

Aufbau und Charakterisierung eines Laser-SNMS Systems für die ortsaufgelöste Ultraspurenanalyse von Radionukliden in Umweltproben

Dissertation

zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich 09 Chemie, Pharmazie, Geographie und
Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Pascal Schönberg
geboren in Neuwied

Mainz 2020
D77

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2020

Zusammenfassung

Im Rahmen der Endlagerforschung und Umweltüberwachung langlebiger Radionuklide wie ^{239}Pu , ^{237}Np oder ^{99}Tc sind Methoden zur Untersuchung des geochemischen Verhaltens sowie dem Nachweis geringster Mengen, zur Nachbildung der Verhältnisse im Fernfeld eines Endlagers und im Kontext der nuklearen Forensik, wichtige Werkzeuge für die Sicherheits- und Spurenanalyse.

In der vorliegenden Arbeit wird die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) zur Ultraspurenanalyse von Pu und Tc vorgestellt. Der mehrstufige, resonante Ionisationsprozess mittels Laserlicht in Verbindung mit massenspektrometrischen Verfahren erlaubt einen hochgradig elementselektiven und nahezu isobarenfreien Nachweis langlebiger Radionuklide.

Der Prozess der routinemäßigen Analyse von $^{239/240}\text{Pu}$ in Umweltproben mittels RIMS wird vorgestellt und es konnte durch Optimierung eine stabile Erhöhung der Effizienz auf 10^{-5} für den Nachweis von einigen hundert ag Pu in 2 g Probenmaterial erreicht werden.

Weiterhin wurde ein neuer ^{97}Tc -Tracer eingehend charakterisiert und die Methode für den Nachweis von ^{99g}Tc weiterentwickelt. In einer Bodenprobe konnte eine Menge von $1,5 \cdot 10^9$ Atome ^{99g}Tc unter Verwendung des ^{97}Tc Tracers mittels RIMS quantifiziert werden, was den erstmaligen Einsatz der Methode in diesem Kontext darstellt.

Zur Untersuchung des geochemischen Verhaltens bei Austritt der Radionuklide und Kontakt mit dem Wirtsgestein im Endlager werden orts aufgelöste Messmethoden im Hinblick auf redoxaktive und immobilisierende Phasen benötigt. Hierfür wurde ein kommerzielles Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) wieder in Betrieb genommen, technisch modernisiert, optimiert und für den Einsatz in der Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (Laser-SNMS) erweitert. Die Methode nutzt die Vorteile der Resonanzionisation in Kombination mit orts aufgelösten Messungen mittels SIMS. Durch diesen, von der Probenmatrix unabhängigen, Ionisationsprozess verhindert die Laser-SNMS falsch-positive Signale in orts aufgelösten Verteilung, wie sie in der SIMS auftreten können.

Der Strahltransport und Einkopplung des Laserlichtes in das SIMS System sowie Verknüpfung der zeitlichen Ansteuerung von SIMS und Lasersystem wurden technisch realisiert. Nach Optimierung des SIMS-Prozesses, wurde das System eingehend für den Laser-SNMS Betrieb mittels Messungen von Gd optimiert und charakterisiert, bei erreichbaren lateralen Auflösungen von 6–9 μm mit einer Massenauflösung von ~ 700 . Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, wurde die Methode auf die Messung von ^{239}Pu erweitert. An Elektrolyseproben mit bekannter Pu-Belegung konnten Effizienzen im Bereich von $7 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden. Mittels Laser-SNMS konnte noch eine Menge von $\sim 2 \cdot 10^6$ Atome ^{239}Pu im analysierten Bereich nachgewiesen werden, in SIMS hingegen kein Signal mehr identifiziert werden, was die Stärke der Methode demonstriert.

In einer ersten Anwendung der Laser-SNMS auf endlagerrelevante Proben wurden mit ^{239}Pu kontaktierte Pyrit-Partikel mit SIMS und Laser-SNMS untersucht. Hierbei konnten Einflüsse von Topographie und Matrixeffekten auf SIMS-Signale sowie dahingehende Vorteile der Laser-SNMS untersucht und die erfolgreiche Anwendung der Methode auf diese Art von Proben demonstriert werden.

Abstract

In the context of the safety assessment of a possible nuclear waste repository and nuclear forensics of long-lived radionuclides, such as ^{239}Pu , ^{237}Np or ^{99}Tc the need for methods that provide the possibility of laterally resolved surface imaging and detection of lowest amounts of these elements, arises. Such methods provide important information with regard to the geochemical behavior in the far-field of the repository and environmental monitoring.

The work presented herein shows the possibilities of Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS) for the ultra-trace analysis of Pu and Tc. An element-specific ionization process using multi-step resonant laser excitation is used in combination with mass spectrometric techniques allowing for a highly selective detection of long-lived radionuclides almost free of isobaric interferences.

The principle of the routinely applied ultra-trace analysis of $^{239/240}\text{Pu}$ in environmental samples is presented and followed by optimizations of the process that lead to a stable increase in the efficiency to 10^{-5} which makes the detection of a few hundred ag Pu in 2 g untreated sample material possible.

In further development of the RIMS method, a new ^{97}Tc tracer was thoroughly characterized and prepared for the application in the ultra-trace analysis of ^{99}Tc . This ^{97}Tc tracer was successfully used to quantify a previously unknown amount of ^{99}Tc in a soil sample using RIMS, which marks the first time application of the method for this purpose.

In case of a leakage and subsequent interaction of the radionuclides with the repository's host rock, the important redox-active and immobilizing mineral phases have to be identified. This was realized by recommissioning of a commercial Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) system, that was subsequently technologically upgraded, optimized and augmented for the application of Laser-Secondary Neutral Mass Spectrometry (Laser-SNMS). Laser-SNMS utilizes the advantages of resonance ionization in combination with the lateral resolving capabilities of SIMS. Thus, the method allows for a matrix-independent ionization that neutralizes a false-positive signal in laterally resolved images, that can occur in SIMS. Beam transport and feeding of the laser light into the SIMS sample chamber as well as a linking of the timing of SIMS and laser system have been implemented. After optimization of the SIMS process the system was extensively optimized and characterized for the application of Laser-SNMS by measurements of Gd. A lateral resolution of 6–9 μm and a mass resolution of ~ 700 could be realized. Following this groundwork, the method was extended for the measurement of ^{239}Pu using samples of specified amounts of ^{239}Pu electrodeposited onto Ti-foil. This led to efficiencies of $7 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-4}$. A small field of view containing a total of $\sim 2 \cdot 10^6$ atoms was analyzed with SIMS and Laser-SNMS. Whereas the SIMS measurement did not provide a signal distinguishable from background noise, a distinct ^{239}Pu peak could be identified using Laser-SNMS, impressively demonstrating the strengths of the method.

In a first application to samples originating from a possible repository host rock, pyrite particles contacted with ^{239}Pu were analyzed with SIMS and Laser-SNMS. The effects of sample topography and matrix effects on SIMS measurements and respective advantages of Laser-SNMS were investigated and the successful application of the method to these kind of samples could be demonstrated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen zur Arbeit	5
2.1	Sputterprozess	6
2.1.1	Wechselwirkung zwischen Primärionen und Probe	6
2.1.2	Ionisationsprozesse	13
2.1.3	Einflüsse auf das Messsignal	13
2.2	Laserionisation	17
2.2.1	Licht-Atom-Wechselwirkung	17
2.2.2	Ti:Saphir-Laser	18
2.2.3	Prinzip der Resonanzionisation	19
2.3	Massenspektrometrische Trennung von Ionen	21
2.3.1	Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS)	22
2.4	Methoden: RIMS, TOF-SIMS und Laser-SNMS	25
2.4.1	RIMS	25
2.5	SIMS und Laser-SNMS	26
2.5.1	SIMS	26
2.5.2	Laser-SNMS	27
3	Experimenteller Aufbau	29
3.1	Ti:Saphir Lasersystem	29
3.2	RIMS-System	32
3.3	TOF-SIMS III System	34
3.3.1	Ga-LMIG	36
3.3.2	Flugzeit-Massenanalysator	37
3.3.3	Upgrade des TOF-SIMS III	38
3.4	Aktueller Stand des TOF-SIMS III/Laser-SNMS Systems	39
3.4.1	Strahltransport und Einkopplung des Laserlichtes in das TOF-SIMS-System	42
4	Ultraspurenanalyse von Umweltproben mit RIMS	45
4.1	Bestimmung des Pu-Gehaltes in Umweltproben	45
4.1.1	Chemischer Trennungsgang zur Separation von Pu aus Umweltproben	46
4.1.2	Probenpräparation für die RIMS-Messung von Pu	47
4.1.3	Anregungsschemata für die Resonanzionisation von Plutoniumisotopen	48

4.1.4	Ablauf einer RIMS-Messung zur Pu-Bestimmung	49
4.1.5	Auswertung einer RIMS-Messung	50
4.1.6	²⁴⁴ Pu-Tracer	52
4.1.7	Bestimmung des Pu-Gehaltes in Umweltproben am Beispiel - Anwendung einer neuen Auswerte-Routine	59
4.1.8	Probleme und Optimierungen der Pu-Analyse in Umweltproben mittels RIMS	61
4.2	Bestimmung des Tc-Gehaltes in Umweltproben	77
4.2.1	Probenpräparation für die RIMS-Messung von Tc	77
4.2.2	⁹⁷ Tc-Tracer	80
4.2.3	Isotopenverhältnismessungen und Vergleich mit ICP-MS	88
4.2.4	Quantifizierung von ⁹⁹ Tc in einer Bodenprobe mittels RIMS	92
5	Inbetriebnahme der TOF-SIMS	95
5.1	Betrieb der TOF-SIMS	95
5.1.1	Ablauf eines SIMS-Messzyklus	95
5.1.2	Betriebsmodi der Ga-LMIG	96
5.1.3	Auswertung und Darstellung der SIMS-Spektren	101
5.2	Messungen im TOF-SIMS Modus	101
5.2.1	SIMS Messungen an aufgetropfter Np-Lösung	102
5.2.2	SIMS Messungen an mit Np kontaktiertem Opalinuston	112
6	Implementierung der Laser-SNMS	125
6.1	TOF-SIMS Messungen bei größerem Abstand zur Probe: Crossover Mode	125
6.2	Experimentelle Umsetzung des Laser-SNMS Modus	129
6.2.1	Unterdrückung der Sekundärionen	131
6.2.2	Zeitliche Ansteuerung TOF-SIMS und Ti:Sa-System für die Laser-SNMS	133
6.3	Inbetriebnahme und Optimierung der Laser-SNMS mittels Messungen an Gadolinium	135
6.3.1	Scan der TOF-Parameter und der Laserposition	137
6.3.2	Scan der Timings für Extraction Delay, Laser Delay und Primärionenspulsbreite	144
6.3.3	Ergebnisse der Optimierung der Laser-SNMS mittels Gadolinium	152
7	Optimierung und Charakterisierung der Laser-SNMS an Pu-Proben	167
7.1	Probenpräparation für die Laser-SNMS an Plutonium	167
7.1.1	γ -spektrometrische Bestimmung der Konzentration der Stammlösung	167
7.1.2	Untersuchungen der Stammlösung mit UV-Vis	168
7.1.3	Elektrolytische Probenpräparation	172
7.1.4	Untersuchungen der elektrolytischen Abscheidung mittels XPS	174
7.2	Optimierungen der Laser-SNMS an Plutonium	178
7.2.1	Optimierung der Betriebsparameter der Ti:Sa-Laser für die Laser-SNMS an Pu	179

7.2.2 Optimierung der Betriebsparameter des Laser-SNMS Setups für Messungen an Pu	182
7.3 Effizienz der Laser-SNMS an Plutonium	184
8 Erste Anwendung der Laser-SNMS an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln	197
8.1 Präparation mit Pu kontaktierter Pyrit-Partikel	197
8.2 Messungen an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln	199
8.2.1 Partikel 1: Framboidaler Sphäroid	201
8.2.2 Partikel 2: Sekundärphasen-zementierte μ -Kristallite	207
8.2.3 Partikel 3: Framboidales Konglomerat	215
8.2.4 Fazit der ersten Anwendung der Laser-SNMS an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln	223
9 Zusammenfassung und Ausblick	225
A Bethe-Bloch Formel	231
B Pu-RIMS	233
C XPS-Spektren der mit Ti beschichteten Ta-Filamente	237
D Tc-RIMS	239
E Erste Optimierungen der Laser-SNMS mittels Messungen an Gd	245
F Charakterisierung und Optimierung der Laser-SNMS an Pu-Proben	247
G Erste Anwendung der Laser-SNMS an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln	251
H Matlab-Programme	255
H.1 Matlab-Routine zur Auswertung der Umweltproben	255
H.1.1 Funktion zur Addition der einzelnen RIMS-Scans	258
H.1.2 Funktion zum Fit der Spektren	258
H.1.3 Funktion zur Formatierung des Plots	263
H.2 Matlab-Routinen zur Auswertung von SIMS-Messungen	264
H.2.1 Einlesen und abspeichern der .grd Rohdaten	264
H.2.2 Verarbeitung der konvertierten Rohdaten	266
Abbildungsverzeichnis	271
Tabellenverzeichnis	277
Literatur	281

1 Einführung und Motivation

Seit dem Beschluss zum Ausstieg aus der Atomenergie in Deutschland vom 6. August 2011 werden bis spätestens 2022 alle Kernkraftwerke in Deutschland stillgelegt. Trotz des Ausstieges bleibt die sichere Entsorgung und Endlagerung des bei der zivilen Nutzung der Kernenergie anfallenden Abfalls weiter eine der großen gesellschaftlichen Aufgaben in diesem Jahrhundert.

Im Rahmen der Entsorgung dieser wärmeentwickelnden radioaktiven Abfälle muss über einen Zeitraum von einer Millionen Jahre¹ die Sicherheit und Integrität des Endlagers gewährleistet und ein Austritt der Radionuklide bzw. ein Eindringen in die Biosphäre oder Grundwässer verhindert sein. Aus diesem Grund ist eine Kenntnis über das geochemische Verhalten von Pu und minoren Actiniden sowie langlebigen Spaltprodukten, wie beispielsweise ^{99g}Tc oder ¹²⁹I, von größter Bedeutung für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers im Fall einer Leckage der Lagerbehälter.

Die erwartete Lebensdauer eines Endlagerbehälters ist mit ca. 600 Jahren gegenüber der notwendigen sicheren Einlagerungszeit kurz. Da bereits nach dieser Dauer der Einlagerung der abgebrannten Brennstäbe die Radiotoxizität des Pu zu dominieren beginnt, muss auf dieses Element besonderes Augenmerk in der Langzeitanalyse hinsichtlich seines Migrations- und Sorptionsverhaltens gelegt werden [1, 2].

In Deutschland wird die tiefengeologische Einlagerung in Salzstöcken, Granit oder Tonsteinformationen in Betracht gezogen. Als untersuchungswürdig identifiziert wurden Tonsteinvorkommen in der Kreide Norddeutschlands und im Jura Nord- und Süddeutschlands [3]. Das den Ton durchdringende Porenwasser in Norddeutschland weist eine höhere Salinität gegenüber den süddeutschen Tonsteinvorkommen auf. Für Experimente in der Endlagerforschung wird im Institut für Kernchemie der sogenannte Opalinuston (OPA) eingesetzt, welcher beispielsweise als Ausläufer einer Mächtigkeit im schweizer Staatsgebiet in Süddeutschland zu finden ist.

Die redox- und geochemischen Einflüsse auf Migration und Sorption des freigesetzten Pu in diesem Wirtsgestein sowie einer geotechnischen Barriere im Endlager müssen genau betrachtet werden [4]. Opalinuston ist ein sehr heterogenes Tongestein, dessen unterschiedliche Mineralphasen sich verschieden auf die Chemie der freigesetzten Radionuklide auswirken können [5], sodass eine Analyse dieses Verhaltens nicht in makroskopischen Sorptionsexperimenten bestimmt werden kann.

¹Nach dieser Zeit entspricht die Radiotoxizität derer natürlicher Uranvorkommen.

Aus diesem Grund werden orts aufgelöste Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Radionukliden und den Konstituenten des Opalinustons durchgeführt, die lokale Inhomogenitäten und Hotspots in der Radionuklidverteilung bestätigen [6]. Hierbei konnten beispielsweise erhöhte Radionuklidkonzentrationen in der Nähe von eisenhaltigen Mineralphasen wie Pyrit identifiziert werden, die eine stark reduzierende Umgebung bilden [7–9]. Gleichzeitig findet womöglich nach der Reduktion die Sorption erst an umgebenden Mineralphasen wie beispielsweise Kaolinit statt [10]. Dieses Themenfeld erweitert sich noch in seiner Komplexität, wird eine mögliche Wechselwirkung zwischen der geotechnischen Barriere (z.B. Zement) und dem Wirtsgestein betrachtet, sodass diese Untersuchungen weiter verfolgt werden müssen.

Die zuvor angesprochenen orts aufgelösten Untersuchungen werden aufgrund ihrer hohen Selektivität und Auflösung häufig mittels Synchrotron-basierter Techniken wie Mikro-Röntgenfluoreszenz (μ -XRF) durchgeführt. Unabhängig der Vorteile dieser Methode, ist sie gleichzeitig durch die Notwendigkeit eines leistungsstarken Synchrotron-Rings im Hinblick auf verfügbare Strahlzeiten und damit verbundene Kosten limitiert.

Die Methode der *Sekundärionen-Massenspektrometrie* (SIMS) nutzt den Abtrag (*Sputtern*) und orts aufgelösten Nachweis von Atomen durch Abrastern einer Oberfläche mit einem fokussierten Ionenstrahl. Kommerziell erhältliche Geräte erlauben im Labormaßstab die Aufnahme massenselektiver Verteilungen bei lateralen Auflösungen im nm- μ m-Bereich [11]. Da eine Messung mittels SIMS allerdings mitunter keine Trennung von Isobaren im Massenspektrum erlaubt, können ebenfalls im Sputterprozess entstehenden Neutralteilchen mittels resonanter Laserstrahlung elementselektiv nachionisiert werden und so eine deutliche Unterdrückung von Isobaren, Untergrund im Massenspektrum und damit verbunden eine Erhöhung des Kontrastes in orts aufgelösten Messungen erreicht werden [11–14]. Diese Methode wird als *Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie* (Laser-SNMS) bezeichnet.

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojektes *Secondary Ionisation of Radioactive Isotopes for Ultra trace analysis with Spatial resolution* (SIRIUS, Förderkennzeichen 02NUK044B) zwischen dem Institut für Kernchemie, dem Institut für Physik (Johannes Gutenberg-Universität Mainz) und dem Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (Leibniz Universität Hannover) wurde für diese Arbeit ein kommerzielles TOF-SIMS² System wieder in Betrieb genommen und für die Laser-SNMS zum Nachweis von Pu erweitert und optimiert.

Das Institut für Kernchemie und das Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz arbeiten weiterhin seit über 30 Jahren eng auf dem Gebiet der Ultraspurenanalyse von Radionukliden zusammen. So wird das Prinzip der *Resonanzionisations-Massenspektrometrie* (RIMS), das die elementselektive Resonanzionisation mit einem massenspektrometrischen Nachweis kombiniert, stetig weiterentwickelt und für die Anwendung auf weitere Radionuklide erweitert [15–34]. Dank dieser Arbeiten ist inzwischen mit dem RIMS-

²Flugzeit-Massenanalysator (*Time of Flight*), vgl. Kap 2.3.1.

Aufbau im Institut für Kernchemie ein hochempfindlicher Nachweis von mitunter bis zu einiger hundert ag Pu in 2 g verarbeitetem Probenmaterial möglich. Die Erkenntnisse und Fortschritte dieser Arbeiten flossen ebenso in den Aufbau des Laser-SNMS Systems mit ein.

Einer der Hintergründe dieser Entwicklungen besteht in der Umweltüberwachung hinsichtlich der Freisetzung von Radionukliden in die Umwelt im Rahmen eines regelmäßigen "Monitoring" zum Schutz von Mensch und Umwelt.

In jährlichen Messungen führt das Institut für Kernchemie Analysen an Umweltproben für das Land Rheinland-Pfalz durch, um den Gehalt sowie das Verhältnis von ^{239}Pu und ^{240}Pu zu bestimmen. Typischerweise liegen in diesen Proben Mengen von $1 \cdot 10^6$ – $1 \cdot 10^7$ Atome (fg-Bereich) $^{239/240}\text{Pu}$ pro g Probenmaterial vor, die aufgrund ihrer Halbwertszeit³ mit konventionellen radiometrischen Methoden nicht mehr nachweisbar sind.

Weiterhin erlaubt eine Analyse von Isotopenverhältnissen, den Ursprung einer Kontamination zu bestimmen [35]. Dank der Unterdrückung isobarer Interferenzen erlaubt es die RIMS, Abweichungen gegen über dem aus oberirdischen Kernwaffentests resultierenden $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis von 0,18 [36–38]⁴ genau zu bestimmen. Eine deutliche Verschiebung zu diesem "Fallout-Plutonium" bedeutet eine Kontamination bzw. Freisetzung aus einer neuen Quelle, wie beispielsweise der Havarie des Reaktors in Tschernobyl 1986 [39].

Nukleare Forensik mittels RIMS kann auch auf Spaltprodukte, wie $^{99\text{g}}\text{Tc}$ erweitert werden. Mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ a ist ein radiometrischer Nachweis geringer Konzentrationen (10^{-8} – 10^{-14} M), wie sie beispielsweise bei einer Freisetzung aus der Wiederaufarbeitungsanlage in Sellafield, UK oder dem Reaktorunfall in Fukushima auftreten können [40, 41], nicht mehr durchzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die erstmalige quantitative Bestimmung von $^{99\text{g}}\text{Tc}$ in einer Bodenprobe mittels RIMS unter Verwendung eines ^{97}Tc -Tracerisotops durchgeführt werden [32, 33].

NB *Der experimentelle Teil dieser Arbeit gliedert sich in zwei getrennte Themengebiete auf:*

Im ersten Drittel werden Arbeiten zur Analytik mit dem RIMS-Aufbau des Institutes für Kernchemie behandelt. Hierbei wird auf Optimierungen und Ergebnisse zur Umweltprobenanalytik von Pu sowie Weiterentwicklung der Analytik von $^{99\text{g}}\text{Tc}$ und dem quantitativen Nachweis des Spaltproduktes in einer Bodenprobe eingegangen.

Der restliche Teil dieser Arbeit thematisiert die Adaption des TOF-SIMS Systems sowie Aufbau und Optimierung der Laser-SNMS für Messungen von Gd und Pu bis hin zu einer ersten Anwendung auf mit Pu kontaktierten Pyritpartikel.

Eine Beschreibung der Theorie sowie der verwendeten experimentellen Aufbauten greift für beide Themenkomplexe ineinander und ist zusammenhängend dargestellt.

³ ^{239}Pu : $t_{1/2} = 2,41 \cdot 10^4$ a, ^{240}Pu : $t_{1/2} = 6,561 \cdot 10^3$ a.

⁴Dieses Verhältnis findet sich heute überall auf der nördlichen Hemisphäre.

2 Theoretische Grundlagen zur Arbeit

NB In diesem Kapitel wird die relevante Theorie zur Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) sowie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bzw. Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (Laser-SNMS) in Kürze dargelegt werden, um die experimentellen Arbeiten in den zugehörigen theoretischen Kontext zu setzen. Die hier beschriebenen Arbeiten zum Aufbau eines Laser-SNMS Systems basieren aufgrund der konzeptionellen und baulichen Eigenheiten der vorhandenen Bestandteile zum größten Teil auf empirischen Untersuchungen, entsprechend wurde der Fokus in auf die für die für das Verständnis dieser Ergebnisse wichtigen Prozesse und Effekte gelegt.

Das Prinzip der RIMS und SIMS bzw. Laser-SNMS gliedert sich zunächst in die klassischen Bestandteile der massenspektrometrischen Analytik auf:

- Erzeugen von Ionen des Probenmaterials
- Massenspektrometrische Trennung und Nachweis der zuvor erzeugten Ionen

Für die Anwendung der RIMS in Analytik wird aus einer zuvor (chemisch) präparierten Probe ein Atomstrahl erzeugt, welcher mittels resonantem Laserlichtes ionisiert wird. An diesen Prozess anschließend folgt der massenspektrometrische Nachweis der erzeugten Laserionen, wobei idealerweise störende Fremdionen¹ zusätzlich unterdrückt werden. Aufgrund des Prinzips der Erzeugung des Messsignals, muss das zu analysierende Element je nach Anwendung zuvor ggf. aus einer Probenmatrix nasschemisch extrahiert werden oder direkt auf beispielsweise eine Metallfolie aufgebracht werden (vgl. Kap. 4)). Diese so präparierte Probe wird nun zur Erzeugung des Atomstrahls vollständig erhitzt. Somit erlaubt die Methode selbst sehr sensitive Gehaltsanalysen, jedoch unter Verlust weiterer Informationen über die ursprüngliche Probenmatrix oder die Verteilung des Analyten innerhalb dieser.

In der SIMS bzw. Laser-SNMS müssen zwei unterschiedliche Fälle betrachtet werden: Durch den Beschuss einer Probe mit Primärionen (PI) (*Sputtern*) werden Atome aus der Probenoberfläche herausgelöst, von denen nur ein geringer Teil im Rahmen dieses Prozesses bereits in einen Ladungszustand von +1 bzw. -1 überführt wird (*Sekundärionen* (SI)), der größte Teil verbleibt jedoch als ungeladene Fraktion (*Sekundär-Neutralteilchen* (SN)) [42–44].

¹Beispielsweise aus thermischer Ionisation.

Den Nachweis dieser SI nutzt man in der konventionellen SIMS, wohingegen in der Laser-SNMS die (resonante) Nachionisation der SN mittels Laserlicht zur Ionenerzeugung bei gleichzeitiger Unterdrückung der SI eingesetzt wird [45, 46].

Im Falle beider Ionisationspfade erfolgt eine identische massenspektrometrische Trennung und darauffolgender Nachweis der erzeugten Ionen.

In der SIMS/Laser-SNMS wird der PI-Strahl über die Probenoberfläche gerastert, wodurch die Methode Informationen über die lokale Verteilung der nachgewiesenen Elemente zugänglich macht. Diese Messungen sind grundsätzlich ohne vorhergehende Probenpräparation möglich, ermöglichen jedoch zugunsten dieser Oberflächensensitivität gleichermaßen keine vollständige Gehaltsanalyse einer Probe.

Wie in den in dieser Arbeit demonstrierten Anwendungen der RIMS und Laser-SNMS gezeigt, hängt die Wahl der unterschiedlichen Methoden vollständig von der jeweiligen Zielsetzung ab.

Die wichtigsten Prinzipien und theoretischen Hintergründe (Sputtern, Resonanzionisation, massenspektrometrischer Nachweis²) werden im Folgenden kurz näher erläutert.

2.1 Sputterprozess

NB *Der Inhalt dieses Kapitels stützt sich maßgeblich auf die führende Fachliteratur ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry von John C. Vickerman und David Briggs [47] sowie Secondary Ion Mass Spectrometry von Paul van der Heide [48]. Detailliertere Informationen sind diesen beiden Fachbüchern sowie im Text zitierter Literatur zu entnehmen.*

Das Prinzip und der Begriff der Sekundärionen-Massenspektrometrie und damit verbundener Sputterprozesse wird bereits seit den 60er und 70er Jahren entwickelt und in der Literatur detailliert beschrieben und ist bis heute weiterhin über einen weiten Bereich Gegenstand von Forschung, Weiterentwicklung und analytischer Anwendung [11, 13, 43, 49–66].

2.1.1 Wechselwirkung zwischen Primärionen und Probe

Beim Beschuss einer Probe mit Primärionen dringen diese in die Probenoberfläche ein und über verschiedene Stoßprozesse kommt es zur Emission von atomaren, molekularen und fragmentierten Teilchen der an der Oberfläche befindlichen Spezies in neutralem oder positiv bzw. negativ geladenem Zustand sowie Elektronen der Probeatome.

²Die beiden letztgenannten Prinzipien sind in der Anwendung sowohl für die RIMS als auch die Laser-SNMS gültig.

Der Anteil an erzeugtem Signal an Sekundär- oder Laserionen ist von den Parametern des Sputterprozesses als auch denen der Nachionisation abhängig. Im Falle des Sputterns selbst ist die Wechselwirkung zwischen Primärionen und Teilchen in der Oberfläche der Probe ausschlaggebend, welche von der Primärionenspezies selbst (atmoar, molekular, Cluster von Ionen) sowie deren Masse, der PI-Energie (typische Werte liegen hier bei 5–30 keV), der Zusammensetzung der untersuchten Oberfläche (*Matrix*) sowie des Einfallswinkels der PI auf die Probenoberfläche beeinflusst wird. Ist die an ein Probeatom durch das PI abgegebene Energie größer als seine Bindungsenergie E_B an der Oberfläche, kann das Teilchen den Verbund verlassen und wird im Rahmen des Sputterprozesses emittiert.

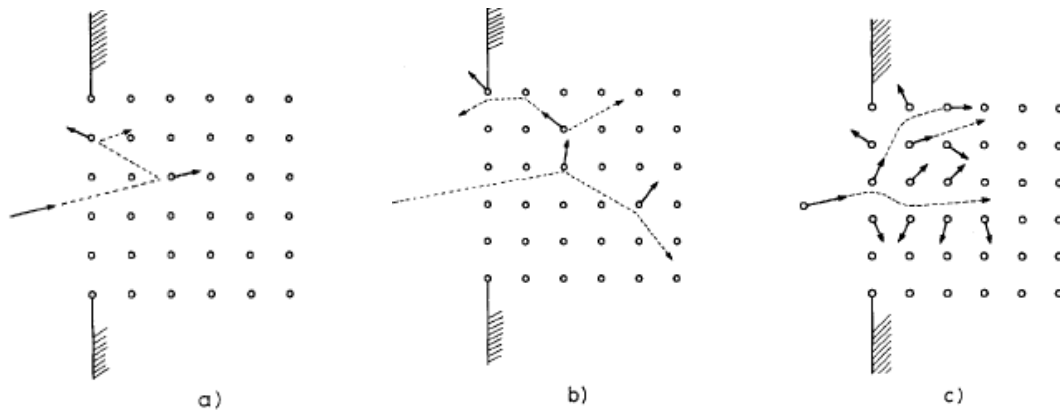
Beim Auftreffen und folgendem Eindringen in die Probe gibt das PI seine kinetische Energie über eine Reihe von elastischen Stößen (*Knock-on Sputtering*) an die umliegenden Probeatome ab, welche wiederum sekundäre Stoßprozesse mit weiteren Nachbaratomen ausführen können, bis hin zur Ausbildung einer Stoßkaskade.

Die hier vorherrschenden relevanten Mechanismen sind von der Energie der PI sowie der Zusammensetzung der Probe abhängig und wurden detailliert von Sigmund in [67] im Stoßkaskadenmodell beschrieben.

Der Autor unterscheidet hierbei drei unterschiedliche Regime:

- *Single-Knock-On Regime* - Abb. 2.1a
Dieser Mechanismus betrifft PI-Energien im eV- bis niedrigen keV-Bereich auf, bei denen nur wenige elastische Stöße der PI mit den Probeatomen auftreten. Hierbei kommt es nur bei genügend hohem Energieübertrag nach direktem Stoß mit dem PI zur Emission von Teilchen (*Primary Recoils*). Für eine Stoßkaskade ist die im System deponierte Energie allerdings zu gering.
- *Linear Cascade Regime* - Abb. 2.1b
In diesem Fall ist die Energie der PI bzw. deren Energieübertrag an die Stoßpartner in der Probe (*Primary Recoils*) so hoch, dass diese wiederum weitere elastische Stöße (*Secondary Recoils*) ausführen können und sich eine Stoßkaskade ausbildet. Typische Energien liegen hier im Bereich von bis zu wenigen hundert keV. Bei diesem Regime ist die Dichte des Probenmaterials ausreichend gering, sodass Stöße ausschließlich zwischen einem ruhenden und einem sich bewegenden Teilchen stattfindet, sodass jeder Stoß unabhängig von anderen Stößen betrachtet werden kann (lineare Stoßkaskade). Überschreitet die übertragene Energie an ein oberflächennahes Teilchen die Bindungsenergie, kommt es zur Emission dieses Teilchens.
Dieses Regime lässt sich im in dieser Arbeit beschriebenen Arbeitsbereich der TOF-SIMS (monoatomare Primärionenspezies Ga^+ , 25 keV) anwenden.
- *Spike Regime* - Abb. 2.1c
Für höhere Teilchendichten im Probensubstrat sowie PI-Energien bis in den MeV-Bereich findet das *Spike-Regime* Anwendung. Hierbei kann nicht mehr von unabhängigen Stoßprozessen innerhalb der Probe ausgegangen werden und es kommt zu multiplen Stößen zwischen verschiedenen Stoßpartnern erster und höherer Ord-

nung. Dieser Effekt tritt bevorzugt bei Polyatomaren PI oder PI-Clustern auf, da bei deren Auftreffen auf die Probenoberfläche in einem größeren Bereich eine hohe Energiedichte dissipiert wird.



(a) Single-Knock-On Regime.

(b) Linear Cascade Regime.

(c) Spike Regime.

Abbildung 2.1: Regime im Stoßkaskadenmodell nach Sigmund, aus [67].

Im *Linear Cascade Regime* ist die Zahl der Stöße proportional zur vom PI abgegebenen Energie pro Streckeneinheit in die Tiefe. Als relevante Größe wird hier die Sputterausbeute, der sogenannte *Yield* Y betrachtet. Dieser bezeichnet das Verhältnis der Anzahl gesputterter Atome pro einfallendem PI.

Gemäß Sigmund kann Y quantitativ über

$$Y = \frac{1}{8} \cdot \frac{\Gamma_m \cdot F_D \Delta x}{E_B} \quad (2.1)$$

beschrieben werden.

Hierbei wird davon ausgegangen, dass nur Atome die Oberfläche verlassen können, welche die durch die Bindungsenergie³ E_B gegebene Potentialbarriere überwinden können. Dies ist unter anderem durch eine maximale Tiefe

$$\Delta x = \frac{1}{N C_m} \quad (2.2)$$

gegeben, aus der Stoßpartner noch von der Oberfläche emittiert werden können. Sie setzt sich zusammen aus der Teilchendichte⁴ N sowie dem Koeffizienten C_m in Einheiten eines Wirkungsquerschnittes, wobei m die Wechselwirkungspotentiale bei niederenergetischen Stößen berücksichtigt. $\Gamma_m \approx 0,6$ ist ein dimensionsloser Korrekturfaktor und der verbleibende Vorfaktor von $\frac{1}{8}$ berücksichtigt den Fakt, dass nur Teilchen emittiert werden können, die nach einem Stoß einen Impuls in den richtigen Raumwinkel Richtung Oberfläche erhalten.

³Die Entsprechung ist hier mitunter abhängig vom betrachteten Regime, häufig kann zur Betrachtung die Sublimationsenergie des Probenmaterials herangezogen werden.

⁴Dies entspricht den Streuzentren der Stoßprozesse.

Die Wahrscheinlichkeit einer Emission eines Teilchens aus dem Substrat skaliert also mit dem Inversen seiner Bindungsenergie.

Der Faktor

$$F_D = \alpha \cdot N \cdot S_n(E) \quad (2.3)$$

gibt die Energiedichte an, die in der Nähe der Oberfläche deponiert wurde und somit zum Sputtervorgang zur Verfügung steht.

Im dimensionslosen Korrekturfaktor $\alpha(\frac{M_T}{M_{PI}}, \Theta)$ wird hauptsächlich die Abhängigkeit von Probenatomen M_T und Primärionen M_{PI} sowie deren Auftreffwinkel Θ auf die Probenoberfläche berücksichtigt.⁵

Das Produkt aus Bremsquerschnitt $S_n(E)$ und Teilchendichte N bezeichnet das Bremsvermögen und beschreibt über

$$\frac{dE}{dx} = -N \cdot S_n \quad (2.4)$$

den Energieübertrag dE eines Primärions mit Energie E an die Probenatome.

Hierbei kann zwischen nuklearem (elastische Stöße zwischen Atomkernen) und elektronischem (inelastische Stöße mit Anregung der Elektronenhülle) Bremsvermögen unterschieden werden. In Abb. 2.2 ist das Bremsvermögen in Gd⁶ für Ga⁺-Primärionen unterschiedlicher Energien dargestellt. Wie zu erkennen ist, dominiert im Bereich niedriger Energien, wie sie in SIMS eingesetzt werden⁷, das nukleare Bremsvermögen.

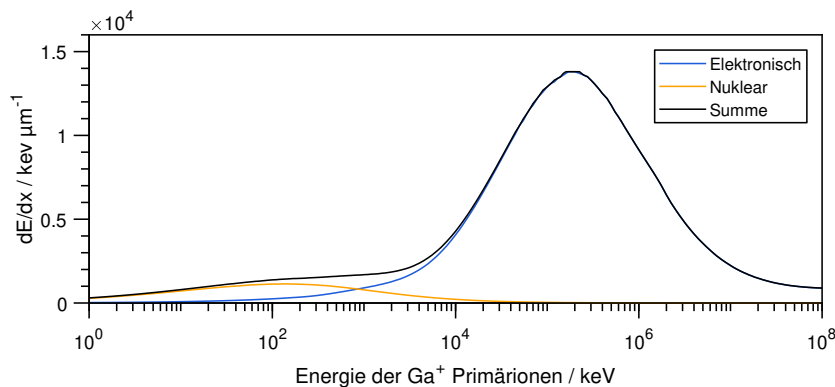


Abbildung 2.2: Nukleares und elektronisches Bremsvermögen $\frac{dE}{dx}$ von Ga⁺-Primärionen in Gd, Berechnung mittels SRIM [69].

⁵Diese Winkelabhängigkeit ist nicht uneingeschränkt linear gültig und das zugehörige Modell von Sigmund wurde von Mark Bradley et al. [68] entsprechend modifiziert. An dieser Stelle genügt allerdings die vereinfachte Betrachtung.

⁶Gd-Metallfolien wurden im Rahmen dieser Arbeit für erste Laser-SNMS-Messungen verwendet.

⁷Typische Werte liegen hier zwischen 5–30 keV.

Die Energie- und Winkelverteilung gesputterter Teilchen⁸, welche aus dem Modell im *Linear Cascade Regime* resultiert, kann für atomare Teilchen mit einer *Sigmund-Thompson-Verteilung* [50] beschrieben werden:

$$Y(E) \propto \frac{E}{(E + E_B)^{3-2m}}. \quad (2.5)$$

Für einen Werte von $m \approx 0$ beschreibt Gl. 2.5 in guter Übereinstimmung experimentell bestimmte Energieverteilungen für gesputterte atomare Spezies.⁹

Die Winkelverteilung der emittierten Teilchen folgt unter vereinfachter Annahme einer isotropen Stoßkaskade einer Cosinus-Verteilung¹⁰

$$Y(\Theta) \propto \cos(\Theta), \quad (2.6)$$

für höhere Energien der PI ($E \geq 10$ keV) wird diese Winkelverteilung jedoch zunehmend anisotrop, unter einer vermehrten Emission von Teilchen in senkrechter Richtung zur Oberfläche [70].

Abbildung 2.3 zeigt die Energieverteilung nach Gl. 2.5 für gesputterte atomare Gd-, Ti- und Ta-Teilchen und verdeutlicht den starken Einfluss der Bindungsenergie auf die Sputterausbeute.

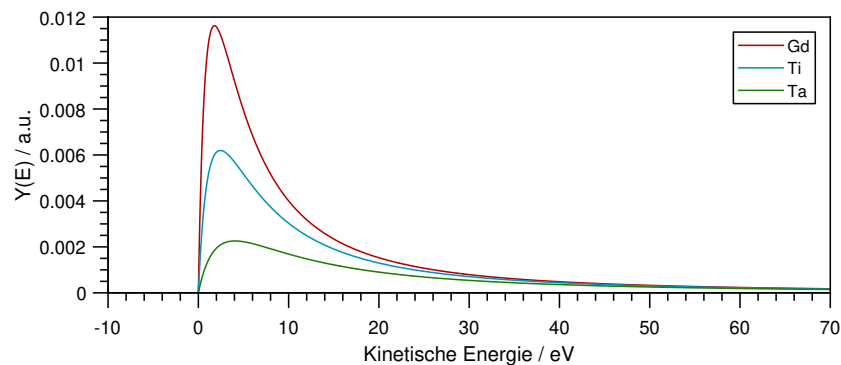


Abbildung 2.3: Sigmund-Thompson Energieverteilung (Gl. 2.5) nach dem Sputterprozess: Gd ($E_B = 3,57$ eV), Ti ($E_B = 4,89$ eV) und Ta ($E_B = 8,10$ eV).

⁸Dies entspricht der Sputterausbeute Y .

⁹Der Parameter m berücksichtigt energieabhängige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern.

¹⁰Als zusätzliche Vereinfachung ist in dieser Betrachtung ein senkrechter Einfall der Primärionen zur Oberfläche angenommen.

Abbildung 2.5 zeigt eine Simulation mit SRIM von 100 Primärionen (25 keV Ga^+) beim Einfall im 45° Winkel auf Gd-Substrat, beispielsweise eine Folie.¹¹

In Abb. 2.5b sind die Pfade der Primärionen nach den einzelnen Stößen bis ihre Energie aufgebraucht ist und sie im Probenmaterial verbleiben zu erkennen. Jeder rote Punkt entspricht einem Stoßzentrum des PI mit einem Gd-Atom, deren Stöße wiederum sind mit grünen Punkten dargestellt. Diese Häufungen der grünen Punkte entsprechen den hervorgerufenen Stoßkaskaden.

Abbildung 2.4 zeigt die Energieverteilung aller Stoßpartner während des gesamten Prozesses in Richtung der Flächennormalen zur Oberfläche. Wie in der Grafik markiert, können nur Atome nahe der Oberfläche sich von dieser lösen, wenn ihre Energie oberhalb der Bindungsenergie E_B liegt. Diese bilden die Menge an gesputterten Teilchen im dargestellten Prozess.

