überlagerungen zeigen gut die exakte Ausrichtung der jeweiligen Bildausschnitte. An dieser Stelle sollte betont werden, dass bei jeder Änderung der Einstellungen ein solcher Abgleich vorgenommen werden musste und dies bei zukünftigen Änderungen ebenfalls beachtet werden muss.

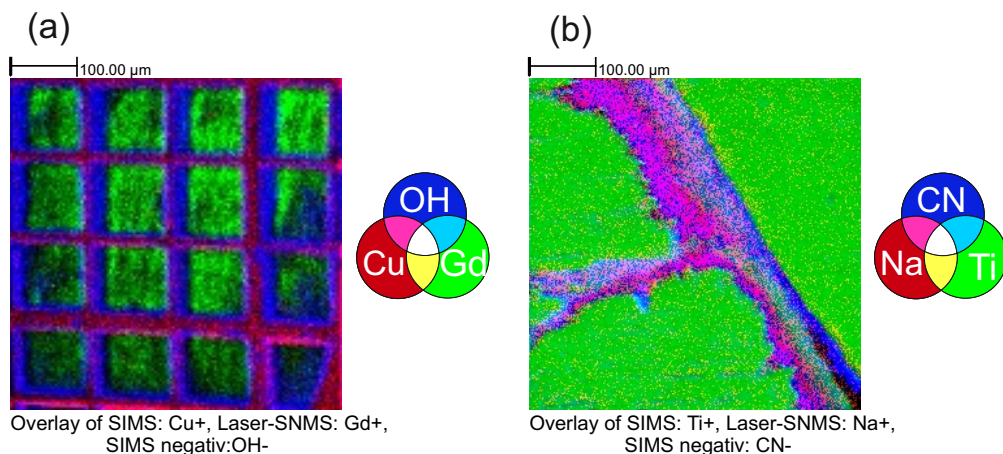


Abbildung 39: Überlagerungsdarstellungen der Messung von Gadolinium (a) aus Abbildung 36 und der Messung von Plutonium (b) aus Abbildung 37. Für einen guten Kontrast wurden Verteilungen mit deutlichen Strukturmerkmalen für die Überlagerungen gewählt.

Überblick

Die Parameteroptimierungen, die in den vorangegangenen Abschnitten detailliert diskutiert wurden, werden in Tabelle 6 noch einmal zusammengefasst. Die Auflistung wurde außerdem um einige Parameter ergänzt, die nicht separat verändert wurden, die aber im Sinne der Vollständigkeit mit angegeben werden.

Tabelle 6: Optimierte Einstellungen für SIMS-Messungen bei einem Abstand von 2,5 mm zwischen Probe und Extraktionselektrode sowie Einstellungen für Laser-SNMS-Messungen an leitenden Proben.

Parameter	SIMS	Laser-SNMS leitend
<i>Extraction Delay</i> / ns	0	1650
Bias / V	0	500
Extraktionsspannung / V	1000	2000
Reflektron / V	20	5
Analysator-Linse / %	75,5	67
X-Ablenker Analysator / %	-21,1	-23,4
Y-Ablenker Analysator / %	-3,9	-2,2
Nachbeschleunigung / V	9500	9500
PI-Pulsbreite / ns	13,5	40
Rastermodus	<i>sawtooth</i> , 1 shot/Px	<i>sawtooth</i> , 1 shot/Px
<i>Buncher</i> / V	0	0
<i>Target</i> -Linse / %	69,437	68,437
X-Ablenker LMIG / %	-76	-57
Y-Ablenker LMIG / %	30	30
X-Sensitivität LMIG / %	30	33
Y-Sensitivität LMIG / %	76	72
Lasertiming / μ s	-	98,745
X-Position Laser / Skt	-	18,65
Y-Position Laser / Skt	-	10
Leistung Ti:Sa 1 / mW	-	30
Leistung Ti:Sa 2 / mW	-	300
Leistung Ti:Sa 3 / mW	-	720

Die Einstellungen sind hierbei geordnet nach Parametern zum Analysator, zur Primärionenquelle und zu den Lasern. Außerdem angegeben ist der Parametersatz, der für SIMS-Messungen beim vergrößerten Abstand zwischen Probenoberfläche und Extraktionselektrode erstellt wurde.

In Abbildung 40 ist ein Vergleich eines SIMS- und eines Laser-SNMS-Spektrums mit zugehörigem Untergrundspektrum der Gadoliniumfolie mit den hier optimierten Einstellungen gezeigt. Das SIMS-Spektrum (oben) zeigt verglichen mit anderen Proben wenig Untergrund, da es sich um eine Metallfolie mit wenigen Verunreinigungen handelt. Trotzdem ist zu erkennen, dass auch auf einer lange gesputterten Folie gerade im Bereich niedriger Massen immer noch Untergrundsignale durch Fremdelemente detektiert werden. Bei der Laser-SNMS-Messung ist dies anders. Die Untergrundunterdrückung durch die Biasspannung verhindert nahezu jegliches Sekundärionensignal. Lediglich wenige Impulse im Bereich des Gadoliniumoxids sind im Untergrundspektrum (unten) zu erkennen. Verglichen mit dem ersten Laser-SNMS-Signal, das in Abbildung 24 gezeigt wurde, ist die Unterdrückung des Untergrunds bei dieser Messung deutlich stärker ausgeprägt. Das Laserionensignal (Mitte) ist zudem fast um einen Faktor 20 größer als die entsprechende Zählrate im SIMS-Modus. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis liegt mit 26000 ± 8000 um fast einen Faktor 30 höher als das S/N-Verhältnis der SIMS-Messung mit 900 ± 230 . Es wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 diskutiert, dass die Vergrößerung des Abstands zwischen Probe und Extraktionselektrode das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der SIMS-Messung um etwa einen Faktor 2 verringert. Dies sollte bei der Beurteilung nicht vergessen werden. Allerdings zeigen die Messungen trotz dieses Faktors und der schlechten, bereits diskutierten Massenauflösung die Potenz der Laser-SNMS-Methode.

Nach den hier vorgestellten Optimierungen wurden von [REDACTED] und [REDACTED] weitere Verbesserungen der Einstellungen für leitende Proben anhand von Plutoniumelektrolysen durchgeführt. Dabei wurden einige Parameter in feineren Schritten untersucht, als es an dieser Stelle geschah. Andere Parameter wurden in die Untersuchung hinzu genommen, die zuvor nicht verändert wurden. Außerdem wurden teils andere Schwerpunkte gesetzt, so z. B. die Relevanz der Massenauflösung. Die hier gezeigten Optimierungen können als Voruntersuchung und Basis dieser zweiten Optimierungsphase verstanden werden, die ausführlich in der Diplomarbeit von [REDACTED] und der Dissertation von [REDACTED] dargestellt wird.^[120,141] In Abbildung 41 ist zum Vergleich an dieser Stelle ein Massenspektrum aus [141] abgebildet, das bei der Messung eines mit ^{239}Pu kontaktiertem Pyritpartikels aufgenommen wurde. Bei dieser Messung wird vor allem die verbesserte Massenauflösung deutlich. Ausgehend von dieser zweiten Optimierungsphase wurden Einstellungen für nichtleitende Proben entwickelt, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

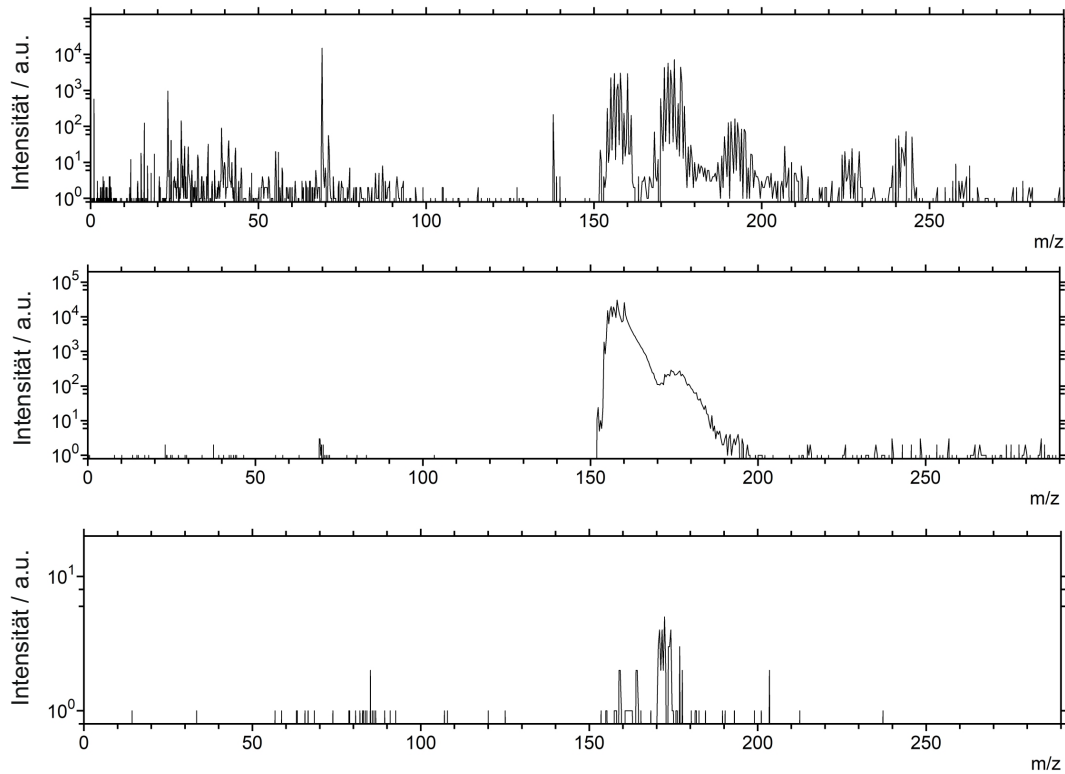


Abbildung 40: Vergleich von Massenspektren aufgenommen mit SIMS (oben), Laser-SNMS (Mitte) und Laser-SNMS mit geblockten Lasern (unten) an einer Gadoliniumfolie nach der ersten, hier vorgestellten Optimierungsphase.

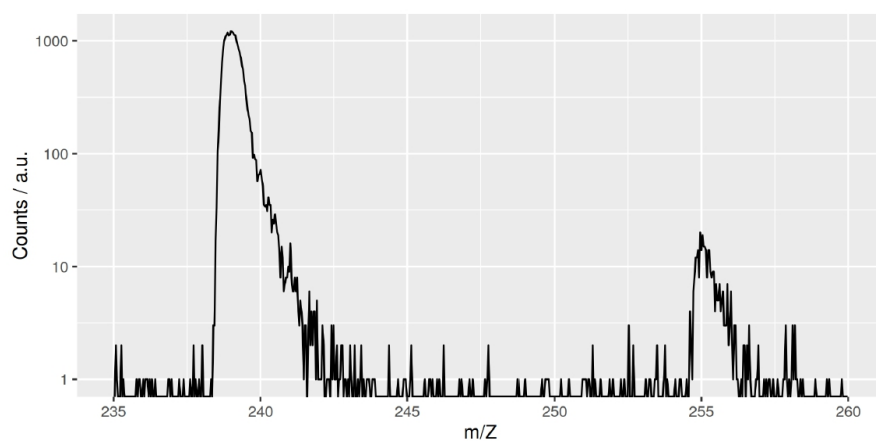


Abbildung 41: Ausschnitt eines Massenspektrums eines mit ^{239}Pu kontaktiertem Pyritpartikels aufgenommen im Laser-SNMS-Modus nach einer zweiten Optimierungsphase.^[141]

5.2 Optimierungen an nichtleitenden Proben

5.2.1 Herstellung der nichtleitenden Proben

Die Optimierungen für nichtleitende Proben, die in Abschnitt 5.2.3 erläutert werden, wurden an zwei Proben durchgeführt, die als Modellsysteme für reale Anwendungen konzipiert wurden. Bei der ersten Probe handelt es sich um ein etwa $5 \times 7 \times 2 \text{ mm}^3$ großes Bruchstück von Opalinuston aus dem Felslabor Mont Terri (Schweiz), auf das $10 \mu\text{L}$ einer Gadoliniumlösung getropft wurden. Bei der Lösung handelte es sich um einen kommerziell erhältlichen ICP-MS-Standard mit einer Konzentration von $1000 \mu\text{g/mL}$.

Die Gesamtmenge an Gadolinium betrug damit etwa $4 \cdot 10^{16}$ Atome. Da die Lösung aber in den Ton einsickerte, kann die Oberflächenbeladung nicht rekonstruiert werden. Mit dieser Probe wurden erste Erfahrungen gesammelt bezüglich der Laser-SNMS an nichtleitenden Proben. Gezeigt wird in dieser Arbeit nur eine Messreihe, die zur Veranschaulichung des *Differential Sample Charging* diene.

Alle weiteren Messungen, die im Ergebniskapitel vorgestellt werden, wurden an einer Glaskeramikprobe durchgeführt. Hierfür wurden in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Kernchemie etwa 1 mm dicke Plättchen mit einem Durchmesser von 7 mm aus Macor[®]²² gedreht. Diese Glaskeramik besteht zu großen Teilen aus anorganischen Oxiden, wie SiO_2 , MgO , Al_2O_3 und K_2O , und zeigt so eine vergleichsweise ähnliche Zusammensetzung wie die Gesteine und Minerale, die in den Anwendungen untersucht werden sollten.

Auf dieses Substrat wurden mithilfe eines umgebauten Tintenstrahldruckers^[152] Tropfen einer Plutoniumlösung aufgebracht. Genauer gesagt wurden 100 Tropfen von je 20 nL Volumen auf dieselbe Position getropft. In diesen insgesamt $2 \mu\text{L}$ Lösung waren $7,2 \cdot 10^{14}$ Atome ^{239}Pu enthalten. Da allerdings auch hier die Lösung in das Material einsickerte, lässt sich keine Oberflächenbeladung berechnen. Die Präparation der Probe erfolgte zusammen mit ████████ und ████████.

Für eine Beurteilung der Probenoberfläche und der Tropfengröße wurde die Macorscheibe nach dem Trocknen zusammen mit ████████ und ████████ mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Messungen wurden an einem XL 30²³ mit EDX²⁴ und der Software IDFIX^[153] durchgeführt.

In Abbildung 42 ist die Oberfläche dieser Probe gezeigt. Da es sich um eine nichtleitende Probe handelt, waren lokale Aufladungen in den Abbildungen zu erwarten. Trotzdem erkennt man gut die Struktur, die durch das wiederholte Auftropfen der Lösung im

²²CORNING, INC., Corning, USA

²³PHILIPS INC., Amsterdam, Niederlande

²⁴REMX GMBH, Bruchsal, Deutschland

rechten, oberen Bereich entstanden ist. Der Durchmesser dieses Bereiches beträgt etwa 5 mm.

Neben dem Sekundärelektronenbild in Abbildung 42 (a) wurde auch eine Aufnahme der Rückstreuelektronen (*Backscattered Electrons*, BSE) gemacht (b). Der BSE-Kontrast ist abhängig von der Ordnungszahl. Leichte Elemente erscheinen dunkler als schwere Elemente. Dies bringt den Vorteil, dass sich viele Radionuklide aufgrund ihrer hohen Ordnungszahlen hell von den leichteren Elementen der jeweiligen Probenmatrix abheben und so die Verteilung beurteilt werden kann.^[154–156] Im SIRIUS-Projekt wurde dieser Effekt auch vom Kooperationspartner in Hannover zur Lokalisation von *Hot Particles* in Bodenproben eingesetzt.^[157] In Abbildung 42 (b) zeigt sich, wie erwartet, dass die Plutoniumlösung in das Material eingesickert ist und sich darin verteilt hat. Das helle Signal des Plutoniums findet sich zwar vermehrt im Randbereich des Tropfens rechts, aber es ist von einer recht homogenen Gesamtverteilung des Plutoniums auszugehen, da die Bereiche innerhalb des Tropfens genauso hell erscheinen wie die Bereiche außerhalb. Bei den späteren SIMS-Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass sich das Plutonium auch an den Rändern der Macorscheibe findet.

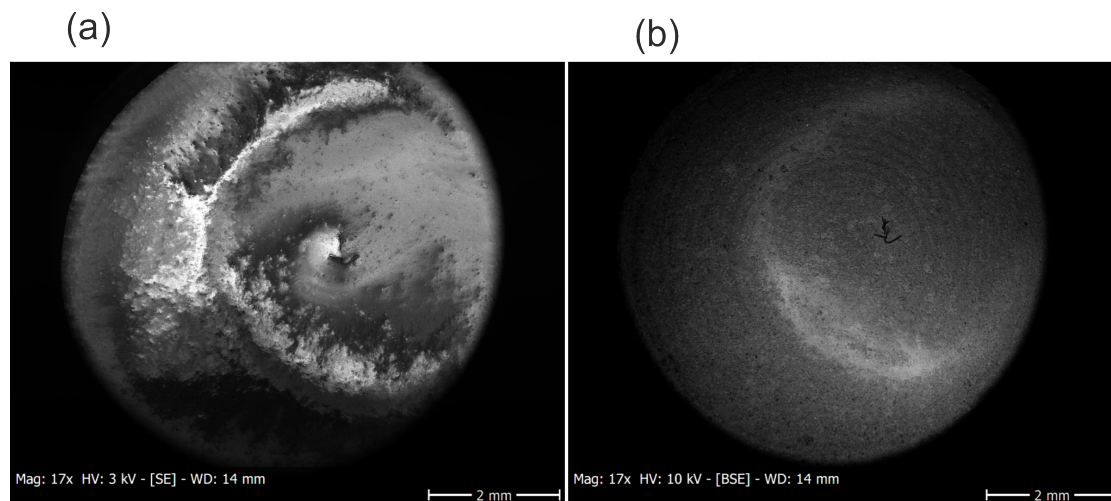


Abbildung 42: (a) REM- und (b) BSE-Messungen der Glaskeramikprobe, auf die eine Plutoniumlösung gedruckt wurde. Die Tropfenfläche ist im rechten Bereich der Probe gut zu erkennen. Im BSE-Bild erscheint das Signal von Probenpositionen mit Plutonium heller als von der Glaskeramikmatrix.

5.2.2 Messablauf und Auswertung für die nichtleitenden Proben

Bei der Optimierung der Parameter für die Laser-SNMS an nichtleitenden Proben lag ein besonderer Fokus auf dem Konflikt zwischen Biasspannung und *Flood Gun*, da diese zeitgleich gepulst werden. Zudem sind auch die Parameter essentiell, die die Ladungskompensation der Probe direkt betreffen, wie der Filament- und der Wehnelt-Spannung der *Flood Gun*. Da bei nichtleitenden Proben auch die Potentiale und Felder im Bereich der Oberfläche verändert sind, was bei der SIMS durch die Nutzung eines so genannten *Surface Potential* kompensiert wird, ist es für die Laser-SNMS ebenfalls notwendig, die Spannungen im Bereich des Massenanalysators neu zu justieren. Es wurden daher einige Messreihen, die bereits an leitenden Proben in Abschnitt 5.1.3 diskutiert wurden, noch einmal für nichtleitende Proben wiederholt.

Wie bei den leitenden Proben auch werden die Ergebnisse in Abschnitt 5.2.3 nicht in chronologischer Reihenfolge, sondern nach Themenbereichen geordnet vorgestellt. In dieser Reihenfolge werden nun auch die jeweiligen Messparameter angegeben.

Bevor auf die speziellen Parameter der einzelnen Messungen eingegangen wird, sollen an dieser Stelle einige Einstellungen benannt werden, die bei allen in den nächsten Abschnitten folgenden Messungen gleich gehalten wurden. So wurden die gezeigten Messungen mit einem Bildausschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ und einer Auflösung von 256^2 Px durchgeführt. Der Rastermodus war, wenn nicht explizit anders erwähnt, auf *Random* mit 10 Shots/Px eingestellt. Eine Erläuterung hierzu findet sich in Abschnitt 5.2.3 „Ladungskompensation“. Bei allen Messungen wurde mit eingeschalteter *Flood Gun* gearbeitet. Das *Surface Potential* wurde dagegen nur bei Messungen im SIMS-Modus genutzt. Vor den gezeigten Messungen wurde die Probenoberfläche entweder mit dem DC-*Sputtercleaning* gereinigt oder die Messungen fanden statt, nachdem bereits mehrere Stunden gemessen wurde, was eine ähnliche Sputterwirkung zeigte. Die einzige Ausnahme bildete die Messreihe zum *Differential Sample Charging*.

Um zu verdeutlichen, wie sich die Aufladung der Probenoberfläche auf die Bildgebung und die Spektren auswirken kann, wurde in einer Testreihe die Wehnelt-Spannung der *Flood Gun* verändert (vgl. Abbildung 44 in Abschnitt 5.2.3 „Ladungskompensation“). Die Einstellungen des Timings und der Primärionenquellen entsprechen den optimierten Parametern, die im kommenden Kapitel vorgestellt werden. Die Biasspannung lag bei -40 V. Die Einstellungen des Analysators entsprachen noch den Settings für leitende Proben (vgl. Tabelle 6), von denen ursprünglich ausgegangen wurde. Die Wehnelt-Spannung wurde zwischen 50 V und 150 V in 10 V-Schritten verändert, um die Gesamtzählrate sowie die Aufladung der Probe anhand von lateralen Verteilungen und anhand eines Artefakts im Massenspektrum zu verfolgen. Es wurden insgesamt 24 Messungen mit je 2 Scans

(131 s) durchgeführt, wovon jede zweite eine Untergrundmessung mit geblockten Lasern war.

Als zweiten Parameter der *Flood Gun* wurde der Einfluss der Filamentspannung untersucht (vgl. Abbildung 45). Hierfür wurden dieselben Einstellungen verwendet wie bei der Variation der Wehnelt-Spannung. Es wurden vier Messungen durchgeführt mit je 2 Scans (131 s). Auf Untergrundmessungen wurde verzichtet. Von diesen Messungen wurden laterale Verteilungen der Gesamtzählrate und eines Artefaktpeaks exportiert. Die lateralen Verteilungen wurden mit vierfachem *Binning* dargestellt.

Der Einfluss des Rastermodus der Primärionenquelle und die partielle Probenaufladung (*Differential Sample Charging*) bei nichtleitenden Proben wurden in zwei Messreihen analysiert, die an der aufgetropften Gadoliniumprobe auf Ton und an der Glaskeramikprobe mit Plutonium gemessen wurden (vgl. Abbildung 46). Die Gadoliniumtonprobe wurde für zwei SNMS-Messungen ohne Laser verwendet, die zu den ersten Messungen an nichtleitenden Proben gehörten. Für nichtleitende Proben waren die Parameter noch nicht weiter optimiert, daher wurden die Settings für leitende Proben aus Tabelle 6 verwendet. Allerdings wurde keine Biasspannung angelegt, sodass die Sekundärionen beobachtet werden konnten. Auch die *Flood Gun* wurde zugeschaltet. Ein *Surface Potential* wurde hier nicht eingestellt.

Mit den gleichen Einstellungen, nur einem zusätzlichen *Surface Potential*, wurden zwei vergleichbare Messungen an der Keramikprobe durchgeführt. An dieser wurden außerdem zwei SIMS-Messungen aufgenommen, wobei ebenfalls mit *Surface Potential* gearbeitet wurde.

Jeweils eine Messung der genannten Messreihen dauerte mit dem Rastermodus *Sawtooth* und 1 Shot/Px 50 Scans. Die jeweils andere Messung lief mit dem Rastermodus *Random* bei 10 Shots/Px für 5 Scans. Auf diese Weise dauerte jede Messung 328 s.

Für die Optimierung des Lasertimings und des *Extraction Delay* wurden 165 Messungen mit je 131 s Länge (2 Scans) durchgeführt (vgl. Abbildungen 47 und 48 in Abschnitt 5.2.3 „Timing“). Etwa jede dritte Messung stellte eine stichprobenartige Untergrundmessung mit geblockten Lasern dar, die im Anschluss für jede *Delay*-Einstellung gemittelt wurden. Die Einstellungen der restlichen Parameter entsprachen bereits größtenteils den optimierten Werten für nichtleitende Proben in Tabelle 7. Das *Extraction Delay* wurde zwischen 1450 ns und 1750 ns in 50 ns-Schritten verändert; das Lasertiming in einem Bereich von 98,660 μ s bis 99,000 μ s in 20 ns-Schritten. Das Lasertiming sollte nach Möglichkeit nicht zu weit verschoben werden, da ab einer Verzögerung zwischen 99,100 μ s und 99,200 μ s Probleme mit den Lasern auftreten. Die Auswertung der zeitlichen Optimierung erfolgte analog zu den leitenden Proben in Abschnitt 5.1.2. Es wurden fünf Timingkombinationen als optimaler Bereich gewählt.

Mit diesen fünf Einstellungen wurden im Anschluss jeweils zwei Messungen mit einer Biaseinstellung von -40 V und zwei mit +500 V aufgenommen. Zu diesem Zeitpunkt war die Optimierung der Biasspannung, die weiter unten erläutert wird, bereits durchgeführt worden. Die beiden Einstellungen von -40 V und +500 V lieferten gute Unterdrückungen. Bei diesen Messungen sollte entschieden werden, welche Einstellung für die weitere Benutzung in Frage kam. Auf diese Weise wurden 30 Messungen á 131 s (2 Scans) durchgeführt. Davon waren 10 Untergrundmessungen mit geblockten Lasern bei der ersten Messreihe. Da der Untergrund nicht ins Gewicht fiel, wurde bei der zweiten Messreihe auf die Bestimmung verzichtet. Die Zählraten der Doppelbestimmungen wurden jeweils auf die höchste Zählrate normiert, gemittelt und gegen die Einstellung des Lasertimings aufgetragen (vgl. Abbildung 49).

Die Primärionenpulsbreite wurde anhand von 20 Messungen mit 131 s Dauer (2 Scans) optimiert. Zehn Messungen dienten zur Bestimmung des Untergrunds mit geblockten Lasern. Die Einstellungen entsprachen zum Teil den Einstellungen in Tabelle 7, allerdings mit einer Abzugsspannung von 1300 V, einer Nachbeschleunigungsspannung von 9500 V und einem *Extraction Delay* von 1600 ns. Die PI-Pulsbreite wurde zwischen 13,5 ns und 225 ns variiert. Es wurden die untergrundkorrigierten Zählraten bei m/z 239, die Untergrundzählraten bei m/z 239 und die daraus berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse gegen die Primärionenpulsbreite aufgetragen (vgl. Abbildung 50).

Die Charakterisierung der besten Biaseinstellung für nichtleitende Proben (vgl. Abschnitt 5.2.3 „Massenanalysator“) erfolgte zeitlich gesehen sehr früh in der Optimierungsphase. Als Einstellungen wurden daher, wie bei den Optimierungen der *Flood Gun*, die Parameter aus Tabelle 6 für leitende Proben in Kombination mit der *Flood Gun* und dem *Random*-Rastermodus verwendet. Diese Messreihe bestand aus 26 Messungen ohne Laser, die je 66 s dauerten (1 Scan). Als Biaseinstellungen wurden 0 V bis 70 V in 10 V-Schritten und 100 V bis 500 V in 100 V-Schritten in beiden Polaritäten gewählt. Die Massenspektren wurden mithilfe von ORIGIN^[158] als Wasserfallgraphen dargestellt. Für ausgewählte Messungen wurden die lateralen Verteilungen der Gesamtzählraten exportiert (vgl. Abbildung 51).

Auch die Parameter des ToF-Massenanalysators wurden für nichtleitende Proben erneut optimiert, da die dielektrischen Eigenschaften der Probe Einfluss darauf nehmen, wie die anliegenden Felder auf die zu analysierenden Ionen wirken. Im SIMS-Modus wird dies durch die Verwendung des *Surface Potential* kompensiert, das wiederum verschiedene Parameter im Analysator verändert. Ähnliche Änderungen wurden auch mit den hier gezeigten Optimierungen bewirkt.

In einer großen Messreihe mit 220 Messungen von 66 s Länge (2 Scans) wurden die Extraktionsspannung, die Analysator-Linse, die Reflektronspannung, X- und Y-Ablenker

des Analysators und die Nachbeschleunigungsspannung in gegenseitiger Abhängigkeit verändert. Auf Untergrundmessungen wurde aus Zeitgründen verzichtet. Die Ergebnisse wurden sowohl nach ihren Zählraten als auch nach den Peakformen bewertet. In Abschnitt 5.2.3 „Massenanalysator“ werden zwei Grafiken vorgestellt, die Messungen aus dieser Messreihe zeigen (vgl. Abbildungen 52 und 54).

Die erste Abbildung gibt die Zählraten des Plutoniumlaserionenpeaks in Abhängigkeit der Reflektronspannung wieder. Hierbei wurden zusätzlich für vier ausgewählte Reflektroneinstellungen die vergrößerten Ausschnitte des Massenspektrums exportiert, um den Einfluss des Reflektrons auf die Peakform darzustellen.

In einer zweiten Darstellung wurde die Abhängigkeit der Laserionenzählrate von der Nachbeschleunigungsspannung dargestellt. Diese Abbildungen bilden nur einen kleinen Einblick in die Messreihe und sollen generelle Trends beleuchten. Die finalen Parameter wurden als Kompromiss zwischen Peakform und Transmission gewählt, wobei der Fokus auf maximale Zählraten gelegt wurde.

Die Extraktionsspannung beeinflusst ebenfalls die Peakform, wie bereits in Abschnitt 5.1.3 „Massenanalysator“ diskutiert wurde. Dies wird in einer weiteren Grafik in diesem Abschnitt des Ergebniskapitels 5.2.3 für Massenspektren bei verschiedenen Extraktionsspannungen gezeigt (vgl. Abbildung 53). Die Abhängigkeit der Peakform wurde erneut in der gerade genannten großen Messreihe festgestellt. Für die Abbildung wurden allerdings neue Messungen mit 10 Scans (655 s) durchgeführt, um deutlichere Unterschiede in den Signalen zu erhalten. Die sonstigen Messparameter entsprachen denen der vorherigen Messreihe.

Zuletzt werden in Abschnitt 5.2.3 „Überblick“ Massenspektren von Vergleichsmessungen von SIMS und Laser-SNMS sowie Laser-SNMS mit geblockten Lasern vorgestellt (vgl. Abbildung 55). Die gezeigten Messungen hatten eine Messdauer von 1311 s (20 Scans) und wurden mit den in Tabelle 7 aufgelisteten optimierten Parametern durchgeführt. Alle Messungen wurden mit der Software SURFACELAB V6.6^[122] aufgenommen und weiter verarbeitet. Die restliche Auswertung erfolgte mithilfe von MICROSOFT EXCEL 2010^[143], ORIGIN 7.5^[158] und QTIPLOT (Version 1.0.0)^[133]. Die Bilder wurden zuletzt in CORELDRAW X7 V5^[144] nachbearbeitet.

5.2.3 Ergebnisse der Optimierung der Laser-SNMS an nichtleitenden Proben

Das folgende Unterkapitel gliedert sich in thematische Abschnitte, wie es bereits bei den Ergebnissen für leitende Proben der Fall war. Diese Abschnitte stellen auch hier keine chronologische Abfolge der Optimierungsprozesse dar und wurden lediglich zur besseren Übersichtlichkeit derart gegliedert.

Im ersten Abschnitt 5.2.3 „Ladungskompensation“ werden die Parameter vorgestellt, die für die Ladungskompensation notwendig sind. Dabei handelt es sich vordergründig um die Filament- und die Wehnelt-Spannung der *Flood Gun*. Außerdem wird hier der *Random*-Rastermodus der Primärionenquelle vorgestellt, der speziell für die Verwendung bei nichtleitenden Proben vorgesehen ist.

Im zweiten Abschnitt 5.2.3 „Timing“ wird die erneute Optimierung der zeitlichen Abläufe im gepulsten Laser-SNMS-Betrieb beleuchtet. Dies beinhaltet die Parameter *Extraction Delay*, Lasertiming und Primärionenpulsbreite.

Danach finden sich die Optimierungsmessungen bezüglich der Parameter des ToF-Massenanalysators in Abschnitt 5.2.3 „Massenanalysator“. Hier wurden die Biasspannung, die Extraktionsspannung, die Analysator-Linse, die Reflektronspannung, die X- und Y-Ablenker und die Nachbeschleunigungsspannung untersucht.

Am Ende des Abschnitts erfolgt wieder eine übersichtliche Aufstellung der optimierten Parameter (Abschnitt 5.2.3 „Überblick“).

Ladungskompensation

Flood Gun

Zu Beginn der Optimierungsphase an nichtleitenden Proben stellte sich die Frage, ob eine Ladungskompensation im Stile von SIMS-Messungen bei Laser-SNMS-Messungen überhaupt notwendig ist. Je nachdem, wie die dielektrischen Eigenschaften einer nichtleitenden Probe geartet sind, können verschiedene Effekte auftreten. In den meisten Fällen kommt es zu einer positiven Aufladung der Probenoberfläche, da der Primärionenstrom zur Probe hin größer ist als der Sekundärionenstrom von der Probe weg. Die Emission von Sekundärelektronen verstärkt diesen Effekt noch.^[74,159]

Die sich dadurch aufbauende positive Aufladung der Probe verändert die Energieverteilung der emittierten Sekundärionen, sodass diese für das Detektionssystem mit einem anderen m/z -Verhältnis erscheinen können und sich im Massenspektrum verschobene Peaks und Artefakte ausbilden.^[73,160] Dies muss keinen zwingenden Effekt auf die Sekundärneutralteilchen haben. Die Aufladung der Probe kann aber auch so weit voran-

schreiten, dass die Primärionen die Oberfläche nicht mehr erreichen. In diesem Fall ist eine Analyse gänzlich unmöglich.

In ersten Tests zeigte sich schnell, dass auch für die Laser-SNMS eine Kompensation der Probenaufladung durch die im Instrument verbaute *Flood Gun* essentiell ist. Wurde auf die Benutzung der *Flood Gun* verzichtet oder der Elektronenfluss zu sehr verringert, zeigten sich auch bei der Analyse der Laserionen Aufladungseffekte in den Massenspektren und lateralen Verteilungen. Dieser Effekt ist in den Abbildungen 43, 44 und 45 zu beobachten. In diesen ersten Untersuchungen wurden verschiedene Parameter der *Flood Gun* verändert, um eine optimale Ladungskompensation zu gewährleisten. Neben den hier nicht gezeigten Einstellungen für das *Lead Off* und die Verzögerung wurden in erster Linie die Filamentspannung und die Wehnelt-Spannung optimiert.

Abbildung 43 zeigt SNMS-Spektren mit geblockten Lasern der Glaskeramikprobe bei verschiedenen Wehnelt-Spannungen. An der mit einem Pfeil markierten Position ist das Auftauchen eines Artefaktpeaks zu beobachten, der bei verringerter Wehnelt-Spannung zunimmt. Die Zählraten dieses Peaks wurden zusammen mit der Gesamtzählrate in Abbildung 44 gegen die Wehnelt-Spannung aufgetragen. Außerdem wurden für ausgewählte Spannungen die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate mit angegeben.

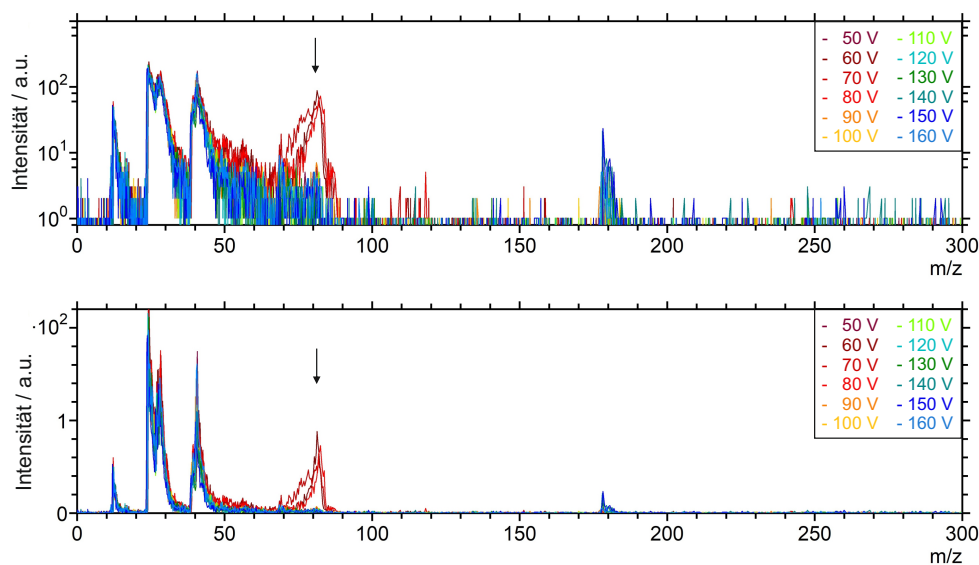


Abbildung 43: Gezeigt sind Untergrundmassenspektren der Glaskeramikprobe mit Plutonium im Laser-SNMS-Modus bei verschiedenen Wehnelt-Spannungen der *Flood Gun* in halblogarithmischer (oben) und linearer (unten) Darstellung mit geblockten Lasern. Der Pfeil markiert ein Artefakt, das durch zunehmende Probenaufladung bei geringerer Wehnelt-Spannung auftritt.

Wie in der vorherigen Grafik wird auch hier deutlich, dass bei niedrigeren Wehnelt-Spannungen, wie 70 V, die Artefaktintensität und damit die Aufladung der Probe zunimmt. Dies ist auch in der lateralen Verteilung zu beobachten, die ein verstärktes Signal in der Mitte des Bildausschnittes zeigt. Dies spricht dafür, dass Ionen, die von den Randbereichen ausgehen, durch die verzerrten Felder und veränderten Geschwindigkeiten nicht mehr so gut detektiert werden können wie in der Mitte des Ausschnitts direkt unter der Extraktionselektrode. Bei höheren Wehnelt-Spannungen zwischen 100 V und 150 V sind sowohl in den Zählraten als auch in den Verteilungen kaum Veränderungen festzustellen. Da sich die Ladungskompensation in diesem Bereich in einer Art Plateau zu befinden scheint, wurde ein Wert von 120 V für die weitere Nutzung gewählt. Die gezeigten Untersuchungen beziehen sich auf das Untergrundverhalten der Laser-SNMS-Messungen. Die Zählraten der Plutoniumlaserionen waren dagegen von dieser Einstellung weitestgehend unbeeinflusst.

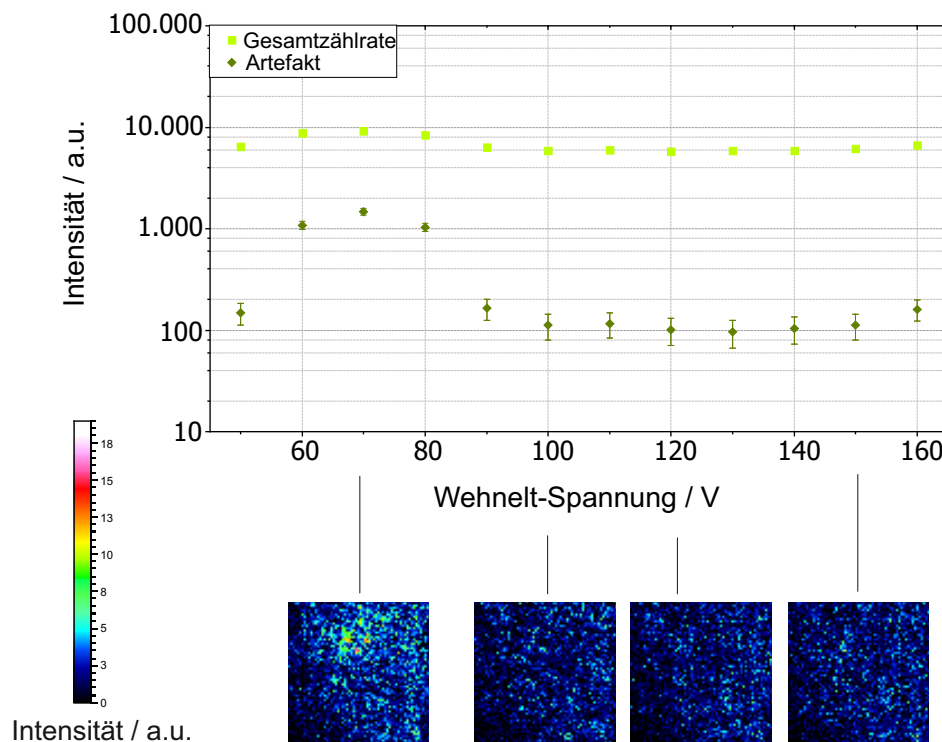


Abbildung 44: Dargestellt sind die Gesamtzählraten sowie Zählraten des in Abbildung 43 markierten Artefakts mit 3σ -Fehlerbalken in Abhängigkeit der Wehnelt-Spannung. Zusätzlich sind die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate bei Wehnelt-Spannungen von 70 V, 100 V, 120 V und 150 V mit vierfachem *Binning* gezeigt.

Die Filamentspannung wurde ebenfalls in einer kurzen Messreihe untersucht, die in Abbildung 45 dargestellt ist. Gezeigt werden laterale Verteilungen der Gesamtzählrate und des bereits diskutierten Artefaktpeaks bei vier verschiedenen Filamentspannungen. In diesem Fall zeigt sich die Probenaufladung durch eine inhomogene Verteilung, die vor allem im Bildbereich links oben zu verstärkten Untergrundsignalen führt. Bei einer hohen Filamentspannung von 2,6 V ist die Gesamtionenverteilung sehr homogen und es kann kein Artefakt signal beobachtet werden. Dieser Wert wurde daher als optimale Spannung für alle weiteren Messungen verwendet.

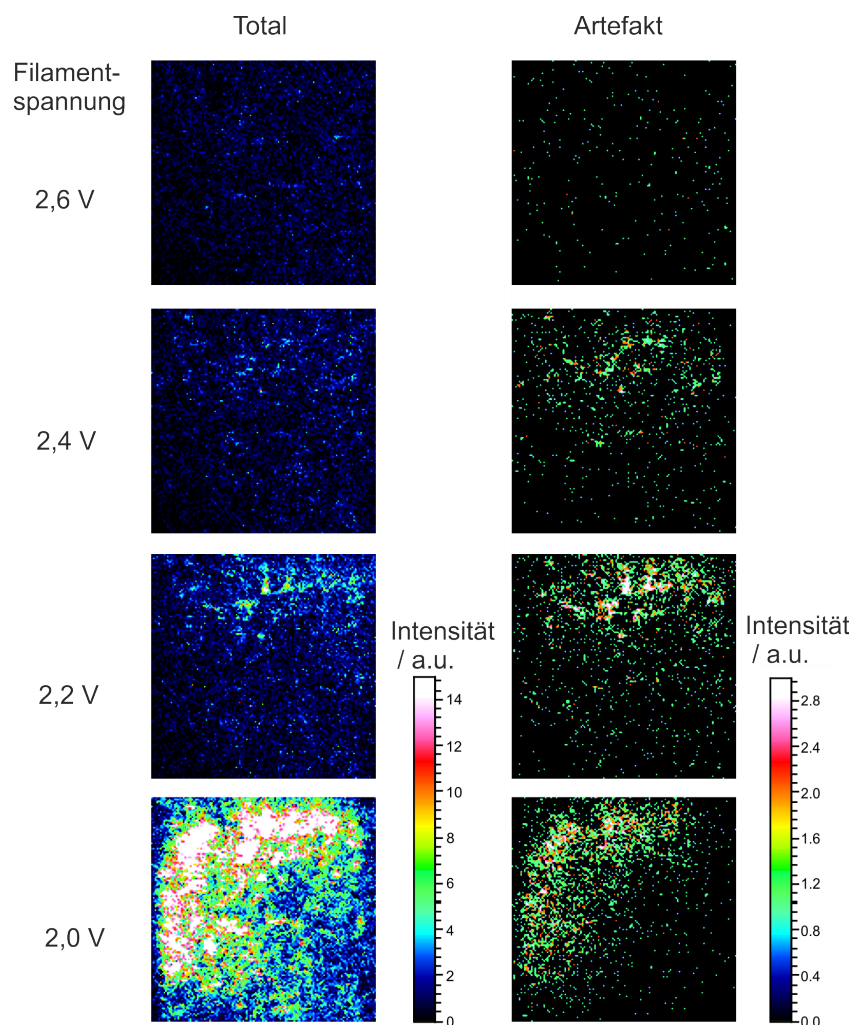


Abbildung 45: Laterale Verteilungen der Gesamtzählrate (links) und des Artefaktpeaks (rechts) bei verschiedenen Filamentspannungen der *Flood Gun*. Alle Verteilungen sind mit vierfachem *Binning* gezeigt.

Rastermodus

Es ist bekannt und einfach ersichtlich, dass es bei der Verwendung bestimmter Rastermodi der Primärionenquelle zu lokalen Aufladungen bei nichtleitenden Proben kommen kann. Wird zum Beispiel im *Sawtooth*-Modus zuerst in einem bestimmten Bereich des Bildausschnitts jeder Pixel mit Primärionen beschossen, so bildet sich lokal eine größere positive Ladung, die gegebenenfalls nicht vollständig durch die *Flood Gun* kompensiert werden kann. Diesen Effekt nennt man partielle Probenaufladung oder *Differential Sample Charging*. Aus diesem Grund wird für SIMS-Messungen an nichtleitenden Proben der *Random*-Modus empfohlen.^[161] Das willkürliche Muster des Beschusses verhindert dass sich lokale Aufladungen zu sehr akkumulieren. Bei ersten Versuchen fiel allerdings auf, dass bei Benutzung des *Random*-Modus mit einem Schuss pro Pixel die Struktur der Oberfläche nicht ordnungsgemäß wiedergegeben wird.

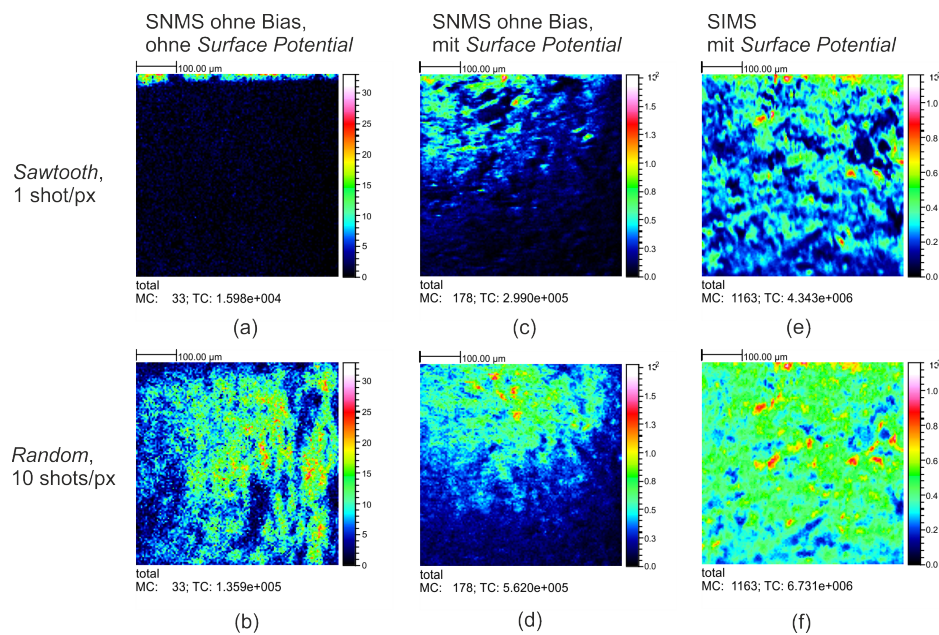


Abbildung 46: Gesamtsekundärionenverteilungen von Messungen der Tonprobe mit Gadolinium (a), (b) und der Glaskeramikprobe mit Plutonium (c), (d), (e), (f). Gezeigt wird hierbei der Effekt der partiellen Probenaufladung (*Differential Sample Charging*) bei Verwendung des Rastermodus *Sawtooth* (oben) im Gegensatz zur Verwendung des *Random* Rastermodus (unten). Alle Messungen wurden unter Verwendung der *Flood Gun* durchgeführt. Bei (c) und (d) wurde außerdem ein *Surface Potential* angepasst. Trotzdem ist beim *Sawtooth*-Modus in (a), (c) und (e) eine Verzerrung der Ionenverteilungen durch eine partielle Probenaufladung erkennbar.

Es ist nicht bekannt, ob ein Problem der Hardware beim schnellen Wechseln der Ablenkung der Primärionenpulse vorliegt oder ob das Problem bei der Datenverarbeitung liegt. Allerdings scheint es sich um eine gerätespezifische Problematik zu handeln, die nur das verwendete ToF-SIMS-Instrument betrifft.

Der hier verwendete Lösungsansatz bestand darin, die Anzahl der Schüsse pro Pixel auf zehn zu erhöhen. Diese Maßnahme bewirkte die korrekte Wiedergabe der Probenstruktur und eine geringere partielle Aufladung als es im *Sawtooth*-Modus der Fall ist. Dies wird in Abbildung 46 demonstriert.

Die Abbildung zeigt laterale Verteilungen von den Gesamtzählraten verschiedener Messungen, jeweils einmal mit dem *Sawtooth*- und einmal mit dem *Random*-Modus. Bei allen Messungen wurde die Ladungskompensation über die *Flood Gun* zugeschaltet. Bei den Messungen c), d), e) und f) wurde außerdem ein *Surface Potential* angepasst (vgl. Abschnitt 5.2.3 „Massenanalysator“). Trotzdem ist sowohl bei den SIMS- als auch Laser-SNMS-Messungen eine inhomogenere Verteilung mit dem *Sawtooth*-Modus zu beobachten, die auf *Differential Sample Charging* zurückzuführen ist. Aus diesem Grund kam bei allen weiteren Messungen an nichtleitenden Proben der *Random*-Modus in Kombination mit zehn Schüssen pro Pixel zum Einsatz.

Timing

Extraction Delay und Lasertiming

Die Optimierungen der zeitlichen Abfolge der gepulsten Vorgänge bei der Laser-SNMS an nichtleitenden Proben erfolgte analog zu den in Abschnitt 5.1.3 „Timing“ beschriebenen Messungen an leitenden Proben. Auch wenn bereits Erfahrungswerte bestanden, wurden das Lasertiming und das *Extraction Delay* unter den veränderten Bedingungen erneut in Abhängigkeit voneinander variiert und die Ergebnisse in den Abbildungen 47 und 48 dargestellt.

Abbildung 47 zeigt die untergrundkorrigierte Laserionenzählrate bei m/z 239 in Abhängigkeit des Lasertimings. Dieses ist bezogen auf den Beginn des Extraktionspulses ($x=0$) angegeben. Die verschiedenen Kurven entsprechen unterschiedlichen Verzögerungen. Die Abbildung zeigt einen etwas anderen Verlauf als es in Abbildung 26 bei der Untersuchung der leitenden Proben der Fall war. Maximale Zählraten finden sich hier eindeutig bei Messungen mit den Laserpulsen weit innerhalb des Extraktionspulses.