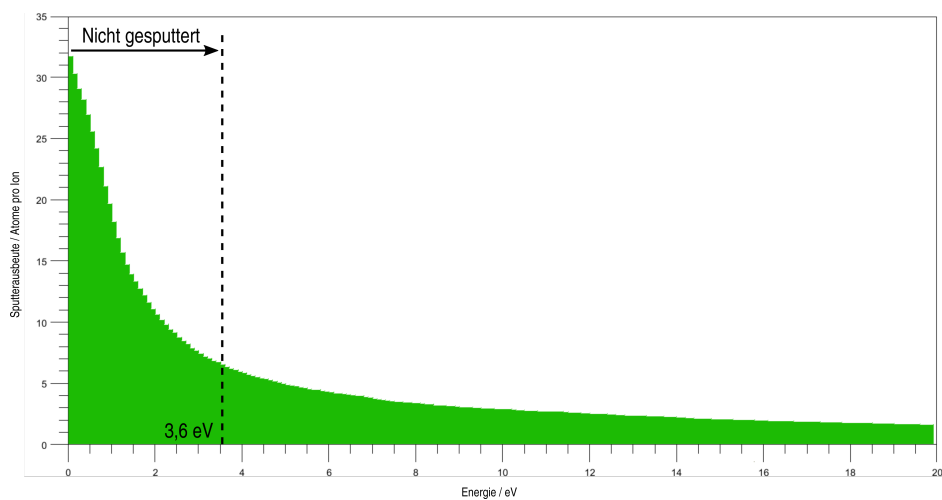
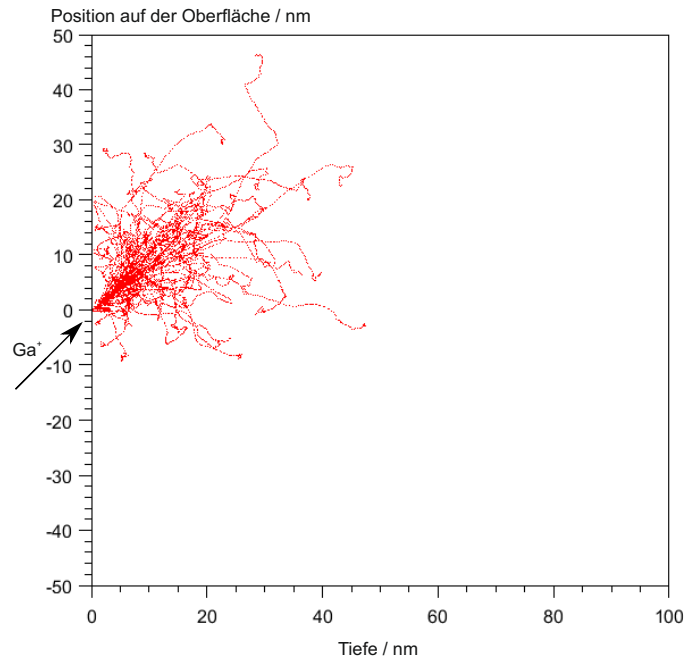


Abbildung 2.4: Energieverteilung aller Stoßpartner in Richtung der Gd-Oberfläche, Simulation mittels SRIM [69].

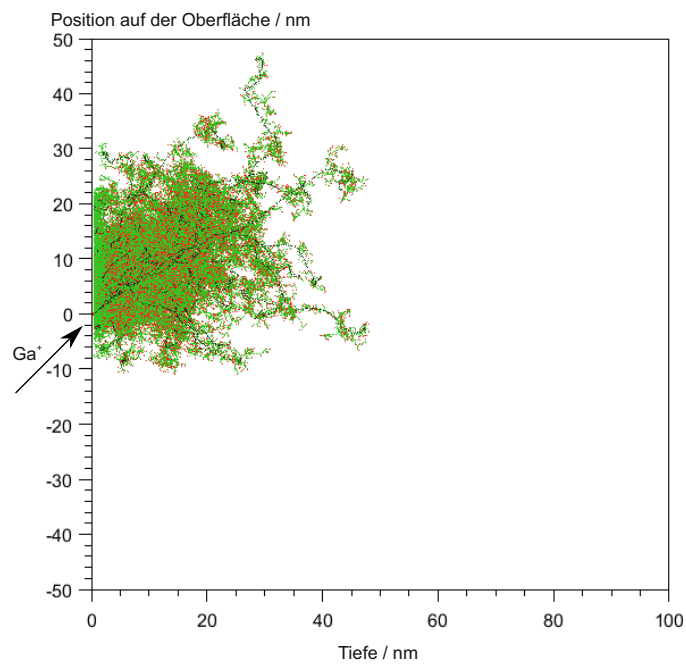
Die Ausdehnung der Stoßkaskaden in Abb. 2.5b nahe der Oberfläche beträgt 25–30 nm. Unter Berücksichtigung der Limitierungen aus Abb. 2.4 ist somit eine Emission von Sekundärteilchen aus der Oberfläche über diesen Bereich um den Punkt des Auftreffens der Primärionen möglich. Dieser Prozess definiert auch die physikalischen Grenzen der lateralen Auflösung einer SIMS-Messung¹².

¹¹Zur Vereinfachung ist eine oberflächliche Oxidschicht an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

¹²In der Anwendung ist die Auflösung allerdings durch die Fokusgröße des PI-Strahls limitiert.



(a) Trajektorien der Primärionen im Substrat.



(b) Stoßkaskaden im Substrat. Die Stöße PI mit Gd-Atomen sind in rot dargestellt, sekundäre und Stoßprozesse höherer Ordnung von Gd-Atomen sind grün dargestellt. Die Trajektorien der PI selbst sind zur Unterscheidung in schwarz geplottet.

Abbildung 2.5: Trajektorien für 25 keV Ga⁺-Primärionen und resultierende Stoßkaskaden beim Einfall im 45°-Winkel zur Oberflächennormalen auf ein Gd-Substrat, Simulation von 100 PI mittels SRIM [69].

2.1.2 Ionisationsprozesse

In der konventionellen SIMS bilden die Sekundärionen (SI) die analysierbaren Teilchen in einer Messung. Sie stellen, zu einem Bruchteil der gesamt emittierten Teilchen, die atomar oder molekular ionisierte Fraktion der Sputterausbeute dar.

Zur Erklärung und theoretischen Beschreibung der Ionisationsprozesse in und nahe der Oberfläche existiert eine Vielzahl verschiedener Modelle zur Beschreibung spezieller Oberflächen (metallisch- bis ionisch-gebundene Oberflächen) sowie der Emission und Bildung atomarer oder molekularer Sekundärionen. Hierbei zu nennen sind das *Bond Breaking Model*, das *Electron Tunneling Model*, das *Kinetic Emission Model*, das *Recombination Model* oder das *Local Thermal Equilibrium Model* sowie zur Beschreibung der Emission (größerer) molekularer Ionen das Prinzip der *Cationization* und das *Pre-cursor Model* als wichtigste Vertreter. Es existiert keine einheitliche und vollständige Theorie für alle Systeme zur Beschreibung der experimentell beobachtbaren Prozesse, weshalb dieses Thema weiterhin Gegenstand aktueller Forschungen ist.

Da diese Arbeit den grundsätzlichen Aufbau und experimentell-empirischen Optimierungen der Methodik behandelt, wird an dieser Stelle für detailliertere Informationen über die verschiedenen Modelle und ihre Anwendungs- und Gültigkeitsbereiche auf relevante Fachliteratur [47, 48, 71] verwiesen und der Fokus mehr auf die im folgenden Abschnitt beschriebenen Erkenntnisse zu phänomenologischen Einflüssen auf das Messsignal gelegt.

2.1.3 Einflüsse auf das Messsignal

Die Sputter- sowie Sekundärionenausbeute und damit auch das verwertbare Signal einer SIMS-Messung ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, die sich nicht nur auf die Bindungsenergie der Atome an der Oberfläche oder die kinetische Energie der Primärionen beschränkt.

Neben der räumlichen Ausdehnung bzw. Topographie der Probenoberfläche ist auch ihre (chemische) Zusammensetzung (*Matrix*) als auch die Leitfähigkeit ein Faktor.

Aufladung der Probe

Unter Beschuss einer nichtleitenden Probe mit positiven Primärionen kommt es durch eine Anhäufung deponierter positiver Teilchen in der Oberfläche und Emission von Sekundärelektronen zu einer positiven Aufladung der Probenoberfläche. Aufgrund dieser Erhöhung des Oberflächenpotentials wird gleichermaßen die Energie positiv geladener Sekundärionen so hoch, dass sich diese außerhalb der Akzeptanz des Analysators befindet. Gleichzeitig erzeugt dies einen zusätzlichen Potentialwall, den negativ geladene Sekundärionen zunächst überwinden müssen.

In beiden Fällen kommt es zu einem rapiden Signalein- bis -abbruch [72].

Diese Aufladung kann auf verschiedene Arten kompensiert werden, am üblichsten ist der Beschuss der Probe mit niederenergetischen Elektronen mittels einer *Floodgun* (vgl. Kap. 3.3), seltener die Verwendung von O_2^+ -Primärionen, das Fluten der Apparatur mit geringen Mengen an Gas (O_2, Ar) oder in speziellen Fällen das Aufbringen eines feinen leitenden Gitters oder Coatings vor der Analyse [43, 47, 48, 73, 74].

Topographie

Einflüsse einer räumlich ausgedehnten¹³ bzw. topographischen Probe sind vor allem in der bildgebenden TOF-SIMS Anwendung evident. Hierbei kann es zu Verzerrungen, Schattenwurf, Feldeffekten und Schwankungen in der Ionenausbeute in Abhängigkeit des Einfallswinkels der PI auf die Probe kommen.

Ein Sekundärionenbild wird durch das Rastern des PI-Strahls über die Probe und Aufnahme eines Massenspektrums für die entsprechenden Punkte realisiert.

Rangarajan et al. und Lee et al. [75] [76] beschreiben in ausführlichen Untersuchungen an sphärischen Partikeln und dünnen, zylindrischen Drähten¹⁴ drei Effekte auf das generierte Ionenbild:

- *Verzerrung des SI-Bildes entlang der PI-Strahlrichtung*
Ab einem bestimmten Einfallswinkel zur Oberflächennormalen wird ein Teil der PI von der Oberfläche gestreut und schlägt in einem anderen Bereich außerhalb der topographischen Probe auf. Die dort erzeugten Sekundärionen werden vom System fälschlicherweise an der Position der Probe registriert, was diese Verzerrung bewirkt (vgl. Abb. 2.6a).
- *Schattenwurf*
Erzeugte SI werden durch ein Extraktionsfeld im niedrigen kV-Bereich in den Analysator zum massenspektrometrischen Nachweis beschleunigt. Im Falle einer planaren Probe sind die Äquipotentiallinien des Extraktorfeldes parallel zur Oberfläche. Wird nun ein ausgedehntes Objekt in diesen Bereich eingebracht, kommt es zur Verzerrung der Äquipotentiallinien¹⁵. Anteile der erzeugten SI, die entlang dieser verzerrten Potentiale extrahiert werden, bewegen sich außerhalb des Akzeptanzbereiches des Analysators und können nicht mehr zum Signal im SI-Bild beitragen (vgl. Abb. 2.6b).

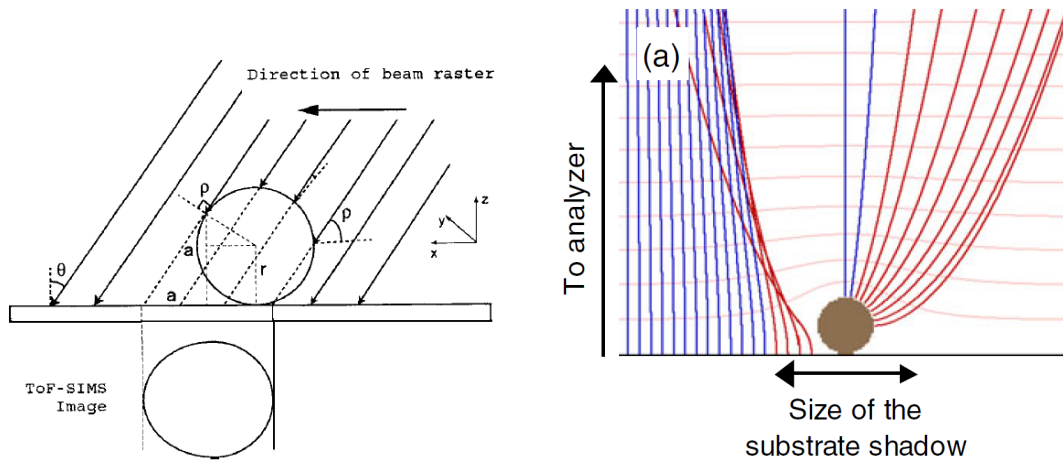
¹³Hiermit ist zumeist die "Höhe" der Probe gemeint.

¹⁴Diese Ausführungen behandeln primär leitende Proben. In [77] beschreiben die Autoren zusätzlich die Einflüsse der Topographie bei nichtleitenden Proben. Da in dieser Arbeit in der Hauptsache leitende Proben untersucht wurden, sei hier auf die Literatur verwiesen.

¹⁵Dieser Effekt tritt in leicht veränderter Form auch bei nichtleitenden Materialien auf, vgl. [77].

- *Intensitätsunterschiede*

Unterschiedliche Einfallswinkel der PI auf die Probenoberfläche erzeugen deutliche Veränderungen in der Ausbeute an Sekundärionen. Dieser Effekt kann aufgrund der resultierenden Intensitätsunterschiede im SI-Bild eine falsche Verteilung im analysierten Bereich suggerieren.



(a) Verzerrung des SI-Bildes beim Rastern des PI-Strahls, aus [75].

(b) Verzerrung der Äquipotentiallinien des Extraktionsfeldes durch einen Draht. Die blauen Linien entsprechen SI, die den Akzeptanzbereich des Analysators erreichen und detektiert werden, in rot dargestellte SI gehen an Messsignal verloren, aus [76].

Abbildung 2.6: Einflüsse der Probenmorphologie auf das Messsignal.

Abb. 2.6b: Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer-Verlag, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, Topography and Field Effects in Secondary Ion Mass Spectrometry - Part I: Conducting Samples, Joanna L. S. Lee, Ian S. Gilmore, Martin P. Seah, Ian W. Fletcher, 2011.

Um den Einflüssen der Topographie zu begegnen gibt es verschiedene Ansätze. Nach Möglichkeit sollte die Orientierung der Probe gegenüber dem PI-Strahl so gewählt werden, dass eine geometrische Verzerrung minimiert wird, um Feldeffekten zu begegnen kann eine Reduktion der Extraktionsspannung hilfreich sein. Bei gepulsten Analysatorsystemen, wie TOF-SIMS, kann zusätzlich das Anlegen der Extraktionsspannung verzögert werden, sodass die PI zu diesem Zeitpunkt bereits in einen Bereich geringerer Verzerrung der Äquipotentiallinien gedriftet sind. Sofern vorhanden, kann die Winkelabhängigkeit der SI-Ausbeute durch die Verwendung von Cluster-Primärionenstrahlen statt monoatomarer Spezies kompensiert werden.

Matrixeffekte

Es ist ein lange und weitreichend in der Literatur bekannter Fakt, dass die Sekundärionen-ausbeute eines bestimmten Elementes oder Moleküls stark durch chemischen Umgebung, der *Matrix* verstärkt oder unterdrückt werden kann, was bis heute Gegenstand von Forschung und der Suche nach Wegen mit diesen Effekten umzugehen bildet [43, 61, 63, 78–87]. Aus diesem Grund ist eine Quantifizierung mittels SIMS nahezu unmöglich, sofern das untersuchte System und auftretende Matrixeffekte nicht hinreichend bekannt oder zu heterogen sind. Gerade bei der Aufnahme von SI-Bildern und darauf aufbauenden Interpretationen muss aufgrund des Matrixeffektes die Datenlage mit großer Vorsicht betrachtet werden.

Die Ursachen dieser Effekte liegen in der Tatsache, dass ein zur Ionisation führender Ladungstransfer¹⁶ stark von der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche während oder kurz nach dem Sputterprozess beeinflusst wird.

In manchen Fällen können diese Matrixeffekte auch zugunsten eines besseren Ergebnisses genutzt werden. So verursacht eine Oxidation einer Metalloberfläche eine drastische Erhöhung der Ausbeute an positiv geladenen Sekundärionen [55, 60, 78, 88, 89], ein Effekt der auch im gezielten Sputtern mit reaktiven Primärionen wie O_2^+ genutzt wird [90].

Im Sputtern mit Cs^+ -Primärionen wird nach dem *Recombination Model* die Bildung von MCs^+ -Clustern ausgenutzt. Hierbei bildet sich nahe der Oberfläche ein Cluster aus der gesputterten Spezies von Interesse M^0 und den Cs^+ -Ionen. Da die Cs^+ Sputterausbeute relativ unempfindlich gegenüber der Matrix ist, ist das resultierende Signal weitgehend nur von der Sputterausbeute der neutralen M^0 -Spezies abhängig [63].

Eine in der Analyse organischer Substanzen mittels SIMS häufig eingesetzte Technik ist die *Metal-assisted SIMS*. Hierbei kann durch Beschichtung der Oberfläche mit einer feinen Menge an Edelmetall der Matrixeffekt reduziert werden [85, 91].

Nach allgemeinem Verständnis sind die beim Sputtern emittierten Neutralteilchen, die in der Laser-SNMS genutzt werden, grundsätzlich deutlich schwächer von Matrixeffekten beeinflusst [43, 46–48, 92]. Dennoch zeigen vereinzelte experimentelle Ergebnisse auch hier mitunter größere Einflüsse auf den Anteil der atomaren Neutralteilchenfraktion, zumeist bedingt durch Oxidation von Metallen [42, 86, 89, 93, 94].

Diese speziellen Fälle werden im Rahmen der experimentellen Anwendung der Laser-SNMS in dieser Arbeit in Kapitel 8.2 genauer thematisiert.

¹⁶Welches Prozess oder Modell hier jeweils Gültigkeit besitzt, variiert stark von der Betrachtung her, vgl. Abschnitt 2.1.2.

2.2 Laserionisation

NB In der RIMS als auch der Laser-SNMS erfolgt der Ionisationsvorgang der jeweiligen analytischen Methode auf dieselbe Art, durch Ionisation der Probenatome mittels resonanten Laserlichtes. Dieses Prinzip erlaubt eine gezielte Ionisation einzelner Elemente und Isotope, was sie für einen Einsatz in extrem sensitiven und hochselektiven analytischen Methoden prädestiniert.

Grundlegende und relevante Prinzipien zum Verständnis der Methode sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Die Erläuterungen folgen der führenden Fachliteratur, auf die für ein vertieftes Studium der Thematik an dieser Stelle verwiesen wird [95–100].

2.2.1 Licht-Atom-Wechselwirkung

Ionisation eines Atoms mittels Laserlichtes bedeutet den Übertrag der Energie eines oder mehrerer Photonen auf ein Hüllenelektron, welches daraufhin die Bindungsenergie überwinden und den Atomverbund verlassen kann.

In einer vereinfachten Darstellung entspricht dieser Prozess der Wechselwirkung eines Zweiniveausystems, bestehend aus einem Grundzustand $|g\rangle$ und einem angeregten Zustand $|e\rangle$ im energetischen Abstand

$$\Delta E = E_e - E_g = \hbar \underbrace{(\omega_e - \omega_g)}_{\omega_{eg}} \quad (2.7)$$

mit einem monochromatischen Strahlungsfeld der Kreisfrequenz $\omega_{\text{Photon}} \approx \omega_{eg}$.

Diese Wechselwirkung kann auf drei verschiedene Arten erfolgen:

- *Absorption*
Die Energie des Photons wird vom Atom absorbiert und es geht in den angeregten Zustand $|e\rangle$ über.
- *Stimulierte Emission*
Das Atom befindet sich im angeregten Zustand $|e\rangle$ und das wechselwirkende Photon bewirkt die Abregung des Atoms in den niederenergetischen Zustand $|g\rangle$ unter Aussendung eines zweiten Photons identischer Frequenz ω_{eg} , der Energiedifferenz der beiden Zustände entsprechend.
- *Spontane Emission*
Das Atom befindet sich im angeregten Zustand $|e\rangle$ und geht unter Emission eines Photons der Frequenz ω_{eg} , der Energiedifferenz der beiden Zustände entsprechend, in den niederenergetischen Zustand $|g\rangle$ über. Die Dauer des Verbleibs im angeregten Zustand, bevor dieser Prozess eintritt, wird spontane Lebensdauer genannt.

Eine Kombination der Effekte der ersten beiden Punkte wird für die Realisierung eines Lasers genutzt, wobei hierbei drei oder vier, statt nur zwei Energieniveaus am Gesamtprozess beteiligt sind. Eine konkrete Anwendung wird im folgenden Abschnitt 2.2.2 umrissen.

2.2.2 Ti:Saphir-Laser

Dank seines weiten Abstimmereiches und robuster Betriebsweise ist der Ti:Sa-Laser einer der weit verbreiteten Laser auf dem Gebiet der Resonanzionisation und Laserspektroskopie.

Kernstück ist das namensgebende aktive Medium, ein mit Ti^{3+} -Ionen dotierten Saphir-Kristall ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$). Vorteile dieses Lasermediums sind der große Abstimmungsbereich von 700 nm im roten bis zu 920 nm im infraroten Wellenlängenbereich[97].

Durch Kopplung der elektronischen Energieniveaus an Gitterschwingungen kommt es zur Ausbildung breiter vibronischer Bänder, die diese breite Spanne verfügbar macht (s. Abb. 2.7).

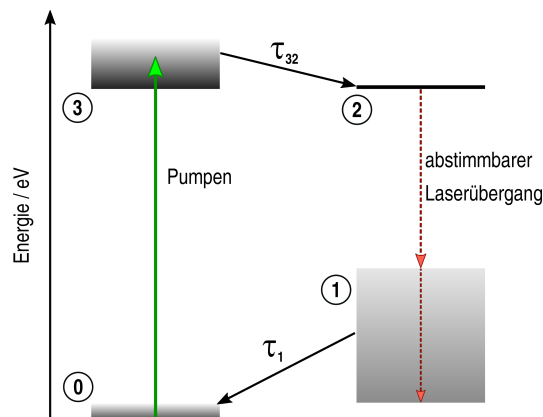


Abbildung 2.7: Vierniveau-Pumpschema im Ti:Sa-Laser. Die Schattierung in den Bändern zeigt von dunkel nach hell eine Abnahme in der Besetzungsdichte, nach [97].

Durch externes Zuführen von Energie durch einen weiteren, sogenannten Pump laser wird durch Absorption von Photonen aus dem Grundniveau **0** das hochliegende Pumpniveau **3** bevölkert. Dieser zerfällt mit einer Lebensdauer von τ_{32} in ein niedrigeres angeregtes Energieniveau **2**. Zwischen den Niveaus **2** und den breiten vibronischen Bändern **1** erfolgt die stimulierte Emission über den angesprochenen Wellenlängenbereich. Mit einer spontanen Lebensdauer von τ_1 regt sich das System in Niveau **0** ab.

Der Pumpschritt im Ti:Sa-Laser wird zumeist mit frequenzverdoppelten Nd:YAG (532 nm) bzw. Nd:YLF-Lasern (527 nm) realisiert.

2.2.3 Prinzip der Resonanzionisation

Das Grundprinzip der Ionisation eines Atoms mittels Laserlichts basiert auf dem Energieübertrag eines oder mehrerer Photonen auf ein Hüllenelektron eines Atoms oder Moleküls über das Ionisationspotential (IP) hinaus. Aufgrund der einzigartigen Struktur der energetischen Zustände im Atom, sind diese für jedes Element und sogar jedes Isotop¹⁷ unterschiedlich. Werden Übergänge zwischen diesen Energieniveaus gezielt mit einem Photon angesprochen, dessen Frequenz der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen entspricht, ist von *resonanter* Anregung die Rede (vgl. Abschnitt 2.2.1). Wird dahingegen von ≥ 1 Photon(en) mit davon abweichender Frequenz Energie übertragen und das Elektron in einen höheren Zustand angehoben oder ionisiert¹⁸, so wird dieser Prozess als *nichtresonant* bezeichnet.

In der *Nichtresonanten Ionisation* wird ein Hüllenelektron durch den beschriebenen nichtresonanten Prozesse über das IP angehoben (vgl. Abb. 2.9). Dieser Prozess wird beispielsweise in der nichtresonanten Laser-SNMS genutzt, bietet allerdings nicht die Selektivität der *Resonanzionisation* (RI), da jedes Element, dessen IP unterhalb der durch den Laser übertragenen Energie liegt, ionisiert wird [12, 46, 89, 94].

Die in dieser Arbeit thematisierten Untersuchungen und Messungen zur RIMS und Laser-SNMS nutzen die Methode der *Resonanzionisation*, um die hochgradige Selektivität, als auch höhere Wirkungsquerschnitte des resonanten Prozesses auszunutzen.

Im Grundprinzip wird dies durch mehrere sukzessiv aufeinander folgende, resonante Anregungsschritte eines Elektrons bis hin zur Ionisation realisiert, wie in Abb. 2.8 dargestellt.

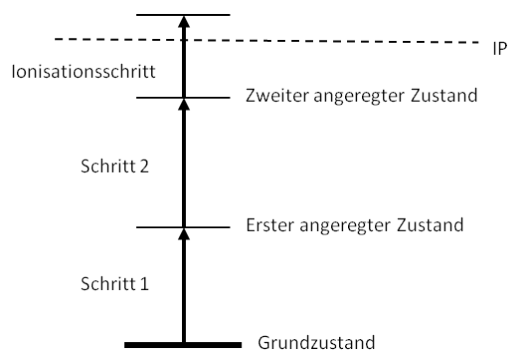


Abbildung 2.8: Prinzip der mehrstufigen *Resonanzionisation*, aus [28].

Die Ionisation über mehrere, in den meisten Fällen drei, Schritte erlaubt eine Steigerung der Selektivität, da eine zufällige Übereinstimmung mit Übergängen in Fremdatomen un-

¹⁷Aufgrund unterschiedlicher Zahl an Neutronen im Kern kommt es zu einem Unterschied in den Energieniveaus der unterschiedlichen Isotope. Dies bezeichnet man als *Isotopieverschiebung* [101].

¹⁸Aufgrund der benötigten Energie für die Ionisation werden hierfür zumeist breitbandigere Laser mit Wellenlängen im UV-Bereich eingesetzt.

wahrscheinlicher wird. Sehr Effiziente und selektive zwei-Schritt Schemata sind allerdings auch möglich und sind daher Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen [102–104]. Abbildung 2.9 stellt unterschiedliche Möglichkeiten der dreistufigen RI aus dem Grundzustand, über einen *ersten angeregten Zustand*, einem *zweiten angeregten Zustand* und einem Ionisationsschritt in methodenabhängige Zustände dar.

Die in dieser Arbeit angewandten RI-Schemata nutzen autonionisierende (Tc) und Rydberg-Zustände (Pu).

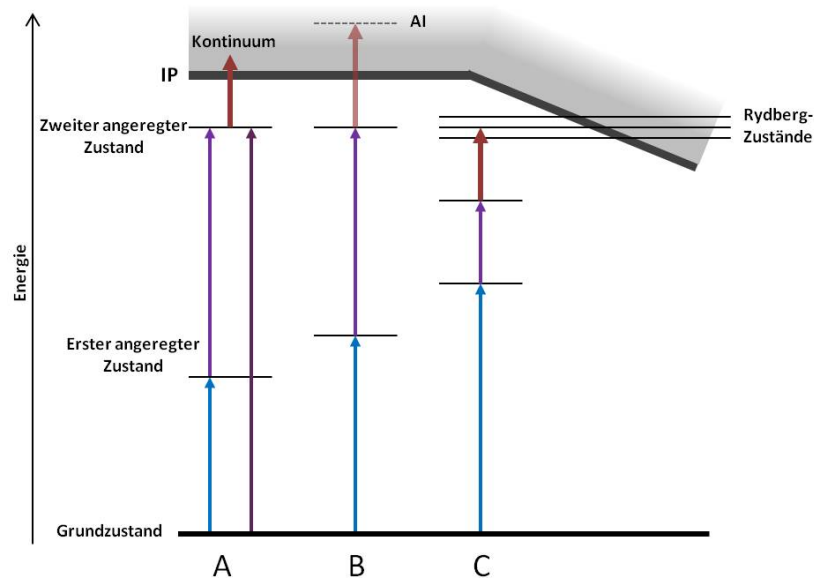


Abbildung 2.9: **A:** Nichtresonante Ionisation, **B:** Autoionisation, **C:** Ionisation eines Rydberg-Zustands, schematische Darstellung, aus [28].

- *Nichtresonante Ionisation* (Abb. 2.9 Anregungsschema A)
Die oder der erste Anregungsschritt regen das Atom in einen Zustand nahe des IP an, im dritten Ionisationsschritt wird das elektron nichtresonant in ein Kontinuum von Zuständen oberhalb des IP angehoben. In Relation zu den resonanten Prozessen liegt der Wirkungsquerschnitt mit $\sigma_{NR} \approx 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ ca. 2–3 Größenordnungen niedriger.
- *Autoionisation* (Abb. 2.9 Anregungsschema B)
Autoionisierende Zustände existieren als diskrete Zustände oberhalb des IP, die resonant angeregt werden können. Diese autoionisierenden Resonanzen können als Anregung zweier oder mehrerer Elektronen verstanden werden, bei denen die Anregungsenergie dieses doppelt angeregten Mischzustandes durch Coulomb-Wechselwirkung an ein einzelnes Elektron übertragen wird, welches daraufhin über das IP angehoben wird und den Atomverbund verlässt.

- *Ionisation aus einem Rydberg-Zustand* (Abb. 2.9 Anregungsschema C)

Bei Rydberg-Zuständen handelt es sich um hochangeregte Zustände nahe dem IP. Durch diese Nähe sind nur noch geringe Energiebeträge zur Überschreitung des IP und der Ionisation notwendig. Diese können beispielsweise durch nichtresonante Wechselwirkung mit einem weiteren Photon der Laseranregung, thermische Energie, Stöße mit anderen Teilchen oder durch Feldionisation eines externen elektrischen Feldes erreicht werden.

Wirkungsquerschnitte der beiden resonanten Ionisationsprozesse liegen typischerweise im Bereich von $\sigma_{NR} \approx 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$.

Die vorgestellten Prozesse sind nicht exklusiv, sodass parallel zu den resonanten Ionisationsprozessen ebenfalls nichtresonante Ionisation stattfinden kann. Im Fall der Laser-SNMS Untersuchungen in dieser Arbeit zeigt sich dies beispielsweise durch wellenlängenunabhängige, nichtresonante Ionisation von PuO-Molekülen.

2.3 Massenspektrometrische Trennung von Ionen

NB Analog zu den vorhergehenden Kapiteln folgen die Erklärungen in diesem Abschnitt relevanter Fachliteratur [47, 48, 105] unter Angabe weiterführender Publikationen an den entsprechenden Stellen bei Bedarf.

Auf die Erzeugung¹⁹ der Ionen in einer massenspektrometrischen Analyse folgt ihre Trennung nach Masse zu Ladungs-Verhältnis m/Z in entsprechenden Massenfiltern mit anschließendem Nachweis im Detektor. Bei bekannter Ladung der Ionen²⁰ kann diesen damit ihre Masse m zugeordnet werden.

Diese Massenfilter basieren immer auf dem Einsatz variabler und/oder statischer elektrischer und magnetischer Felder. Typische Vertreter häufig auftretender Massenfilter, vor allem in kommerziellen Geräten in Anwendungen wie der SIMS, stellen der *Quadrupol-Massenfilter*, der *Sektorfeld-Massenseparator* sowie der *Flugzeitanalysator (Time of Flight, TOF)* dar²¹.

¹⁹Die für diese Arbeiten relevanten Prozesse wurden bereits erläutert. Weitere Ionisationsmethoden, die abhängig von der Zielsetzung entwickelt und eingesetzt werden sind beispielsweise Elektronenstroßionisation, Oberflächen-/Thermische Ionisation, Elektrospray Ionisation oder ICP.

²⁰Durch Resonanzionisation werden Atome/Moleküle üblicherweise in den Ladungszustand +1 überführt, ebenso befindet sich der größte Teil der SI nach dem Sputterprozess im Ladungszustand von +1 oder -1.

²¹Es existieren viele weitere Massenfilter, die bisher aber eher in experimentellen Anwendungen eingesetzt oder noch keine starke kommerzielle Verbreitung aufweisen.

Der *Quadrupol-Massenfilter* ist im Grundsatz aus vier achsenparallelen, äquidistanten stabförmigen Elektroden aufgebaut, von denen jeweils die diagonal gegenüberliegenden dieselbe Polarität aufweisen. Zwischen diesen wird eine Überlagerung einer hochfrequenten Wechsel- und Gleichspannung angelegt. Das resultierende, zeitlich veränderliche elektrische Feld innerhalb erlaubt nur für ein bestimmtes m/Z -Verhältnis eine stabile Flugbahn durch den Quadrupol und über gemeinsame Variation der Spannungen eine gezielte Massenfilterung. Für eine Analyse Ionen verschiedener Masse ist jeweils ein schneller Wechsel dieser Felder während einer Messung möglich. Quadrupol-Massenfilter bieten einen kompakten, einfachen Aufbau bei geringeren Massenaufösungen²² $\frac{m}{\Delta m}$ bis zu Werten im unteren vierstelligen Bereich.

Ein *Sektorfeld-Massenseparator* nutzt die Ablenkung eines Ions in einem Magnetfeld aufgrund der Lorentz-Kraft auf eine Kreisbahn. Der Radius dieser Kreisbahn ist abhängig von der Masse, Ladung und Geschwindigkeit des Ions als auch dem angelegten Magnetfeld. In der Anwendung ist dies realisiert durch ein variables magnetisches (Sektor-) Feld in welches alle erzeugten Ionen durch Anlegen einer Spannung hineinbeschleunigt werden. Hinter einem fest positionierten Austrittsschlitz des Sektorfeldes sitzt ein Detektor zum Nachweis der Ionen. Über die Variation des Magnet- bzw. Beschleunigungsfeldes können unterschiedliche m/Z -Verhältnisse auf den Austrittsschlitz fokussiert und so eine Massenselektion erreicht werden. Da ein Wechsel der magnetischen Felder langsamer als der elektrischer Felder möglich ist, ist die Umschaltgeschwindigkeit des Sektorfeldes gegenüber dem Quadrupol geringer. Ein Vorteil bietet die höhere Massenauflösung, die abhängig von der Größe der Kreisbahn²³ und des Austrittsschlitzes und der Beschleunigungsspannung ist. Unter Hinzunahme eines elektrischen Sektorfeldes können solche doppelt-fokussierenden Massenspektrometer Auflösungen im fünfstelligen Bereich erreichen.

2.3.1 Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS)

Die in dieser Arbeit eingesetzten Analyse-Apparaturen (der experimentelle RIMS-Aufbau sowie das kommerzielle TOF-SIMS Gerät) nutzen das Prinzip der *Flugzeit-Massenspektrometrie* (TOF-MS), daher wird dieses im Folgenden näher beschrieben.

Das Grundprinzip eines TOF-MS basiert auf der Trennung in einem elektrischen Feld beschleunigter Ionen nach ihrem m/Z -Verhältnis anhand der Flugzeit t entlang einer feldfreien Driftstrecke.

²² Δm entspricht der *Full Width at Half Maximum* (FWHM) des Peaks der Masse m im Spektrum.

²³ Also der Größe des Sektorfeldes.

Wird ein Ion der Ladung²⁴ $q = e \cdot Z$ im elektrischen Feld U beschleunigt, so erhält es die elektrische bzw. kinetische Energie

$$E_{El} = e \cdot Z \cdot U = \frac{1}{2} m v^2 = E_{El} = E_{Kin} \quad (2.8)$$

Aus Gl. 2.8 folgt für die Geschwindigkeit des Ions

$$v = \sqrt{\frac{2eZU}{m}}. \quad (2.9)$$

Für die Flugdauer t entlang einer Driftstrecke s ergibt sich aus Gl. 2.9 die Beziehung

$$t = \frac{s}{v} = \frac{1}{\sqrt{2eU}} \cdot \sqrt{\frac{m}{Z}}. \quad (2.10)$$

Zur Bestimmung der Flugzeit eines Ions muss es einen Referenzpunkt für Start und Ende der Zeitmessung geben und setzt daher einen gepulsten Betrieb des Systems voraus. Den Endpunkt definiert die Detektion des Ions, der Startzeitpunkt kann auf zwei unterschiedliche Arten realisiert werden:

- *Gepulste Erzeugung der Ionen*
Am Beispiel der TOF-SIMS werden die Ionen durch Sputtern mit einem gepulsten Primärionenstrahl erzeugt und anschließend von einem statischen Extraktionsfeld in das TOF-MS hineinbeschleunigt. Der PI-Puls definiert den Start der Flugzeitmessung.
- *Gepulste Extraktion der Ionen*
Am Beispiel der RIMS werden die Laserionen im feldfreien Raum erzeugt und ein gepulstes Extraktionsfeld definiert den Startpunkt der Flugzeitmessung.

In Fall der RIMS als auch dem Spezialfall der Laser-SNMS werden die Laserionen in dieser Arbeit durch ein gepulstes Lasersystem erzeugt, der Referenzpunkt für die Zeitmessung ist jedoch weiterhin durch die genannten zwei Punkte gegeben. Eine Kalibration des erhaltenen Massenspektrums ist allgemein unerlässlich.

Der große Vorteil eines TOF-MS gegenüber den zuvor angesprochenen Massenseparatoren ist der, dass mit jedem Pulsen des Systems ein komplettes Massenspektrum aufgenommen werden kann²⁵.

Die Massenauflösung des Systems $\frac{m}{\Delta m}$ ist entsprechend mit der zeitlichen Auflösung über

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2} \frac{t}{\Delta t} \quad (2.11)$$

²⁴ Z bezeichnet die Anzahl der Elementarladungen e .

²⁵Der maximale Massen- bzw. Flugzeitbereich ist entsprechend durch die Zeit zwischen zwei Pulsen, also den Duty cycle, limitiert.

verknüpft.

Limitierungen in der Massenaufösungen sind also an die Genauigkeit der Flugzeitmessung, die zeitliche Ausdehnung der Ionen gleicher Masse gebunden. Hierbei sind vor allem die Dauer zur Erzeugung der Ionen, die Größe des Raumvolumens, in dem die Ionen erzeugt werden und die von null verschiedenen kinetischen Energien der Ionen zu Beginn des Prozesses zu berücksichtigen²⁶

Nach der Erzeugung und Beschleunigung der Ionen besetzen diese in der Realität ein ausge dehntes Volumen bei einer Verteilung über ihre von null verschiedene kinetische Anfangsenergie in verschiedene Raumrichtungen, nicht ausschließlich parallel zur Extraktionsrichtung.

Über ein sogenanntes *Reflektron* lässt sich der Flugzeitunterschied, bedingt durch diese initiale Energieunschärfe wieder kompensieren (s. Abb. 2.10).

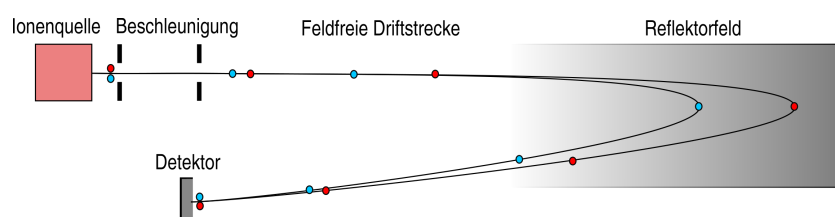


Abbildung 2.10: Prinzip eines Reflektron TOF-MS.

Nach durchfliegen der ersten Driftstrecke dringen die Ionen in das Reflektorfeld des Reflektron ein und werden um fast 180° über eine zweite Driftstrecke auf den Detektor umgeleitet. Ionen mit größerer kinetischer Energie (rot) dringen tiefer in das Reflektorfeld ein und legen somit eine größere Strecke zurück als Ionen gleicher Masse mit geringerer kinetischer Energie (blau). Bei passender Wahl der Spannungen²⁷ erreichen diese Ionen so zur selben Zeit den Detektor.

Zusätzlich verlängert sich durch den Einsatz des Reflektrons die Driftstrecke, weshalb sich entsprechend die Flugzeit t vergrößert, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Massenauflösung (vgl. Gl. 2.11) führt.

Weitere Optimierungen der Massenauflösung sind durch zweistufige Beschleunigungsspannungen, ein *Bunching* der Ionenpakete der PI-Pulse (TOF-SIMS) oder Verringerung des Ionsationsvolumens (RIMS/Laser-SNMS) möglich²⁸. Je nach Ausbaustufe und Umsetzung sind Auflösungen im niedrigen, fünfstelligen Bereich möglich.

²⁶Apparativ bedingte Faktoren wie das zeitliche Ansprechverhalten des Detektors sowie Verminderung von Stößen mit Restgasatomen (Verminderung der kinetischen Energie) durch optimale Bedingungen an das Ultra-Hochvakuum sind ebenfalls relevant, werden aber hier nicht näher diskutiert.

²⁷Die Positionierung des Reflektrons und des Detektors sind zumeist baubedingt vorgegeben bzw. in der Planung bereits optimiert worden.

²⁸Hiervon sind allerdings weitere experimentelle Parameter neben der Massenauflösung berührt, sodass die Wahl der Optimierung jeweils in Abhängigkeit der Zielsetzung der Anwendung getroffen werden muss (vgl. Kap. 5.1.2: Laterale Auflösung vs Massenauflösung in der TOF-SIMS.)

2.4 Methoden: RIMS, TOF-SIMS und Laser-SNMS

2.4.1 RIMS

Die RIMS kombiniert die Vorteile der zuvor diskutierten Techniken Resonanzionisation und massenspektrometrischer Trennung (vgl. Abb. 2.11).

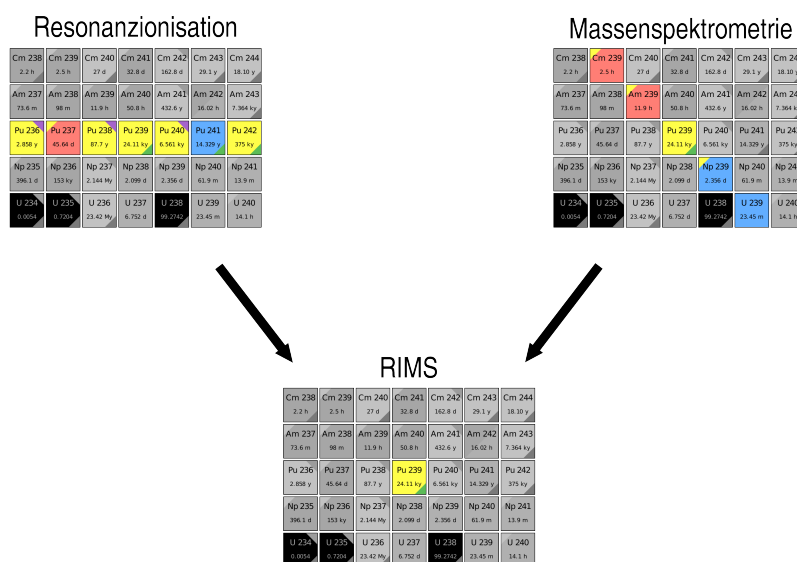


Abbildung 2.11: Prinzip der RIMS: Selektive Ionisation von Elementen mittels resonanten Laserlichtes in Kombination mit einer Selektion aller erzeugten Ionen mit gleichem m/Z -Verhältnis.