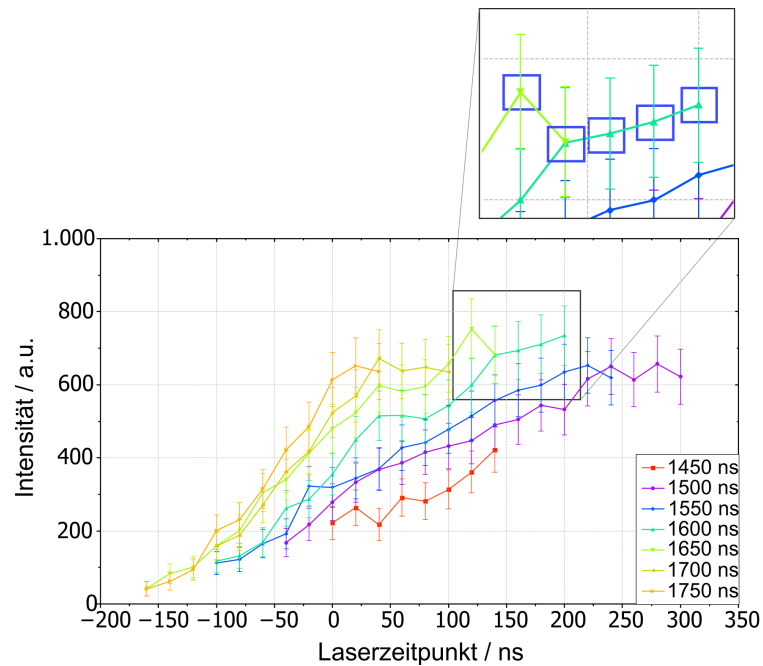


Abbildung 47: Untergrundkorrigierte Zählraten an ^{239}Pu -Laserionen in der Laser-SNMS mit 3σ -Fehlerbalken in Abhängigkeit des Lasertimings bei verschiedenen Verzögerungen. Das Lasertiming ist relativ zur steigenden Flanke des Extraktionspulses ($x=0$) angegeben. Das heißt, negative Werte stehen für einen Laserpuls vor dem Extraktionspuls, positive Werte innerhalb. Die Parameter der blau umrandeten Messungen wurden für weitere Messungen ausgewählt (vgl. hierzu die alternative Darstellung in Abbildung 48).

Auch in Abbildung 48 wird dies deutlich, in der neben den Zählraten auch die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse zu diesen Messungen farblich unterlegt aufgetragen sind. Die Laserzeitpunkte sind hier als Absolutwerte in der Y-Achse angegeben, wie sie am BNC-Pulsgenerator eingestellt wurden. Die verschiedenen Verzögerungen der Extraktion bilden die X-Achse. Die schwarz umrandeten Messungen entsprechen den Einstellungen, bei denen die Laserpulse genau in der steigenden Flanke des Extraktionspulses liegen. Werte über den schwarz umrandeten Messungen zeigen an, dass die Laser innerhalb des Extraktionspulses liegen. Werte darunter zeigen Lasertimings vor Beginn der Extraktion. Auch in dieser Darstellung ist klar zu erkennen, dass in diesem Fall maximale Laserionenzählraten und maximale S/N-Verhältnisse mit den Laserpulsen weit im Extraktionspuls zu finden sind. Die optimalen Werte wurden in beiden Abbildungen blau umrandet.

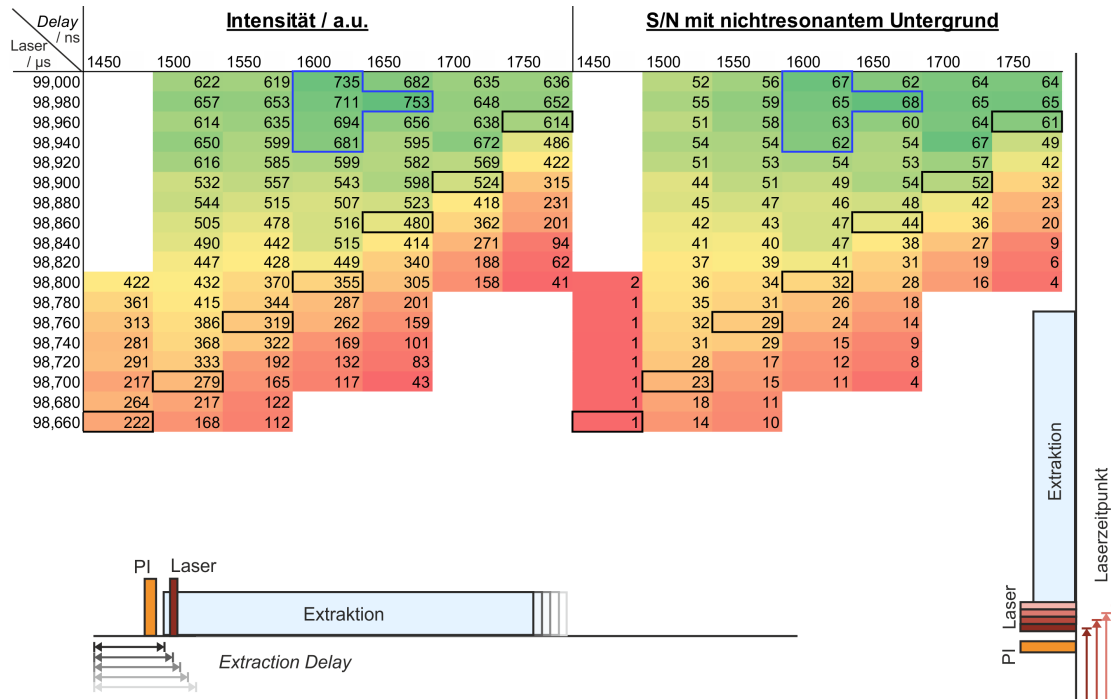


Abbildung 48: Dargestellt sind die farblich codierten, untergrundkorrigierten Zählraten an ^{239}Pu -Laserionen in der Laser-SNMS in Abhängigkeit des eingestellten *Extraction Delay* und des Lasertimings. Schwarz umrandet sind diejenigen Einstellungen, bei denen der Laserpuls genau in der ansteigenden Flanke des Extraktionspulses liegt. Unterhalb der schwarz markierten Bereiche liegt der Laserpuls vor dem Extraktionspuls; oberhalb liegt er darin. Die blau umrandeten Einstellungen markieren einen optimalen Bereich im Hinblick auf die Transmission und wurden separat noch einmal bewertet.

Mit den fünf markierten Einstellungen aus den Abbildungen 47 und 48 wurden noch einmal Vergleichsmessungen durchgeführt, um die optimalen Werte im Hinblick auf maximale Zählraten zu bestimmen. Es wurde dabei jeweils mit einer Biaseinstellung von -40 V und mit $+500\text{ V}$ gemessen. Diese beiden Werte wurden in der Messreihe zur Biasspannung als vergleichbar angesehen, weswegen auch in diesem Punkt die Vergleichsmessungen zu einer Entscheidung führen sollten.²⁵ Die entsprechenden Messungen wurden in zwei Messreihen durchgeführt und die Zählraten normiert und gemittelt.

In Abbildung 49 sind diese Mittelwerte gegen das Lasertiming aufgetragen. Die Abweichungen in den normierten Zählraten liegen zu großen Teilen innerhalb der statistischen Fehlerbalken. Es ist also an dieser Stelle klar festzustellen, dass die Verwendung aller

²⁵Die Ergebnisse der Messreihe zur Biasspannung werden erst im folgenden Abschnitt 5.2.3 „Massenanalysator“ vorgestellt. Die Messungen fanden zeitlich gesehen aber vor den hier diskutierten Vergleichsmessungen statt.

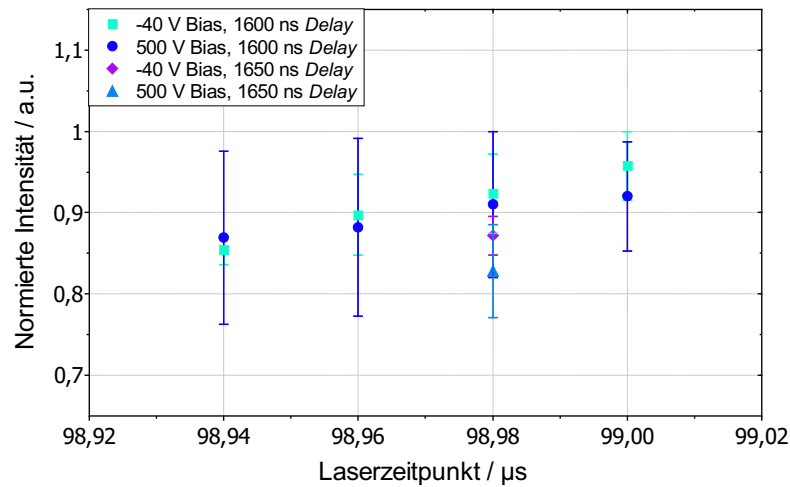


Abbildung 49: Die in Abbildung 47 und Abbildung 48 blau umrandeten Einstellungen wurden jeweils zweimal mit einer Biaseinstellung von -40 V und +500 V gemessen. Gezeigt sind die normierten und empirisch gemittelten Zählraten dieser Doppelbestimmung in Abhängigkeit des Lasertimings. Die Fehlerbalken geben die empirische Standardabweichung wieder.

gezeigten Einstellungen das gewünschte Ergebnis zeigt. Die Werte, die mit einem *Extraction Delay* von 1650 ns gemessen wurden, liegen etwas unterhalb der anderen vier Einstellungen, weswegen diese am ehesten auszuschließen sind.

Schlussendlich wurde entschieden, dass die Einstellungen mit der höchsten gemittelten Zählrate für die weiteren Messungen verwendet werden sollten, also mit einem *Extraction Delay* von 1600 ns, einem Lasertiming von 99,000 μs und einer Bias-Einstellung von -40 V. Diese Parameter wurden für die restliche Optimierungsphase beibehalten.

Bei den ersten Anwendungsbeispielen fiel allerdings eine Problematik auf, die bei den vorherigen Messungen nicht derart ausgeprägt war. Mit den eben beschriebenen Parametern zeigte sich eine inhomogene laterale Verteilung der Laserionen. Diese ließ sich kompensieren, indem die Laserpulse doch vor den Extraktionspuls gezogen wurden. Einbußen im Bereich der Zählraten mussten aufgrund dieser neuen Problematik hingenommen werden. Zusätzlich zu den Lasern wurde auch das *Extraction Delay* um 50 ns nach vorne gezogen, um die Verluste in der Zählrate möglichst gering zu halten. Das Untergrundverhalten änderte sich hierbei nicht. Als optimierte Werte werden in Tabelle 7 daher ein *Extraction Delay* von 1550 ns und ein Lasertiming von 98,620 μs aufgeführt.

Primärionenpuls

Direkt nach der eben dargestellten Messreihe zum Lasertiming und zum *Extraction Delay* wurde mit den zu diesem Zeitpunkt als Optimum gewählten Parametern (1600 ns *Delay* und Laser bei 99,000 μ s) die Primärionenpulsbreite untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 50 gezeigt. Hierbei sind die Laserionenzählraten bei m/z 239, die Untergrundzählraten bei m/z 239 und die daraus berechneten S/N-Verhältnisse gegen die PI-Pulsbreite aufgetragen.

Verglichen mit den Abbildungen 28 und 29 aus dem Kapitel für leitende Proben, können die steigenden Laserionenzählraten mit größeren PI-Pulsbreiten bestätigt werden. Ansteigende Untergrundzählraten, wie sie in Abbildung 28 zu sehen waren, sind allerdings im Bereich bis 150 ns Breite nicht derart klar zu beobachten. Sowohl die Untergrundzählraten als auch die daraus resultierenden S/N-Verhältnisse zeigen im Rahmen der Fehler eher einen stagnierenden Verlauf, vergleichbar mit Abbildung 29. Ab 175 ns PI-Pulsbreite steigen die Untergrundzählraten aber tatsächlich wieder an, was zu einer Verringerung der S/N-Verhältnisse führt. Als optimalen Wert wurde an dieser Stelle für nichtleitende Proben eine PI-Pulsbreite von 150 ns gewählt, da der Untergrund bei dieser Einstellung als minimal und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis als maximal beobachtet wurde.

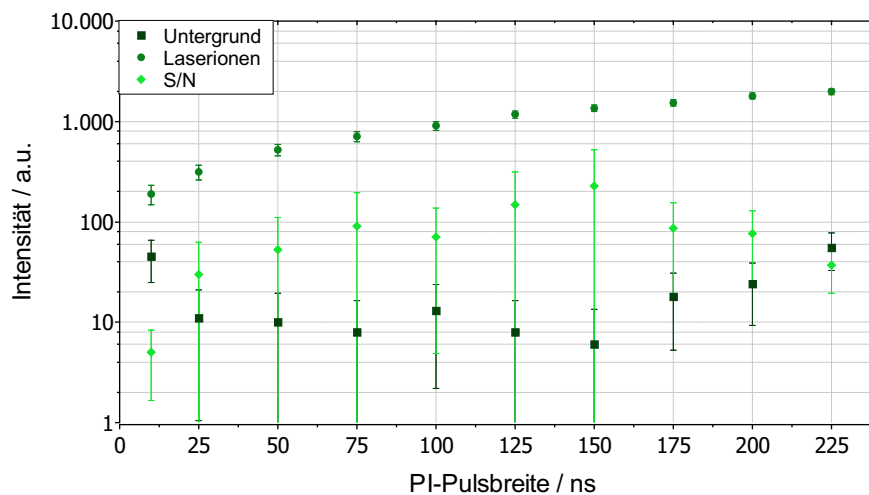


Abbildung 50: Dargestellt sind die Untergrundzählraten bei m/z 239 ohne Laser, die korrigierten Laserionenzählraten bei m/z 239 und die daraus resultierenden S/N-Verhältnisse mit 3σ -Fehlerbalken in Abhängigkeit der Primärionenpulsbreite. Die Zählrate der Laserionen steigt mit der PI-Pulsbreite im untersuchten Bereich fast linear. Ab einer Breite von 175 ns steigt dazu aber auch der Untergrund, wodurch sich das S/N-Verhältnis verschlechtert. Als optimale Breite wurden 150 ns gewählt.

Massenanalysator

Biasspannung

Die Biasspannung, die zur Unterdrückung der Sekundärionen im Laser-SNMS-Modus genutzt wird, liegt bedingt durch das verwendete ToF-SIMS-Gerät zu derselben Zeit an der Extraktionselektrode an, wenn die Ladungskompensation durch die *Flood Gun* erfolgt. In diesem Zeitintervall wird die Probenoberfläche mit niederenergetischen Elektronen geflutet. Je nach Einstellung kann es dabei zu Wechselwirkungen zwischen dem angelegten Potential und den Elektronen kommen.

Bei stark negativen Potentialen könnten die Elektronen vom Bereich unter der Abzugselektrode fern gehalten werden. Bei stark positiven Potentialen könnten sie dagegen auf die Elektrode gezogen werden, was eventuell die angeschlossene Elektronik beschädigen könnte. So oder so wäre bei beiden Effekten eine verringerte Ladungskompensation die Folge, weswegen hohe Potentiale tendenziell vermieden werden sollten. In der Literatur finden sich andere Ansätze für Laser-SNMS-Geräte, bei denen die Ladungskompensation und die Unterdrückung der Sekundärionen zeitlich entkoppelt werden, um eben diese negativen Effekte zu vermeiden.^[66,99] Im hier beschriebenen Aufbau sind beide Prozesse aber gekoppelt. Daher wurde in einer Messreihe empirisch untersucht, ab welchen Spannungen die beschriebenen Effekte auftreten könnten.

Hierfür wurden Untergrundmessungen ohne Laser durchgeführt, bei denen Biaseinstellungen zwischen 0 V und 500 V in beiden Polaritäten verwendet wurden. Der Bereich zwischen 0 V und 70 V wurde dabei mit kleineren Schrittgrößen abgedeckt als der Bereich zwischen 100 V und 500 V. Die Massenspektren sind in Abbildung 51 als Wasserfallgrafiken dargestellt. Die unterschiedlichen Farben entsprechen dabei in der Y-Achse den verschiedenen Biaseinstellungen, die in der Steuersoftware eingegeben werden. Allerdings sind diese Werte nicht einfach übertragbar auf die tatsächlich anliegenden Spannungen. Laut dem Gerätehersteller IONTOF GMBH bedeutet ein positiver Wert bei der Einstellung immer ein attraktives Potential und ein negativer Wert ein repulsives. Die anliegende Polarität unterscheidet sich dabei entsprechend je nachdem, ob Kationen oder Anionen detektiert werden. Da in der Laser-SNMS alle Parameter auf die Analyse von Kationen ausgelegt sind, entspricht eine Einstellung von +500 V, wie sie bei den leitenden Proben verwendet wird, einem stark negativen Potential an der Elektrode.

In Abbildung 51 entsprechen daher die positiven Einstellungen in (a) eigentlich negativen Potentialen und die negativen Einstellungen in (b) positiven Potentialen. Zusätzlich zu den Massenspektren wurden auch einige ausgewählte laterale Verteilungen der Gesamtzählraten angegeben, die Aufschluss über die Homogenität der erhaltenen Untergrundsignale und damit über mögliche Aufladungseffekte geben.

Zunächst fällt auf, dass bei niedrigen positiven Einstellungen in (a) die Untergrundunterdrückung nur begrenzt funktioniert. Die Zählraten des SI-Untergrunds liegen hier um mehrere Größenordnungen über den sonstigen Spektren. Sehr hohe positive Werte scheinen hingegen eine suffiziente Unterdrückung zu gewährleisten.

Die Zählraten in Abbildung 51 (b) liegen bei negativen Biaseinstellungen in einem sehr niedrigen Bereich. Dieser Umstand ist aber nicht zwingend auf eine gute Untergrundunterdrückung zurückzuführen.

Wie in den lateralen Verteilungen zu sehen ist, zeigt sich bei Einstellungen unter -40 V eine deutliche Aufladung der Probe (vgl. -100 V in Abbildung 51 (b)). Diese Aufladung wird bei -500 V so stark, dass fast keine Sekundärionen den Detektor erreichen. Die Ladungskompensation wird in diesem Fall also massiv durch das real positive Feld an der Extraktionselektrode gestört. Es ist davon auszugehen, dass im analysierten Bereich ein Großteil der Elektronen, die durch die *Flood Gun* auf die Probe geschossen werden, von dem positiven Potential angezogen und zur Extraktionselektrode beschleunigt werden. Dadurch gelangen sie nicht mehr zur Probenoberfläche und können keine Neutralisation der positiven Aufladung bewirken.

Mit dieser Einstellung ist die Verwendung der Laser-SNMS nicht möglich. Außerdem besteht, wie bereits erwähnt, durch den ungewollten Elektronenfluss eine Gefahr für die elektronischen Bauteile des Extraktionspulsers.

Anhand der Spektren und der lateralen Verteilungen scheint die Untergrundunterdrückung bei Einstellungen von $+500\text{ V}$ und rund um -40 V gut zu funktionieren. Diese Werte wurden daher in der bereits vorgestellten Messreihe in Abbildung 49 verglichen. Aufgrund der dortigen Ergebnisse und um, aus oben genannten Gründen, hohe Potentialbeträge zu vermeiden, wurde für die weiteren Messungen eine Biaseinstellung von -40 V gewählt. Je nach dielektrischen Eigenschaften der verwendeten Proben wurde dieser Wert aber auch zu -30 V oder -50 V verschoben.

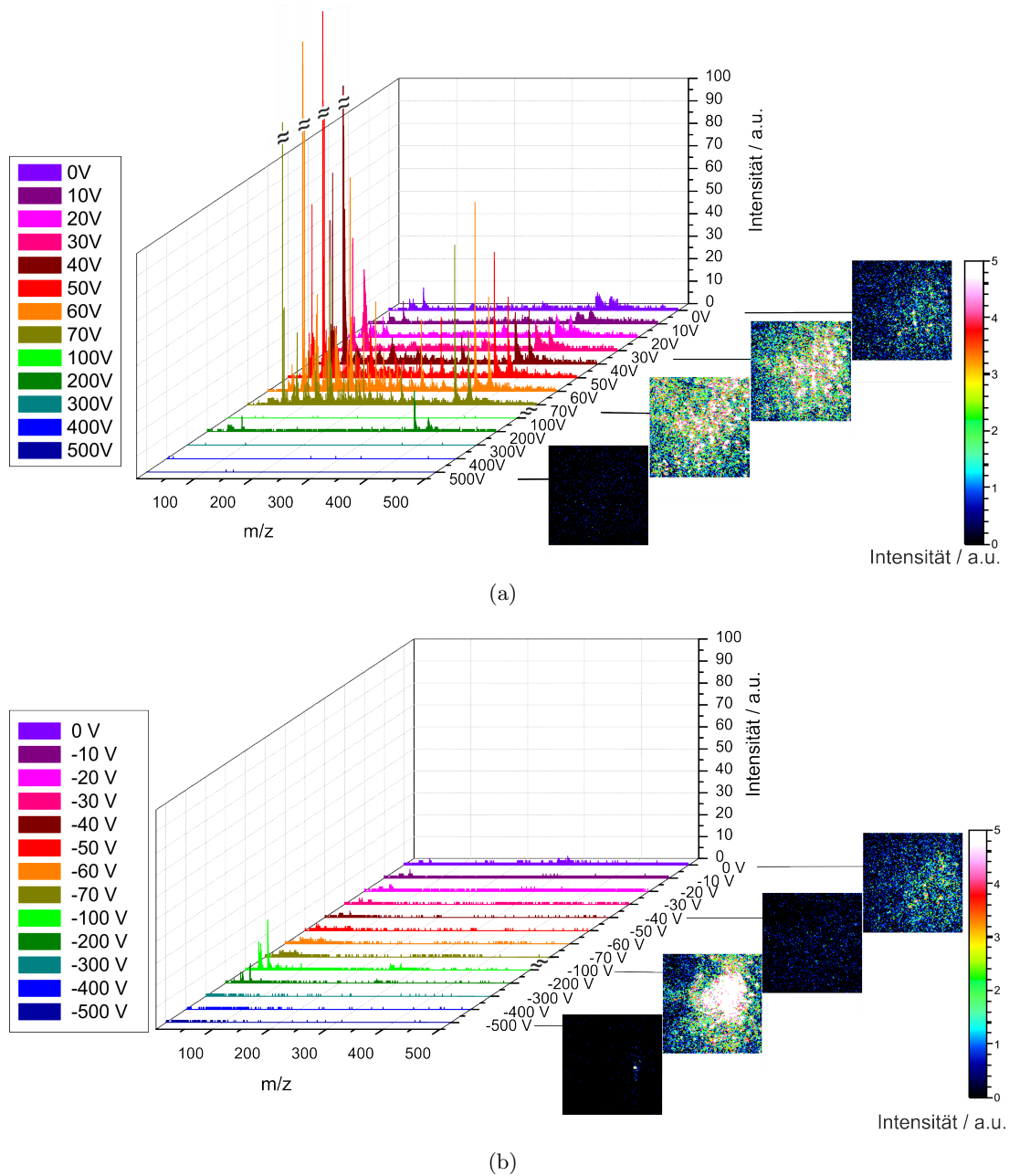


Abbildung 51: Gezeigt sind Experimente zur Beurteilung des SI-Untergrunds im Laser-SNMS-Modus bei verschiedenen positiven (a) und negativen (b) Biaseinstellungen an nichtleitenden Proben. Zur Verdeutlichung wurde für beide Verläufe dieselbe Intensitätsskala verwendet. Die Spektren bei (a) weisen dabei weit höhere Intensitäten bis etwa 1400 a.u. auf. Für einige ausgewählte Spannungen sind neben den Spektren auch die Verteilungen der Gesamtzählraten mit vierfachem *Binning* dargestellt.

ToF-Parameter

Neben der Biasspannung werden auch die anderen Parameter des ToF-Massenanalysators beeinflusst, wenn nichtleitende Proben gemessen werden. Zum einen können geringfügige, positive Aufladungen der Probenoberfläche bewirken, dass Kationen eine zusätzliche Beschleunigung erfahren und so mit veränderten Geschwindigkeiten in den Analysator gelangen.

Zum anderen durchdringt die anliegende Extraktionsspannung die Proben auf unterschiedliche Weise, je nachdem, wie die dielektrischen Eigenschaften der Proben beschaffen sind. Es kommt, im Gegensatz zu leitenden Proben, zur Ausbildung eines Potentials ungleich Null an der Probenoberfläche, dem so genannten *Surface Potential*. Durch den dadurch veränderten Feldgradienten zwischen Probe und Extraktionselektrode erfahren die Ionen ebenfalls eine veränderte Beschleunigung. Normalerweise sorgt dieser Effekt für eine Verringerung der Geschwindigkeit der Ionen, wodurch sich die Flugbahn im Massenanalysator ändert und eine Anpassung der entsprechenden Parameter erforderlich wird.

Dies kann im SIMS-Modus über den passend benannten Parameter *Surface Potential* eingestellt werden. Hierbei wird ein virtuelles Potential der Oberfläche angepasst. Intern wird in der Software aber eine Umrechnung der verschiedenen ToF-Parameter vorgenommen und diese so eingestellt, dass sie auf dem virtuellen Potential floaten.

Für den Laser-SNMS-Modus wurden daher ebenfalls Veränderungen an den ToF-Parametern vorgenommen, wobei sich an den Änderungen durch das *Surface Potential* im SIMS-Modus orientiert wurde. In einer großen Messreihe wurden dazu die Extraktionsspannung, die Analysator-Linse, die Reflektronspannung, die X- und Y-Ablenker und die Nachbeschleunigungsspannung in Abhängigkeit voneinander verändert und dabei auf maximale Transmission optimiert. Bei ausgewählten Parametern, wie der Reflektronspannung, wurde zusätzlich die Peakform in die Optimierung mit einbezogen.

Im Folgenden werden exemplarisch die Abhängigkeiten der Zählrate und Peakform von der Extraktions-, Reflektron- und Nachbeschleunigungsspannung diskutiert. Auf eine genaue Auflistung der durchgeführten Messungen wird der Übersichtlichkeit wegen an dieser Stelle verzichtet. Die final gewählten Einstellungen für die oben genannten Parameter sind in Tabelle 7 zu finden.

In Abbildung 52 wird zunächst die Abhängigkeit der Laserionenzählrate von der Reflektronspannung dargestellt. Die Zählraten verändern sich hierbei nur geringfügig, scheinen aber ein Maximum bei stark negativen Einstellungen, also -500 V, zu haben. Wichtiger als die Zählrate ist bei der Reflektronspannung dagegen die Peakform, da diese den eigentlichen Grund für den Einsatz eines Reflektrons bildet.

Zur Verdeutlichung wurden daher in derselben Abbildung vier exemplarische Ausschnitte des Massenspektrums hinzugefügt, die ebenfalls -500 V als klares Optimum zeigen. Verglichen mit den üblichen 5 V bis 20 V bei leitenden Proben muss die Reflektronspannung hier also deutlich verringert beziehungsweise in den negativen Bereich verschoben werden. Dieses Phänomen ist bekannt (vgl. [161]) und kann über die verringerten Ionengeschwindigkeiten erklärt werden.

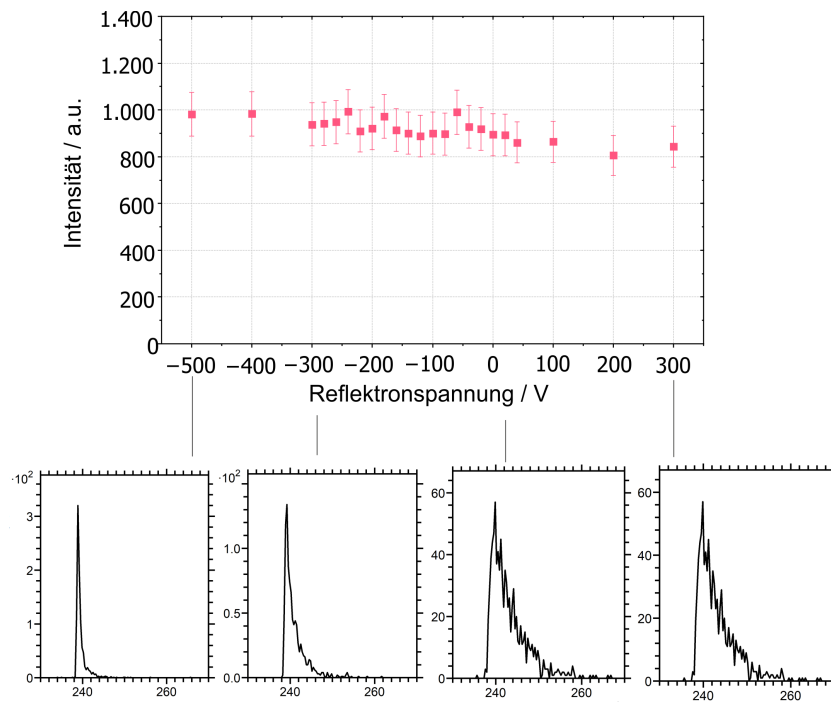


Abbildung 52: Zählrate des Laserionenpeaks in Abhängigkeit der Reflektronspannung mit 3σ -Fehlerbalken. Für die Spannungen -500 V, -300 V, 20 V und 300 V ist exemplarisch die Peakform in den Massenspektren gezeigt, die durch die Einstellung des Reflektrons maßgeblich beeinflusst wird.

Die Peakform kann zudem auch über die Extraktionsspannung beeinflusst werden, was bereits bei den leitenden Proben in Abschnitt 5.1.3 „Massenanalysator“ erwähnt wurde. An dieser Stelle soll die Abhängigkeit auch grafisch in Form von Abbildung 53 gezeigt werden. Hierbei wurden Ausschnitte von Laser-SNMS-Spektren bei verschiedenen Extraktionsspannungen zwischen 1400 V und 2000 V zusammen aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass geringere Extraktionsenergien das *Tailing* des Laserionenpeaks verringern, was aber auf Kosten der Zählrate geschieht.

Es muss also, wie bereits erwähnt, bei jeder Anwendung ein Kompromiss zwischen Transmission beziehungsweise Sensitivität und Massenauflösung geschlossen werden. Da bei den in dieser Arbeit gezeigten Anwendungen keine potentiell störenden, benachbarten Massen vorhanden sind, wurde im Hinblick auf die Ultrapurenanalyse für alle weiteren Messungen eine Energie von 1900 V gewählt.

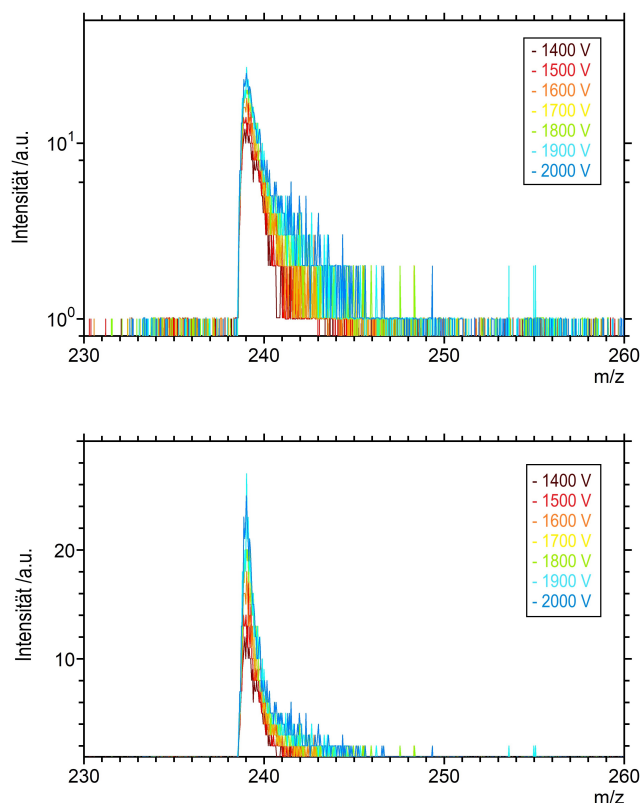


Abbildung 53: Massenspektren des Laserionenpeaks von Laser-SNMS-Messungen an der nichtleitenden Glaskeramikprobe in Abhängigkeit der Extraktionsspannung von 1400 V bis 2000 V (farblich codiert). Die Spektren sind in halblogarithmischer (oben) und linearer Darstellung (unten) gezeigt.

Als letzter Trend wird in Abbildung 54 noch die Laserionen-zählrate in Abhängigkeit der Nachbeschleunigungsspannung dargestellt. Bei diesen Messungen zeigte sich eine leichte Steigerung der Zählraten bei höheren Nachbeschleunigungsspannungen. Die bei leitenden Proben verwendete Spannung von 9500 V bildet dabei nicht das Maximum. Da im Bereich zwischen 9800 V und 10000 V keine signifikanten Unterschiede festzustellen sind, wurde für weitere Messungen eine Nachbeschleunigungsspannung von 9900 V festgelegt.

Neben den näher beleuchteten Parametern wurden bei dieser Messreihe zusätzlich noch die Analysator-Linse und die X- und Y-Ablenker optimiert. An dieser Stelle wird sich darauf beschränkt, die optimierten Einstellungen anzugeben. Für die Analysator-Linse wurde eine Einstellung von 57 % und für den X- und Y-Ablenker je eine Einstellung von -15 % bzw. -4 % gewählt.

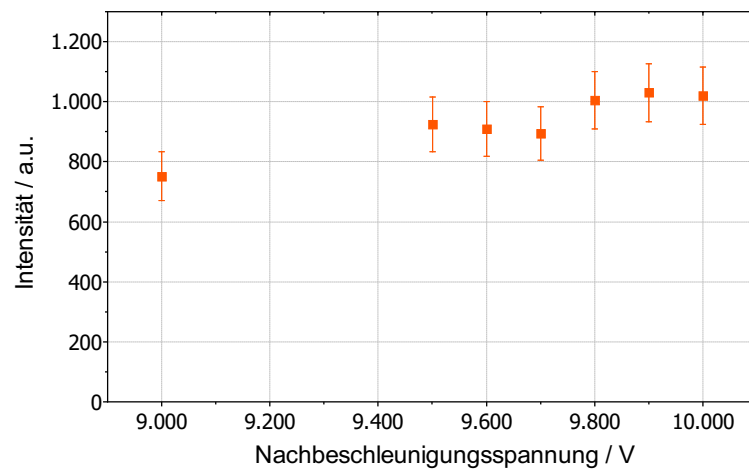


Abbildung 54: Zählrate des Laserionenpeaks in Abhängigkeit der Nachbeschleunigungsspannung mit 3σ -Fehlerbalken.

Überblick

Tabelle 7 zeigt auf einen Blick die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen optimierten Einstellungen für Laser-SNMS-Messungen an nichtleitenden Proben, wie sie für die Messungen bei den Anwendungsbeispielen im folgenden Kapitel 6 verwendet wurden. Die Anordnung ist analog zu Tabelle 6, ergänzt durch die Einstellungen der *Flood Gun*.

Tabelle 7: Optimierte Einstellungen für Laser-SNMS-Messungen an nichtleitenden Proben.

Parameter	Laser-SNMS nichtleitend
Flood Gun Filament / V	2,6
Flood Gun Wehnelt / V	120
<i>Extraction Delay</i> / ns	1550
Bias / V	-40/-50
Extraktionsspannung / V	1900
Reflektron / V	-500
Analysator-Linse / %	57
X-Ablenker Analysator / %	-15,0
Y-Ablenker Analysator / %	-4,0
Nachbeschleunigung / V	9900
PI-Pulsbreite / ns	150
Rastermodus	<i>random</i> , 10 shots/Px
<i>Buncher</i> / V	0
<i>Target-Linse</i> / %	68,677
X-Ablenker LMIG / %	-40,5
Y-Ablenker LMIG / %	28
X-Sensitivität LMIG / %	31
Y-Sensitivität LMIG / %	74
Lasertiming / μ s	98,620
X-Position Laser / Skt	18,65
Y-Position Laser / Skt	10
Leistung Ti:Sa 1 / mW	30
Leistung Ti:Sa 2 / mW	300
Leistung Ti:Sa 3 / mW	720

In der Abbildung 55 sind außerdem vergleichende Messungen mit SIMS und Laser-SNMS in Form von Massenspektren gezeigt. Wie bei den Ergebnissen der leitenden Proben in Abbildung 40 besteht die Abbildung aus Massenspektren einer SIMS-Messung (oben), einer Laser-SNMS-Messung (Mitte) und einer SNMS-Messung mit geblockten Lasern zur Darstellung des Untergrunds (unten).

Verglichen mit der Gadoliniumfolie bei den leitenden Proben fällt zunächst die deutlich geringere Signalintensität des Analyten ins Auge. Dies ist nicht verwunderlich, da in diesem Fall nicht die gesamte Probe aus dem Analyten besteht, sondern dieser nur in geringem Maße in der Glaskeramikmatrix verteilt ist. Dementsprechend werden die Massenspektren auch nicht durch die Analytpeaks dominiert, sondern durch Peaks im niedrigen Massenbereich, wie Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium und Silicium.

Auch zeigt sich über den gesamten Massenbereich im SIMS-Spektrum eine ausgeprägte Untergrundstruktur aus Kohlenwasserstoffen. Das Sputtern im DC-Modus der LMIG zeigte hier zwar eine Reduktion der Kohlenwasserstoffe, allerdings nicht auf das geringe Level, das bei der Gadoliniumfolie in Abbildung 40 erreicht wurde. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die poröse Struktur der Probe zurückzuführen. Der Analyt ^{239}Pu findet sich im SIMS-Spektrum nicht nur bei m/z 239, sondern auch als Hydrid-, Oxid- und Hydroxidspezies.

Der Vergleich mit den beiden Laser-SNMS-Spektren zeigt erneut die Stärke der Laser-SNMS in der Untergrundreduktion. In diesem Fall konnte nicht der gesamte Untergrund aus Sekundärionen unterdrückt werden, wie es bei der Gadoliniumfolie den Anschein hatte. Allerdings ist der hohe Massenbereich, in dem das Analytsignal angesiedelt ist, verhältnismäßig untergrundarm. Verglichen mit der SIMS-Messung konnte der Untergrund auch hier um mehrere Größenordnungen reduziert werden.

Ein nahresonant ionisiertes Oxid signal, in diesem Fall Plutoniumoxid, konnte an dieser Stelle nicht derart deutlich gemessen werden, wie es bei der Gadoliniumfolie der Fall war. Dies kann durch die geringere Signalstärke bedingt sein. Die bessere Untergrundunterdrückung kann auch bei diesen Messungen über einen Vergleich der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse quantifiziert werden. Mit einem S/N-Verhältnis von 160 ± 17 liegt die Laser-SNMS-Messung hierbei um einen Faktor zehn höher als die SIMS-Messung mit $14,8 \pm 0,2$. Es muss erneut erwähnt werden, dass die SIMS-Messung mit dem vergrößerten Abstand nicht das optimale S/N-Verhältnis abbildet, das mit SIMS zu erreichen wäre. Dennoch ändert der bereits diskutierte Faktor 2 nichts an der Tatsache, dass die SNMS-Messung ein besseres S/N-Verhältnis liefert (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die Verhältnisse fallen erwartungsgemäß nicht so hoch aus wie bei der Gadoliniumfolie, aber auch bei diesem anwendungsnahen Modellsystem zeigt die Laser-SNMS als Methode vielversprechende Ergebnisse.

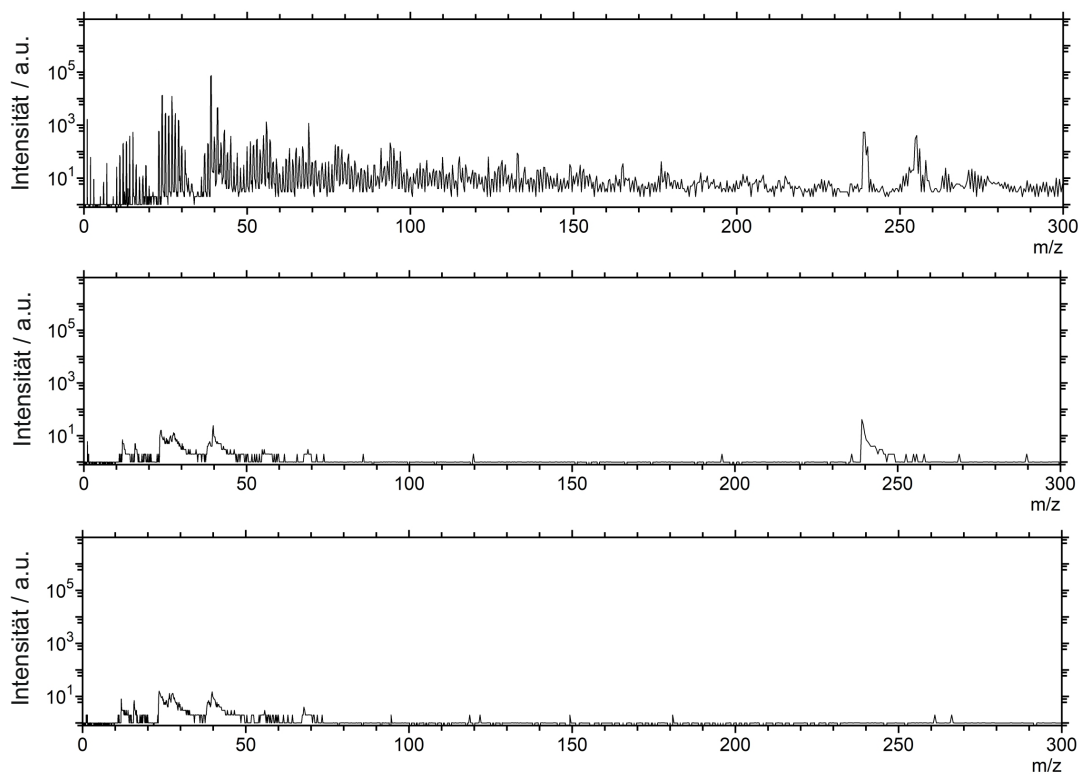


Abbildung 55: Vergleich von Massenspektren aufgenommen mit SIMS (oben), Laser-SNMS (Mitte) und SNMS mit geblockten Lasern (unten) an der Glaskeramikprobe mit ^{239}Pu nach den Optimierungen für nichtleitende Proben.

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln dieser Arbeit ausführlich beschrieben wurde, wie die Laser-SNMS-Methode am Institut für Kernchemie aufgebaut und optimiert wurde, folgt im nächsten Kapitel die Anwendung dieser Methode an umwelt- und endlagerrelevanten Proben.

6 Anwendungen der SIMS, Laser-SNMS und RIMS

Im folgenden Kapitel werden einige Anwendungen der beschriebenen Methoden dargestellt, die von SIMS-Messungen über kombinierte Untersuchungen mit SIMS und Laser-SNMS bis hin zu RIMS-Messungen reichen. Es handelte sich dabei um teils artifizielle und teils aus der Umwelt gewonnene Proben. Eine genaue Beschreibung der Präparation und des Messprozederes ist den einzelnen Abschnitten zu entnehmen.

6.1 SIMS-Messungen von Tonproben

Opalinuston (OPA) als Ausgangsmaterial für Diffusions- und Sorptionsexperimente bietet durch seine Heterogenität eine gute Voraussetzung für ortsaufgelöste Studien. Tonstein an sich ist als Gemenge verschiedener Minerale zu verstehen, wobei Schichtsilicate mit etwa 66 % den Hauptanteil bilden, wie Kaolinit, Illit und Montmorillonit in Form von Smektitgemengen. Die Tonminerale sind in diesem Fall mit Quarz-, verschiedenen Carbonat- (wie Calcit und Siderit) und zu etwa 1 % Pyriteinschlüssen durchzogen.^[162] Um diese Heterogenität mittels SIMS abzubilden, müssen zwei Gegebenheiten erfüllt sein. Zum einen muss die laterale Auflösung der Methode die Größe der Einschlüsse abbilden können. Zum anderen müssen sich die betrachteten Minerale in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, sodass eine Zuordnung über charakteristische Elemente oder Spektren („Fingerprints“) möglich ist.

Aus diesem Grund wurden zunächst verschiedene Bestandteile von Opalinuston separat als Pulverproben mittels SIMS gemessen, um so Charakteristiken der einzelnen Minerale zu identifizieren. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Abschnitt 6.1.3 dargestellt. Nach den Pulverproben wurde eine Opalinustonprobe mit SIMS untersucht, die in einem Diffusionsexperiment mit Neptunium im Zuge der Dissertation von ██████████^[163] hergestellt wurde. Bei dieser Untersuchung konnte die Heterogenität des Materials abgebildet werden. Ebenso konnten erste Hinweise auf Korrelationen zwischen verschiedenen Mineralen und dem migrierten Nuklid gefunden werden. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.1.4 zu finden.

6.1.1 Herstellung der Tonproben für die SIMS-Messungen

Zur Erstellung von Referenzmessungen wurden insgesamt vier Pulverproben mit den Tonmineralen Kaolinit, Montmorillonit, Illite du Puy und Pyrit hergestellt (vgl. Abschnitt 6.1.3). Hierfür wurden je Probe etwa 20 mg des Minerals gemörsert und in Indiumfolie gepresst. Eine weitere Behandlung oder Konditionierung der Pulverproben erfolgte nicht. Die Indiumfolie wiederum wurde mithilfe von Kohlenstoffklebeband in runden Kupferprobenhaltern fixiert, die ursprünglich für XPS-Messungen gedacht waren. Diese Probenhalter wurden zuletzt mittels Schrauben auf dem Probenhalter des SIMS-Probenhalters befestigt. Die Präparation dieser Proben erfolgte in Zusammenarbeit mit [REDACTED] und [REDACTED].^[120]

Die anschließend beschriebene Diffusionsprobe (vgl. Abschnitt 6.1.4) wurde von [REDACTED] im Zuge seiner Dissertation angefertigt.^[163] Es handelt sich um die Diffusionsprobe Np-2, bei der ein OPA-Bohrkern von 25 mm Durchmesser und 11 mm Dicke mit einer $8 \cdot 10^{-6}$ M ^{237}Np -Lösung (1 M NaCl, pH=8,1) für 61 Tage kontaktiert wurde. Nähere Details sind der angegebenen Quelle zu entnehmen.

Nach der Eindiffusion wurde der Bohrkern entlang der Schichtung gespalten und ein Bruchstück von [REDACTED] für Messungen an einer Synchrotroneinrichtung verwendet.^[163] Ein anderes Bruchstück des Bohrkerns wurde für die hier dargestellten SIMS-Messungen genutzt und in Zusammenarbeit mit [REDACTED] mittels Kohlenstoffklebeband auf dem Probenhalter des SIMS-Probenhalters fixiert.

6.1.2 Messablauf und Auswertung

Alle vier Tonpulverproben wurden auf dieselbe Weise gemessen, um vergleichbare Referenzspektren zu generieren (vgl. Abbildung 57 in Abschnitt 6.1.3). Um ein möglichst unverfälschtes Spektrum ohne Kohlenwasserstoffkontaminationen zu erhalten, wurde die jeweilige Probe zunächst für 30 s mit dem DC-Modus der LMIG gereinigt. Anschließend wurden mit den SIMS-Einstellungen aus Tabelle 6 jeweils 4 Scans (300 s) im Kationenmodus und im Anionenmodus mit einem Bildausschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ und einer Auflösung von 256^2 Px gemessen. Da der verwendete Halter zwar leitend war, die Proben allerdings je nach Dicke der Pulverschicht nur schwach leitend, wurde für die Messungen die *Flood Gun* zugeschaltet und ein *Surface Potential* von etwa -10 V angepasst. Als Raster-Modus wurde *Random* mit 10 Shots/Px gewählt.

Die Messung und Bearbeitung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit dem Programm SURFACELAB V6.6^[122]. Die Spektren wurden kalibriert und exportiert und mithilfe des Programms CORELDRAW X7 V5^[144] weiter bearbeitet.

An der Diffusionsprobe wurden verschiedene Positionen untersucht und mehrfach Messungen durchgeführt. Gezeigt werden in Abschnitt 6.1.4 nur eine Messung im Kationen- und eine im Anionenmodus nahe der Primärseite des Bruchstücks, d.h. der Seite der Probe, an der die Eindiffusion stattfand (vgl. Abbildungen 58-60). Die Oberfläche der Probe wurde vor der Messung zum Entfernen von Kohlenwasserstoffen für 105 s mittels DC-Sputtern gereinigt. Die Messung wurde mit den SIMS-Einstellungen aus Tabelle 6 mit einem *Surface Potential* von -361,3 V und eingeschalteter *Flood Gun* für 125 Scans (3277 s) durchgeführt. Der Bildausschnitt betrug $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ und die Auflösung 256^2 Px. Als Raster-Modus wurde *Sawtooth* mit 1 Shot/Px verwendet.²⁶ Im Anionenmodus wurde mit denselben Einstellungen, jedoch nur für 11 Scans (288 s) gemessen.

Die Messung und Bearbeitung von Spektren und Bildern sowie die Erzeugung der Bildüberlagerungen erfolgte mit SURFACELAB V6.6^[122]. Die finale Bearbeitung wurde mit CORELDRAW X7 V5^[144] durchgeführt.

6.1.3 Ergebnisse der SIMS-Untersuchung einzelner Tonminerale

Die Zusammensetzungen der wichtigsten Minerale, die in Opalinuston vorkommen, sind in Tabelle 8 aufgeführt. Von diesen Mineralen wurden Kaolinit, Montmorillonit, Illit und Pyrit mittels SIMS gemessen. Im Falle des Illits wurde nicht das reine Mineral, sondern Illite du Puy gemessen, was einem Mineralgemenge mit großem Illit-Anteil entspricht. Die genaue Zusammensetzung wird in Abbildung 56 gezeigt.

Die jeweiligen Spektren im Kationen- und Anionenmodus sind in Abbildung 57 gezeigt. In den Spektren wurde eine Zuordnung der prägnantesten Signale zur jeweils wahrscheinlichsten Spezies vorgenommen. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass gerade im Bereich höherer Massen verschiedene Spezies pro Peak in Frage kommen und sicherlich Interferenzen mehrerer Isobare vorliegen (z. B. bei m/z 60: SiO_2^- / $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}^-$ / Si_2H_4^- oder bei m/z 76: SiO_3^- / AlO_3H^- / Si_2OH_4^- / Al_2OH_6^- / SiAlOH_5^-).

²⁶Es handelt sich hierbei um eine nichtleitende Probe. Die Optimierung zum Raster-Modus *Random* mit 10 Shots/Px für nichtleitende Proben erfolgte zeitlich allerdings nach den hier beschriebenen Messungen.

Tabelle 8: Zusammensetzung von Opalinuston des Felslabors Mont Terri und Strukturformeln der einzelnen Minerale.^[162] Der Gewichtsanteil des Montmorillonit bezieht sich allgemein auf Illit/Smektit-Wechsellagen.

Mineral	Strukturformel	Anteil / Gew.-%
Kaolinit	$\text{Al}_4[(\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$	22±2
Montmorillonit (Smektit)	$(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	11±2
Illit	$\text{K}_{0,65}\text{Al}_{2,0}\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{3,35}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	23±2
Pyrit	FeS_2	1,1±0,5
Siderit	$\text{Fe}[\text{CO}_3]$	3,0±1,8
Chlorit	$(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al},\text{Zn})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	10±2
Quarz	SiO_2	14±4
Calcit	CaCO_3	13±8
Albit	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	1,0±1,0
Kalifeldspat	$(\text{Ba},\text{Ca},\text{Na},\text{K},\text{NH}_4)(\text{Al},\text{B},\text{Si})_4\text{O}_8$	1,0±1,6
Kohlenstoff, organisch	-	0,8±0,5

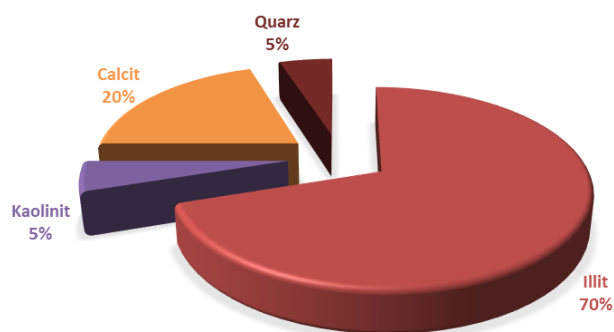


Abbildung 56: Zusammensetzung des verwendeten Illite du Puy (vgl. Abschnitt „Materialliste“).

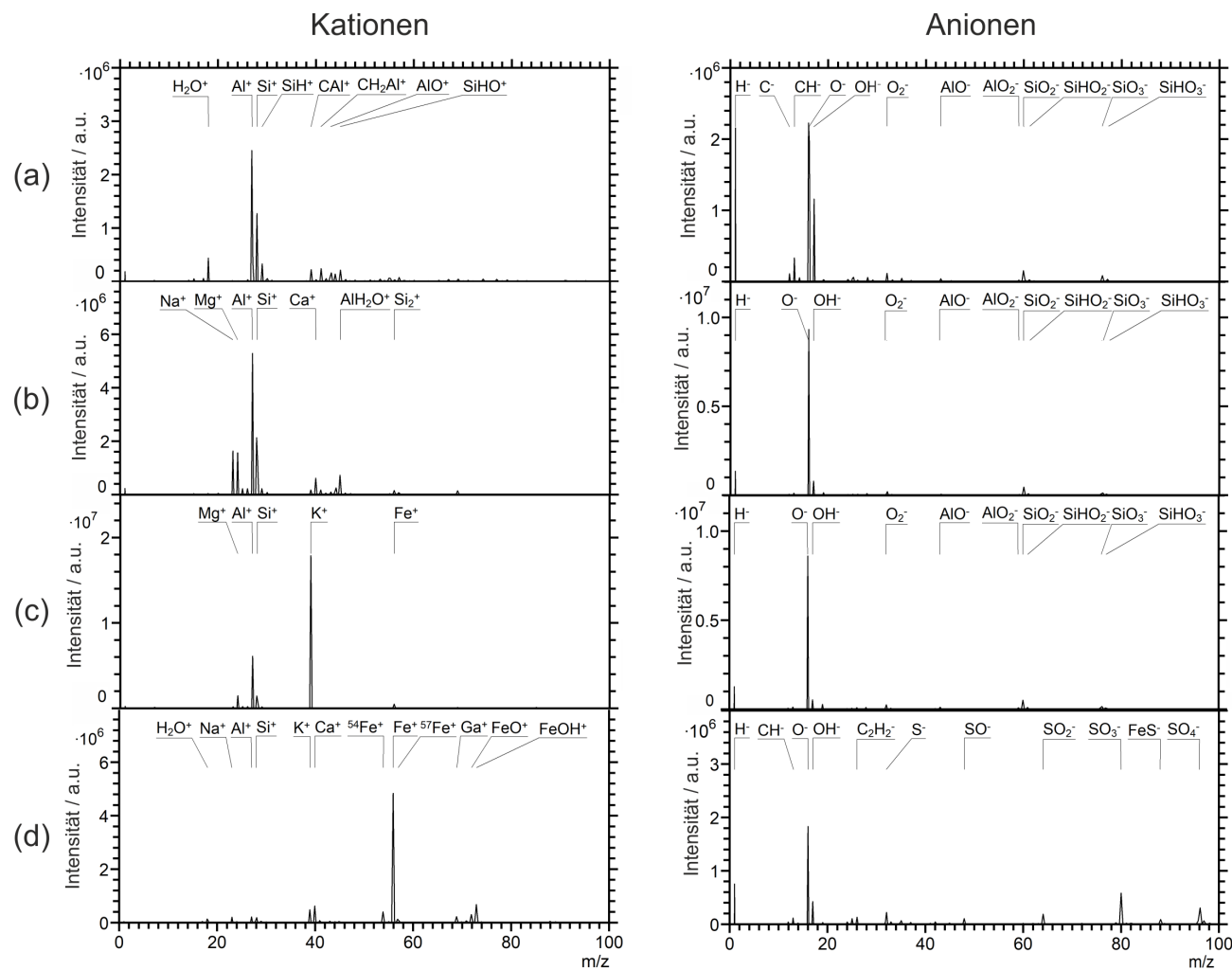


Abbildung 57: Sekundärionenmassenspektren im Kationen- und Anionenmodus verschiedener Tonminerale als Pulverproben: (a) Kaolinit; (b) Montmorillonit; (c) Illite du Puy; (d) Pyrit.

Bei den Kationenspektren der Schichtsilicate Kaolinit (a), Montmorillonit (b) und Illit (c) findet sich, wie zu erwarten, ein charakteristisches Muster, insbesondere im Bereich des Aluminium- und Siliciumsignals. Bei genauerem Hinsehen lassen sich allerdings Unterschiede in der Zusammensetzung auch in den Massenspektren wiederfinden.

Am deutlichsten ist dies beim Illit (c) zu erkennen, dessen Massenspektrum durch das Kaliumsignal dominiert wird. Die beigemengten Anteile von Calcit, Quarz und Kaolinit im Illite du Puy fallen im Vergleich dazu nicht nennenswert ins Gewicht. Da Kaolinit und Montmorillonit kein oder nur wenig Kalium enthalten (vgl. Tabelle 8), ist dieses Signal ein klares Unterscheidungsmerkmal.

Im Gegensatz zum Kaolinit (a) sind beim Montmorillonit (b) deutliche Natrium- und Magnesiumpeaks zu erkennen. In Illit (c) ist Magnesium ebenfalls enthalten, dafür deutlich weniger Natrium. Das Kaolinit (a) weist von der Strukturformel ausgehend keine Alkali- oder Erdalkalimetalle auf. Dies lässt sich auch im Massenspektrum bestätigen. Dafür findet sich bei diesem Mineral ein Peak bei m/z 18, der wahrscheinlich H_2O^+ entspricht. Im Anionenspektrum von Kaolinit ist der Wasserstoffpeak deutlich ausgeprägter als bei den beiden anderen Schichtsilicaten und auch das O^- - zu OH^- -Verhältnis deutet auf einen höheren Wasserstoffgehalt hin. Dies könnte durch den höheren Hydroxidanteil in der Strukturformel erklärt werden und ließe sich damit gegebenenfalls als Unterscheidungsmerkmal heranziehen. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass Oberflächenkontaminationen mit Kohlenwasserstoffen je nach Probe ebenfalls den Wasserstoffanteil im Massenspektrum erhöhen und somit eine Zuordnung durch den Wasserstoff behindern können. Da die Anionenspektren der Schichtsilicate ansonsten nahezu identisch sind, sollte man sich für deren Unterscheidung am Kationenspektrum orientieren.

Durchaus relevant wird das Anionenspektrum jedoch bei Pyrit (d). Pyrit an sich besitzt mit der Strukturformel FeS_2 eine vergleichsweise schlichte Zusammensetzung. Im Kationenspektrum finden sich zwar Verunreinigungen mit klassischen Alkali- und Erdalkalimetallen; entscheidend sind in diesem Fall aber die Eisenisotope, insbesondere bei m/z 56. Eine Unterscheidung zwischen Pyrit und anderen Eisenmineralen, wie zum Beispiel Siderit, ist anhand des Kationenspektrums allerdings schwierig.

Ein Schwefelsignal bei m/z 32 bei den Anionen kann zwar einen Hinweis auf Pyrit liefern; der entsprechende Peak kann allerdings ebenso durch das isobare O_2^- hervorgerufen werden. Da Sauerstoff für gewöhnlich omnipräsent in den SIMS-Messungen ist und das Anionenspektrum klar dominiert, kann ein schwaches Signal bei m/z 32 entweder allein von O_2^- herrühren oder von einem gegebenenfalls vorhandenen, aber überlagerten Schwefelsignal stammen.

Es ist daher zwingend notwendig, bei der Analyse von komplexen Tonproben die räumlichen Verteilungen von m/z 16 und 32 zu vergleichen. Ist beispielsweise ein Hotspot

in der Verteilung von m/z 32 zu sehen, wenn m/z 16 eine homogene Verteilung aufweist, kann dies ein Hinweis darauf sein, dass das Hotspotsignal von Schwefel stammt. Es wäre ebenfalls denkbar, Siderit von Pyrit nicht mithilfe des Schwefelsignals des Pyrits unterscheiden zu wollen, sondern mithilfe des CO_3^- -Signals des Siderits. Eine solche Zuordnung ist allerdings ebenso wenig eindeutig möglich, da bei m/z 60 auch das isobare Signal von AlO_2^- zu finden ist.

Zusammenfassend konnten bei allen untersuchten Tonbestandteilen gewisse Charakteristiken und Unterscheidungsmerkmale gefunden werden. Diese sollten im Zweifel jedoch nur als Hinweise betrachtet werden, da in der ToF-SIMS durch isobare Interferenzen Fehlschlüsse nicht auszuschließen sind.

6.1.4 Ergebnisse der SIMS-Untersuchung einer Np-Diffusionsprobe

Das Sorptions- und Diffusionsverhalten von Neptunium an bzw. in Opalinuston wurde in der Vergangenheit mehrfach orts aufgelöst mittels synchrotronbasierter Methoden, wie μ -XRF, μ -XRD, EXAFS und XANES, untersucht.^[42,43,163] Der Nachteil dieser Methoden liegt klar im aufwändigen Transport von radioaktiven Proben und der stark beschränkten Messzeit, die an Synchrotronbeschleunigern unvermeidlich ist. Aus diesem Grund wurde ein Bruchstück einer Probe von [REDACTED] mit ToF-SIMS gemessen, um einen ersten Eindruck für die Möglichkeiten zu erhalten, die das Gerät im Kontrollbereich des Instituts für Kernchemie bieten kann. Ein anderes Bruchstück derselben Probe (Np-2) wurde an der *Swiss Light Source* (SLS, Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz) untersucht.^[163] In Abbildung 58 sind zunächst die Kationen- und Anionenspektren der SIMS-Messungen dargestellt. Eine Zuordnung, welche Elemente bei welcher Masse zu erwarten sind, wurde ebenfalls in Abbildung 58 vorgenommen. Mögliche Isobare, wie z. B. CO_3^- und AlO_2^- bei m/z 60, wurden hierbei allerdings nicht vermerkt.

Verglichen mit den Spektren der einzelnen Tonminerale in Abbildung 57 aus dem vorigen Kapitel wirkt das gezeigte Kationenspektrum der Opalinustonprobe (oben), wie zu erwarten, wie eine Mischung der Schichtsilicate und dem Pyrit, zusätzlich versetzt mit einem starken Natriumsignal. Das Natriumsignal stammt aus dem Hintergrundelektrolyten, der bei dieser Probe aus 1 M NaCl-Lösung bestand. Entsprechend findet sich auch im Anionenspektrum (Mitte) ein deutliches Chlorsignal.²⁷

Bereits im Spektrum fällt auf, dass der Eisenpeak verhältnismäßig groß ist in Anbetracht der Tatsache, dass Fe(II)-Minerale lediglich etwa 4 Gew.-% des OPA ausmachen. Im Anionenspektrum findet sich außerdem ein Signal bei m/z 32, das auf Schwefel hinweisen kann. An der gemessenen Position gibt also bereits das Spektrum erste Hinweise darauf,

²⁷Genauer gesagt handelt es sich um zwei Signale im passenden Isotopenverhältnis für ^{35}Cl und ^{37}Cl .

dass eine Pyritphase vorhanden sein könnte.

Betrachtet man das untere Spektrum in Abbildung 58 so sind auch die zu erwartenden Massenpeaks für Np^+ , NpO^+ und NpO_2^+ zu erkennen. Bei einer Probe, die mehrere Jahre an Luft gelagert wurde, ist nicht verwunderlich, dass das oberflächliche Neptunium hauptsächlich als oxidierte Spezies vorliegt. Ohne das Monoxid- und das Dioxidsignal könnte Neptunium an dieser Stelle nicht zweifelsfrei über dem Untergrund bestimmt werden. Alle drei Peaks zusammen können dagegen als verwertbares Neptuniumsignal angesehen werden. Allerdings sind auch in Summe die Signalintensität und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gering.

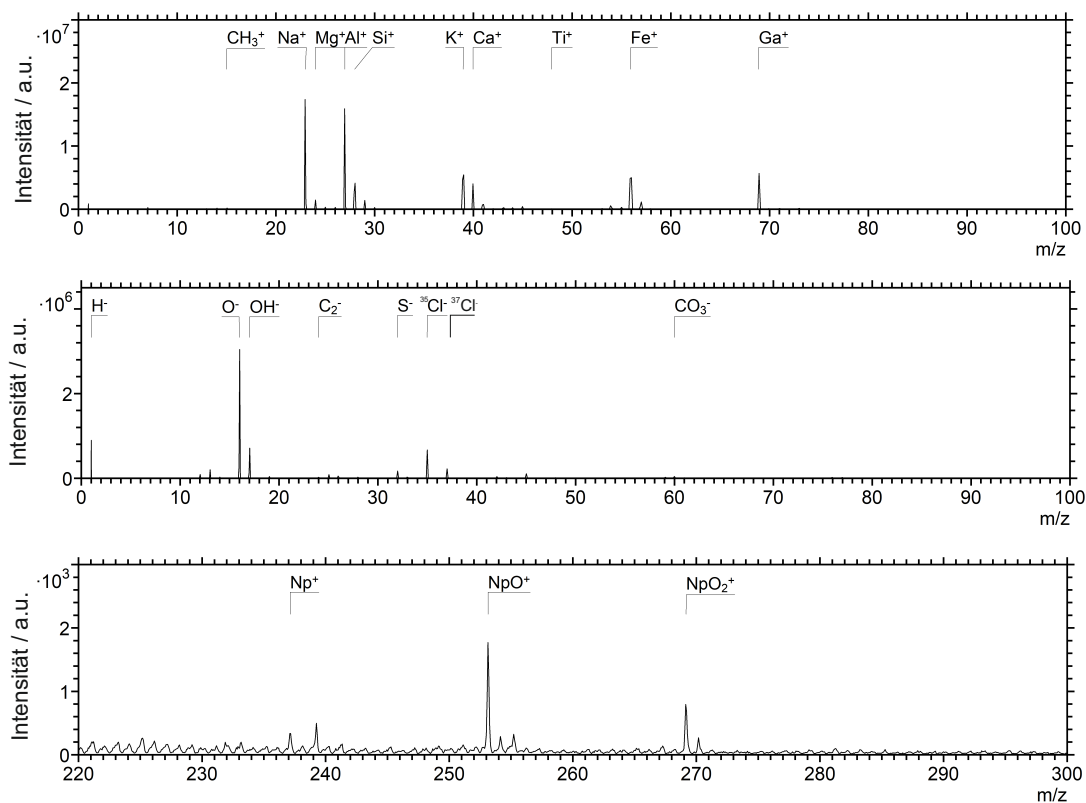


Abbildung 58: Massenspektren der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{237}Np in Opalinuston. Das obere Spektrum zeigt den niedrigen Massenbereich der Kationenmessung. Das untere Spektrum zeigt den Massenbereich der gleichen Messung, in dem Neptunium zu erwarten ist. Die Anionenmessung wird im mittleren Spektrum dargestellt.

Interessanter als die Massenspektren sind bei dieser Analyse sicherlich die lateralen Verteilungen der einzelnen Elemente bzw. Massenpeaks. Die wichtigsten dieser Verteilungen wurden daher in Abbildung 59 zusammengefasst. Es handelt sich hierbei um dieselbe Messung, aus der die zuvor gezeigten Spektren gewonnen wurden. Jede quadratische Verteilung zeigt denselben $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ -Ausschnitt dieser Messung für die jeweilige Spezies, die darunter notiert ist. Die Bilder wurden dabei als Hilfestellung gezielt angeordnet.

So finden sich in Spalte A von Abbildung 59 neben der Gesamtionenverteilung auch die Elemente Silicium, Aluminium, Kalium und Magnesium, die alle den Schichtsilicaten zugeordnet werden können. Es sind auf den ersten Blick klare Ähnlichkeiten der Verteilungen zu erkennen, die darauf hindeuten, dass vor allem in den unteren zwei Dritteln des Bildausschnittes vornehmlich Schichtsilicate vorliegen.

Dabei ist das Kaliumsignal (A4) stärker in der linken Bildhälfte vertreten. Das Siliciumsignal (A2) und das Aluminiumsignal (A3) dagegen scheinen gleichmäßiger über die Breite des Bildes zu verlaufen. Wie bereits in Abschnitt 6.1.3 diskutiert, könnte dieser Unterschied in den Verteilungen ein Hinweis auf einen größeren Anteil an Illit im linken Bereich des Ausschnitts sein. Dieses könnte in Form von Illit/Smektit-Wechsellagen vorliegen, da auch das Magnesiumsignal (A5) der Verteilung des Kaliums ähnelt.

Im rechten Teil des Bildausschnitts zeichnen sich dagegen eher die Aluminium- und Siliciumsignale als dominanter Beitrag zum Gesamtionenbild aus. Die Abwesenheit der anderen Kationen könnte auf einen Bereich mit größerem Kaolinitanteil hinweisen. In Abbildung 60 (a) sind die Verteilungen von Magnesium, Kalium und Aluminium noch einmal überlagert dargestellt. Die Bereiche in türkis zeigen hierbei Korrelationen zwischen Kalium und Aluminium. Bei den weißen Bereichen sind alle drei Elemente zu sehen. Insbesondere in der rechten Bildhälfte ist das Aluminiumsignal in blau zu sehen, das durch einen geringen Anteil an Magnesium und Kalium zu einem bläulichen Violett verfärbt wird. Eine derart starke Korrelation wie im linken Bereich des Bildes ist hier aber nicht zu sehen.

Auffällig in Spalte A von Abbildung 59 ist ein Bereich geringer Signalintensität im oberen, linken Bereich des Bildes, der in der Gesamtionenverteilung eine deutliche Intensität zeigt. Dieser Bereich grenzt sich klar von den eben diskutierten Schichtsilicaten ab. An dieser Stelle sind vor allem Natrium, Chlor, Eisen, Schwefel und Neptunium zu finden, welche in Spalte B von Abbildung 59 dargestellt sind. Das Neptuniumsignal (B5) ist dabei aufgrund der geringen Intensität als Summe von Np^+ , NpO^+ und NpO_2^+ mit vierfachem *Binning* und in logarithmischer Form dargestellt.

Betrachtet man die Eisenverteilung (B3), erkennt man deutlich, dass im Bildausschnitt der vorliegenden Probe ein großer Einschluss eines Eisenminerals zu finden ist. Damit lässt sich die verhältnismäßig starke Ausprägung des Eisensignals im Gesamtspektrum erklären. Diese Messung zeigt auch gut, wie heterogen der Opalinuston ist.

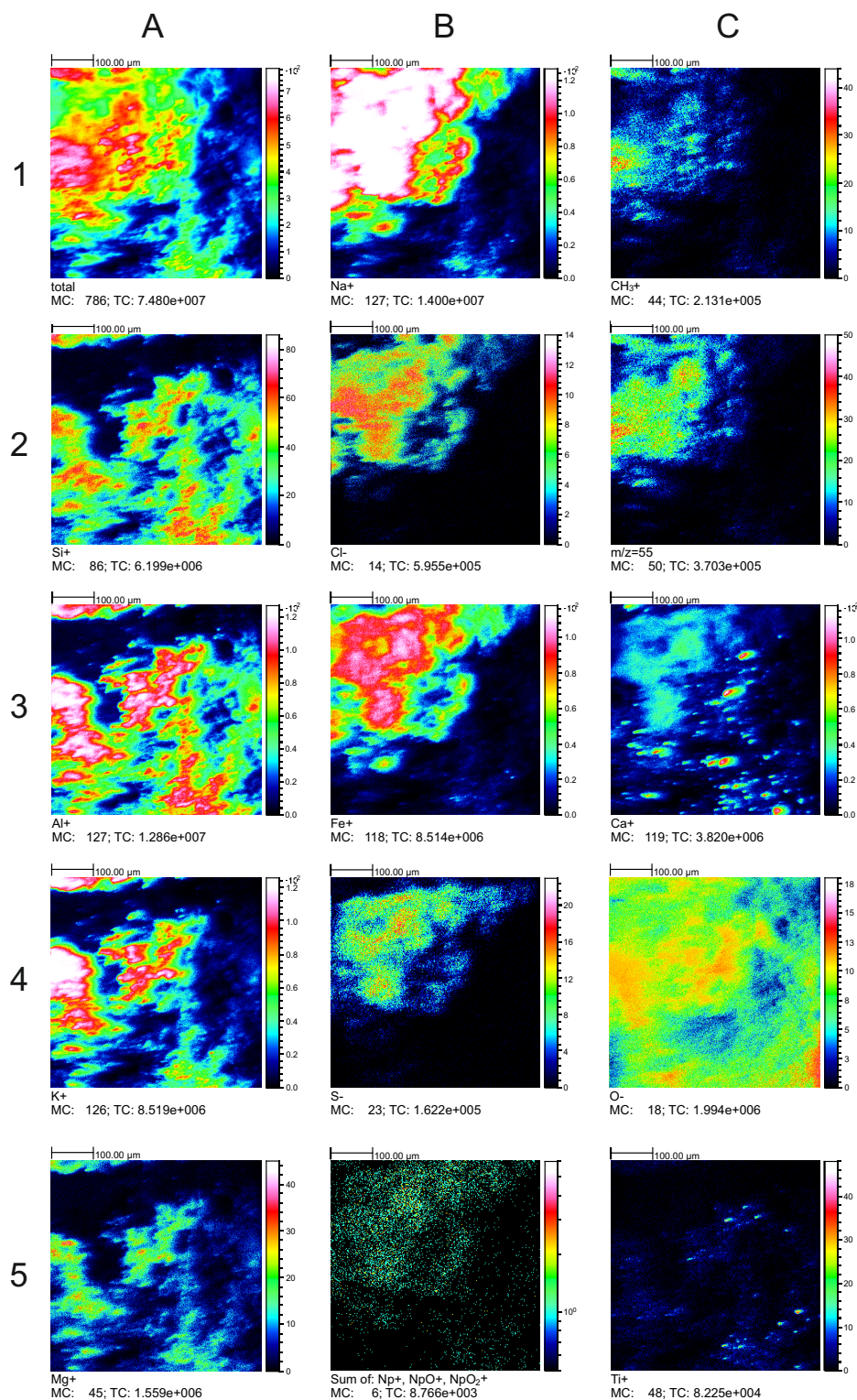


Abbildung 59: Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{237}Np in Opalinuston. Die Zeilen und Spalten wurden zur Benennung mit Buchstaben und Zahlen versehen. Die jeweiligen Elemente sind in den einzelnen Bildunterschriften zu sehen.

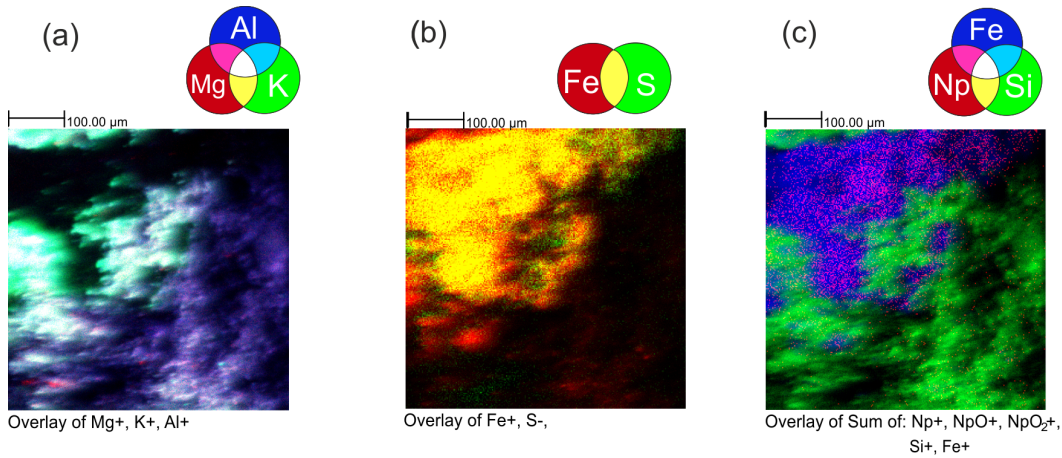


Abbildung 60: Überlagerungen verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{237}Np in Opalinuston: (a) Magnesium (rot), Kalium (grün) und Aluminium (blau); (b) Eisen (rot) und Schwefel (grün); (c) Silicium (grün), Eisen (blau) und die Summe von Neptunium, Neptuniumoxid und Neptuniumdioxid (rot).

Die Verteilung von m/z 32 (B4) stimmt gut mit der Eisenverteilung überein. Da es sich hierbei nicht zwingend um Schwefel handeln muss, sondern auch ein O_2^- -Signal denkbar wäre, ist vor allem der Vergleich zwischen B4 und dem Sauerstoffsignal in C4 wichtig. Es wird deutlich, dass die Häufung des Signals bei m/z 32 nicht der Verteilung des Sauerstoffs folgt, der relativ homogen über den gesamten Bildbereich verteilt ist. Dies kann als starker Hinweis auf Schwefel und damit auf das Vorhandensein eines großen Pyriteinschlusses gewertet werden.

Um diesen Zusammenhang noch einmal besonders zu veranschaulichen, wurden das Eisen- und das Schwefelsignal noch einmal als Überlagerung in Abbildung 60 (b) dargestellt. Die gelb gefärbten Bereiche zeigen dabei sehr gut die Korrelation zwischen Eisen und Schwefel.

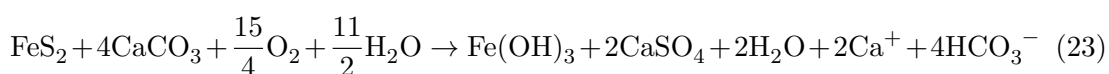
Das Neptuniumsignal (B5) findet sich gehäuft an diesem Pyriteinschluss. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Pyrit als redoxaktive Spezies zur Reduktion von Neptunium und damit zu dessen Immobilisierung in Ton beiträgt. Es wurden in orts aufgelösten Studien von Opalinustonproben sowohl Neptuniumhäufungen nahe bei Pyriteinschlüssen als auch direkte Korrelationen von Neptunium auf Pyrit gefunden.^[42,163] Dieser Zusammenhang konnte in dieser Arbeit ebenfalls mittels ToF-SIMS beobachtet und so bestätigt werden. Die Übereinstimmung der Verteilungen wird in Abbildung 60 (c) noch einmal mit einer Überlagerungsdarstellung verdeutlicht. Hierbei zeigen die pink gefärbten Bereiche die

Korrelation von Eisen mit Neptunium. Die grünen Bereiche zeigen das komplementär verteilte Silicium. Ob nun die Redoxeigenschaften des Pyrits für die Akkumulation des Neptuniums sorgen oder eventuell auch andere Materialeigenschaften - wie die Dichte des Materials an dieser Position - eine Rolle spielen, kann an dieser Stelle nicht bestimmt werden. Es ist allerdings auffällig, dass die Elemente der Elektrolytlösung Natrium (B1) und Chlor (B2) dieselbe Verteilung zeigen wie das Neptunium und augenscheinlich weniger im Bereich der Schichtsilicate zu finden sind.

Die Signalhäufungen dieser Elemente im Bereich der Pyritphase könnten allerdings auch durch den sogenannten Matrixeffekt bedingt sein. Bei ToF-SIMS-Analysen kann die Ionisationsrate und damit die Ausbeute durch die umliegende Probenmatrix beeinflusst werden.^[164,165] Es lässt sich an dieser Stelle also nicht mit Sicherheit sagen, ob im Bereich des Pyrits wirklich mehr Neptunium vorliegt oder ob das vorhandene Neptunium nur an dieser Position besonders effizient ionisiert wird. In Zukunft sollten grundlegende Studien zum Einfluss des Matrixeffektes durchgeführt werden, um den Einfluss auf das vorliegende Probensystem besser zu verstehen.

Da die Neptuniumverteilung derart stark mit der Eisenverteilung korreliert, ist an dieser Stelle eine Beurteilung des eigentlichen Diffusionswegs des Radionuklids durch die Probe nicht möglich. Die Primärseite, an der die Eindiffusion stattfand, befindet sich außerhalb des gezeigten Bereichs. Sie liegt etwa 100 µm rechts neben der rechten Kante des Messfensters. Mittels µ-XRF konnte für ein anderes Bruchstück dieser Diffusionsprobe eine Eindringtiefe von 700 µm bestimmt werden.^[163] Ein gradueller Verlauf des Neptuniumsignals von rechts nach links konnte aber bei den SIMS-Messungen in dieser Arbeit weder an der gezeigten noch an anderen Messpositionen nachvollzogen werden. Hierfür waren gegebenenfalls die Signalintensitäten oder die Beschaffenheit der Probe nicht optimal.

In Spalte C sind weiterhin interessante Verteilungen gezeigt, die anderen Mineralphasen zugeordnet werden können. Der Sauerstoff (C4) wurde bereits im Zusammenhang mit dem Schwefelsignal (B4) betrachtet. Die Hotspots im Calciumsignal (C3) können Calciteinschlüssen zugeordnet werden, die etwa 13 Gew.-% des Tons ausmachen. Eine Korrelation zwischen den Ca-Hotspots und anderen Elementen wurde nicht gefunden. Allerdings ist in der Calciumverteilung auch eine Anhäufung im Bereich des Pyrits zu finden, die jedoch deutlich geringere Intensität zeigt als die Hotspots. Da dieser Bereich mit der Pyritphase zusammenfällt, wäre CaSO₄ als vorliegende Spezies denkbar. Durch Oxidation von Pyrit in der Gegenwart von Calcit kann nach Gleichung 23 Calciumsulfat als Verwitterungsprodukt an der Oberfläche entstehen.^[163]



Denkbar wäre an dieser Stelle auch eine Überlagerung mit einem isobaren Signal, beispiels-

weise von Kohlenwasserstoffrückständen auf der Oberfläche der Probe. Das repräsentative CH_3^+ -Signal (C1) zum Vergleich findet sich auch vermehrt links oben im Bildausschnitt. Obwohl die Probe mittels DC-Sputtern gereinigt wurde, sind solche organischen Verunreinigungen nicht vollständig zu verhindern. Die Verteilungen stimmen zwar nicht exakt überein, aber ein Einfluss von Kohlenwasserstoffen kann nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden auch einige andere Spurenelemente, die bei synchrotronbasierten Messungen von Opalinustonproben typischerweise zusätzlich zu den bereits diskutierten Elementen untersucht werden, wie Rubidium, Strontium und Zink, nicht mit aufgeführt. Die Signalintensitäten waren zu gering, um sie über dem Kohlenwasserstoffuntergrund als verwertbar zu betrachten.

Im Falle von Mangan (m/z 55) wurde die Verteilung nur in Abbildung 59 (C2) gezeigt, um die Ähnlichkeit zum CH_3^+ -Signal (C1) herauszustellen. Aus diesem Grund kann die Verteilung auch nicht zwingend Mangan zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu lässt sich trotz geringer Intensität das in Abbildung 59 (C5) gezeigte Signal mit großer Wahrscheinlichkeit Titan zuordnen, da die Verteilung mit den einzelnen Hotspots sich deutlich von der Verteilung typischer Kohlenwasserstoffe, wie in C1 gezeigt, unterscheidet. Außerdem gibt es Hinweise auf die charakteristische Isotopenverteilung des Titans im Spektrum. Bei Signalen mit geringen Intensitäten sollte also aus den genannten Gründen immer ein Vergleich der lateralen Verteilung mit Kohlenwasserstoffverteilungen herangezogen werden.

Als Fazit der Untersuchung dieser Probe kann geschlossen werden, dass mit dem ToF-SIMS-Gerät im Institut für Kernchemie einige der Ergebnisse der μ -XRF-Messungen an Synchrotronbeschleunigern nachvollzogen und bestätigt werden können. Eine Korrelation zwischen dem gemessenen Neptuniumsignal und einem großen Pyriteinschluss konnte eindeutig gezeigt werden, auch wenn mittels ToF-SIMS die Speziation des Neptuniums nicht direkt untersucht werden kann. Da eine Quantifizierung des Neptuniums mittels ToF-SIMS ebenfalls nicht möglich ist und Matrixeffekte eine Rolle spielen könnten, sollte die Interpretation dieser Korrelation jedoch mit Vorsicht erfolgen.

Für die Untersuchung mancher Spurenelemente wie Mangan oder Strontium waren die Signalintensitäten zu gering oder wurden durch isobare Interferenzen gestört. Dafür können mit ToF-SIMS auch leichte Elemente wie Lithium oder Sauerstoff sehr gut detektiert werden, deren geringe Fluoreszenzenergien Messungen mit μ -XRF erschweren.^[42] Um den Diffusionsweg des Neptuniums in Opalinuston mit SIMS nachzuvollziehen, waren entweder die Signalintensität zu schwach oder der Diffusionsweg mit $700\mu\text{m}$ zu lang, da einzelne Messungen mit ToF-SIMS auf einen Bildausschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ beschränkt sind. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel eine andere Diffusionsprobe gezeigt, die mittels SIMS und Laser-SNMS untersucht wurde.

6.2 SIMS- und Laser-SNMS-Messungen von Ton- und Zementproben

Nach Aufbau und Optimierung des Laser-SNMS-Verfahrens und den Messungen im SIMS-Modus, die im vorigen Kapitel gezeigt wurden, wurde ein kombinierter Ansatz von SIMS- und Laser-SNMS-Messungen an zwei verschiedenen Proben angewendet.

Analog zu der zuvor beschriebenen Diffusionsprobe wurde für diese Untersuchung eine Diffusionsprobe von Plutonium in Opalinuston gewählt. Da bereits Untersuchungen mittels μ -XRF vorlagen, erlaubte diese Wahl einen Vergleich der verschiedenen Methoden. Die Ergebnisse finden sich in Abschnitt 6.2.3.

Als zweites System werden in Abschnitt 6.2.4 Messergebnisse einer Sorptionsprobe von ^{242}Pu an einem Zementsteindünnschliff vorgestellt.

6.2.1 Probenherstellung

Das Diffusionsexperiment, dem die erste in diesem Abschnitt vorgestellte Probe entstammt, wurde von ██████████ im Zuge seiner Dissertation durchgeführt.^[44,166] Hierbei wurde ein OPA-Bohrkern von 25 mm Durchmesser und 10 mm Tiefe in einer modifizierten Diffusionszelle verbaut und 26 Tage lang mit einer $2 \cdot 10^{-5} \text{ M } ^{242}\text{Pu(V)}$ -Lösung (synthetisches Porenwasser, $\text{pH}=7,6$)^[166,167] kontaktiert. Weitere Details sind in der zitierten Arbeit nachzulesen.

Der Bohrkern wurde anschließend entlang der Schichtung gespalten, wobei ein Bruchstück für μ -XRF- und μ -XANES-Analysen verwendet wurden (μ -XAFS-8).^[44,166] Das Gegenstück wurde mit Kohlenstoffklebeband auf dem SIMS-Probenteller befestigt und so für die hier gezeigten Messungen vorbereitet.

Anschließend an die Diffusionsprobe wird in Abschnitt 6.2.4 ein mit ^{242}Pu kontaktierter Zementdünnschliff (HCP) gezeigt, der von ██████████ im Zuge seiner Diplomarbeit präpariert wurde.^[168] Es wurde zunächst ein Zementsteinzylinder aus Portlandzement hergestellt. Dieser wurde 48 h getrocknet und 28 Tage unter Wasser gehärtet. Aus dem Zylinder wurde ein Dünnschliff mit 40 μm Dicke und einer Fläche von etwa 9 mm x 7,5 mm gewonnen, der mithilfe von Epoxidharz auf einen Quarzglassträger geklebt wurde.

Die Kontaktierung des Dünnschliffes mit einer $2 \cdot 10^{-5} \text{ M } ^{242}\text{Pu(III)}$ -Lösung in synthetischem Zementporenwasser (ACW, $\text{pH}=13,17$) erfolgte in einer abgeänderten Form des im Institut für Kernchemie verwendeten Elektrolyseaufbaus (vgl. Abbildung 77) für 72 h. In diesem Fall wurde dieselbe Probe, die zuvor in der Diplomarbeit an der *Swiss Light Source* (SLS) mittels μ -XRF und μ -XRD-Messungen untersucht wurde, für die Analyse in der SIMS mittels Kohlenstoffklebeband auf den SIMS-Probenhalter montiert.

Für weitere Informationen zur Präparation und den Ergebnissen der Synchrotronexperimente sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[168]

6.2.2 Messablauf und Auswertung

An der in Abschnitt 6.2.3 vorgestellten Plutoniumdiffusionsprobe wurde eine Vielzahl an Messungen durchgeführt. Gezeigt wird zum einen eine Übersicht entlang der Primärseite der Probe, an der die Eindiffusion des ^{242}Pu stattfand. Diese Übersicht wurde aus kürzeren Einzelmessungen zusammengesetzt, die an sieben verschiedenen Probenpositionen durchgeführt wurden. Zum anderen wird eine Position näher beleuchtet, an der drei längere Messungen durchgeführt wurden. Zur besseren Sichtbarkeit der Signale, wurden die Ergebnisse aufsummiert und in dieser Arbeit gezeigt.

Die Messungen für die Übersichtsdarstellung entlang der Primärseite wurden alle mit denselben Parametern vollzogen. Vor jeder Messung wurde die Oberfläche der Probe 30 s lang mit der Primärionenquelle im DC-Modus gereinigt. An jeder der sieben Positionen wurden im Anschluss daran je eine SIMS-Messung im Kationen- und im Anionenmodus und je eine SNMS-Messung mit und ohne Lasernachionisierung durchgeführt. Die SIMS-Messungen erfolgten mit einem Ausschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ und einer Auflösung von 256^2Px für 70 Scans bzw. 4719 s (bei der Anionenmessung 50 Scans bzw. 3277 s). Es wurden die Einstellungen aus Tabelle 6 in Kombination mit einem *Surface Potential* von -249 V, angeschalteter *Flood Gun* und dem Rastermodus *Random* mit 10 Shots/Px verwendet. Die SNMS-Messungen wurden mit ähnlichen Parametern gemessen, nur kamen die optimierten Einstellungen für nichtleitende Proben aus Tabelle 7 zum Tragen und es wurde mit 160 Scans (10486 s) gemessen. Für die Untergrundmessung zur SNMS wurden außerdem die Laser geblockt.

Eine der sieben Positionen der Übersichtsdarstellung wurde im Anschluss erneut angefahren und drei Tage hintereinander gemessen. Dabei wurden eine Kationen-SIMS-Messung, eine Anionen-SIMS-Messung und drei Laser-SNMS-Messungen durchgeführt. Auf entsprechend lange Untergrundmessungen wurde aus Zeitgründen verzichtet. Die Einstellungen für die SIMS- und SNMS-Messungen waren analog zu den oben genannten Bedingungen. Die beiden SIMS-Messungen wurden hierbei mit jeweils 130 Scans (8520 s) durchgeführt; die SNMS-Messungen mit zweimal 350 Scans (22938 s) und einmal 186 Scans (12183 s), was einer aufsummierten Gesamtmesszeit von 58059 s oder etwa 16 h entspricht.

Die Messung und Auswertung erfolgte mit SURFACELAB V6.6^[122]. Hierbei wurden für die Übersicht der Primärseite die verschiedenen Elementverteilungen jeder Messposition einzeln exportiert (vgl. Abbildung 61). Außerdem wurden von einer der sieben Positionen auch das SIMS-, Laser-SNMS- und Untergrundspektrum exportiert (vgl. Abbildung 68 in Abschnitt 6.2.3). Das Zusammensetzen der Übersicht aus den einzelnen Messpositionen erfolgte in CORELDRAW X7 V5^[144].

Von der längeren SIMS-Messung wurden mithilfe von SURFACELAB V6.6^[122] sowohl verschiedene Elementverteilungen exportiert (vgl. Abbildung 63), als auch vier Bildüberlagerungen mit der *Overlay*-Funktion erzeugt, die Korrelationen verdeutlichen (vgl. Abbildungen 64-66). Die drei Laser-SNMS-Messungen wurden in SURFACELAB V6.6^[122] aufaddiert und als gemeinsame Verteilung des Plutoniums exportiert. An dieser aufsummierten Pu-Verteilung und an der Pu-Verteilung der langen SIMS-Messung wurde mithilfe der *Linescan*-Funktion das Diffusionsprofil der Probe bestimmt und exportiert (vgl. Abbildung 70). Für diese SIMS- und Laser-SNMS-Messungen wurde außerdem jeweils das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt, indem die Fläche des Analytpeaks ins Verhältnis gesetzt wurde zu einem mittleren Untergrund, der aus zwei Peakflächen links und rechts neben dem Analytpeak berechnet wurde. Die weitere Bildbearbeitung erfolgte wiederum mit CORELDRAW X7 V5^[144].

Von der Zementsteinprobe werden in Abschnitt 6.2.4 Messungen an drei verschiedenen Positionen dargestellt. An der ersten Position wurden eine SIMS- und eine Laser-SNMS-Messung sowie eine Untergrundmessung durchgeführt. An den beiden anderen Positionen wurde jeweils eine SIMS-Messung durchgeführt. Vor allen Messungen wurden die jeweiligen Positionen 30 s lang im DC-Modus gereinigt. Die SIMS-Messungen wurden mit den Einstellungen aus Tabelle 6, die SNMS-Messung mit denen aus Tabelle 7 durchgeführt. Alle Messungen wurden zusätzlich zur Ladungskompensation mit angeschalteter *Flood Gun* gemessen. Bei den SIMS-Messungen wurde ein *Surface Potential* von -140 V eingestellt. Alle Messungen wurden mit einem Bildausschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, einer Auflösung von 256^2 Px und dem *Random*-Rastermodus mit 10 Shots/Px durchgeführt. Die SIMS-Messung an der ersten Position wurde über 20 Scans aufgenommen, was 1311 s entspricht. Die Dauer der Laser-SNMS-Messung wurde genauso lange gewählt. Die beiden anderen SIMS-Messungen wurden mit je 2 Scans (131 s) durchgeführt. Die Untergrundmessung verlief identisch zur Laser-SNMS-Messung, nur wurden in diesem Fall die Laser geblockt.

Für die erste Position wurden mithilfe des Programms SURFACELAB V6.6^[122] Vergleichsspektren für SIMS, SNMS und SNMS ohne Laser (Untergrundmessung) kalibriert und exportiert (vgl. Abbildung 74). Für diese Messungen wurden auch die Elementverteilungen der Gesamtionenzählrate und des Plutoniums erstellt (vgl. Abbildung 75). Bei den beiden anderen Positionen wurden mit SURFACELAB V6.6^[122] verschiedene Elementverteilungen und jeweils eine Bildüberlagerung mit der *Overlay*-Funktion erzeugt (vgl. Abbildung 72 und Abbildung 73). Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurde, genau wie oben beschrieben, berechnet, indem die Fläche des Analytpeaks ins Verhältnis zum mittleren Untergrund links und rechts neben dem Analytpeak gesetzt wurde. Die weitere Bearbeitung der Bilder erfolgte mit CORELDRAW X7 V5^[144].

6.2.3 Ergebnisse der SIMS- und Laser-SNMS-Untersuchung einer Pu-Diffusionsprobe

An dieser Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston wurden zunächst sieben SIMS- und Laser-SNMS-Messungen entlang der Primärseite durchgeführt, die im Anschluss zu der in Abbildung 61 gezeigten Übersicht zusammengesetzt wurden. Die Primärseite ist bei dieser Darstellung im oberen Drittel der Bilder zu erkennen. Die jeweiligen Bildausschnitte der Messungen betragen je $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Auf diese Weise wurde ein etwa 3 mm langer Teil der Primärseite untersucht.

In Abbildung 61 wurden von oben nach unten die Gesamtionenrate und die Verteilungen für Silicium, Calcium, Eisen und die Summe aus Plutonium und Plutoniumoxid aus den SIMS-Messungen sowie die Plutoniumverteilung der Laser-SNMS-Messung aufgetragen. Wie bei der Messung im vorigen Kapitel wurde auch bei diesen Messungen das Actinid im Spektrum dominant als Monoxidspezies detektiert (vgl. Abbildung 58). Die beiden Plutoniumverteilungen sind in logarithmischer Darstellung gezeigt, da der Kontrast durch die niedrigen Signalintensitäten sonst zu gering wäre.

Wie zu erwarten, werden große Teile der Tonmatrix durch Schichtsilicate gebildet, was sich in der recht gleichmäßigen und starken Signalintensität für Silicium zeigt. Das Calcium findet sich wie in der im vorigen Kapitel beschriebenen Probe auch hier in Form vieler Calciteinschlüsse, die in ihrer Größe von wenigen bis hin zu mehreren Hundert Mikrometern reichen.

Da an dem Gegenstück der hier untersuchten Probe bereits im Zuge der Dissertation von ■■■■■ μ -XRF-Messungen durchgeführt wurden, sind zum Vergleich in Abbildung 62 die entsprechenden Ergebnisse gezeigt.^[166] Die Calciumverteilung aus den μ -XRF-Messungen zeigt ähnliche Strukturen und bestätigt damit die hier gezeigte SIMS-Messung.

Die Eisenverteilung in Abbildung 61 zeigt eine mittlere Intensität über große Bereiche des Tons, durchzogen von einigen Hotspots sehr großer Signalintensität. Es ist zu vermuten, dass an diesen Hotspots Eisenminerale, wie Pyrit oder Siderit, vorliegen. Auch dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit den μ -XRF-Messungen aus der Literatur.^[166] Mit μ -XRF wurde außerdem die Manganverteilung untersucht (vgl. Abbildung 62). Bei den SIMS-Ergebnissen ist diese Verteilung nicht angegeben. Der Grund hierfür sind isobare Interferenzen, die später in diesem Kapitel noch näher erläutert werden.

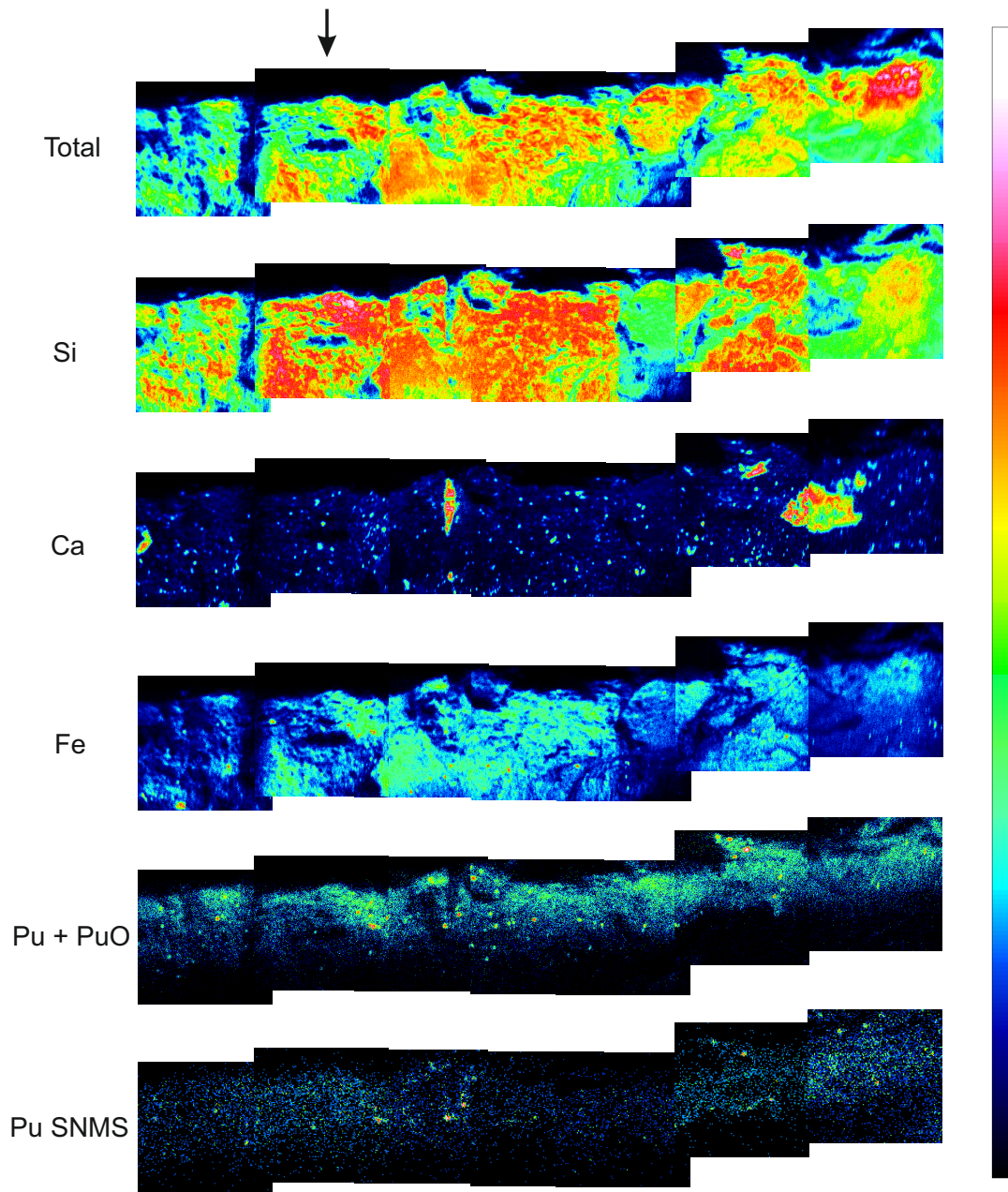


Abbildung 61: Laterale Verteilungen der sieben kurzen SIMS-Messungen entlang der Primärseite zusammengesetzt als Übersicht. Jedes Messfenster hat eine Größe von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Die Breite der Übersicht beträgt etwa 3 mm. Die Plutoniumverteilung der SIMS-Messung (zweite von unten) und der Laser-SNMS-Messung (unten) sind logarithmisch dargestellt.

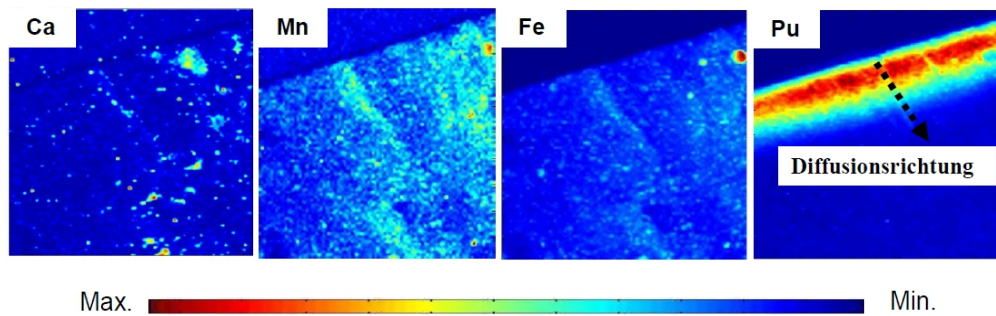


Abbildung 62: Verteilungen von Calcium, Mangan, Eisen und Plutonium einer Plutoniumdiffusionsprobe in OPA aufgenommen mit μ -XRF (Größe des Bildausschnitts $1 \times 1 \text{ mm}^2$). Abbildung von [166].

Die wahrscheinlich wichtigste Verteilung beider Grafiken bildet bei dieser Probe natürlich das Radionuklid ^{242}Pu , das in den Ton hinein diffundiert ist. Sowohl mit μ -XRF als auch mit SIMS kann ausgehend von der Primärseite der Diffusionsweg des Plutoniums gut nachvollzogen und abgebildet werden. Bei den SIMS-Messungen zeigen sich aber deutlich einzelne Hotspots sehr hoher Intensität im Verlauf des Plutoniumdiffusionsprofils, die in der μ -XRF-Messung nicht so stark ausgeprägt sind.

Eine Begründung hierfür könnte das größere Anregungsvolumen bei μ -XRF im μm -Bereich sein verglichen mit der nm-Analysetiefe bei ToF-SIMS. Durch die Analyse eines größeren Probenvolumens werden örtliche Unterschiede - wie z.B. Hotspots - eher gemittelt und so verwaschen. Der Verlauf des Diffusionsprofils und die Hotspots können außerdem mit den Laser-SNMS-Messungen in Abbildung 61 unten abgebildet werden. Allerdings sind diese in ihrer Intensität den gleich langen SIMS-Messungen unterlegen. Die Verteilung erscheint dadurch verrauscht.

Aus diesem Grund wurden an einer der sieben Messpositionen (in Abbildung 61 mit einem Pfeil markiert) genauere Untersuchungen durchgeführt. Dies beinhaltete längere SIMS-Messungen von etwa 2,4 h und mehrere lange Laser-SNMS-Messungen, die zum Schluss aufaddiert einer Messzeit von etwa 16,1 h entsprechen. In den Abbildungen 63-66 sind zunächst die Ergebnisse der SIMS-Untersuchung dargestellt.

Wie in Abbildung 59 im vorigen Kapitel, wurden auch hier die einzelnen Elementverteilungen der Anionen- und Kationen-SIMS-Messungen in Abbildung 63 geordnet gegenübergestellt. Hierbei sind die Verteilungen von Chlor, Zink und Titan (B2, C1 und C5) mit vierfachem *Binning* dargestellt und die Plutoniumverteilung in B5 logarithmisch gezeigt.