Durch die hochgradig element- bzw. isotopenselektive Resonanzionisation in Verbindung mit der Auftrennung der Ionen nach ihrem m/Z -Verhältnis in einem Massenseparator erlaubt die RIMS einen extrem sensitiven Nachweis bei nahezu vollständiger Unterdrückung isobarer Interferenzen²⁹.

Aufgrund dieser Stärken erlaubt die Methode beispielsweise noch den Nachweis einiger hundert ag Pu ($\sim 10^5$ Atome) in Umweltproben [29]³⁰ findet die Methode Anwendung im Bereich der Analytik zum Nachweis langlebiger Radionuklide im Hinblick auf nukleare Forensik oder Umweltüberwachung und Messungen von Isotopenverhältnissen [19–21, 23, 24, 27, 30, 33, 34, 101, 106, 107].

Ebenso wird die Methode in der Forschung in spektroskopischen Untersuchungen zur Weiterentwicklung der Methode, der Suche nach effizienteren und selektiveren Anregungsche-

²⁹Verfahren wie ICP-MS, TIMS oder AMS verfügen ebenfalls über starke Performance im Bereich der Analytik, sind aber ohne aufwändige chemische Vorbehandlung stark von isobaren Interferenzen beeinträchtigt.

³⁰Analysen von Pu in Umweltproben mittels RIMS werden auch in dieser Arbeit thematisiert, vgl. Kap. 4.1.

mata oder der Erforschung atomarer und kernphysikalischer Eigenschaften eingesetzt [25, 32, 34, 103, 104, 108–114].

Für jede dieser beispielhaft genannten Anwendungen wird die Laserionisation nach Bedarf und Möglichkeit unterschiedlich realisiert und unterschiedliche Massenseparatoren eingesetzt. Die in dieser Arbeit eingesetzte Apparatur nutzt die Erzeugung eines Atomstrahls durch Erhitzen einer elektrolytisch abgeschiedenen Probe mit anschließender Resonanzionisation durch ein hochrepetierendes Festkörperlasersystem in Kombination mit einem Reflectron TOF-MS für Massenseparation und Nachweis. Der gesamte Aufbau ist in Kap. 3 näher beschrieben.

2.5 SIMS und Laser-SNMS

2.5.1 SIMS

Die Technik der SIMS beruht auf dem Abrastern einer Oberfläche mit einem fokussierten Primärionenstrahl und der nachfolgenden Detektion der durch den Sputterprozess erzeugten Sekundärionen. Durch die Wahl beispielsweise eines Flugzeitanalysators (TOF-SIMS) kann ein komplettes Massenspektrum aufgenommen werden und es ist weiterhin möglich, mitunter in nm-Auflösung, laterale Verteilungen von Elementen oder Molekülen an der Oberfläche zu untersuchen. Typische in der SIMS angewandte Primärionenspezies sind mono- oder polyatomare PI (Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , O_2^- , Au_3^+ , Bi_3^+) oder Cluster von Ionen (C_{60}^+ , Ar_n , $n \approx 60\text{--}2000$) mit Energien im 5–30 keV-Bereich. Hierbei werden neben Sekundärionen in Form von Atomen, Molekülen oder Clustern von Atomen auch neutrale Atome und Moleküle sowie Elektronen emittiert.

Die Informationstiefe aus die emittierten Sekundärteilchen stammen, liegt im Bereich der oberen Oberflächenschicht bei wenigen zehn Å, ist aber stark von der Wahl der Spezies und Energie der Primärionen sowie der Beschaffenheit des analysierten Probenmaterials abhängig [47, 48, 59].

Bei hinreichend geringen Primärionendosen ($\leq 10^{13}$ Ionen/cm²) spricht man in diesem Anwendungsfall von der sogenannten *Static SIMS*. Unter diesen Bedingungen wird praktisch kein Atom an der Oberfläche öfter als ein Mal von einem Primärion getroffen, jedes Primärion trifft auf eine neue Probenstelle. Unter der Annahme, dass das Auftreffen eines PI maximal einen Bereich von 20–30 nm Durchmesser beschädigt (vgl. Abb. 2.5), und kein Überlapp zwischen diesen Regionen existiert, entstammt jedes Sekundärion aus einem zuvor unbehandelten Bereich der Probe, was entsprechend der Grenzbedingung an die Primärionendosis einem Anteil von $\sim 1\%$ der analysierten Probenoberfläche entspricht. In diesem Fall erlaubt Methode einenahezu “zerstörungsfreie“ Analyse der Oberfläche. Zum Erreichen dieser Bedingungen wird der Primärionenstrahl gepulst.

Werden (deutlich) höhere Ionendosen im Bereich der sogenannten *Dynamic SIMS* eingesetzt, gelten diese Bedingungen nicht mehr, die einzelnen Sputterevents auftreffender Pri-

märionen können nicht mehr als unabhängig voneinander betrachtet werden. Dies wird in der Messung von Tiefenprofilen oder sehr sensitiven Analysen einer Probe jenseits der obersten Monolage mit kontinuierlichen Primärionenstrahlen [11, 47, 48].

2.5.2 Laser-SNMS

Ein Nachteil in der SIMS ist die starke Abhängigkeit der Entstehung von Sekundärionen von ihrer chemischen Umgebung (vgl. *Matrixeffekt*, Abschnitt. 2.1.3) sowie ein extrem komplexes Spektrum aus unvermeidlichem Untergrund³¹ aus (fragmentierten) Kohlenwasserstoffen und Hydrit- sowie Oxidspezies über das gesamte Massenspektrum hinweg [47].

Da nur ca. ≤ 1 % der emittierten Teilchen im Sputterprozess ionisiert werden, greift der Methode der SNMS auf eine Unterdrückung der Sekundärionen und Nachionisation der verbleibenden Neutralteilchen zurück. Die Ionisation der Neutralteilchenwolke kann beispielsweise über ein Plasma oder Elektronenstoßionisation sowie nichtresonante Laserstrahlung erfolgen [12]. Durch diese Nachionisation wird der Prozess der Ionisation von den Bedingungen während des Sputterns an der Oberfläche entkoppelt und die zuvor angesprochenen störenden Effekte können minimiert werden [12, 42, 46, 47, 92]. Nachteilig bleibt in diesen Prinzipien die fehlende Selektivität im Ionisationsprozess sowie die Gefahr einer Fragmentierung der emittierten Moleküle, was wiederum zu einer erhöhten Komplexität bzw. Untergrundniveau des Spektrums beiträgt.

Wird die Neutralteilchenanalyse jedoch mit der Resonanzionisation kombiniert, so können gezielt einzelne Elemente ionisiert und so das Signal/Rausch-Verhältnis gegenüber der SIMS drastisch gesteigert³² und in SIMS problematische isobare Interferenzen nahezu ausgeschlossen werden. Diese (resonante) Laser-SNMS³³ wurde erstmals von Winograd et al. [45] beschrieben und analysiert.

Für die nichtresonante Nachionisation existieren kommerziell erhältliche Geräte, für die resonante Laser-SNMS muss mit komplexeren, selbst aufgebauten bzw. Adaptierungen kommerzieller Systeme gearbeitet werden [14, 45, 115–118].

³¹Im Sinne einer Betrachtung der Fragestellung der gezielten Analyse einzelner Elemente.

³²Obleich der Anteil an Neutralteilchen deutlich größer als derer der Sekundärionen ist, geht Aufgrund von verschiedenen Verlustkanälen (Ionisationsvolumen und -effizienz, Transmission der Laserionen durch den Massenanalysator, etc.) dies nicht zwingend mit einer pauschalen Steigerung des reinen Signals gegenüber SIMS verbunden. Die Stärke liegt hier in der Unterdrückung des Untergrundes und der Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

³³Im weiteren Verlauf bezieht sich dieser Ausdruck stets auf die resonante Nachionisation.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt werden die verwendeten experimentellen Aufbauten und Modifikationen erklärt.

Das Lasersystem wird sowohl für RIMS- als auch Laser-SNMS-Messungen eingesetzt, Unterschiede hierbei werden an der entsprechenden Stelle erwähnt.

3.1 Ti:Saphir Lasersystem

Für Messungen mit der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) sowie der resonanten Nachionisation gesputterter Neutralteilchen (Laser-SNMS) wird ein hochrepetierendes Ti:Saphir (Ti:Sa) Lasersystem eingesetzt. Dieses wurde ursprünglich im Institut für Kernchemie von Klopp [119] aufgebaut und wird in seiner aktuellen Zusammenstellung in [28, 29] näher beschrieben. An dieser Stelle wird nur auf den grundlegenden Aufbau und die für die vorgestellten Ergebnisse relevanten Charakteristika des Systems eingegangen.

Das Lasersystem setzt sich insgesamt aus drei Ti:Sa Lasern zusammen, welche gemeinsam von einem intern frequenzverdoppelten (532 nm) Nd:YAG Laser (DM 60, *Photonics Industries*, Bohemia, New York, USA) bei 10 kHz Repetitionsrate mit jeweils ca. 15 W gepumpt werden. Ein schematischer Aufbau der Ti:Sa-Laser ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Das Licht des Pumpasers wird durch einen, für dessen Wellenlänge halbdurchlässigen, Hohlspiegel ($r = 150$ mm) auf den Ti:Sa-Kristall fokussiert (1–4). Die Mittelachse des Z-förmigen Resonators bilden zwei, über den Wellenlängenbereich des Ti:Sa-Lasers hochreflektierende Hohlspiegel. Der Kristall selbst ist mittig zwischen den Hohlspiegeln platziert. Ein ebenso beschichteter Endspiegel (6) sowie der Auskoppelspiegel (9) (80% Reflektivität im Abstimmbereich des Ti:Sa-Lasers) bilden die Endpunkte Resonators. Als wellenlängenselektive Elemente werden für eine grobe spektrale Einschränkung ein drei-Platten Lyotfilter (7) sowie für die Feinabstimmung ein Etalon (8) eingesetzt. Die Wellenlängenselektion durch Verkippen des Etalons kann entweder von Hand oder über einen computergesteuerten Schrittmotor erfolgen.

In dieser Konfiguration liefert der Ti:Sa-Laser ca. 50–70 ns breite Pulse mit 3–5 GHz Linienbreite bei einer Leistung von 1,4–2,5 W über einen Abstimmbereich von ~ 700 – 920 nm¹.

¹Diese Parameter sind jeweils abhängig von der ausgewählten Wellenlänge sowie dem verwendeten Spiegelsatz.

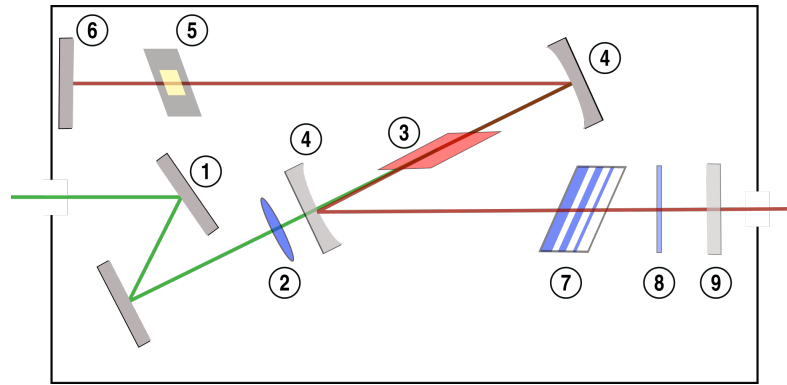


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der verwendeten Ti:Sa Laser (aus [28]); **1:** Einkoppelspiegel, **2:** Fokussierlinse, **3:** Lasermedium: Ti:Sa-Kristall, **4:** Hohlspiegel, **5:** Pockelszelle, **6:** Endspiegel, **7:** Lyot-Filter, **8:** Etalon, **9:** Auskoppelspiegel.

Da für die Resonanzionisation eine genaue zeitliche Abstimmung der Laserpulse elementar ist, wird zur Synchronisation der drei Ti:Sa-Laser jeweils eine Pockelszelle im Resonator eingesetzt. Diese dreht bei Anlegen einer Hochspannung (HV) die Polarisationsrichtung des durchgehenden Lichtes, was an den verschiedenen Brewsterflächen im Resonator (Ti:Sa-Kristall, Lyot-Filter) zu polarisationsabhängigen Verlusten führt und ein Anschwingen des Lasers verhindert. Mittels schneller HV-Schalter kann somit der Zeitpunkt des Laserpulses des Ti:Sa-Lasers beeinflusst werden. Die TTL-Pulse zur Steuerung der HV-Schalter der Pockelszellen sind an das Triggersignal des Nd:YAG-Pumplasers gekoppelt.

Eine detaillierte Darstellung der Funktionsweise der optischen Bauteile in den Ti:Sa-Lasern ist in [28] gegeben.

Strahlengang

Der Strahlengang für das Ti:Sa-Lasersystem sowie ausgewählte optische Bauteile sind in Abb. 3.2 dargestellt².

Sofern für die jeweilige Anwendung benötigt, steht ein System zur Frequenzverdopplung für bis zu zwei Ti:Sa-Laser zur Verfügung. Den Hauptbestandteil stellt hier jeweils ein β -Barium-Borat (β -BaB₂O₄, BBO) Kristall (1), einem doppelbrechend-nichtlinearem Medium, dar. In einer sehr vereinfachten Darstellung wird beim Durchgang von Laserlicht durch den Kristall aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes innerhalb des Mediums, Licht der doppelten Frequenz erzeugt. Für eine effiziente Konversion des Lichtes müssen die überall im Kristall erzeugten elektromagnetischen Wellen doppelter Frequenz eine feste Phasenbeziehung aufweisen. Diese sogenannte *Phasenanpassung* kann über einen passenden Winkel zwischen der optischen Achse des Kristalls und der Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes erreicht werden. Zu diesem Zweck sind die BBO-Kristalle in einem 5-

²Die gestrichelten Linien entsprechen dem Strahlengang für RIMS-Messungen von Tc. Hierbei muss das Licht von Ti:Sa 2 ebenfalls frequenzverdoppelt werden.

Achsen-Optikhalter montiert, der eine Bewegung über alle notwendigen Freiheitsgrade ermöglicht. Die Konversionseffizienzen liegen hierbei in einem Bereich von bis zu 20% der eingestrahnten Leistung. Eine detaillierte Ausführung der Physik hinter diesem Prinzip findet sich in Saleh et al. [97].

Mittels polarisierender Strahlteilerwürfel (2), spezifiziert für die jeweiligen Wellenlängenbereiche (fundamental rot oder frequenzverdoppelt blau), werden zwei der Laserstrahlen aus dem gleichen Wellenlängenbereich miteinander überlagert. Hierbei ist einem der Strahlen ein $\lambda/2$ -Plättchen vorgeschaltet, welches die Polarisationsrichtung des Lichtes um 90° dreht. Dies führt zur Reflektion des Strahls an einer polarisierenden Grenzschicht innerhalb des Würfels, während der andere Strahl transmittiert wird.

Die weitere Überlagerung von Laserlicht aus dem fundamentalen mit dem frequenzverdoppelten Spektrum geschieht mittels eines dichroitischen Spiegels (3). Während die Vorderseite des Spiegels eine hochreflektierende Beschichtung für kurzwelliges Laserlicht besitzt, wird von hinten einfallendes, langweiliges Laserlicht transmittiert.

Zur Strahlformung und -fokussierung stehen im Strahlengang jedes Ti:Sa-Lasers Teleskope (4) zur Verfügung.

Abhängig von der Anwendung kann das Laserlicht nach der Überlagerung über zwei verschiedene Glasfasern entweder zur RIMS-Apparatur (s. Abschnitt 3.2) oder zur TOF-SIMS (s. Abschnitt 3.4.1) transportiert werden werden (5).

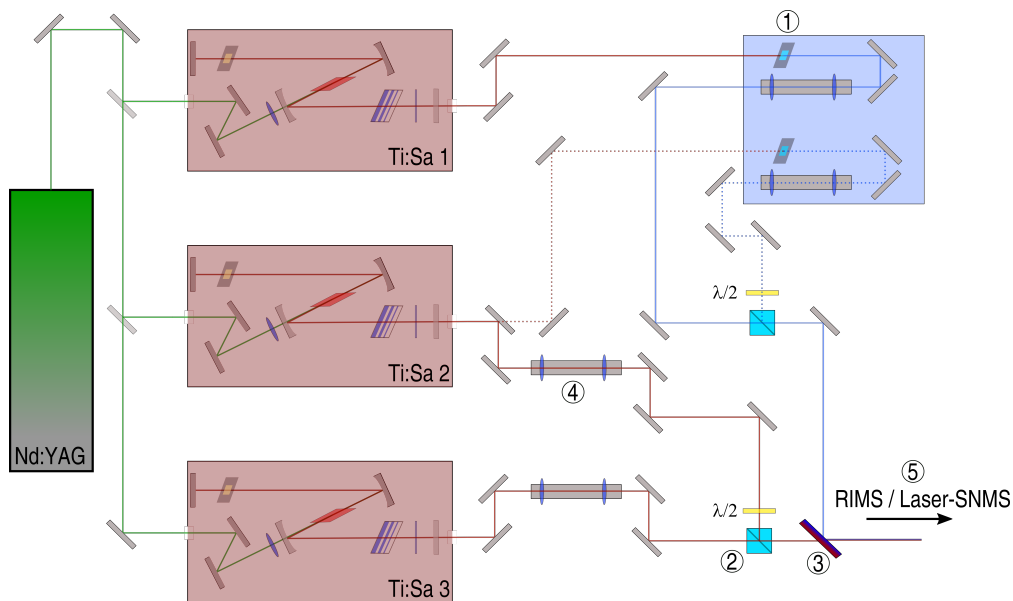


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Strahlengangs des Laseraufbaus; 1: BBO-Kristall, 2: Polarisierender Strahlteilerwürfel, 3: Dichroitischer Spiegel, 4: Teleskope, 5: Einkopplung in Glasfaser zum RIMS- oder Laser-SNMS-System.

3.2 RIMS-System

Das System zur Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) setzt sich grundsätzlich aus zwei großen Bestandteilen zusammen: Dem zuvor beschriebenen Lasersystem und einer Kombination aus der Quellenregion, in der die Probe sitzt sowie einem angeschlossenen Flugzeitmassenspektrometer (*Time of Flight-MS, TOF-MS*), die den zweiten Teil des RIMS-Akronyms bilden.

Der Aufbau des Mainzer RIMS-Systems wurde ebenfalls in verschiedenen Arbeiten schon mehrfach detailliert dargestellt [28, 29, 31], weshalb an dieser Stelle lediglich die wichtigsten Punkte und Bestandteile erklärt werden und für weitergehende Informationen auf die entsprechende Literatur verwiesen wird.

Messungen mit dem Aufbau werden unter UHV-Bedingungen ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) durchgeführt, wobei die Quellenregion und das TOF-MS durch einen Vakuum-Schieber voneinander getrennt werden können, um bei einem Probenwechsel nicht die gesamte Apparatur belüften zu müssen.

Eine schematische Darstellung der Quellenregion sowie des Probenhalters ist in Abb. 3.3 gezeigt.

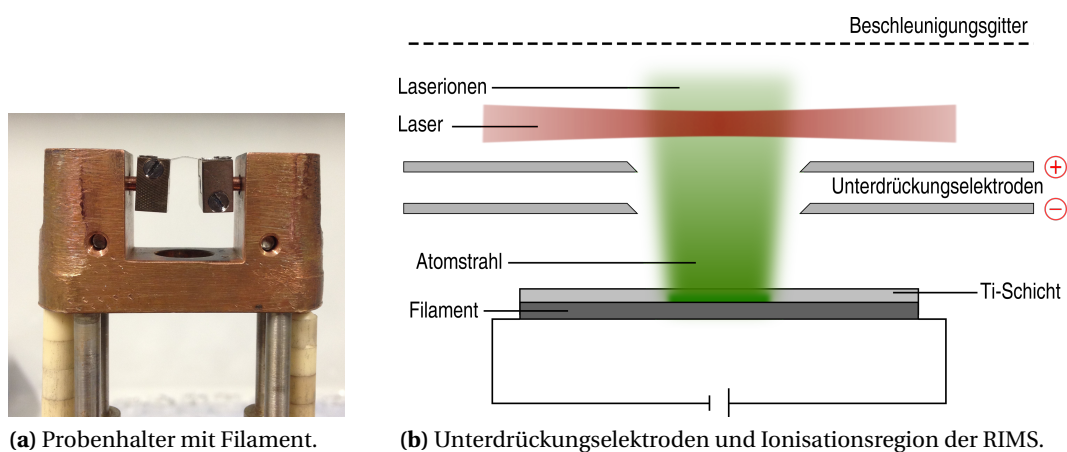


Abbildung 3.3: Probenhalter des RIMS-Systems sowie eine schematische Darstellung der Quellenregion.

Das Probenfilament ist für die Messung im Probenhalter in Abb. 3.3a zwischen den mittig gezeigten Blöcken aus Molybdän eingespannt. Der gesamte Halter ist auf einem CF-Flansch montiert, der frontseitig auf der Quellenregion der RIMS sitzt (vgl. Abb. 3.4). Somit zeigen das Filament bzw. der Elektrolysefleck in Richtung des TOF-MS. Über mit den Mo-Blöcken verbundene Kupferleitungen wird das Filament durch Anlegen eines Stromes während der Messung resistiv erhitzt. Hierbei dampft das Probenmaterial ab einer bestimmten Temperatur vom Filament ab und kann mit dem Laserlicht wechselwirken (s. Abb. 3.3b). Der Kupferblock, aus dem der Probenhalter hauptsächlich besteht, ist elektrisch vom Filament-

Stromkreis isoliert und steht innerhalb der Apparatur mit einer wassergekühlten Kupfermanschette in Kontakt, um die entstehende Wärme abzuführen.

Während des Erhitzens des Filamentes kommt es zu Erzeugung unerwünschter Ionen durch thermische Ionisation am heißen Filament oder Elektronenstoßionisation durch emittierte Elektronen. Hierbei kann es sich um Atome des Analyten, aber auch Restgasatome, Verunreinigungen in der Probe selbst oder ähnliches handeln. Um zu verhindern, dass diese Ionen das Massenspektrometer und den Detektor erreichen, sind 1–2 mm hinter dem Filament zwei Unterdrückungselektroden platziert (s. Abb. 3.3b).

Die erste (Cu-) Elektrode liegt auf einem negativen Potential gegenüber dem Filament und soll entstehende Elektronen unterdrücken. In 1 mm Entfernung dahinter befindet sich eine weitere Elektrode aus VA-Stahl, auf positivem Potential und dient der Ablenkung der angesprochenen Kationen.

Wie in Abb. 3.3b zu sehen, wird das Laserlicht hinter den Elektroden senkrecht zum Atomstrahl eingestrahlt. Die in dieser Wechselwirkungsregion erzeugten Ionen werden von einem Gitter auf negativem Potential in Richtung des TOF-MS beschleunigt. Das Anlegen der Spannung an das Gitter ist an die zeitliche Steuerung des Triggers des Pumpasers gekoppelt und somit auch gepulst. Dieser Zeitpunkt markiert das Startsignal der Flugzeitmessung, das Auftreffen des entsprechenden Ions auf dem Detektor markiert den Endpunkt dieser Zeitmessung. Auf diese Art wird das Flugzeitspektrum in der RIMS erzeugt. Während des Laserpulses, also der eigentlichen Ionisation, liegt das Gitter auf demselben Potential wie die VA-Unterdrückungselektrode, um einen feldfreien Raum zu erzeugen. Dem ersten Beschleunigungsgitter folgt ein zweites auf Erdpotential und eine ionenoptische Linse zur ersten Strahlfokussierung. Danach verlassen die erzeugten Ionen die Quellenregion und bewegen sich in das TOF-MS.

Abbildung 3.4 zeigt in schematischer Darstellung den gesamten Aufbau von Quellenregion und TOF-MS.

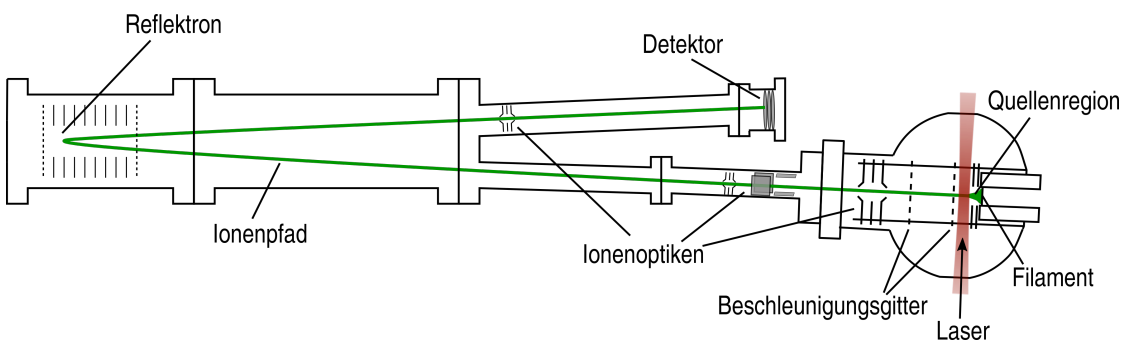


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des RIMS-Systems, Darstellung nach [33].

Das hier eingesetzte TOF-MS besteht aus mehreren ionenoptischen Elementen zur Strahlfokussierung und -führung sowie zwei feldfreien, linearen Driftstrecken (ca. 140 cm und 110 cm

Länge), welche über ein Reflekttron miteinander verbunden sind. Im Reflekttron wird mittels zweier Gitter ein homogenes elektrisches Feld erzeugt, wodurch gemäß der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Prinzipien eine Verbesserung des Orts- und Zeitfokus am Mikrokanalplatten-Detektor (*micro channel plate*, MCP) für den Ionennachweis erreicht wird.

3.3 TOF-SIMS III System

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten TOF-SIMS System handelt es sich um ein TOF-SIMS III (*ION-TOF GmbH*, Münster, Deutschland), welches 2006 im Rahmen der Arbeiten von N. Erdmann von der BASF für das Institut für Kernchemie übernommen und erste Tests der Machbarkeit der Laser-SNMS mit diesem Aufbau durchgeführt wurden [117].

In Abbildung 3.5 ist eine schematische Darstellung der wichtigsten Bestandteile der TOF-SIMS III gezeigt.

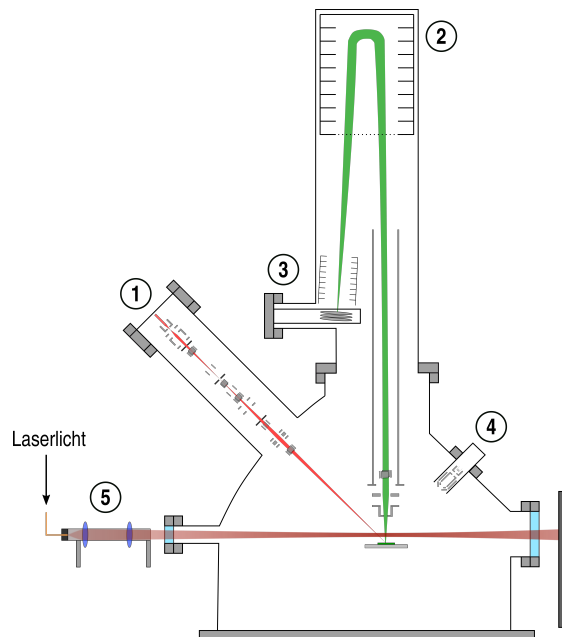


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des TOF-SIMS III Systems: 1: Ga-LMIG, 2: Analysator, 3: Detektor, 4: Floodgun, 5: Einkopplung des Laserlichtes für SNMS-Messungen.

Als Primärionenquelle steht eine zwei-Linsen Ga-Flüssigmetallionenquelle (*Ga-Liquid Metal Ion Gun*, Ga-LMIG) (1) zur Verfügung.

In der aktuellen Konfiguration erlaubt diese nominell eine sub- μm Fokussierung der Ga-Primärionen (PI) und damit eine laterale Auflösung bis zu einem Bereich weniger μm (s. Kap. 5.1.2). Die Ga-LMIG wird mit 25 kV betrieben und erlaubt Pulsbreiten von 1–1000 ns.

Der PI-Strahl kann über einen Bereich von maximal $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ gerastert werden, was somit auch die Obergrenze des analysierten Bildausschnittes (im Folgenden als FOV (*Field of View*) abgekürzt) der Probe vorgibt.

Die massenspektrometrische Trennung der Sekundärionen (SI) erfolgt in einem Reflektron-TOF-MS (2). Für die Detektion der SI wird eine Kombination aus Channelplate und Szintillator mit nachgeschaltetem Photomultiplier (3) eingesetzt. Je nach Betriebsmodus erlaubt das TOF-SIMS III im regulären SIMS-Betrieb eine Massenauflösung von bis zu 4500, abhängig von der Masse bzw. Ionenspezies.

Die Kompensation einer Oberflächenaufladung bei nichtleitenden Proben ist über eine *Electron Floodgun* (4) möglich, welche über Elektronenbeschuss von einem Glühfilament, zwischen den PI-Pulsen, die Oberfläche wieder neutralisiert.

Zur Analyse der bei Primärionenbeschuss entstehenden Sekundärelektronen (SE) steht dem System ein SE-Detektor zur Verfügung (in Abb. 3.5 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt), welcher die Aufnahme eines orts aufgelösten SE-Bildes ermöglicht.

Eine Kamera (VCC-2972 Hi-Resolution Color CCD Camera, *Sanyo*, Osaka, Japan) dient zur Orientierung auf der Probe beim Verfahren des Probestisches und als Referenz für die Positionierung des PI-Strahls zur Erzeugung des SI-Bildes (ebenfalls zugunsten der Übersichtlichkeit der Darstellung nicht gezeigt).

Für die Anwendung in der Laser-SNMS wird über eine Glasfaser transportiertes Laserlicht mittels eines Linsensystems auf einer xyz-Translations- und Rotationsbühne (5) zwischen Probe und Ionen-Extraktionsoptik fokussiert. Eine genauere Beschreibung hierzu findet sich in Abschnitt 3.4.1.

Da die Primärionenquelle sowie der Flugzeit-Massenanalysator bzw. deren Betriebsparameter das System und Messergebnis maßgeblich beeinflussen und eine grundsätzliche Kenntnis des Aufbaus für das Verständnis der Optimierung der Parameter essentiell ist, werden diese beiden im Folgenden kurz genauer dargestellt.

NB *Da für ein TOF-SIMS Gerät der III-Generation seitens ION-TOF keine Dokumentation mehr vorhanden ist, orientiert sich diese Beschreibung sowie schematische Darstellungen an einem Handbuch für ein neueres TOF-SIMS IV-Gerät (Stand 1999), welches in den meisten Teilen für die Erklärung relevanter Bestandteile baugleich ist [120] sowie mehreren Rücksprachen mit Technikern der Firma ION-TOF. Für die einzelnen Bauteile bzw. Ionenoptiken werden im Rest der Arbeit die in der Steuersoftware genannten englischen Begriffe verwendet, was den Bezeichnungen der entsprechenden Regler und eingestellten Werten entspricht.*

Im Rahmen einer Wartung der Ga-Quelle sowie der Blanking-Apertur 2018 (s. Abschnitt 3.6) wurde die Ga-Gun zu ION-TOF eingesandt und der komplette Optical Stack (d.h. der Teil von Ga-Quelle bis zum Extraktor) aufgrund von Verschleiß und veralteten Bauteilen zugunsten der Stabilität und Langzeitsicherheit des Gerätes erneuert. Daher entsprechen die angegebenen Größen von Aperturen auch nicht mehr den im oben angesprochenen Handbuch aufgelisteten Werten.

3.3.1 Ga-LMIG

Die Ga-LMIG lässt sich grundsätzlich in vier Bestandteile aufgliedern: Die Ionenquelle selbst, einen Bereich primär bestehend aus einem BLANKER und einem CHOPPER, einem BUNCHER für die Erzeugung der Primärionenpulse sowie ionenoptische Elemente zur Fokussierung und Positionierung der Ga-Ionen auf der Probe (s. Abb. 3.6).

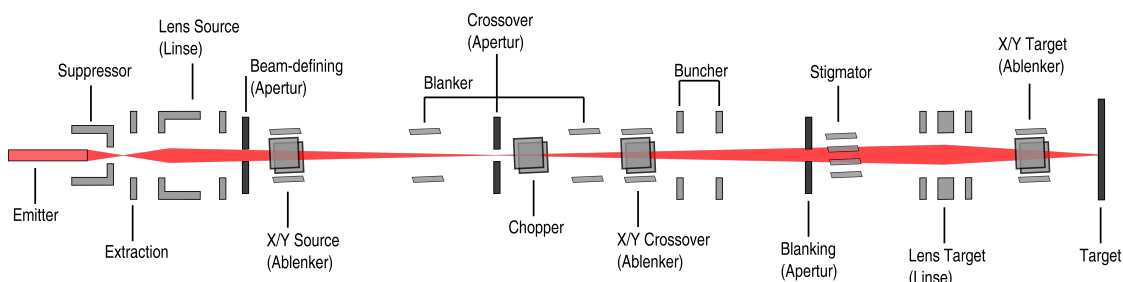


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Ga-LMIG, Bezeichnungen entsprechen denen der entsprechenden Einstellungen am Gerät.

Kernstück der Ionenquelle bildet der Emitter mit nahezu isotopenreinem ^{69}Ga . Durch Anlegen elektrischer Felder wird mittels der EXTRACTION- und SUPPRESSOR-Elektroden ein 25 keV-Strahl über Erzeugung eines sogenannten *Taylor-Cones* [121] und resultierender Feldemission erzeugt. In dieser Arbeit wurde die Quelle mit einem konstanten Emissionsstrom von $2\ \mu\text{A}$ betrieben.

Über den sogenannten CHOPPER können während einer Messung Primärionenpulse von 1–1000 ns Länge erzeugt werden. Hierbei werden durch die Ablenker-Elektroden des CHOPPERS die Ga-Ionen nur für die gewünschte Zeit bis zur Probe transmittiert. Abhängig von der Pulsbreite werden auf diese Art Targetströme von 1–6 pA auf der Probe erreicht. Wird die LMIG nicht gepulst, sondern im sogenannten *DC-Modus*³ betrieben, liegt keine Spannung am CHOPPER an und der Primärionenstrahl trifft kontinuierlich auf die Probe. Die Targetströme bewegen sich hier im Bereich von 10–20 nA.

Der BLANKER besteht aus zwei weiteren Ablenkern, die im sogenannten BURST MODE (Erzeugung mehrerer sehr kurzer Ionenpulse innerhalb eines Dutycycles) zusätzlich eingesetzt werden können; dieser Modus wurde in dieser Arbeit allerdings nicht eingesetzt.

Aufgrund größerer räumlicher und zeitlicher Ausdehnung der Ionenpulse, sinkt mit steigender Pulsbreite auch die Massenauflösung. Um diesen Effekt zu kompensieren, besitzt das System eine BUNCHER-Einheit. Hierbei wird zwischen zwei Elektroden entlang der Flugrichtung ein Feldgradient erzeugt. Das Grundprinzip eines Bunchers ist die ortsabhängige Beschleunigung der Ionen innerhalb dieses Feldes. So werden die hinteren Ga-Ionen stärker beschleunigt als die vorderen und es kommt zu einer Stauchung ("Bunching") des Io-

³Direct Current, DC.

nenpaketes. Bei korrekter Justage lassen sich hiermit auf der Probe resultierende Primärionenpulse von unter einer ns realisieren, wobei hier die maximale ursprüngliche Pulsbreite am CHOPPER bei ca. 20 ns liegt⁴. Durch die größere Energieverteilung der Ionen und resultierender chromatischer Abberation an den Ionenlinsen geht dies allerdings zur Lasten der lateralen Auflösung.

NB *Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte für Primärionenpulsbreiten (WIDTH) beziehen sich auf die entsprechende Einstellung in der Steuersoftware und damit des CHOPPERS. Resultierende Pulsbreiten bei Verwendung des BUNCHERS werden nicht genannt.*

Wie angesprochen, enthält die LMIG weiterhin mehrere ionenoptische Elemente zur Strahlpositionierung und -fokussierung. Abhängig vom Betriebsmodus der LMIG werden diese unterschiedlich justiert, um wahlweise maximale Massen- oder laterale Auflösung zu erzielen (s. Kap. 5.1.2).

Die einzelnen Aperturen entlang der Flugbahn der Primärionen besitzen Öffnungsgrößen von 2500 μm (Extraktor-Apertur), 150 μm (Beam-defining-Apertur), 50 μm (Crossover-Apertur) und 75 μm (Blanking-Apertur).

3.3.2 Flugzeit-Massenanalysator

Der namensgebende Flugzeit-Massenanalysator der TOF-SIMS (im Folgenden nur noch als Analysator bezeichnet) ist in Abb. 3.7 schematisch dargestellt und entspricht in seiner Funktionsweise dem des TOF-MS des RIMS-Systems.

Die auf der Probe erzeugten Sekundärionen werden durch das am Extraktor erzeugte elektrische Feld in das TOF-MS hineinbeschleunigt. Abhängig davon, ob positive oder negative Sekundärionen gemessen werden sollen, wechselt die angelegte Extraktorspannung (ANALYZER ENERGY) das Vorzeichen.

Eine ionenoptische Einzellinse (LENS) und Ablenkerplatten (X/Y ANALYZER) dienen der Fokussierung des Sekundärionenpaketes auf den Detektor und der Strahlführung innerhalb des TOF-MS.

Ähnlich zum RIMS-Aufbau besitzt auch dieses TOF-MS ein Reflektron, allerdings wird hier das elektrische Repulsionsfeld nicht über Gitter, sondern über Elektroden entlang einer Widerstandskette⁵ erzeugt.

Nach einer 10 kV Nachbeschleunigungsstrecke werden die Sekundärionen schließlich mit einem kombinierten Channelplate-Scintillator Detektor mit nachgeschaltetem Photomultiplier nachgewiesen.

⁴Längere PI-Pulse passen aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung nicht mehr zwischen die Elektroden des BUNCHERS.

⁵Im Rahmen der Erneuerung der TOF-SIMS III wurden hier ebenfalls mehrere durchgebrannte Widerstände durch den Techniker ausgetauscht, was die Massenauflösung des TOF noch einmal verbessern konnte.

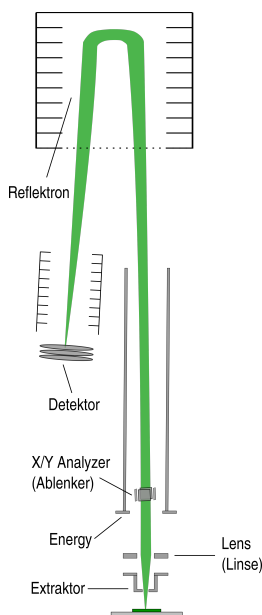


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Analysators der TOF-SIMS.

3.3.3 Upgrade des TOF-SIMS III

Das TOF-SIMS III System im Institut für Kernchemie wurde in den frühen 90er Jahren gebaut und befand sich zum Zeitpunkt der Beginn dieser Arbeiten auf dem entsprechenden Stand der Technik. Die Ansteuerung und Datenaufnahme des Systems erfolgte mit einem PC unter Windows 98 mit der Betriebssoftware *SurfaceLab 3.14*, welcher über eine ISA-Karte den Master-Trigger sowie verschiedene Steuersignale für Rasterspannungen der Ga-LMIG und den Analysator erzeugte. Ein integrierter ISA-time-to-digital-converter (ISA-TDC) verarbeitete die Messsignale des TOF-SIMS weiter. Dieses System wurde mit der Zeit deutlich fehleranfälliger für Systemabstürze, Ausfälle, Aussetzer der Rasterspannungen aufgrund von Degradierung der technischen Bauteile von Steuerrechner sowie der Elektronikbauteile der SIMS selbst. Zudem war das System grundsätzlich inkompatibel mit den Anforderungen und anfallenden Datenmengen und -größen der heutigen Zeit. Weiterhin war die Ga-LMIG, eventuell durch den Umzug des Gerätes in ein anderes Labor, mechanisch nicht wiederherstellbar dejustiert und musste durch einen *ION-TOF*-Techniker demontiert und komplett neu ausgerichtet werden, was keine verwertbaren Zählraten oder Messungen mit dem System vor dem Upgrade erlaubte.

Mit den zur Verfügung stehenden Projektmitteln konnte das System im Juli 2016 auf Ansteuerungsseite auf den aktuellen Stand der Technik gebracht werden. Die entsprechenden Elektronikbauteile (HV-Versorgung, Pulseinheiten, Steuerelektroniken) wurden hierfür zu *ION-TOF* eingesandt und vor Ort durch einen Techniker das System wieder in Betrieb genommen.

Systemansteuerung

Die Verwaltung des Systems erfolgt jetzt über einen modernen PC unter Windows 8.1, welcher mit der Betriebssoftware *SurfaceLab 6.6* das TOF-SIMS III komplett ansteuert und die erhaltenen Messdaten aufnimmt, in Spektren und Sekundärionenbildern umsetzt sowie eine weitere Bearbeitung dieser ermöglicht. Ein moderner USB-TDC ersetzt die alte ISA-Karte und liefert den Master-Trigger des Systems, die Timings für Ga-LMIG, Floodgun, Extraktion in das TOF-MS sowie Verarbeitung der Detektorsignale.

Hardware

Die HV-Versorgungen, sowie Steuereinheiten für LMIG, Extraktor, SE-Detektor und Floodgun wurden bei *ION-TOF* auf Kompatibilität mit der neuen Systemansteuerung umgebaut. Da die vorhandene Floodgun des TOF-SIMS III allerdings nicht mit den Timings der neuen Ansteuerung betrieben werden konnte, wurde hier auf eine generalüberholte Floodgun eines TOF-SIMS IV Systems gewechselt.

3.4 Aktueller Stand des TOF-SIMS III/Laser-SNMS Systems

Abbildung 3.8 zeigt ein Foto der SIMS-Apparatur, die sich grundsätzlich aus der Hauptkammer (1) und einer Schleusenkammer (2) zusammensetzt. Die Hauptkammer wird permanent unter Ultra-Hochvakuum (10^{-8} – 10^{-9} mbar) gehalten, die Schleusenkammer entsprechend zum Probenwechsel belüftet bzw. evakuiert. Beide Kammern sind durch einen UHV-Schieber voneinander getrennt.

An der mit (3) markierten Stelle befindet sich die LMIG sowie die zugehörige HV- & Timingelektronik, senkrecht über der Hauptkammer sitzt der Analysator (4) mit am Ende der Flugstrecke seitlich angebrachtem Detektor zum Nachweis der Sekundärionen (5).