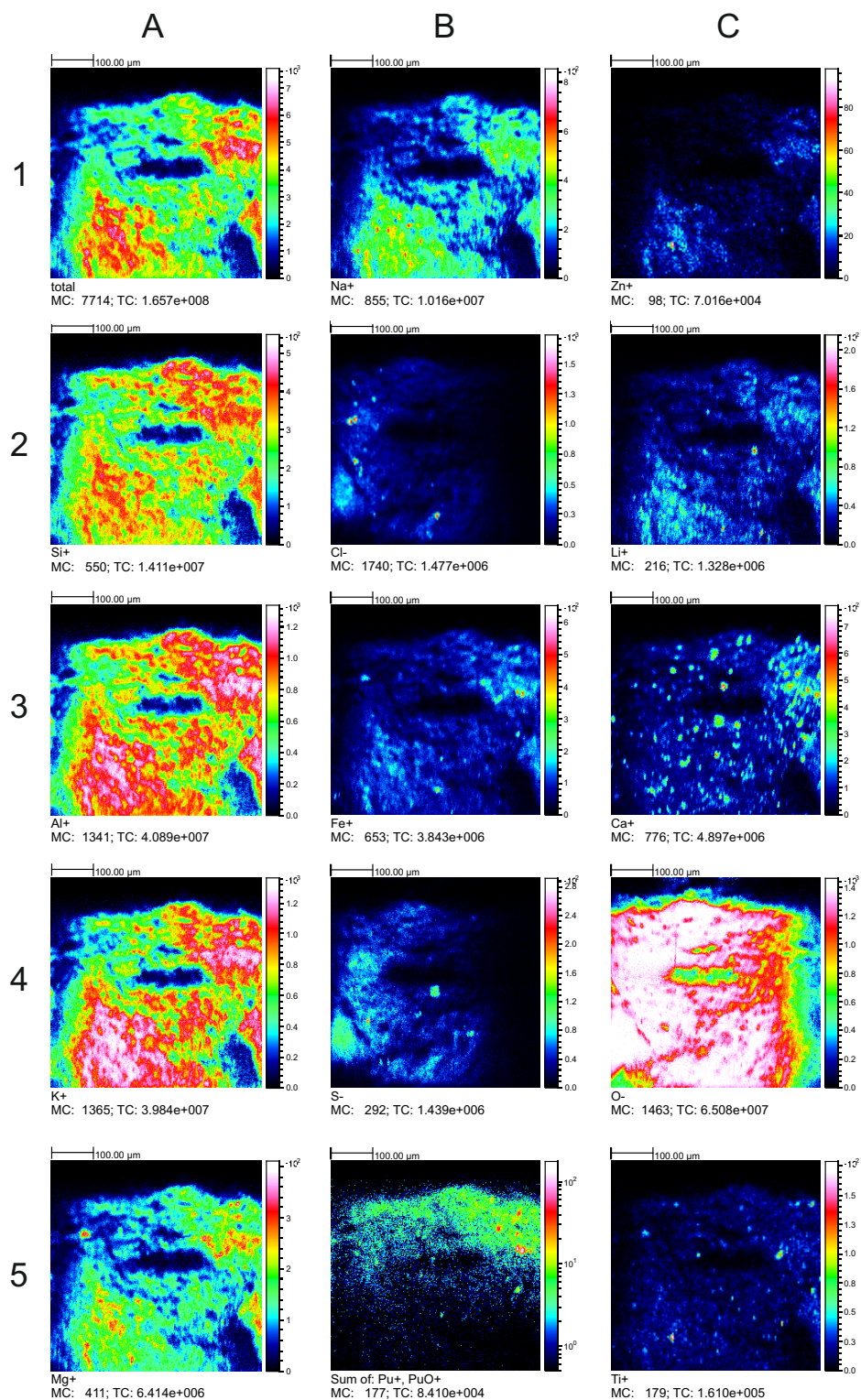


Abbildung 63: Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston. Die Zeilen und Spalten wurden zur Benennung mit Buchstaben und Zahlen versehen. Die jeweiligen Elemente sind in den einzelnen Bildunterschriften zu sehen.

In Spalte A sind die Gesamtionenverteilung und die Elemente Silicium, Aluminium, Kalium und Magnesium gezeigt. Die Schichtsilicate sind hierbei sehr gleichmäßig über den Bildausschnitt verteilt. Dunklere Bereiche mit geringer Intensität finden sich hierbei genauso in der Gesamtionenverteilung, was durch geringe Signalintensitäten aufgrund von Topographie der Probe zu erklären ist. In diesem Fall finden sich nicht komplementär zu den Schichtsilicatverteilungen große Einschlüsse von anderen Mineralen, wie es im vorigen Kapitel in Abbildung 59 der Fall war.

Auch weisen in diesem Fall die Verteilungen der einzelnen Elemente, wie z. B. Aluminium (A3) und Kalium (A4), weniger Unterschiede auf, sodass keine Differenzierung zwischen verschiedenen Schichtsilicaten wie Illit, Montmorillonit oder Kaolinit möglich ist. Da diese Probe mit synthetischem Opalinustonporenwasser als Elektrolytlösung präpariert wurde, welches Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium enthält, sind die entsprechenden Signale sowieso nicht zwingend verschiedenen Mineralphasen zuzuordnen.

Lediglich die Magnesiumverteilung (A5) zeigt einen interessanten Hotspot im linken oberen Bereich, der in den anderen Verteilungen der Silicatelemente nicht zu sehen ist. Bei einem Vergleich mit den restlichen Elementen findet sich hier eine Korrelation mit Eisen (B3). Zur Verdeutlichung wurden Magnesium, Eisen und Kalium als Überlagerung dargestellt (Abbildung 64 (a)). Der Hotspot wurde weiß umrandet. Durch die gelbe Färbung dieser Position ist klar ersichtlich, dass hier nur eine Korrelation zwischen Eisen und Magnesium vorliegt, nicht aber mit Kalium.

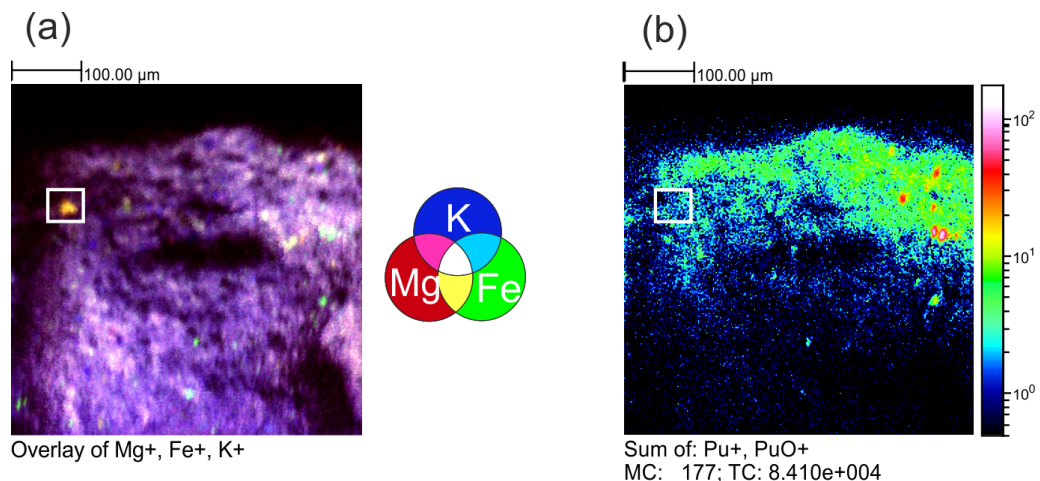


Abbildung 64: a) Überlagerung verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston: Magnesium (rot), Kalium (blau) und Eisen (grün); b) Verteilung der Summe von Plutonium und Plutoniumoxid zum Vergleich. Der diskutierte Hotspot ist mit einem weißen Rahmen markiert.

Eine denkbare Erklärung hierfür wäre das Vorhandensein einer Chloritphase (vgl. Tabelle 8). Dieses Mineral beinhaltet sowohl Eisen als auch Magnesium und kommt mit etwa 10 Gew.-% im Opalinuston vor. Dieser Hotspot liegt zwar nahe der Primärseite, aber eine erwartungsgemäße Häufung im Plutoniumsignal konnte an diesem Eisen-Hotspot nicht festgestellt werden (vgl. Abbildung 64 (b)).

In Spalte B von Abbildung 63 sind die Elemente Natrium, Chlor, Eisen, Schwefel und Plutonium gezeigt. Die Plutoniumverteilung (B5) ist in diesem Fall logarithmisch, aber ohne *Binning* als Summe des Plutoniums und des Plutoniummonoxids dargestellt. Als Erstes fällt auf, dass hier keine deutliche Übereinstimmung zwischen der Eisen- und der Schwefelverteilung zu sehen ist (B3 und B4) im Gegensatz zu dem in Abschnitt 6.1.4 diskutierten Bildausschnitt einer Tonprobe. Eine große Pyritphase wie im vorigen Kapitel ist in diesem Bildausschnitt nicht zu finden.

Auch sind sich die Natrium- und Chlorverteilungen (B1 und B2) nicht so ähnlich, wie es bei der Neptuniumdiffusionsprobe der Fall war. Ein genauerer Blick auf die Plutonium-, Eisen- und Chlorverteilungen (B5, B3 und B2), die noch einmal als Überlagerung in Abbildung 65 (a) dargestellt sind, zeigt einige interessante Hotspots im rechten und im unteren Bereich des Bildes. Diese wurden in drei Gruppen (k, l, m) zusammengefasst und mit weißen Rahmen versehen.

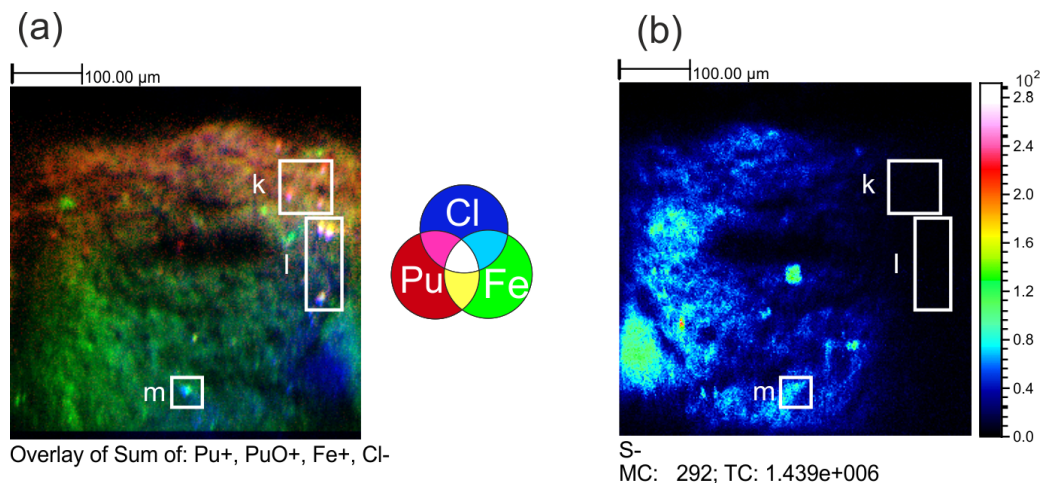


Abbildung 65: (a) Überlagerung verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston: Plutonium und Plutoniumoxid (rot), Eisen (grün) und Chlor (blau); (b) Schwefelverteilung zum Vergleich. Die diskutierten Hotspots sind mit k, l und m als Gruppen zusammengefasst und weiß umrandet.

Die Hotspots an Position k zeigen mit ihrer pinken Färbung einen Überlapp zwischen den Plutonium- und Chlorverteilungen an. Dies kann durch die Zusammensetzung der Diffusionslösung (synthetisches Porenwasser) erklärt werden, da diese neben dem Radionuklid in großen Mengen Alkali- und Erdalkalichloride enthielt. Ansammlungen von Plutonium und Chlor könnten z. B. ein Hinweis auf Hohlräume sein, in denen sich die Lösung gesammelt haben könnte.

Die Hotspots an Position l zeigen in weiß einen zusätzlichen Überlapp mit Eisen Hotspots, die gegebenenfalls von wenigen Mikrometer großen Einschlüssen von Eisenmineralen herrühren. Ein direkter Vergleich mit der Schwefelverteilung in Abbildung 65 (b) macht aber deutlich, dass es sich dabei zumindest nicht um Pyrit handelt. Ob an diesen Stellen eventuell Siderit vorliegt, das als Fe(II)-Mineral ebenfalls eine redoxaktive Wirkung haben könnte, oder ob sich an diesen Positionen vielleicht Hohlräume, Risse oder zumindest Mineralphasen mit einer anderen Dichte befinden, kann an dieser Stelle nicht bestimmt werden. Die örtliche Korrelation zwischen Eisen, Plutonium und Chlor kann aber definitiv bestätigt werden.

An Position m findet sich zuletzt noch ein Hotspot, der ähnlich zu l eine Korrelation zwischen Chlor und Eisen in türkis aufweist. Plutonium kann an dieser Position nicht beobachtet werden, da die Eindiffusion nicht so weit in das Innere des Tonbohrkerns reichte. An dieser Stelle findet sich auch ein Schwefelsignal (vgl. Abbildung 65 (b)), allerdings nicht in Form eines Hotspots. Ob an dieser Stelle wirklich eine schwefelhaltige Mineralphase wie Pyrit vorliegt oder ob es sich um ein O₂-Signal oder eine andere isobare Interferenz handelt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Ein sehr klarer Schwefelhotspot, der sich auch deutlich von der Sauerstoffverteilung in Abbildung 63 (C4) unterscheidet, ist im Zentrum des Bildausschnitts zu erkennen. Eine eindeutige Korrelation dieses Schwefelsignals ist mit der Calciumverteilung (C3) möglich. Eine Überlagerung dieser Signale mit der Eisenverteilung ist in Abbildung 66 (a) gezeigt. Da bei dem markierten Hotspot keine weiße, sondern eine gelbe Färbung zu sehen ist, wird noch einmal verdeutlicht, dass keine Übereinstimmung mit dem Eisensignal und so entsprechend kein Pyriteinschluss vorliegt. Eine ähnliche Farbe findet sich auch an mehreren weiteren, kleinen Spots. Die Überlagerung des Calcium- und des Schwefelsignals kann, wie zuvor in Abschnitt 6.1.4, als Hinweis auf CaSO₄ als Verwitterungsprodukt von Calcit gewertet werden.

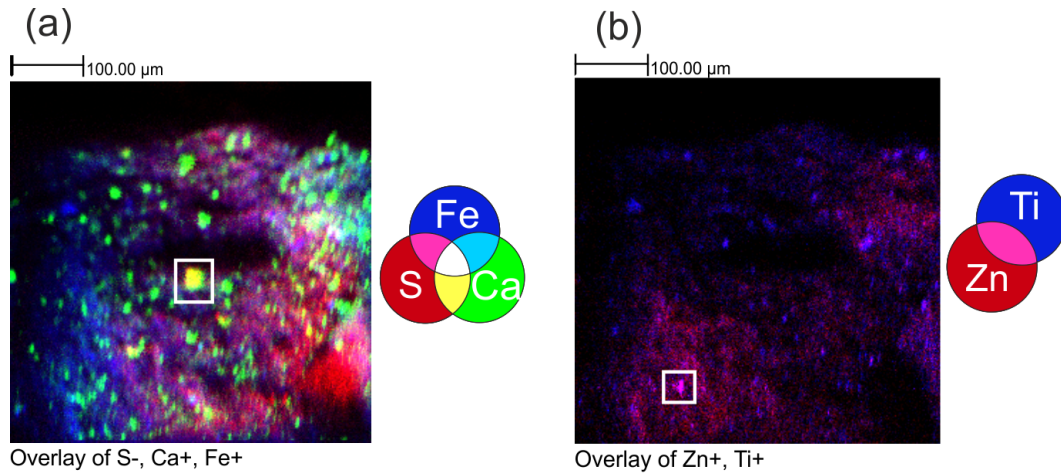


Abbildung 66: Überlagerungen verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston: (a) Schwefel (rot), Calcium (grün) und Eisen (blau); (b) Zink (rot) und Titan (blau). Die jeweiligen Hotspots sind weiß umrandet.

In Abbildung 63 sind außerdem noch die lateralen Verteilungen der Lithium-, Zink und Titansignale abgebildet (C2, C1 und C5). Alle drei Signale sind von vergleichsweise niedriger Intensität, zeigen aber markante Muster mit einem oder sogar mehreren Hotspots. Das Lithium (C2) weist beispielsweise einen Hotspot in der Nähe der eben diskutierten CaSO_4 -Phase in der Mitte des Bildausschnitts auf. Eine Korrelation mit anderen Elementen wurde hier nicht beobachtet. Bei Titan (C5) sind mehrere Spots stärkerer Intensität zu finden. Eine dieser Positionen fällt mit dem Hotspot der Zinkverteilung zusammen, weswegen diese beiden Verteilungen ebenfalls als Überlagerung in Abbildung 66 (b) gezeigt werden. Die pinke Färbung über größere Flächen des Bildes kann durch isobare Interferenzen hervorgerufen sein, aber im weiß umrandeten Bereich findet sich klar eine Signalhäufung in beiden Verteilungen.

Wie auch im vorigen Kapitel wurde in Abbildung 63 keine Verteilung für Mangan gezeigt. Der Grund hierfür ist in Abbildung 67 zu erkennen. Hier wurden die lateralen Verteilungen von m/z 55, was Mangan entspräche, CH_3^+ und AlO^+ gegenübergestellt. Die Ähnlichkeit der Verteilungen ist augenfällig. Welche Konsequenz dies hat, wird erkenntlich, sobald man sich verdeutlicht, dass unter anderem SiAl^+ , KO^+ , Al_2H^+ , COAl^+ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Al}^+$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ und C_4H_7^+ Isobare mit m/z 55 sind. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass auch das AlO^+ -Signal Beiträge anderer Isobare wie Kohlenwasserstoffe enthalten kann. Sollte ein geringes Mangansignal vorhanden sein, ist aufgrund der Verteilung davon auszugehen, dass es unter dem isobaren Untergrund nicht verwertbar ist.

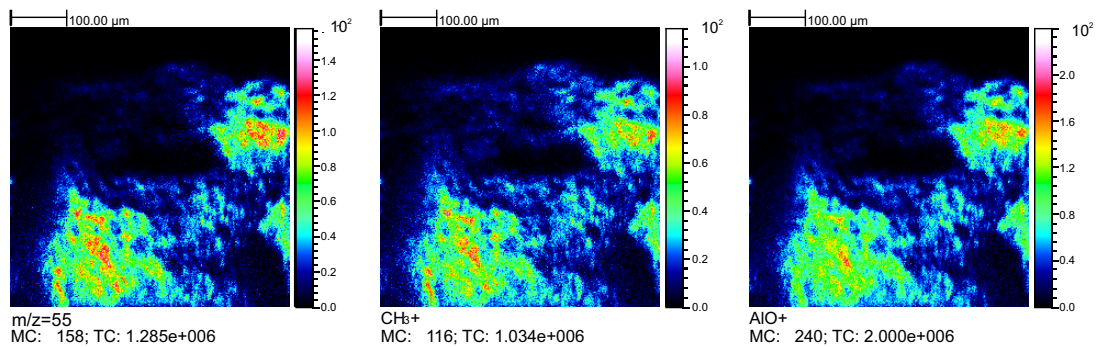


Abbildung 67: Laterale Verteilungen von m/z 55, CH_3^+ und AlO^+ . Aufgrund der Ähnlichkeit kann m/z 55 nicht sinnvoll als Mangansignal gewertet werden.

Neben den beiden SIMS-Messungen wurden an dieser Position auch längere Laser-SNMS-Messungen durchgeführt. Ein Vergleich der jeweiligen Spektren, lateralen Verteilungen und zuletzt der Diffusionsprofile erfolgt in den Abbildungen 68-70.

In Abbildung 68 wird zunächst der hohe Massenbereich der SIMS-Messung (oben), der Laser-SNMS-Messung mit Lasern (Mitte) und der SNMS-Messung ohne Laser zur Erfassung des Untergrunds (unten) gegenübergestellt. Alle drei Spektren sind in halb-logarithmischer Form gezeigt. Das SIMS-Spektrum zeigt neben dem ^{242}Pu -Signal auch die Molekülionen PuH^+ , PuO^+ , PuOH^+ , PuO_2^+ , PuO_2H^+ und PuO_2H_2^+ . Die Monoxidspezies liefert dabei das stärkste Signal. Die verschiedenen Dioxospezies sind zwar erkennbar, erheben sich aber zum Teil kaum über den Untergrund. Auch die anderen Peaks, die Plutonium zugeordnet werden können, liegen nur eine bis eineinhalb Größenordnungen über dem starken Kohlenwasserstoffuntergrund, der auf jeder Masse zu finden ist. Entsprechend kann auch davon ausgegangen werden, dass die Analytpeaks selbst zu einem nicht vernachlässigbaren Anteil durch isobaren Untergrund verfälscht werden.

Betrachtet man das Laser-SNMS- und das Untergrundspektrum ohne Laser, wird die immense Untergrundunterdrückung von ein bis zwei Größenordnungen deutlich und das obwohl die Messungen etwa doppelt so lang liefen im Vergleich zur SIMS-Messung. Der Laserionenpeak weist zwar eine starke Verbreiterung zu hohen Massen hin auf; da aber nur ein Plutoniumisotop bei der Präparation verwendet wurde, ist dies unerheblich. Die Messzeiten wurden so angepasst, dass die Signalintensität für das Plutonium bei SIMS und Laser-SNMS vergleichbar ist.

Mit dem reduzierten Untergrund weist die Laser-SNMS-Messung damit ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 25 ± 3 auf. Dieses ist um fast einen Faktor 1,5 größer als das S/N der SIMS-Messung mit $17,1 \pm 0,9$.

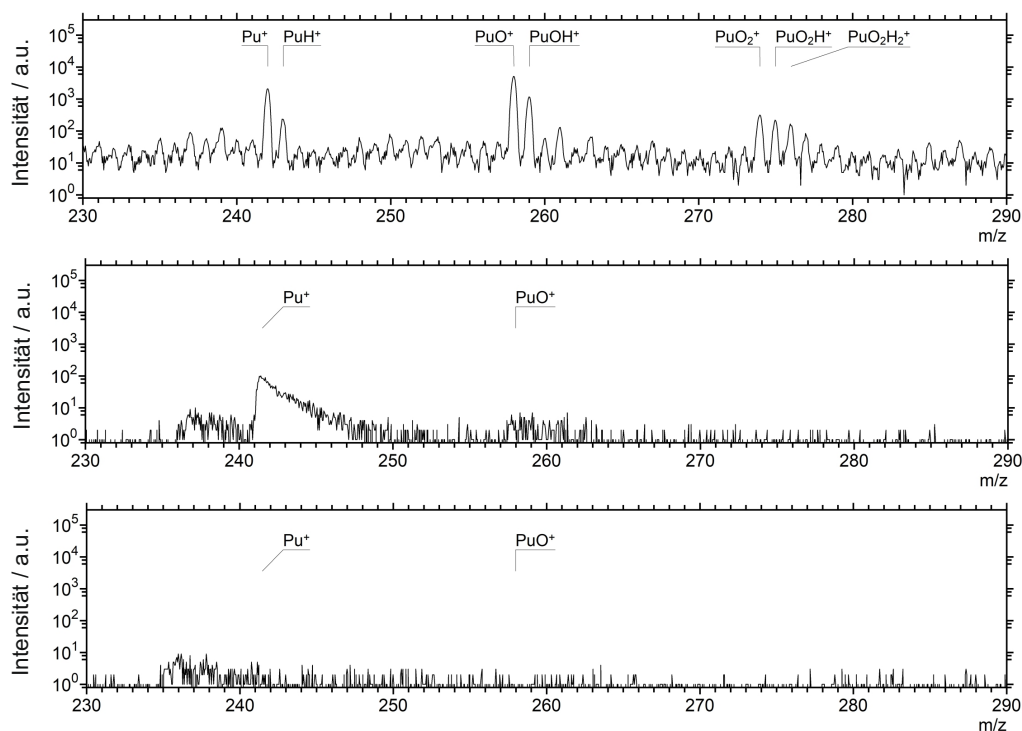


Abbildung 68: Hoher Massenbereich des SIMS- (oben), Laser-SNMS- (Mitte) und Untergrundspektrums (unten) der Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston.

Da das Verhältnis im SIMS-Modus allerdings durchaus größer ausfallen könnte, wenn der Abstand zwischen Probe und Extraktionselektrode nur 1,5 mm beträgt und nicht 2,5 mm (vgl. Abschnitt 4.2.2), sind beim Vergleich der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse hier keine großen Unterschiede festzustellen. Beim optischen Vergleich der Spektren in Abbildung 68 spricht dagegen die eindeutige Reduktion von isobaren Interferenzen für die Laser-SNMS. In Abbildung 69 sind die Gesamtionenverteilungen sowie die Plutoniumsignale der SIMS-, Laser-SNMS- und Untergrundmessung gezeigt. Es fällt auf, dass die mit SIMS gemessenen Verteilungen deutlich ungleichmäßiger erscheinen als die der SNMS-Messungen. Topographie der Probe und Matrixeffekte können hier einen Einfluss haben. Die Plutonium-Hotspots im rechten Bereich des Bildausschnitts werden in SIMS und SNMS ähnlich wiedergegeben. Die Diffusionsfront wirkt in der Laser-SNMS-Verteilung bei ähnlicher Signalintensität aber deutlich gleichmäßiger. Die SIMS-Messung weist einen leichten Gradienten von rechts nach links auf. Auch ist in der SIMS-Messung noch ein stärkeres Signal im unteren Drittel des Bildausschnitts zu sehen. An dieser Stelle liefert die Laser-SNMS-Messung sichtbar weniger Intensität. Dies kann durch isobaren Untergrund erklärt werden, der die Plutoniumverteilung bei der SIMS-Messung verfälschen kann.

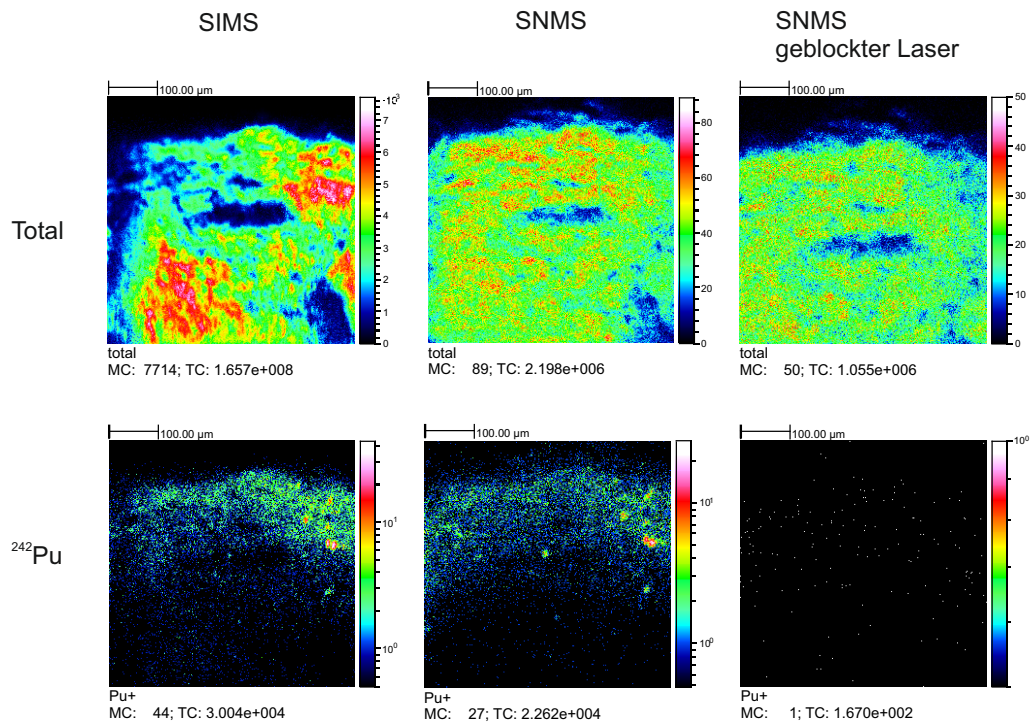


Abbildung 69: Vergleich der lateralen Verteilungen von Gesamtionenzählrate und Plutonium der SIMS-, Laser-SNMS und Untergrundmessung an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston.

Zuletzt wurden aus den gezeigten Plutoniumverteilungen der SIMS- und Laser-SNMS-Messungen die Diffusionsprofile bestimmt und in Abbildung 70 zusammen mit dem bereits veröffentlichten Diffusionsprofil des Gegenstücks dieser Probe gezeigt, das mittels μ -XRF bestimmt wurde.^[166] Dazu wurde jede Pixelreihe der Plutoniumverteilungen in den weiß unterlegten Bereichen orthogonal zur Diffusionsrichtung (Pfeil) aufsummiert und diese summierten Zählraten als Profil aufgetragen. Der Bereich rechts im Bildausschnitt wurde ausgelassen, da die großen Signalintensitäten der Hotspots die Profile verzerren. Auch wurden die aufsummierten Bereiche in weiß nicht parallel zum Bildausschnitt gewählt, weil die Probe bei der Messung nicht perfekt auf den Bildausschnitt ausgerichtet wurde und so die Primärseite nicht parallel zum Ausschnitt verläuft (vgl. Abbildung 61). Auf den ersten Blick ergeben alle drei Methoden ein stimmiges Ergebnis für den Verlauf der Eindiffusion. Die Eindringtiefe beträgt in allen Fällen etwa 350 μm . Vergleicht man die Profile von SIMS und Laser-SNMS näher, fällt auf, dass das Profil der SIMS-Messung zwar bei einer Intensität von 0 beginnt, nach der Diffusionsfront aber nicht wieder auf 0 abfällt. Dies ist beim Profil der Laser-SNMS-Messung gegeben.

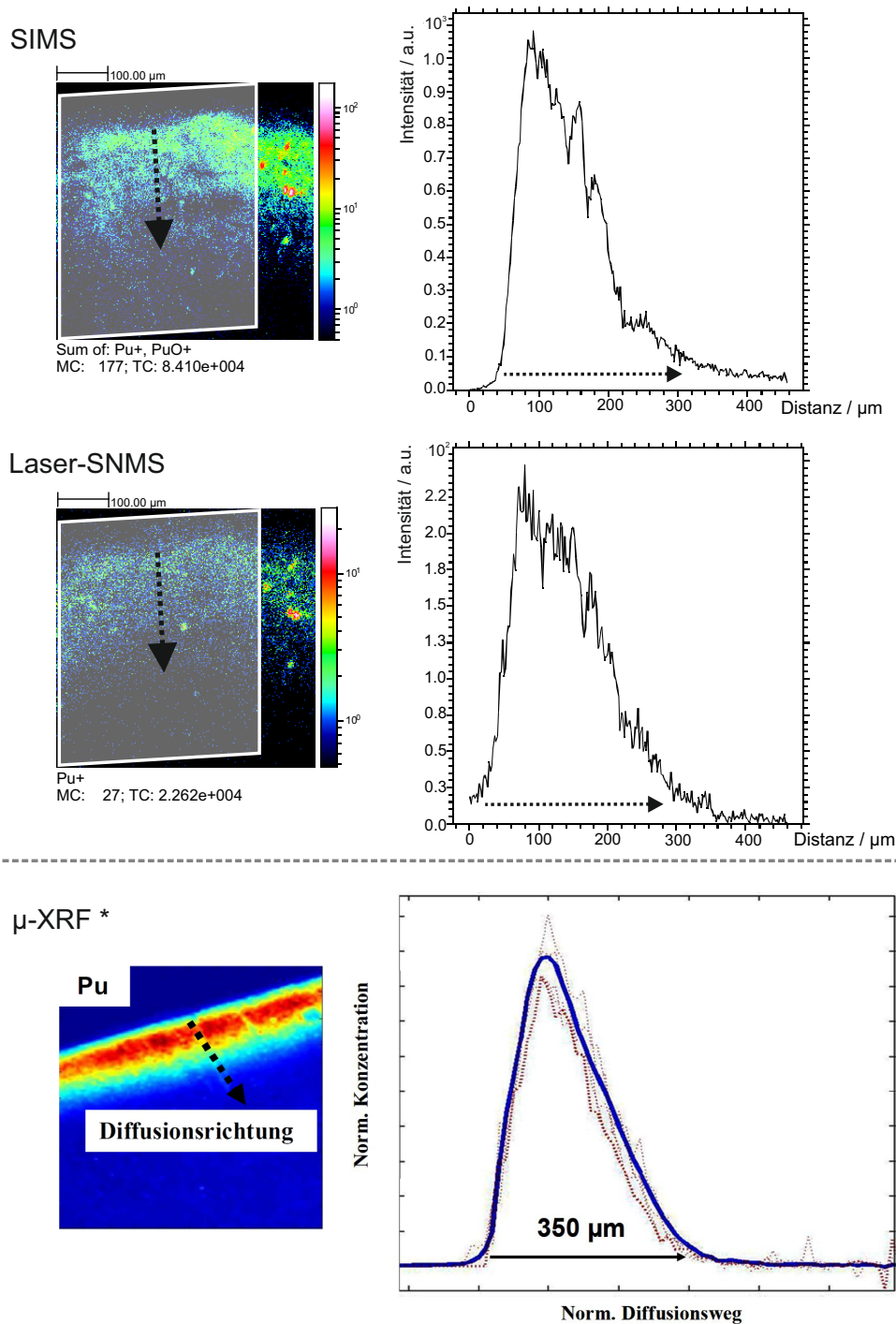


Abbildung 70: Eindiffusionsprofile der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston bestimmt aus der SIMS-Messung (oben) und der Laser-SNMS-Messung (Mitte). Die weiß unterlegten Bereiche in den Plutoniumverteilungen links zeigen dabei die für das Profil aufsummierten Flächen und die Diffusionsrichtung. Zum Vergleich ist im unteren Bereich das mit $\mu\text{-XRF}$ bestimmte Diffusionsprofil aus [166] gezeigt.

Der Unterschied kann durch den bereits diskutierten isobaren Untergrund bei der SIMS-Messung erklärt werden. Da auch bei der μ -XRF-Messung das Signal wieder auf 0 abfällt, ist das geringe, aber doch vorhandene Signal im unteren Bereich des Bildausschnitts bei der SIMS-Messung mit großer Wahrscheinlichkeit nicht durch Plutonium verursacht, sondern durch Kohlenwasserstoffe oder andere isobare Kontaminationen.

Das Profil der Laser-SNMS-Messung beginnt dagegen nicht exakt bei 0. Auch in den lateralen Verteilungen in Abbildung 69 ist die Kante der Primärseite nicht so deutlich abgegrenzt wie bei der SIMS-Messung. Ein topographischer Effekt der Probe könnte hier eine Erklärung liefern. Die Kante der Probe verläuft nicht in einem exakten 90° -Winkel senkrecht zur Bildebene. Es handelt sich viel mehr um ein Bruchstück, das kleine Vorsprünge und einzelne, kleinere Kanten aufweist.

In der SIMS-Messung wird nur die höchste dieser Kanten abgebildet. Da bei der Laser-SNMS eine verzögerte Extraktion erfolgt, kann diese Topographie dagegen zum Teil ausgeglichen und auch ein Signal von tiefer liegenden Bereichen der Kante detektiert werden. Dies ist gut anhand der Gesamtionenverteilung zu erkennen. Aus diesem Grund ist der Startpunkt des Profils der Laser-SNMS-Messung in Abbildung 70 etwas verwaschen. Betrachtet man nun den genauen Verlauf der Profile, so deutet sich an, dass das SIMS-Profil in der fallenden Flanke steiler verläuft als die beiden anderen Profile. Auch in diesem Punkt wird das Ergebnis der μ -XRF-Messung besser durch die Laser-SNMS-Messung widergespiegelt als durch die SIMS-Messung.

Zusammenfassend hat sich der kombinierte Ansatz von SIMS und Laser-SNMS bei der Untersuchung von Diffusionsproben bewährt. Mittels ToF-SIMS konnten einige interessante Korrelationen, beispielsweise zwischen Eisen, Chlor und Plutonium oder zwischen Calcium und Schwefel, dargestellt werden, die auch bereits in der Literatur diskutiert wurden.^[163,166] Hinweise auf Pyritphasen konnten an der untersuchten Position allerdings keine gefunden werden.

Das eindiffundierte ^{242}Pu konnte sowohl mittels SIMS als auch Laser-SNMS abgebildet werden. Hierbei konnte nicht nur eine Struktur mit vielen Plutoniumhotspots, sondern auch das Diffusionsprofil beobachtet werden. Die Probe scheint mit $350\ \mu\text{m}$ Eindringtiefe bessere Voraussetzungen zu liefern als die im vorigen Kapitel untersuchte Neptunium-Diffusionsprobe. Im direkten Vergleich mit der μ -XRF-Messung konnte mit der Laser-SNMS ein ähnlicherer Diffusionsverlauf gezeigt werden, auch wenn die Messzeit hierbei deutlich größer gewählt werden muss als bei der SIMS. Ein Einfluss von isobarem Untergrund bei der SIMS-Messung ist hier die wahrscheinlichste Begründung für die vorhandenen Unterschiede. Da Matrix- und Topographie-Effekte bei der SIMS bekannt sind, können Unterschiede in den Verteilungen auch daher rühren.^[164,165] Die Laser-SNMS kann allerdings auch durch Matrixeffekte beeinflusst werden.^[67,68,151,169,170] Dies sollte in Zukunft an den hier relevanten Probensystemen näher untersucht werden.

6.2.4 Ergebnisse der SIMS- und Laser-SNMS-Untersuchung einer Pu-Sorptionsprobe

In diesem Abschnitt werden Messergebnisse von SIMS- und Laser-SNMS-Untersuchungen der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an Zementstein gezeigt. Hierbei wurden drei verschiedene Probenpositionen untersucht. An den ersten beiden Positionen werden SIMS-Messungen vorgestellt; die dritte Position bietet einen Vergleich zwischen SIMS und Laser-SNMS. Abbildung 71 zeigt eine Übersicht des verwendeten Zementdünnschliffs, die mittels einzelner Mikroskopie-Aufnahmen (80-fache Vergrößerung, jeder Ausschnitt $1,6 \times 1,15 \text{ mm}^2$) zusammengesetzt wurde.^[168] Die drei Messpositionen sind weiß umrandet. Es sind zum Teil Risse im Dünnschliff zu erkennen, die in den SIMS-Messungen wiedergefunden werden können. Bei den SIMS-Ergebnissen sind die Bildausschnitte allerdings um 90° gedreht. Die

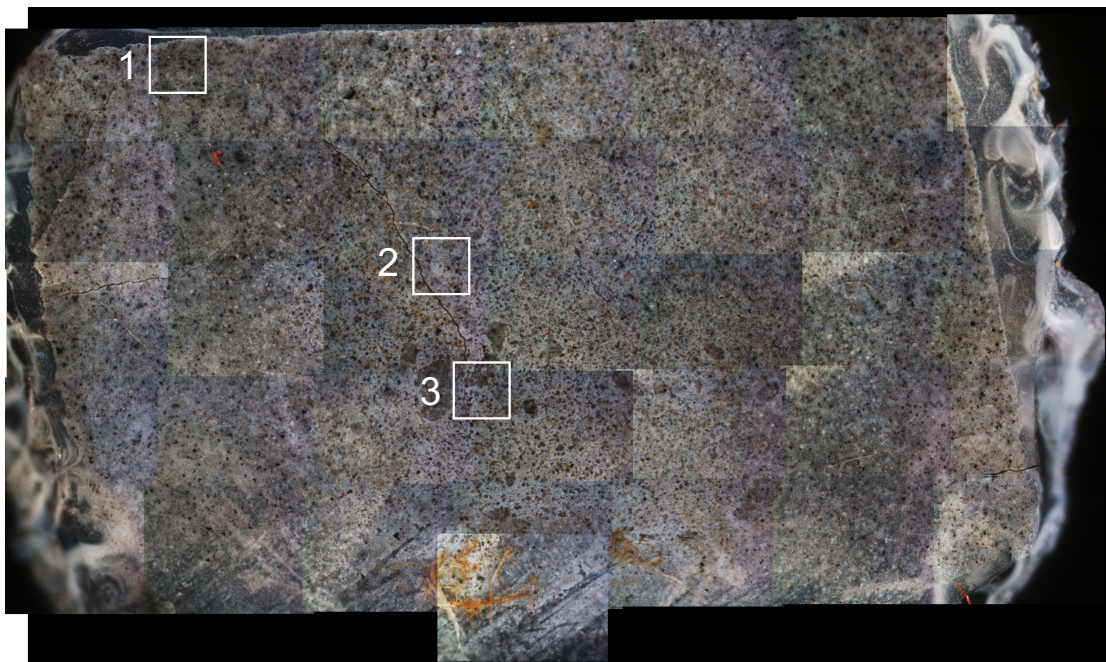


Abbildung 71: Mikroskopische Übersicht des untersuchten Zementsteindünnschliffs mit ^{242}Pu . Weiß markiert sind die Bildausschnitte, die mit ToF-SIMS und Laser-SNMS gemessen wurden (um 90° gedreht). Abbildung verändert nach [168].

nomielle chemische Zusammensetzung von Portlandzement ist in Tabelle 9 aufgeführt. Die Hauptkomponenten bilden CaO und SiO_2 . Außerdem sind Spuren von Aluminium, Eisen, Schwefel, Magnesium und Kalium zu finden. Hierbei handelt es sich nicht um eine Angabe der tatsächlich im Zement vorliegenden Mineralphasen. Portlandzement

besteht zu 95 % aus Zementklinker, der durch die Hauptphasen Alit ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Belit ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Aluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) und Brownmillerit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), gebildet wird.^[171] Da bei der verwendeten Probe synthetisches Zementporenwasser (*Artificial Cement Pore Water*, ACW) als Medium eingesetzt wurde, sind darüber hinaus höhere Natrium- und Kaliumsignale zu erwarten.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung von Portlandzement CEM I.^[171]

Komponente	Strukturformel	Anteil gemittelt / Gew.-%
Gebrannter Kalk	CaO	64,18
Quarz	SiO ₂	21,02
Tonerde	Al ₂ O ₃	5,04
Eisen(III)-oxid	Fe ₂ O ₃	2,85
Schwefeltrioxid	SO ₃	2,58
Gebranntes Magnesia	MgO	1,67
Kaliumoxid	K ₂ O	0,70

In Abbildung 72 sind die lateralen Verteilungen der entsprechenden Elemente der SIMS-Messung an Position 1 dargestellt. Man erkennt im linken Bereich des Bildausschnitts die Kante des Dünnschliffs, die in Abbildung 71 oben verläuft. In der ersten Zeile von Abbildung 72 sind die Gesamtionenzählrate (A1) sowie Natrium (B1) und Kalium (C1) gezeigt, die vor allem durch den Hintergrundelektrolyten in das Zementssystem eingebracht wurden. In der zweiten Zeile finden sich Magnesium (A2), Calcium (B2) und Plutonium (C2). Die Plutoniumverteilung wurde aufgrund der geringen Signalintensität als Summe von Pu^+ und PuO^+ mit vierfachem *Binning* abgebildet. Darunter sind zudem die Verteilungen von Silicium (A3) und Aluminium (A4) gezeigt. Auf Eisen wurde an dieser Stelle verzichtet, da es eine ähnlich homogene Verteilung aufweist wie das Aluminiumsignal und daher weniger interessant für örtliche Korrelationen scheint.

Außerdem wurde eine Überlagerungsdarstellung für die Elemente Natrium, Calcium und Plutonium erstellt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass sich die Natrium- und die Kaliumverteilung decken. Dies ist nicht verwunderlich, da beide Elemente über die ACW-Lösung zugeführt wurden. Hierzu komplementär verläuft die Calciumverteilung, also die Hauptkomponente des Zementsteins. Es ist möglich, dass die ACW-Lösung nach der Kontaktierung auf dem Dünnschliff getrocknet ist und sich dabei Bereiche mit dünnen Salzkrusten gebildet haben.

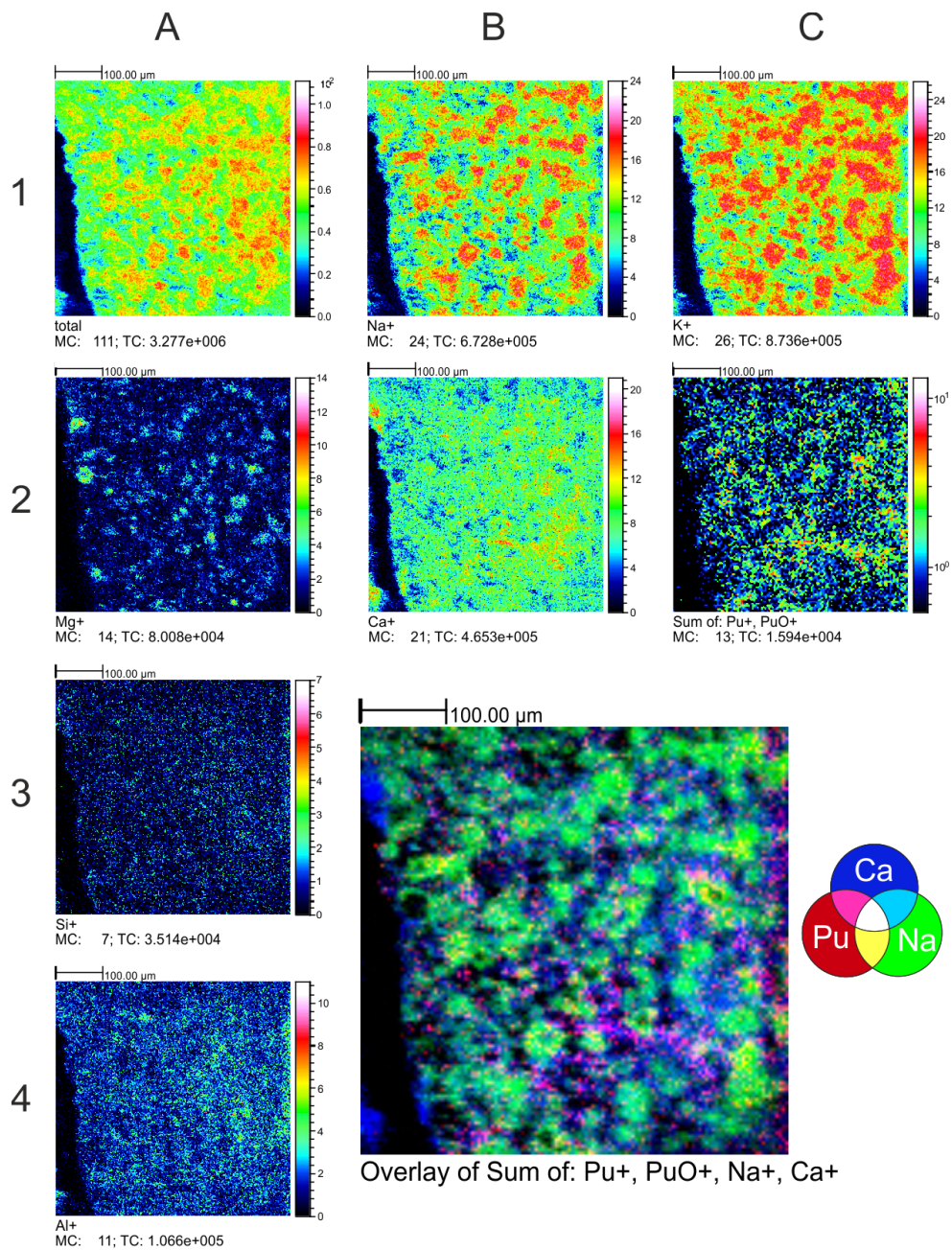


Abbildung 72: Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messung an Messposition 1 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an Zementstein und Überlagerung der Verteilungen von Calcium (blau), Natrium (grün) und der Summe von Plutonium und Plutoniumoxid (rot). Die Plutoniumverteilungen sind mit vierfachem *Binning* und logarithmisch gezeigt.

Interessanterweise findet sich das Signal des Plutoniums jedoch weniger in den Bereichen, die der aufgetrockneten Lösung zugeordnet werden können, sondern in den Bereichen starker Calciumintensität. In der Überlagerungsdarstellung kann dies an der rosa Färbung beobachtet werden. Dieser Fund ist ein klarer Hinweis dafür, dass das Plutonium nicht, wie das Natrium und das Kalium, einfach durch Trocknung auf der Oberfläche des Dünnschliffs verblieben ist, sondern durch Sorptionsprozesse an diesem anhaftet.

Die Aluminium- und Siliciumverteilungen sind weitestgehend homogen, was eine Korrelation mit dem Plutoniumsignal nicht zulässt. Die Magnesiumverteilung ist hingegen deutlich strukturierter. Hier ist allerdings weder eine Korrelation mit dem Calcium- noch mit dem Natrium- oder Kaliumsignal zu erkennen.

Es kann also an dieser Stelle geschlossen werden, dass nur Hinweise auf eine Vergesellschaftung von Plutonium und Calcium gefunden wurden, jedoch keine genaue Zuordnung zu verschiedenen Mineralphasen möglich ist. Durch EXAFS-Messungen an dieser Probe wurde bereits gezeigt, dass eine Sorption von Plutonium an den Calciumsilicathydratphasen (CSH) des Zements am wahrscheinlichsten ist und dass das Plutonium dabei in der Schichtstruktur die Calcium-Positionen einnimmt.^[168] Die hier gefundene örtliche Korrelation entspricht also den Erwartungen aus früheren Experimenten und der Literatur.^[172,173]

Die Ergebnisse der SIMS-Untersuchung an Position 2 sind in Abbildung 73 gezeigt. Hierbei wurden die gleichen Elementverteilungen und die gleiche Überlagerungsdarstellung gewählt wie in Abbildung 72 für Messposition 1. Auch an dieser Position sind die Aluminium-, Silicium- und, nicht gezeigt, die Eisenverteilung weitestgehend gleichmäßig. Lediglich das Siliciumsignal weist eine kleine Häufung im linken Bildbereich auf, die durch ein kleines Quarzkorn hervorgerufen worden sein könnte.

In der Aluminiumverteilung ist dagegen am besten zu erkennen, dass im rechten unteren Bereich des Bildausschnitts ein Riss verläuft. Dieser ist auch in Abbildung 71 zu erkennen. Die komplementäre Verteilung von Natrium und Calcium ist an dieser Stelle sogar noch deutlicher ausgeprägt als bei Position 1. Die Plutoniumverteilung folgt aber auch hier trotz geringer Signalintensität sichtbar der Calciumverteilung, was in der Überlagerung sehr deutlich wird.

Es ist außerdem zu beobachten, dass keine Häufung des Plutoniumsignals (und auch nicht des Natrium- oder Kaliumsignals) im Bereich des Risses rechts unten im Bild aufgetreten ist. Dieser Umstand könnte dafür sprechen, dass die Bildung des Risses erst nach dem eigentlichen Sorptionsexperiment während der weiteren Verarbeitung der Probe stattfand. Ansonsten wäre vermehrt Lösung an dieser Stelle in den Zement gesickert und die entsprechenden Signalintensitäten wären erhöht. Insgesamt können mit dieser zweiten Messung die gewonnenen Erkenntnisse der ersten Messposition bestätigt und untermauert werden.