Die weiteren Einheiten von Floodgun (6), SE-Detektor (7) bis Videokamera (9) sind schräg an der Oberseite der Hauptkammer montiert. Für den Transport des Laserlichtes zur TOF-SIMS wird ein Glasfaserkabel verwendet. Beide Faserenden sowie die zugehörigen Laseroptiken sind auf rotierbaren xyz-Stages montiert (11), was eine Bewegung des Laserstrahls/-fokus über die notwendigen Freiheitsgrade ermöglicht (s. Abb. 3.10). Eine genauere Beschreibung der Faser sowie der Einkopplung des Laserlichts in die TOF-SIMS Apparatur ist im Unterkapitel 3.4.1 beschrieben.

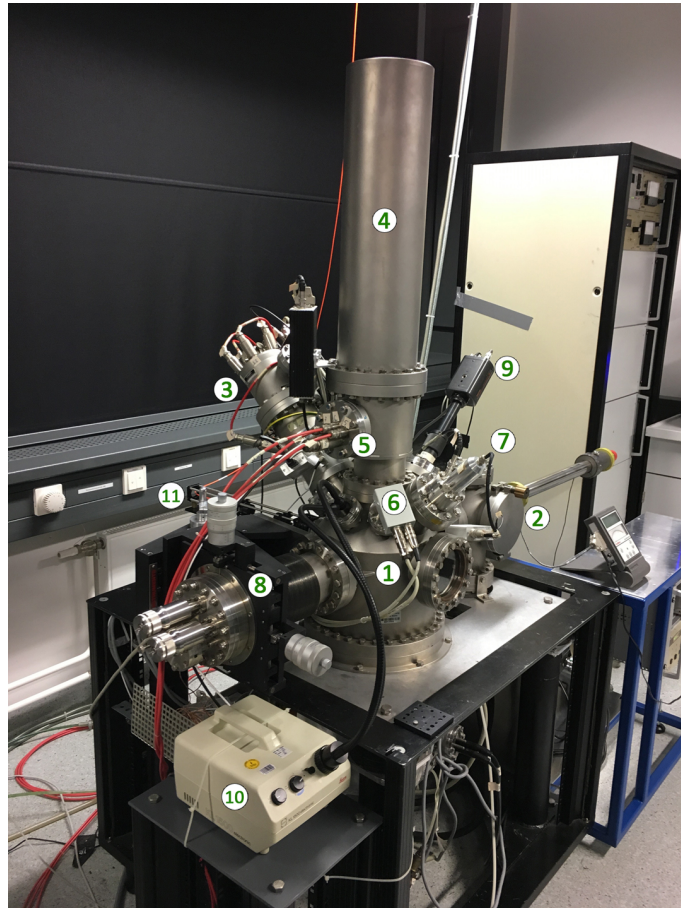


Abbildung 3.8: Foto des TOF-SIMS III Systems; **1:** Hauptkammer, **2:** Schleusenkammer, **3:** Ga-LMIG, **4:** Analysator, **5:** SI-Detektor, **6:** Floodgun, **7:** SE-Detektor, **8:** 5-Achsen Translations- und Rotationseinheit des Probenisches, **9:** Videokamera, **10:** Schwanenhalslampe zur Probenillumination, **11:** Einkopplung des Laserlichtes für SNMS-Messungen.

In Abb. 3.9 ist das Innere der TOF-SIMS Hauptkammer, durch einen der seitlichen Viewports betrachtet, gezeigt.

Am linken Rand des Bildes sind Teile der Mechanik für die Bewegung des Probenstisches zu sehen. Den Probenstisch selbst bildet der Edelstahlrahmen auf einem rotierbaren Sockel mit konisch zulaufenden Führungspunkten, in die der Probenhalter eingeschoben wird. Der Probenstisch kann zur Ausrichtung der Probe über μm -Schrauben in allen drei Raumrichtungen verschoben sowie rotiert und verkippt werden.

Zentral senkrecht von oben kommend, über der Probe befindet sich der Extraktor des Analysators (2). Üblicherweise hat dieser für reguläre SIMS-Messungen einen Abstand von 1,5 mm zur der Probenoberfläche. Das Gerät ist auf diesen Abstand technisch sowie von der Justage der Ionenoptiken her für bestmögliche Massenauflösung bzw. laterale Auflösung ausgelegt. In einem 45° Winkel zur Oberflächennormalen der Probe sitzt im Bild rechts vom Extraktor die Ga-LMIG (3).

Links vom Analysator und im größeren Abstand zur Probe befindet sich das schmale Ende der Floodgun (1).

In der oberen, rechten Ecke des Bildes befindet sich der gläserne Abschluss der Vakuumdurchführung für die Kamera zur Aufnahme eines Videobildes der Probe (4). Innerhalb dieser Durchführung sitzt eine Linse, die das Bild der Probe auf den CCD-Chip der Kamera fokussiert.

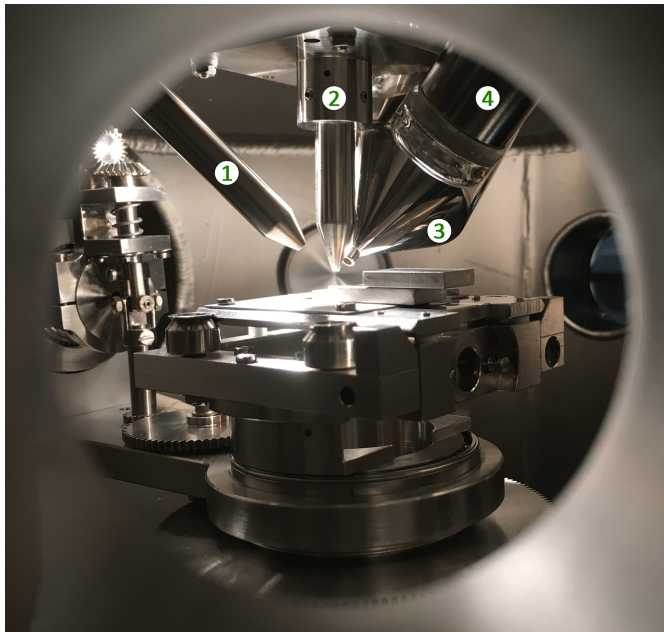
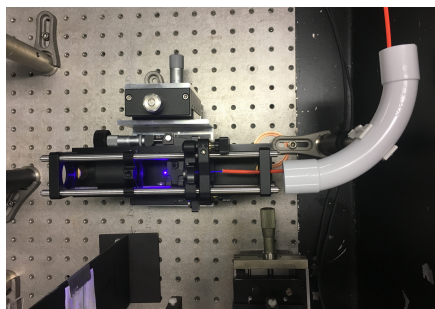


Abbildung 3.9: Probenhalter im inneren der Hauptkammer der SIMS sowie vlnr: 1: Floodgun, 2: Extraktor, 3: Ga-LMIG, 4: Kamera-Durchführung.

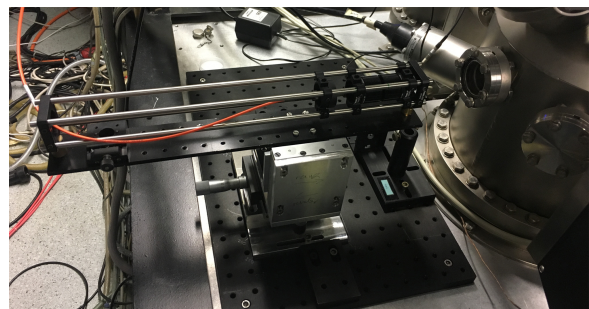
3.4.1 Strahltransport und Einkopplung des Laserlichtes in das TOF-SIMS-System

Nach Überlagerung des Lichtes der drei Ti:Sa-Laser auf dem Lasertisch (vgl. Abb. 3.2) wird das Licht in den Aufbau zur Einkopplung in eine Glasfaser geleitet (s. Abb. 3.10a). Um wellenlängenabhängige Unterschiede der Fokusslage zu minimieren, wird das Licht mit einer achromatischen Linse ($f = 38,1 \text{ mm}$, *Edmund Optics GmbH*, Karlsruhe, Deutschland) in die Faser eingekoppelt. Das freiliegende Ende der Faser ist in Abb. 3.10a zur Illustration blau leuchtend zu erkennen, die Einkoppellinse sitzt im davor montierten Tube-Mount.

Für den Strahltransport vom Lasertisch zur TOF-SIMS wird eine 10 m lange Multimoden-Glasfaser (200 μm Kerndurchmesser (*pure silica*), Numerische Apertur 0,22, Transmissionsbereich 400–2200 nm, *Thorlabs GmbH*, Dachau, Deutschland) verwendet. Dies ermöglicht einen bestmöglichen Überlapp des Lichtes der drei Ti:Sa Laser miteinander und eine hohe Reproduzierbarkeit der Strahlposition in der Wechselwirkungsregion. Experimentell ergibt sich eine Transmission der Faser für die in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen von 60%–75%.



(a) Einkopplung in die Glasfaser.



(b) Strahlformung und Fokussierung in die Apparatur.

Abbildung 3.10: Aufbauten zur Strahlführung über das Glasfaserkabel vom Lasertisch in die TOF-SIMS.

Nach Verlassen der Faser wird das Laserlicht mit einem Teleskop aus achromatischen Linsen ($f = 45 \text{ mm}$ & $f = 250 \text{ mm}$, *Edmund Optics GmbH*, Karlsruhe, Deutschland) in die TOF-SIMS Apparatur unter den Extraktor fokussiert. Aufgrund der starken Divergenz nach Verlassen der Faser, besitzt der Strahl bereits einen Durchmesser von $>10 \text{ mm}$, wenn er die Kollimationslinse erreicht. Abhängig von der Wahl der Brennweite der Fokussierlinse sind unterschiedlich große Foki in der Wechselwirkungsregion über der Probe, in der die Neutralteilchen ionisiert werden sollen, möglich. Eine stärkere Fokussierung geht allerdings ebenso mit einer größeren Divergenz des Lichtstrahls einher, sodass dieser ab einem bestimmten Punkt vom Probenhalter selbst abgeschnitten würde. Der Abstand des Glasfensters des Viewport-Flansches und dem Punkt mittig unter dem Extraktor beträgt ca. 17 cm, was die Wahl bestimmter Brennweiten und Linsenkombinationen bereits einschränkt. Für eine möglichst gute Massen- und Ortsauflösung sollte der Abstand zwischen Probe und Ex-

traktor weiterhin bei 1,5 mm liegen, was in der gewählten Konfiguration allerdings nicht mehr möglich war.

Mittels eines leistungsarmen HeNe-Justagelasers wurden verschiedene Möglichkeiten der Einkopplung unter den Extraktor getestet. Empirisch ergab sich hier als bestmöglicher Kompromiss eine Erhöhung des Abstandes zwischen Probe und Extraktor auf einen Wert von 2,5 mm. Hierbei lässt sich eine Fokussierung des Laserlichtes auf einen Durchmesser von ca. 1,0–1,5 mm realisieren.

Um ein Beschneiden des Strahles, als auch eine Schädigung der Probe oder des Probenhalters zu vermeiden, wurde ein $8 \times 8 \text{ mm}^2$ messender Podesthalter von 2 mm Höhe in der mechanischen Werkstatt des Institutes gefertigt und auf dem eigentlichen Probenhalter der SIMS montiert (s. Abb. 3.11). Proben können für eine Messung dann auf dem Podest selbst befestigt werden.

Die Höhe des Lasers oberhalb des Podestes bzw. der Probe wurde bei gegebenem Fokus so gewählt, dass man die gesamte Fläche des Podestes unter dem Extraktor mit dem Proben-tisch abfahren kann, ohne den Laser abzuschneiden (dies wurde visuell und mit später mit einem Powermeter und stark abgeschwächten Lasern, in Strahlrichtung hinter der Appa-ratur, überprüft). Im Rahmen der geplanten Untersuchungen ist zunächst eine zu untersu-chende Fläche von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ ausreichend.

Bei oben genannter Positionierung der Laser kommt es hier zu keinem Abschneiden des Lasers am Extraktor und es ist weiterhin möglich, bei stärkerer Topographie einer Probe (wie ggf. bei Opalinuston-Bruchstücken z.B. zu erwarten) den Laserfokus etwas höher zu setzen und somit weder die Probe noch den Extraktor mit dem Laser zu treffen und zu be-schädigen. Eine Änderung der Höhe des Probenhalters ist hingegen unerwünscht, da die gesamte Ionenoptik und Justage von LMIG und Analysator auf einen bestimmten Abstand eingestellt sind.

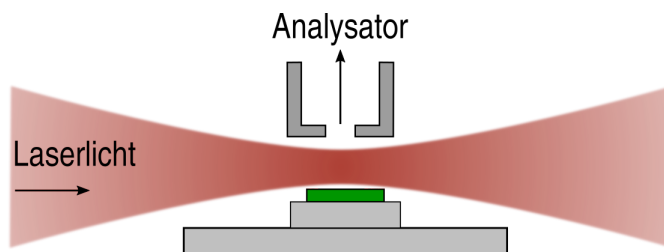


Abbildung 3.11: Strahlprofil des Lasers über dem Podesthalter, nicht maßstabgetreue Darstellung.

4 Ultraspurenanalyse von Umweltproben mit RIMS

Das im Institut für Kernchemie vorhandene RIMS-System wird im Rahmen verschiedenster Arbeiten stetig modernisiert und für die Anwendung auf weitere Elemente und Isotope angepasst und optimiert [18, 21–23, 28, 29, 31, 33, 119, 122–124]. Im Zuge dieser Dissertation wurde das System über mehrere Jahre hinweg im Rahmen von Routineanwendungen, Auftragsmessungen (z.B. Umweltanalytik/Forensik, Isotopenverhältnismessungen, Gehaltsbestimmungen, Ringversuche), Diplom-, Master- und Bachelorarbeiten, Optimierungen der allgemeinen Performance des Systems sowie eigenen analytischen Untersuchungen betreut. Exemplarisch sollen im folgenden Kapitel die wichtigsten Ergebnisse und Optimierungen vorgestellt werden, beginnend mit einer Beschreibung der Routineanwendung für die Pu-Analytik und einem anschließenden Unterkapitel über eigene analytische Arbeiten zur Untersuchung von Technetium in Umweltproben.

4.1 Bestimmung des Pu-Gehaltes in Umweltproben

Das Institut für Kernchemie führt jährlich Messungen an Umweltproben für das Land Rheinland-Pfalz durch. Hintergrund dieser Untersuchungen ist ein "Monitoring", die Überwachung bzw. Bestimmung des Gehaltes von ^{239}Pu und ^{240}Pu sowie deren Isotopenverhältnis. Nach den extensiven oberirdischen Kernwaffentestes in den 50er und 60er Jahren findet sich überall auf der nördlichen Hemisphäre ein "natürliches" Verhältnis von $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ von 0,18 [36–38], sogenanntes *Fallout-Plutonium*. Eine deutliche Abweichung von diesem Verhältnis würde eine Kontamination oder Freisetzung aus anderen Quellen voraussetzen und liefert über die Verhältnisse der vorhandenen Isotope zusätzlich Rückschlüsse auf deren mögliche Herkunft. So ergeben sich bereits unterschiedliche $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse für verschiedene Reaktortypen (0,16–0,64, Forschungs-/Leistungsreaktoren [125]), waffenfähiges Material (<0,07 [38, 126]) oder beispielsweise dem Reaktorunfall in Tschernobyl ($\sim 0,41$ [39])¹.

¹Im Rahmen des Reaktorunfalls in Fukushima 2011 konnten über die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse beispielsweise keine Aussage über einen etwaigen Austritt von Reaktor-Pu gemacht werden. Durch die Nähe zu den Atomwaffentestgebieten der USA auf den Marshallinseln (*Pacific Proving Grounds, PPG*) wurden vor der japanischen Küste größere Verhältnisse gemessen, als sie normalem Fallout-Pu entsprechen [127].

Üblicherweise setzen sich die Probenmatrizes der hier jährlich durchgeführten Messungen aus Klärschlamm, Bodenproben, veraschten Schornsteinfiltern aus Industrieanlagen und Maisproben zusammen. Für jedes System werden an mindestens zwei verschiedenen Stellen Proben genommen, welche, mindestens in einer Doppelbestimmung, auf ihren Pu-Isotopengehalt untersucht werden. Zusätzlich werden vor Beginn jeder Kampagne mehrere Blind- und künstlich hergestellte Pu-Proben gemessen, um eine etwaige Kontamination des chemischen Trennungsgangs oder des RIMS-Systems sowie dessen Effizienz festzustellen. Diese Messungen fallen unter Routinemessungen, für die sich pro Jahr ein Volumen von ca. 20–30 Proben ergibt. Da diese Arbeiten entsprechend einen Anteil der verfügbaren Zeit zur Anfertigung dieser Arbeit ausmachen und das System parallel nach Möglichkeit weiter optimiert wurde, wird im Folgenden zunächst kurz das grundsätzliche Vorgehen erklärt und anschließend auf Probleme und eigene Verbesserungen eingegangen.

4.1.1 Chemischer Trennungsgang zur Separation von Pu aus Umweltproben

Für Messung mit der RIMS muss das Pu zuvor von der Probenmatrix abgetrennt werden. Der hierfür notwendige nasschemische Trennungsgang wird von einer Mitarbeiterin des Institutes für Kernchemie (P. Thörle-Pospiech) in einem eigens dafür eingerichteten Labor durchgeführt, um sogenannte *Cross-Kontaminationen* durch Fremdeintrag von Pu zu vermeiden. Am Beispiel einer Klärschlammprobe ist der Trennungsgang untenstehend dargestellt.

Zunächst wird der Klärschlamm für ca. drei Tage bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Für die Aufarbeitung einer Probe werden 2,0 g davon eingewogen und mit 50 µl ²⁴⁴Pu-Tracer, entsprechend $3,9 \cdot 10^{10}$ Atomen, eingewogen. Da ²⁴⁴Pu natürlich in der Umwelt nicht vorkommt, bildet es mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 8,13 \cdot 10^7$ a [128] ein ideales Tracer-Isotop (s. Abschnitt 4.1.6), das dieselbe Chemie der Aufarbeitung wie ²³⁹Pu und ²⁴⁰Pu durchläuft und auch mit der Resonanzionisation zugänglich ist (s. Abschnitt 4.1.3). In einem Nickeltiegel wird die Probe anschließend für zwei Stunden bei 800 °C verascht. Unter Zugabe von 10 g NaOH und 10 g Na₂O₂ wird für zwei Stunden unter 600 °C ein Aufschluss durchgeführt und anschließend der Tiegel mit 200 ml für zehn Minuten mit destilliertem Wasser ausgekocht. Die abgekühlte Lösung wird für sechs Minuten bei 1200 rpm zentrifugiert und die wässrige Phase verworfen. Der abzentrifugierte Feststoff wird drei Mal mit 30 ml verdünnter NaOH (2 mol l⁻¹) gewaschen. Im anschließenden Schritt wird mit 8 mol l⁻¹ HCl gelöst, aufgeköcht und aus der heißen Lösung mit 25 % Ammoniaklösung gefällt und erneut aufgeköcht. Dies wird insgesamt zwei Mal durchgeführt. Die resultierende Lösung wird erneut zentrifugiert und die feste Phase drei Mal mit verdünnter Ammoniaklösung (25%) gewaschen. Mit 10 ml 10 mol l⁻¹ HCl und fünf Tropfen HNO₃ wird der Feststoff gelöst und nach einmaligem Aufkochen über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird durch Filtration die Lösung vom ausgefallenen Wasserglas getrennt. Mit 10 mol l⁻¹ HCl wird die Lösung auf eine AGMP-1-Säule gegeben und die Säule vier mal mit 2,5 ml 8 mol l⁻¹ HCl

gespült. Anschließend wird vier Mal durch Zugabe von 5 ml $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ HCl eluiert und die Säule danach mit 8 mol l^{-1} HCl regeneriert.

4.1.2 Probenpräparation für die RIMS-Messung von Pu

Elektrolyse

Die Herstellung der eigentlichen Probe für eine RIMS-Messung geschieht mittels elektrolytischer Abscheidung des Pu. Hierzu wird die eingedampfte Probenlösung mit 6 ml der Elektrolytlösung ($0,2 \text{ g ml}^{-1}$ Ammoniumsulfat, pH 1,8) aufgenommen und in eine Elektrolysezelle umgefüllt. Hierbei handelt es sich um einen Schornstein aus PEEK (Poly-Ether-Ether-Keton), mit einer 6 mm durchmessenden Öffnung an der Unterseite. Diese wiederum sitzt abgedichtet auf einer Glasscheibe mit einem 3 mm durchmessenden Loch in der Mitte, unter welchem ein $3,5 \times 11 \text{ mm}$ Ta-Filament von $50 \mu\text{m}$ Dicke platziert wird, auf dem sich das Pu abscheidet. Das Ta-Filament liegt auf einem Ti-Sockel, auf dem die Elektrolysezelle festgeschraubt wird und der als Kathode des Elektrolyseaufbaus dient. Die Anode bildet ein Platindraht von 0,7 mm Durchmesser, der in einem Abstand von 6 mm mittig über dem Filament platziert wird. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 4.1 gezeigt.

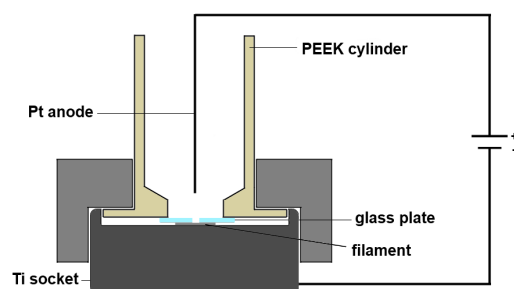


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Elektrolyseaufbaus, aus [33].

Das Pu wird für 1,5 h bei 17 V und $\sim 300\text{--}400 \text{ mA}$ elektrolysiert. Während diesem Vorgang kommt es zu einer starken Bildung von H_2 -Gas aus H_3O^+ am Filament. Durch die hierbei entstehende hohe Konzentration an OH^- -Ionen kommt es zu einer lokalen Verschiebung des pH-Werts ins stark alkalische und das Pu fällt als Hydroxid aus [18]. Aus einer sauren Lösung mit vorliegendem Pu(IV) scheidet sich somit ebenso Pu(IV)(OH)_4 auf dem Ta-Filament ab. Am Ende des Vorgangs werden 1,5 ml Ammoniak hinzugegeben, nach einer Minute die Spannung auf 0 V reduziert, um die Elektrolyse zu unterbrechen und ein erneutes Ablösen des Pu von der Ta-Oberfläche zu verhindern. Die Abscheideeffizienzen liegen hier zumeist im Bereich zwischen 30–70%, diese Werte können allerdings auch, abhängig von der Probenmatrix, stärkeren Schwankungen unterliegen. Nach dem Ausbau wird das Filament mit

destilliertem Wasser abgewaschen und kann anschließend problemlos über einen längeren Zeitraum an Luft gelagert werden.

Aufbringen einer Reduktionsschicht

Während der RIMS-Messung wird das Probenfilament aufgeheizt und das elektrolytisch abgeschiedene Probenmaterial dampft von der Probe ab (s. Abschnitt 4.1.4). Die Wellenlängen der drei Ti:Sa-Laser sind resonant auf die Übergänge von Pu-Atomen eingestellt, von dem in 4.1.2 beschriebenen Filament würde Pu aber zu großen Anteilen in molekularer, oxidierter Form abdampfen. Um also einen Atomstrahl zu erhalten bzw. eine größtmögliche Menge des Pu in die atomare Spezies zu überführen, wird eine zusätzlich Reduktionsschicht aus Ti auf die Probe aufgebracht. Die Herstellung dieser sogenannten "Sandwich-Filamente" wurde intensiv untersucht und hat sich über die Jahre bewährt [129]. Hierzu wird eine in von F. Engelberger [130] aufgebaute Apparatur zum Magnetron-Sputtern, im Folgenden *Sputteranlage* genannt, eingesetzt. Für eine genaue Beschreibung des Sputtervorgangs und der Apparatur wird auf die entsprechende Literatur verwiesen.

In der Sputteranlage wird ein Ar-Plasma gezündet und mittels Magnetron-Sputtern über 2,5 h von einem Ti-Target ausgehend eine homogene Titanschicht von ca. 1 μm auf die Probe aufgebracht (zur Bestimmung der Schichtdicke s. Abschnitt 4.1.6). Nach dem Sputtervorgang sollten die Proben entweder innerhalb weniger Stunden gemessen oder unter Vakuum aufbewahrt werden, da es sonst zu einer Oxidation der Titanschicht kommt, was deren Reduktionseigenschaften deutlich verschlechtert.

4.1.3 Anregungsschemata für die Resonanzionisation von Plutoniumisotopen

In [21, 131] wurden von Grüning et al. für das vorhandene Ti:Sa-Lasersystem Anregungsschemata für Pu spektroskopiert und das in Tab. 4.1 gezeigte 3-Schritt 3-Photonen Schema stellte sich als das effizienteste heraus und wird bis heute zuverlässig in RIMS-Messungen von Pu angewendet:

Aus dem Grundzustand ($5f^6 7s^2 {}^7F_0, J = 0$) wird von einem Photon mit $23\,766,32\text{ cm}^{-1}$ der Übergang in den ersten angeregten Zustand ($5f^6 7s 7p {}^7D_0, J = 1$) getrieben, von dort wird mit $11\,802,52\text{ cm}^{-1}$ der zweite angeregte Zustand bevölkert, von dem spektroskopisch nur der Drehimpuls mit $J = 2$ bekannt ist. Im dritten Schritt wird mit $13\,028,80\text{ cm}^{-1}$ ein Rydbergzustand nahe unter dem Ionisationspotential von $48\,601\text{ cm}^{-1}$ ($\equiv 6,026\text{ eV}$ [132]) populiert, der sehr leicht feldionisiert werden kann.

Die tabellierten Werte für den ersten Anregungsschritt entsprechen dem real populierten Zustand im Atom. Da diese mit dem fundamentalen Wellenlängenbereich der Ti:Sa-Laser nicht erreicht werden kann, wird das Laserlicht aus Ti:Sa 1 frequenzverdoppelt.

Entsprechend ist dieser auf den halben Wert der angegebenen Frequenz bzw. Wellenzahl eingestellt.

Die letzte Zeile gibt typische Laserleistungen P_λ , vor der Apparatur, nach Durchgang durch die Glasfaser gemessen, an. Die Leistung im ersten Schritt wird mit einem Graukeil auf den angegebenen Wert abgeschwächt, um nichtresonanten Untergrund im Massenspektrum zu minimieren. Aufgrund der großen Isotopieverschiebungen, ist es mit den vorhandenen Laserlinienbreiten möglich, jedes Pu-Isotop während einer Messung selektiv zu ionisieren (vgl. Abschnitt 4.1.4), wobei, abhängig vom jeweilig angeregten Isotop, eine nahresonante Anregung von Nachbaratomen möglich ist.

Die dem aktuellen Lasersystem zur Verfügung stehenden Laserleistungen entsprechen denen der damaligen spektroskopischen Messungen und reichen aus, dass durch Sättigungsverbreiterung eine vorhandene Hyperfein-Substruktur des ^{239}Pu nicht mehr zu beobachten ist. Die tabellierten Linienbreiten der Übergänge $\Delta\lambda$ und Wellenzahlen entsprechen somit auch den Schwerpunkten dieser nicht mehr auflösbaren Substrukturen. Damit ist sichergestellt, dass die Ionisationseffizienz für alle Pu-Isotope gleich gegeben ist und Schwankungen um $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, wie sie während einer Messung durchaus auftreten können, das Messergebnis nicht beeinflussen [131].

Tabelle 4.1: Anregungsschemata der Pu-Isotope und typische Laserleistungen für die RIMS-Analyse von Pu, aus [21].

Isotop	$\lambda_1 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_2 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_3 / \text{cm}^{-1}$
^{239}Pu	23766,32	11802,52	13028,80
^{240}Pu	23766,16	11802,59	13028,81
^{244}Pu	23765,75	11802,84	13028,81
$\Delta\lambda$	$\sim 0,18$	$\sim 0,12$	$\sim 0,57$
P_λ	50 mW	740 mW	650 mW

4.1.4 Ablauf einer RIMS-Messung zur Pu-Bestimmung

Nachdem das Filament auf dem Probenhalter in die Probenkammer der RIMS eingebracht wurde, wird diese auf $\leq 5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert und dann ein Shutter zum TOF geöffnet. Zu Beginn werden die drei Ti:Sa Laser auf die resonante Anregung des ^{244}Pu Tracers eingestellt und eine Endlosmessung, ein sogenannter *Timescan* gestartet.

Das Filament wird durch Anlegen eines Stromes resistiv erhitzt und seine Temperatur durch einen Viewport im Probenhalterflansch mittels eines Pyrometers überwacht. Der Strom wird langsam in 0,5 A-Schritten bis ca. 700 °C erhöht, sofern sich keine Veränderung im Spektrum ergibt. Die Messung zeigt üblicherweise bis zu diesem Zeitpunkt nur ein übliches Untergrundniveau von 5–15 Counts über den gesamten Massenbereich hinweg.

Je nach Probenmatrix vor der Aufarbeitung oder allgemeiner "Sauberkeit" der Probe, kann es in diesem Bereich zu einem erhöhten Untergrund durch Abdampfen von Verunreinigungen von der Probe kommen; in diesem Fall muss ein wenig gewartet werden, bis sich der Untergrund wieder auf ein normales Maß reduziert hat. Üblicherweise ist auf diese Art der Untergrund bei Einsetzen des Signals auf einem normalen Wert. Ab einer Temperatur von $\sim 650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt das Pu abzdampfen und ein erstes Laserionensignal auf Masse 244 tritt auf. Stabilisiert sich ein sichtbares Signal auf dem Tracerisotop, wird der *Timescan* abgebrochen und ein sogenannter *Jumpscan* gestartet.

Während des *Jumpscans* werden die Laser über die Schrittmotoren an den Etalons (vgl. Kap. 3.1) kontinuierlich für definierte Zeiträume auf die Wellenlängen der jeweiligen Isotope und für eine Untergrundbestimmung außer Resonanz gefahren. Der genaue Ablauf des *Jumpscans* lautet wie folgt:

- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für ^{244}Pu (5 s)
- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für ^{239}Pu (15 s)
- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für ^{240}Pu (15 s)
- Ti:Sa 1 außer Resonanz zur Untergrundbestimmung (5 s)

Aufgrund der um Größenordnung geringeren Mengen an $^{239,240}\text{Pu}$, wurden die Zeiten wie oben genannt gewählt; das Signal für den Tracer und den Untergrund (UG) wird in der Auswertung um den entsprechenden Faktor zeitkorrigiert. Die Nummerierung der Ti:Sa-Laser entspricht auch dem jeweiligen Anregungsschritt. Um auch nichtresonant erzeugten Untergrund zu ermitteln, wird lediglich Ti:Sa 1 außer Resonanz gefahren und nicht vollständig geblockt; Ti:Sa 2 und 3 bleiben in Resonanz².

Innerhalb des Untergrund-Schrittes der Messung wird jeweils der Strom um 0,3 A erhöht, bis ein stabiles Signal von üblicherweise $>100\text{ Counts/s}$ auf ^{244}Pu erreicht wird. Fällt dieses wieder ab, wird erneut um 0,3 A geheizt und dies so lange wiederholt, bis das Signal merklich abnimmt bzw. das Signal zu Rausch-Verhältnis (Signal to noise, S/N) zu niedrig wird; dies ist üblicherweise zwischen $\sim 1050\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ der Fall. An diesem Punkt wird die Messung beendet und das System heruntergefahren.

4.1.5 Auswertung einer RIMS-Messung

Üblicherweise wurden die RIMS-Messdaten im Rahmen der Umweltproben-Messkampagnen zunächst für Untergrundkorrektur und Massenkalkulation mit einem in Python von einem ehemaligen Mitarbeiter des Instituts für Kernchemie geschriebenen Programm, "*RIMS-Tools*" [29] verarbeitet und die weitere Analyse dieser RIMS-Spektren mit *Fityk* (v. 0.9.8), einem open-source Fitprogramm [133], durchgeführt und die Peaks mit einer LogNormal-Verteilung

²Das verwendete Messprogramm wurde von O. Keller, einem Mitarbeiter des Institutes für Kernchemie selbst geschrieben und schreibt für jeden Durchlauf des *Jumpscans* die Messdaten der einzelnen Schritte in eine neue .csv-Datei.

angepasst. Die Auswertung mit diesem Programm ist jedoch etwas mühsam und zeitraubend.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Auswertung der RIMS-Spektren ein eigenes Programm in *Matlab* (v. 9.3 (R2017b) und Signal Processing Toolbox V. 7.5, *The MathWorks, Inc.*, Natick, Massachusetts, United States) geschrieben, welches, in einer auf RIMS-Spektren bzw. typische Daten/Spektren der Umweltproben-Messkampagne angepassten Routine, all diese Schritte in einem ermöglicht. Für die hier ausgewählt gezeigten Messungen wurden mit diesem Programm die Daten neu ausgewertet.

Die verwendete Fit-Routine greift, ebenso wie *Fityk*, auf einen Levenberg-Marquardt Algorithmus (Bestandteil der Signal Processing Toolbox) zurück. In Abel et al. [134] beschreiben die Autoren die Anpassung von TOF-SIMS-Spektren bzw. den resultierenden Peaks im Spektrum mit einer Linienform bestehend aus einer Kombination aus Gauß und Lorentz mit einem zusätzlich Asymmetrie-Parameter und konnten ihre Spektren damit gut wiedergeben. Für die Anpassung wurde von den Autoren CasaXPS (*CASA Software Limited*, Teignmouth, UK) verwendet, welches diese Linienform von Haus aus zur Verfügung stellt und hauptsächlich zur Anpassung von Spektren aus der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eingesetzt wird, aber auch zur Analyse von TOF-SIMS Spektren verwendet werden kann. Im Falle des gepulsten TOF-Massenspektrometers des Mainzer RIMS-Aufbaus besteht eine grundsätzliche Ähnlichkeit in der Entstehung und Form der resultierenden Linien im Spektrum gegenüber der eines TOF-SIMS, sodass in dieser Arbeit die Anpassung auf diese Art durchgeführt wurde. Da aus der Anpassung lediglich die Fläche unter der Kurve und keine weiteren physikalischen Parameter bestimmt werden müssen, ist eine bestmögliche Anpassung der Daten mit einer Funktion hinreichend.

Die Modellfunktion zur Anpassung ist aus Hesse et al. [135] entnommen und besteht aus dem Produkt aus einer Gauß- und Lorentz-Linienform (Gl. 4.1). In der Funktion sind als Parameter die Lage des Peaks x_0 , der Peakbreiten-Parameter β , die Peakhöhe h , den Asymmetrie-Index α und das Gauß-Lorentz-Mischverhältnis M gegeben. Bei der Anpassung gibt die Funktion die Form der Peaks im RIMS-Massenspektrum gut wieder, die resultierende Fläche bzw. Anzahl registrierter Counts wird per Integration über die Fitfunktion bestimmt.

$$y(x) = h \cdot \left(1 + M \cdot \left(\frac{x - x_0}{\beta + \alpha(x - x_0)} \right)^2 \right)^{-1} \cdot \exp \left((-1 - M) \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{x - x_0}{\beta + \alpha(x - x_0)} \right)^2 \right) \quad (4.1)$$

Die Auswerterroutine ist so geschrieben, dass sie automatisch erkennt, wenn mehrere Peaks unmittelbar nebeneinander bzw. ineinander liegen (beispielsweise für $^{239/240}\text{Pu}$) und passt die Spektren mit einer Linearkombination aus der entsprechenden Anzahl von Gl. 4.1 an, um eine bestmögliche Wiedergabe der vorliegenden Daten zu erzielen. Beispielhaft ist in Abschnitt 4.1.7 die Anwendung der Routine sowie resultierende Ergebnisse im Vergleich mit der bisherigen Auswertung ausführlich dargestellt. Der vollständige Matlab-Code der Routine findet sich im Anhang H.1.

Unabhängig der vorhergehenden Bestimmung der Peakflächen wird in der weiteren Auswertung gleich vorgegangen. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird zum einen die Effizienz der Messung ϵ , zum anderen der Untergrund pro Masse \overline{UG} bzw. die daraus resultierende Nachweisgrenze (*limit of detection, LOD*) bestimmt.

Die Effizienz der Messung ϵ ist definiert als das Verhältnis der Zahl der nachgewiesenen Atome N_{Det} zur ursprünglich eingesetzten Menge an Traceratomen N_{Tracer}

$$\epsilon = \frac{N_{Det}}{N_{Tracer}}. \quad (4.2)$$

Für die Berechnung der LOD wird zunächst der mittlere Untergrund pro Masse aus der Untergrundmessung im *Jumpscan* bestimmt. Die LOD gibt dann die Zahl an Atomen an, die bei einem gegebenen Untergrund \overline{UG} und einer Effizienz ϵ der Messung noch sicher nachgewiesen werden kann und berechnet sich gemäß

$$LOD = \frac{\overline{UG} + 3 \cdot \sqrt{\overline{UG}}}{\epsilon}. \quad (4.3)$$

Über die Effizienz und die Zahl nachgewiesenen Atome N_{Analyt} der zu untersuchenden Isotope lässt sich die ursprüngliche Atomzahl in der Probe A_{Analyt} über

$$A_{Analyt} = \frac{N_{Analyt}}{\epsilon} \quad (4.4)$$

berechnen.

4.1.6 ^{244}Pu -Tracer

Wie in Abschnitt 4.1.1 bereits erwähnt, wird ^{244}Pu , als natürlich nicht in der Natur vorkommendes Isotop, als Tracer für die Pu-Bestimmung mittels RIMS eingesetzt. In einer Studie von 2013 bestimmten Steier et al. mittels AMS erstmals das Verhältnis von $^{244}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ im globalen Fallout zu $5,7 \cdot 10^{-5}$ anhand von Bodenproben aus Salzburg, Österreich [136]. Mit einem Überschuss von mehr als vier Größenordnungen behindert dieser Anteil an ^{244}Pu nicht die Quantifizierung des $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisses im globalen Fallout, wenn ^{244}Pu als Tracer hinzugegeben wird.

Dem Institut für Kernchemie steht eine ^{244}Pu -Stammlösung zur Verfügung, die für die Umweltproben als Tracerlösung eingesetzt wird. Von dieser wird üblicherweise ein Aliquot entnommen und auf $\sim 1 \cdot 10^{10}$ Atome/50 μl verdünnt. Die Konzentration der vorhandenen Stammlösung ist zwar zertifiziert, dennoch kann es über die Jahre zu einer Aufkonzentrierung der Lösung durch Verdunstung des Lösungsmittels kommen. Im Zuge dieser Arbeit musste der Gehalt der vorhandenen Tracerlösung erneut bestimmt werden. Wie hierbei vorgegangen wurde, ist im Folgenden beschrieben.

^{244}Pu geht mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 8,13 \cdot 10^7$ a über α -Zerfall in ^{240}U über [128], was aufgrund der entsprechend niedrigen spezifischen Aktivität von $6,9 \cdot 10^5 \text{ Bq g}^{-1}$ eine radiometrische Bestimmung bei den eingesetzten Atomzahlen unmöglich macht. Aus diesem Grund wird zusätzlich das Isotop ^{240}Pu zur Quantifizierung herangezogen. Mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 6,561 \cdot 10^3$ a [137] (entsprechend einer spezifischen Aktivität von $8,404 \cdot 10^9 \text{ Bq g}^{-1}$) für den α -Zerfall in ^{236}U , lässt sich über α -Spektrometrie auch die oben genannte Größenordnung an Atomen noch nachweisen. Eine zertifizierte ^{240}Pu -Lösung wurde auf eine Konzentration in der Größenordnung $\sim 10^{10}$ Atome/50 μl verdünnt und 20 μl der Verdünnung auf Ta-Folie eingedampft und für ~ 23 h α -spektrometrisch gemessen (s. Abb. 4.2).

Bei den verwendeten α -Detektoren handelt es sich um sogenannte "Ruggedized Partially Depleted Silicon Detectors" (Si-Halbleiterdetektoren, versehen mit einer dünnen Schutzschicht, die sie unempfindlicher gegen Lichteinfall und resultierendes Rauschen macht) mit 450 mm^2 aktiver Fläche der Firma *Ortec* (*Ortec*, Oak Ridge, Tennessee, United States) und besitzen eine Nachweiseffizienz von 15,4% bzw. 14,8%.

Die intensivsten α -Linien liegen bei 5123,68 keV (27,1%) und 5168,17 keV (72,8%) [138], können hier aber nicht aufgelöst werden. Für die Auswertung der Linien wurde daher das Energiefenster von 4873–5235 keV aufintegriert. Bei Verschiebungen des Spektrums wurde dieses entsprechend angepasst, um die Fläche des Peaks sauber wiederzugeben.

Für die eingedampften 20 μl ^{240}Pu -Standardlösung ergab sich eine Aktivität von 0,3 Bq, was der Bestimmung über spezifische Aktivität und Molmasse einer Menge von $8,5 \cdot 10^{10}$ Atomen entspricht. Im Folgenden wurden durch direkte Elektrolyse drei Probenfilamente (Fila- α 1–3) unter Zugabe von 50 μl des neuen ^{244}Pu -Stamms sowie 20 μl des zuvor quantifizierten ^{240}Pu -Standards hergestellt und jeweils einzeln mit einer Ti-Schicht gesputtert (s. 4.1.2) und vor sowie nach dem Auftragen der Reduktionsschicht α -spektrometrisch gemessen. Wie zuvor beschrieben ist aufgrund der spezifischen Aktivitäten lediglich die Menge an ^{240}Pu zu bestimmen. Aus der gemessenen Aktivität der ungesputterten Probe lässt sich aus dem Verhältnis der auf dem Filament abgeschiedenen Atome N_{Fila} zur Menge der in die Elektrolyse eingesetzten Menge an Atomen $N_{20\mu\text{l}} = 8,5 \cdot 10^{10}$ Atome eine Abscheideeffizienz $\frac{N_{\text{Fila}}}{N_{20\mu\text{l}}}$ bestimmen. Die Spektren bzw. Ergebnisse sind in Abb. 4.2 bzw. Tab. 4.2 zusammengefasst.³

Tabelle 4.2: Ergebnisse der α -Messung von 20 μl ^{240}Pu -Standardlösung sowie Fila- α 1–3.

Probe	Aktivität / mBq	Atome	Abscheideeffizienz
20 μl ^{240}Pu -Standard	285	$8,5 \cdot 10^{10}$	-
Fila- α 1	57	$1,7 \cdot 10^{10}$	20%
Fila- α 2	115	$3,4 \cdot 10^{10}$	40%
Fila- α 3	145	$4,3 \cdot 10^{10}$	51%

³Die Werte sind hier ohne Fehler angegeben; als die im weiteren Verlauf verwendete Bezugsgröße wurde die Menge der Atome ^{240}Pu in 20 μl Lösung als Absolutwert angenommen.

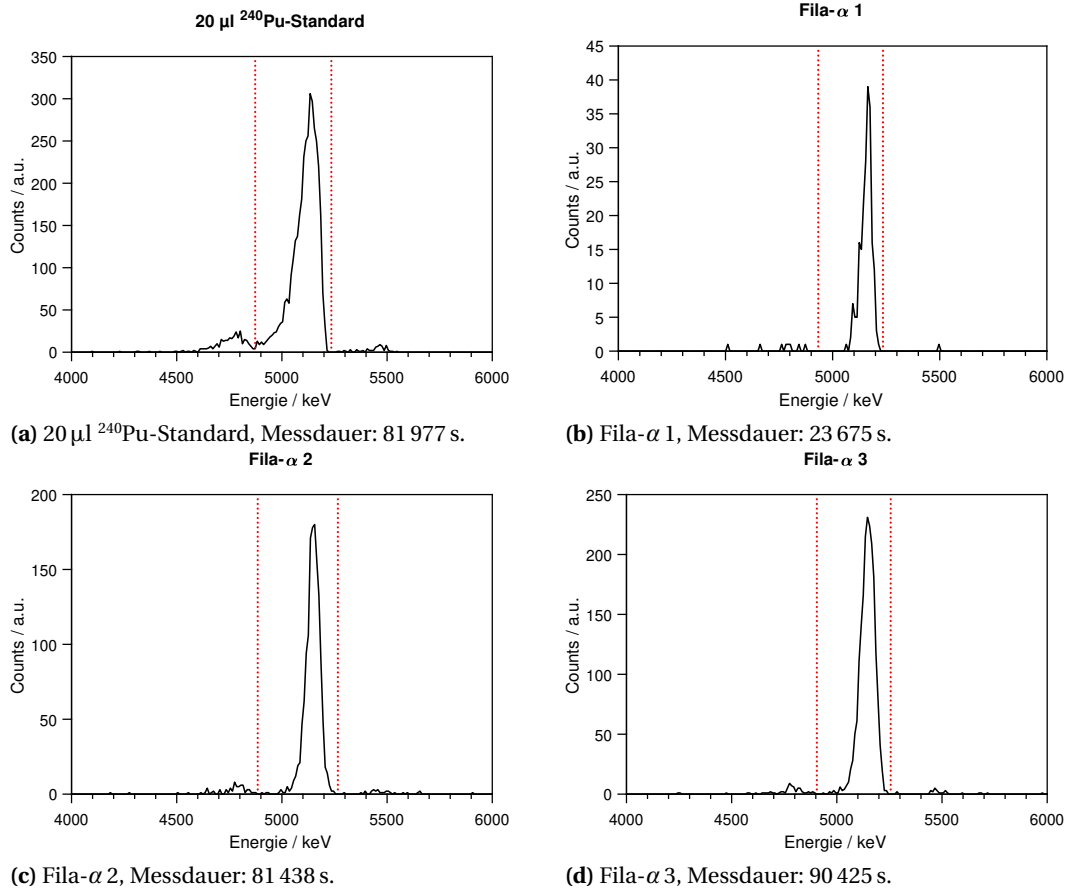


Abbildung 4.2: α -Spektren von ^{240}Pu -Standardlösung sowie Fila- α 1–3 - die roten Linien markieren den Integrationsbereich.

Die Abscheideeffizienzen unterscheiden sich trotz gleichen Vorgehens und verwendeten Chemikalien um einen Faktor von 2–2,5. Aus der Erfahrung über die vergangenen Jahre zeigt sich, dass diese Schwankungen mitunter auftreten können. Mit den auf den Filamenten abgeschiedenen Atomzahlen lässt sich allerdings unter normalen Umständen ein verwertbares Signal in einer RIMS-Messung erzielen.

Weiterhin lässt sich aus der Messung der α -Spektren der Proben vor und nach Auftragen der Ti-Reduktionsschicht unter Verwendung der Bethe-Bloch Formel (Gl. 4.5) eine Aussage über die Dicke der Schicht machen. Die Bethe-Bloch Formel beschreibt den Energieverlust eines geladenen Teilchens beim Durchgang durch Materie pro Längeneinheit, in diesem Fall der Durchgang des α -Teilchens durch die Ti-Schicht. Hierbei verliert das Teilchen kinetische Energie durch Stöße mit den Hüllenelektronen des Ti, was sich experimentell in einer Verschiebung der Linie im Spektrum hin zu niedrigeren Energien zeigt.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi nZ^2}{m_e c^2 \beta^2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \left(\ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)}\right) - \beta^2\right). \quad (4.5)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die, in die Formel einfließenden, Konstanten und materialabhängigen Größen für Titan sowie α -Teilchen im Anhang A zusammengefasst. Die Bestimmung der Lage der gemessenen α -Linien erfolgte über Anpassung einer Log-Normal-Verteilung. In Abb. 4.3 und Tab. 4.3 sind die aufgenommenen α -Spektren vor und nach dem Sputtern sowie die Verschiebungen der Linien und resultierende Ti-Schichtdicken zusammengefasst.

NB Eigentlich stellt sich das Spektrum eines monoenergetischen α -Teilchens als eine diskrete Linie dar. Da sich, wie oben angesprochen, hier allerdings mehrere Linien unterhalb der Auflösung des Detektors überlagern sowie in der Realität experimentell eine gewisse Ausschmierung des Signals unvermeidbar ist, ergeben sich die unten gezeigten Spektren. An dieser Stelle ist jedoch nur die Bestätigung bzw. Beobachtung deutlicher Abweichungen der Ti-Schichtdicke vom gewünschten Idealwert von $1\ \mu\text{m}$ von Interesse, sodass die Genauigkeit der Bestimmung der Peaklage bzw. deren relativer Verschiebungen über die LogNormal-Verteilung ausreicht.

Die Effizienz jeder einzelnen RIMS-Messung hängt von vielen weiteren Faktoren ab, sodass sich aus der Schichtdicke keine unmittelbar quantitative Beziehung, lediglich ein Trend herausstellen lässt. Daher werden an dieser Stelle die Unsicherheiten in der Schichtdicke als vernachlässigbar angenommen und nicht weiter angegeben. Wie sich in den folgenden Abschnitten zeigen wird, sind die in Tab. 4.3 aufgeführten Abweichungen zu $1\ \mu\text{m}$ hinsichtlich der Auswirkung auf RIMS-Messungen bereits sehr deutlich.

Tabelle 4.3: Linienverschiebung und Schichtdicken für Fila- α 1–3, der Zusatz Ti bezeichnet die Probe nach dem Sputtern mit Titan.

Probe	Peaklage / keV	Peaklage (Ti) / keV	Schichtdicke / μm
Fila- α 1	5165	5103	0,26
Fila- α 2	5147	5074	0,31
Fila- α 3	5146	-	-

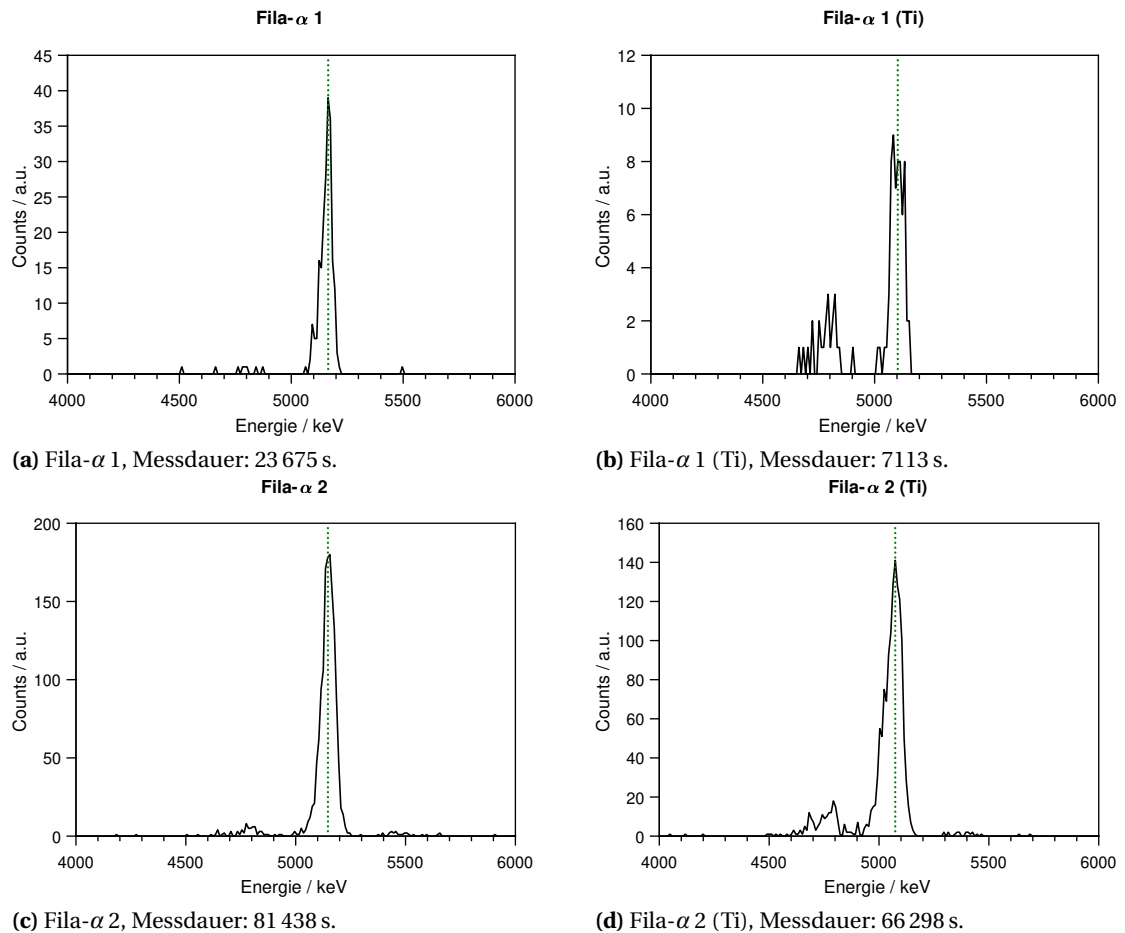


Abbildung 4.3: Fila- α 1 und Fila- α 2, α -Spektren vor und nach dem Sputtern - die grüne Linie markiert die Lage der Linie.

Die Probe Fila- α 3 wurde nach dem Sputtern nicht mehr mit RIMS gemessen, da sich über den Sputterprozess hinweg der gesamte Probenhalter sowie die Probe selbst komplett mit einer schwarzen, teilweise abwischbaren Schicht bedeckt hatte (s. Abb. 4.4). Eine α -Messung wurde ebenso nicht mehr durchgeführt, da die Probe in dieser Form nicht mehr verwertbar war. Probe und die Ablagerung wurde in einer kurzen Analyse im Hause mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, zeigte jedoch keine klaren Ergebnisse. Nachweisbar waren hier, neben immer vorhandenem C und O, nur die Elemente Ta und Cu. Ta stammt vom Filamentmaterial selbst und Cu kann eventuell der Halterung des Sputtertargets entstammen. Da dies nur einmalig auftrat und die beiden anderen Filamente eine, für Ti übliche, grünlich-silbrige Schicht aufwiesen, wird auf eine detaillierte Beschreibung der XPS-Messungen an dieser Stelle verzichtet. Zur genaueren Beschreibung und Untersuchung der zu dünnen Reduktionsschichten bzw. deren Zusammensetzung und Einfluss auf die Verschlechterung der Effizienzen wurden gezielt für XPS-Messungen Proben in der Sputteranlage präpariert. Eine genauere Beschreibung hierzu findet sich in Abschnitt 4.1.8.



Abbildung 4.4: Probenhalter mit Fila- α 3.

Fila- α 1 und Fila- α 2 wurden anschließend mit RIMS gemessen, um die Menge an ^{244}Pu zu bestimmen. Der *Jumpscan* wurde hierfür wie folgt angepasst:

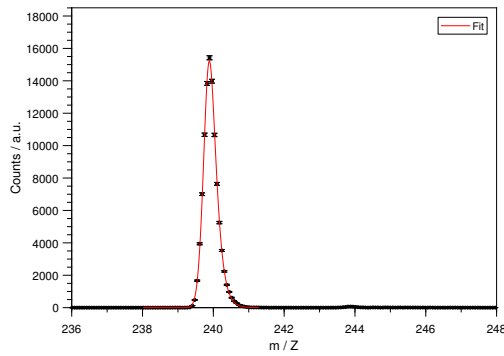
- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für ^{244}Pu (5 s)
- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für ^{240}Pu (15 s)
- Ti:Sa 1 außer Resonanz zur Untergrundbestimmung (5 s)

Die erhaltenen Spektren samt Auswertung mit der Matlab-Routine sind in den Abbildungen 4.5 bzw. Tab. 4.4 zusammengefasst.

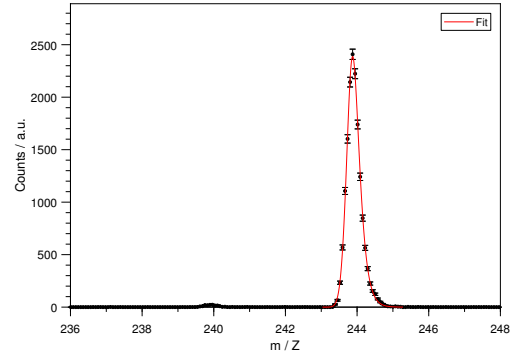
Es ergibt sich für die ^{244}Pu -Tracerlösung eine Menge von $3,91 \cdot 10^{10}$ Atome für die üblicherweise in den Umweltproben eingesetzten $50 \mu\text{l}$.

Tabelle 4.4: Auswertung der RIMS-Messungen für Fila- α 1 und Fila- α 2.

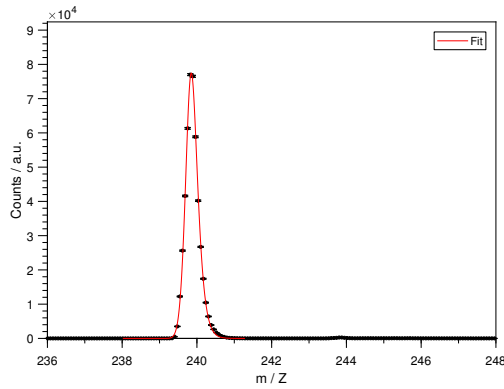
Isotop	Fila- α 1		Fila- α 2	
	Counts / a.u.	Atome	Counts / a.u.	Atome
^{240}Pu	100389	$8,5 \cdot 10^{10}$	465877	$8,5 \cdot 10^{10}$
^{244}Pu	47400	$4,013(23) \cdot 10^{10}$	211455	$3,858(12) \cdot 10^{10}$
gew. Mittelwert ^{244}Pu : $3,91(11) \cdot 10^{10}$ Atome				
Effizienz	$1,181(4) \cdot 10^{-6}$		$5,451(9) \cdot 10^{-6}$	
UG/Masse / a.u.	6,4(5)		8,5(6)	
LOD / Atome	$1,18(7) \cdot 10^7$		$3,15(15) \cdot 10^6$	
Messparameter bezogen auf eine Menge von $8,5 \cdot 10^{10}$ Atome ^{240}Pu .				



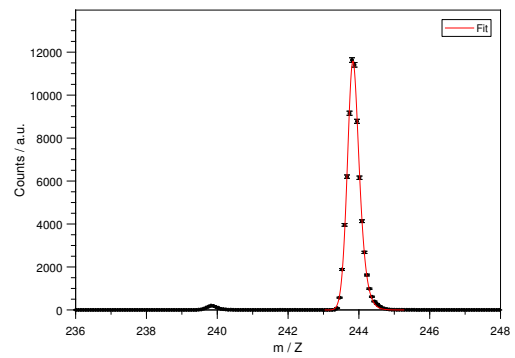
(a) Fila- α 1, Laser in Resonanz auf ^{240}Pu , 15 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum.



(b) Fila- α 1, Laser in Resonanz auf ^{244}Pu , 5 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum.



(c) Fila- α 2, Laser in Resonanz auf ^{240}Pu , 15 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum.



(d) Fila- α 2, Laser in Resonanz auf ^{244}Pu , 5 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum.

Abbildung 4.5: Fila- α 1 und Fila- α 2, RIMS-Spektren und Anpassungen.

4.1.7 Bestimmung des Pu-Gehaltes in Umweltproben am Beispiel - Anwendung einer neuen Auswerte-Routine

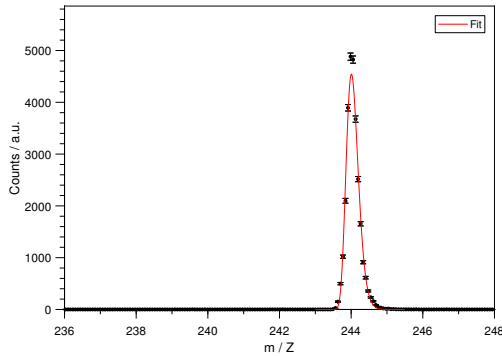
Exemplarisch ist an dieser Stelle die Analyse einer der in Abschnitt 4.1.8 und in Tab. 4.6 aufgelisteten Bodenproben (interne Bezeichnung BP43096_14_1) aus der Umweltprobenkampagne 2014 gezeigt. Probenaufbereitung, -herstellung und Messung wurden wie zuvor beschrieben durchgeführt, die zugesetzte Menge an ^{244}Pu -Tracer betrug $3,91 \cdot 10^{10}$ Atome. Um eine sichere Anwendung und Vergleichbarkeit der Matlab-Auswerteroutine gegenüber der üblicherweise durchgeführten Analyse der Daten der RIMS-Umweltproben zu gewährleisten, sind in Abb. 4.6 die jeweiligen Resonanzspektren mit den zugehörigen Anpassungen sowie in Tab. 4.5 die Ergebnisse der beiden Verfahren gegenübergestellt. Im Fall der "RIMS-Tools" Auswertung wurden die Originaldaten und -anpassungen lediglich aus Gründen der Einheitlichkeit neu aufgetragen.

In Abb. 4.7 ist exemplarisch für das Spektrum mit den Lasern auf Resonanz von ^{240}Pu eingestellt, das Ergebnis der Peaksuche mit der Matlab-Routine sowie die einzelnen Fits, aus denen sich die Einhüllende Fitkurve in 4.6d zusammensetzt, gezeigt.

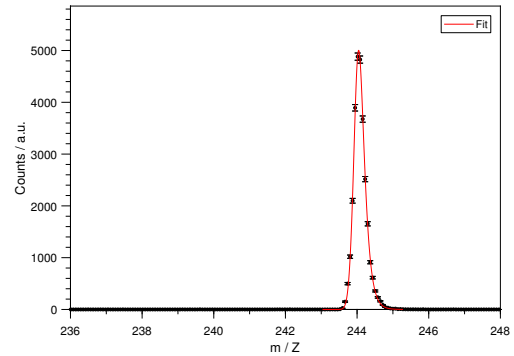
Tabelle 4.5: Auswertung der RIMS-Messung von BP43096_14_1 mit der Matlab-Routine sowie "RIMS-Tools" & Fityk.

Isotop	RIMS-Tools & Fityk		Matlab	
	Counts / a.u.	Atome	Counts / a.u.	Atome
^{244}Pu	81 762(286)	$3,91 \cdot 10^{10}$	82 323(287)	$3,91 \cdot 10^{10}$
^{239}Pu	256(17)	$1,22(8) \cdot 10^8$	263(17)	$1,25(8) \cdot 10^8$
^{240}Pu	47(7)	$2,2(4) \cdot 10^7$	53(8)	$2,5(4) \cdot 10^7$
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,184(30)		0,20(4)	
Effizienz	$2,096(8) \cdot 10^{-6}$		$2,111(8) \cdot 10^{-6}$	
UG/Masse / a.u.	1,92(26)		1,69(23)	
LOD / Atome	$2,90(26) \cdot 10^6$		$2,6(3) \cdot 10^6$	
Messparameter bezogen auf eine Menge von $3,91 \cdot 10^{10}$ Atome ^{244}Pu .				

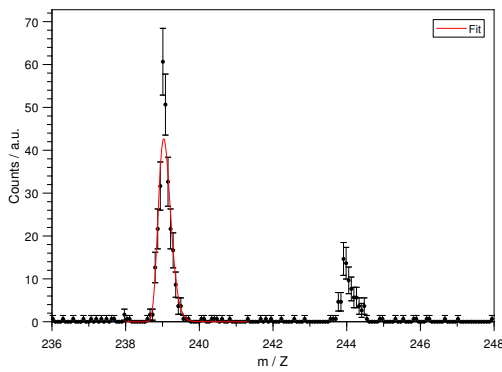
Im Rahmen der Fehler stimmen die Ergebnisse miteinander überein, wobei die Anpassung der Matlab-Routine die Daten etwas besser wiederzugeben scheint. Eine Verwendung des Programms für die Auswertung von RIMS-Messungen (wie beispielsweise im folgenden Abschnitt) ist somit möglich.



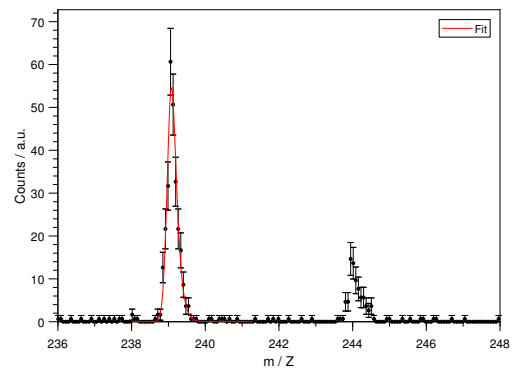
(a) Laser in Resonanz auf ^{244}Pu , 5 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum (RIMS-Tools).



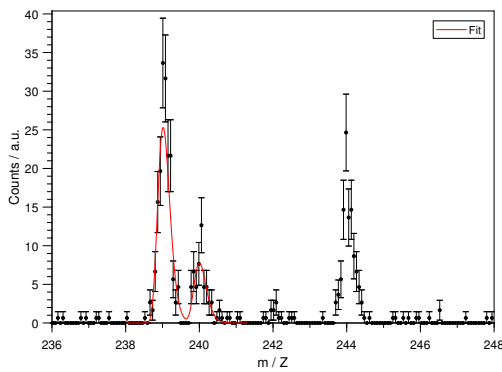
(b) Laser in Resonanz auf ^{244}Pu , 5 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum (Matlab).



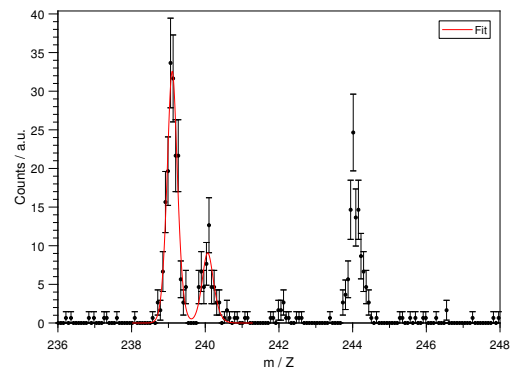
(c) Laser in Resonanz auf ^{239}Pu , 15 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum (RIMS-Tools).



(d) Laser in Resonanz auf ^{239}Pu , 15 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum (Matlab).



(e) Laser in Resonanz auf ^{240}Pu , 15 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum (RIMS-Tools).



(f) Laser in Resonanz auf ^{240}Pu , 15 s pro Scan - aufsummiertes Spektrum (Matlab).

Abbildung 4.6: Bodenprobe BP43096_14_1, Auswertung und Anpassung mit RIMS-TOOLS (links) oder der Matlab-Routine (rechts).

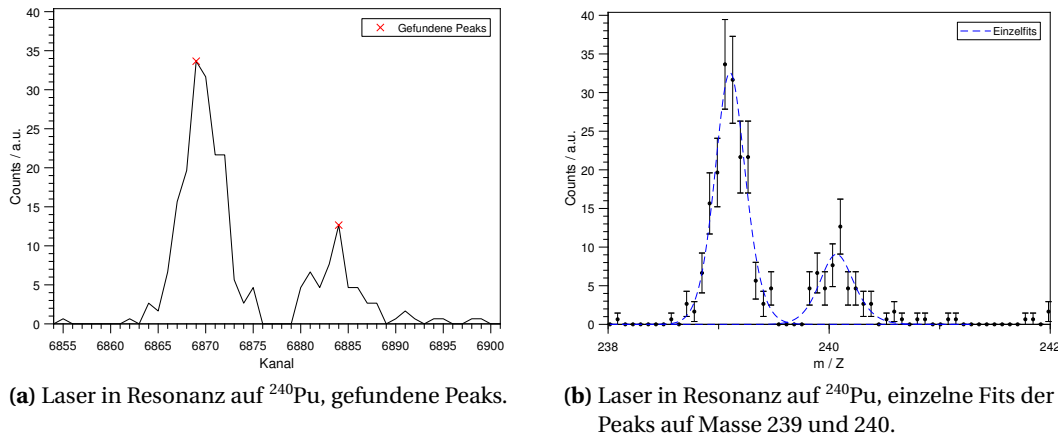


Abbildung 4.7: Bodenprobe BP43096_14_1, Ergebnis der Peaksuche und Fits der einzelnen Peaks.

4.1.8 Probleme und Optimierungen der Pu-Analyse in Umweltproben mittels RIMS

Über den Verlauf einer Umweltprobenkampagne hinweg zeigte sich eine Verschlechterung der Effizienzen und Nachweisgrenzen bzw. häufig erhöhter Untergrund während der RIMS-Messungen. Dieser Trend verschlechterte sich zusehends und wurde im Rahmen der Kampagne 2015 näher untersucht. Hierbei konnte das Problem im Aufbringen und der Zusammensetzung der Reduktionsschicht identifiziert und behoben werden, was sogar eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Systems nach sich zog.

Zugunsten der besseren Vergleichbarkeit wurden exemplarisch vier Messungen von Bodenproben mit der in Abschnitt 4.1.7 beschriebenen Matlab-Routine neu ausgewertet und die hier relevanten Werte in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die Spektren und vollständigen Auswertungen finden sich im Anhang B (für Probe BPU43096_14_1 s. Abschnitt 4.1.7, Tab. 4.5), werden aber hier nicht weiter diskutiert.

Wie in Tab. 4.6 zu erkennen, zeigt sich gegenüber einem der letzten Werte aus dem Vorjahr 2014, innerhalb der Kampagne 2015 eine sukzessive Verringerung der Effizienzen. Die Effizienzen einer RIMS-Messung unterliegen jederzeit Schwankungen innerhalb eines gewissen Bereiches. Die hier exemplarisch ausgewählten Werte können jedoch als stellvertretend für den Trend angenommen werden. Nachdem zunächst die chemische Aufarbeitung, die Apparatur selbst sowie ein Einfluss durch die Laser ausgeschlossen werden konnten⁴, stellte sich die Reduktionsschicht des Sandwich-Filaments bzw. deren Zusammensetzung als Ursache heraus.

⁴Um diesen Abschnitt nur mit relevanten Informationen bezüglich der aufgetretenen Problematiken und deren Lösungen zu füllen, wird an dieser Stelle auf eine detailliertere Beschreibung der vorhergegangenen Untersuchungen verzichtet.

Tabelle 4.6: Entwicklung der RIMS-Effizienzen der Pu-Analyse anhand der Messung von Bodenproben über mehrere Messkampagnen hinweg.

Bodenprobe	Effizienz	T erstes Laserionensignal / °C
Kampagne 2014: BP43096_14_1	$2,111(8) \cdot 10^{-6}$	830
Kampagne 2015: BP3165_15_1	$1,114(8) \cdot 10^{-6}$	840
Kampagne 2015: BP3174_15_2	$1,547(20) \cdot 10^{-7}$	810

Wie zu erkennen ist, ändert sich zwar die Effizienz der Messungen, die Temperaturen, bei denen ein erstes Pu-Signal zu sehen ist, bleibt aber konstant hoch. Dies deutet darauf hin, dass die Konversion des abgeschiedenen $\text{Pu}(\text{OH})_4$ in atomares Pu nicht hinreichend früh oder in ausreichendem Maße abläuft. Bei einer gegebenen Temperatur des Filaments sollte sich grundsätzlich immer eine ähnliche Menge Pu vom Filament lösen bzw. abdampfen. Das messbare Signal berücksichtigt dabei jedoch wiederum nur den Anteil, der auch in atomare Form überführt wird. Wird davon ausgegangen, dass alle anderen Parameter der Messung, welche die Effizienz beeinflussen können, konstant bleiben, so kann das resonante Laserionensignal als Sonde für die Effizienz der Reduktion in atomares Pu bzw. die Überführung in eine für die RIMS verwertbare Form angesehen werden. Die Beschaffenheit der Reduktionsschicht wurde *vor* und *nach* entsprechenden Modifikationen an der Sputteranlage mittels XPS-Messungen verfolgt.

Vor den Ergebnissen und deren Interpretation sind im Folgenden noch mal kurz die für die XPS relevanten Geräte sowie Verfahren zur Auswertung zusammengefasst. Sofern im Text nicht anders angemerkt, folgt jede Auswertung diesem Vorgehen.

NB Aus Gründen der Stringenz der Untersuchungen sowie resultierenden Veränderungen an der Sputteranlage, sind im Folgenden die XPS-Messungen sowie deren Auswertung und Interpretation in zeitlicher Reihenfolge dargestellt.

XPS-Untersuchungen der Reduktionsschicht der Sandwich-Filamente

Messung von XPS-Spektren

Die XPS-Messungen wurden mit einem UNISPECS ESCA System (*Specs Surface Nano Analysis GmbH*, Berlin, Deutschland) mit Hochleistungs-Dualanoden Al/Mg-Röntgenröhre ($P_{max,Mg} = 300 \text{ W}$, $P_{max,Al} = 400 \text{ W}$) und hemisphärischen Energieanalysator (PHOIBOS 100 MCD) unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Für die Aufnahme der Spektren wurde mit nichtmonochromatischer Mg K_α -Strahlung (1253,6 eV, $P = 100 \text{ W}$) im Small Area Mode bei einer Passenergie E_{Pass} von 50 bzw. 13 eV⁵ für die Übersichtsspektren bzw. Detailscans der jeweiligen Linien gemessen. Zugunsten besserer Statistik wurden in den Detailscans der Linien jeweils zehn Scans aufsummiert. Zur Unterscheidung von Photoelektronen-Linien

⁵Bei abweichenden Passenergien ist dies an der jeweiligen Stelle erwähnt.

gegenüber Auger-Linien im Spektrum wurde zusätzlich jeweils ein Übersichtsspektrum mit nichtmonochromatischer Al K_{α} -Strahlung aufgenommen.

Auswertung von XPS-Spektren

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software CasaXPS [139]. Wird eine Probe an Luft gelagert, finden sich in der Regel immer angelagerte Kohlenwasserstoffe (KWS) auf der Oberfläche. Daher wurde für die Kalibration der Übersichts- und Detailscanspektren allgemein die deutlich sichtbare C 1s Linie auf 285,0 eV gesetzt. Zur Untergrundkorrektur wurde ein Untergrund nach Shirley verwendet. Hierbei handelt es sich um ein iteratives Verfahren, bei dem angenommen wird, dass der Untergrund aufgrund von inelastischer Streuung der Elektronen proportional zur Peakfläche ist [140, 141].

Wird ein durch Photoionisation entstandenes kernnahes Loch in der Elektronenhülle befüllt, kann die freiwerdende Energie strahlungslos an ein weiter außen liegendes Elektron übertragen und dieses aus dem Atomverbund ausgelöst werden. Diese sogenannten *Auger-Elektronen* werden ebenso detektiert und erscheinen als Linien im Spektrum. Da bei diesem Prozess die kinetische Energie der Auger-Elektronen unabhängig von der Anregungsenergie der jeweiligen Röntgenquelle ist, können über den Vergleich zweier Spektren, die mit unterschiedlichen Anregungsenergien aufgenommen wurden, Auger-Linien leicht identifiziert werden. Bei Auftragung gegen die kinetische Energie liegen die Auger-Linien übereinander, wohingegen die Photoemissionslinien sich zueinander verschieben. Mit den aufgenommenen Übersichtsspektren, jeweils mit Mg- bzw. Al- K_{α} -Strahlung angeregt, konnten Auger-Linien in den Spektren identifiziert und im Zuge der weiteren Auswertung außer Acht gelassen werden.

Da die hier verwendete Röntgenquelle keinen Monochromator besitzt, kommt es aufgrund von Satelliten des K_{α} -Spektrums geringerer Intensität zur Ausbildung zusätzlicher Linien im Photoelektronen-Spektrum. Aufgrund der bekannten Energie der Nebenlinien erscheinen diese in einem festen Abstand zum eigentlichen Signal und können von CasaXPS automatisch entfernt werden.

Weiterhin treten in XPS-Spektren noch sogenannte "Shake-Up"-Satelliten auf: Bei der Emission verliert ein Photoelektron einen Teil seiner kinetischen Energie, um ein Valenzelektron in einen höheren, gebundenen Zustand anzuregen [142]. Im Spektrum entsteht somit ein zusätzlicher Peak bei höherer Bindungsenergie, abhängig vom Verlust durch die Anregung des zweiten Elektrons.⁶ Diese sind häufig in der Literatur bekannt und können somit bei der Interpretation der Spektren helfen.

Für die Anpassung der Spektren wurde eine Gauß/Lorentz-Produktfunktion ("GL(30)" in CasaXPS) mit einem Mischungsverhältnis von 30 % Lorentz und 70 % Gauß verwendet.

Wenn bei der Anpassung nahe beieinander liegende Multiplett- bzw. Feinstruktur-Linien auftreten, ist es mitunter sinnvoll, für die Halbwertsbreiten (FWHM) und Intensitätsverhältnisse der Linien bestimmte Randbedingungen festzulegen. Die FWHM sollte beispielsweise für zwei Linien eines Multipletts gleich sein, deren Intensitätsverhältnis ergibt sich wiederum aus der Entartung der jeweiligen Zustände. Wurde eine dieser Randbedingungen für

⁶Wie im Folgenden zu sehen, treten diese Effekte beispielsweise im Kupfer sehr stark auf.

eine Anpassungen festgelegt, ist dies an der entsprechenden Stelle erwähnt. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Bindungsenergien und Halbwertsbreiten liegt bei $\pm 0,1$ eV und ist in den jeweiligen Tabellen zur besseren Übersichtlichkeit nicht jedes Mal angefügt.

Probe SputterAlt

Wie in Abschnitt 4.1.6 bereits angesprochen, zeigte eine erste Untersuchung der in Abb. 4.4 gezeigten Probe bzw. Schicht im XPS-Spektrum kein Ti, dafür einen Anteil Cu.

Um die Zusammensetzung der Reduktionsschichten und einen Einfluss auf die Effizienz der RIMS-Messungen zu untersuchen, wurde daraufhin im Rahmen der Umweltprobenkampagne 2015 eine ca. 8×8 mm² Ta-Folie in der Sputteranlage für die übliche Dauer von 2,5 h beschichtet und die Probe bzw. die aufgebraute Schicht mittels XPS analysiert. Da eine XPS-Messung nicht sofort möglich war, wurde die Probe über mehrere Wochen an Luft gelagert⁷. Diese Probe ist im Folgenden mit SPUTTERALT bezeichnet.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde parallel unter Betreuung durch den Autor eine Bachelorarbeit zu diesem Thema von T. Wörsdörfer [143] angefertigt, der ebenfalls an den Messungen beteiligt war. Für die Analyse und Identifikation der Linien im Vergleich mit der Literatur wurden die Daten für diese Arbeit allerdings erneut aufgearbeitet und ausgewertet.

In allen im Folgenden gezeigten Übersichtsspektren sind die erwarteten sowie identifizierten Linien markiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde sich hierbei und in der zugehörigen Diskussion auf die für diese Untersuchung relevanten Linien der Elemente Kohlenstoff, Kupfer, Sauerstoff, Tantal und Titan beschränkt. Sofern nicht anders angemerkt, handelt es sich bei allen weiteren deutlich sichtbaren, aber nicht diskutierten Peaks um Auger-Linien.

Auswertung des Spektrums

Was im Übersichtsspektrum in Abb. 4.8 zunächst deutlich wird, ist ein Fehlen der erwarteten Ti-Linien der Reduktionsschicht. Beim Übergangsmetall Ti sollten die intensiven 2p-Linien in einem Bereich von ~ 452 – 460 eV zu sehen sein. Ebenso wenig finden sich die Ta 4d-Linien der Filamentfolie wieder, deutlich erkennbar sind jedoch die 2p-, 3p- sowie 3s-Linien von Cu.

In den Abbildungen 4.10 sowie 4.9 sind der, zur Kalibration herangezogene, C 1s Detailscan sowie der Bereich der Cu 2p, 3p und 3s-Linien samt Anpassung dargestellt. Die zugehörigen Daten finden sich in Tab. 4.7, Spektrum und Anpassung der O 1s-Linie im Anhang C. in Abb. C.1 sowie Tab. C.1.

⁷Dies führt zwar zur Bildung einer oberflächlichen Oxidschicht, dies beeinflusst allerdings nicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Schicht selbst.

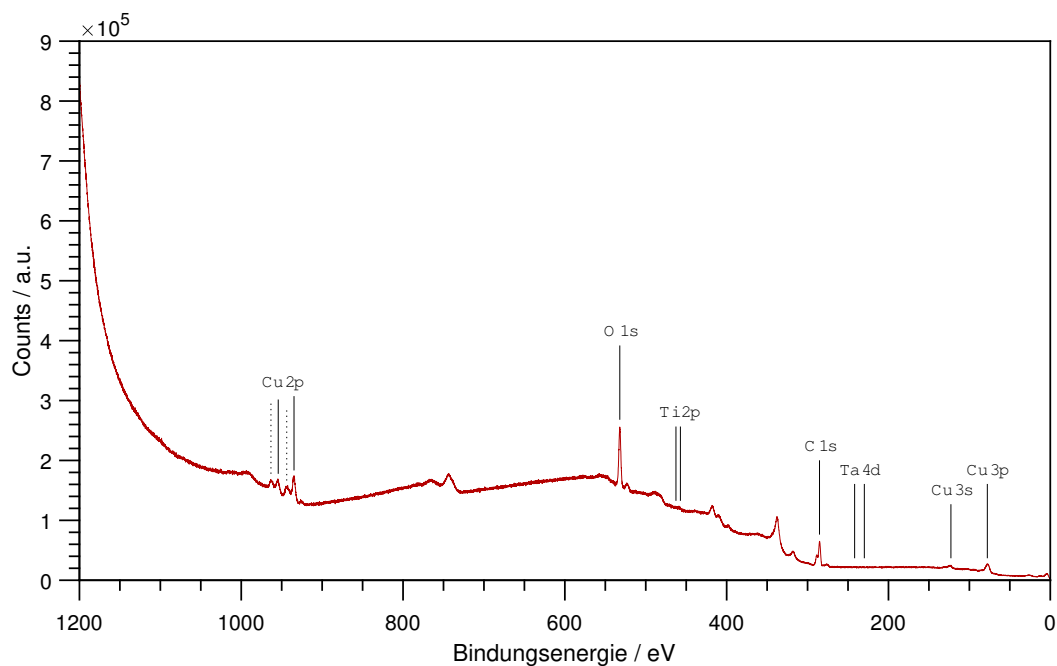


Abbildung 4.8: SPUTTERALT, XPS-Übersichtsspektrum.

Das erhaltene Spektrum der C 1s Region wurde mit einer Kombination aus drei Linien angepasst. Bei der in schwarz gezeichneten Linie handelt es sich um den Anteil der sorbierten KWS, welcher für die Kalibration auf 285,0 eV gesetzt wurde. Die weitere Struktur, mit den Linien in grau angepasst, deuten auf starke Oxidation und weitere Kohlenstoffverbindungen hin, auch bedingt durch die lange Lagerung der Probe über mehrere Wochen bis zur Messung⁸.

Wie aus Abb. 4.9a und Tab. 4.7 zu entnehmen, gibt es im Bereich der Cu 2p-Linien ein breites Spektrum an Shake-up Satelliten-Strukturen. Dies ist weitreichend in der Literatur bekannt und spricht bei der erhaltenen Struktur bereits eindeutig für Cu in der Oxidationsstufe +II auf der Probe [144–147].

Für die Anpassung des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und der der Satelliten wurde jeweils als einzige Randbedingung für die beiden Multiplettkomponenten $2p_{3/2}$ - bzw. $2p_{1/2}$ die gleiche, aber variable Halbwertsbreite festgelegt, bei allen anderen Komponenten war jeder Parameter frei.

⁸Wie im Folgenden zu beobachten, ist die Nebenstruktur hin zu höheren Bindungsenergien bei der Vergleichsprobe (s.u.) deutlich weniger ausgeprägt.