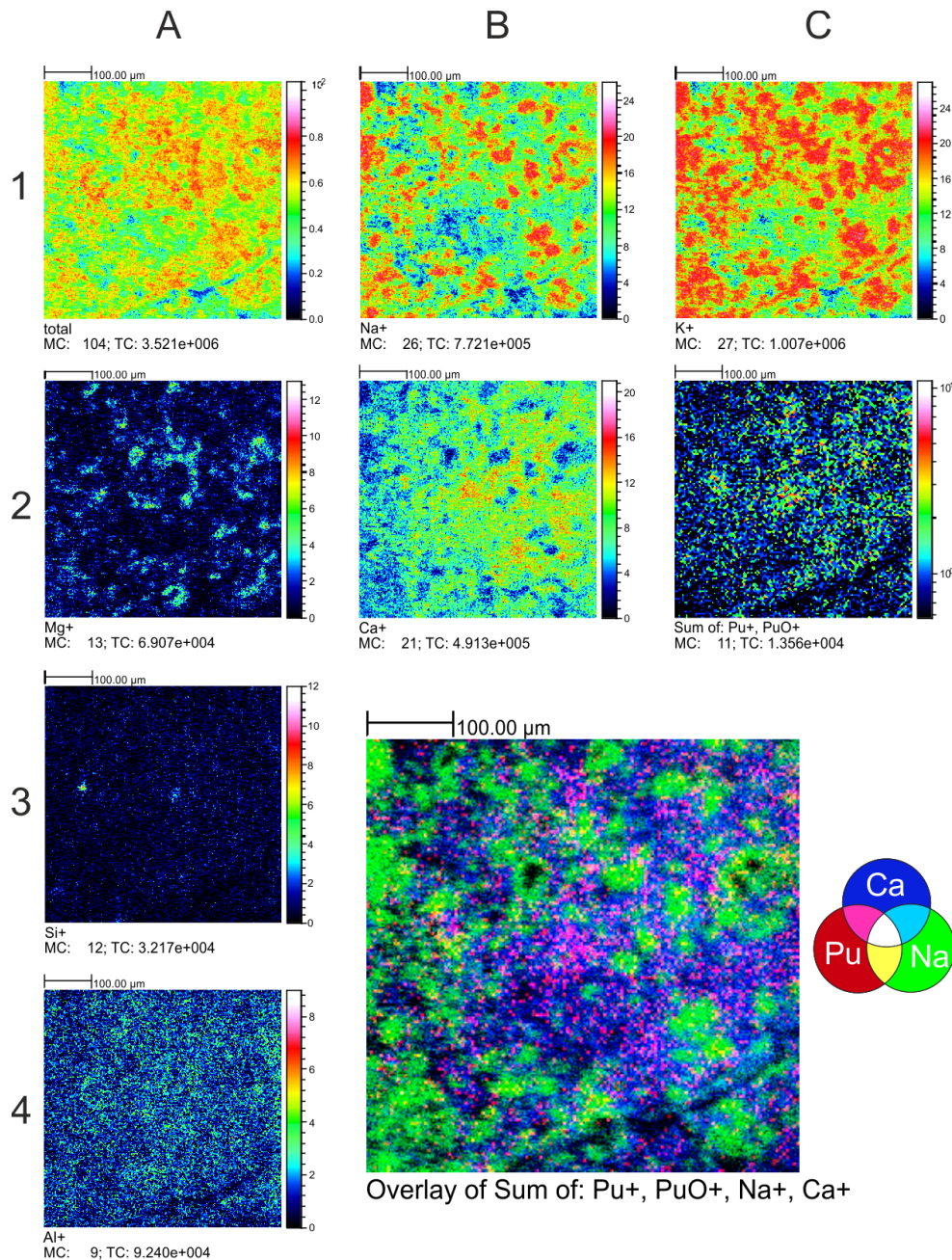


Abbildung 73: Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messung an Messposition 2 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an Zementstein und Überlagerung der Verteilungen von Calcium (blau), Natrium (grün) und der Summe von Plutonium und Plutoniumoxid (rot). Die Plutoniumverteilungen sind mit vierfachem *Binning* und logarithmisch gezeigt.

An Messposition 3 schließlich wurden sowohl SIMS- als auch Laser-SNMS-Messungen durchgeführt, um auch bei dieser Probe einen Vergleich der beiden Methoden zu ermöglichen. In Abbildung 74 sind hierfür zunächst die Massenbereiche m/z 230–290 der SIMS-Messung (oben), der SNMS-Messung mit Lasern (Mitte) und der Untergrundmessung ohne Laser (unten) gezeigt.

In Abbildung 75 sind dann die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate und des Plutoniums für die drei verschiedenen Messungen dargestellt. Wie auch schon bei früheren Vergleichen (vgl. Abbildung 68) zeigt sich auch hier der Vorteil der Laser-SNMS-Messung in der starken Untergrundunterdrückung. In diesem Fall wurden alle drei Messungen mit derselben Dauer von etwa 22 min durchgeführt. Das Untergrundspektrum weist im entscheidenden Massenbereich eine sehr geringe Intensität auf. Dies wird auch in der entsprechenden lateralen Verteilung der Untergrundmessung in Abbildung 75 deutlich.

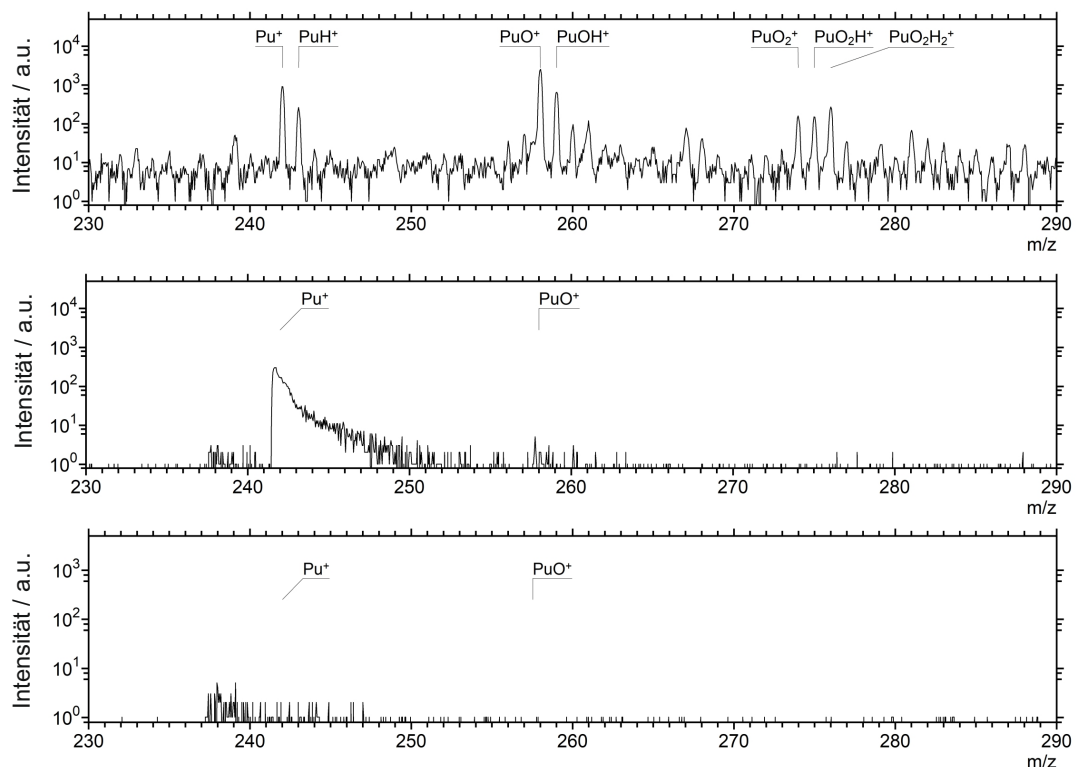


Abbildung 74: Hoher Massenbereich des SIMS- (oben), Laser-SNMS- (Mitte) und Untergrundspektrums (unten) der Messungen an Messposition 3 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an Zementstein.

Die generellen Strukturen der Spektren ähneln den bereits diskutierten in Abbildung 68. Das SIMS-Spektrum zeigt neben dem Plutoniumsignal auch das Monoxid- und das Dioxidsignal sowie die entsprechenden Hydride. Die Zuordnung dieser Signale zu den Plutoniumspezies und eine Addition zur Signalverstärkung sind zwar möglich, jedoch ist das Untergrundniveau so hoch, dass die Dioxidspezies sich nur gering davon abhebt. Außerdem werden bei einer Addition der Signale auch isobare Interferenzen auf den entsprechenden Massen aufsummiert.

Das Laser-SNMS-Spektrum zeigt, wie erwartet, nur das ^{242}Pu -Signal, das über resonante Anregung generiert wurde, sowie eine geringe Menge an Plutoniummonoxid, das nichtresonant ionisiert wurde. Eine Zuordnung der gesamten Signalintensität zum untersuchten Radionuklid ist in Anbetracht des Untergrundspektrums ohne Einschränkung möglich. Bei gleicher Messzeit liefert die Laser-SNMS-Messung nur etwa 40 % der Intensität des Plutoniumsignals der SIMS-Messung.²⁸ Jedoch ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit 1200 ± 300 um fast einen Faktor 50 größer als das der SIMS-Messung mit $25,4 \pm 0,7$. Die Verbesserung des S/N-Verhältnisses durch den Einsatz der Laser-SNMS ist also in diesem Fall prägnanter als bei der vorherigen Probe in Abschnitt 6.2.3. Dieses Fazit bleibt auch bestehen, wenn der Faktor 2 berücksichtigt wird, um den das S/N-Verhältnis der SIMS-Messung durch den vergrößerten Abstand zwischen Probe und Extraktionselektrode verringert wird (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Die lateralen Plutoniumverteilungen der SIMS- und Laser-SNMS-Messungen in Abbildung 75 zeigen keine großen Unterschiede. An dieser Stelle kann noch einmal gut demonstriert werden, wie genau die Bildausschnitte von SIMS und Laser-SNMS bei der Optimierung in Kapitel 5 aufeinander abgestimmt wurden. In beiden Verteilungen tritt das Plutoniumsignal in der Mitte und rechts oben im Ausschnitt etwas gehäuft auf. Außerdem sind die beiden Risse im Dünnschliff sehr gut als Bereiche geringer Signalintensität zu erkennen (vgl. Abbildung 71).

Insgesamt scheint die Verteilung des Plutoniums im Laser-SNMS-Modus etwas homogener zu sein. Im SIMS-Modus ist die Häufung in der Mitte des Bildes und der Kontrast zu den Seiten hin ausgeprägter als bei der Laser-SNMS-Messung. Wie bereits diskutiert, kann das Signal der SIMS-Messung durch isobare Interferenzen oder Matrixeffekte verfälscht werden. Es ist anzunehmen, dass die Verteilung der Laser-SNMS-Messung verlässlicher ist. Allerdings könnten auch hier unterschiedliche Oxidationsgrade der Oberfläche zu einer veränderten Zugänglichkeit des Plutoniums für die Laser-SNMS führen, da nur atomares Plutonium resonant ionisiert werden kann. Die Plutoniumverteilung unterliegt also auch einer gewissen Unsicherheit. Eine kombinierte Untersuchung mit SIMS und Laser-SNMS ist daher stets ratsam.

²⁸Hierfür können die Zählraten (TC) in Abbildung 75 verglichen werden.

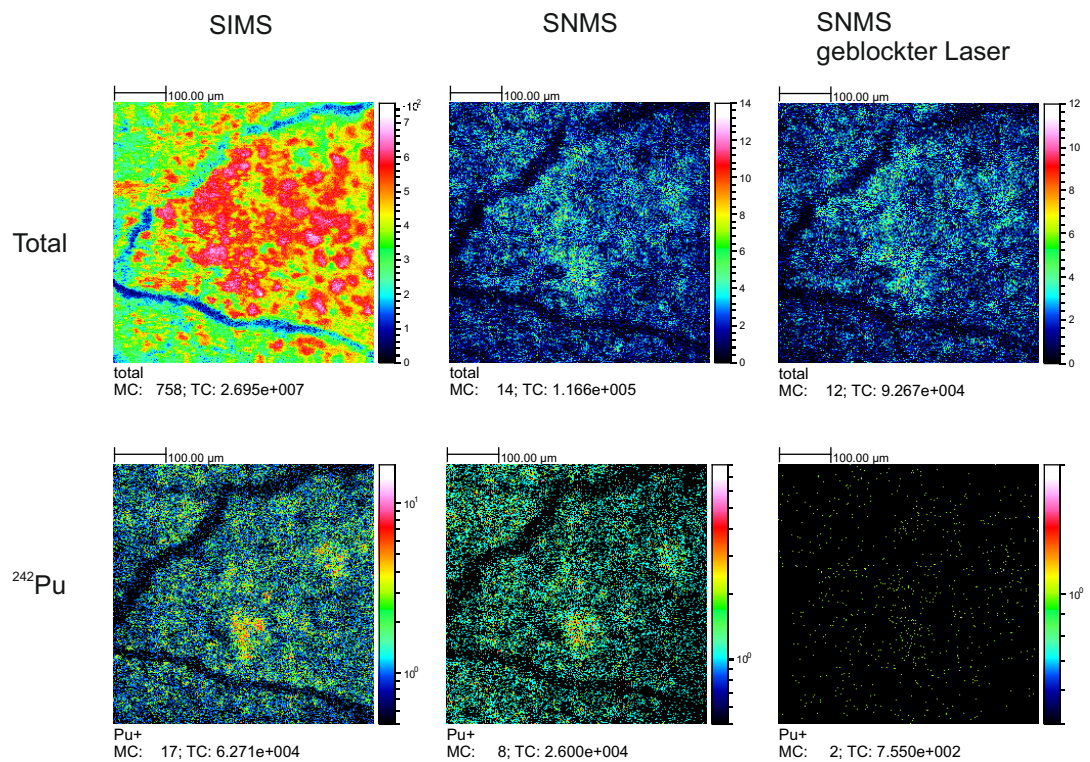


Abbildung 75: Vergleich der lateralen Verteilungen von Gesamtionenzählrate und Plutonium der SIMS-, Laser-SNMS und Untergrundmessung an Messposition 3 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an einem Zementsteindüschliff.

6.3 RIMS-Messungen von Umweltproben

Im Zuge einer langjährigen Kooperation des Instituts für Kernchemie und des Ministeriums für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten (MUEEF) des Landes Rheinland-Pfalz wurden diverse Umweltproben mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) auf ihren Plutoniumgehalt und die entsprechende Isotopenverteilung hin untersucht. Es handelte sich dabei um Klärschlammproben, Bodenproben, Maisproben und veraschte Filter. Die Messungen erfolgten zum Teil in Zusammenarbeit mit [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED]. Eine genaue Aufschlüsselung erfolgt bei den Ergebnissen in Abschnitt 6.3.3.

Durch die Wiederaufbereitungsanlage (WAA) Sellafield, UK, wurden seit 1951 über sechs Jahrzehnte hinweg legal verdünnte, radioaktive Lösungen in die Irische See geleitet.^[174–177] Eine Sedimentprobe aus einer Flussmündung unweit dieser Aufbereitungsanlage wurde seit 2012 im Institut für Kernchemie bereits im Zuge mehrerer Abschlussarbeiten auf ihren Plutoniumgehalt und die Isotopenzusammensetzung untersucht.^[112,178] Zusätzlich konnte eine Untergrenze für den Gehalt an ^{237}Np abgeschätzt werden.^[178]

Im Zuge dieser Dissertation wurde in Zusammenarbeit mit [REDACTED] eine Analyse der Sedimentprobe in Hinblick auf ihren ^{99}Tc -Gehalt durchgeführt, um den Wissensstand der durch die WAA Sellafield verursachten Umweltkontaminationen mit RIMS zu erweitern.

6.3.1 Probenherstellung

Zur Bestimmung des Plutoniumgehalts in Proben mit einer komplexen Matrix mittels RIMS, wie es bei den untersuchten Umweltproben aus Rheinland-Pfalz der Fall war, musste zunächst eine chemische Abtrennung des Plutoniums erfolgen. Dabei wurde ein Trennungsgang verwendet, der über die Jahre im Institut für Kernchemie entwickelt und verfeinert wurde. Zu Beginn der Aufarbeitung wurde der Probe eine definierte Menge des Tracer-Isotops ^{244}Pu zugesetzt. Dieses diente als interner Standard zur Quantifizierung. Der anschließende Trennungsgang beinhaltete unter anderem die Veraschung der Probe, einen Peroxid-Aufschluss, diverse Fällungsreaktionen sowie zwei Säulenchromatographie-Schritte und ist in Abbildung 76^[112] gezeigt, wobei der Schritt der Flüssig-Flüssig-Extraktion in der Aufarbeitung der hier gezeigten Proben ausgelassen wurde.

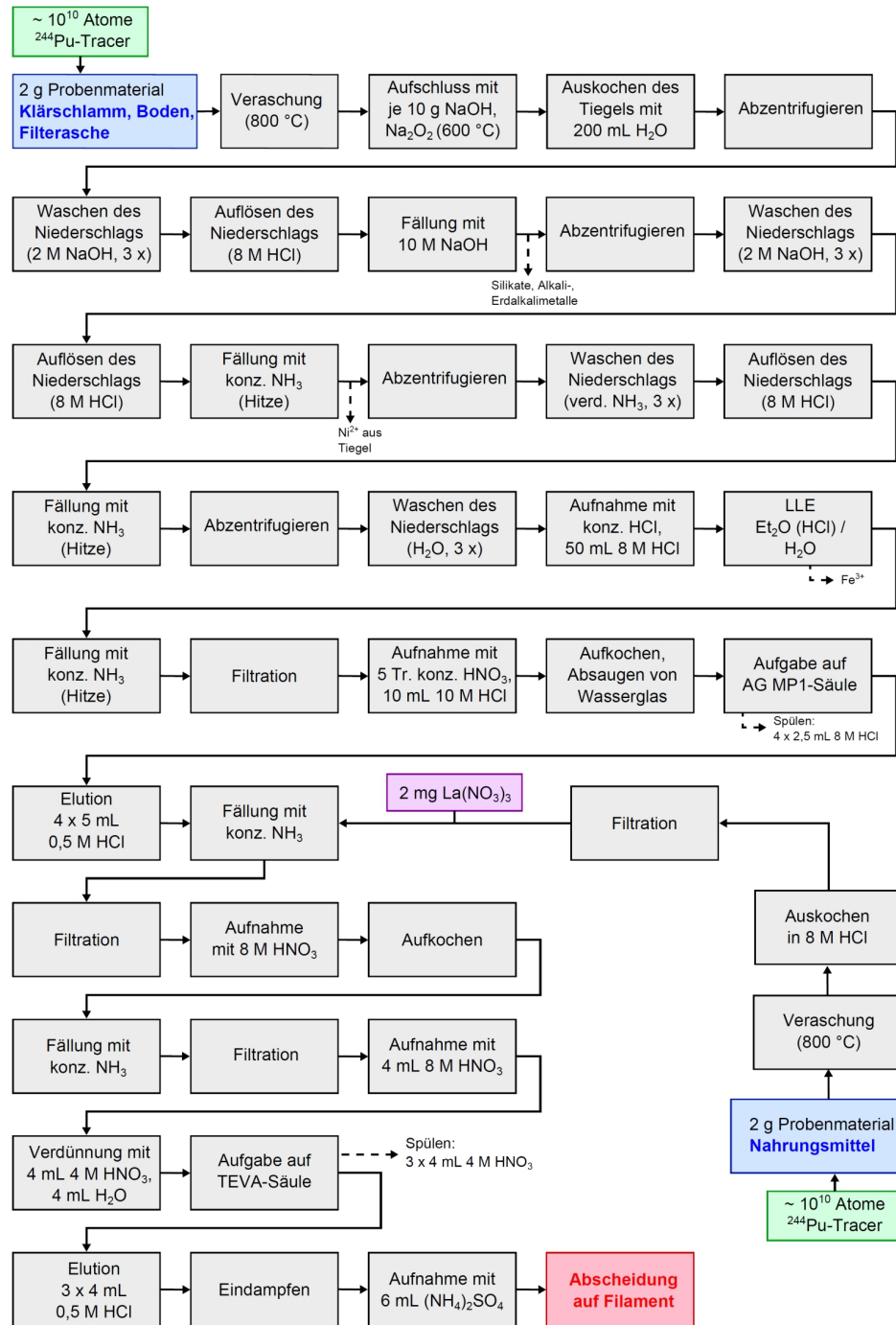


Abbildung 76: Trennungsgang zur Abtrennung von Plutonium aus Klärschlamm-, Boden-, Filter- und Maisproben.^[112]

Als letzter Schritt des Trennungsgangs ist in Abbildung 76 die „Abscheidung auf Filament“ genannt. Dabei handelte es sich um eine elektrolytische Abscheidung des Plutoniums aus der Lösung auf ein Tantalfilament ($11 \times 3,5 \times 0,05 \text{ mm}^3$).^[179] Hierfür wurde eine Elektrolysezelle eingesetzt, deren Aufbau in Abbildung 77^[112] dargestellt ist. Als Kathode diente in diesem Aufbau ein Titansockel, auf den als Elektrolysegefäß ein Hohlzylinder aus Polyetheretherketon (PEEK) geschraubt wurde. Der Hohlzylinder läuft nach unten hin konisch zu und verfügt über eine Öffnung von 6 mm im Durchmesser. Zwischen den Zylinder und den Sockel wurden ein dünnes Titanblech, das Tantalfilament und eine Glasplatte mit einer 3 mm durchmessenden Öffnung geklemmt. Letztere definierte die Größe des späteren Elektrolyseflecks.

Die jeweilige aufgearbeitete Probe wurde mit 6 mL der Elektrolytlösung (20 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH 1,8) aufgenommen und in den Hohlzylinder überführt. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht im Abstand von 3 mm zum Filament in die Lösung getaucht und diese anschließend bei 17 V und etwa 250 mA 90 min lang elektrolysiert. Es handelte sich hierbei um eine Fällungselektrolyse, bei der das Plutonium als $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Schicht auf dem Ta-Filament abgeschieden wird.^[112,134,180] Nach Beenden der Elektrolyse wurde die Lösung mit konzentriertem Ammoniak basisch gestellt, um ein Wiederauflösen der Hydroxidschicht zu verhindern.

Neben den so aufgearbeiteten Umweltproben wurden auch Blindwerte und Direktelektrolysen gemessen. Die Blindwerte dienten zum Kontrollieren, ob eine Kreuzkontamination stattgefunden hatte, und wurden genauso präpariert wie die Umweltproben. Allerdings wurde in diesem Fall keine Probe aufgearbeitet, sondern nur der Tracer dem Trennungsgang unterzogen. Die Direktelektrolysen dienten größtenteils der Charakterisierung des Verfahrens oder der Fehlersuche. Hierfür wurde die Tracerlösung direkt elektrolytisch abgeschieden, ohne dass zuvor ein Trennungsgang erfolgte.

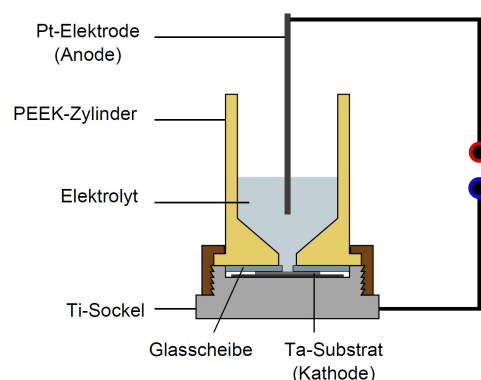


Abbildung 77: Schematischer Querschnitt der Elektrolysezelle zur Abscheidung von Actiniden auf Metallfilamenten.^[112]

Alle hier gezeigten Umweltproben wurden, bis einschließlich des Elektrolyseschritts, von [REDACTED] aufgearbeitet. Für ausgewählte Proben geschah dies in Zusammenarbeit mit [REDACTED] (im Zuge einer Bachelorarbeit) und [REDACTED] (im Zuge eines Forschungsmoduls).

Im Anschluss an die Elektrolyse wurden die Plutoniumproben mit einer Reduktionsschicht versehen, um für die RIMS besser zugänglich zu werden. Das als Hydroxid abgeschiedene Plutonium kann nur in atomarer Form durch die resonante Laseranregung ionisiert werden. Das Tantalsubstrat kann auch als Reduktionsmittel dienen. Es hat sich aber in der Vergangenheit bewährt, sogenannte Sandwichfilamente zu verwenden, bei denen der Elektrolysefleck zwischen dem Tantalsubstrat und einer Reduktionsschicht aus Titan eingeschlossen ist.

Das Aufbringen der Titanschicht auf die Proben erfolgte durch Magnetronspütern mithilfe eines Argonplasmas (vgl. Abschnitt 3.4). Das Plasma wurde dabei mit einer Spannung von 603,3 V, etwa 175 mA und einem Druck von $6,5 \cdot 10^{-1}$ mbar erzeugt, was einem Niederdruckplasma mit anormaler Glimmentladung entspricht.^[134] Nach 2,5 h wurde der Sputterprozess mit einer Titanschicht von etwa 1 μm Dicke beendet.

Zu Beginn dieser Doktorarbeit wurde ein suboptimaler Sputterprozess als Fehlerquelle identifiziert, der in der Vergangenheit zu verringerten Messeffizienzen in der RIMS führte. Die genauen Betrachtungen dazu finden sich zu Beginn des Abschnitts 6.3.3.

Zur Untersuchung der Sellafieldprobe wurde zunächst eine ^{97}Tc -Lösung als Tracer für die spätere ^{99}Tc -Bestimmung charakterisiert. Hierfür wurden eine Direktelektrolyse und ein Mischfilament durch Elektrolyse hergestellt. Die Direktelektrolyse enthielt 10 μL der ^{97}Tc -Lösung; das Mischfilament wurde zusätzlich dazu noch mit 10 μL ^{99}Tc -Tracer zur Quantifizierung der ^{97}Tc -Konzentration versetzt. Die ^{99}Tc -Konzentration wurde mittels Flüssigszintillationszählung (*Liquid Scintillation Counting*, LSC) bestimmt. Die Elektrolysen wurden in einer Zelle nach dem Aufbau in Abbildung 77 mit einer 0,7 M Ammoniumoxalat- und 0,5 M Schwefelsäurelösung als Elektrolytlösung durchgeführt. Die Abscheidung erfolgte bei einem Strom von etwa 150 mA und einer Spannung von 20–25 V in zwei Stunden auf Rheniumfilamenten ($11 \times 3,5 \times 0,05 \text{ mm}^3$).

Bei der untersuchten Probe aus Sellafield handelte es sich um eine Sedimentprobe aus einer Flussmündung nahe der Wiederaufbereitungsanlage. Zur Messung mittels RIMS wurden zwei Proben hergestellt und dafür je 1 g des Probenmaterials verascht und mit 10 μL der ^{97}Tc -Tracerlösung ($4,00 \cdot 10^{12}$ Atome) versetzt. Nach einem Soda-Pottasche-Aufschluss und Lösen in heißem Wasser wurde die jeweilige Probe mit H_2O_2 und HCl versetzt, neutralisiert und das enthaltene Technetium über eine Anionentauschersäule (Dowex AG 1x8) mit Wasser und 0,5 M HCl von störenden Elementen getrennt. Die Elution des Technetiums erfolgte mit 10 M HNO_3 .

Nach Eindampfen des Eluats und Aufnehmen in der Elektrolytlösung wurden die Proben, wie oben beschrieben, elektrochemisch auf Rheniumfilamente abgeschieden. Mit demselben Trennungsgang wurden zuvor zwei Blindwerte erstellt, bei denen die Aufarbeitung ohne Sediment, aber mit Tracer durchgeführt wurde. Alle Proben wurden nach den Elektrolysen nur mit destilliertem Wasser ab gespült und getrocknet. Eine Beschichtung mit einem Reduktionsmittel, wie sie bei den Plutoniumuntersuchungen der Umweltproben erfolgte, war hier nicht notwendig, da Technetium bei der Elektrolyse elementar abgeschieden wird. Die chemische Aufbereitung und Herstellung aller Proben erfolgte durch [REDACTED]. Eine genauere Beschreibung der Probenpräparation ist anhand einer anderen Probe in der Literatur beschrieben.^[33]

6.3.2 Messablauf und Auswertung

Die RIMS-Messungen der Umweltproben wurden, wenn nicht anders erwähnt, alle mit einem ähnlichen Ablauf durchgeführt. Nach dem Einbau der jeweiligen Probe in die RIMS-Apparatur und dem Erreichen eines Drucks von $\leq 1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar wurden zunächst alle benötigten Netzteile eingeschaltet, alle Spannungen gesetzt, die Laserleistungen nach der Glasfaser kontrolliert und mithilfe des von O. Keller geschriebenen Programms *RIMS2009_JumpScan* die Messung im so genannten *Timescan* gestartet, bei dem die Laser nur auf die Anregungsschritte des Tracerisotops ^{244}Pu eingestellt waren (vgl. Tabelle 2). Nun wurde so lange der Strom am Heiznetzteil des Filaments erhöht, bis ein erstes Signal des Tracers im Massenspektrum zu sehen war (meist ab 650–800 °C). Der *Timescan* wurde dann gestoppt, die Sprünge der Laser auf die Analytotope ^{239}Pu und ^{240}Pu mithilfe der Schrittmotoren überprüft und ein sogenannter *Jumpscan* mit der folgenden Messsequenz gestartet:

- Laser resonant eingestellt auf ^{244}Pu (5 s)
- Laser resonant eingestellt auf ^{239}Pu (15 s)
- Laser resonant eingestellt auf ^{240}Pu (15 s)
- Laser außer Resonanz zur Untergrundmessung (5 s)

Für den Untergrund wurde die Wellenlänge des ersten Lasers außer Resonanz gefahren. Durch sukzessive Erhöhung des Stroms wurde das jeweilige Tantalfilament so lange erhitzt, bis das ^{244}Pu -Signal zum Erliegen kam oder das Untergrundniveau signifikant zunahm. Dieser Punkt lag meist bei einer Temperatur im Bereich von 1050–1200 °C. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zur genauen Benutzung der Sputteranlage und der RIMS-Apparatur Standardarbeitsanweisungen (*Standard Operating Procedures, SOP*)

verfasst, die im Labor ausliegen.

Die Messdaten wurden über das Programm *RIMS2009_JumpScan* im csv-Format gespeichert und anschließend mithilfe des von N. Stöbener geschriebenen Python-Skripts *RIMS_tools* verarbeitet.

Dabei wurden zunächst alle einzeln gespeicherten Messschritte für die verschiedenen Isotope und den Untergrund aufsummiert und ein mittlerer Untergrund \overline{BG} für den Massenbereich m/z 213–248 berechnet. Die Plutoniumspektren wurden in diesem Massenbereich untergrundkorrigiert und mithilfe von *Fityk* (Version 0.9.8.)^[132] mit Lognormal-Verteilungen nach Gleichung 24 angefitet:

$$y(h, c, w, a) = h \cdot \exp \left(-\ln(2) \cdot \left[\frac{\ln(2a \cdot \frac{x-c}{w} + 1)}{a} \right]^2 \right). \quad (24)$$

Hierbei stehen die Parameter h für die Höhe des Peaks, c für die Peakmitte, w für die Halbwertsbreite (FWHM) und a für den Asymmetriefaktor.

Die Fläche der Fits wurde als Zählrate für die weitere Auswertung verwendet. Für den Tracer musste diese Fläche noch mit einem Faktor von 3 multipliziert werden, um auszugleichen, dass die Analyten ^{239}Pu und ^{240}Pu in jedem Messschritt dreimal so lange gemessen wurden. Die Messdaten sowie die Fits wurden im Anschluss mithilfe von *RIMS_tools* und der Kalibriergleichung 25 von Spektren in Abhängigkeit der Flugzeit t in Spektren mit Abhängigkeit der Masse m umgerechnet und mit dem Programm *QtiPlot* (Version 1.0.0)^[133] visualisiert.

$$m = \left(\frac{t - 20,9755}{443,163} \right)^2 + 0,45 \quad (25)$$

Aus den untergrundkorrigierten Zählraten des Tracers $I_{\text{Tracer,korr}}$ und der Analyten $I_{\text{Analyt,korr}}$ sowie der eingesetzten Menge an Tracer N_{Tracer} wurden die Effizienzen ϵ und die ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte N_{Analyt} der verschiedenen Umweltproben berechnet:

$$\epsilon = \frac{I_{\text{Tracer,korr}}}{N_{\text{Tracer}}}, \quad (26)$$

$$N_{\text{Analyt}} = \frac{I_{\text{Analyt,korr}}}{\epsilon}. \quad (27)$$

Neben den Effizienzen wurden zur Beurteilung der Messergebnisse die Nachweisgrenzen nach Gleichung 28 berechnet. Der dabei verwendete Untergrund pro Masse BG_m berechnete sich nach Gleichung 29, wobei die Halbwertsbreite w aus der jeweiligen Fitfunktion verwendet wurde.

$$LOD = \frac{BG_m + 3 \cdot \sqrt{BG_m}}{\epsilon} \quad (28)$$

$$BG_m = \overline{BG} \cdot w \quad (29)$$

Für die Technetiumbestimmungen der Sellafeld-Probe erfolgte der Einbau der Proben und der Anfang der RIMS-Messungen wie oben für die Messungen der Plutoniumproben beschrieben. Da die Isotopieverschiebung bei den untersuchten Technetiumisotopen kleiner ist als die Linienbreite der verwendeten Laser, war bei der Messung der Technetiumproben kein *Jumpscan* notwendig. Die Laser wurden auf die in Tabelle 3 gezeigten Wellenlängen eingestellt und über das Programm *RIMS2009_JumpScan* wurde eine Messung mit *Timescan* gestartet. Alle Technetiumsignale wurden dabei simultan in einem Spektrum aufgenommen. Das erste Signal war ab etwa 1130–1200 °C zu sehen. Geheizt wurden die Proben auch hier, bis das Signal signifikant abnahm bzw. der Untergrund anstieg (etwa 1550–1600 °C).

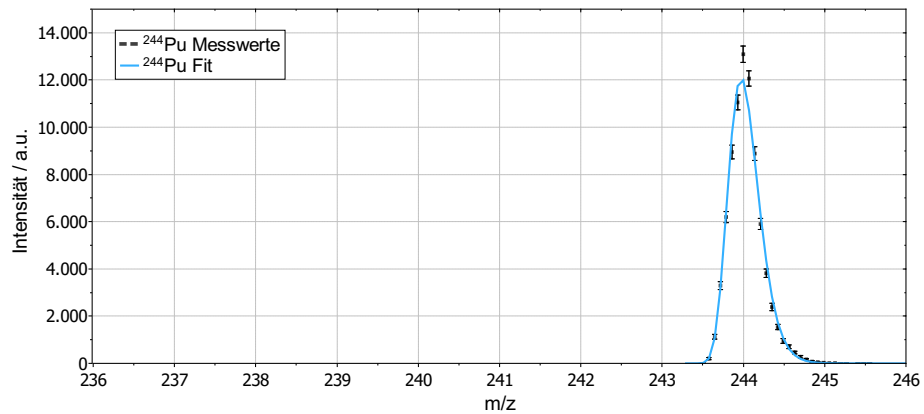
Die Auswertung erfolgte analog zum oben beschriebenen Ablauf. Da in diesem Fall jedoch alle drei vorhandenen Isotope (^{97}Tc , ^{98}Tc und ^{99}Tc) aufgrund der geringeren Isotopieverschiebung verglichen mit Plutonium gleichzeitig ionisiert wurden, wurden diese auch in einem Spektrum gefittet. Eine Messzeitkorrektur war aufgrund der Messung im *Timescan*-Modus ebenfalls nicht nötig.

Die Messungen erfolgten zusammen mit [REDACTED].

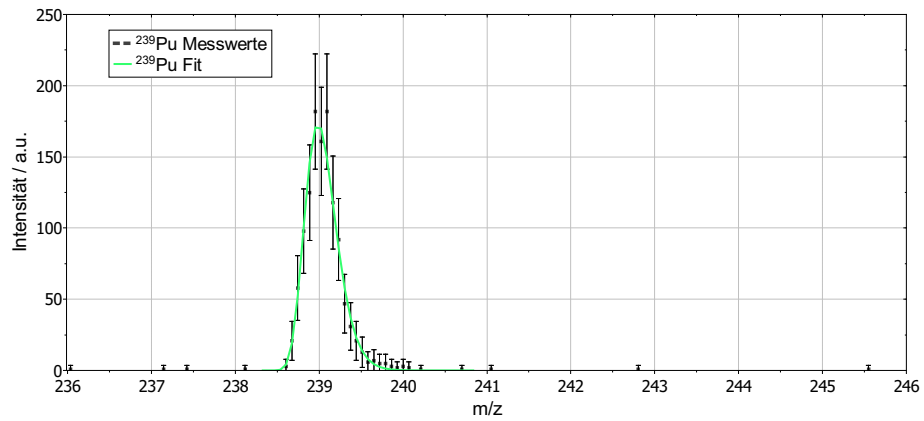
6.3.3 Ergebnisse der RIMS-Untersuchung von Umweltproben aus Rheinland-Pfalz

Im Zuge dieser Arbeit wurden insgesamt 8 Klärschlamm-, 8 Boden-, 6 Mais- und 3 Filterascheproben in Mehrfachbestimmungen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind nach den Jahren der jeweiligen Messkampagnen geordnet. Eine graphische Darstellung aller Spektren würde den Rahmen der Arbeit überschreiten. Anstelle dessen wird hier am Beispiel einer Bodenprobe eine exemplarische Darstellung vorgenommen. Alle weiteren Ergebnisse finden sich in den Tabellen 10–15. Die Messungen wurden teils in Zusammenarbeit mit Studenten und anderen Doktoranden durchgeführt. Eine genaue Aufschlüsselung erfolgt bei den jeweiligen Kampagnen.

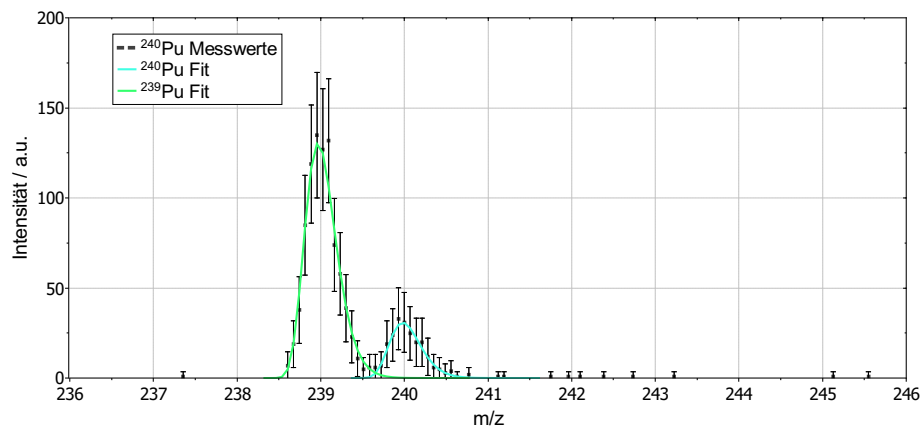
Abbildung 78 zeigt die Massenspektren der Zweitbestimmung einer Bodenprobe aus der Messkampagne 2017 (BPU.3122.17.2). Es handelt sich hierbei um die aufsummierten Einzelschritte des in Abschnitt 6.3.2 gezeigten Messablaufs, die jeweils unter resonanter Anregung des Tracers ^{244}Pu und der beiden Analyten ^{239}Pu und ^{240}Pu aufgenommen wurden. Da der ^{244}Pu -Schritt jeweils nur 5 s dauerte, im Vergleich zu je 15 s auf den Analyten, wurde die gemessene Zählrate mit einem Faktor 3 multipliziert.



(a) Pu-244



(b) Pu-239



(c) Pu-240

Abbildung 78: Massenspektren der Zweitbestimmung von Bodenprobe BPU_3122_17 mit den Lasern in Resonanz auf dem Tracerisotop ^{244}Pu (a) und den Analyten ^{239}Pu (b) und ^{240}Pu (c). Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen und wurden im Falle des Tracers mit einem Faktor 3 multipliziert. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24.

Über die Tracerzählrate wurde für diese Messung eine Effizienz von $(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ ermittelt. In Kombination mit einem mittleren Untergrund BG_m von 1,0 Ereignisse/Masse ergibt sich eine Nachweisgrenze von $(7,1 \pm 1,4) \cdot 10^5$ Atomen in 2 g Ausgangsmaterial. In Abbildung 78 (b) und (c) ist deutlich zu erkennen, dass die Zählraten für die Analytotope um Größenordnungen geringer sind als die des Tracers. Dies bewirkt auch die verhältnismäßig großen Fehlerbalken, die aus der Zählstatistik hervorgehen.

Mithilfe von Gleichung 27 wurden der Gehalt an ^{239}Pu und ^{240}Pu zu $(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^8$ Atomen bzw. $(3,7 \pm 0,9) \cdot 10^7$ Atomen bestimmt (bezogen auf 2 g Probenmaterial). Das Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ liegt somit bei $0,18 \pm 0,05$. Darüber lässt sich mit großer Sicherheit die Quelle des vorliegenden Plutoniums auf den *Fallout* von Waffentests in den 50er und 60er Jahren zurückführen (vgl. Tabelle 1).^[15]

In Abbildung 78 (c) fällt auf, dass neben dem resonanten Signal bei m/z 240 auch ein starkes Signal bei m/z 239 zu sehen ist. Es handelt sich hierbei um ^{239}Pu -Atome, die aufgrund der Hyperfeinaufspaltung des ungeraden Isotops nahresonant ionisiert wurden. ^{239}Pu besitzt einen Kernspin von $I = 1/2$, wodurch der erste angeregte Zustand in ein Dublett mit einem Abstand von $0,129 \text{ cm}^{-1}$ (3,87 GHz)^[118] und der zweite angeregte Zustand in ein Triplet aufspaltet,^[181] wobei anstelle des Triplets experimentell meist nur ein Dublett mit einer Aufspaltung von $0,15 \text{ cm}^{-1}$ (4,5 GHz) beobachtet werden konnte.^[118] Die Isotopieverschiebung zwischen ^{239}Pu und ^{240}Pu beträgt für den ersten Anregungsschritt $0,16 \text{ cm}^{-1}$ (4,80 GHz) und für den zweiten Anregungsschritt $0,07 \text{ cm}^{-1}$ (2,10 GHz). Da die spektrale Breite der Laser mit 2–6 GHz (je nach Sättigung der Übergänge) genau in dieser Größenordnung liegt, ist ersichtlich, dass die breiteren Hyperfeinmultipletts des ^{239}Pu auch bei resonanter Einstellung der Laser auf ^{240}Pu nahresonant mit angeregt werden können. Im Gegensatz dazu findet eine nahresonante Anregung von ^{240}Pu im ^{239}Pu -Schritt nur in geringem Maße statt, wie in Abbildung 78 (b) zu sehen ist, da ^{240}Pu mit einem Kernspin von $I = 0$ keine Hyperfeinaufspaltung zeigt.²⁹

Das Prinzip der nahresonanten Anregung wird in Abbildung 79 für den ersten Anregungsschritt (Grundzustand zum ersten angeregten Zustand) noch einmal verdeutlicht. Bei Anregung von ^{239}Pu mit Laserlicht von 6 GHz Breite wird nur das entsprechende Dublett ausgeleuchtet. Wird ^{240}Pu angeregt, überlappt das Laserlicht mit einem Teil des Dubletts von ^{239}Pu , sodass ^{239}Pu nahresonant mit angeregt wird.

²⁹Für den dritten Anregungsschritt liegt keine Isotopieverschiebung vor,^[118] weswegen er für die obige Überlegung nicht relevant ist.

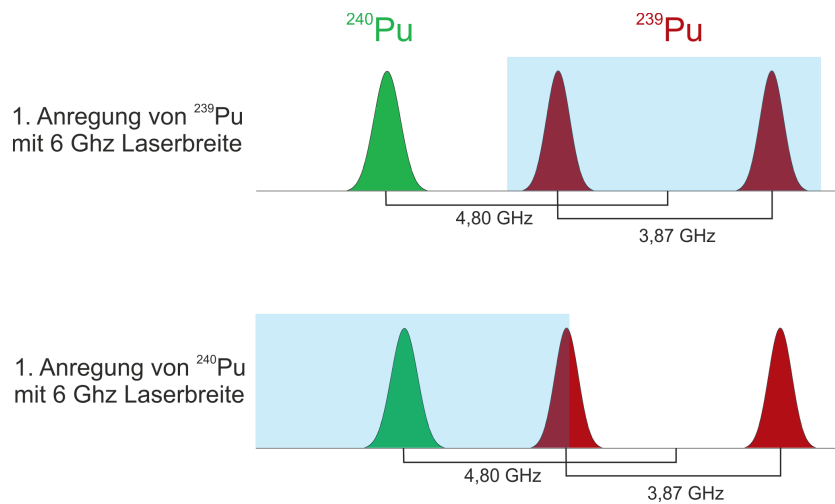


Abbildung 79: Prinzip der nahresonanten Anregung durch die Hyperfeinstruktur am Beispiel des ersten Anregungsschrittes von ^{239}Pu und ^{240}Pu . In grün ist der nicht aufgesplante Peak von ^{240}Pu angegeben, in rot das Dublett von ^{239}Pu mit einer Aufspaltung von 3,87 GHz. Die Isotopieverschiebung der beiden Isotope beträgt 4,80 GHz. Die blauen Bereiche entsprechen einer jeweiligen Anregung mit Laserlicht der Breite 6 GHz.

Kampagne 2015

Die Umweltprobenkampagne 2015 wurde in Teilen in einer Masterarbeit gemessen.^[129] Drei Messungen der Bodenproben, die Messungen der Maisproben und der Filterasche wurden im Zuge dieser Arbeit zusammen mit ██████████ gemessen. Die Ergebnisse der RIMS-Untersuchungen sind in Tabelle 10 und Tabelle 11 gezeigt.

Die Messeffizienzen und Nachweisgrenzen bei dieser Kampagne waren verglichen mit den Vorjahren um mehrere Größenordnungen vermindert. Als Konsequenz konnte, wie in Tabelle 11 gezeigt, weder bei der Asche- noch den Maisproben Plutonium oberhalb der Nachweisgrenzen von 10^6 – 10^7 Atomen detektiert werden. Lediglich die Bodenproben zeigen mit 10^7 – 10^8 Atomen einen messbaren ^{239}Pu -Gehalt.

Von allen gezeigten Messungen wurde nur bei der Messung einer Bodenprobe (3174_15_4) ^{240}Pu detektiert, obwohl bei den früheren Bestimmungen dieser Probe kein ^{240}Pu gefunden werden konnte.^[129] Da das Verhältnis zwischen ^{240}Pu und ^{239}Pu zudem mit einem Wert von $2,0 \pm 1,6$ stark vom Erwartungswert 0,18 abweicht, ist davon auszugehen, dass es sich in diesem Fall um eine Kreuzkontamination handelt, die während der Aufarbeitung in die Probe gelangte.

Tabelle 10: Effizienzen und Nachweisgrenzen (*LOD*) der RIMS-Messungen für die Umweltprobenkampagne 2015.

Probentyp: Nummer	Effizienz	<i>LOD</i>
Boden: 3165_15_3	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^6$
Boden: 3164_15_3	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(5,8 \pm 0,9) \cdot 10^7$
Boden: 3174_15_4	$(8,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^7$
Mais: 3297_15_2	$(4,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^7$
Mais: 3297_15_3	$(6,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(1,25 \pm 0,19) \cdot 10^7$
Mais: 3299_15_2	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 1,0) \cdot 10^6$
Mais: 3299_15_3	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$(3,2 \pm 0,5) \cdot 10^7$
Filter: 10_4_15_1	$(9,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-8}$	$(1,33 \pm 0,21) \cdot 10^8$
Filter: 10_4_15_2	$(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^8$
Filter: 10_4_15_3	$(6,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^7$
Filter: 10_4_15_4	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$(4,4 \pm 0,7) \cdot 10^7$

Tabelle 11: Mittels RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte sowie $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse der Umweltprobenkampagne 2015. Die Plutoniumgehalte der Klärschlamm-, Boden- und Filterproben sind in Atomen/2g Probenmaterial, die der Maisproben in Atomen/g Probenmaterial angegeben.

Probentyp: Nummer	^{239}Pu -Gehalt	^{240}Pu -Gehalt	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Boden: 3165_15_3	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^8$	-	-
Boden: 3164_15_3	$(7 \pm 6) \cdot 10^7$	-	-
Boden: 3174_15_4	$(3,4 \pm 2,2) \cdot 10^7$	$(7 \pm 3) \cdot 10^7$	$2,0 \pm 1,6$
Mais: 3297_15_1	-	-	-
Mais: 3297_15_2	-	-	-
Mais: 3297_15_3	-	-	-
Mais: 3299_15_1	-	-	-
Mais: 3299_15_2	-	-	-
Mais: 3299_15_3	-	-	-
Filter: 10_4_15_1	-	-	-
Filter: 10_4_15_2	-	-	-
Filter: 10_4_15_3	-	-	-
Filter: 10_4_15_4	-	-	-

Um die Ursache der geringen Effizienzen zu ermitteln, wurden in Summe 25 Direktelektrolysen hergestellt, mit deren Hilfe nach und nach einzelne Fehlerquellen ausgeschlossen wurden. Schlussendlich konnte die Problematik auf den Sputterprozess zurückgeführt werden. Durch wiederholte Wartungsarbeiten an der Sputteranlage wurde mit der Zeit die Geometrie des Aufbaus im Bereich des Plasmas geändert. Der Abstand zwischen der Kupferhalterung des Titantargets und einer Edelstahlkappe, die als Elektrode dient und über die Halterung gestülpt wird, wurde dabei sukzessive erhöht.

Dies hatte zur Folge, dass das Plasma nicht nur vor dem Titantarget, sondern auch zwischen dem Kupferring und der Edelstahlkappe gezündet wurde. Dadurch wurde neben dem Titan auch ein nicht zu vernachlässigender Anteil Kupfer auf die Proben gesputtert. Die Eigenschaften der Reduktionsschicht wurden durch diese ungewollte Legierung negativ beeinflusst. Durch die verminderte Reduktion in der RIMS sank damit auch die Messeffizienz.

Der Abstand zwischen Kupferhalterung und Edelstahlkappe wurde daraufhin verringert. Dadurch erhöhten sich zwar die Wartungsintervalle, da es durch Spanbildung schneller

zu Kurzschlüssen zwischen den Elektroden kommen kann. Allerdings konnten so die Zählraten und Effizienzen deutlich verbessert werden.

Als Beispiel sei die Messung der letzten Direktelektrolyse aufgeführt (Fila.25), bei der eine Effizienz von $(1,01 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$ und eine Nachweisgrenze von $(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$ Atomen erzielt werden konnten. Beim Vergleich mit den in Tabelle 10 gezeigten Effizienzen der Kampagne 2015 muss bedacht werden, dass bei der Herstellung der Direktelektrolyse kein Trennungsgang durchlaufen wurde. Dieser verschlechtert die Effizienz um einen Faktor von $\sim 0,6$.^[129] Die Effizienz liegt damit trotzdem zwei Größenordnungen über den Effizienzen einiger anderer Messungen dieser Kampagne, sodass die getroffenen Maßnahmen als erfolgreich gewertet werden können.

Kampagne 2016

Die Umweltprobenkampagne 2016 umfasste einen vollständigen Satz aus zwei Blindwerten, vier Klärschlammproben, drei Bodenproben, zwei Maisproben und einem veraschten Filter. Alle Proben wurden doppelt bestimmt, bis auf Klärschlammprobe 06250, die aufgrund stark abweichender Ergebnisse ein drittes Mal gemessen wurde. In Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die Ergebnisse dieser RIMS-Messungen aufgelistet.

Verglichen mit der oben diskutierten Kampagne 2015 (Tabelle 10) lagen die Effizienzen dieser Messungen mit wenigen Ausnahmen im Bereich 10^{-5} bis 10^{-6} . Die Verbesserungen, die im Bereich der Sputteranlage durchgeführt wurden, zeigten also in der darauf folgenden Kampagne eine deutliche Wirkung. Die verbesserten Effizienzen und Nachweisgrenzen führten dazu, dass eine ^{239}Pu -Bestimmung in allen Proben möglich war.

Es zeigte sich hierbei eine Staffelung im Vergleich der einzelnen Probenarten. Die Bodenproben weisen mit Gehalten von etwa 10^8 Atomen pro 2 g Material die höchsten Werte auf. Klärschlamm und Filterasche liegen im Bereich 10^7 Atome pro 2 g Material und die Maisproben weisen nur etwa 10^6 Atome in 1 g Probenmaterial auf. Dies spricht dafür, dass das im Boden vorhandene Plutonium nur im einstelligen Prozentbereich in die Maispflanze aufgenommen wird.