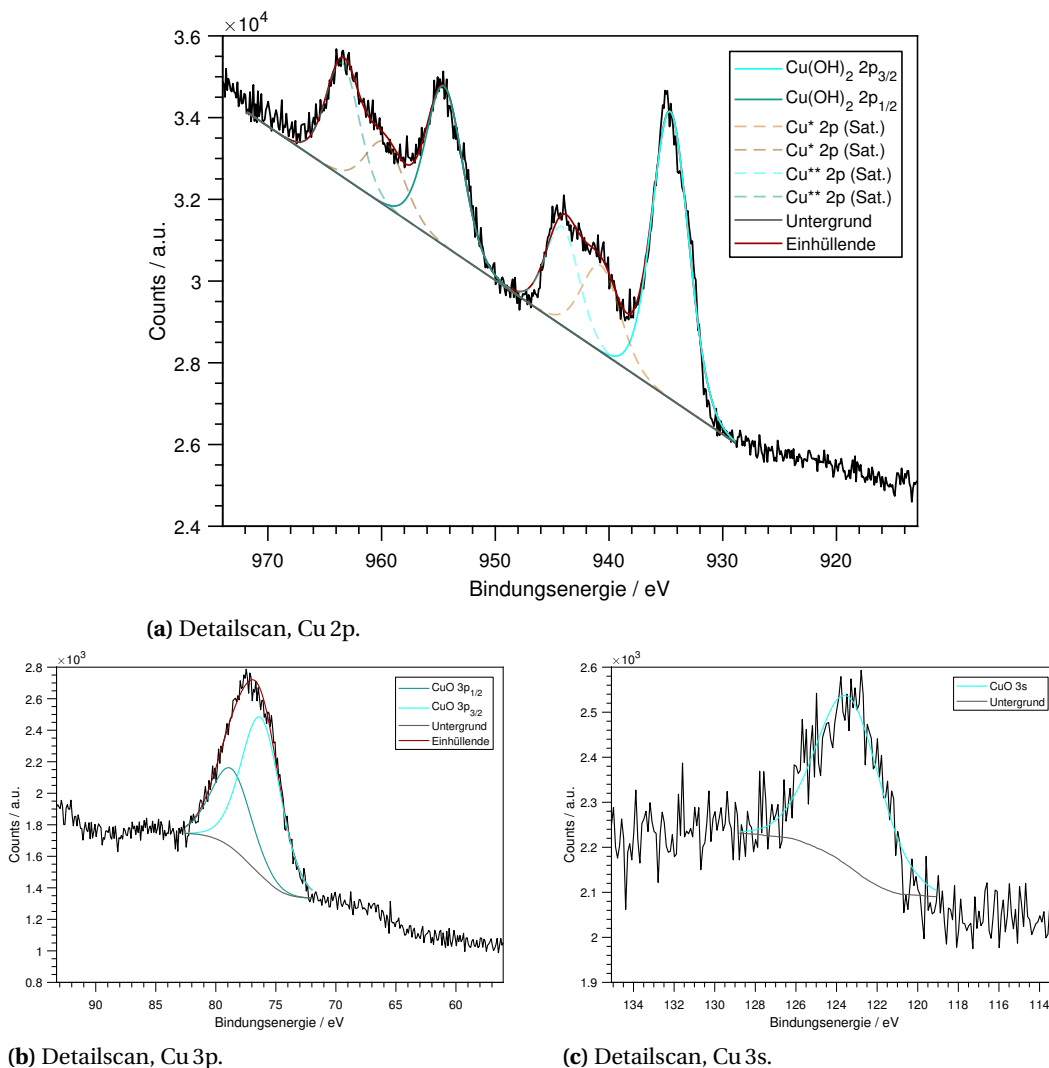


Abbildung 4.9: SputterAlt, XPS-Detailscans Cu-Regionen.

Die Linien bei 934,9 eV und 954,5 eV sind $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zugeordnet worden. Im Vergleich mit der Literatur finden sich hier Angaben für die $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $2p_{3/2}$ -Linie von 934,7 eV [148, 149], die zugehörige $2p_{1/2}$ -Linie ist nicht dokumentiert. In der Literatur werden die Bindungsenergien für metallisches Cu $2p_{3/2}$ mit 932,2 eV [145], 932,5 eV [150–152], 932,6 eV [153] angegeben, für die zugehörige Cu $2p_{1/2}$ Komponente mit 952,5 eV [153]. Dies entspricht einer Spin-Bahn-Aufspaltung der beiden Komponenten im Bereich von 20,3–19,9 eV, was sich mit der experimentell bestimmten Aufspaltung des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ von 19,9 eV deckt.

Im weiteren Vergleich mit den Spektren aus der Literatur für $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [149, 150] deutet die asymmetrische Form der überlappenden Peaks um 945 eV ebenfalls darauf hin, dass es sich hierbei auch um eine Hydroxidspezies handelt.

In der Literatur liegen die 2p-Linien für ebenfalls zweiwertiges CuO um ca. 1 eV niedriger [147, 150]. Von McIntyre et al. [150] und Biesinger [147] wurden ebenfalls die O 1s-Linien für Cu(OH)₂ und CuO untersucht. Beide Autoren berichten von einem Unterschied in den Bindungsenergien von ~0,7 eV. Im Falle einer Mischung von Cu(OH)₂ und CuO müsste sich in der hier gemessenen O 1s-Linie (vgl. Anhang Anhang C, Abb. C.1) eine Aufspaltung zeigen. Da dies nicht der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass der größte Teil des Cu als Cu(OH)₂ vorliegt.

Die Satelliten sind als solche eindeutig zu identifizieren, genaue Zuordnungen sind aus oben angesprochenem Grund allerdings nicht mehr trivial und werden an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Daher sind die entsprechenden Linien lediglich durch die Elementzuordnung und Asterisks gekennzeichnet.

In Anbetracht der Präparation der Probe plus Lagerzeit ist es wahrscheinlich, dass sich hier eine breite Mischung verschiedener Linien überlagert. Die Identifikation von gut messbaren Mengen Kupfer auf der Probe anhand dieser Daten ist allerdings eindeutig.

In den Abbildungen 4.9b und 4.9c sind die 3p- und 3s-Linien des Kupfers zu sehen. Die beiden Spin-Bahn-Komponenten der 3p-Linien wurden mit einem festen Intensitätsverhältnis von 1:2, entsprechend der theoretischen Entartung der Zustände sowie der Randbedingung einer gleichen FWHM angepasst.

Für die 3p_{3/2}-Linie stimmt der ermittelte Wert mit dem Literaturwert von 76,2 eV [150] überein. Im Falle der 3p_{1/2}-Linie finden sich in der Literatur keine Angaben für CuO. Für metallisches Cu sind jedoch Literaturwerte für beide Linien vorhanden, welche bei 75,1 eV [150] bzw. 75,0 eV [153] (Cu 3p_{3/2}) und 77,6 eV [153] (Cu 3p_{1/2}) liegen, entsprechend einer Aufspaltung von 2,5–2,6 eV. Unter der Annahme, dass sich diese Aufspaltung unter Oxidation behält, findet sich dieser Wert in den hier experimentell bestimmten Daten wieder. Ebenso zeigen beide CuO-Linien eine Verschiebung von ~1 eV zu höheren Bindungsenergien gegenüber den Literaturwerten für metallisches Cu.

Die gemessene Cu 3s-Linie entspricht innerhalb der Messunsicherheit dem in der Literatur publizierten Wert für CuO von 123,5 eV [150].

Sowohl für die 3p- als auch die 3s-Linien stimmen die experimentellen Daten besser mit den Literaturwerten für CuO überein. In derselben Arbeit werden auch Werte für Cu(OH)₂ angegeben, diese liegen allerdings beide bei höheren Bindungsenergien [150]. Dies steht grundsätzlich im Widerspruch zur Interpretation der Daten der 2p-Linien, bestätigt aber ebenfalls unzweifelhaft das Vorhandensein von Cu.

Auf eine tiefere Analyse der genauen Speziation des Elements auf der Probe wird aufgrund fehlender Relevanz für die vorliegende Fragestellung allerdings an dieser Stelle verzichtet.

Tabelle 4.7: SPUTTERALT, Ergebnisse der Anpassungen.

Linie	E_B / eV	FWHM / eV	Intensität / a.u.
C 1s	285,0	1,4	6208
C 1s*	286,5	1,5	1396
C 1s*	288,8	1,7	2941
Cu(OH) ₂ 2p _{3/2}	934,6	3,8	28836
Cu(OH) ₂ 2p _{1/2}	954,5	3,8	15974
Cu* 2p (Sat.)	940,7	3,9	9023
Cu* 2p (Sat.)	959,7	3,9	6631
Cu** 2p (Sat.)	944,1	3,4	9027
Cu** 2p (Sat.)	963,4	3,4	10366
CuO 3p _{3/2}	76,2	3,9	4433
CuO 3p _{1/2}	78,7	3,9	2217
CuO 3s	123,4	3,9	1604

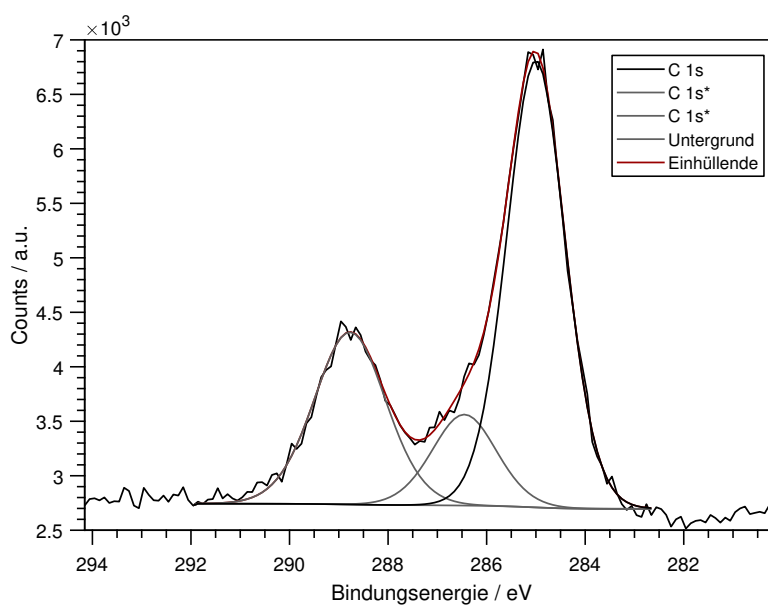


Abbildung 4.10: SPUTTERALT, XPS-Detailscan, C 1s.

Interpretation

Das Fehlen von Ta-Linien im Spektrum kann daran liegen, dass die Probe innerhalb des Gesichtsfeldes des XPS (~ 6 mm Durchmesser) vollständig mit der aufgetragenen Schicht bedeckt ist. Bei Schichtdicken von mehreren hundert nm (vgl. Tab. 4.3) ist es der XPS mit einer Informationstiefe weniger nm nicht mehr möglich, das Ta-Substrat des Filaments zu sehen.

Aus demselben Grund sollten sich allerdings auch starke Ti-Linien im Spektrum zeigen, die in dieser Untersuchung nicht einmal aufgetreten sind, obwohl sich während des Sputtervorgangs eigentlich nur Ti auf der Probe abgeschieden haben sollte. Aufgrund des Auftretens der Cu 2p-, 3p- und 3s-Linien hingegen, muss darauf geschlossen werden, dass sich hauptsächlich Cu auf der Probe abgeschieden hat und erklärt somit auch die verschlechterten Reduktionseigenschaften der Schicht und die resultierenden schlechten Effizienzen der RIMS-Messungen.

Modifikation des Targethalters Sputteranlage

Kupfer kann innerhalb der Sputteranlage nur von der Halterung stammen, in der das Ti-Target zum Sputtern befestigt ist. Um dies und die voraussichtliche Ursache zu illustrieren, ist in in Abb. 4.11 eine schematische Darstellung des Targethalters der Sputteranlage dargestellt, dessen Aufbau an dieser Stelle kurz erläutert wird. Die zu beschichtenden Proben sind innerhalb der Darstellungsebene vom Targethalter aus gesehen rechts auf dem in dunkelgrau dargestellten Probenhalter montiert.

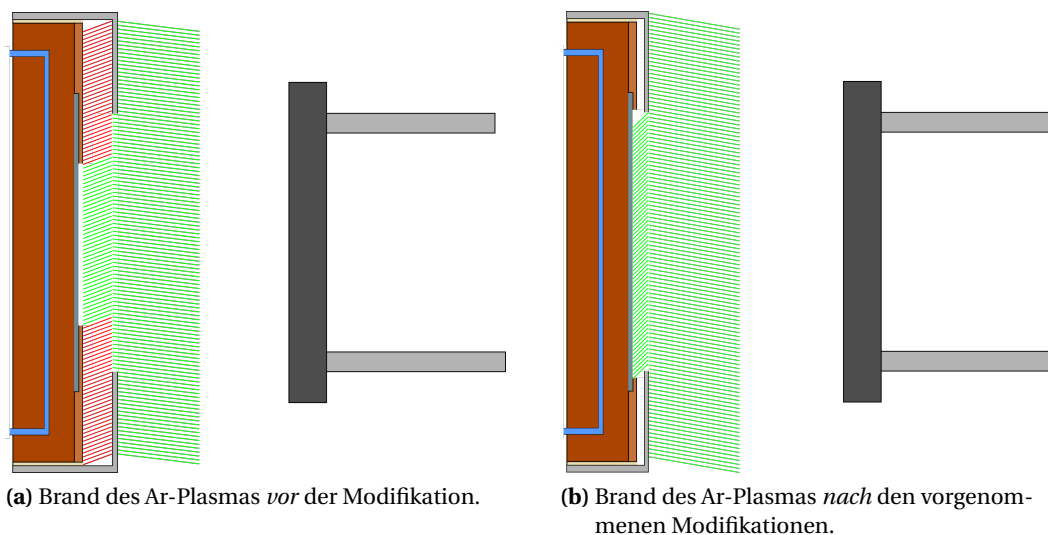


Abbildung 4.11: Durchgeführte Modifikationen am Targethalter der Sputteranlage und Auswirkungen auf das Ar-Plasma.

Der Targethalter selbst besteht aus einer rückseitig wassergekühlten Halterung (dunkelbraun) für das jeweilige Sputtertarget (dunkelgrau, mittig) (in diesem Fall ein 0,1 mm dickes Ti-Blech) welches mit einem Kupferring (hellbraun) auf dem Halter fixiert wird. Hier wird während des Sputtervorgangs Spannung angelegt (vgl. [130]). Durch einen Teflonring elektrisch gegenüber dem Targethalter isoliert und auf Erdpotential, sitzt eine Edelstahlkappe vorn auf dem Halter (hellgrau, außen) als Gegenelektrode mit einer kreisrunden, den Proben zugewandter Öffnung in der Mitte.

Zusätzlich sind in Abb. 4.11 schraffiert die Bereiche gekennzeichnet, in denen das Ar-Plasma beim Sputtervorgang brennt. Grün bzw. rot entsprechen hierbei Bereichen, wo dies erwünscht bzw. eigentlich unerwünscht ist. Der Stand zu Beginn dieser Untersuchungen ist in der Unterabbildung 4.11a gezeigt.

Durch häufiger notwendig gewordene Targetwechsel und einen kompletten Ausbau des Kühlkörpers war die Edelstahlkappe offenbar nicht nah genug am Target bzw. Targethalter positioniert, sodass das Plasma auch im entstehenden Zwischenraum zünden konnte (rot schraffiert). Hierbei kommt es zu einem starken Materialabtrag am Kupferring, der das Ti-Target festhält, was sich auch nach mehreren Sputterdurchgängen in einer dicke Kupferschicht innerhalb der Edelstahlkappe zeigte. Dieses Material wurde nicht auf den Proben abgeschieden, zusätzlich stand im Bereich des Ti-Targets selbst weniger Energie zur Verfügung, was die geringeren Schichtdicken in Tab. 4.3 erklären könnte.

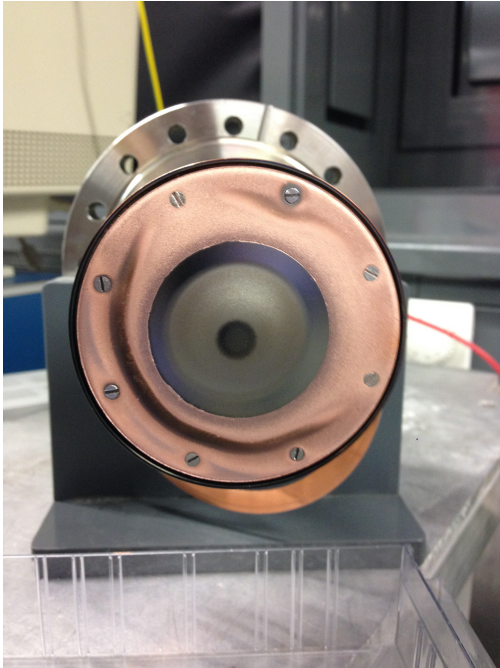
Weiterhin ragte der Kupferring über die Öffnung der Edelstahlkappe hinaus, was einen dortigen Abtrag von Cu und die Zusammensetzung der Reduktionsschicht auf der Probe erklärt. Eine Beimischung oder große Anteile Cu beeinflussen offenbar sichtbar die Reduktionseigenschaften der Schicht, womit sich - neben der Schichtdicke selbst - die verschlechterten Effizienzen der RIMS-Messungen begründen lassen. Dass sich in den XPS-Untersuchungen gar keine Hinweise auf Ti zeigten, ist an dieser Stelle jedoch nicht zu erklären.

In Abbildung 4.12 sieht man auf den Fotos der Edelstahlkappe und der Targethalterung deutlich den Einfluss des Plasmabrandes innerhalb der Kappe.

In Absprache mit Prof. G. Jacob aus dem Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, aus dessen Arbeitsgruppe das Know-how für den Aufbau der Sputteranlage in [130] stammte, wurde ein Kupferring mit größerer Öffnung zur Verfügung gestellt und die Kappe ≤ 5 mm vor dem Target platziert. Die neue Konfiguration ist in Abb. 4.11b gezeigt. Wie zu sehen ist, brennt das Plasma nur noch im vorgesehenen Bereich und lediglich das Ti-Target selbst ist exponiert.

Mit der neuen Konfiguration wurde anschließend ein Ta-Filament für 2,5 h beschichtet und nach wenigen Tagen Lagerung unter Vakuum mit XPS gemessen.

Der bisherigen Nomenklatur folgend ist diese Probe mit SPUTTERNEU bezeichnet.



(a) Targethalterung mit Kupferferring der Sputteranlage, mittig sieht man das Ti-Target selbst.



(b) Edelstahlkappe des Targethalters.

Abbildung 4.12: Einfluss des Ar-Plasmas auf den Targethalter der Sputteranlage.

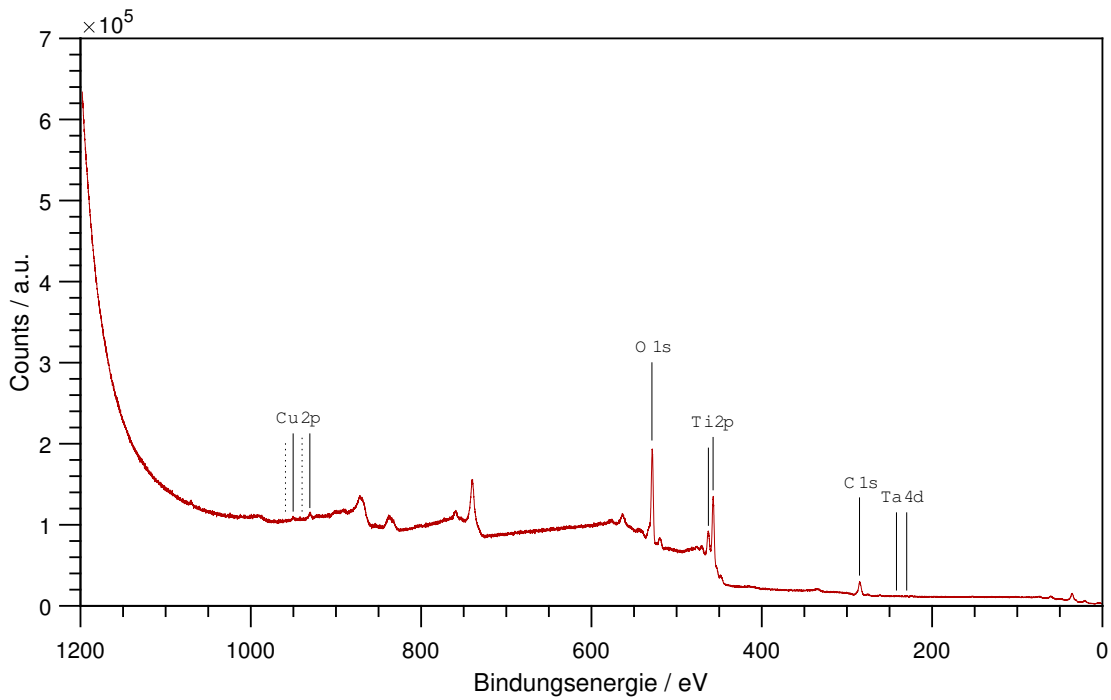


Abbildung 4.13: SPUTTERNEU, XPS-Übersichtsspektrum.

Probe SputterNeu

Im Übersichtsspektrum von SPUTTERNEU ist ein deutlicher Unterschied zu SPUTTERALT zu erkennen. Die niederenergetischen Cu 3s- bzw. Cu 3p-Linien sind völlig verschwunden und auch die intensiven Cu 2p-Linien sind nur noch andeutungsweise vorhanden. Deutlich heben sich hier allerdings die Ti 2p-Linien vom Untergrund ab, was bereits bestätigt, dass die Veränderungen am Targethalter erfolgreich waren. Die Schicht scheint das Filament ebenfalls ganzheitlich zu bedecken, da auch hier keine Linien des Ta-Substrates sichtbar sind. Im Vergleich mit den Literaturwerten liegen die experimentell bestimmten Bindungsenergien alle zu niedrigeren Werten verschoben. Da die Kalibration auf die C 1s-Linie jedoch als korrekt angesehen, sowie die Zuordnung der jeweiligen Elemente zweifelsfrei möglich ist, wird im Folgenden auf diese Problematik nicht individuell näher eingegangen. Detailscans der C 1s- und O 1s-Region sowie die zugehörigen Ergebnisse finden sich im Anhang C in Abb. C.2 bzw. C.2 und werden ebenfalls nicht weiter diskutiert.

Auswertung des Spektrums

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 4.8 zusammengefasst. Abbildung 4.14a zeigt Detailscan der Ti 2p-Linien. Um diese Struktur insgesamt bestmöglich wiederzugeben, wurde sie mit einer Kombination aus vier Linien, ohne weitere Einschränkung der Parameter, angepasst.

Tabelle 4.8: SPUTTERNEU, Ergebnisse der Anpassungen.

Linie	E_B / eV	FWHM / eV	Intensität / a.u.
Ti 2p _{3/2}	453,1	2,5	3331
TiO/TiN 2p _{3/2}	455,7	1,8	2359
TiO ₂ 2p _{3/2}	457,9	1,7	18712
TiO ₂ 2p _{1/2}	463,4	2,8	9092
Ti 3s	57,9	2,4	260
Ti ₂ O ₃ 3s*	61,4	2,8	1170
Cu 3p _{3/2}	75,2	3,8	517
Cu 2p _{3/2}	931,4	2,2	3474
Cu 2p _{1/2}	951,6	2,8	2292

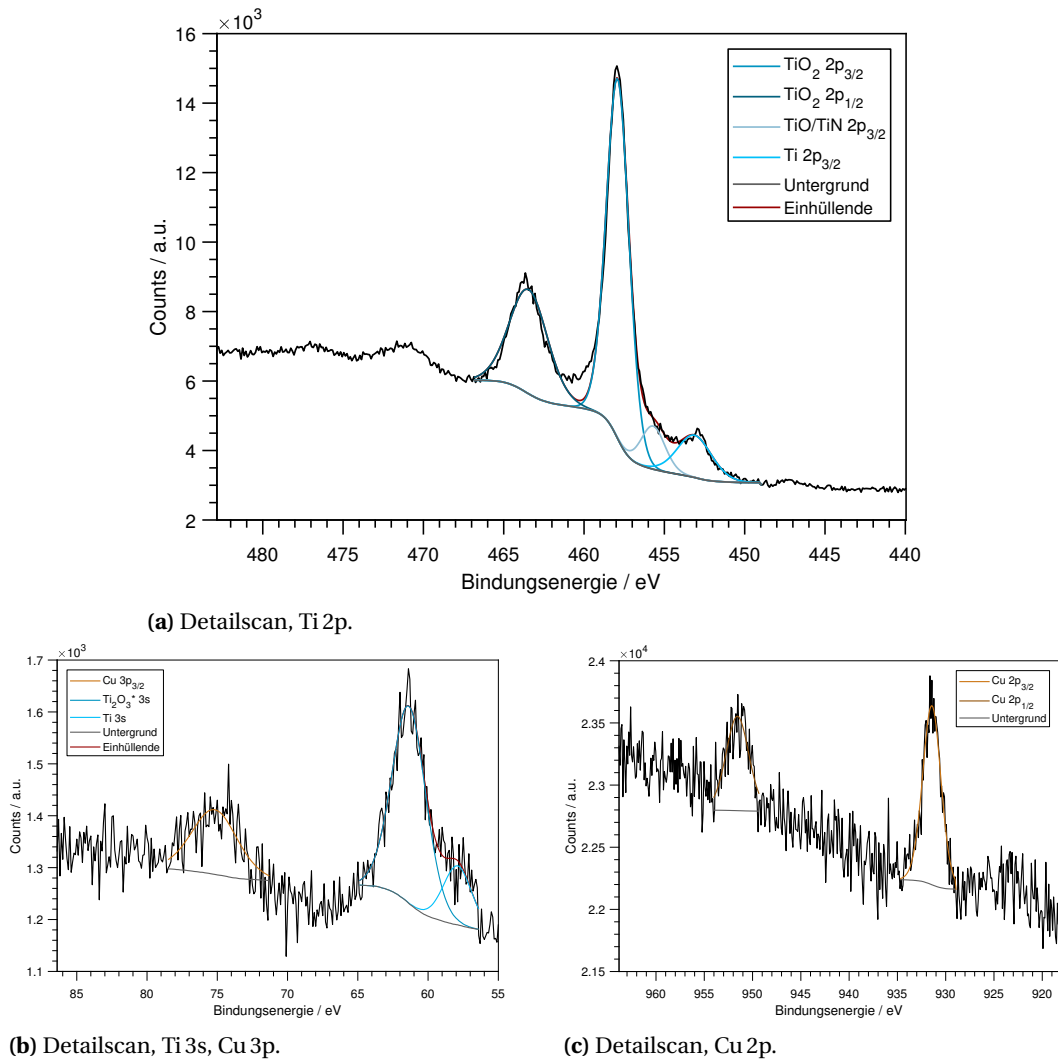


Abbildung 4.14: SputterNeu, XPS-Detailscans Ti- und Cu-Regionen.

Eine Betrachtung der beiden intensivsten Linien bei 457,9 eV bzw. 463,4 eV, zeigt, dass es sich um die $2p_{3/2}$ - bzw. $2p_{1/2}$ -Feinstrukturkomponenten des Ti(IV) in der Form von TiO_2 handelt. Obgleich die Literatur diese mit 458,7 eV [149] bzw. 464,5 eV [154] benennt, ist diese Zuordnung unter Vergleich der weiteren Parameter zulässig: Saied et al. [154] geben die Halbwertsbreiten der jeweiligen Linien mit $\text{FWHM}(2p_{3/2}) = 1,8 \text{ eV}$ und $\text{FWHM}(2p_{1/2}) = 2,5 \text{ eV}$ an, was sich im hier gemessenen Verhältnis widerspiegelt. Saied et al. sowie Biesinger et al. [149] nennen weiterhin eine Aufspaltung der Linien von $\Delta E_{lit} = 5,7 \text{ eV}$, mit welcher der hier experimentell bestimmte Wert von $\Delta E_{exp} = 5,5 \text{ eV}$ im Rahmen des Fehlers ebenfalls übereinstimmt. Ebenso entspricht das Intensitätsverhältnis der beiden Linien mit 0,5 genau dem theoretischen Wert von 1:2 aufgrund der Entartung der Zustände.

Die Linie bei niedrigster Bindungsenergie von 453,1 eV wird im Vergleich mit dem Literaturwert von 453,9 eV [149] metallischem Ti $2p_{3/2}$ zugeordnet. Eine Anpassung mit einer weiteren Linie für die 1/2-Komponente, um diese Annahme über Aufspaltung oder Intensitätsverhältnisse zu bestätigen, war allerdings nicht möglich. Somit liegt der experimentell bestimmte Wert deutlich unter dem Literaturwert, im Vergleich mit der weiteren Datenlage sowie der Struktur des Spektrums selbst ist diese Annahme jedoch berechtigt, zumal keine andere, zu erwartende Linie bei dieser Bindungsenergie in der Literatur dokumentiert ist. Die Komponente bei einer Bindungsenergie von 455,7 eV kann der TiN $2p_{3/2}$ -Linie zugeordnet werden, welche in der Literatur mit 455,2 eV [155] angegeben wird. In Saied et al. ist ebenso eine entsprechende Linie für TiO bei 455,3 eV benannt, aber auch hier ist eine eindeutige Zuordnung oder Identifikation sich überlappender Substrukturen schwierig. Im Vergleich der Gesamtstruktur in 4.14a mit dem Spektrum in Abb. 2 in Biesinger et al. [149] kann allerdings eindeutig bestätigt werden, dass sich Ti auf der hier gemessenen Probe befindet.

Für das Spektrum, gezeigt in Abb. 4.14b, wurden die einzelnen Peaks den Ti 3s- bzw. Cu $3p_{3/2}$ -Linien zugeordnet. Im Falle des Titans ist eine eindeutige Zuordnung durch die geringe Verfügbarkeit an Literaturbelegen mit einem gewissen Vorbehalt zu sehen. Lebugle et al. geben die Bindungsenergie der 3s-Linie für metallisches Ti mit 58,6 eV [156] an, was mit dem bestimmten Wert von 57,9 eV nicht überein zu bringen ist. Der intensivere Peak bei 61,4 eV ist zwar in Übereinstimmung mit Werfel et al. bei einer Bindungsenergie der 3s-Linie bei 61,2 eV [157], allerdings wurde diese für Ti_2O_3 bestimmt. In derselben Arbeit benennen die Autoren auch eine Bindungsenergie der Ti $2p_{3/2}$ -Linie von 458,0 eV, was näher an dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von 457,9 eV (vgl. Tab. 4.7) liegt, allerdings ebenfalls für dreiwertiges Ti in der Verbindung Ti_2O_3 . Unter der vorherrschenden Bedingungen während des Sputterns ist es unwahrscheinlich, dass sich diese Oxidspezies bildet. Aus diesem Grund ist in 4.14b sowie 4.8 bei der Zuordnung der 3s-Linie diese mit einem Asterisk versehen. Da an dieser Stelle das Hauptaugenmerk auf der reinen Zuordnung der Elemente, nicht der genauen Verbindungen, besteht und das Vorhandensein von Titan anhand der eindeutigen Ti 2p-Strukturen gewährleistet ist, werden die beiden hier diskutierten Linien ebenso Ti zugeordnet.

Beim letzten Peak innerhalb dieses Detailscans handelt es sich um die Cu $3p_{3/2}$ -Linie bei 75,2 eV, in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für metallisches Cu bei 75,1 eV [150].

Die beiden Linien in Abb. 4.14c bei 931,4 eV und 951,6 eV wurden als das Cu 2p-Doublett identifiziert. In der Literatur wird die Cu $2p_{3/2}$ -Linie bei 933,0 eV [158]⁹ und die Cu $2p_{1/2}$ -Linie bei 952,3 eV [159, 160] angegeben. Beide Werte weichen über die Fehlerbereiche hinaus zu niedrigeren Bindungsenergien ab, in Übereinstimmung mit Oruç et al. [146] liegt der Abstand beider Linien jedoch im Bereich von $\Delta E_{exp} = 20$ eV für diese beiden Komponenten.

Es fällt darüber hinaus auf, dass gegenüber Probe SPUTTERALT in diesem Energiebereich

⁹In der angegebenen Literaturstelle wurde die Bindungsenergie auf die C 1s-Linie mit 284,6 eV kalibriert, der hier angegebene Wert ist entsprechend für eine Kalibration auf 285,0 eV umgerechnet.

hier nur zwei einzelne Linien und keine komplexeren Strukturen wie in Abb. 4.9a auftreten. Dies erklärt sich ebenfalls durch die lange Lagerung von Probe SPUTTERALT an Luft, gegenüber der Lagerung unter Vakuum und nur kurzer Exposition an Raumluft vor der Messung von Probe SPUTTERNEU.

Erneute Schichtdickebestimmung nach Optimierung der Targethalterung

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit XPS wurde nach den Veränderungen am Targethalter erneut eine Schichtdickebestimmung der Reduktionsschicht analog zu Abschnitt 4.1.6 durchgeführt.

In Abb. 4.15 zeigt sich im Vergleich mit den Spektren aus Abb. 4.3 bereits deutlich eine stärkere Verschiebung der α -Linie der gesputterten gegenüber der unbedeckten Probe. Tabelle 4.9 fasst erneut die ermittelten Schichtdicken vor der Optimierung sowie zusätzlich den Wert für Fila- α 4 nach den Veränderungen zusammen. Mit einem Wert von $0,94\ \mu\text{m}$ liegt dieser nahe dem angestrebten Optimalwert von $1\ \mu\text{m}$.

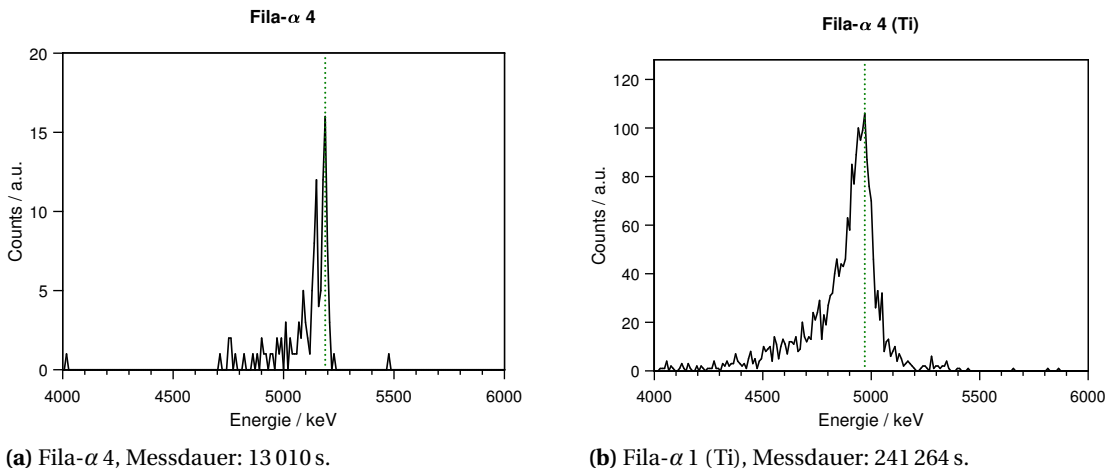


Abbildung 4.15: Fila- α 4 vor und nach dem Sputtern - die grüne Linie markiert die Lage der Linie.

Tabelle 4.9: Linienverschiebung und Schichtdicken für Fila- α 1,2 & 4, der Zusatz Ti bezeichnet die Probe *nach* dem Sputtern mit Titan.

Probe	Peaklage / keV	Peaklage (Ti) / keV	Schichtdicke / μm
Fila- α 1	5165	5103	0,26
Fila- α 2	5147	5074	0,31
Fila- α 4	5189	4970	0,94

Zusammenfassung

Wie die XPS-Messungen zeigten, konnte das Problem einer Verunreinigung der Reduktionsschicht durch vom Targethalter abgetragenes Kupfer nach Veränderung der Geometrie und Austausch des Kupferrings am Targethalter beseitigt werden. Ebenso konnte hierdurch wieder eine Dicke der aufgetragenen Reduktionsschicht von einem Wert nahe 1 µm realisiert werden.

Da zum Zeitpunkt dieser Optimierungen bereits die Messung aller Bodenproben in der Umweltprobenkampagne 2015 abgeschlossen waren, ist stellvertretend in Tabelle 4.10 eine der Bodenproben aus folgenden Kampagne 2016 gezeigt. Für die tabellierte Probe zeigt sich eine Steigerung der Effizienz um eine Größenordnung. Alle weiteren Messungen folgten diesem generellen Trend. Ebenso setzt das Laserionensignal bereits in einem deutlich niedrigeren Temperaturbereich ein, was für die bessere Qualität der Reduktionssicht spricht.

Das Reduktionsverhalten der Ti-Schicht, ein erstes Einsetzen des Signals bei niedrigeren Temperaturen sowie die resultierende Effizienz der RIMS-Messungen konnten hier also nicht nur wieder auf dem alten Niveau stabilisiert, sondern dauerhaft für das System gesteigert werden. Unter diesen Bedingungen können Nachweisgrenzen in einem Bereich von 10^5 Atomen erreicht werden (vgl. Tab. B.3), was einer Menge von lediglich einigen hundert ag auf 2 g verarbeitetem Probenmaterial entspricht.

Tabelle 4.10: Entwicklung der RIMS-Effizienzen der Pu-Analyse anhand der Messung von Bodenproben über mehrere Messkampagnen hinweg.

Bodenprobe	Effizienz	T erstes Laserionensignal / °C
Kampagne 2014: BP43096_14_1	$2,111(8) \cdot 10^{-6}$	830
Kampagne 2015: BP3165_15_1	$1,114(8) \cdot 10^{-6}$	840
Kampagne 2015: BP3174_15_2	$1,547(20) \cdot 10^{-7}$	810
Kampagne 2016: BPU3107_16_1	$1,8104(22) \cdot 10^{-5}$	650

4.2 Bestimmung des Tc-Gehaltes in Umweltproben

NB Die in diesem Kapitel in Abschnitt 4.2.4 präsentierten Arbeiten zur Messung einer Bodenprobe wurden bereits 2017 in *Analytical Chemistry* publiziert [33] und unter Genehmigung des Journals für diese Arbeit nochmals zusammen- und neu dargestellt.

Die zugehörige Publikation findet sich in:

Schönberg, P.; Mokry, C.; Runke, J.; Schönenbach, D.; Stöbener, N.; Thörle-Pospiech, P.; Trautmann, N.; Reich, T. Application of Resonance Ionization Mass Spectrometry for Ultratrace Analysis of Technetium. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 9077–9082.

Die Urheberrechte liegen bei der American Chemical Society (2017).

4.2.1 Probenpräparation für die RIMS-Messung von Tc

Elektrolyse

Die Probenpräparation von Tc-Proben für Messungen mit RIMS ist im grundsätzlichen Prinzip und Aufbau gleich den in Kap. 4.1.2 beschriebenen Verfahren. Analog zur Herstellung von Pu-Proben wird Tc ebenfalls elektrolytisch auf einem Metallfilament abgeschieden. Da Tc aber erst ab einer Temperatur von ~ 1300 °C vom Filament abzukochen beginnt, stellte sich auf Grund der in der Literatur verfügbaren Daten [161] und ausführlichen Tests zu verschiedenen Filamentmaterialien in der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit [28] Re statt T, als das geeignetste heraus.

Für die Elektrolyse wird Tc, vorliegend als Pertechnetat, einer Elektrolytlösung aus 0,7 M Ammoniumoxalat ($C_2H_8N_2O_4$) und 0,5 M Schwefelsäure zugegeben. Bei einem Strom von $I = 150$ mA und einer Spannung von $U = 20\text{--}25$ V wird für zwei Stunden elektrolysiert und das Tc auf einem $3,5\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ Re-Filament abgeschieden. Eine Minute vor Ende der Elektrolyse werden 1,5 ml Ammoniak zugegeben und danach die Spannung auf 0 V reduziert. Abschließend wird das Filament mit destilliertem Wasser abgewaschen und trocken gelassen.

Wie in [28] beschrieben, scheidet sich Tc bei diesem Vorgehen in metallischer Form auf dem Filament ab und es kommt lediglich zur Ausbildung einer wenige nm dicken Oxidschicht an der Oberfläche durch Oxidation mit Luftsauerstoff. Das Aufbringen einer Reduktionsschicht ist in diesem Fall nicht notwendig.

Chemischer Trennungsgang zur Separation von Tc aus einer Bodenprobe

Der für die Aufarbeitung einer Bodenprobe benötigte Trennungsgang wurde ursprünglich in der Diplomarbeit von I. Gast [162] ausgearbeitet, allerdings für die in Abschnitt 4.2.4 gezeigten Ergebnisse von C. Mokry, J. Runke und P. Thörle-Pospiech nochmals modifiziert und verbessert.

Zunächst wird 1 g Probenmaterial getrocknet und verascht und unter Zugabe von 5 g Na_2CO_3 , 5 g KCO_3 und einer definierten Menge ^{97}Tc -Tracerlösung (s. Abschnitt 4.2.2) ein Soda-Pottasche-Aufschluss bei 720°C durchgeführt. Die Ausbeute liegt hier im Bereich von ca. 40%. Der entstandene Feststoff wird in kochendem Milipore-Wasser gelöst. Nach Abkühlen der Lösung wird der verbliebene Feststoff abzentrifugiert, zweifach gewaschen und anschließend verworfen. Die so erhaltenen Lösungen werden auf 20 ml eingeeengt und nach Zugabe von 2 ml H_2O_2 (um sicherzustellen, dass Technetium als Tc(VII) vorliegt) und HCl über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird die Lösung neutralisiert und über Ionenaustauschchromatographie mit einem DowexAG 1 \times 8 Harz in einer 5×150 mm Säule bei 55°C das Tc abgetrennt. Nach Zugabe der Lösung auf die Säule wird diese in mehreren Schritten mit 2×5 ml H_2O , 2×5 ml, 0,5 M HCl und 2×5 ml H_2O gespült, um störende Elemente zu entfernen. Abschließend wird das Tc mit 4×5 ml 10 M HNO_3 eluiert. Die Ausbeute bei diesem Schritt beträgt ungefähr 80%. Zuletzt wird Filament gemäß der zuvor beschriebenen Elektrolysevorschrift hergestellt.

Probleme bei der Messung von Tc

Anders als bei Messungen von Plutonium, setzt bei Technetium ein erstes Signal erst ab ca. $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ ein und das Filament wird zum Ende der Messung auf bis zu 1700°C hochgeheizt. Aufgrund technischer Probleme mit dem Probenhalter der RIMS zu dieser Zeit konnte diese Temperatur allerdings deutlich nicht erreicht werden. Ein Foto des geöffneten Probenhalters ist in Abb. 4.16 gezeigt.

Durch die instabile Konstruktion der Filamenthalterungen (mittig, dunkelgraue Blöcke am Ende der Kupferleitungen), kam es über die Jahre und thermische Belastung durch die Messungen im Inneren des Halters zu Brüchen des Isolationsmaterials und einem Verbiegen der 1 mm starken Kupferleitungen, die den Heizstrom zum Filament leiten. Der äußere Kupferkörper des Probenhalters ist normalerweise von diesen Stromleitungen isoliert und steht im thermischen Kontakt mit einer wassergekühlten Kupferummantelung. Bei höheren Strömen bzw. Temperaturen, wie sie in der Tc-Messung notwendig sind, kam es offenbar zu einem Kontakt zwischen den Kupferleitungen (also dem Filament selbst) und dem Kühlkörper, was zu einem Versagen der Untergrundunterdrückung führte. Zusätzlich zu dieser Problematik kam es zu einem ungleichmäßigen Verbiegen des Filaments, was die Untergrundunterdrückung als auch Transmission in die Wechselwirkungsregion mit den Lasern ebenfalls behinderte.

In der zur Verfügung stehenden Zeit für die hier gezeigten Messungen waren diese Problematiken technisch nicht vollständig und nachhaltig lösbar, weswegen der Entschluss gefasst wurde, einen Probenhalter neuer Bauart zu entwerfen. In der, vom Autor dieser Arbeit betreuten Masterarbeit von D. Schönenbach [31] wurde ein neuer, robuster Probenhalter entwickelt. Dieser Probenhalter konnte nicht mehr im Rahmen der hier gezeigten Arbeiten verwendet werden, wurde allerdings 2018 erfolgreich für Tc-Messungen eingesetzt.