Ein ^{240}Pu -Signal konnte ebenfalls in einigen Messungen detektiert und ausgewertet werden. Alle angegebenen Werte liegen oberhalb der jeweiligen Nachweisgrenze. Einige Werte weisen allerdings relative Fehler von mehr als 80 % auf und wurden daher als unsicher eingestuft. Diese Werte sind in Tabelle 13 und allen nachfolgenden Tabellen grau eingefärbt und mit einem Asterisk markiert.

Die Verhältnisse von ^{240}Pu zu ^{239}Pu weisen zum Teil recht große Fehler auf, die hauptsächlich auf die geringen Zählraten und entsprechend großen Fehler der ^{240}Pu -Bestimmungen zurückzuführen sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei Messungen

mit höherem Plutoniumgehalt, wie den Bodenproben, die Fehler kleiner ausfallen und sich das Verhältnis dem erwarteten Wert von 0,18 für *Fallout*-Plutonium annähert. Im Rahmen der Fehler stimmen alle Verhältnisse mit diesem Wert überein.

Tabelle 12: Effizienzen und Nachweisgrenzen (*LOD*) der RIMS-Messungen für die Umweltprobenkampagne 2016.

Probentyp: Nummer	Effizienz	<i>LOD</i>
Blindwert: Blind_01	$(6,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-8}$	$(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^7$
Blindwert: Blind_02	$(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^9$
Klärschlamm: 06222_1	$(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,70 \pm 0,26) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 06222_2	$(1,23 \pm 0,19) \cdot 10^{-6}$	$(7,7 \pm 1,2) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 02590_1	$(1,59 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$	$(6,1 \pm 0,9) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 02590_2	$(1,29 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	$(6,9 \pm 1,1) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 01206_1	$(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$
Klärschlamm: 01206_2	$(1,75 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$	$(1,04 \pm 0,16) \cdot 10^7$
Klärschlamm: 06250_1	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \pm 0,6) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 06250_2	$(1,75 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$	$(1,44 \pm 0,22) \cdot 10^7$
Klärschlamm: 06250_3	$(1,79 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 0,7) \cdot 10^6$
Boden: 3128_16_1	$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,5) \cdot 10^6$
Boden: 3128_16_2	$(1,48 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^5$
Boden: 3107_16_1	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^5$
Boden: 3107_16_2	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,8) \cdot 10^5$
Boden: 3130_16_1	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^6$
Boden: 3130_16_2	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^5$
Mais: 3310_16_1	$(1,24 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,8) \cdot 10^5$
Mais: 3310_16_2	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^5$
Mais: 3311_16_1	$(1,05 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	$(7,1 \pm 1,1) \cdot 10^5$
Mais: 3311_16_2	$(1,08 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 0,7) \cdot 10^5$
Filter: BASF_1	$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^6$
Filter: BASF_2	$(6,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(1,48 \pm 0,23) \cdot 10^7$

Tabelle 13: Mittels RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte sowie $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse der Umweltprobenkampagne 2016. Die Plutoniumgehalte der Klärschlamm-, Boden- und Filterproben sind in Atomen/2g Probenmaterial, die der Maisproben in Atomen/g Probenmaterial angegeben. Die Blindwerte beziehen sich auf 50 μL Tracer-Stammlösung ohne Probe. Mit * markierte Werte haben relative Fehler $\geq 80\%$.

Probentyp: Nummer	^{239}Pu -Gehalt	^{240}Pu -Gehalt	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Blindwert: Blind_01	-	-	-
Blindwert: Blind_02	-	-	-
Klärschlamm: 06222_1	$(3,0 \pm 0,9) \cdot 10^7$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$0,34 \pm 0,18$
Klärschlamm: 06222_2	$(3,2 \pm 1,7) \cdot 10^7$	-	-
Klärschlamm: 02590_1	$(2,6 \pm 1,3) \cdot 10^7$	$(1,3 \pm 0,9) \cdot 10^7$	$0,49 \pm 0,44^*$
Klärschlamm: 02590_2	$(2,4 \pm 1,4) \cdot 10^7$	-	-
Klärschlamm: 01206_1	$(4 \pm 4) \cdot 10^{7*}$	-	-
Klärschlamm: 01206_2	$(3,9 \pm 1,6) \cdot 10^7$	-	-
Klärschlamm: 06250_1	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(1,5 \pm 0,9) \cdot 10^7$	$0,15 \pm 0,10$
Klärschlamm: 06250_2	$(2,6 \pm 1,4) \cdot 10^7$	-	-
Klärschlamm: 06250_3	$(2,6 \pm 1,3) \cdot 10^7$	-	-
Boden: 3128_16_1	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(3,9 \pm 1,3) \cdot 10^7$	$0,23 \pm 0,09$
Boden: 3128_16_2	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(3,7 \pm 0,7) \cdot 10^7$	$0,20 \pm 0,05$
Boden: 3107_16_1	$(7,7 \pm 1,3) \cdot 10^7$	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$0,23 \pm 0,07$
Boden: 3107_16_2	$(7,3 \pm 1,3) \cdot 10^7$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$0,20 \pm 0,06$
Boden: 3130_16_1	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(2,9 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$0,22 \pm 0,09$
Boden: 3130_16_2	$(1,29 \pm 0,0,21) \cdot 10^8$	$(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$0,19 \pm 0,05$
Mais: 3310_16_1	$(9 \pm 3) \cdot 10^6$	$(2,8 \pm 1,5) \cdot 10^6$	$0,31 \pm 0,20$
Mais: 3310_16_2	$(3,5 \pm 1,4) \cdot 10^6$	-	-
Mais: 3311_16_1	$(3,9 \pm 2,0) \cdot 10^6$	-	-
Mais: 3311_16_2	$(1,5 \pm 1,2) \cdot 10^6$	-	-
Filter: BASF_1	$(3,1 \pm 1,1) \cdot 10^7$	$(5 \pm 5) \cdot 10^{6*}$	$0,15 \pm 0,16^*$
Filter: BASF_2	$(3,2 \pm 2,4) \cdot 10^7$	-	-

Kampagne 2017

In der Umweltprobenkampagne 2017 wurden ebenfalls vier Klärschlammproben, drei Bodenproben, zwei Maisproben und eine Filterasche in Kombination mit fünf Blindwerten untersucht. Alle Ergebnisse sind den Tabellen 14 und 15 zu entnehmen. Im Zuge dieser Kampagne wurden eine Bachelorarbeit und ein Forschungsmodul betreut. Die Bachelorarbeit von [REDACTED] umfasste die Aufarbeitung eines Blindwerts und zweier Klärschlammproben in zweifacher Ausführung (02652_1, 02652_2, 03231_1 und 03231_2) sowie die Auswertung der entsprechenden RIMS-Messungen. Teils wurden diese mit ihm zusammen durchgeführt, teils folgten sie später und die entsprechenden Ergebnisse wurden ihm übermittelt.^[182]

Bei den Ergebnissen des Blindwertes Blind_01 und der Klärschlämme 02652_1 und 03231_1 fällt dabei ein erhöhter ^{239}Pu -Gehalt ins Auge, der auf eine Kreuzkontamination zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 15). Bei den danach aufgearbeiteten Klärschlammproben 02652_2 und 03231_2 war der ^{239}Pu -Gehalt bereits niedriger, jedoch konnte nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die gemessenen Werte noch von der Kontamination betroffen waren. Aus diesem Grund wurden weitere Blindwerte von [REDACTED] hergestellt. In Tabelle 15 ist gut ersichtlich, dass der ^{239}Pu -Gehalt im Verlauf der Blindwerte von Blind_02 bis Blind_05 weiter abnimmt. Ab Blind_03 kam eine zusätzliche Kontamination mit ^{240}Pu hinzu, die allerdings im weiteren Verlauf ebenso abnahm. Da bei Blind_04 und Blind_05 die bestimmten ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Signale so gering ausfielen, dass die Fehler der Bestimmung genauso groß oder sogar größer als die Werte wurden (die Werte sind mit einem Asterisk markiert), wurde der Gehalt als vernachlässigbar angesehen und die Aufarbeitung der Klärschlammproben wiederholt.

Die folgenden Klärschlammproben zeigten in sich konsistente ^{239}Pu -Gehalte, die wie in den Kampagnen zuvor im Bereich 10^7 Atome pro 2 g Material liegen. Die Ergebnisse der Boden- und Maisproben entsprachen ebenfalls weitestgehend denen der Vorjahre. Bei den Maisproben sind die ^{240}Pu -Bestimmungen aufgrund der geringen Zählraten mit sehr großen Fehlern behaftet. Außerdem zeigte der veraschte Filter in diesem Fall einen um eine Größenordnung geringeren Gehalt an ^{239}Pu . Erwähnenswert sind außerdem die konstant niedrigen Nachweisgrenzen von $3,6 \cdot 10^5$ bis maximal $4,0 \cdot 10^6$. Einige Messungen (Maisproben, Filterasche, Klärschlämme 07702_1 und 07702_4, Bodenproben 3121_17_3, 3125_17_2 und 3122_17_1) wurden zusammen mit [REDACTED] durchgeführt.

Tabelle 14: Effizienzen und Nachweisgrenzen (*LOD*) der RIMS-Messungen für die Umweltprobenkampagne 2017.

Probentyp: Nummer	Effizienz	<i>LOD</i>
Blindwert: Blind_01	$(1, 12 \pm 0, 17) \cdot 10^{-6}$	$(4, 0 \pm 0, 6) \cdot 10^6$
Blindwert: Blind_02	$(3, 9 \pm 0, 6) \cdot 10^{-6}$	$(1, 14 \pm 0, 17) \cdot 10^6$
Blindwert: Blind_03	$(1, 10 \pm 0, 17) \cdot 10^{-5}$	$(4, 1 \pm 0, 6) \cdot 10^5$
Blindwert: Blind_04	$(9, 6 \pm 1, 5) \cdot 10^{-6}$	$(3, 6 \pm 0, 6) \cdot 10^5$
Blindwert: Blind_05	$(5, 9 \pm 0, 9) \cdot 10^{-6}$	$(5, 4 \pm 0, 8) \cdot 10^5$
Klärschlamm: 02652_1	$(1, 16 \pm 0, 17) \cdot 10^{-6}$	$(3, 4 \pm 0, 5) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 02652_2	$(2, 4 \pm 0, 4) \cdot 10^{-6}$	$(2, 7 \pm 0, 4) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 02652_3	$(1, 9 \pm 0, 8) \cdot 10^{-6}$	$(2, 4 \pm 0, 4) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 02652_4	$(5, 15 \pm 0, 27) \cdot 10^{-6}$	$(7, 3 \pm 1, 1) \cdot 10^5$
Klärschlamm: 03231_1	$(1, 54 \pm 0, 23) \cdot 10^{-6}$	$(2, 9 \pm 0, 5) \cdot 10^6$
Klärschlamm: 03231_2	$(8, 7 \pm 1, 3) \cdot 10^{-6}$	$(6, 2 \pm 1, 0) \cdot 10^5$
Klärschlamm: 03231_3	$(9, 3 \pm 1, 4) \cdot 10^{-6}$	$(4, 8 \pm 0, 7) \cdot 10^5$
Klärschlamm: 07409_1	$(7, 6 \pm 1, 1) \cdot 10^{-6}$	$(6, 8 \pm 1, 0) \cdot 10^5$
Klärschlamm: 07409_2	$(1, 39 \pm 0, 21) \cdot 10^{-5}$	$(4, 0 \pm 0, 6) \cdot 10^5$
Klärschlamm: 07702_1	$(4, 4 \pm 0, 7) \cdot 10^{-6}$	$(7, 9 \pm 1, 2) \cdot 10^5$
Klärschlamm: 07702_4	$(5, 4 \pm 0, 9) \cdot 10^{-6}$	$(9, 1 \pm 1, 5) \cdot 10^5$
Boden: 3121_17_2	$(3, 1 \pm 0, 5) \cdot 10^{-6}$	$(1, 60 \pm 0, 27) \cdot 10^6$
Boden: 3121_17_3	$(2, 2 \pm 0, 4) \cdot 10^{-6}$	$(1, 58 \pm 0, 26) \cdot 10^6$
Boden: 3122_17_1	$(4, 8 \pm 0, 8) \cdot 10^{-6}$	$(8, 3 \pm 0, 5) \cdot 10^5$
Boden: 3122_17_2	$(5, 6 \pm 0, 9) \cdot 10^{-6}$	$(7, 1 \pm 1, 4) \cdot 10^5$
Boden: 3125_17_1	$(3, 8 \pm 0, 6) \cdot 10^{-6}$	$(1, 13 \pm 0, 19) \cdot 10^6$
Boden: 3125_17_2	$(2, 5 \pm 0, 4) \cdot 10^{-6}$	$(1, 27 \pm 0, 21) \cdot 10^6$
Mais: 3335_17_1	$(7, 9 \pm 1, 3) \cdot 10^{-6}$	$(7, 7 \pm 1, 3) \cdot 10^5$
Mais: 3335_17_2	$(5, 7 \pm 1, 0) \cdot 10^{-6}$	$(6, 1 \pm 1, 0) \cdot 10^5$
Mais: 3336_17_1	$(7, 0 \pm 1, 2) \cdot 10^{-6}$	$(8, 6 \pm 1, 4) \cdot 10^5$
Mais: 3336_17_2	$(9, 6 \pm 1, 6) \cdot 10^{-6}$	$(6, 1 \pm 1, 0) \cdot 10^5$
Filter: Asche_750.1	$(2, 2 \pm 0, 4) \cdot 10^{-6}$	$(3, 9 \pm 0, 7) \cdot 10^6$
Filter: Asche_750.2	$(6, 8 \pm 1, 1) \cdot 10^{-6}$	$(7, 3 \pm 1, 2) \cdot 10^5$

Tabelle 15: Mittels RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte sowie $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse der Umweltprobenkampagne 2017. Die Plutoniumgehalte der Klärschlamm-, Boden- und Filterproben sind in Atomen/2g Probenmaterial, die der Maisproben in Atomen/g Probenmaterial angegeben. Die Blindwerte beziehen sich auf 50 μL Tracer-Stammlösung ohne Probe. Mit * markierte Werte haben relative Fehler $\geq 80\%$.

Probentyp: Nummer	^{239}Pu -Gehalt	^{240}Pu -Gehalt	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Blindwert: Blind_01	$(2,9 \pm 1,6) \cdot 10^7$	-	-
Blindwert: Blind_02	$(5 \pm 4) \cdot 10^6$	-	-
Blindwert: Blind_03	$(1,6 \pm 1,2) \cdot 10^6$	$(2,1 \pm 1,4) \cdot 10^6$	$1,3 \pm 1,3^*$
Blindwert: Blind_04	-	$(1,1 \pm 1,1) \cdot 10^{6*}$	-
Blindwert: Blind_05	$(1,7 \pm 1,7) \cdot 10^{6*}$	$(1,0 \pm 1,3) \cdot 10^{6*}$	$0,6 \pm 1,0^*$
Klärschlamm: 02652_1	$(4,2 \pm 1,9) \cdot 10^7$	-	-
Klärschlamm: 02652_2	$(1,4 \pm 0,8) \cdot 10^7$	-	-
Klärschlamm: 02652_3	$(7 \pm 6) \cdot 10^{6*}$	-	-
Klärschlamm: 02652_4	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(4 \pm 3) \cdot 10^6$	$0,33 \pm 0,28^*$
Klärschlamm: 03231_1	$(2,3 \pm 1,2) \cdot 10^7$	-	-
Klärschlamm: 03231_2	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(3,5 \pm 2,0) \cdot 10^6$	$0,19 \pm 0,13$
Klärschlamm: 03231_3	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(4,6 \pm 2,3) \cdot 10^6$	$0,35 \pm 0,20$
Klärschlamm: 07409_1	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(2,8 \pm 1,9) \cdot 10^6$	$0,21 \pm 0,16$
Klärschlamm: 07409_2	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(4,1 \pm 1,8) \cdot 10^6$	$0,27 \pm 0,13$
Klärschlamm: 07702_1	$(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^7$	$(2,5 \pm 2,4) \cdot 10^{6*}$	$0,18 \pm 0,18^*$
Klärschlamm: 07702_4	$(4,1 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(7 \pm 4) \cdot 10^6$	$0,18 \pm 0,10$
Boden: 3121_17_2	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(2,7 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$0,16 \pm 0,07$
Boden: 3121_17_3	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(3,1 \pm 1,2) \cdot 10^7$	$0,20 \pm 0,09$
Boden: 3122_17_1	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(3,9 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$0,23 \pm 0,07$
Boden: 3122_17_2	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(3,7 \pm 0,9) \cdot 10^7$	$0,18 \pm 0,05$
Boden: 3125_17_1	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(3,5 \pm 1,1) \cdot 10^7$	$0,22 \pm 0,08$
Boden: 3125_17_2	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(3,0 \pm 1,1) \cdot 10^7$	$0,19 \pm 0,08$
Mais: 3335_17_1	$(4,1 \pm 2,3) \cdot 10^6$	$(1,1 \pm 1,3) \cdot 10^{6*}$	$0,28 \pm 0,35^*$
Mais: 3335_17_2	$(8 \pm 5) \cdot 10^6$	$(2,1 \pm 1,9) \cdot 10^{6*}$	$0,27 \pm 0,28^*$
Mais: 3336_17_1	$(8 \pm 4) \cdot 10^6$	$(2,3 \pm 1,8) \cdot 10^{6*}$	$0,28 \pm 0,26^*$
Mais: 3336_17_2	$(4,3 \pm 2,1) \cdot 10^6$	$(9,4 \pm 10) \cdot 10^{5*}$	$0,22 \pm 0,27^*$
Filter: Asche_750_1	$(4 \pm 5) \cdot 10^{6*}$	-	-
Filter: Asche_750_2	$(2,5 \pm 1,9) \cdot 10^6$	-	-

In einem Forschungsmodul von [REDACTED] wurde für die Messkampagne 2017 eine neue Tracerlösung charakterisiert. Dies geschah zu Beginn der Kampagne, wird aber zur Übersichtlichkeit erst an dieser Stelle diskutiert. Da die alte Lösung aufgebraucht wurde, musste eine neue Verdünnung der im Isotopenlager des Instituts für Kernchemie vorhandenen ^{244}Pu -Lösung hergestellt werden und der genaue ^{244}Pu -Gehalt quantifiziert werden.

Dazu wurden drei Mischfilamente hergestellt (MIX_Fila.1–3), die als Direktelektrolysen nicht nur $50\ \mu\text{L}$ ^{244}Pu -Lösung enthielten, sondern auch $20\ \mu\text{L}$ ^{240}Pu -Lösung. Außerdem wurden $20\ \mu\text{L}$ ^{240}Pu -Lösung direkt auf ein Filament getropft und der ^{240}Pu -Gehalt mittels α -Spektrometrie quantifiziert. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 80 zu sehen. ^{240}Pu zerfällt zu 100 % über α -Zerfall, wobei die α -Teilchen mit 72,8 % eine Energie von 5168,17 keV und mit 27,1 % eine Energie von 5123,68 keV haben. Die Aufspaltung ist im Spektrum aufgrund der Auflösung des Detektors nicht erkennbar. Die beiden zusätzlichen Peaks bei etwa 4900 keV und 5500 keV könnten auf Verunreinigungen mit ^{242}Pu (76,5 %: 4902,3 keV; 23,4 %: 4858,1 keV) und ^{241}Am (84,8 %: 5485,56 keV; 13,1 %: 5442,80 keV) hinweisen.^[12]

Die α -Messung ergab einen ^{240}Pu -Gehalt von $(8,21 \pm 0,03) \cdot 10^{10}$ Atomen. Durch RIMS-Messungen der Mischfilamente konnte daraufhin mit ^{240}Pu als internem Tracer der ^{244}Pu -Anteil bestimmt werden. Hierbei wurde nicht der in Abschnitt 6.3.2 vorgestellte *Jumpscan* verwendet, sondern die Laser wurden je 15 s in Resonanz auf ^{240}Pu und ^{244}Pu gehalten, da eine Anregung von ^{239}Pu in diesem Fall nicht notwendig war. Die dreifache Bestimmung ergab einen gemittelten Wert von $(4,26 \pm 0,24) \cdot 10^{10}$ Atomen in $50\ \mu\text{L}$.

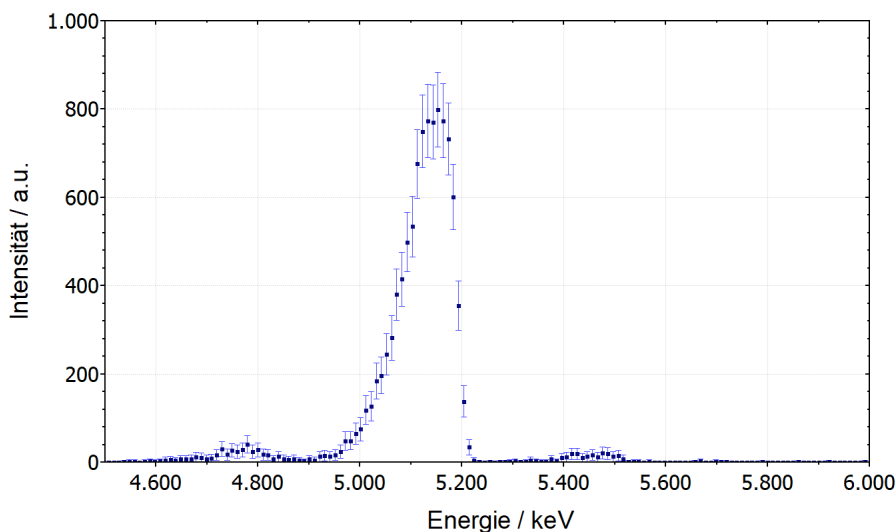


Abbildung 80: α -Spektrum der aufgetropften Probe zur Bestimmung des ^{240}Pu -Gehaltes. Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen.

Abschließende Betrachtungen

Durch die Korrekturen, die im Zuge dieser Arbeit an der Sputteranlage durchgeführt wurden, konnten die schlechteren Nachweisgrenzen von 10^7 Atomen, zum Teil sogar 10^8 Atomen in 2 g Probenmaterial deutlich verbessert werden. Über mehrere Jahre hinweg konnte gezeigt werden, dass das Niveau der Nachweisgrenzen *LOD* dauerhaft auf 10^5 bis 10^6 Atome pro 2 g, also in den ppq-Bereich, gesenkt werden konnte.

Die ermittelten Werte für die verschiedenen Probenarten der aus Rheinland-Pfalz gewonnenen Umweltproben zeigten insgesamt keine Auffälligkeiten und Plutoniumwerte, die denen der Vorjahre entsprachen. Die Klärschlammproben und die veraschten Filter in einen Kontext von Richtwerten einzuordnen, gestaltet sich schwierig.

Anders verhält es sich bei den Maisproben. In Deutschland gibt es lediglich Begrenzungen für Aktivität in Trinkwasser. An dieser Stelle greift allerdings die Verordnung der Europäischen Union Nr. 2016/52 (Abl. L 13/2 vom 20.01.2016), in der Höchstwerte für Aktivität in Nahrungs- und Futtermitteln aufgeführt werden. Für Mais, der unter die Kategorie „Sonstige Lebensmittel“ fällt, gilt demnach ein Grenzwert von 80 Bq/kg (bezogen auf die „Summe der Alpha-Teilchen emittierenden Plutoniumisotope und Transplutonium-Elemente“).^[183] Umgerechnet entspricht dies $2,1 \cdot 10^{10}$ Atomen pro g, allerdings nicht in der veraschten Trockenmasse, sondern im ursprünglichen Produkt. Die Ergebnisse der Plutoniumbestimmungen mittels RIMS in Maisproben lagen mit einer Summe von maximal $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^7$ Atomen pro g Trockenmasse (für ^{239}Pu und ^{240}Pu) 3 Größenordnungen unter dem Grenzwert. Da bei der Veraschung sogar noch eine Aufkonzentrierung der Radionuklide stattfindet, kann der Mais somit als absolut unbedenklich eingestuft werden. Für das Erdreich gibt es keine direkten Grenzwerte in Deutschland. Zum Vergleich kann eine Untersuchung der amerikanischen Behörden *Environmental Protection Agency* (US-EPA) und *Department of Energy* (US-DOE) herangezogen werden, die eine Abschätzung lieferte, wie kontaminiert ein Boden sein kann, ohne dass ein auf dem Gebiet lebendes Kind die Dosisgrenzwerte überschreitet. Als Grenzwert wurden dabei 35 pCi/g, also umgerechnet 1,295 Bq/g oder $3,4 \cdot 10^{11}$ Atome/g Trockengewicht etabliert.^[184,185] Soll ein Vergleich mit deutschen oder europäischen Standards erfolgen, können nur die Kriterien für die Freigabe von Feststoffen betrachtet werden, oder genauer gesagt die „Aktivitätskonzentrationswerte für die Freistellung oder Freigabe von Materialien, die für jede Menge und jede Art von Feststoff als Standardwerte dienen können“.^[186] Diese sind in der Verordnung Nr. 2013/59 der Europäischen Union (Abl. L 13/1 vom 17.01.2014) für verschiedene Nuklide aufgeführt. Für ^{239}Pu findet sich hier eine maximale Aktivitätskonzentration von 0,1 kBq/kg, was umgerechnet $2,6 \cdot 10^{10}$ Atomen pro g entspricht. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse der RIMS-Untersuchungen an Bodenproben ergaben maximal $1,1 \cdot 10^8$ Atome ^{239}Pu pro g Probenmaterial. Der Gehalt

liegt damit mehr als 2 Größenordnungen unter der europäischen Freigabegrenze und 3 Größenordnungen unter dem Grenzwert der US-Behörden. Die Bodenproben können damit ebenfalls als unbedenklich betrachtet werden.

6.3.4 Ergebnisse der RIMS-Untersuchung einer Sedimentprobe aus Sellafield

Zur Bestimmung des Technetiumgehalts der Sellafieldproben war es zunächst nötig, die im Institut für Kernchemie vorhandene ^{97}Tc -Lösung genau zu quantifizieren, da diese anschließend als Tracer Verwendung finden sollte. Diese Quantifizierung fand über ein Mischfilament statt, dem bei der Präparation neben dem ^{97}Tc auch eine definierte Menge ^{99}Tc zugefügt wurde. Die zugefügte Menge des ^{99}Tc wurde mittels einer LSC-Messung zu $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$ Atomen bestimmt.

Das Mischfilament wurde anschließend mittels RIMS gemessen. Über Verhältnisbildung der Zählraten konnte ein ^{97}Tc -Gehalt von $(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{12}$ Atomen in $10 \mu\text{L}$ Lösung berechnet werden. Der Fehler beinhaltet in diesem Fall eine Fehlerfortpflanzung aus sowohl den statistischen Zählratenfehlern als auch einem abgeschätzten Pipettierfehler von 10%. Das Massenspektrum dieser Messung ist in Abbildung 81 gezeigt. Wie im Spektrum zu erkennen ist, enthält die Tracerlösung zudem ^{98}Tc , für das ein Gehalt von $(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$ Atomen in $10 \mu\text{L}$ Lösung bestimmt werden konnte. Die Effizienz dieser Messung lag bei $(2,25 \pm 0,17) \cdot 10^{-7}$, was einer Nachweisgrenze von $(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^8$ Atomen entspricht. Der ^{98}Tc -Gehalt liegt damit drei Größenordnungen über der Nachweisgrenze und kann so sicher bestimmt werden.

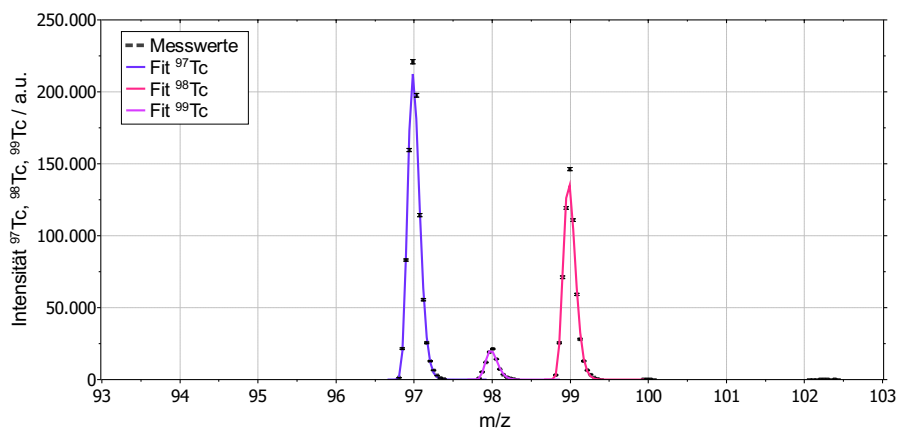


Abbildung 81: Massenspektrum des Mischfilaments zur Bestimmung des ^{97}Tc -Gehalts der Tracerlösung. Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24.

Im Anschluss an das Mischfilament wurden zwei Blindwerte gemessen, bei denen der Trennungsgang ohne Probe, aber mit Tracerlösung durchgeführt wurde. Bei Blindwerten ist zu erwarten, dass auf dem Analytisorotop entweder kein oder ein mit den Blindwerten abnehmendes Signal zu sehen ist, das auf eine Kontamination schließen ließe, die immer weiter verdünnt wird. In beiden Blindwerten wurde in diesem Fall ein nicht vernachlässigbares ^{99}Tc -Signal eine Größenordnung über der Nachweisgrenze gefunden. Die Messeffizienz, die Nachweisgrenze (LOD) und der ^{99}Tc -Gehalt beider Messungen sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Da beide Messungen exakt den gleichen Gehalt ergaben, wurde eine Kontamination der Geräte beim Trennungsgang als eher unwahrscheinlich eingestuft. Vielmehr ergab sich die Frage, ob die Tracerlösung neben ^{97}Tc und dem bereits diskutierten ^{98}Tc ebenfalls ^{99}Tc enthalten könnte. Über den Herstellungsprozess der verwendeten Lösung liegen keine Informationen vor, jedoch wurden von Wang et al. bereits Untersuchungen an ^{97}Tc -Proben aus Rutheniumbestrahlungen durchgeführt, die die Entstehung von ^{99}Tc zu 0,20 % berichten und damit eine solche Vermutung stützen.^[187]

Zur Validierung dieser Annahme wurde eine Direktelektrolyse hergestellt, die nur 10 μL der Tracerlösung enthielt. Das Spektrum dieser Messung ist in Abbildung 82 zu sehen und die Ergebnisse sind in Tabelle 17 aufgelistet. Es ist klar zu erkennen, dass der hierbei bestimmte ^{99}Tc -Gehalt den Ergebnissen der Blindwerte entspricht und daher eine Kontamination während des Trennungsgangs ausgeschlossen werden kann.

Aus diesen drei Messungen wurde mithilfe der Gleichungen 30 und 31 ein gewichteter Mittelwert mit entsprechendem Fehler für den ^{99}Tc -Gehalt von $(5,24 \pm 0,20) \cdot 10^9$ Atomen in 10 μL Tracerlösung berechnet. Dieser Wert liegt signifikant über den angegebenen Nachweisgrenzen.

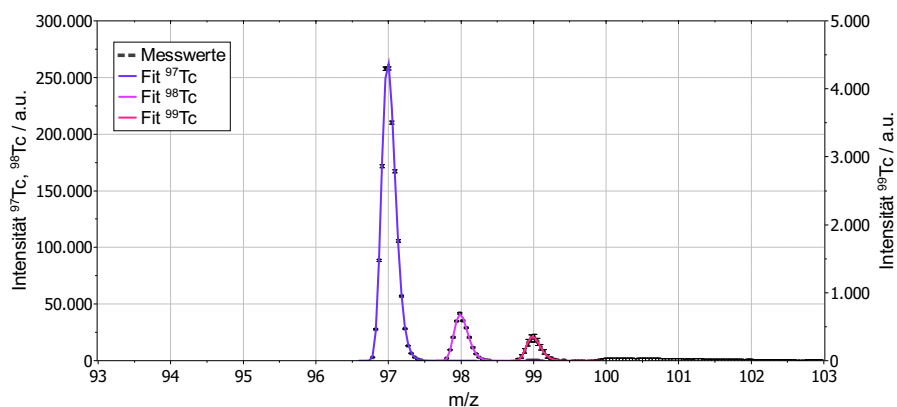


Abbildung 82: Massenspektrum der Direktelektrolyse des ^{97}Tc -Tracers. Die linke Achse gilt für ^{97}Tc und ^{98}Tc ; die rechte entsprechend für ^{99}Tc . Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24.

$$\bar{N} = \frac{\sum \frac{N_i}{(\Delta N_i)^2}}{\sum \frac{1}{(\Delta N_i)^2}} \quad (30)$$

$$\Delta \bar{N} = \sqrt{\frac{1}{\sum \frac{1}{(\Delta N_i)^2}}} \quad (31)$$

Zudem wurden die Isotopenverhältnisse der drei bestimmten Technetiumisotope ebenfalls als gewichtete Mittelwerte berechnet und in Tabelle 16 den Verhältnissen aus der Literatur gegenübergestellt.^[187] Die Ähnlichkeit der Verhältnisse legt die Vermutung nahe, dass das hier verwendete Technetium ebenfalls durch Bestrahlung von natürlichem Ruthenium hergestellt wurde.

Die Ergebnisse beider RIMS-Messungen der Sedimentprobe aus Sellafield Sella.01 und Sella.02 sind zuletzt auch in Tabelle 17 angeführt. Das Spektrum von Sella.01 ist exemplarisch in Abbildung 83 gezeigt. Der mit RIMS bestimmte ^{99}Tc -Gehalt beider Messungen wurde wieder als gewichtetes Mittel angegeben. Dieser Wert übersteigt den zuvor bestimmten ^{99}Tc -Gehalt der Tracerlösung. Die Sedimentprobe enthielt also selbst eine messbare Menge an ^{99}Tc . Durch Differenzbildung der beiden Mittelwerte konnte der ^{99}Tc -Gehalt der Sellafieldprobe zu $(2,4 \pm 1,1) \cdot 10^9$ Atomen in 1 g Sediment (Trockengewicht) bestimmt werden.

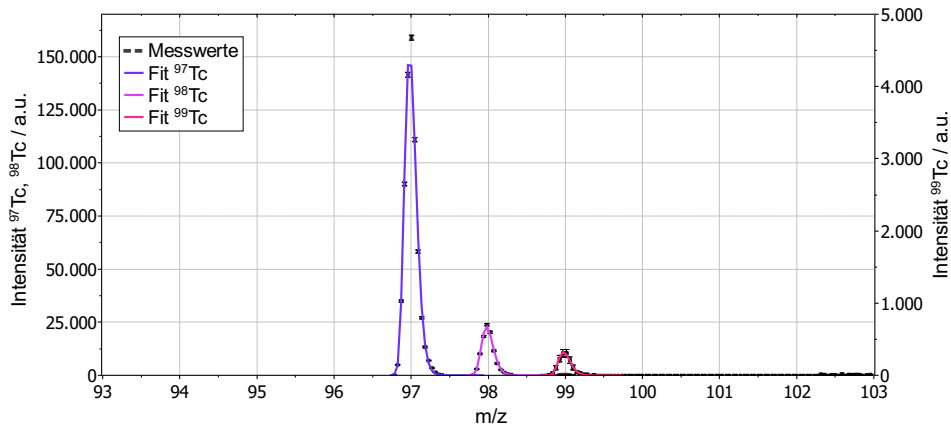


Abbildung 83: Massenspektrum der Erstbestimmung des ^{99}Tc -Gehalts in der Sedimentprobe aus Sellafield. Die linke Achse gilt für ^{97}Tc und ^{98}Tc ; die rechte Achse entsprechend für ^{99}Tc . Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24.

Tabelle 16: Vergleich der mittels RIMS bestimmten Isotopenverhältnisse für ^{97}Tc , ^{98}Tc und ^{99}Tc mit der Literatur.

Nuklid	^{97}Tc	^{98}Tc	^{99}Tc
[187] Diese Arbeit	84,77 Gew.-% (86,25 ± 0,07) %	15,03 Gew.-% (13,63 ± 0,06) %	0,20 Gew.-% (0,113 ± 0,005) %

Tabelle 17: Mittels RIMS bestimmte ^{99}Tc -Gehalte sowie Effizienzen und Nachweisgrenzen (LOD) für die Analyse der Sellafield-Sedimentprobe. Die ^{99}Tc -Gehalte der Direktelektrolyse und der Blindwerte beziehen sich auf 10 μL Lösung; die der Sedimentproben sind in Atomen/g Probenmaterial angegeben.

Probentyp: Name	Effizienz	LOD	^{99}Tc -Gehalt
Direktelektrolyse: Tc_97_Tracer	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(1,11 \pm 0,13) \cdot 10^8$	$(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^9$
Blindwert: Blind_01	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(1,26 \pm 0,15) \cdot 10^8$	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^9$
Blindwert: Blind_02	$(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(1,06 \pm 0,13) \cdot 10^8$	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^9$
gewichteter Mittelwert			$(5,24 \pm 0,20) \cdot 10^9$
Sediment: Sella_01	$(1,62 \pm 0,19) \cdot 10^{-7}$	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^8$	$(8,5 \pm 2,2) \cdot 10^9$
Sediment: Sella_02	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(1,89 \pm 0,22) \cdot 10^8$	$(7,1 \pm 1,7) \cdot 10^9$
gewichteter Mittelwert			$(7,7 \pm 1,3) \cdot 10^9$

Verglichen mit den in Abschnitt 6.3.3 gezeigten RIMS-Messungen an Plutonium in Umweltproben aus Rheinland-Pfalz weisen die hier diskutierten Technetiumbestimmungen sichtbar geringere Effizienzen auf. Die Nachweisgrenzen liegen somit im Bereich mehrerer 10 fg/g. Vergleichbare AMS-Untersuchungen wurden von Quinto et al. mit Nachweisgrenzen von bis zu 0,5 fg/g durchgeführt.^[40]

Im Gegensatz zu ersten Studien an Technetiumproben mittels RIMS^[33] wurden die Laser bei den hier gezeigten Messungen über ein Glasfasersystem in das RIMS gekoppelt und nicht direkt eingestrahlt. Zudem fanden die Messungen vor der Neuoptimierung des Pumpstroms am Nd:YAG-Laser statt (vgl. Abschnitt 4.2.4). Dadurch wurden bei den Messungen lediglich Laserleistungen von $P_1=27\text{ mW}$, $P_2=16\text{ mW}$ und $P_3=530\text{ mW}$ erreicht. Die Leistung des zweiten Lasers reichte damit nicht aus, um den entsprechenden

Anregungsschritt zu sättigen ($P_{\text{Sat}}=71 \text{ mW}$)^[33].³⁰ Dies kann die geringere Messeffizienz und damit einhergehend die höhere Nachweisgrenze bedingt haben. Für die Bestimmung des Technetiumgehalts in der untersuchten Sellafieldprobe war die Sensitivität allerdings ausreichend.

Zum Vergleich wurden in Tabelle 18 die Ergebnisse von RIMS-Bestimmungen verschiedener Nuklide in der Sellafieldsedimentprobe zusammen mit der oben beschriebenen Technetiumbestimmung aufgelistet. Für die Plutoniumisotope wurden jeweils gewichtete Mittelwerte aus den Doppelbestimmungen von N. Stöbener und D. Meyer angegeben^[112,178] und der Technetiumgehalt wurde verdoppelt, um ein vergleichbares Ergebnis für 2 g Probenmaterial zu erhalten.

Bei allen Bestimmungen lagen die Werte über den Nachweisgrenzen. Im Falle des Plutoniums übersteigen die Ergebnisse den Gehalt einer normalen Bodenprobe aus Rheinland-Pfalz um vier Größenordnungen. Es handelt sich in diesem Fall also nicht um *Fallout*-Untergrund, sondern um eine messbare Kontamination durch die WAA. Für Neptunium konnte bisher nur ein Wert abgeschätzt werden, da kein Tracerisotop für die RIMS-Messung zur Verfügung stand. Es wurde hierfür aber eine ähnliche Größenordnung wie für das Plutonium angegeben.

Der hier bestimmte Technetiumgehalt ist dagegen fast 3 Größenordnungen geringer als der von ^{239}Pu . Ein Grund hierfür könnte die Beschaffenheit der Probe sein. Da es sich nicht um eine Meerwasser-, sondern um eine Sedimentprobe handelt, liegt die Vermutung nahe, dass das Technetium als TcO_4^- und somit als mobile Spezies größtenteils im Fluss gelöst war und später im Meerwasser verblieb. Eine Ablagerung im Sediment fand vermutlich nicht in dem gleichen Maße statt wie bei Plutonium und Neptunium.

Tabelle 18: Vergleich verschiedener Nuklidbestimmungen in der Sellafield-Sedimentprobe. Alle Angaben beziehen sich auf 2 g Probenmaterial.

Nuklid	Quelle	Gemittelter Gehalt
^{238}Pu	[112, 178]	$(2, 23 \pm 0, 18) \cdot 10^9$
^{239}Pu	[112, 178]	$(2, 35 \pm 0, 04) \cdot 10^{12}$
^{240}Pu	[112, 178]	$(2, 57 \pm 0, 04) \cdot 10^{11}$
^{241}Pu	[112, 178]	$(2, 32 \pm 0, 07) \cdot 10^{10}$
^{242}Pu	[112, 178]	$(3, 40 \pm 0, 06) \cdot 10^{10}$
^{237}Np	[178]	$\sim 10^{11}$
^{99}Tc	Diese Arbeit	$(4, 8 \pm 2, 2) \cdot 10^9$

³⁰Der dritte Anregungsschritt konnte weder bei den hier gezeigten Messungen noch bei Schönberg et al. mit dem vorhandenen Lasersystem gesättigt werden.^[33]

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden der Aufbau einer Apparatur zur Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie mit resonanter Lasernachionisation, die Optimierung verschiedener Parameter zur Nutzung dieser Methode und einige Anwendungsbeispiele gezeigt. Die neue Laser-SNMS-Apparatur sollte in erster Linie orts aufgelöste Messungen von geringen Mengen an Radionukliden in Sorptions- und Diffusionsproben in verschiedenen Probenmatrices wie Opalinuston und Zement ermöglichen.

Die Methode sollte im Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz aufgebaut werden, um ergänzende Untersuchungen zu aufwändigen Messungen an Synchrotron-Einrichtungen bieten zu können. Auf diese Weise sollen Erkenntnisse über Interaktionen von Radionukliden mit dem Wirtsgestein und Teilen der technischen Barriere, wie Zement, eines potentiellen Endlagers für Wärme entwickelnde, hochradioaktive Abfälle gewonnen und durch Informationen über das Diffusionsverhalten Simulationen zur Langzeitsicherheitsanalyse ermöglicht werden.

Ein bereits im Institut für Kernchemie vorhandenes, kommerzielles ToF-SIMS III-Gerät wurde zunächst durch ein Upgrade der Instrumentensteuerung wieder in Betrieb genommen. Bei diesem Upgrade wurde die Steuerung auf das ToF-SIMS V-Level angehoben. Im Anschluss daran wurde ein ebenfalls bestehendes Lasersystem aus drei Ti:Sa-Lasern und einem Nd:YAG-Pumplaser an das SIMS-Gerät gekoppelt.

Hierzu wurde zum einen eine optische Kopplung durchgeführt, indem das Laserlicht über eine achromatische Linse in eine Glasfaser fokussiert und mithilfe dieser an der Decke des Labors entlang zum SIMS-Gerät transportiert wurde. Zwei weitere Linsen am Ende der Faser erlaubten eine Fokussierung des Laserlichts unter die Extraktionselektrode des SIMS. Das Faserende und die Linsen wurden zudem auf beweglichen Plattformen verbaut, um eine genaue Positionierung des Laserfokus zu ermöglichen.

Zum anderen wurden die beiden gepulsten Systeme SIMS und Laser auch zeitlich gekoppelt. Dazu wurde das Triggersignal des SIMS-Geräts abgegriffen, in einem neu erworbenen Pulsgenerator verstärkt und als neuer Mastertrigger für das Lasersystem verwendet. Der Einsatz des Pulsgenerators bietet außerdem die Möglichkeit, die Laserpulse gegenüber dem SIMS-Arbeitszyklus zu verzögern.

Um mit den Lasern Sekundärneutralteilchen ionisieren und diese auch im SIMS-Gerät detektieren zu können, mussten einige Parameter im Vergleich zum Standard-SIMS-Betrieb verändert werden. Der Abstand zwischen der Probenoberfläche und der Extraktionselektrode musste von 1,5 mm auf 2,5 mm vergrößert werden, um Raum für den Laserstrahl zu schaffen. Daher begannen die Änderungen bei den Einstellungen der Primärionenquelle,

um zu gewährleisten, dass die Primärionen weiterhin auf eine Probenposition unterhalb der Extraktionselektrode trafen. Außerdem wurden längere Primärionenpulse für die Nutzung zur Laser-SNMS gewählt.

Da sich der Entstehungsort der zu detektierenden Ionen von einer punktförmigen Quelle an der Probenoberfläche bei der SIMS zu einem ausgedehnten Laserionisationsvolumen oberhalb der Probenoberfläche bei der Laser-SNMS verschob, mussten auch die Spannungen im ToF-Massenanalysator neu optimiert werden. Nicht zuletzt wurden die zeitlichen Abläufe innerhalb eines Messzyklus aufeinander abgestimmt und die Laserpulse räumlich und zeitlich so positioniert, dass sie im Ionisationsvolumen auf die sich ausbreitende Sputterwolke an Neutralteilchen treffen. Ferner wurden einige Laserparameter wie Sättigungsleistungen und Anregungsmaxima untersucht.

Die Optimierungen der meisten Parameter wurden sowohl für leitende als auch für nichtleitende Proben typen durchgeführt. Bei letzteren musste zusätzlich eine Ladungskompensation mittels einer *Electron Flood Gun* erfolgen. Es wurde auch für den SIMS-Betrieb ein neuer Parametersatz entwickelt, der es ermöglicht, auch bei einem Abstand von 2,5 mm zwischen Probe und Extraktionselektrode SIMS-Messungen durchzuführen. Auf diese Weise können nun konsekutiv ergänzende SIMS und Laser-SNMS-Messungen an derselben Probenposition erfolgen.

Als erste Anwendungsbeispiele wurden zuerst ToF-SIMS-Messungen an pulverförmigen Tonmineralen und einer Neptuniumdiffusionsprobe in Opalinuston gezeigt. Mithilfe der Tonminerale konnten Charakteristiken und Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Bestandteile des Opalinuston beleuchtet werden. Die Diffusionsprobe lieferte Hinweise auf mögliche Korrelationen zwischen dem Vorhandensein von Pyriteinschlüssen im Ton und der Akkumulation von Neptunium.

In kombinierten Studien mit ToF-SIMS und Laser-SNMS wurden anschließend eine Diffusionsprobe von Plutonium in Ton und eine Sorptionsprobe von Plutonium an einem Zementdünnschliff untersucht. Im Falle der Diffusionsprobe konnte das Diffusionsprofil sowohl mit SIMS als auch mit Laser-SNMS nachvollzogen werden. Ergebnisse von früheren synchrotronbasierten Messungen an dieser Probe konnten damit bestätigt werden. Außerdem konnten einige Korrelationen verschiedener Elemente gefunden werden, die beispielsweise Hinweise auf CaSO_4 als Verwitterungsprodukt von Calcit lieferten. Eine Korrelation zwischen Pyritphasen und dem Radionuklid Plutonium konnte hier jedoch nicht gefunden werden.

Auch bei der Zementsorptionsprobe konnten Hinweise auf Korrelationen gefunden werden. Ähnlichkeiten in den lateralen Verteilungen von Calcium und Plutonium legten nahe, dass das Plutonium an den CSH-Phasen des Zements sorbiert. Auch diese Erkenntnis deckt sich mit früheren Messungen, bei denen ein Einbau des Plutoniums an den

Calciumpositionen in der Schichtstruktur der CSH-Phasen vermutet wurde.

Die Eignung der beiden Methoden SIMS und Laser-SNMS für ergänzende Voruntersuchungen für Synchrotron-Messzeiten wurde mit den oben beschriebenen Messungen und Ergebnissen belegt. Im direkten Vergleich zeigten die Laser-SNMS-Messungen von Plutonium durch gute Untergrundunterdrückung meist höhere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. Allerdings mussten die Messzeiten für vergleichbare Signale größer gewählt werden als bei den entsprechenden SIMS-Messungen. Prinzipiell könnten sowohl SIMS als auch Laser-SNMS-Messungen durch Matrixeffekte beeinflusst werden, weswegen die Methoden optimalerweise mit anderen bildgebenden Verfahren kombiniert werden sollten.

Neben den genannten Beispielen wurden auch Umweltproben mittels RIMS untersucht. Dabei wurde jährlich der Plutoniumgehalt in Proben aus Rheinland-Pfalz quantifiziert. Die Werte liegen um 2 Größenordnungen unter den herangezogenen Richtwerten. Außerdem wurde der Technetiumgehalt einer Sedimentprobe aus einer Flussmündung in der Nähe der Wiederaufbereitungsanlage in Sellafield bestimmt. Der verglichen mit anderen Nukliden niedrige Technetiumgehalt wurde darauf zurückgeführt, dass das Technetium als mobile TcO_4^- -Spezies ins Meer gespült wurde und somit weniger im Flusssediment zu finden war.

Der hier gezeigte Aufbau zur kombinierten Nutzung von ToF-SIMS und Laser-SNMS kann zukünftig für routinemäßige Untersuchungen von Diffusions- und Sorptionsproben eingesetzt werden. Die präsentierten Parameter können im Hinblick auf neue Probentypen weiter optimiert werden, was im Fall der leitenden Proben bereits begonnen wurde.^[120,141] Eine Messkampagne zur näheren Untersuchung des Matrixeffektes bei SIMS- und Laser-SNMS-Messungen im direkten Vergleich ist bereits in Planung, um eine sicherere Interpretation von Korrelationen in lateralen Verteilungen, wie sie in dieser Arbeit gezeigt wurden, zu gewährleisten.

Als nächste Schritte werden außerdem weitere Sorptionsuntersuchungen von Radionukliden an Zement angestrebt, die als Voruntersuchungen für geplante Diffusionsexperimente dienen sollen.