Entsprechend konnte in allen in diesem Kapitel gezeigten Messungen eine Temperatur von ungefähr 1450 °C nicht überschritten werden. Gemäß der Arbeiten in [28] dampft ein Großteil des Technetiums erst oberhalb dieser Temperatur ab, sodass hier nicht die volle Menge an Probenmaterial nutzbar gemacht werden konnte, was sich in den erhaltenen Werten und Schwankungen der Effizienzen widerspiegelt. Weiterhin war aufgrund der technischen Probleme auch bei niedrigeren Temperaturen der Untergrund stark erhöht, was die entsprechenden Werte für die LOD verschlechtert.

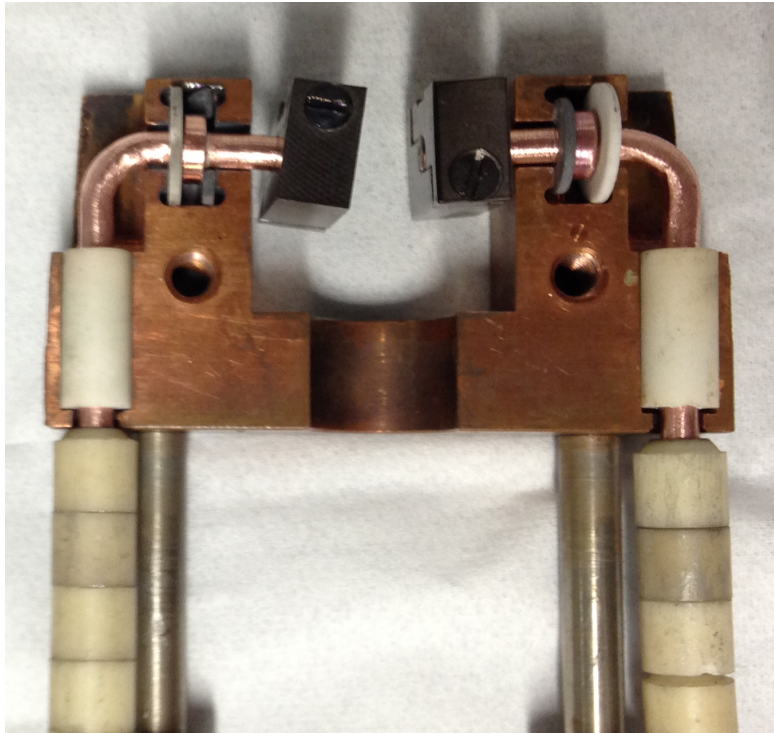


Abbildung 4.16: Probenhalter der RIMS-Apparatur (Stand 2014).

4.2.2 ^{97}Tc -Tracer

Für den quantitativen Nachweis von ^{99g}Tc mittels RIMS ist es notwendig, dass ein Isotop desselben Elements als interner Standard zur Verfügung steht. Als mögliche Isotope werden in der Literatur ^{95m}Tc ($t_{1/2} = 61$ d), das metastabile ^{97m}Tc ($t_{1/2} = 91$ d) oder ^{97}Tc ($t_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ a) genannt [163–170].

Dem Institut für Kernchemie wurde für diese Messungen vom AK Prof. Bings aus dem Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz eine Lösung ^{97}Tc (ehemaliger Bestand Prof. Heumann) zur Verfügung gestellt. Das Tc liegt in diesem Fall in Wasser gelöst als TcO_4^- mit einer Konzentration von $4,35 \cdot 10^{12}$ Atome/ μl vor. Diese Konzentrationsbestimmung wurde von N. Stöbener, einem ehemaligen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe, über Isotopenverdünnungsanalyse mittels ICP-MS bestimmt¹⁰ (für eine genauere Beschreibung des Prinzips der Isotopenverdünnungsanalyse, siehe beispielsweise [Heumann, 1992] [171]). Eine Bestimmung des Gehaltes an ^{97}Tc ist auf Grund des Zerfalls über Elektroneneinfang mit radiometrischen Methoden nicht direkt möglich.

Das für Tc verwendete Anregungsschema sowie typische eingesetzte Laserleistungen sind in Tab. 4.11 dargestellt. Da das Ionisationspotential von Tc bei 7,12 eV liegt [26], sind im verwendeten Anregungsschema die ersten beiden Schritte frequenzverdoppelt, um die für die Resonanzionisation benötigte Energie zur Verfügung zu stellen.

Aus dem Grundzustand ($4d^5 5s^2 6S, J = 5/2$) wird der erste angeregte Zustand ($4d^5 5s 5p^6 P, J = 7/2$) bei $23\,265,32\text{ cm}^{-1}$ bevölkert. Der zweite Übergang führt in den zweiten angeregten Zustand ($4d^6 5d^6 P, J = 5/2$) bei $48\,572,10\text{ cm}^{-1}$. Im Ionisationsschritt wird ein autoionisierter Zustand über dem Ionisationspotential bei $60\,452,32\text{ cm}^{-1}$ erreicht [32].

Tabelle 4.11: Anregungsschema und typische Laserleistungen für die RIMS-Analyse von Tc, aus [32].

Isotop	$\lambda_1 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_2 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_3 / \text{cm}^{-1}$
$^{97-99}\text{Tc}$	23265,32	25306,78	11880,22
P_λ	75 mW	100 mW	1400 mW

Wie in Abschnitt 4.1.3 bereits angesprochen, müssen für die Resonanzionisation die entsprechenden Wellenlängen der anzuregenden Isotope genau bekannt sein. Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Wendt aus dem Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz die Isotopieverschiebung zwischen ^{97}Tc und ^{99}Tc laserspektroskopisch bestimmt. Diese Arbeiten wurden federführend von S. Raeder und T. Kron im Rahmen der Vermessung der Hyperfeinstruktur der beiden Isotope durchgeführt und die Ergebnisse wurden von Raeder et al. ebenfalls publiziert [32], daher wird an dieser Stelle für eine detaillierte Beschreibung der Arbeiten auf diese Publikation verwiesen.

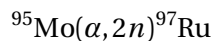
¹⁰Private Kommunikation N. Stöbener, 2013.

Die Isotopieverschiebung ergab sich hierbei zu einem Wert von 312(2) MHz, was bedeutet, dass sich mit einer Laserlinienbreite von 3–5 GHz des Kernchemie-Lasersystems (s. Kap. 3.1) alle Tc-Isotope mit dem verwendeten Anregungsschema ohne eine Veränderung der eingestellten Wellenlänge anregen lassen.

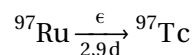
Zur Herstellung von ^{97}Tc

Über die Historie der vorhandenen ^{97}Tc -Lösung ist keinerlei Dokumentation vorhanden, in der Literatur gibt es ebenfalls nur wenige Informationen über mögliche Produktionswege. Da je nach Produktionsweg allerdings verschiedene Isobare oder weitere Tc-Isotope in der Lösung vorliegen können, werden im Folgenden verschiedene, in der Literatur diskutierte, Möglichkeiten vorgestellt.

Dmitriev et al. [167] beschreiben eine Herstellung über die Reaktion



aus einem angereicherten ^{95}Mo (>90%) Target, mit anschließendem Zerfall des entstandenen ^{97}Ru mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 2,89\text{ d}$ über Elektroneneinfang [163] in ^{97}Tc .



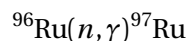
In weiteren Nebenreaktionen entstehen hier zusätzlich die metastabilen Isotope $^{97\text{m}}\text{Tc}$ und $^{95\text{m}}\text{Tc}$ im Promill bzw. sub-Promill Bereich, wobei der Zerfall des $^{95\text{m}}\text{Tc}$ wieder zurück auf ^{95}Mo führt. Die Autoren berichten von keinen weiteren langlebigen Tc-Isotopen oder Isotopen anderer Elemente mit Masse 98 oder 99 und geben einen Aufreinigungsfaktor von Mo von $5 \cdot 10^{-7}$ an.

In den Publikationen von Kaye et al. [164] und Beals [166] sprechen die Autoren von einem ^{97}Tc -Tracer hergestellt über Neutronenbeschuss von hochangereichertem ^{96}Ru (97,92 %) aus dem Oak Ridge Laboratory, machen aber keine weiteren Angaben zu Herstellung, Separation von interferierenden Elementen oder möglichen Nebenisotopen.

Eine Herstellung von ^{97}Tc aus Ru in natürlicher Zusammensetzung wird von Wang et al. [172] beschrieben.

Hierbei wurde hochreines Ru-Metall in seiner natürlichen Zusammensetzung (^{96}Ru (5,5%), ^{98}Ru (1,86%), ^{99}Ru (12,7%), ^{100}Ru (12,6%), ^{101}Ru (17%), ^{102}Ru (31,6%), ^{104}Ru (18,7%)) in einem Hochflussreaktor mit Neutronen bestrahlt und für zwei Jahre abklingen lassen.

In einer



Reaktion entsteht ^{97}Ru , welches dem oben bereits angesprochenen Zerfall in ^{97}Tc folgt. Weiterhin entsteht unter anderem kurzlebiges ^{103}Ru ($t_{1/2} = 39,26\text{ d}$), welches den Hauptgrund

für die zweijährige Abklingzeit des bestrahlten Targets darstellt.

Den Aufreinigungsprozess vom Ru-Targetmaterials benennen Wang et al. mit $>2,3 \cdot 10^7$, allerdings sind hier im Bestrahlungsprozess noch weitere Tc-Isotope entstanden.

Für die resultierende Zusammensetzung der hergestellten Tc-Lösung geben die Autoren eine Zusammensetzung aus ^{97}Tc (84,77%), ^{98}Tc (15,03%) und ^{99}Tc (0,20%) an.

RIMS-Messungen an ^{97}Tc

Um die Resonanzionisation von ^{97}Tc mit dem Lasersystem der Kernchemie zu bestätigen und den Gehalt des Tracerisotops in der Lösung mittels RIMS zu bestimmen, wurden $^{97}\text{Tc}/^{99}\text{Tc}$ Mischfilamente hergestellt und diese mit RIMS gemessen. Da die Messungen in [28] mit einer direkten Einkopplung des Laserlichtes in die Quellenregion der RIMS, ohne Verwendung einer Glasfaser, durchgeführt wurden, wurde zunächst in diesen Messungen ebenso verfahren. An diesen Arbeiten waren bei Probenpräparation, Zuarbeiten im Labor und den Messungen Daniela Schönenbach und Sebastian Zeisel im Rahmen eines Forschungspraktikums beteiligt.

Für die Quantifizierung des ^{97}Tc wurde zunächst per LSC-Messung die genaue Menge an ^{99}Tc in einer ^{99}Tc -Stammlösung¹¹ bestimmt. Für diese Bestimmung wurden je ein Aliquot von 3 μl der Stammlösung entnommen und 2 min mit LSC gemessen. Die erhaltenen Aktivitäten sowie Konzentrationen sind in Tab. 4.12 zusammengefasst, wobei die für weitere Arbeiten und Rechnungen angenommene Konzentration der Stammlösung (" ^{99}Tc -Stamm") sich über Mittelwertbildung und Standardabweichung ergibt.

Tabelle 4.12: LSC-Messung der ^{99}Tc -Stammlösung.

Probe	Bq/3 μl	Atome/ μl
LSC Tc 1	88,7	$2,87 \cdot 10^{14}$
LSC Tc 2	89,2	$2,88 \cdot 10^{14}$
LSC Tc 3	91,9	$2,97 \cdot 10^{14}$
^{99}Tc -Stamm		$2,91(6) \cdot 10^{14}$

Ausgehend von dieser Konzentration wurden von beiden Stammlösungen entsprechende Verdünnungen angesetzt, sodass pro Elektrolyse eine Menge von $1,1 \cdot 10^{11}$ Atome ^{97}Tc und $1,45 \cdot 10^{11}$ Atome ^{99}Tc eingesetzt wurde.

Entsprechend der Vorschrift in Abschnitt 4.2.1 wurden auf diese Art zwei Filamente (Tc 97/99-1 & -2) hergestellt.

¹¹Hierbei handelt es sich um eine bereits verdünnte Lösung einer isotoopenreinen, zertifizierten ^{99}Tc -Stammlösung (Source No.: 1577-95-2, Eckert & Ziegler, 01.05.2012, Zertifikat: siehe Anhang D.1) aus den Arbeiten von M. Lübke [173].

Die Messung der Proben erfolgte grundsätzlich nach dem in Kap. 4.1.4 beschriebenen Vorgehen, allerdings wurde hier der *Jumpscan* abgeändert:

- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für Tc (25 s)
- Ti:Sa 1 außer Resonanz zur Untergrundbestimmung (5 s)

Die erhaltenen Spektren mit der Anpassungen der Gesamteinhüllenden sowie Ergebnisse der beiden Messungen finden sich in den Abb. 4.17 und Tab. 4.13, die einzelnen Fits aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang D in Abb. D.2.

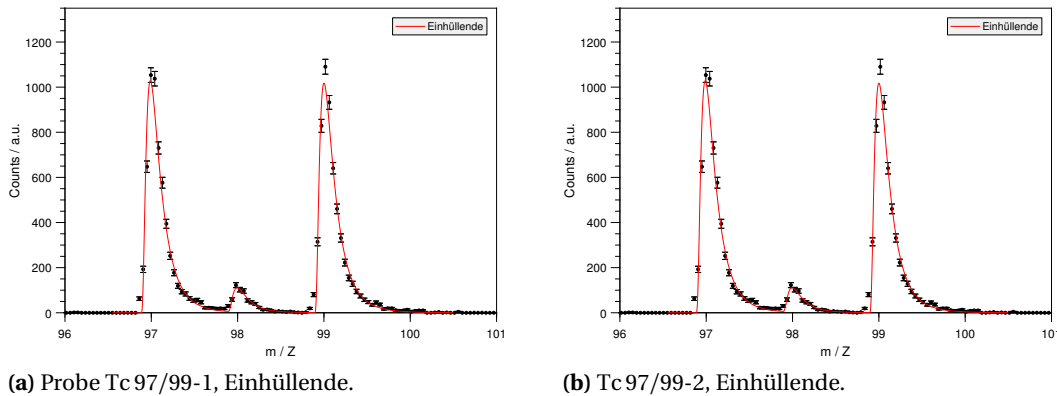


Abbildung 4.17: Spektren und Fit der RIMS-Messungen für die Proben Tc 97/99-1 & -2.

Überraschenderweise zeigte sich in beiden Messungen ein weiterer Peak bei Masse 98. Dieser folgte dem Resonanzverhalten der beiden anderen Isotope, d.h. ein Signal auf dieser Masse blieb aus, wenn der Laser für den ersten Anregungsschritt aus der Resonanz gedreht wurde. Entsprechend lässt sich vermuten, dass dieser Peak ^{98}Tc entspricht. Da in allen bisherigen RIMS-Experimenten mit der ^{99}Tc -Stammlösung (vgl. [28]) kein ^{98}Tc aufgetreten ist, muss dieses also in der ^{97}Tc -Lösung enthalten sein. Genauere Betrachtungen hierzu folgen im unteren Abschnitt.

Wie in Abb. 4.17 zu sehen, ist neben der Zählrate auch die Qualität der Spektren nicht gut. Die Peaks zeigen ein starkes Tailing und überlappen deutlich, was besonders für die Bestimmung des geringeren Anteils ^{98}Tc problematisch ist. Aufgrund des starken Tailings konnte mit der Linienform der Matlab-Routine das Spektrum nur unzureichend angepasst werden, sodass für diese Bestimmung wieder auf eine Auswertung mittels RIMS-Tools und einer LogNormal-Verteilung in Fityk zurückgegriffen wurde, welche in diesem Fall bessere Ergebnisse lieferte.

Die Ursache für die starke Verbreiterung kann in der direkten Einkopplung des Laserlichtes in die Wechselwirkungsregion der RIMS liegen. Bei einem nicht optimal gewählten Fokus und einem Versatz Strahlengang gegenüber dem Atomstrahl kann es zu einem stärkeren Tailing der Peaks kommen. Diese Justage gestaltete sich für eine reproduzierbare Routineanwendung mitunter schwierig und langwierig, da auch kein stabiles und intensives Referenzsignal zur Verfügung stand.

renzsignal vorhanden war, um auf dieses zu justieren.

Um diesen Effekt zu minimieren, wurde in allen folgenden Messungen das Laserlicht, analog zu den Messungen in Kap. 4.1, über eine Glasfaser in die RIMS eingekoppelt, was eine reproduzierbare, stabile Positionierung des Laserfokus ermöglicht.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der RIMS-Messungen der Proben Tc 97/99-1 und -2.

Isotop	Tc 97/99-1		Tc 97/99-2	
	Counts / a.u.	Atome	Counts / a.u.	Atome
⁹⁹ Tc	5530(75)	$1,45 \cdot 10^{11}$	7318(86)	$1,45 \cdot 10^{11}$
⁹⁷ Tc	5591(75)	$1,466(28) \cdot 10^{11}$	7308(86)	$1,448(24) \cdot 10^{11}$
⁹⁸ Pu	581(25)	$1,52(7) \cdot 10^{10}$	677(27)	$1,34(6) \cdot 10^{10}$
gew. Mittelwert ⁹⁷ Tc: $1,456(13) \cdot 10^{11}$ Atome				
gew. Mittelwert ⁹⁸ Tc: $1,42(13) \cdot 10^{10}$ Atome				
Konz. Stammlösung ⁹⁷ Tc: $6,29(6) \cdot 10^{12}$ Atome/ μ l				
Konz.. Stammlösung ⁹⁸ Tc: $6,1(6) \cdot 10^{11}$ Atome/ μ l				
Anteil an ⁹⁸ Tc: 8,89%				
Effizienz	$3,81(6) \cdot 10^{-8}$		$5,05(6) \cdot 10^{-8}$	
UG/Masse / a.u.	27(3)		99(6)	
LOD / Atome	$1,10(8) \cdot 10^9$		$2,56(13) \cdot 10^9$	
Messparameter bezogen auf eine Menge von $1,45 \cdot 10^{11}$ Atome ⁹⁹ Tc.				

Der gemittelte Gehalt in den Proben an ⁹⁷Tc ergibt sich zu $1,456(13) \cdot 10^{11}$ Atome, was einer Konzentration der unverdünnten Stammlösung von $6,29(6) \cdot 10^{12}$ Atome/ μ l entspricht. Für ⁹⁸Tc ergibt sich eine Menge von $1,42(13) \cdot 10^{10}$ Atome, bzw. einer Konzentration von $6,1(6) \cdot 10^{11}$ Atome/ μ l in der Stammlösung, was einem Anteil an der gesamten Tracerlösung von 8,89% entspricht. Aufgrund des starken Tailings der 97/98 Peaks ineinander (s. auch die Anpassungen für die einzelnen Isotope in Abb. D.2), ist die Angabe für den ⁹⁸Tc Gehalt an dieser Stelle allerdings unter Vorbehalt zu sehen.

Der hier bestimmte Wert der ⁹⁷Tc-Konzentration liegt deutlich höher als der ursprünglich bestimmte Wert. Im Rahmen weiterer Messungen von ⁹⁷Tc/⁹⁹Tc-Mischfilamenten mittels RIMS und ICP-MS bestätigte sich diese Änderung zu einem höheren Wert jedoch (s. folgende Unterabschnitte).

Bestimmung von ^{98}Tc in der ^{97}Tc -Stammlösung mittels Gamma-Spektrometrie

^{98}Tc geht über β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ a in das stabile Ru-Isotop ^{98}Ru über und zeigt zwei γ -Linien bei 652,41 keV und 745,35 keV [174]. Um auf diesem Wege das Vorhandensein von ^{98}Tc zu verifizieren, wurden 100 μl der ^{97}Tc -Stammlösung gamma-spektrometrisch untersucht.

Hierzu stehen stickstoffgekühlte Detektoren aus hochreinem Germanium (HPGe) der Firma *Canberra Industries* (*Canberra Industries*, Meriden, Connecticut, United States) zur Verfügung. Die Datenaufnahme und Auswertung des Spektrums wurde mit der Software "Genie 2000, Gamma Messung & Analyse" (V 3.2.1, *Canberra Industries*) durchgeführt. Der verwendete HPGe-Detektor ist für die entsprechende Messposition Energie- und Effizienzkalibriert. Zur Kalibration werden jährlich kommerzielle und zertifizierte Standards bekannter Nuklidzusammensetzung ("*QCYA48*", *Eckert & Ziegler*) verwendet (s. Anhang D Abb. D.4). Laut der Dissertation von Stieghorst, dessen Arbeiten sich intensiv mit der Nutzung dieser Geräte im Hause beschäftigten, können diese Kalibrationen über den gesamten Nutzungszeitraum als konstant angesehen werden, lediglich in der Energiekalibration kann es vereinzelt zu Abweichungen kommen, bei denen aber anhand bekannter Linien gegebenenfalls nachkalibriert werden kann [175]. Das zur Zeit der Messung gültige Kalibrationsspektrum und -zertifikat stammt von 2014¹² und wurde freundlicherweise für den verwendeten Detektor von C. Stieghorst zur Verfügung gestellt.

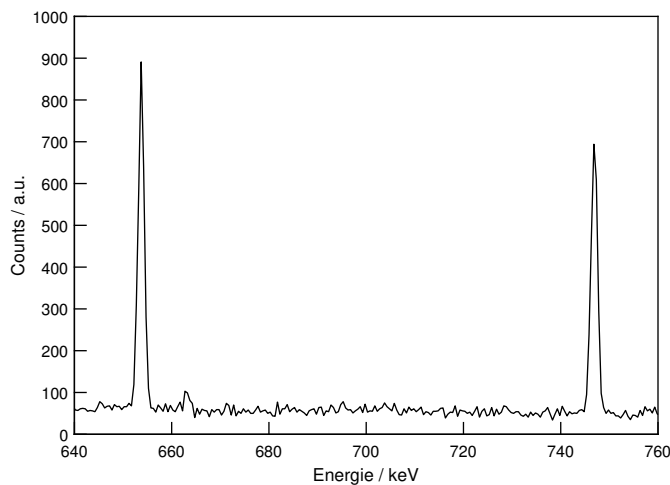


Abbildung 4.18: γ -Spektrum von 100 μl der ^{97}Tc -Stammlösung, Messzeit 257 516,6 s.

Wie im Spektrum in Abb. 4.18 zu sehen ist, zeigen sich zwei Linien bei 653,82 keV bzw. 746,96 keV. Von den genannten Literaturwerten weichen beide Linien um 1,4–1,6 keV ab, was allerdings der oben angesprochenen Abweichung in der Kalibration entsprechen kann. Weiterhin gibt es im Energiebereich wenige keV um die in der Literatur zitierten ^{98}Tc -Linien

¹²Private Kommunikation C. Stieghorst, Januar 2015.

keine weiteren Isotope mit Halbwertszeiten über wenigen Tagen, die zusätzlich noch plausibel in der Lösung vorkommen oder im Detektor gehandhabt worden sein könnten, sodass hier die Identität des ^{98}Tc bestätigt werden kann.

In Tab. 4.14 sind die Ergebnisse der Auswertung mit Genie 2000 zusammengefasst; für die Bestimmung der Aktivität der Probe sind die im Programm untergrundkorrigierten Peakflächen der Linien über ihre jeweilige Intensität [174, S. 133] umgerechnet worden.

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Gamma-Messung von 100 μl der ^{97}Tc -Stammlösung, Messzeit 257 516,6 s.

Linie keV	Peakfläche / a.u.	Peak Effizienz	Intensität, [174]	Aktivität Bq
653,82	2480(67)	$2,060(29) \cdot 10^{-2}$	1,00	0,476(15)
746,96	2200(61)	$1,800(25) \cdot 10^{-2}$	1,02	0,475(15)
gew. Mittelwert, Aktivität der Probe: 0,4760(15) Bq				
Konz. Stammlösung ^{98}Tc : $9,096(29) \cdot 10^{11}$ Atome/ μl				

Mit einer Konzentration von $9,096(29) \cdot 10^{11}$ Atome/ μl liegt der hier bestimmte Wert nochmals deutlich über dem der RIMS-Messung aus Tab. 4.13. Unter dem Vorbehalt der schlechten Qualität der RIMS-Spektren muss dieser Wert für ^{98}Tc jedoch nochmals separat überprüft werden (s. Kap. 4.2.3). Ein möglicher Rückschluss auf die entsprechende Menge an ^{97}Tc über das Verhältnis der beiden Isotope wird am Ende dieses Kapitels diskutiert.

In der Hauptsache konnte aber das Vorhandensein von ^{98}Tc in der Lösung bestätigt werden.

Messung der reinen ^{97}Tc -Lösung

Um eine Kontamination der ^{97}Tc -Stammlösung mit weiteren Tc-Isotopen, vor allen ^{99}Tc auszuschließen, wurde im Folgenden eine Direktelektrolyse der reinen Lösung hergestellt und mittels RIMS gemessen. Ausgehend von der zuvor in Abschnitt 4.2.2 durchgeführten Konzentrationsbestimmung wurde eine Menge von $8,75 \cdot 10^{10}$ Atome ^{97}Tc eingesetzt.

NB Im Folgenden wurde der Jumpscan für alle weiteren Messungen so abgeändert, dass Ti:Sa 1–3 nur noch 20 s in Resonanz für das Messignal und Ti:Sa 1 weiterhin 5 s außer Resonanz zur Untergrundmessung gefahren wurde.

Wie dem Spektrum in Abb. 4.19 zu entnehmen, sind die Peaks, nach Verwendung der Glasfaser zur Einkopplung des Laserlichtes in die Wechselwirkungszone, nun sauber voneinander zu trennen. Die Effizienz und Nachweisgrenze der Messung sind trotz eines hohen Untergrundniveaus besser als in den Messungen zuvor, aber in keinem Vergleich zu Messungen

an Pu (vgl. Tab. 4.6 in Kap. 4.1.8) zu sehen.

Es ergibt sich an Anteil von 9,71% von ^{98}Tc in der Lösung, ^{99}Tc konnte nicht detektiert werden. Nimmt man die Nachweisgrenze von $2,27 \cdot 10^8$ Atome als Anteil eines dritten Isotopes in die Berechnung der Anteile mit auf, so würde diese Menge einem Anteil von 0,23% entsprechen. Eine etwaige Menge ^{99}Tc müsste also in einem Bereich unterhalb von ca. zwei Promille Anteil der Gesamtlösung liegen.

Gesetzt den Fall einer Produktion der hier verwendeten ^{97}Tc -Lösung aus natürlichen Ru, wie von Wang et al. [172] beschrieben, deckt sich die hier bestimmte Isotopenverteilung mit den dort beschriebenen Größenordnungen (s.o.). Im Experiment der Autoren liegt der resultierende ^{99}Tc -Anteil ebenfalls im niedrigen Promill-Bereich, sodass mit der Leistungsfähigkeit der RIMS zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit nicht ausgeschlossen werden kann, dass ^{99}Tc zu einem entsprechenden Anteil in der vorliegenden Lösung vorhanden ist. Für zukünftige analytische Messungen mit dem ^{97}Tc -Tracer kann, bei einer abschätzbaren, erwarteten Menge an ^{99}Tc in einer Probe, die Menge an eingesetzter Lösung allerdings entsprechend berücksichtigt werden.

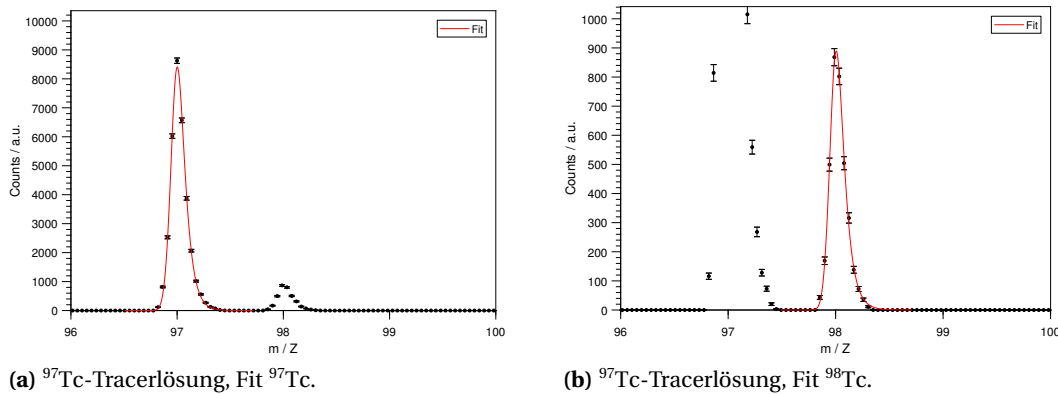


Abbildung 4.19: Massenspektrum der ^{97}Tc -Tracerlösung.

Tabelle 4.15: Ergebnisse der RIMS-Messung der reinen ^{97}Tc -Tracerlösung.

Isotop	Counts / a.u.	Atome
^{97}Tc	32318(180)	$8,75 \cdot 10^{10}$
^{98}Tc	3476(59)	$9,41(17) \cdot 10^9$
Anteil an ^{98}Tc : 9,71%		
Effizienz	$3,694(21) \cdot 10^{-7}$	
UG/Masse / a.u.	61(3)	
LOD / Atome	$2,27(10) \cdot 10^8$	
Messparameter bezogen auf eine Menge von $8,75 \cdot 10^{10}$ Atome ^{97}Tc .		

4.2.3 Isotopenverhältnismessungen und Vergleich mit ICP-MS

Um einen Vergleich für Isotopenverhältnismessungen zwischen RIMS und ICP-MS herzustellen und den Gehalt an ^{97}Tc und ^{98}Tc mit einer unabhängigen Methode zu bestimmen, wurden zwei unabhängige Mischlösungen (im Folgenden mit Mischlösung 1 und Mischlösung 2 bezeichnet) einer jeweils definierten Menge ^{97}Tc und ^{99}Tc hergestellt. Die Mischlösungen 1 und 2 wurden so angesetzt, dass jeweils pro Isotop eine Anzahl von $1,89 \cdot 10^{11}$ Atome¹³ in 10 μl der jeweiligen Mischlösung 1 oder 2 enthalten ist. Von diesen Lösungen wurden jeweils 5 ml für eine ICP-MS-Messung entnommen und mit 10 μl der Mischlösungen zwei Filamente für RIMS-Messungen hergestellt. Die ICP-MS Messungen wurden von S. Amayri durchgeführt und die Ergebnisse, zusammen mit denen der RIMS-Messungen, sind in Tab. 4.16 für die Isotopenverhältnisse bzw. Bestimmung der Atomzahlen in Tab. 4.18 zusammengestellt. Die angegebenen CPS-Werte für die ICP-MS in Tab. 4.18 stellen einen Mittelwert samt Standardabweichung aus sechs vom Gerät automatisch schnell hintereinander durchgeführten Messungen, mit Tuning des Quadrupol-Massenfilters auf das jeweilige m/Z-Verhältnis, dar. Für die Aufnahme eines ganzen Massenspektrums scannt die Software der ICP-MS den gezeigten Massenbereich in etwa 17 s ab. Hierbei ergeben sich durch ein anderes Vorgehen bei der Messung insgesamt höhere Zählraten. Das Spektrum dient allerdings nur der Illustration, für die Auswertung wurden die zuvor erwähnten Messwerte verwendet. Ein Vergleich der jeweiligen Spektren der beiden Methoden finden sich in Abb. 4.20, die Anpassungen der RIMS-Spektren im Anhang D in Abb. D.3.

Vergleicht man die bestimmten Isotopenverhältnisse, so zeigt sich für die ICP-MS Messung zunächst für beide Mischlösungen eine gute Übereinstimmung, die im Falle des $^{98}\text{Tc}/^{99}\text{Tc}$ -Verhältnisses unter Berücksichtigung der Fehler auch mit dem RIMS-Ergebnis vereinbar ist. Das Ergebnis der RIMS liegt hier allerdings systematisch höher, als das in der ICP-MS bestimmte Verhältnis der beiden Isotope. Auch für die entsprechenden $^{98}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$ -Verhältnisse sind die Ergebnisse der beiden Methoden in sich konsistent, aber stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit nicht miteinander überein. Im Verhältnis $^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$ liegen die beiden Methoden selbst etwas weiter auseinander, sind im Falle der ICP-MS unter Beachtung der Fehler aber in Übereinstimmung.

Allerdings zeigt sich bei beiden Methoden ein Unterschied von ungefähr $\sim 0,02$ von Mischlösung 1 zu Mischlösung 2, was den Trend zwischen den beiden Lösungen gleich wiedergibt. Dies bestätigt sich grundsätzlich auch für alle Verhältnisse, wobei das $^{98}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$ -Verhältnis in der ICP-MS aufgrund der Rundung sogar identisch ist. Ein Unterschied zwischen den beiden Lösungen liegt wahrscheinlich im Pipettierfehler, da beide Lösungen separat angesetzt wurden.

¹³Aufgrund der Verdünnungsschritte und resultierender Pipettierfehler wird der Wert für die Menge an Traceratomen an dieser Stelle wieder als absolut und ohne Fehler angenommen.

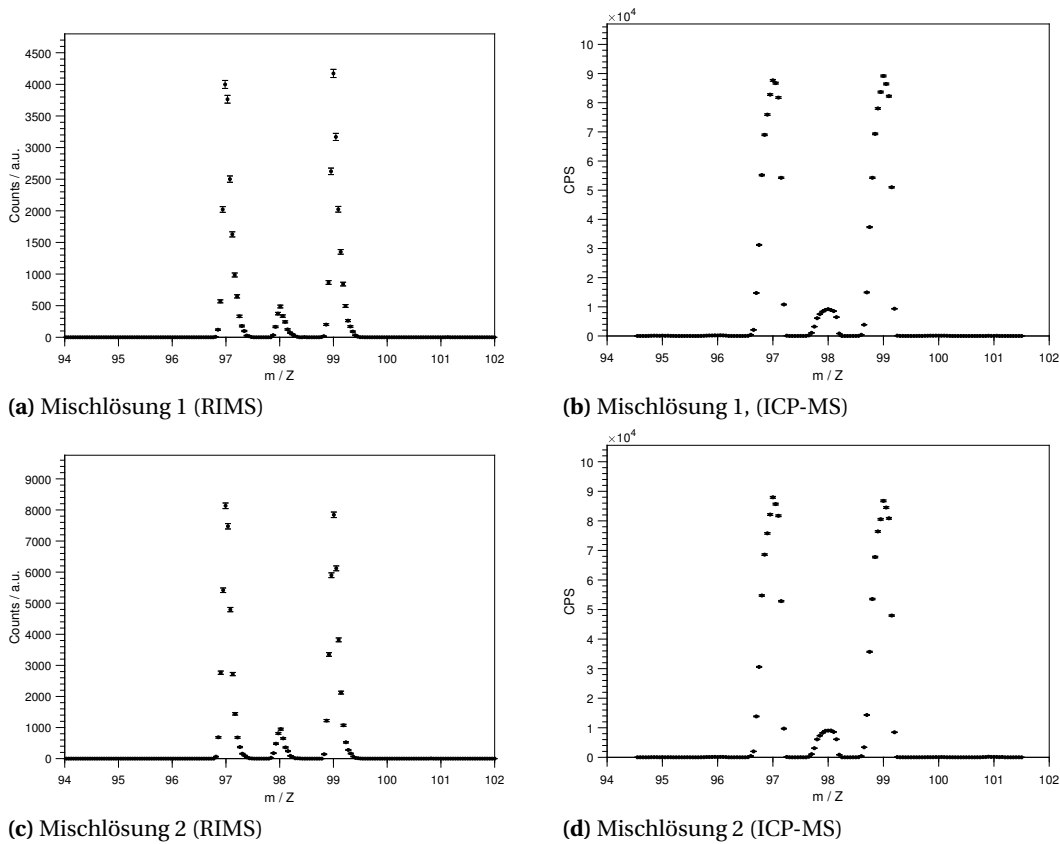


Abbildung 4.20: Massenpektren der Messungen für Mischlösung 1 und 2 mittels RIMS (links) und ICP-MS (rechts).

Tabelle 4.16: Isotopenverhältnisse der Tc-Mischlösungen 1 und 2.

Verhältnis	RIMS		ICP-MS	
	Mischlsg. 1	Mischlsg. 2	Mischlsg. 1	Mischlsg. 2
$^{98}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$	0,1138(28)	0,1113(19)	0,107(4)	0,107(4)
$^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$	0,963(11)	0,936(8)	1,01(4)	0,99(4)
$^{98}\text{Tc}/^{99}\text{Tc}$	0,1182(29)	0,1188(21)	1,06(4)	1,08(5)

Aus der eingesetzten Menge ^{99}Tc wurden die Atomzahlen der weiteren Isotope aus jeder Methode bestimmt (vgl. Tab. 4.18, untere Hälfte). Hier zeigt sich, dass die Abweichung zwischen den Methoden für die Quantifizierung der Atomzahlen weniger stark ausfällt. Entsprechend dem Trend in den Isotopenverhältnissen, zeigt hier die RIMS einen etwas höheren Gehalt an ^{97}Tc und ^{98}Tc gegenüber der ICP-MS, allerdings sind die Werte für ^{97}Tc der einzelnen Proben unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten knapp miteinander vereinbar.

Für den Gehalt an ^{97}Tc in der Stammlösung (an dieser Stelle die relevanteste Größe) ergibt sich laut ICP-MS eine Konzentration von $6,29(10) \cdot 10^{12}$ Atome/ μl , was dem Wert der ersten Bestimmung des Gehaltes mittels RIMS (vgl. Tab. 4.13) entspricht. Da die Verdünnungen der ^{99}Tc - und ^{97}Tc -Lösungen so angesetzt wurden, dass sich nominell auch eine Menge von $1,89 \cdot 10^{11}$ Atome in jeder Probe befindet, erscheint eine Bestätigung dieses Wertes nachvollziehbar.

Aus den Ergebnissen der RIMS-Messung der Mischlösungen berechnet sich die Konzentration zu einem etwas höheren Wert von $6,67(14) \cdot 10^{12}$ Atome/ μl .

Die Hyperfeinstruktur der beiden ungeraden Tc-Isotope sollte auf die Ergebnisse der RIMS gemäß den Untersuchungen von Raeder et al. [32] keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Beide Isotope haben einen Kernspin von $I = 9/2$ und somit dieselbe Hyperfeinstruktur, welche aufgrund der geringen Isotopieverschiebung mit den vorhandenen Laserlinienbreiten auch abgedeckt werden sollte. Da sich diese Abweichungen in den Konzentrationen allerdings auch in einem Bereich weniger Prozent bewegen und diese Messungen einem Vergleich der Methoden bzw. einer weiteren, unabhängigen Konzentrationsbestimmung dienen, wurde dieser Unterschied aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt.

Der Anteil des Isotopes ^{98}Tc unterliegt einer größeren Schwankung, wobei auch hier die ICP-MS mit einem Wert von 9,62% in einem ähnlichen Bereich zu der RIMS-Messung der reinen ^{97}Tc -Stammlösung mit 9,71% (vgl. Tab. 4.15) liegt. Die Abweichung der RIMS-Messung der Mischlösungen zu diesem Wert beträgt allerdings auch hier nur weniger als ein halbes Prozent. Wie im folgenden Abschnitt näher erläutert wird, unterlag die Bestimmung des geringeren Anteils ^{98}Tc aufgrund der schlechten Effizienzen und hohen Untergrundwerte allerdings häufiger Schwankungen. Mit einem Kernspin von $+6 [163]$ besitzt ^{98}Tc zwar ebenfalls eine Hyperfeinstruktur, in diesem Fall sollte jedoch dasselbe Argument der Laserlinienbreite Gültigkeit besitzen.

Weiterhin tritt das Isotop lediglich als "Kontamination" der Tracerlösung auf und wird daher für analytische Zwecke nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 4.17: Messparameter der RIMS-Messungen von Tc-Mischlösung 1 und 2.

	Mischlsg. 1	Mischlsg. 2
Effizienz	$8,67(7) \cdot 10^{-8}$	$1,73(10) \cdot 10^{-7}$
UG/Masse / a.u.	67(3)	106(4)
LOD / Atome	$1,06(5) \cdot 10^9$	$7,89(27) \cdot 10^8$
Messparameter bezogen auf eine Menge von $1,89 \cdot 10^{11}$ Atome ^{99}Tc .		

Tabelle 4.18: Messergebnisse und Atomzahlen der Tc-Mischlösungen 1 und 2.

Isotop	RIMS		ICP-MS	
	Mischlsg. 1	Mischlsg. 2	Mischlsg. 1	Mischlsg. 2
	Counts / a.u.	Counts / a.u.	CPS / a.u.	CPS / a.u.
^{99}Tc	16 388(128)	32 640(181)	33 011(688)	32 040(867)
^{97}Tc	17 025(130)	34 865(187)	32 634(742)	32 310(838)
^{98}Tc	1937(44)	3879(62)	3467(86)	3436(93)
	Atome	Atome	Atome	Atome
^{99}Tc	$1,89 \cdot 10^{11}$	$1,89 \cdot 10^{11}$	$1,89 \cdot 10^{11}$	$1,89 \cdot 10^{11}$
^{97}Tc	$1,964(22) \cdot 10^{11}$	$2,019(16) \cdot 10^{11}$	$1,87(6) \cdot 10^{11}$	$1,91(8) \cdot 10^{11}$
^{98}Tc	$2,23(6) \cdot 10^{10}$	$2,25(4) \cdot 10^{10}$	$1,99(7) \cdot 10^{10}$	2,03(8)
gew. Mittelwert ^{97}Tc	$2,00(4) \cdot 10^{11}$		$1,887(28) \cdot 10^{11}$	
gew. Mittelwert ^{98}Tc	$2,242(14) \cdot 10^{10}$		$2,009(29) \cdot 10^{10}$	
Werte für ^{97}Tc & ^{98}Tc sind bezogen auf eine Menge von $1,89 \cdot 10^{11}$ Atome ^{99}Tc .				
Konz. Stammlösung ^{97}Tc	$6,67(14) \cdot 10^{12}$ Atome/ μl		$6,29(10) \cdot 10^{12}$ Atome/ μl	
Konz. Stammlösung ^{98}Tc	$7,47(5) \cdot 10^{11}$ Atome/ μl		$6,70(10) \cdot 10^{11}$ Atome/ μl	
Anteil an ^{98}Tc	10,08%		9,62%	

Konzentration der ^{97}Tc -Stammlösung

Wie im vorherigen Absatz besprochen, liefern die ICP-MS sowie die RIMS aus verschiedenen Messungen eine Konzentration der ^{97}Tc -Stammlösung im Bereich von $6,3 \cdot 10^{12}$ – $6,7 \cdot 10^{12}$ Atome/ μl sowie einem Anteil an ^{98}Tc von rund 10%. Unter der Annahme der Zuverlässigkeit der jeweiligen Methoden sowie grundsätzlich vorhandenen Schwankungen wird somit aus den Werten der Tabellen 4.13 und 4.18 der gewichtete Mittelwert gebildet, womit die jeweilige Statistik der Messungen und resultierende Fehler berücksichtigt werden.