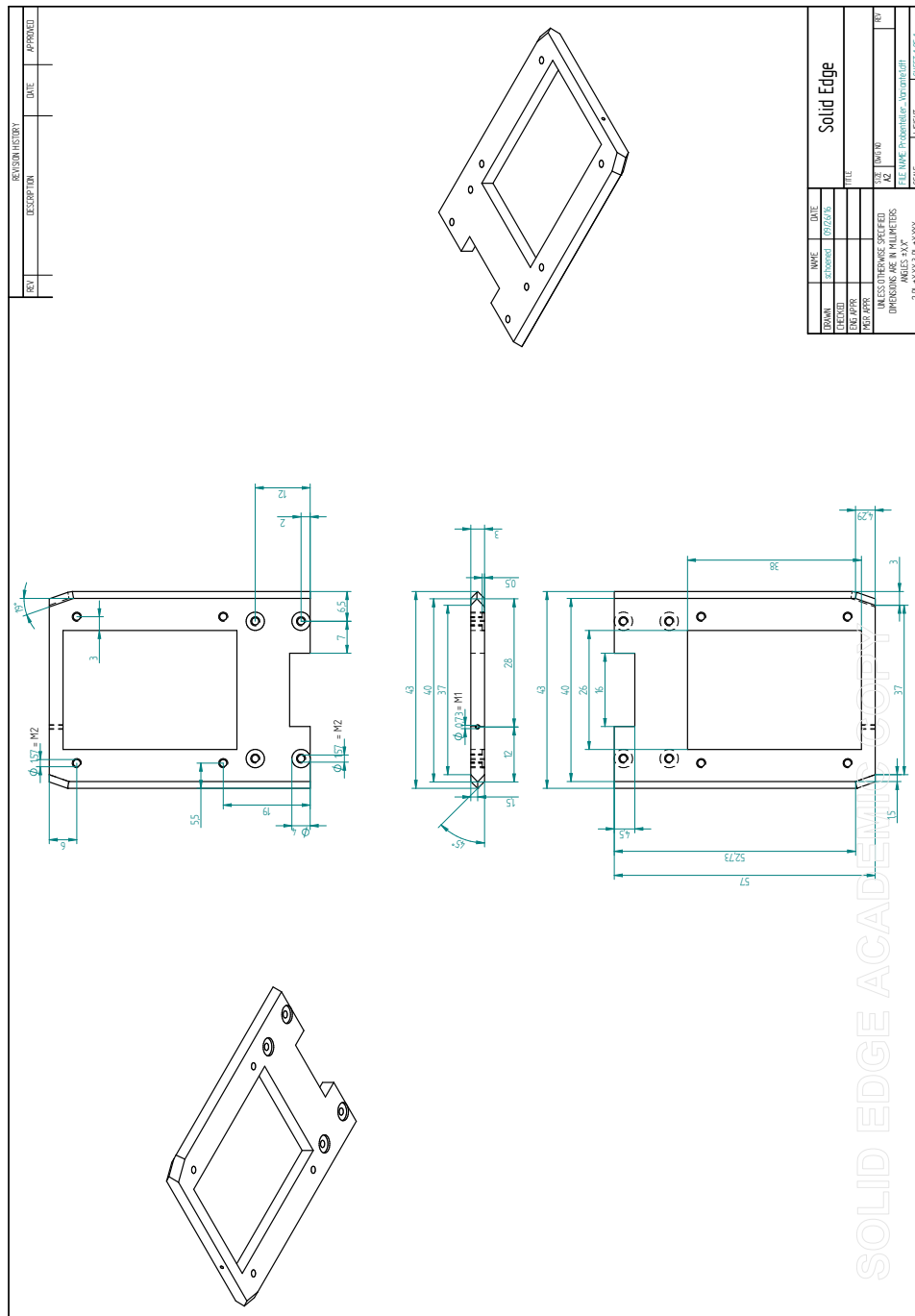


Abbildung 86: Variante des Standard Topmount-Probentellers des SIMS-Probenhalters mit Aussparung zur Montage der verschiedenen Aufsätze.

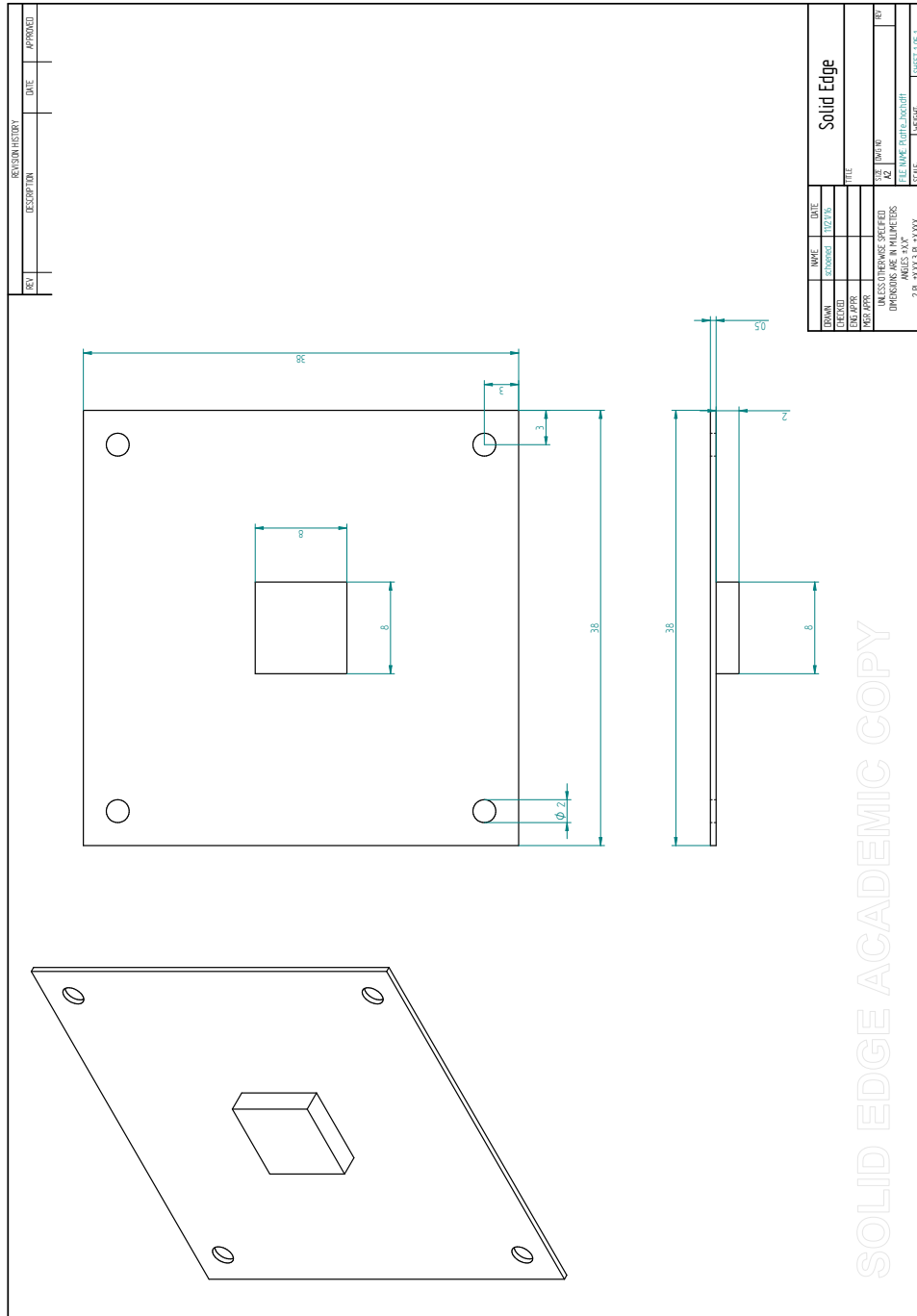


Abbildung 87: Aufsatz für den Probenteller in Abbildung 86 mit quadratischem Podest für die Laser-SNMS.

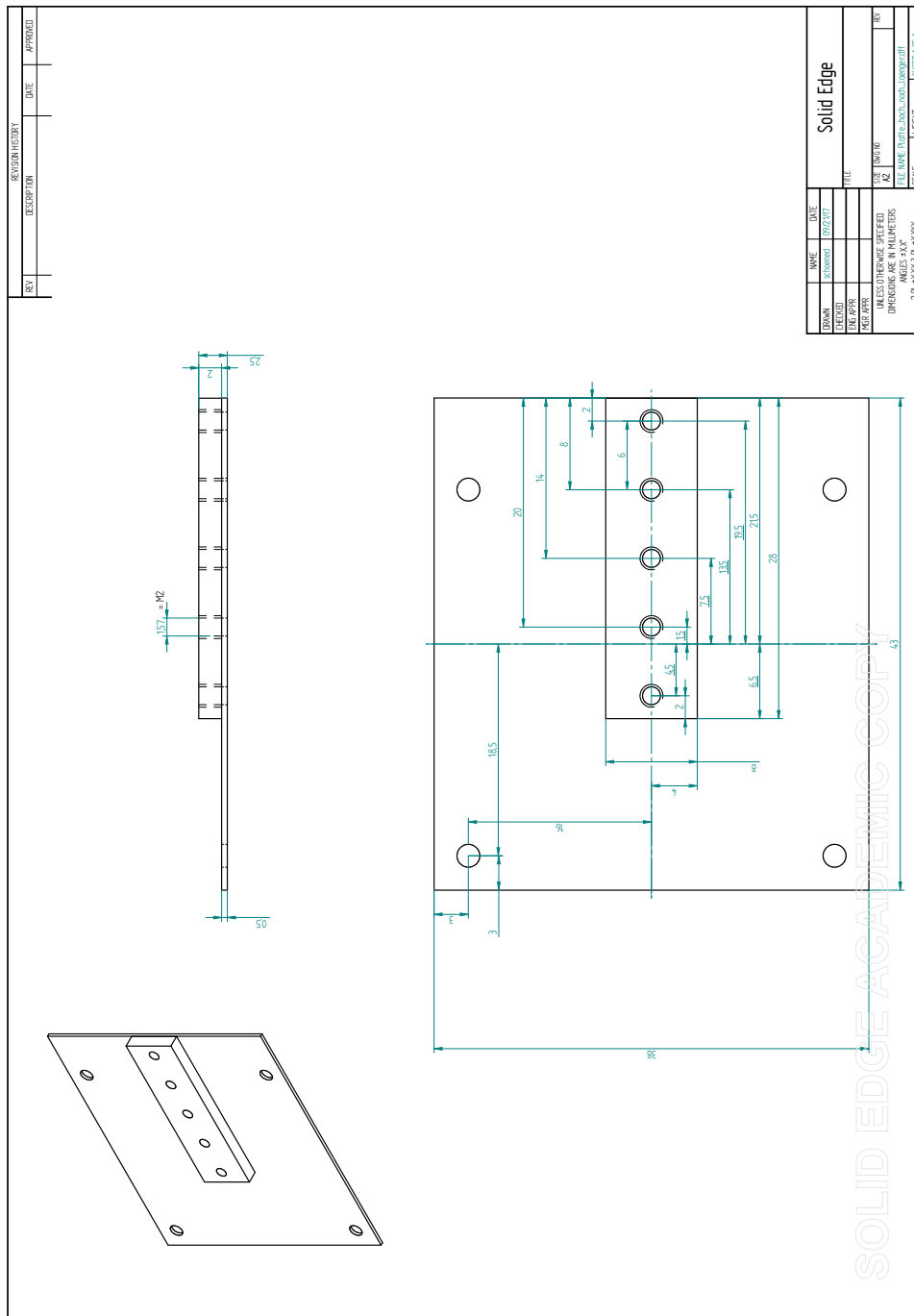


Abbildung 88: Aufsatz für den Probenteller in Abbildung 86 mit länglichem Podest für die Laser-SNMS.

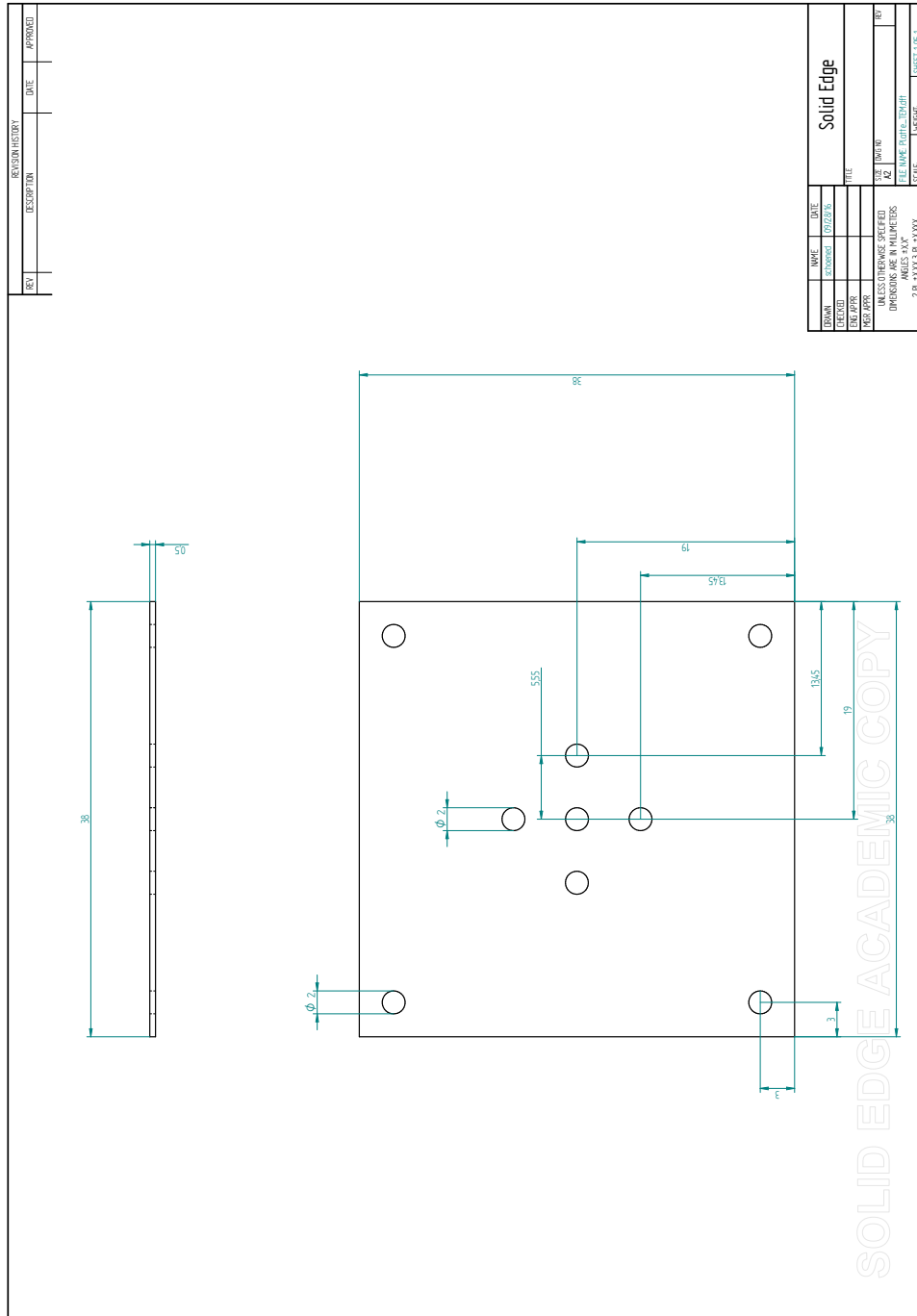


Abbildung 89: Aufsatz für den Probenhalter in Abbildung 86 mit Löchern zur Montage von frei hängenden TEM-Grids für die Justage.

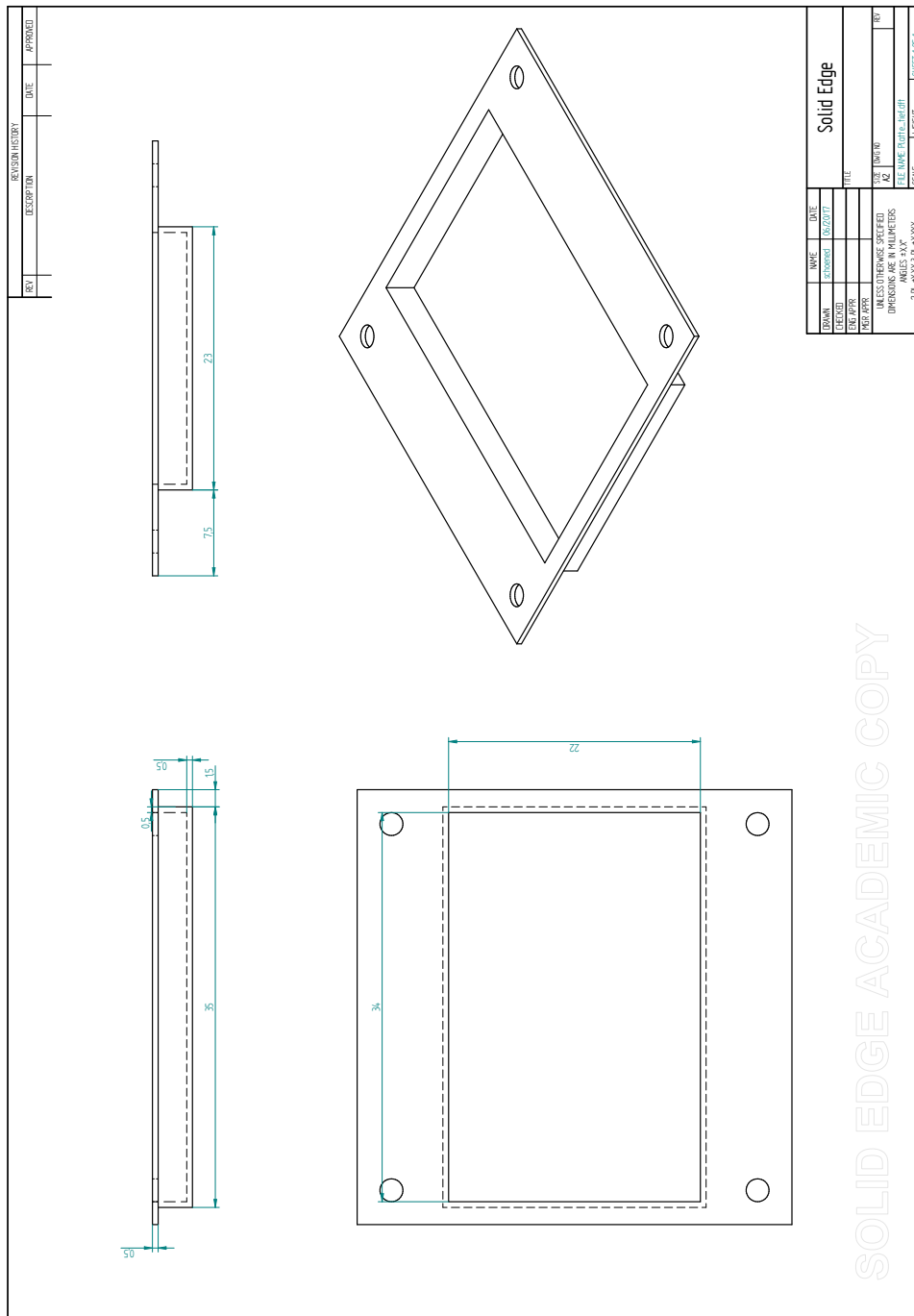


Abbildung 90: Erste Variante eines Aufsatzes für den Probenteller in Abbildung 86 zum Eingießen großer Proben mit Epoxidharz oder Lotmetall.

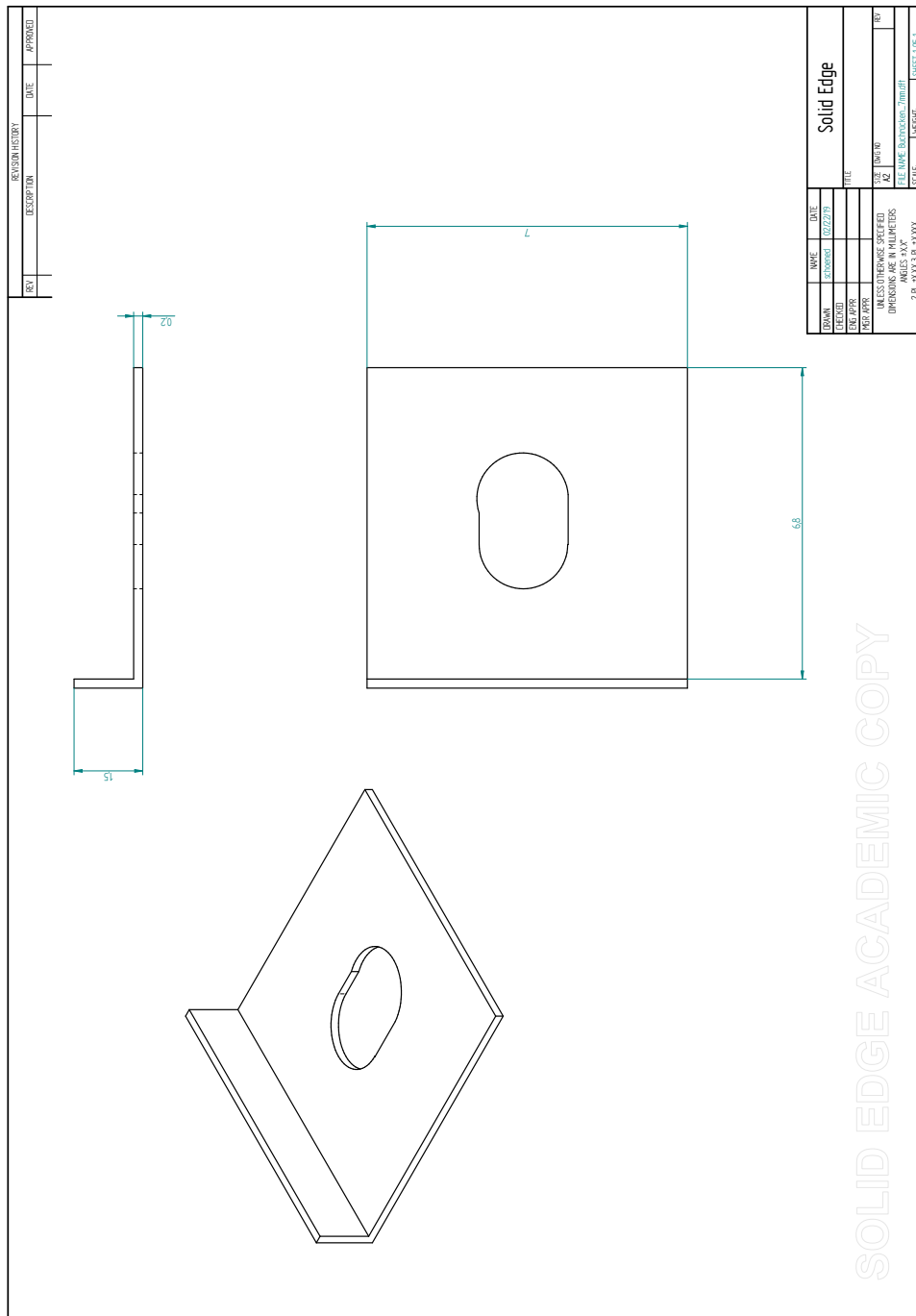


Abbildung 93: Zweite Vorrichtung zum Festschrauben auf dem SIMS-Probenhalter zum Festklemmen von Proben in 7 mm Breite.

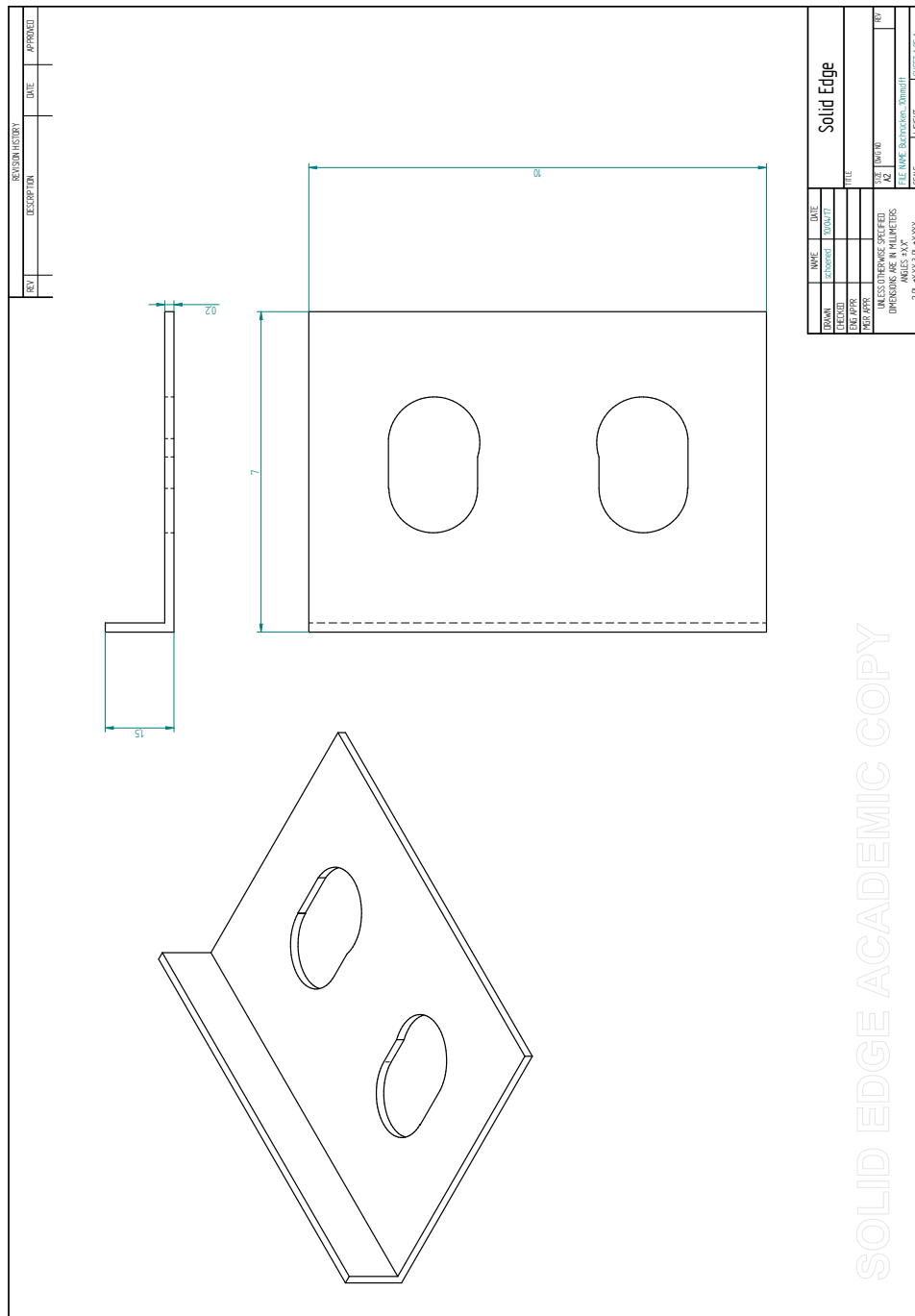


Abbildung 94: Dritte Vorrichtung zum Festschrauben auf dem SIMS-Probenhalter zum Festklemmen von Proben in 10 mm Breite.

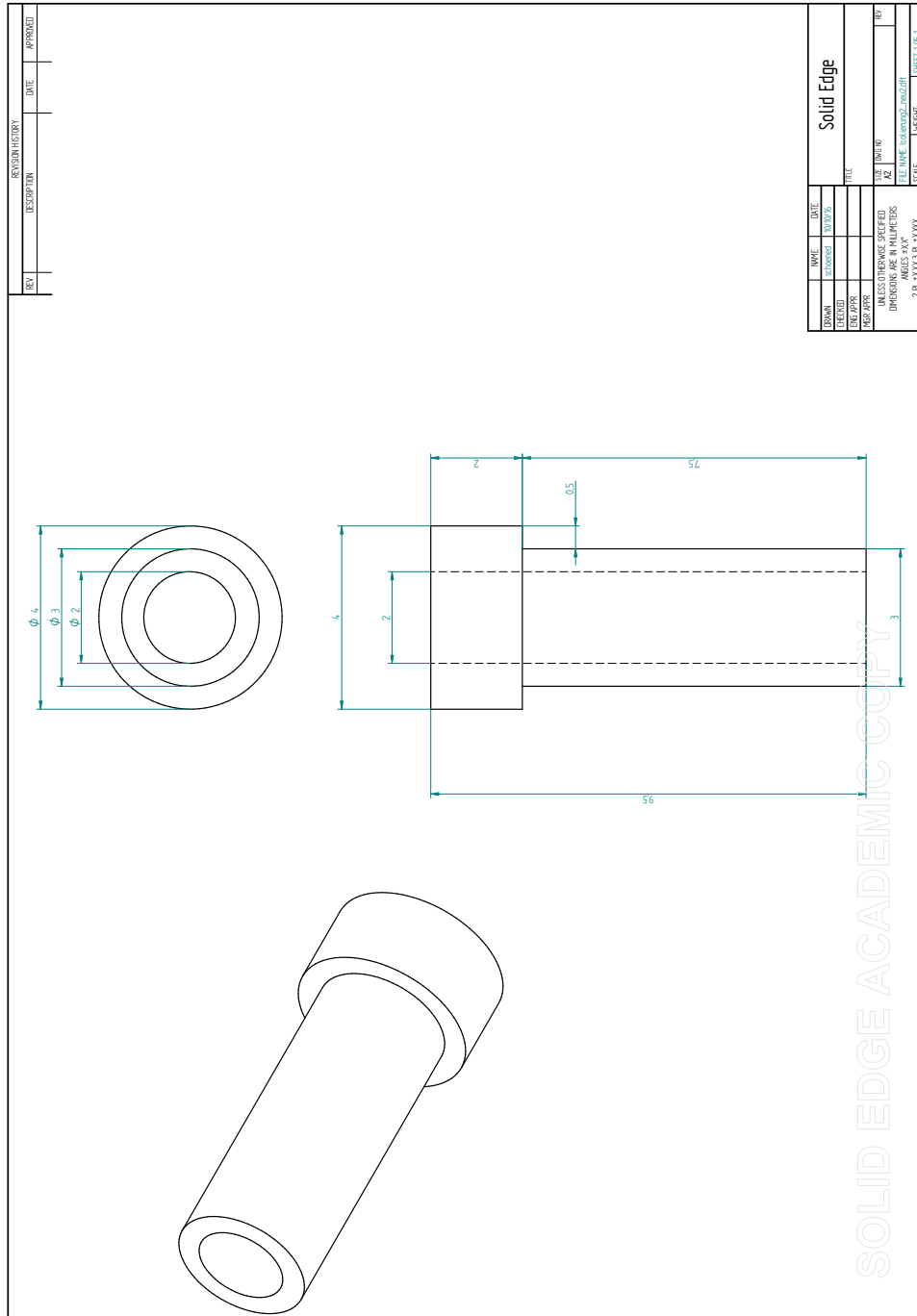


Abbildung 95: Erste Isolierung zur Befestigung des Probentellers Abbildung 85 am Bajonett-Verschluss des Probenhalters.

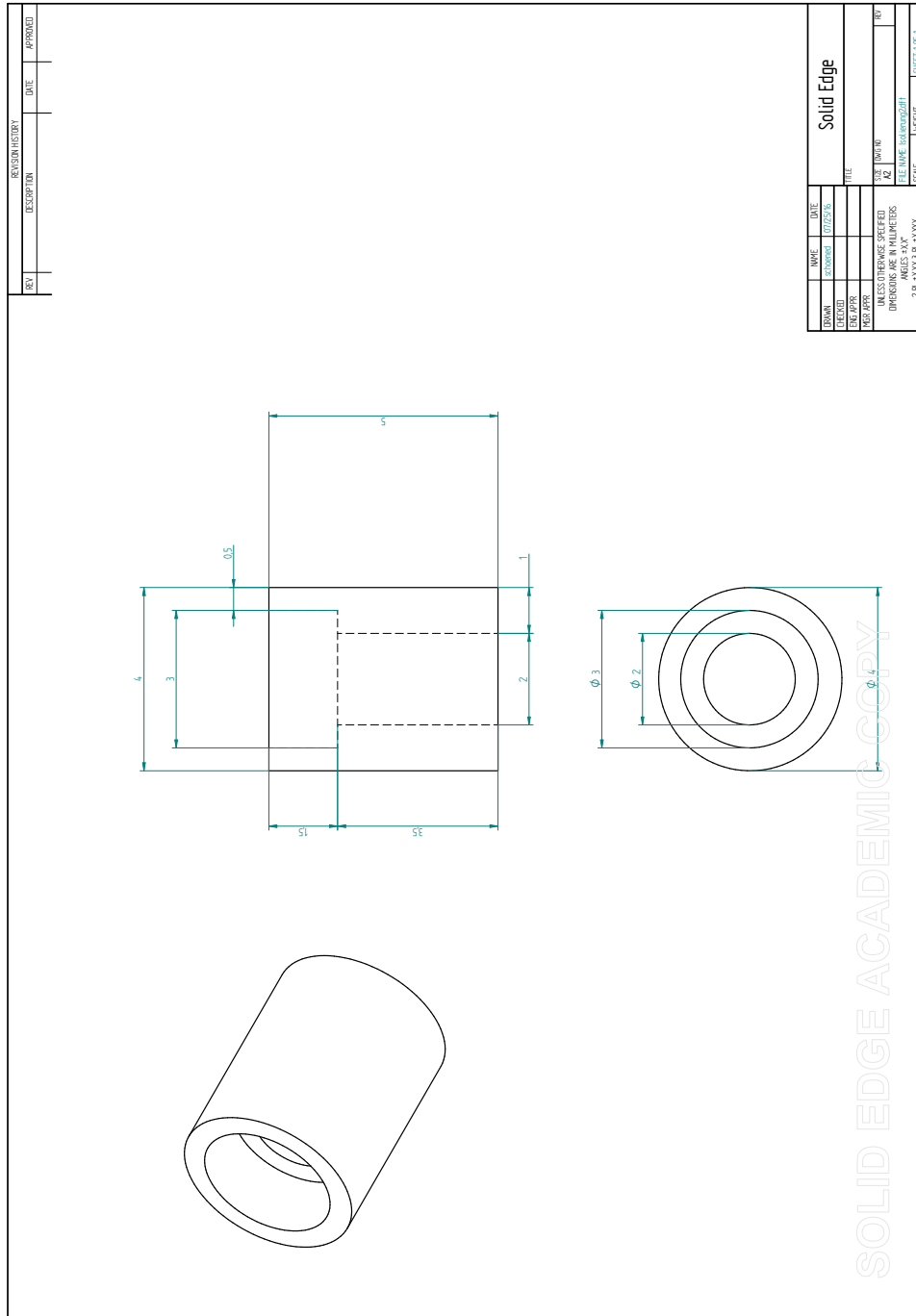


Abbildung 96: Zweite Isolierung zur Befestigung des Probentellers Abbildung 85 am Bajonett-Verschluss des Probenhalters.

Abbildungsverzeichnis

1	Doppeltlogarithmische Auftragung der Radiotoxizitätsbeiträge verschiedener Elementgruppen in abgebranntem Kernbrennstoff im Verlauf der Zeit. ^[9]	2
2	Vereinfachte schematische Darstellung des Sputterprozesses beim Beschuss von Festkörpern mit Primärionen.	7
3	Gezeigt sind Simulationen zur Stoßkaskade von 10 (a) bzw. 500 (b) Ga ⁺ -Ionen mit 25 keV Energie und 45° Auftreffwinkel auf einer Gadoliniummatrix. Die Probenoberfläche bildet die linke Kante der Darstellungen; die Ausbreitungsrichtung der Kaskade verläuft nach rechts. In rot sind die Trajektorien der Galliumprimärionen dargestellt. Die grünen Punkte entsprechen Gadoliniumatomen, die infolge der Stöße bewegt wurden. Die Simulation erfolgte mit der Software SRIM. ^[79]	8
4	Ausbreitung einer Neutralteilchenwolke von ²³⁸ U bei verschiedenen Driftzeiten nach Daten von ██████████. ^[101]	13
5	Verschiedene Wechselwirkungen von Photonen mit einem vereinfachten Zweiniveausystem eines Atoms: (a) Absorption des Photons und Anregung des Atoms; (b) stimulierte Emission und (c) spontane Emission eines bereits angeregten Atoms.	14
6	Verschiedene Ionisationsprozesse bei einem dreistufigen Anregungsschema: (a) Nichtresonante Anregung ins Zustandskontinuum oberhalb des Ionisationspotentials (IP); (b) resonante Anregung in einen autoionisierenden Zustand (AI) oberhalb des IP; (c) resonante Anregung in einen Rydberg-Zustand knapp unterhalb des IP mit anschließender Feldionisation.	17
7	(a) Schematische Aufsicht und (b) Foto des ToF-SIMS III. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Ga-LMIG; (2) Kamera; (3) Transferkammer; (4) SE-Detektor; (5) <i>Electron Flood Gun</i> ; (6) ToF-Analysator mit Reflektron; (7) SI-Detektor; (8) manuelle Verschiebe-Einheit des Proben­tisches.	24
8	Verschiedene Betriebsmodi in der SIMS mit jeweiligem Kompromiss zwischen Transmission, lateraler Auflösung und Massenauflösung.	25
9	(a) Schematische Darstellung und (b) Foto der Resonatorregion. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Einkoppelspiegel und (2) Linse zum Justieren und Fokussieren des Pumplaserlichts in den Ti:Sa-Kristall (3); (4) Hohlspiegel, (6) Endspiegel und (7) Auskoppelspiegel, die den z-förmigen Resonator begrenzen; (5) Pockelszelle zur Synchronisation; (8) Lyot-Filter und (9) Fabry-Perot-Etalon zur Wellenlängenselektion.	31

- 10 Strahlführung des Lasersystems im Institut für Kernchemie. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Teleskope; (2) teildurchlässige Spiegel; (3) Faser zum Wavemeter; (4) Photodiode; (5) $\lambda/2$ -Plättchen und polarisierender Strahlteilerwürfel; (6) Klappspiegel; (7) dichroitischer Spiegel; (8) Faser zum SIMS; (9) Faser zum RIMS; (10) BBO-Kristall; (11) Zylinderlinse. 34
- 11 Der RIMS-Probenhalter (Schema links und Foto rechts) besteht aus einer Kupferhalterung, in der mithilfe von Keramikisolierungen zwei Molybdänblöcke verbaut sind. Zwischen diesen Blöcken wird das Filament eingebaut und über Kupferdrähte innerhalb der Isolierungen resistiv erhitzt. 36
- 12 Die Quellenregion des RIMS nach [112] und [130]. Im rechten Bereich wurden die Prozesse in der Wechselwirkungsregion mit den Lasern vergrößert dargestellt. 37
- 13 Schematische Darstellung der Quellenregion (rechts) und des ToF-Massenanalysators der RIMS; entnommen aus [130]. 38
- 14 Die Sputteranlage im Institut für Kernchemie gezeigt als Fotografie des Gesamtaufbaus (a) und Nahaufnahme durch das Sichtfenster oben bei Betrieb mit gezündetem Argon-Plasma (b). Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Haarnadelventil zum Gaseinlass; (2) Probenhalter für bis zu drei Metallfilamente; (3) Shutter zum Abschirmen der Proben; (4) Halterungsflansch mit Titantarget, Elektroden, Magnet und Wasserkühlung; (5) Titantarget und Elektroden. 40
- 15 Schematische Darstellung der Laser-SNMS-Apparatur bestehend aus dem ToF-SIMS III-Gerät im rechten Teil der Abbildung und dem Lasersystem im linken Teil. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: (1) Ga-LMIG als Primärionenquelle; (2) Probenteller; (3) Extraktionselektrode; (4) *Flood Gun* zur Ladungskompensation; (5) ToF-Massenanalysator; (6) Reflekttron; (7) MCP-Detektor; (8) Nd:YAG-Pumplaser; (9) Ti:Sa-Laser; (10) Frequenzverdopplungseinheit; (11) Digitaler Pulsgenerator. 43
- 16 Fasereinkopplung für die Laser-SNMS. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: Glasfaser (1); XYZ-Translationsplattform mit *Cage*-System (2); Fokussierlinse (3); geschwärzte Aluminiumplatte (4); Fasereinkopplung (5) und Direkteinkopplung (6) zum RIMS. 46
- 17 Faserauskopplung für die Laser-SNMS. Die Bauteile sind wie folgt nummeriert: Faserende (1); XYZ-Translationsplattform mit zusätzlichem Rotationsfreiheitsgrad und *Cage*-System (2); Kollimatorlinse (3); Fokussierlinse (4); Sichtfenster (5); Primärionenquelle des SIMS (6). 47


- 18 Ausschnitt der Massenspektren einer Gadoliniumfolie mit natürlicher Isotopenverteilung im Massenbereich 148–182 aufgenommen mit SIMS bei 1,5 mm Abstand (blau) und 2,5 mm Abstand (pink) zwischen Probe und Extraktionselektrode. 49
- 19 Mit dem Oszilloskop aufgenommene Signale von zwei über Photodioden erhaltenen Laserpulsen (rot und orange) und das über den induktiven *Pickup* gewonnene Signal der steigenden Flanke des Extraktionspulses (türkis). Das Oszilloskop ist hierbei auf die gemeinsame *Masterclock* des gekoppelten SIMS- und Lasersystems getriggert. 51
- 20 (a) Alter Aufbau des SIMS-Pumpentisches und (b) neues Gestell mit neuem Pumpstand (vgl. Anhang Abbildung 84). 52
- 21 Skizzen des neu designten Aufsatzes für den SIMS-Probenhalter mit (a) quadratischem und (b) länglichem Podest. 53
- 22 Leistungskurven des Nd:YAG-Pumplasers in Abhängigkeit der Stromstärke aus den Jahren 2012, 2015 und 2018. Die schwarze, gestrichelte Linie zeigt die erwünschte Ausgangsleistung von 45 W. 54
- 23 Schematische Darstellung der zeitlichen Abläufe der gepulsten Prozesse bei SIMS (a) und Laser-SNMS (b). Die Hauptunterschiede liegen in der verzögerten Extraktion, der zugeschalteten Biasspannung und den eingestrahlt Laserpulsen bei der Laser-SNMS. 63
- 24 Gezeigt sind zwei Massenspektren im Massenbereich m/z 150–175 des ersten Laserionensignals auf einer Gadoliniumfolie. In hellem Türkis ist der dominante SI-Untergrund gezeigt. Im Verlauf der Messung mit eingeschalteten Lasern (dunkleres Blau) ist eine Überhöhung des Untergrundsignals durch Laserionen zu erkennen, die zu höheren Massen verschoben und schlecht aufgelöst ist. 65
- 25 Gezeigt sind die Untergrundsignale mit aus der Resonanz gedrehtem Laser in Abhängigkeit des eingestellten *Extraction Delay* mit 3σ -Fehlerbalken. Die Untergrundunterdrückung hängt primär von der Spannung und dem Zeitpunkt des Bias ab. Dieser Zeitpunkt wird hierbei indirekt durch das *Extraction Delay* bestimmt. 66

- 26 Untergrundkorrigierte Zählraten mit 3σ -Fehlerbalken von Laser-SNMS-Messungen in Abhängigkeit des Lasertimings bei verschiedenen Einstellungen des *Extraction Delay*. Das Lasertiming ist relativ zur steigenden Flanke des Extraktionspulses ($x=0$) angegeben. Negative Werte zeigen einen Laserpuls vor, positive innerhalb des Extraktionspulses. Für die Verzögerungen von 1500–1650 ns wurde jeweils ein Lasertiming für weitere Untersuchungen gewählt und blau umrandet (vgl. hierzu die alternative Darstellung in Abbildung 27). 67
- 27 Dargestellt sind die farblich codierten, untergrundkorrigierten Zählraten an Gd-Laserionen (links) in der Laser-SNMS und die daraus jeweils berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (rechts) in Abhängigkeit des eingestellten *Extraction Delay* und des Lasertimings. Schwarz umrandet sind die Einstellungen, bei denen der Laserpuls genau in der ansteigenden Flanke des Extraktionspulses liegt (vgl. $x=0$ in Abbildung 26). Blau umrandet sind die Kompromisse zwischen Zählrate und Signal-zu-Rausch-Verhältnis dargestellt, die für weitere Optimierungen gewählt wurden. 68
- 28 Zählraten mit 3σ -Fehlerbalken der Laserionen (a) und des Untergrunds (b) bei m/z 154–160 bei der Laser-SNMS an einer Gadoliniumfolie sowie daraus berechnete S/N-Verhältnisse (c) in Abhängigkeit der Primärionenpulslänge. Durchgeführt wurden die entsprechenden Messungen mit den vier blau markierten Einstellungen für das *Extraction Delay* und das Lasertiming in Abbildung 26 und 27. 70
- 29 Wiederholung der Messreihe zur PI-Pulslänge nach der Optimierung weiterer Parameter (Abschnitt 5.1.3 „Massenanalysator“). Gezeigt sind erneut die Zählraten im Massenbereich m/z 154–160 von Laser-SNMS- und Untergrundmessungen mit 3σ -Fehlerbalken sowie die daraus berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. Das *Extraction Delay* war in diesem Fall auf 1650 ns eingestellt und das Lasertiming lag bei 98,745 μ s. 71
- 30 Massenspektren im Massenbereich m/z 150–175 von Laser-SNMS-Messungen mit unterschiedlichen Lasertimings. Das *Extraction Delay* betrug bei diesen Messungen 1650 ns und die PI-Pulslänge lag bei 40 ns. 72
- 31 Vergleich des SI-Untergrunds bei SNMS-Messungen mit geblockten Lasern mit einer Biaseinstellung von +500 V (hellrot) und -500 V (dunkelrot). . . 73
- 32 Farblich codierte Auftragung der Gesamtzählraten bei Laser-SNMS-Messungen auf Gadoliniumfolie in Abhängigkeit der Extraktionsspannung und der Analysator-Linse. Die Reflektronspannung betrug bei diesen Messungen 5 V. Blau umrandet sind die vier Kombinationen von Einstellungen, die weiter untersucht wurden. 75

- 33 Messreihe zur Positionsoptimierung der überlagerten Laserstrahlen unter der Extraktionselektrode des SIMS als (a) 3D- und (b) 2D-Darstellung. Angegeben ist hierbei die Zählrate der Gadoliniumlaserionen (als Z-Achse bzw. farblich codiert) in Abhängigkeit der Drehposition der X- und Y-Stellschrauben an der Laserauskopplung. Der schwarz umrandete Bereich in der 2D-Darstellung (b) zeigt die ausgewählten Parameter. 77
- 34 Auftragung der Zählrate gegen die Laserleistung der drei Anregungsschritte für Gadolinium zur Bestimmung der Sättigungsleistungen. Die gezeigten Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen und wurden mit Gleichung 22 gefittet. 79
- 35 Messreihe der Wellenzahlen über den ersten und zweiten Anregungsschritt von ^{244}Pu bei der Laser-SNMS. Die Wellenzahlen des ersten Schritts sind vor der Frequenzverdopplung gemessen. Die Zählraten sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Der erste Anregungsschritt (a) wurde mit zwei Gauß-Peaks, der zweite Anregungsschritt (b) mit einem Gauß-Peak angefitet. 82
- 36 Abgleich der Bildausschnitte von Kationen-SIMS (links), Anionen-SIMS (Mitte) und Laser-SNMS (rechts) anhand eines auf einer Gadoliniumfolie angebrachten TEM-Grids. Gezeigt sind jeweils die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate (oben) und verschiedener Gadoliniumspezies (unten), die in den entsprechenden Modi nachgewiesen werden können. 84
- 37 Abgleich der Bildausschnitte von Kationen-SIMS (links), Anionen-SIMS (Mitte) und Laser-SNMS (rechts) anhand eines Plutoniumtropfens auf Titanfolie. Gezeigt sind jeweils die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate (oben) und Plutoniumspezies (unten), wobei in der Kationen-SIMS das Signal durch Isobare überlagert wird und in der Anionen-SIMS kein Signal klar Plutonium zugewiesen werden kann. Die unteren Verteilungen sind mit vierfachem *Binning* gezeigt. 85
- 38 Massenspektrum des Plutoniumtropfens auf Titanfolie im Massenbereich m/z 200-290. Die Massen für ^{244}Pu und dessen Oxid erheben sich kaum über dem Untergrund. 85
- 39 Überlagerungsdarstellungen der Messung von Gadolinium (a) aus Abbildung 36 und der Messung von Plutonium (b) aus Abbildung 37. Für einen guten Kontrast wurden Verteilungen mit deutlichen Strukturmerkmalen für die Überlagerungen gewählt. 86
- 40 Vergleich von Massenspektren aufgenommen mit SIMS (oben), Laser-SNMS (Mitte) und Laser-SNMS mit geblockten Lasern (unten) an einer Gadoliniumfolie nach der ersten, hier vorgestellten Optimierungsphase. . . 89

- 41 Ausschnitt eines Massenspektrums eines mit ^{239}Pu kontaktiertem Pyritpartikels aufgenommen im Laser-SNMS-Modus nach einer zweiten Optimierungphase.^[141] 89
- 42 (a) REM- und (b) BSE-Messungen der Glaskeramikprobe, auf die eine Plutoniumlösung gedruckt wurde. Die Tropfenfläche ist im rechten Bereich der Probe gut zu erkennen. Im BSE-Bild erscheint das Signal von Probenpositionen mit Plutonium heller als von der Glaskeramikmatrix. . . 91
- 43 Gezeigt sind Untergrundmassenspektren der Glaskeramikprobe mit Plutonium im Laser-SNMS-Modus bei verschiedenen Wehnelt-Spannungen der *Flood Gun* in halblogarithmischer (oben) und linearer (unten) Darstellung mit geblockten Lasern. Der Pfeil markiert ein Artefakt, das durch zunehmende Probenaufladung bei geringerer Wehnelt-Spannung auftritt. . . 97
- 44 Dargestellt sind die Gesamtzählraten sowie Zählraten des in Abbildung 43 markierten Artefakts mit 3σ -Fehlerbalken in Abhängigkeit der Wehnelt-Spannung. Zusätzlich sind die lateralen Verteilungen der Gesamtzählrate bei Wehnelt-Spannungen von 70 V, 100 V, 120 V und 150 V mit vierfachem *Binning* gezeigt. 98
- 45 Laterale Verteilungen der Gesamtzählrate (links) und des Artefaktpeaks (rechts) bei verschiedenen Filamentspannungen der *Flood Gun*. Alle Verteilungen sind mit vierfachem *Binning* gezeigt. 99
- 46 Gesamtsekundärionenverteilungen von Messungen der Tonprobe mit Gadolinium (a), (b) und der Glaskeramikprobe mit Plutonium (c), (d), (e), (f). Gezeigt wird hierbei der Effekt der partiellen Probenaufladung (*Differential Sample Charging*) bei Verwendung des Rastermodus *Sawtooth* (oben) im Gegensatz zur Verwendung des *Random* Rastermodus (unten). Alle Messungen wurden unter Verwendung der *Flood Gun* durchgeführt. Bei (c) und (d) wurde außerdem ein *Surface Potential* angepasst. Trotzdem ist beim *Sawtooth*-Modus in (a), (c) und (e) eine Verzerrung der Ionenverteilungen durch eine partielle Probenaufladung erkennbar. 100
- 47 Untergrundkorrigierte Zählraten an ^{239}Pu -Laserionen in der Laser-SNMS mit 3σ -Fehlerbalken in Abhängigkeit des Lasertimings bei verschiedenen Verzögerungen. Das Lasertiming ist relativ zur steigenden Flanke des Extraktionspulses ($x=0$) angegeben. Das heißt, negative Werte stehen für einen Laserpuls vor dem Extraktionspuls, positive Werte innerhalb. Die Parameter der blau umrandeten Messungen wurden für weitere Messungen ausgewählt (vgl. hierzu die alternative Darstellung in Abbildung 48). . . . 102

- 48 Dargestellt sind die farblich codierten, untergrundkorrigierten Zählraten an ^{239}Pu -Laserionen in der Laser-SNMS in Abhängigkeit des eingestellten *Extraction Delay* und des Lasertimings. Schwarz umrandet sind diejenigen Einstellungen, bei denen der Laserpuls genau in der ansteigenden Flanke des Extraktionspulses liegt. Unterhalb der schwarz markierten Bereiche liegt der Laserpuls vor dem Extraktionspuls; oberhalb liegt er darin. Die blau umrandeten Einstellungen markieren einen optimalen Bereich im Hinblick auf die Transmission und wurden separat noch einmal bewertet. 103
- 49 Die in Abbildung 47 und Abbildung 48 blau umrandeten Einstellungen wurden jeweils zweimal mit einer Biaseinstellung von -40 V und +500 V gemessen. Gezeigt sind die normierten und empirisch gemittelten Zählraten dieser Doppelbestimmung in Abhängigkeit des Lasertimings. Die Fehlerbalken geben die empirische Standardabweichung wieder. 104
- 50 Dargestellt sind die Untergrundzählraten bei m/z 239 ohne Laser, die korrigierten Laserionenzählraten bei m/z 239 und die daraus resultierenden S/N-Verhältnisse mit 3σ -Fehlerbalken in Abhängigkeit der Primärionenpulsbreite. Die Zählrate der Laserionen steigt mit der PI-Pulsbreite im untersuchten Bereich fast linear. Ab einer Breite von 175 ns steigt dazu aber auch der Untergrund, wodurch sich das S/N-Verhältnis verschlechtert. Als optimale Breite wurden 150 ns gewählt. 105
- 51 Gezeigt sind Experimente zur Beurteilung des SI-Untergrunds im Laser-SNMS-Modus bei verschiedenen positiven (a) und negativen (b) Biaseinstellungen an nichtleitenden Proben. Zur Verdeutlichung wurde für beide Verläufe dieselbe Intensitätsskala verwendet. Die Spektren bei (a) weisen dabei weit höhere Intensitäten bis etwa 1400 a.u. auf. Für einige ausgewählte Spannungen sind neben den Spektren auch die Verteilungen der Gesamtzählraten mit vierfachem *Binning* dargestellt. 108
- 52 Zählrate des Laserionenpeaks in Abhängigkeit der Reflektronspannung mit 3σ -Fehlerbalken. Für die Spannungen -500 V,-300 V, 20 V und 300 V ist exemplarisch die Peakform in den Massenspektren gezeigt, die durch die Einstellung des Reflektrons maßgeblich beeinflusst wird. 110
- 53 Massenspektren des Laserionenpeaks von Laser-SNMS-Messungen an der nichtleitenden Glaskeramikprobe in Abhängigkeit der Extraktionsspannung von 1400 V bis 2000 V (farblich codiert). Die Spektren sind in halblogarithmischer (oben) und linearer Darstellung (unten) gezeigt. 111
- 54 Zählrate des Laserionenpeaks in Abhängigkeit der Nachbeschleunigungsspannung mit 3σ -Fehlerbalken. 112

- 55 Vergleich von Massenspektren aufgenommen mit SIMS (oben), Laser-SNMS (Mitte) und SNMS mit geblockten Lasern (unten) an der Glaskeramikprobe mit ^{239}Pu nach den Optimierungen für nichtleitende Proben. 115
- 56 Zusammensetzung des verwendeten Illite du Puy (vgl. Abschnitt „Materialliste“). 119
- 57 Sekundärionenmassenspektren im Kationen- und Anionenmodus verschiedener Tonminerale als Pulverproben: (a) Kaolinit; (b) Montmorillonit; (c) Illite du Puy; (d) Pyrit. 120
- 58 Massenspektren der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{237}Np in Opalinuston. Das obere Spektrum zeigt den niedrigen Massenbereich der Kationenmessung. Das untere Spektrum zeigt den Massenbereich der gleichen Messung, in dem Neptunium zu erwarten ist. Die Anionenmessung wird im mittleren Spektrum dargestellt. 123
- 59 Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{237}Np in Opalinuston. Die Zeilen und Spalten wurden zur Benennung mit Buchstaben und Zahlen versehen. Die jeweiligen Elemente sind in den einzelnen Bildunterschriften zu sehen. 125
- 60 Überlagerungen verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{237}Np in Opalinuston: (a) Magnesium (rot), Kalium (grün) und Aluminium (blau); (b) Eisen (rot) und Schwefel (grün); (c) Silicium (grün), Eisen (blau) und die Summe von Neptunium, Neptuniumoxid und Neptuniumdioxid (rot). 126
- 61 Laterale Verteilungen der sieben kurzen SIMS-Messungen entlang der Primärseite zusammengesetzt als Übersicht. Jedes Messfenster hat eine Größe von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Die Breite der Übersicht beträgt etwa 3 mm. Die Plutoniumverteilung der SIMS-Messung (zweite von unten) und der Laser-SNMS-Messung (unten) sind logarithmisch dargestellt. 133
- 62 Verteilungen von Calcium, Mangan, Eisen und Plutonium einer Plutoniumdiffusionsprobe in OPA aufgenommen mit $\mu\text{-XRF}$ (Größe des Bildausschnitts $1 \times 1 \text{ mm}^2$). Abbildung von .^[166] 134
- 63 Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston. Die Zeilen und Spalten wurden zur Benennung mit Buchstaben und Zahlen versehen. Die jeweiligen Elemente sind in den einzelnen Bildunterschriften zu sehen. 135

- 64 a) Überlagerung verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston: Magnesium (rot), Kalium (blau) und Eisen (grün); b) Verteilung der Summe von Plutonium und Plutoniumoxid zum Vergleich. Der diskutierte Hotspot ist mit einem weißen Rahmen markiert. 136
- 65 (a) Überlagerung verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston: Plutonium und Plutoniumoxid (rot), Eisen (grün) und Chlor (blau); (b) Schwefelverteilung zum Vergleich. Die diskutierten Hotspots sind mit k, l und m als Gruppen zusammengefasst und weiß umrandet. 137
- 66 Überlagerungen verschiedener Elementverteilungen der SIMS-Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston: (a) Schwefel (rot), Calcium (grün) und Eisen (blau); (b) Zink (rot) und Titan (blau). Die jeweiligen Hotspots sind weiß umrandet. 139
- 67 Laterale Verteilungen von m/z 55, CH_3^+ und AlO^+ . Aufgrund der Ähnlichkeit kann m/z 55 nicht sinnvoll als Mangansignal gewertet werden. 140
- 68 Hoher Massenbereich des SIMS- (oben), Laser-SNMS- (Mitte) und Untergrundspektrums (unten) der Messungen an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston. 141
- 69 Vergleich der lateralen Verteilungen von Gesamtionenzählrate und Plutonium der SIMS-, Laser-SNMS und Untergrundmessung an der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston. 142
- 70 Eindiffusionsprofile der Diffusionsprobe von ^{242}Pu in Opalinuston bestimmt aus der SIMS-Messung (oben) und der Laser-SNMS-Messung (Mitte). Die weiß unterlegten Bereiche in den Plutoniumverteilungen links zeigen dabei die für das Profil aufsummierten Flächen und die Diffusionsrichtung. Zum Vergleich ist im unteren Bereich das mit μ -XRF bestimmte Diffusionsprofil aus [166] gezeigt. 143
- 71 Mikroskopische Übersicht des untersuchten Zementsteindüschliffs mit ^{242}Pu . Weiß markiert sind die Bildausschnitte, die mit ToF-SIMS und Laser-SNMS gemessen wurden (um 90° gedreht). Abbildung verändert nach [168]. 145
- 72 Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messung an Messposition 1 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an Zementstein und Überlagerung der Verteilungen von Calcium (blau), Natrium (grün) und der Summe von Plutonium und Plutoniumoxid (rot). Die Plutoniumverteilungen sind mit vierfachem *Binning* und logarithmisch gezeigt. 147

- 73 Laterale Verteilungen einzelner Elemente der SIMS-Messung an Messposition 2 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an Zementstein und Überlagerung der Verteilungen von Calcium (blau), Natrium (grün) und der Summe von Plutonium und Plutoniumoxid (rot). Die Plutoniumverteilungen sind mit vierfachem *Binning* und logarithmisch gezeigt. 149
- 74 Hoher Massenbereich des SIMS- (oben), Laser-SNMS- (Mitte) und Untergrundspektrums (unten) der Messungen an Messposition 3 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an Zementstein. 150
- 75 Vergleich der lateralen Verteilungen von Gesamtionenzählrate und Plutonium der SIMS-, Laser-SNMS und Untergrundmessung an Messposition 3 der Sorptionsprobe von ^{242}Pu an einem Zementsteindünschliff. 152
- 76 Trennungsgang zur Abtrennung von Plutonium aus Klärschlamm-, Boden-, Filter- und Maisproben.^[112] 154
- 77 Schematischer Querschnitt der Elektrolysezelle zur Abscheidung von Actiniden auf Metallfilamenten.^[112] 155
- 78 Massenspektren der Zweitbestimmung von Bodenprobe BPU_3122.17 mit den Lasern in Resonanz auf dem Tracerisotop ^{244}Pu (a) und den Analyten ^{239}Pu (b) und ^{240}Pu (c). Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen und wurden im Falle des Tracers mit einem Faktor 3 multipliziert. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24. 160
- 79 Prinzip der nahresonanten Anregung durch die Hyperfeinstruktur am Beispiel des ersten Anregungsschrittes von ^{239}Pu und ^{240}Pu . In grün ist der nicht aufgespaltene Peak von ^{240}Pu angegeben, in rot das Dublett von ^{239}Pu mit einer Aufspaltung von 3,87 GHz. Die Isotopieverschiebung der beiden Isotope beträgt 4,80 GHz. Die blauen Bereiche entsprechen einer jeweiligen Anregung mit Laserlicht der Breite 6 GHz. 162
- 80 α -Spektrum der aufgetropften Probe zur Bestimmung des ^{240}Pu -Gehaltes. Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. 171
- 81 Massenspektrum des Mischfilaments zur Bestimmung des ^{97}Tc -Gehalts der Tracerlösung. Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24. 173
- 82 Massenspektrum der Direktelektrolyse des ^{97}Tc -Tracers. Die linke Achse gilt für ^{97}Tc und ^{98}Tc ; die rechte entsprechend für ^{99}Tc . Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24. 174
- 83 Massenspektrum der Erstbestimmung des ^{99}Tc -Gehalts in der Sedimentprobe aus Sellafield. Die linke Achse gilt für ^{97}Tc und ^{98}Tc ; die rechte Achse entsprechend für ^{99}Tc . Die Messwerte sind mit 3σ -Fehlerbalken versehen. Die Fits erfolgten mit Gleichung 24. 175

84	Gestell des Pumpentischs zum neuen Pumpstand des SIMS (vgl. Abbildung 20).	181
85	Skizze des Standard Topmount-Probentellers des SIMS-Probenhalters. . .	182
86	Variante des Standard Topmount-Probentellers des SIMS-Probenhalters mit Aussparung zur Montage der verschiedenen Aufsätze.	183
87	Aufsatz für den Probenteller in Abbildung 86 mit quadratischem Podest für die Laser-SNMS.	184
88	Aufsatz für den Probenteller in Abbildung 86 mit länglichem Podest für die Laser-SNMS.	185
89	Aufsatz für den Probenteller in Abbildung 86 mit Löchern zur Montage von frei hängenden TEM-Grids für die Justage.	186
90	Erste Variante eines Aufsatzes für den Probenteller in Abbildung 86 zum Eingießen großer Proben mit Epoxidharz oder Lotmetall.	187
91	Zweite Variante eines Aufsatzes für den Probenteller in Abbildung 86 zum Eingießen großer Proben mit Epoxidharz oder Lotmetall.	188
92	Erste Vorrichtung zum Festschrauben auf dem SIMS-Probenhalter zum Festklemmen von Proben in 5 mm Breite.	189
93	Zweite Vorrichtung zum Festschrauben auf dem SIMS-Probenhalter zum Festklemmen von Proben in 7 mm Breite.	190
94	Dritte Vorrichtung zum Festschrauben auf dem SIMS-Probenhalter zum Festklemmen von Proben in 10 mm Breite.	191
95	Erste Isolierung zur Befestigung des Probentellers Abbildung 85 am Bajonett-Verschluss des Probenhalters.	192
96	Zweite Isolierung zur Befestigung des Probentellers Abbildung 85 am Bajonett-Verschluss des Probenhalters.	193

Tabellenverzeichnis

1	Anteile der verschiedenen, langlebigen Plutoniumisotope in Prozent in Abhängigkeit der Herkunft und des Verwendungszwecks.	3
2	Anregungsschemata für verschiedene Plutoniumisotope in Wellenzahlen ^[118]	32
3	Anregungsschemata für ^{97–99} Tc, ²³⁷ Np und verschiedene Gadoliniumisotope in Wellenzahlen ^[32,33,70,112,127]	32
4	Verwendete Potentiale für die Quellenregion des RIMS nach [129].	37
5	Ermittelte Sättigungsleistungen der drei Anregungsschritte für Gadolinium in der Laser-SNMS.	80
6	Optimierte Einstellungen für SIMS-Messungen bei einem Abstand von 2,5 mm zwischen Probe und Extraktionselektrode sowie Einstellungen für Laser-SNMS-Messungen an leitenden Proben.	87
7	Optimierte Einstellungen für Laser-SNMS-Messungen an nichtleitenden Proben.	113
8	Zusammensetzung von Opalinuston des Felslabors Mont Terri und Strukturformeln der einzelnen Minerale. ^[162] Der Gewichtsanteil des Montmorillonit bezieht sich allgemein auf Illit/Smektit-Wechsellagen.	119
9	Chemische Zusammensetzung von Portlandzement CEM I. ^[171]	146
10	Effizienzen und Nachweisgrenzen (<i>LOD</i>) der RIMS-Messungen für die Umweltprobenkampagne 2015.	163
11	Mittels RIMS bestimmte ²³⁹ Pu- und ²⁴⁰ Pu-Gehalte sowie ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu-Verhältnisse der Umweltprobenkampagne 2015. Die Plutoniumgehalte der Klärschlamm-, Boden- und Filterproben sind in Atomen/2g Probenmaterial, die der Maisproben in Atomen/g Probenmaterial angegeben.	164
12	Effizienzen und Nachweisgrenzen (<i>LOD</i>) der RIMS-Messungen für die Umweltprobenkampagne 2016.	166
13	Mittels RIMS bestimmte ²³⁹ Pu- und ²⁴⁰ Pu-Gehalte sowie ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu-Verhältnisse der Umweltprobenkampagne 2016. Die Plutoniumgehalte der Klärschlamm-, Boden- und Filterproben sind in Atomen/2g Probenmaterial, die der Maisproben in Atomen/g Probenmaterial angegeben. Die Blindwerte beziehen sich auf 50 µL Tracer-Stammlösung ohne Probe. Mit * markierte Werte haben relative Fehler $\geq 80\%$	167
14	Effizienzen und Nachweisgrenzen (<i>LOD</i>) der RIMS-Messungen für die Umweltprobenkampagne 2017.	169

15	Mittels RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte sowie $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse der Umweltprobenkampagne 2017. Die Plutoniumgehalte der Klärschlamm-, Boden- und Filterproben sind in Atomen/2g Probenmaterial, die der Maisproben in Atomen/g Probenmaterial angegeben. Die Blindwerte beziehen sich auf 50 μL Tracer-Stammlösung ohne Probe. Mit * markierte Werte haben relative Fehler $\geq 80\%$	170
16	Vergleich der mittels RIMS bestimmten Isotopenverhältnisse für ^{97}Tc , ^{98}Tc und ^{99}Tc mit der Literatur.	176
17	Mittels RIMS bestimmte ^{99}Tc -Gehalte sowie Effizienzen und Nachweisgrenzen (<i>LOD</i>) für die Analyse der Sellafield-Sedimentprobe. Die ^{99}Tc -Gehalte der Direktelektrolyse und der Blindwerte beziehen sich auf 10 μL Lösung; die der Sedimentproben sind in Atomen/g Probenmaterial angegeben. . .	176
18	Vergleich verschiedener Nuklidbestimmungen in der Sellafield-Sedimentprobe. Alle Angaben beziehen sich auf 2 g Probenmaterial.	177

Materialliste

Titanfolie : 99,6 %, gegläht, 0,5 mm Dicke, GOODFELLOW GMBH, Hamburg, Deutschland

Tantalfolie : 99,9 %, gegläht, 0,05 mm Dicke, GOODFELLOW GMBH, Hamburg, Deutschland

Rheniumfolie : 99,99 %, gegläht, 0,05 mm Dicke, GOODFELLOW GMBH, Hamburg, Deutschland

Indiumfolie : 99,999 %, wie gewalzt, 0,125 mm Dicke, GOODFELLOW GMBH, Hamburg, Deutschland

Gadoliniumfolie : 99 %, wie gewalzt, 0,05 mm Dicke, GOODFELLOW GMBH, Hamburg, Deutschland

Kohlenstoffklebeband : Doppelseitig klebendes Kohleband, 20 mm x 20 m, PLANO GMBH, Wetzlar, Deutschland

Macor[®] : Glaskeramik aus Glimmer in Borosilikatglas (46 % SiO₂, 17 % MgO, 16 % Al₂O₃, 10 % K₂O, 7 % B₂O₃ und 4 % F), CORNING INCORPORATED, Wiesbaden, Deutschland

Kaolinit : KGa-1b, *Source Clay Repository, The Clay Minerals Society*, Washington County, USA

Montmorillonit : STx-1, *Source Clay Repository, The Clay Minerals Society*, Gonzales County, USA

Illit du Puy : Fass 1, 14.11.2012 SA44 (70 % Illit, 20 % Calcit, 5 % Kaolinit und 5 % Quarz), French Commissariat à l'Énergie Atomique, Service for Waste Storage and Disposal Studies (CEA-Saclay)

Pyrit : *Naturally occurring mineral, grains 1,5-4,8 mm*, ALFA AESAR, Kandel, Deutschland

Opalinuston : Bohrkern aus dem Felslabor Mont Terri, Schweiz; Pulverproben: BHE-241, > 500 µm, 3,3 cm bis 3,56 cm

Synthetisches Porenwasser : 0,2404 M Na⁺, 0,0016 M K⁺, 0,0169 M Mg²⁺, 0,0258 M Ca²⁺, 0,2998 M Cl⁻, 0,0141 M SO₄²⁻ und 0,029 M CO₃²⁻ in Milli-Q-Wasser, pH=7,6

Epoxidharz : EpoxyCure 2 Resin und EpoxyCure 2 Hardener, BUEHLER, Esslingen am Neckar, Deutschland

Portlandzement : OPC, CEM I, DYCKERHOFF GMBH, Wiesbaden, Deutschland

Synthetisches Zementporenwasser : 0,18 M KOH und 0,114 M NaOH in Milli-Q-Wasser, pH=13,3

TEM-Grid : *200 Mesh Centre Mark*, Kupfer, 3,05 mm, AGAR SCIENTIFIC, Stansted, UK

Abkürzungsverzeichnis

ACW : Synthetisches Zementporenwasser, *Artificial Cement Pore Water*

AI : Autoionisation

AMS : Beschleuniger-Massenspektrometrie, *Accelerator Mass Spectrometry*

BNC-Kabel : Koaxiales Kabel mit Bajonett-Steckverbinder, *Bayonet Neill Concelman*

BNC-Pulsgenerator : Pulsgenerator der Firma BERKELEY NUCLEONICS CORPORATION,
San Rafael, CA, USA

BSE : Rückstreu-Elektronen, *Backscattered Electrons*

CFD : *Constant Fraction Discriminator*

CSH-Phase : Calciumsilicathydratphase

DC : Ungepulster Modus der Primärionenquelle, *Direct Current*

EI : Elektronenstoßionisation, *Electron Impact Ionization*

ESI : Elektrospray-Ionisation, *Electrospray Ionization*

FES : Erster angeregter Zustand, *First Excited State*

FI : Feldionisation, *Field Ionization*

GS : Grundzustand, *Ground State*

HCP : Ausgehärteter Zement, *Hardened Cement Paste*

ICP-MS : Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, *Inductively Coupled
Plasma Mass Spectrometry*

IP : Ionisationspotential

IPD : Kombination aus Mikrokanalplatte, Scintillator und Photomultiplier, *Ion-to-Photon
Detector*

Laser-SNMS/LSNMS : Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie, *Laser Se-
condary Neutral Mass Spectroscopy*

LMIG : Flüssigmetall-Ionenquelle, *Liquid Metal Ion Gun*

- LOD** : Nachweisgrenze, *Limit of Detection*
- LSC** : Flüssigszintillationszählung, *Liquid Scintillation Counting*
- MALDI** : Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation, *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*
- MC** : Maximale Zählrate, *Maximum Counts*
- MCP** : Mikrokanalplattendetektor, *Micro Channel Plate*
- MUEEF** : Ministerium für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten
- Nd:YAG** : Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
- OPA** : Opalinuston
- PI** : Primärionen
- PMT** : Photoelektronenvervielfacher, *Photomultiplier Tube*
- ppq** : *Parts per Quadrillion*
- PSI** : Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz
- REM** : Rasterelektronenmikroskop
- REMPI** : Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation, *Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization*
- RIMS** : Resonanzionisations-Massenspektrometrie, *Resonance Ionization Mass Spectrometry*
- SALI** : Oberflächen-Analytik mit Laserionisation, *Surface Analysis by Laser Ionization*
- SARISA** : Oberflächen-Analytik mit Resonanzionisation von gesputterten Atomen, *Surface Analysis by Resonance Ionization of Sputtered Atoms*
- SE** : Sekundärelektronen
- SES** : Zweiter angeregter Zustand, *Second Excited State*
- SI** : Sekundärionen
- SIMS** : Sekundärionen-Massenspektrometrie, *Secondary Ion Mass Spectrometry*
- SIRIMP** : Sputterinitiierte Resonanzionisations-Mikrosonde, *Sputter-Initiated Resonance Ionization Microprobe*

SIRIS : Sputterinitiierte Resonanzionisations-Spektroskopie, *Sputter-Initiated Resonance Ionization Spectroscopy*

SLS : *Swiss Light Source*

S/N : Signal-zu-Rausch-Verhältnis, *Signal to Noise Ratio*

TC : Gesamtzählrate, *Total Counts*

TDC : *Time to Digital Converter*

TEM-Grid : Netz zum Einbau von Proben in ein Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM); kann zur Justage im SIMS verwendet werden

TIC : Turbosteuergerät, *Turbo Instrument Controller*

TIMS : Thermionen-Massenspektrometrie, *Thermal Ionization Mass Spectrometry*

Ti:Sa : Titan-dotierter Saphir-Laser

ToF : Flugzeitanalysator, *Time of Flight*

TTL : Transistor-Transistor-Logik

USB-TDC : *Time to Digital Converter* mit *Universal Serial Bus*-Anschluss

WAA : Wiederaufbereitungsanlage

Literatur

- [1] O. Hahn, F. Strassmann, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 11–15.
- [2] International Atomic Energy Agency (IAEA), Nuclear Power Reactors in the World, Reference Data Series No. 2, **2018**.
- [3] M. García-León, *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences* **2005**, *6*, 253–259, DOI 10.14494/jnrs2000.6.3_253.
- [4] P. J. Kershaw, D. McCubbin, K. S. Leonard, *The Science of the Total Environment* **1999**, *237-238*, 119–132, DOI 10.1016/S0048-9697(99)00129-1.
- [5] International Atomic Energy Agency (IAEA) in Safety Reports Series No. 9, *Bd. 9*, **1998**.
- [6] N. u. n. S. Bundesministerium für Umwelt, 13. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes, Stand: 10.07.2017, <https://www.bmu.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/endlagerprojekte>.
- [7] N. u. n. S. Bundesministerium für Umwelt, Standortauswahl für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle, Stand: 11.10.2019, <https://www.bmu.de/gesetz>.
- [8] K. Philberth, *Journal of Glaciology* **1977**, *19*, 607–617.
- [9] K. Gompper, Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide, Techn. Ber., Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe, **2001**.
- [10] G. T. Seaborg, A. C. Wahl, J. W. Kennedy, *Physical Review* **1946**, *69*, 366–367, DOI 10.1103/PhysRev.69.367.
- [11] G. T. Seaborg, A. C. Wahl, J. W. Kennedy, *Physical Review* **1946**, *70*, 555–556, DOI 10.1103/PhysRev.69.367.
- [12] Live Chart of Nuclides - nuclear structure and decay data, International Atomic Energy Agency, Zugriff 26.09.2019, <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>.
- [13] M. Nunnemann, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Huber, J. V. Kratz, P. Kunz, A. Mansel, G. Passler, O. Stetzer, N. Trautmann, A. Waldek, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *271-273*, 45–48.
- [14] S. Fetter, V. A. Frolov, O. F. Prilutsky, R. Z. Sagdeev, *Science & Global Security* **1990**, *1*, 225–302.
- [15] W. C. Hanson, *Transuranic elements in the environment : a summary of environmental research on transuranium radionuclides funded by the U.S. Department of Energy through calendar year 1979*, Technical Information Center / U.S. Department of Energy, **1980**, DOI 10.5962/bhl.title.4140.

- [16] E. McMillan, P. H. Abelson, *Physical Review* **1940**, *57*, 1185–1186, DOI 10.1103/PhysRev.57.1185.2.
- [17] J. M. Kelley, L. A. Bond, T. M. Beasley, *Science of The Total Environment* **1999**, *237-238*, 483–500, DOI 10.1016/S0048-9697(99)00160-6.
- [18] C. Perrier, E. Segrè, *The Journal of Chemical Physics* **1937**, *5*, 712, DOI 10.1063/1.1750105.
- [19] R. Marsac, N. Lal Banik, J. Lützenkirchen, C. M. Marquardt, K. Dardenne, D. Schild, J. Rothe, A. Diascorn, T. Kupcik, T. Schäfer, H. Geckeis, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2015**, *152*, 39–51, DOI 10.1016/j.gca.2014.12.021.
- [20] P. Z. J. D. Begg, M. Zavarin, S. J. Tumey, R. Williams, Z. R. Dai, R. Kips, A. B. Kersting, *Environmental Science & Technology* **2016**, *50*, PMID: 27268262, 6948–6956, DOI 10.1021/acs.est.6b00605.
- [21] J. D. Begg, C. Edelman, M. Zavarin, A. B. Kersting, *Applied Geochemistry* **2018**, *96*, 131–137, DOI 10.1016/j.apgeochem.2018.06.001.
- [22] S. Amayri, D. R. Fröhlich, U. Kaplan, N. Trautmann, T. Reich, *Radiochimica Acta* **2016**, *104*, 33–40, DOI 10.1515/ract-2015-2409.
- [23] S. Xing, W. Zhang, J. Qiao, X. Hou, *Talanta* **2018**, *187*, 357–364, DOI 10.1016/j.talanta.2018.05.051.
- [24] C. Willberger, S. Amayri, V. Häußler, R. Scholze, T. Reich, *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, PMID: 31393112, 11537–11543, DOI 10.1021/acs.analchem.9b00997.
- [25] C. Willberger, D. Leichtfuß, S. Amayri, T. Reich, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 4851–4858, DOI 10.1021/acs.inorgchem.8b03407.
- [26] L. K. Fifield, R. S. Carling, R. G. Cresswell, P. A. Hausladen, M. L. di Tada, J. P. Day, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* **2000**, *168*, 427–436, DOI 10.1016/S0168-583X(99)01094-0.
- [27] M. J. Keith-Roach, S. Stürup, D. H. Oughton, H. Dahlgaard, *Analyst* **2002**, *127*, 70–75, DOI 10.1039/b105708c.
- [28] D. J. Rokop, N. C. Schroeder, K. Wolfsberg, *Analytical Chemistry* **1990**, *62*, 1271–1274, DOI 10.1021/ac00212a014.
- [29] F. Wigley, P. E. Warwick, I. W. Croudace, J. Caborn, A. L. Sanchez, *Analytica Chimica Acta* **1999**, *380*, 73–82, DOI 10.1016/S0003-2670(98)00676-X.
- [30] S. Foti, E. Delucchi, V. Akamian, *Analytica Chimica Acta* **1972**, *60*, 261–268, DOI 10.1016/S0003-2670(01)95001-9.

- [31] H. Rimke, G. Herrmann, M. Mang, C. Mühleck, J. Riegel, P. Sattelberger, N. Trautmann, F. Ames, H.-J. Kluge, E.-W. Otten, D. Rehklaus, W. Ruster, F. Scheerer, *Microchimica Acta* **1989**, *99*, 223–230, DOI 10.1007/BF01244676.
- [32] P. Schönberg, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2012**.
- [33] P. Schönberg, C. Mokry, J. Runke, D. Schönenbach, N. Stoöbener, P. Thörle-Pospiech, N. Trautmann, T. Reich, *Analytical Chemistry* **2017**, *89*, 9077–9082, DOI 10.1021/acs.analchem.7b01778.
- [34] N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J. V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, G. Passler, N. Trautmann, A. Turchin, A. Waldek, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1997**, *359*, 378–381, DOI 10.1007/s002160050591.
- [35] N. Trautmann, G. Passler, K. Wendt, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *378*, 348–355, DOI 10.1007/s00216-003-2183-8.
- [36] K. Wendt, C. Geppert, C. M. M. Passler, S. Raeder, F. Schwellnus, K. Wies, N. Trautmann, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, *404*, 2173–2176, DOI 10.1007/s00216-012-6309-8.
- [37] K. Shi, X. Hou, P. Roos, W. Wu, *Analytica Chimica Acta* **2012**, *709*, 1–20, DOI 10.1016/j.aca.2011.10.020.
- [38] L. K. Fifield, R. G. Cresswell, M. L. di Tada, T. R. Ophel, J. P. Day, A. P. Clacher, S. J. King, N. D. Priest, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1996**, *117*, 295–303, DOI 10.1016/0168-583X(96)00287-X.
- [39] M. A. C. Hotchkis, D. P. Child, M. B. Froehlich, A. Wallner, K. Wilcken, M. Williams, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2019**, *438*, 70–76, DOI 10.1016/j.nimb.2018.07.029.
- [40] F. Quinto, C. Busser, T. Faestermann, K. Hain, D. Koll, G. Korschinek, S. Kraft, P. Ludwig, M. Plaschke, T. Schäfer, H. Geckeis, *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, PMID: 30843388, 4585–4591, DOI 10.1021/acs.analchem.8b05765.
- [41] J. Osán, R. D. ans D. Breitner, I. E. Sajó, M. Borchert, K. Appel, Micro-XRF and micro-EXAFS study of the uptake of nickel by argillaceous rocks, Techn. Ber., Jahresbericht, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB), Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), **2010**.
- [42] D. R. Fröhlich, S. Amayri, J. Drebert, D. Grolimund, J. Huth, U. Kaplan, J. Krause, T. Reich, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, *404*, 2151–2162, DOI 10.1007/s00216-012-6290-2.

- [43] T. Reich, S. Amayri, P. J. B. Börner, J. Drebert, D. R. Fröhlich, D. Grolimund, U. Kaplan in *Journal of Physics Conference Series*, **2016**, DOI 10.1088/1742-6596/712/1/012081.
- [44] U. Kaplan, S. Amayri, J. Drebert, A. Rossberg, D. Grolimund, T. Reich, *Environmental Science & Technology* **2017**, *51*, 7892–7902, DOI 10.1021/acs.est.6b06528.
- [45] R. Baragiola, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2004**, *362*, 29–53, DOI 10.1098/rsta.2003.1301.
- [46] J. Vickerman in *TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, (Hrsg.: J. Vickerman, D. Briggs), IM Publishing, Charlton und Surface Spectra Limited, Manchester, UK, **2001**, Kap. 1, S. 1–40.
- [47] H. J. Mathieu, D. Leonard, *High Temperature Materials and Processes* **1998**, *17*, 29–44, DOI <https://doi.org/10.1515/HTMP.1998.17.1-2.29>.
- [48] R. E. Honig, *Journal of Applied Physics* **1958**, *29*, 549, DOI 10.1063/1.1723219.
- [49] J. R. Woodyard, C. B. Cooper, *Journal of Applied Physics* **1964**, *35*, 1107, DOI 10.1063/1.1713576.
- [50] H. Oechsner, E. Stumpe, *Applied physics* **1977**, *14*, 43–47, DOI 10.1007/BF00882632.
- [51] N. Winograd, J. P. Baxter, F. M. Kimock, *Chemical Physics Letters* **1982**, *88*, 581–584, DOI 10.1016/0009-2614(82)85013-6.
- [52] C. H. Becker, K. T. Gillen, *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 1671–1674, DOI 10.1021/ac00273a030.
- [53] H. U. Gersch, K. Wittmaack, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1993**, *11*, 125–135, DOI 10.1116/1.578278.
- [54] W. Bieck, H. Gnaser, H. Oechsner, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1994**, *12*, 2537–2543, DOI 10.1116/1.579053.
- [55] M. Terhorst, R. Mollers, E. Niehuis, A. Benninghoven, *Surface and Interface Analysis* **1992**, *18*, 824–826, DOI 10.1002/sia.740181208.
- [56] T. Henkel, J. Tizard, D. Blagburn, I. Lyon, *Applied Surface Science* **2006**, *252*, Proceedings of the Fifteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS {XVProceedings} of the Fifteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, 7117–7119, DOI 10.1016/j.apsusc.2006.02.139.

- [57] I. V. Veryovkin, W. F. Calaway, C. E. Tripa, J. F. Moore, A. Wucher, M. J. Pellin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, *241*, The Application of Accelerators in Research and Industry Proceedings of the Eighteenth International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry (CAARI 2004) Eighteenth International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, 356–360, DOI 10.1016/j.nimb.2005.07.041.
- [58] D. L. Pappas, D. M. Hrubowchak, M. H. Ervin, N. Winograd, *Science* **1989**, *243*, 64–66, DOI 10.1126/science.243.4887.64.
- [59] H. F. Arlinghaus, M. T. Spaar, T. Tanigaki, A. W. McMahon, P. H. Holloway, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1994**, *12*, 263, DOI 10.1116/1.587151.
- [60] C. Staudt, A. Wucher, J. Bastiaansen, V. Philipsen, E. Vandeweert, P. Lievens, R. E. Silverans, Z. Sroubek, *Physical Review B* **2002**, *66*, 085415, DOI 10.1103/PhysRevB.66.085415.
- [61] G. Vering, C. Crone, P. Kathers, J. Bijma, H. F. Arlinghaus, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 7163–7166, DOI 10.1016/j.apsusc.2006.02.178.
- [62] S. Nishinomiya, N. Kubota, A. Sagara, N. Fukumoto, H. Morita, S. Hayashi, *Surface and Interface Analysis* **2012**, *44*, 641–643, DOI 10.1002/sia.4873.
- [63] M. R. Savina, R. Trappitsch, B. H. Isselhardt, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2018**, *149*, 214–221, DOI 10.1016/j.sab.2018.08.003.
- [64] F. Draude, S. Galla, A. Pelster, J. Tentschert, H. Jungnickel, A. Haase, A. Manton, A. F. Thünemann, A. Taubert, A. Luch, H. F. Arlinghaus, *Surface and Interface Analysis* **2013**, *45*, 286–289, DOI 10.1002/sia.4902.
- [65] H. F. Arlinghaus, N. Thonnard, M. T. Spaar, R. A. Sachleben, G. M. Brown, R. S. Foote, F. V. Sloop, J. R. Peterson, K. B. Jacobson, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1991**, *9*, 1312, DOI 10.1116/1.577618.
- [66] A. Pelster, M. Körsgen, T. Kurosawa, H. Morita, H. F. Arlinghaus, *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, PMID: 27661389, 9638–9646, DOI 10.1021/acs.analchem.6b02415.
- [67] J. E. Parks, D. W. Beekman, H. W. Schmitt, E. H. Taylor, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1985**, *10-11*, 280–284, DOI 10.1016/0168-583X(85)90252-6.
- [68] D. E. Goeringer, W. H. Christie, R. E. Valiga, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 345–349, DOI 10.1021/ac00155a015.

- [69] N. Erdmann, M. Betti, F. Kollmer, A. Benninghoven, C. Gr \ddot{A} ning, V. Philipsen, P. Lievens, R. E. Silverans, E. Vandeweert, *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, PMID: 12964767, 3175–3181, DOI 10.1021/ac0264426.
- [70] N. Erdmann, J.-V. Kratz, N. Trautmann, G. Passler, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 1911–8, DOI 10.1007/s00216-009-2906-6.
- [71] M. Franzmann, H. Bosco, C. Walther, K. Wendt, *International Journal of Mass Spectrometry* **2017**, *423*, 27–32, DOI 10.1016/j.ijms.2017.10.003.
- [72] H. F. Arlinghaus in, (Hrsg.: G. Friedbacher, H. Bubert), Wiley-VCH Verlag, **2011**, Kap. Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS), S. 117–140.
- [73] P. Van der Heide, *Secondary Ion Mass Spectrometry - An Introduction to Principles and Practices*, John Wiley & Sons, **2014**.
- [74] F. A. Stevie in *Secondary Ion Mass Spectrometry: Applications for Depth Profiling and Surface Characterization*, (Hrsg.: C. R. Brundle), Momentum Press, **2016**.
- [75] J. C. Vickerman, *Surface Analysis – The Principal Techniques*, Second, (Hrsg.: J. C. Vickerman, I. S. Gilmore), John Wiley & Sons Ltd, **2009**.
- [76] P. Sigmund, *Physical Review* **1969**, *184*, 383–416, DOI 10.1103/PhysRev.187.768.
- [77] P. Sigmund, *Physical Review* **1969**, *187*, 768, DOI 10.1103/PhysRev.187.768.
- [78] P. Sigmund, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1987**, *27*, 1–20, DOI 10.1016/0168-583X(87)90004-8.
- [79] SRIM, Version 2008.04, J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack; SRIM.com, Chester, USA, **2008**.
- [80] A. Wucher, *Applied Surface Science* **2008**, *255*, Proceedings of the Sixteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVI, 1194–1200, DOI 10.1016/j.apsusc.2008.05.252.
- [81] Z. Šroubek, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1989**, *44*, 317–328, DOI 10.1016/0584-8547(89)80035-7.
- [82] P. Sigmund, *Applied Physics Letters* **1974**, *25*, 169–171, DOI 10.1063/1.1655425.
- [83] R. Behrisch, H. H. Andersen, H. L. Bay, M. T. Robinson, H. E. Rosendaal, P. Sigmund, *Sputtering by Particle Bombardment I*, (Hrsg.: R. Behrisch), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York, **1981**.

- [84] L. Breuer, F. Meinerzhagen, M. Bender, D. Severin, A. Wucher, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2015**, *365, Part B*, Swift Heavy Ions in Matter, 18 â€“ 21 May, 2015, Darmstadt, Germany, 482–489, DOI 10.1016/j.nimb.2015.07.117.
- [85] D. Fink, J. P. Biersack, *Radiation Effects* **1982**, *64*, 89–95, DOI 10.1080/00337578208222995.
- [86] *Secondary Ion Mass Spectrometry, Principles and Applications*, (Hrsg.: J. C. Vickerman, A. Brown, N. M. Reed), Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [87] A. Benninghoven, F. Rüdener, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **1987**.
- [88] C. A. Andersen, J. R. Hinthorne, *Analytical Chemistry* **1973**, *45*, 1421–1438, DOI 10.1021/ac60330a034.
- [89] P. Williams, *Surface Science* **1979**, *90*, 588–634, DOI 10.1016/0039-6028(79)90363-7.
- [90] M. L. Yu, *Physical Review Letters* **1978**, *40*, 574–577, DOI 10.1103/PhysRevLett.40.574.
- [91] P. Joyes, *Journal de Physique France* **1969**, *30*, 243–251, DOI 10.1051/jphys:01969003002-3024300.
- [92] F. Honda, G. M. Lancaster, Y. Fukuda, J. W. Rabalais, *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*, 4931–4937, DOI 10.1063/1.436480.
- [93] R. G. Orth, H. T. Jonkman, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 1834–1842, DOI 10.1021/ja00371a010.
- [94] W. Gerhard, C. Plog, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1983**, *54*, 59–70, DOI 10.1007/BF01507950.
- [95] C. Plog, W. Gerhard, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1983**, *54*, 71–86, DOI 10.1007/BF01507951.
- [96] A. Benninghoven in *Ion Formation from Organic Solids*, (Hrsg.: A. Benninghoven), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1983**, S. 64–89.
- [97] S. J. Pachuta, R. G. Cooks, *Chemical Reviews* **1987**, *87*, 647–669, DOI 10.1021/cr00079a009.
- [98] M. W. Thompson, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **1968**, *18*, 377–414, DOI 10.1080/14786436808227358.
- [99] D. Lipinsky, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1995**.

- [100] G. Bräuer, D. Hasselkamp, W. Krüger, A. Scharmann, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1985**, *12*, 458–463, DOI 10.1016/0168-583X(85)90500-2.
- [101] M. Franzmann, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2018**, DOI 10.15488/3260.
- [102] E. (IDE), Version 4.6, Eclipse Foundation, Ottawa, Kanada, **2016**.
- [103] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), Vieweg + Teubner, **2006**.
- [104] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, (Hrsg.: J. Chalice, E. Fahlgren, C. Botting, A. Sobel), Pearson Prentice Hall, **2005**.
- [105] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, Longman Scientific & Technical, **1983**.
- [106] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik: Eine Einführung*, 5. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, **1997**, DOI 10.1007/978-3-663-01606-9.
- [107] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**, DOI 10.1007/978-3-642-03911-9.
- [108] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**, DOI 10.1007/978-3-642-29944-5.
- [109] D. Studer, S. Heinitz, R. Heinke, P. Naubereit, R. Dressler, C. Guerrero, U. Köster, D. Schumann, K. Wendt, *Physical Review A* **2019**, *99*, 062513, DOI 10.1103/PhysRevA.99.062513.
- [110] N. Kneip in 4. Projektstatusgespräch zur BMBF-geförderten Nuklearen Sicherheitsforschung, **2019**.
- [111] P. Kunz, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2004**.
- [112] N. Stöbener, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [113] J. Riegel, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1992**.
- [114] H. J. Dietrich, *Laserspektroskopie und Laserspektrometrie Band IV: Langlebige, molekulare Rydbergzustände in der ZEKE-Spektroskopie: Ionisationsdynamik und neue experimentelle Techniken*, (Hrsg.: K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag), Herbert Utz Verlag Wissenschaft München, **1997**.
- [115] V. S. Letokhov, *Springer Series in Chemical Physics: Nonlinear Laser Chemistry — Multiple-Photon Excitation, Bd. 22*, (Hrsg.: F. J. Comes), Springer Berlin Heidelberg, **2010**, DOI 10.1002/bbpc.19840880123.
- [116] R. Jastrow, *Physical Review* **1948**, *73*, 60–67, DOI 10.1103/PhysRev.73.60.

- [117] W. Demtröder, *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**, DOI 10.1007/978-3-540-33793-5.
- [118] C. Grüning, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- [119] J. H. Gross, *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*, Zweite Auflage, (Hrsg.: K. Beifuss), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**.
- [120] P. Schönberg, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2019**.
- [121] Iontof SurfaceLab Manual, IONTOF GmbH, Münster, Deutschland, **2017**.
- [122] SurfaceLab, Version 6.6, IONTOF GmbH, Münster, Deutschland, **2016**.
- [123] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Applied Surface Science* **2002**, *187*, 89–100, DOI 10.1016/S0169-4332(01)00787-5.
- [124] K. Yamada, N. Fujiyama, J. Sameshima, R. Kamoto, A. Karen, *Applied Surface Science* **2003**, *203-204*, Secondary ion mass spectrometry SIMS XIII, 512–515, DOI 10.1016/S0169-4332(02)00767-5.
- [125] P. Klopp, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1997**.
- [126] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, WILEY-VCH Verlag, **2008**.
- [127] S. Raeder, T. Kron, R. Heinke, J. L. Henares, N. Lecesne, P. Schönberg, M. Trümper, K. Wendt, *Hyperfine Interactions* **2017**, *238*, DOI 10.1007/s10751-016-1389-z.
- [128] K. Blaum, B. A. Bushaw, S. Diel, C. Geppert, A. Kuschnick, P. Müller, W. Nörtershäuser, A. Schmitt, K. Wendt, *European Physical Journal D: Atomic Molecular and Optical Physics* **2000**, *11*, 37–44, DOI 10.1007/s100530070103.
- [129] D. Schönenbach, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2016**.
- [130] F. J. Urban, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1994**.
- [131] O. Keller, N. Erdmann, V. Janzen, O. Kling, U. Tharun, N. Trautmann, F. Helleis, K.-H. Georgi, Entwicklung eines neuen Meßsystems für die Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie, Jahresbericht Institut für Kernchemie, **2005**.
- [132] M. Wojdyr, *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*, 1126–1128, DOI 10.1107/S0021889810030499.
- [133] QtiPlot, Version 1.0.0-rc3, Ion Vasilief, **2018**.
- [134] F. Engelberger, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2006**.
- [135] B. Eichler, S. Hübener, N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann, G. Passler, F.-J. Urban, *Radiochimica Acta* **1997**, *79*, 221–234, DOI 10.1524/ract.1997.79.4.221.

- [136] T. Sakamoto, J. Kawasaki, M. Koizumi, *Applied Surface Science* **2008**, *255*, Proceedings of the Sixteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVI, 1580–1583, DOI 10.1016/j.apsusc.2008.05.006.
- [137] H. F. Arlinghaus, M. T. Spaar, R. C. Switzer, G. W. Kabalka, *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, PMID: 9271061, 3169–3176, DOI 10.1021/ac970036i.
- [138] M. J. Pellin, C. E. Young, W. F. Calaway, D. M. Gruen, *Surface Science* **1984**, *144*, 619–637, DOI 10.1016/0039-6028(84)90123-7.
- [139] E. Aschauer, R. Fasching, G. Urban, G. Nicolussi, W. Husinsky, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *381*, 143–150, DOI 10.1016/0022-0728(94)03656-N.
- [140] W. Husinsky, P. Wurz, A. Traunfellner, G. Betz, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1991**, *341*, 12–16, DOI 10.1007/BF00322098.
- [141] F. Berg, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2018**.
- [142] M. Wojdyr, S. Gierlotka, J. Folmer, M. Richardson, Fityk 1.3.1 - User's Manual.
- [143] M. Excel, Version 2010, Microsoft Corporation, Redmond, USA, **2010**.
- [144] CorelDRAW Graphics Suite, Version X7 V5, Corel Corporation, Ottawa, Kanada, **2014**.
- [145] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, I. W. Fletcher, M. P. Seah, *Applied Surface Science* **2008**, *255*, Proceedings of the Sixteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVI, 1560–1563, DOI 10.1016/j.apsusc.2008.05.164.
- [146] S. Raeder, N. Stöbener, T. Gottwald, G. Passler, T. Reich, N. Trautmann, K. Wendt, *Spectrochimica Acta Part B* **2011**, *66*, 242–247, DOI 10.1016/j.sab.2011.02.002.
- [147] K. Blaum, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2000**.
- [148] A. Schmitt, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2004**.
- [149] W. Berthold, A. Wucher, *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 2181–2184, DOI 10.1103/PhysRevLett.76.2181.
- [150] E. Vandeweert, P. Lievens, V. Philippen, J. Bastiaansen, R. E. Silverans, *Physical Review B* **2001**, *64*, 195417, DOI 10.1103/PhysRevB.64.195417.
- [151] J. München, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.
- [152] R. Haas, S. Lohse, C. E. Düllmann, K. Eberhardt, C. Mokry, J. Runke, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **2017**, *874*, 43–49, DOI 10.1016/j.nima.2017.08.027.
- [153] IDFix, Version 14.6.0, SAMx, Lavaderns, Frankreich.

- [154] P. R. Danesi, A. Markowicz, E. Chinea-Cano, W. Burkart, B. Salbu, D. Donohue, F. Ruedenauer, M. Hedberg, S. Vogt, P. Zahradnik, A. Ciurapinski, *Journal of Environmental Radioactivity* **2003**, *64*, Depleted Uranium, 143–154, DOI 10.1016/S0265-931X(02)00045-0.
- [155] B. Salbu, T. Krekling, *Analyst* **1998**, *123*, 843–850, DOI 10.1039/A800314I.
- [156] T. E. Laboratory, Radioactive particles in the Environment: Sources, Particle Characterization and Analytical Techniques, Techn. Ber., International Atomic Energy Agency (IAEA), **2011**.
- [157] M. Weiss, H. Bosco, M. Raiwa, K. Wendt, C. Walther in 13th International Symposium on Nuclear and Environmental Radiochemical Analysis - Book of Abstracts, **2018**.
- [158] Origin, Version 7.5, OriginLab, Northampton, USA, **2003**.
- [159] R. A. Baragiola, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1993**, *78*, 223–238, DOI 10.1016/0168-583X(93)95803-D.
- [160] H. Hutter in, (Hrsg.: G. Friedbacher, H. Bubert), Wiley-VCH Verlag, **2011**, Kap. Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), S. 141–160.
- [161] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, M. P. Seah, A. P. Levick, A. G. Shard, *Surface and Interface Analysis* **2012**, *44*, 238–245, DOI 10.1002/sia.3833.
- [162] P. Opalinuston, Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Techn. Ber. 02-03, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, **2002**.
- [163] P. J. B. Börner, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2017**.
- [164] M. G. Śliwiński, K. Kitajima, R. Kozdon, M. J. Spicuzza, J. H. Fournelle, A. Denny, J. W. Valley, *Geostandards and Geoanalytical Research* **2016**, *40*, 173–184, DOI 10.1111/j.1751-908X.2015.00380.x.
- [165] L. D. Gelb, A. V. Walker, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2018**, *36*, 03F127-1–03F127-7, DOI 10.1116/1.5019682.
- [166] U. Kaplan, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [167] F. J. Pearson, Opalinus Clay experimental water: A1 type, PSI interner Bericht TM-44-98-07 Version 980318, Paul Scherrer Institut, **1998**.
- [168] D. Hagenlocher, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2018**.
- [169] F. M. Kimock, J. P. Baxter, N. Winograd, *Surface Science* **1983**, *124*, L41–L48, DOI 10.1016/0039-6028(83)90790-2.

- [170] F. M. Kimock, J. P. Baxter, D. L. Pappas, P. H. Kobrin, N. Winograd, *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 2782–2791, DOI 10.1021/ac00278a034.
- [171] C. D. Lawrence in, (Hrsg.: P. C. Hewlett), Butterworth-Heinemann, Elsevier, **2008**, Kap. The constitution and specification of Portland Cements, S. 131–193.
- [172] N. D. M. Evans, *Cement and Concrete Research* **2008**, *38*, 543–553, DOI 10.1016/j.cemconres.2007.11.004.
- [173] A. T. Jakubick, R. W. Gillham, I. Kahl, M. Robin, *MRS Proceedings* **1986**, *84*, 355, DOI 10.1557/PROC-84-355.
- [174] M. I. Walker, W. A. McKay, *Estuarine Coastal and Shelf Science* **1991**, *32*, 385–393, DOI 10.1016/0272-7714(91)90050-L.
- [175] W. A. McKay, N. J. Pattenden, *Journal of Environmental Radioactivity* **1993**, *18*, 99–132, DOI 10.1016/0265-931X(93)90075-I.
- [176] M. J. Karcher, S. Gerland, I. H. Harms, M. Iosjpe, H. E. Heldal, P. J. Kershaw, M. Sickel, *Journal of Environmental Radioactivity* **2004**, *74*, Papers from the International Conference on Radioactivity in the Environment, Monaco, 1-5 September 2002, 185–198, DOI 10.1016/j.jenvrad.2004.01.026.
- [177] P. McDonald in *Environmental Radiochemical Analysis IV*, The Royal Society of Chemistry, **2011**, S. 87–94, DOI 10.1039/9781849732949-00087.
- [178] D. Meyer, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [179] N. Trautmann, H. Folger, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **1989**, *282*, 102–106, DOI 10.1016/0168-9002(89)90117-4.
- [180] T. Wunderlich, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2006**.
- [181] E. E. S. H. Kopfermann, *Nuclear Moments*, (Hrsg.: H. S. W. Massey), Academic Press Inc., **1958**.
- [182] A. Lohmann, Bachelorarbeit, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2018**.
- [183] Der Rat der Europäischen Union, VERORDNUNG (Euratom) 2016/52 DES RATES vom 15. Januar 2016 zur Festlegung von Höchstwerten an Radioaktivität in Lebens- und Futtermitteln im Falle eines nuklearen Unfalls oder eines anderen radiologischen Notfalls und zur Aufhebung der Verordnung (Euratom) Nr. 3954/87 des Rates und der Verordnungen (Euratom) Nr. 944/89 und (Euratom) Nr. 770/90 der Kommission, Amtsblatt L 13/2 20.01.2016.

-
- [184] J. Till, K. R. Meyer, J. W. Aanenson, G. G. Killough, A. S. Rood, D. J. Thorne, H. A. Grogan, W. K. Sinclair, Final Report - Technical Project Summary - The Rocky Flats Soil Action Level Independent Review, Techn. Ber., Radionuclide Soil Action Level Oversight Panel, **2000**.
- [185] Office of Radiation and Indoor Air and Office of Emergency and Remedial Response, Soil Screening Guidance for Radionuclides: User's Guide, Techn. Ber., U.S. Environmental Protection Agency Washington, **2000**.
- [186] Der Rat der Europäischen Union, RICHTLINIE 2013/59/EURATOM DES RATES vom 5. Dezember 2013 - zur Festlegung grundlegender Sicherheitsnormen für den Schutz vor den Gefahren einer Exposition gegenüber ionisierender Strahlung und zur Aufhebung der Richtlinien 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom und 2003/122/Euratom, Amtsblatt L 13/1 17.01.2014.
- [187] L. Wang, T. Yang, Z. Xiong, L. Tang, Y. Yang, L. Yang, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, *283*, 111–116, DOI 10.1007/s10967-009-0129-0.