Da der Anteil an ^{98}Tc zwar interessant, für eine Quantifizierung von ^{99}Tc mittels der Tracerlösung aber nicht weiter von analytischer Bedeutung ist, werden, aufgrund der besseren Datenlage, hier die zuvor bestimmten prozentualen *Anteile* an der Gesamtlösung und nicht die Atomzahlen gemittelt. Die Messung der Tc 97/99-Proben mit starkem Tailing sind für die ^{98}Tc -Bestimmung über Atomzahlen nicht geeignet, der prozentuale Anteil aus der Messung der reinen Stammlösung (vgl. Tab. 4.15) lässt sich allerdings verwenden. Entsprechend ergibt sich der Mittelwert hier aus den tabellierten Werten in den Tab. 4.18, 4.15. Somit ergeben sich die in Tab. 4.19 aufgelisteten Werte für die ^{97}Tc -Tracerlösung.

Tabelle 4.19: Zusammensetzung der ^{97}Tc -Stammlösung.

Gem. Konzentration ^{97}Tc	$6,37(20) \cdot 10^{12}$ Atome/ μl
Anteil an ^{98}Tc	9,80%
Anteil an ^{99}Tc	<0,23%

Mittels des prozentualen Anteils lässt sich über die Gamma-spektrometrisch bestimmte Menge an ^{98}Tc ($9,096 \cdot 10^{11}$ Atome/ μl , vgl. Tab. 4.19) ebenfalls auf die ^{97}Tc -Konzentration zurückrechnen. So ergibt sich bei 9,80% ^{98}Tc eine Konzentration von $8,37 \cdot 10^{12}$ Atome/ μl , was allerdings eine deutlichere Erhöhung gegenüber den bisher bestimmten Werten darstellt. Rechnerisch ergäbe sich die Konzentration von $6,37 \cdot 10^{12}$ Atome/ μl bei einem Anteil von 12,63% ^{98}Tc . In nicht in dieser Arbeit enthaltenen, durchgeführten Vorversuchen und Messungen im Rahmen der Untersuchungen in Abschnitt 4.2.4 und später durchgeführten Messungen, zeigte sich eine Schwankung des Anteils von ^{98}Tc in einem Bereich von 9,5–13%, sodass auch dieser Wert denkbar ist. Aufgrund dieser Schwankungen wird die Bestimmung der ^{97}Tc -Konzentration über den Anteil an ^{98}Tc allerdings nicht weiter berücksichtigt.

4.2.4 Quantifizierung von ^{99}Tc in einer Bodenprobe mittels RIMS

Im Falle der in hier beschriebenen Messungen handelte es sich um eine Bodenprobe aus Rheinland-Pfalz (vgl. Kap. 4.1), die im Rahmen von Vorversuchen zum hier angewandten Trennungsgang (s. Abschnitt 4.2.1) mit einer unbekanntem Menge ^{99}Tc kontaminiert wurde. An dieser Probe wurde der quantitative Nachweis von ^{99}Tc unter Verwendung des ^{97}Tc -Tracers mittels RIMS demonstriert.

Die Aufarbeitung des Probenmaterials sowie die Probenherstellung wurde von C. Mokry, J. Runke und P. Thörle-Pospiech durchgeführt¹⁴. Für diese Untersuchungen wurden dem Trennungsgang eine Menge von $8,8 \cdot 10^{10}$ Atome ^{97}Tc als Tracer zugesetzt. Die Durchführung der Messung folgte dem zuvor beschriebenen Vorgehen.

¹⁴Der Autor möchte sich an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich für die durchgeführten Arbeiten bei den genannten Personen bedanken.

Das erhaltene Spektrum der RIMS-Messung der Probe ist in Abb. 4.21 gezeigt, wobei für eine bessere Visualisierung der Daten die Ereignisse auf den Massen 98 und 99 in der Abbildung mit fünf multipliziert worden sind. Der Tracer, auf den alle Werte und ermittelten Atomzahlen bezogen sind, ist in rot dargestellt, die Analyten (^{98}Tc wird an dieser Stelle als solcher verstanden) in grün. Die Fits der einzelnen Peaks sind in im Anhang D in Abb. D.6 zu finden.

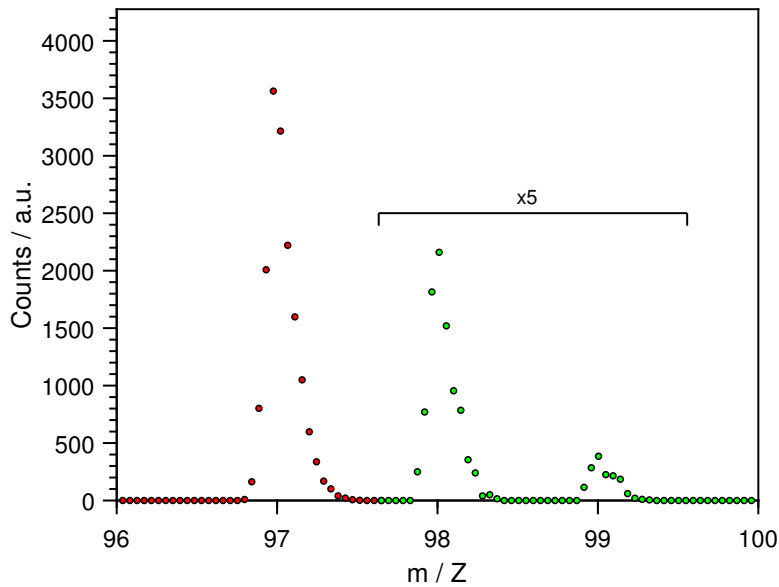


Abbildung 4.21: Massenspektrum der Bodenprobe, das Signal für ^{98}Tc und ^{99}Tc wurde zur besseren Darstellung der Daten mit fünf multipliziert.

Tabelle 4.20: Ergebnisse der RIMS-Messung der Bodenprobe.

Isotop	Counts / a.u.	Atome
^{97}Tc	15 765(126)	$8,8 \cdot 10^{10}$
^{98}Tc	1711(42)	$9,55(25) \cdot 10^9$
^{99}Tc	265(17)	$1,50(10) \cdot 10^9$
Anteil an ^{98}Tc : 9,79 %		
Effizienz		$1,79(14) \cdot 10^{-7}$
UG/Masse / a.u.		29(2)
LOD / Atome		$2,52(1) \cdot 10^8$
Messparameter bezogen auf eine Menge von $8,8 \cdot 10^{10}$ Atome ^{97}Tc .		

Wie Tab. 4.20 zu entnehmen ist, konnte in der Bodenprobe eine Menge von $1,5 \cdot 10^9$ Atome ^{99}Tc in einem Gramm Probenmaterial nachgewiesen werden. Diese Menge liegt, trotz der Probleme während der Messung deutlich über der Nachweisgrenze. Unter Verwendung des neuen Probenhalters und höheren möglichen Heiztemperaturen des Filaments, lässt sich dieser Wert voraussichtlich weiter verbessern¹⁵.

Dennoch konnte bereits hier die Machbarkeit des quantitativen Nachweises von ^{99}Tc in Umweltproben unter Verwendung eines ^{97}Tc -Tracers mittels RIMS erfolgreich demonstriert werden und stellt damit den erstmaligen Einsatz der Methode für diese Anwendung dar.

¹⁵Dies konnte in Tc-Messungen 2018 von D. Schönenbach und F. Berg bestätigt werden. Private Kommunikation D. Schönenbach und F. Berg, 2018.

5 Inbetriebnahme der TOF-SIMS

5.1 Betrieb der TOF-SIMS

5.1.1 Ablauf eines SIMS-Messzyklus

In Abb. 5.1 ist zunächst der zeitliche Ablauf eines typischen SIMS-Messzyklus dargestellt. Wenige μs nach dem Master-Trigger t_0 und damit dem Beginn eines Messzyklus (Dutycycle) emittiert die Ga-LMIG den Primärionenpuls (PI), hier vereinfacht punktförmig in rot dargestellt (Abb. 5.1a).

Unter den Standardbedingungen wird nach 5–7 μs die Extraktionsspannung angelegt (Abb. 5.1b). Die positiv geladenen Ga^+ -Ionen werden innerhalb des Extraktionsfeldes abhängig von seiner Polarität abgelenkt, entsprechend muss dies bei der Justage berücksichtigt werden.

Bei Auftreffen der Primärionen auf der Probe werden Sekundärionen (grün) emittiert und diese von der Extraktionsspannung in den Analysator hineinbeschleunigt (Abb. 5.1c). Dies gilt allerdings nur für Ionen, die sich innerhalb des Akzeptanzbereiches des Extraktors (Extraktionsvolumen) befinden.

Das Extraktionsfeld bleibt für eine geräteintern festgelegte Dauer von ca. 10 μs aktiv, bevor der Extraktor wieder auf Erdpotential gelegt wird (Abb. 5.1d). Optional wird an dieser Stelle noch die Floodgun aktiviert, sollte eine Ladungskompensation der Probe nach Aufladung notwendig sein.

Mit der anschließenden Detektion der Sekundärionen und Aufnahme eines Massenspektrums endet der Dutycycle.

Üblicherweise wird während einer Messung der Ga-Strahl innerhalb eines bestimmten Gesichtsfeldes (Field of View, FOV) über die Probe Zeile für Zeile (sog. Sägezahn-Muster) gerastert. Die Schrittweite ist hierbei durch die wählbare Auflösung in Pixeln (1×1 bis zu 2048×2048 Pixel) festgelegt. Somit wird für jeden Pixel ein komplettes Massenspektrum aufgezeichnet. Abhängig von der Anzahl der Scans (1 Scan = 1 Rasterdurchlauf des kompletten FOV) werden diese Massenspektren entsprechend summiert¹.

¹Es ist auch möglich, mehrere Schüsse pro Pixel durchzuführen, bevor der Strahl die Position wechselt. Dies kann abhängig von der zugrunde liegenden Anwendung ausgewählt werden

NB Im Folgenden wird eine Messung von positiv bzw. negativ geladenen Sekundärionen im regulären TOF-SIMS Modus verkürzt mit SIMS⁺ bzw. SIMS⁻, Messungen mittels Laser-SNMS mit SNMS bezeichnet.

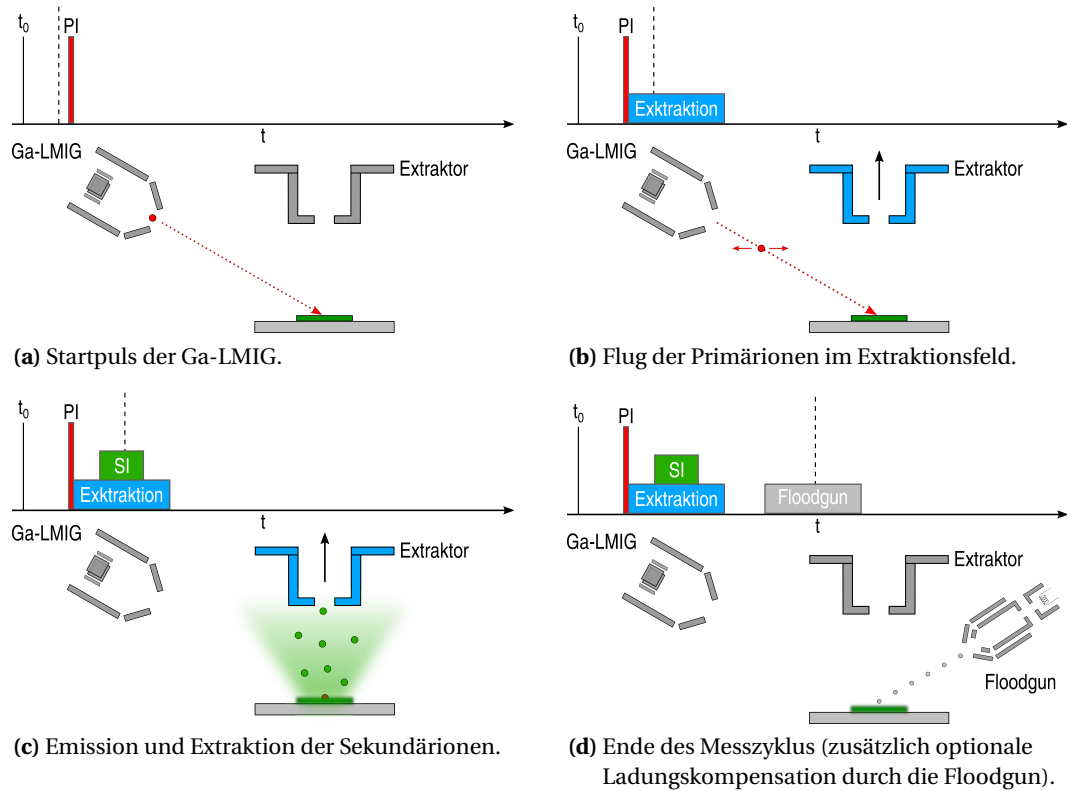


Abbildung 5.1: Ablauf eines SIMS-Messzyklus, die gestrichelte Linie im Zeitdiagramm markiert den dargestellten Zeitpunkt.

5.1.2 Betriebsmodi der Ga-LMIG

Je nach Anwendung sind bei einer Messung entweder die Aufnahme hochauflösender Sekundärionenbilder oder eine sehr gute Massenauflösung im Spektrum von Interesse. Die grundsätzlichen Gesetze der Physik verhindern allerdings, dass diese Bedingungen gleichzeitig experimentell erfüllt werden können. Wie in Kap. 3.3.1 bereits angesprochen, geht eine zeitliche Fokussierung der Primärionen am Ort der Probe durch Verwendung des BUNCHERS mit einer Energieverbreiterung des Ionenpakets einher. Dies bewirkt aufgrund chromatischer Abberationen der Ionenlinsen eine Vergrößerung des Strahlfokus und damit schlechtere laterale Auflösung. Wird auf ein Bunching verzichtet und der Fokus zusätzlich durch Beschneidung an einer der Aperturen in der LMIG verkleinert, müssen die Primärpulslängen erhöht werden, um ausreichend Intensität zu erhalten. Genau umgekehrt zum zuvor angesprochenen Fall, verschlechtert dies allerdings die Massenauflösung. [176]

Aus diesem Grund werden üblicherweise unterschiedliche Betriebsweisen der Ga-LMIG gewählt, je nachdem, ob eine hohe laterale oder eine hohe Massenauflösung für die Analyse wichtig ist.

NB Die Beschreibung und Bezeichnungen der ionenoptischen Elemente im Folgenden beziehen sich auf Abb. 3.6.

Bunched Mode

Der BUNCHED MODE (bei modernen Geräten SPECTROMETRY MODE) erlaubt eine hohe Massenauflösung bei hohen Sekundärionenintensitäten, liefert aber nur eine eingeschränkte laterale Auflösung.

Der Primärionenstrahl wird über die erste Ionenlinse (LENS SOURCE) so fokussiert, dass der Fokuspunkt genau innerhalb der CROSSOVER-Apertur liegt. Die zweite Ionenlinse (LENS TARGET) fokussiert den divergierenden Strahl wieder auf die Probe. In diesem Betriebsmodus ist der Buncher aktiv.

Typische Pulsbreiten (WIDTH) liegen hier im Bereich von 6,5–11,5 ns und Targetströmen von 1,5–2,5 pA bei einer Massenauflösung von 3000–4500. Die laterale Auflösung² liegt in einem Bereich von 8–12 µm.

Image Mode

Der IMAGE MODE (im Falle einer TOF-SIMS III auch COLLIMATED MODE, bei modernen Geräten ULTIMATE IMAGING MODE) ermöglicht höchstmögliche laterale Auflösung. Dies wird allerdings zu Lasten deutlich verringerter Signalintensität und Reduzierung auf Trennung nomineller Massen im Spektrum erreicht.

Mittels LENS SOURCE wird der Ga⁺-Strahl kollimiert und bewusst an der CROSSOVER-APER-TUR beschnitten und somit LENS TARGET weniger ausgeleuchtet, was in einer Verringerung sphärischer Abberationen und einem kleineren Fokus auf der Probe resultiert. Der Buncher wird in diesem Modus nicht eingesetzt.

Typische Pulsbreiten (WIDTH) liegen hier im Bereich von 100 ns und Targetströmen von <1 pA, bei einer Massenauflösung von 270–300. Die laterale Auflösung liegt in einem Bereich von 1,5–6 µm.

²Zur Bestimmung der lateralen Auflösung wurde jeweils an den Streben eines Cu A-Grids der Abstand der Punkte von 16% zu 84% Intensität (dunkel nach hell, gemäß ISO-18115-1:2013, 4.385) im reinen Cu-Signal bestimmt. Da das Cu-Grid beim vorhandenen Probenhalter aufgeklebt werden muss, ergibt sich hier zusätzlich störendes Signal zwischen den Streben (idealerweise sollte hier kein Signal vorhanden sein). Dieses stammt aus Untergrund im SIMS-Spektrum auf den Massen der Cu-Isotope, was die Bestimmung der Auflösung erschwert. Hier sollte zukünftig ein Probenhalter mit einem Loch verwendet werden, über dem das Grid platziert werden kann, um rein dessen Form abbilden zu können und somit diese Interferenzen zu vermeiden (bei modernen Probenhaltern standardmäßig implementiert). Weiterhin unterliegt die alte Aufhängung des Probenhalters und der xyz-/Rotationsstages einer relativ starken Vibration, vor allem nach Bewegung des Probenhalters, sodass die angegebenen und in Messungen realisierten Werte schwanken können.

Crossover Mode

Dieser Betriebsmodus (auch bekannt unter BURST ALIGNMENT MODE bei einer 3-Linsen Ga-LMIG, bei modereren Geräten FAST IMAGING MODE) stellt einen Kompromiss zwischen guter lateraler und Massenauflösung dar.³ Grundsätzlich entspricht dieser Betrieb dem BUNCHED MODE ohne Verwendung des Bunchers. Der chromatische Fehler der Ionenlinsen wird hierdurch verringert, zugunsten eines besseren Signals werden hier höhere PI-Pulsbreiten eingesetzt. Die Massenauflösung sowie das laterale Auflösungsvermögen erreichen jeweils nicht das Niveau der zuvor angesprochenen Betriebsmodi, die jeweiligen Nachteile werden allerdings ebenfalls vermieden. Für reguläre SIMS-Messungen wurde dieser Modus nicht eingesetzt, eine ähnliche Einstellung aber modifiziert für die Messungen mit Laser-SNMS und den entsprechend höheren Abständen der Probe zum Extraktor (2,5 mm) verwendet (s. Kap. 6).

NB Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Dutycycle (CYCLE TIME) von 100 μ s, entsprechend 10 kHz Repetitionsrate, durchgeführt.

Weiterhin betreffen alle angesprochenen Modi grundsätzlich nur die Strahljustage der Ga-LMIG und können sowohl im gepulsten als auch im DC-Modus (vgl. Kap. 3.3.1) betrieben werden, wobei im letzteren Fall die Verwendung des Bunchers hinfällig wird.^a

Da die hohen Targetströme des DC-Modus (vgl. Kap. 3.3.1) im nA-Bereich den Detektor beschädigen würden, wird für die Aufnahme von Spektren und SI-Bildern nur gepulst mit maximalen Pulsbreiten (WIDTH) von unter 200 ns gemessen. Der DC-Modus wird nur zum sogenannten "Sputtercleaning" eingesetzt, d.h. beim Abrastern der Probe werden beispielsweise oberflächliche Verschmutzungen abgetragen. Genaue Abtragungsraten sind von Matrix zu Matrix und Justage der LMIG unterschiedlich und können hier nicht angegeben werden.

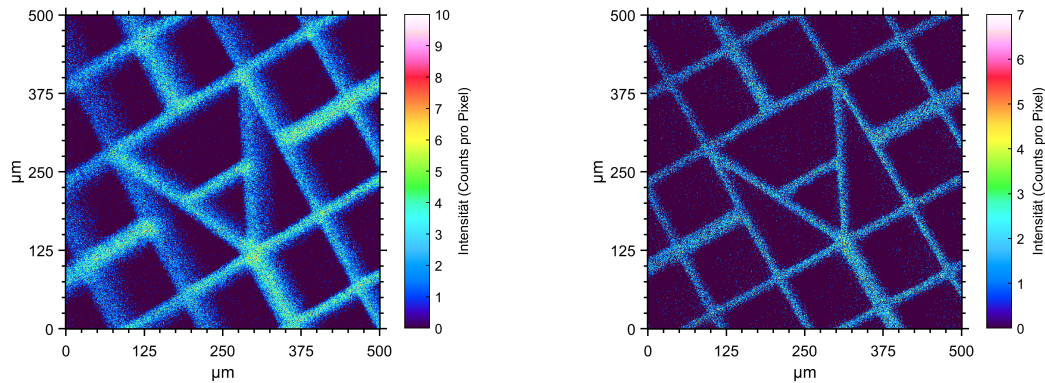
^aIm DC-Modus wird lediglich die gepulste Extraktion deaktiviert und der Extraktor dauerhaft auf Potential gelegt, da der Primärionenstrahl ebenfalls den gesamten Dutycycle über aktiv ist.

Vergleich Bunched und Image Mode

In Abb. 5.2 sind die beiden Modi (BUNCHED/IMAGE) beispielhaft an der Messung eines Cu A-Grids gegenübergestellt, die Kantenlänge eines Quadrats entspricht 125 μ m. In den SI-Bildern (hier wurden nur die Signale der beiden Cu-Isotope summiert) ist deutlich der Unterschied in der lateralen Auflösung zu erkennen, ebenso zeigt sich dies im dargestellten Massenspektrum; im BUNCHED-MODUS lassen sich noch einzelne Substrukturen auflösen (dies kann mitunter "isobarer Untergrund", verursacht durch an der Oberfläche anhaftende Kohlenwasserstoffe sein, die praktisch auf jeder Masse neben den Haupt-Peaks, zu höheren Massen verschoben, auftreten [177]), wohingegen im IMAGE-MODUS nur noch die nominellen Massen zu trennen sind.

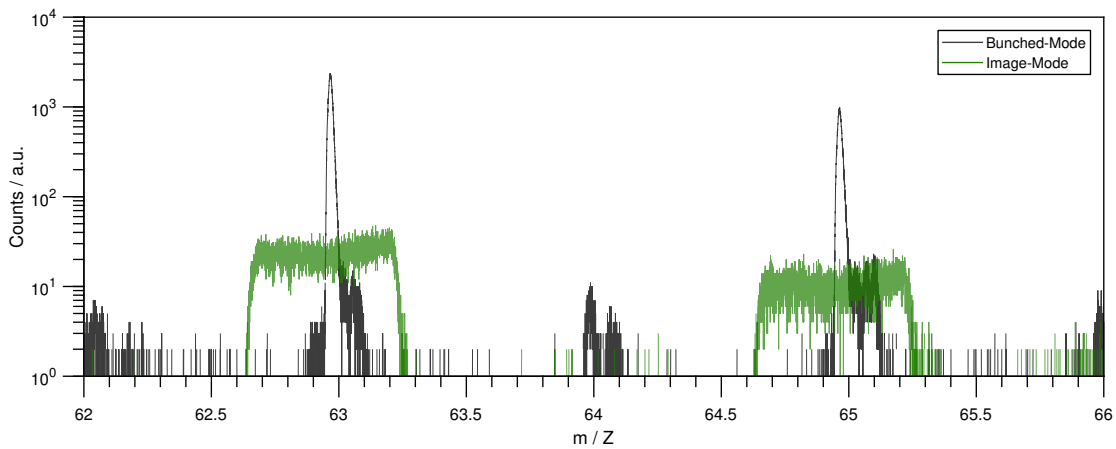
Weitere Ergebnisse zur Leistungsfähigkeit des Systems im regulären SIMS-Modus finden sich in den folgenden Abschnitten. Da sich diese Arbeit allerdings auf die Implementierung

³Private Kommunikation, ION-TOF Usertraining, D. Rading, 2017.



(a) A-Grid im BUNCHED MODE, Summe ^{63}Cu (m/Z 62,95), ^{65}Cu (m/Z 64,95), SIMS⁺, Counts: 237129.

(b) A-Grid im IMAGE MODE, Summe ^{63}Cu (m/Z 62,97), ^{65}Cu (m/Z 64,70), SIMS⁺, Counts: 76020.



(c) Cu-Signale im BUNCHED MODE (grau) und IMAGE MODE (grün), m/Z 62,5–65,5, SIMS⁺.

Abbildung 5.2: Massenspektren und SI-Bilder eines Cu A-Grids im BUNCHED und IMAGE MODE, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 2 Scans.

und Anwendung der Laser-SNMS konzentriert, wird im Folgenden im Rahmen von Anwendungsmessungen nur noch auf weitere Charakteristika der reinen TOF-SIMS Messung eingegangen, wenn dies für das tiefere Verständnis von Relevanz ist.

Settings

Im Folgenden sind einmalig die Betriebsparameter (*Settings*) der Ga-LMIG TOF-SIMS für den Betrieb im BUNCHED MODE und IMAGE MODE tabellarisch zusammengefasst⁴ (Tab. 5.1).

⁴Wie bereits erwähnt, entsprechen die Bezeichnungen aus Gründen der Stringenz denen der *SurfaceLab*-Software.

Die Einstellungen am Analysator sind nur von der Ladung der zu analysierenden Sekundärionen (SIMS⁺- bzw. SIMS⁻-Modus) abhängig und entsprechend identisch für die verschiedenen LMIG-Betriebsmodi (Tab. 5.3). Aufgrund der positiven oder negativen Extraktortopotiale (ANALYZER ENERGY) am Analysator werden die positiv geladenen Primärionen jedoch unterschiedlich abgelenkt, sodass sich die Einstellungen des hintersten Teils der LMIG, dem Bereich für Fokussierung und Strahlpositionierung entsprechend ändern (Tab. 5.2).

Wird ein Isolator mittels TOF-SIMS analysiert und somit in das Extraktionsfeld des Analysators gebracht, resultiert dies, trotz Ladungskompensation, in einem Oberflächenpotential der Probe, das sich vom Erdpotential unterscheidet [73]. Hierdurch ändert sich das effektiv von den Sekundärionen wahrgenommene Extraktionspotential und damit Energie, Eindringtiefe in das Reflektorfeld und somit Flugzeit und -pfad durch den Analysator. Hierdurch kommt es zu einer Verringerung der Massenauflösung, da die Zeitfokussierung erster Ordnung (vgl. Kap. 2.3.1) am Ort des Detektors nicht mehr gegeben ist. Dies macht eine Nachjustage aller ionenoptischen Elemente sowie eine neue Massenkalkulation notwendig. In der vorhandenen *SurfaceLab* Version ist es möglich, über die Einstellung des sogenannten SURFACE POTENTIAL alle Parameter des Analysators gleichzeitig so abzustimmen, dass das veränderte Oberflächenpotential der Probe kompensiert und die Massenauflösung wieder hergestellt wird. Die Justage entspricht damit wieder weitgehend dem Zustand, wie sie ursprünglich gegeben war. Wenn dies bei einer Messung verwendet wurde, ist zugunsten der Übersichtlichkeit lediglich die Einstellung des SURFACE POTENTIAL angegeben, alle resultierenden Parameter lassen sich bei den gegebenen Standardeinstellungen dann in der Software selbst nachvollziehen.

Tabelle 5.1: Settings der Ga-LMIG für TOF-SIMS Messungen.

Setting	BUNCHED MODE	IMAGE MODE
ENERGY	25 000 V	25 000 V
EXTRACTOR	8000 V	8000 V
LENS SOURCE	3570 V	4049 V
X SOURCE	2,50%	1,90%
Y SOURCE	9,47%	13,60%
X CROSSOVER	-22,90%	-21,60%
Y CROSSOVER	-2,30%	-7,10%
WIDTH	11,5 ns	100 ns
BUNCHER	2843 V	0 V
BUNCHER DELAY	135 ns	-

Tabelle 5.2: Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für TOF-SIMS Messungen.

	SIMS ⁺		SIMS ⁻	
	BUNCHED MODE	IMAGE MODE	BUNCHED MODE	IMAGE MODE
SENSITIVITY X	32%	32%	39%	39%
SENSITIVITY Y	80%	80%	74%	74%
LENS TARGET	74,770%	67,453%	74,377%	67,487%
X TARGET	-24,00%	-19,20%	21,30%	27,50%
Y TARGET	0,00%	2,00%	0,00%	4,00%

Tabelle 5.3: Settings des Analysators für TOF-SIMS Messungen.

Setting	SIMS ⁺	SIMS ⁻
ENERGY	2000 V	2000 V
LENS	77,25%	76,10%
X ANALYZER	-20,90%	22,10%
Y ANALYZER	0,00%	-1,10%
REFLECTOR	20 V	-20 V

5.1.3 Auswertung und Darstellung der SIMS-Spektren

Die Messdaten werden am Gerät mittels *SurfaceLab 6.6* aufgenommen und können dort als Spektren und SI-Images dargestellt werden. Um größtmögliche Flexibilität mit den vorhandenen Daten in Verarbeitung sowie Darstellung zu haben, wurden die Rohdaten im .grd-Format aus *SurfaceLab* exportiert und mittels in Matlab geschriebenen Programmen wieder neu eingelesen und weiterverarbeitet. Dies erlaubt individuellen Zugriff auf jedes einzelne der in Abschnitt 5.1.1 angesprochenen Massenspektren. Der zugehörige Code findet sich im Anhang H im Abschnitt H.2.

5.2 Messungen im TOF-SIMS Modus

In diesem Kapitel wird das Leistungsvermögen der Mainzer TOF-SIMS III im regulären TOF-SIMS Betrieb in der Anwendung dargestellt und an verschiedenen Stellen entsprechend ausführlicher diskutiert.

An den hier gezeigten Messungen war D. Schönenbach im Rahmen ihrer Dissertation beteiligt. Konzeption, Auswertung und Interpretation der vorgestellten Daten obliegen dem Autor selbst.

5.2.1 SIMS Messungen an aufgetropfter Np-Lösung

Als einfachstes Modellsystem wurden 5 μl von 10^{-5} M ^{237}Np -Lösung (gelöst in HCl) auf eine Ta-Folie aufgetropft und mit doppelseitig-klebenden Kohlenstoffband auf dem Probenhalter befestigt (die Probe ist im Folgenden als TA-NP bezeichnet). Dies erlaubt eine Messung lateral darstellbarer Strukturen über einen weiten Massenbereich, ausgehend von den leichten Massen des Lösungsmittels und Verunreinigungen auf der Probe (C (m/Z 12), CH-CH₃ (m/Z 13–15), Na (m/Z 22), K (m/Z 39), Ca (m/Z 40)), über die Ta-Folie (m/Z 181) bis hin zu den hohen Massen des Np (m/Z 237) sowie den jeweiligen Oxiden. An dieser Stelle wurde das langlebige und endlagerrelevante ^{237}Np gewählt, da die Messungen einer komplexen Probe in Abschnitt 5.2.2 ebenfalls die Verteilung desselben Actinidenisotops untersuchen und somit erste Erfahrungen mit der Interpretation von Massenspektren in diesem Massenbereich gesammelt werden können⁵.

In den im Folgenden dargestellten Messungen sollen lediglich Charakteristika von Messungen mit dem Mainzer TOF-SIMS III sowie der Effekt des *Sputtercleanings* demonstriert werden. Da diese Arbeit nicht Analytik mittels klassischer TOF-SIMS behandelt, wird für tiefergehende Analysen und Interpretationen auf weitreichend verfügbare Literatur zu diesen Themen verwiesen.

In Tab. 5.4 sind die relevanten Messparameter der Messung der Probe TA-NP zusammengefasst. Die SIMS⁺-Messung erfolgte über 30 Scans im BUNCHED MODE in einem FOV von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ bei einer Auflösung von 256×256 Pixel⁶.

Abbildung 5.3 zeigt das gesamte Massenspektrum in logarithmischer Darstellung sowie das daraus generierte SI-Bild ("Gesamtionenbild")⁷ und ein Foto der Probe mit dem aufgenommenen FOV.

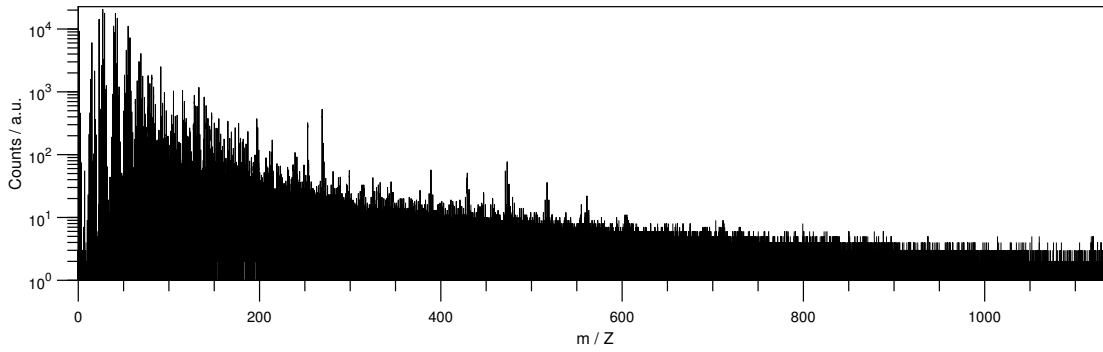
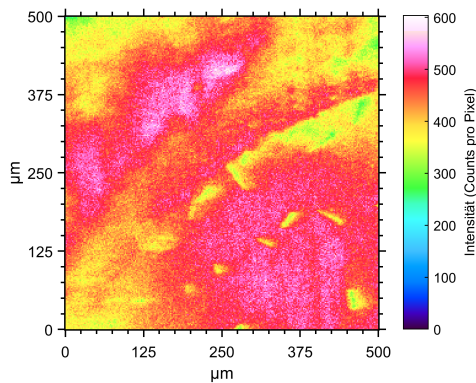
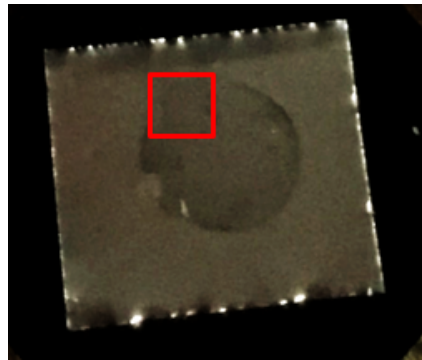
Tabelle 5.4: Messparameter TA-NP.

Analyse	Ga-LMIG	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Scans
SIMS ⁺	BUNCHED	500×500	256×256	30

⁵Dies ist ebenfalls stellvertretend für andere Actinide im hohen Massenbereich zu verstehen, die SNMS-Untersuchungen werden sich rein mit Pu beschäftigen.

⁶Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird für diese Informationen nur noch eine entsprechende Tabelle angegeben und bei Abweichungen dies separat im Text erwähnt.

⁷Dies entspricht einem Massenbereich von m/Z 0–1145, dessen Maximum durch die gewählte CYCLE TIME des Gerätes vorgegeben ist.

(a) TA-NP, m/Z 0–1145, SIMS⁺.(b) TA-NP, m/Z 0–1145, SIMS⁺, Counts: 29510017.

(c) Foto von TA-NP, der rote Rahmen entspricht dem aufgenommenen FOV

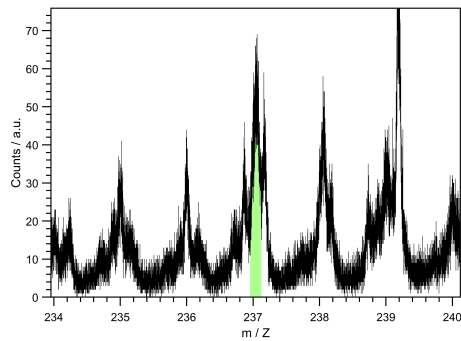
Abbildung 5.3: TA-NP, Massenspektrum und Gesamtionenbild, 0–1145 m/Z und auf einem Foto der Probe gekennzeichnete Messposition.

Im Spektrum zeigt sich sofort eines der großen Probleme der Interpretation und Auswertung von TOF-SIMS Spektren: Aufgrund der oberflächlichen Anhaftung von Kohlenwasserstoffen, Eintrag von Verunreinigungen bei Probenpräparation und -lagerung sowie Silikonöle und deren Fragmente aus Klebeband zur Befestigung von Proben gibt es nahezu auf jeder Masse im Spektrum ein Signal, sogar weit über den Bereich der erwarteten Massen hinaus. Dies ist ein bekanntes Problem in TOF-SIMS Analysen [177] und geht mitunter soweit, dass beim Transport von Proben, die ein möglichst kontaminationsfreies Spektrum voraussetzen, diese nicht in handelsüblichen Plastikdöschen oder Tüten transportiert werden dürfen (vgl. [47, Kap. 15]). Es ist darüber hinaus *nicht* möglich, jeden Peak in einem TOF-SIMS Spektrum zuzuordnen und zu interpretieren. Da das gezeigte Massenspektrum nur einer einleitenden Illustration dient und TOF-SIMS Analysen im Weiteren nicht der tiefere Fokus dieser Arbeit darstellen, wird auf diese bekannte Problematik nur noch bei Bedarf eingegangen und auch hier für weitere Informationen und Lösungsansätze auf die weitreichend verfügbare Literatur verwiesen. Eine Möglichkeit, dieses Problem stark einzudämmen, liegt allerdings in der Laser-SNMS, was in Kap. 6 näher diskutiert wird.

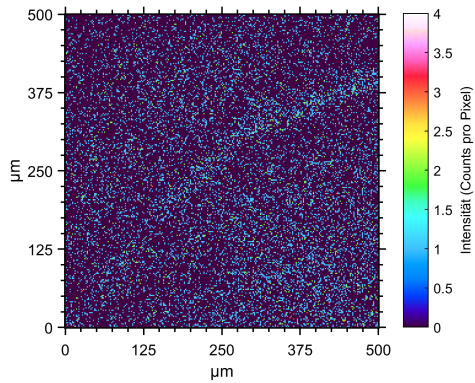
Die Struktur des Tropfens ist im Ionenbild 5.3b andeutungsweise zu erkennen. Der Bildausschnitt wurde so gewählt, dass der Rand des Tropfens etwa die Winkelhalbierende bildet. Da für jeden Pixel ein komplettes Massenspektrum aufgenommen wird, ist es weiterhin möglich, ein SI-Bild für einzelne Massenbereiche zu erstellen und so Elementverteilungen und Strukturen herauszustellen. Dies ist in den folgenden Abbildungen 5.4–5.5 beispielhaft illustriert. Die für das Ionenbild integrierten Massenbereiche sind hellgrün schraffiert und das identifizierte Element/Isotop angegeben.

In den Abb. 5.4 und 5.5 sind die Spektren und SI-Bilder für Np, Ta sowie deren Oxide und Dioxide gezeigt. Die angegebene Masse bestimmt sich aus der Mitte des Integrationsbereichs. Im Spektrum liegen die Peaks für NpO und NpO₂ deutlich über dem umliegenden Untergrund, wohingegen sich das Signal für Np kaum von den Nebenstrukturen abhebt. Um jeweils eine Masseneinheit verschoben ist jeweils noch eine zugehörige Hydridspezies zu erkennen, wie sie in jedem SIMS-Massenspektrum auftritt [177].

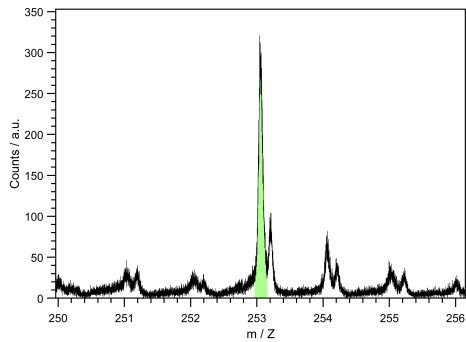
Innerhalb der einzelnen SI-Bilder lassen sich für die Np-Oxide bereits die Konturen des Tropfens erkennen, wenn auch nur sehr schwach. Im Spektrum ist das Signal für elementares Np an dieser Stelle lediglich durch das Auftreten der Oxide bestätigt und entsprechend zugeordnet worden. In der Intensitätsverteilung des SI-Bildes sieht man jedoch, dass sich hier außer dem Rand des Tropfen selbst kein klarer Unterschied zwischen Bereichen innerhalb und außerhalb des Tropfens auszumachen ist.



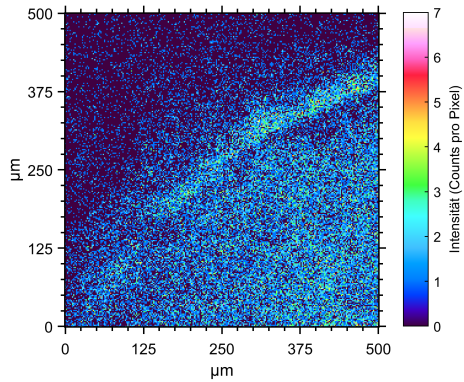
(a) TA-NP, Np (m/Z 237,04).



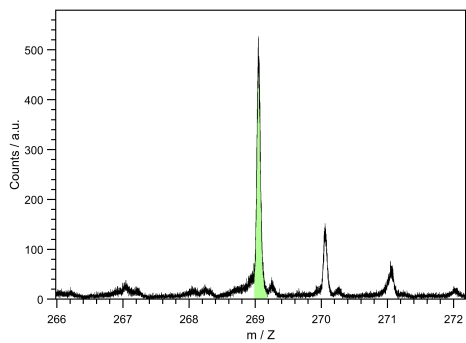
(b) TA-NP, Np (m/Z 237,04), Counts: 13148.



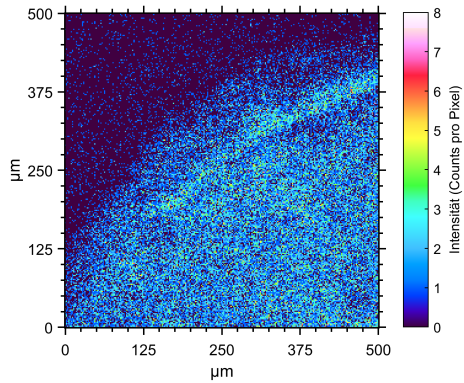
(c) TA-NP, NpO (m/Z 253,06).



(d) TA-NP, NpO (m/Z 253,06), Counts: 46529.



(e) [TA-NP, NpO₂ (m/Z 269,08).



(f) TA-NP, NpO₂ (m/Z 269,08), Counts: 62630.

Abbildung 5.4: TA-NP, Massenspektren und SI-Bilder Np, NpO, NpO₂, SIMS⁺.

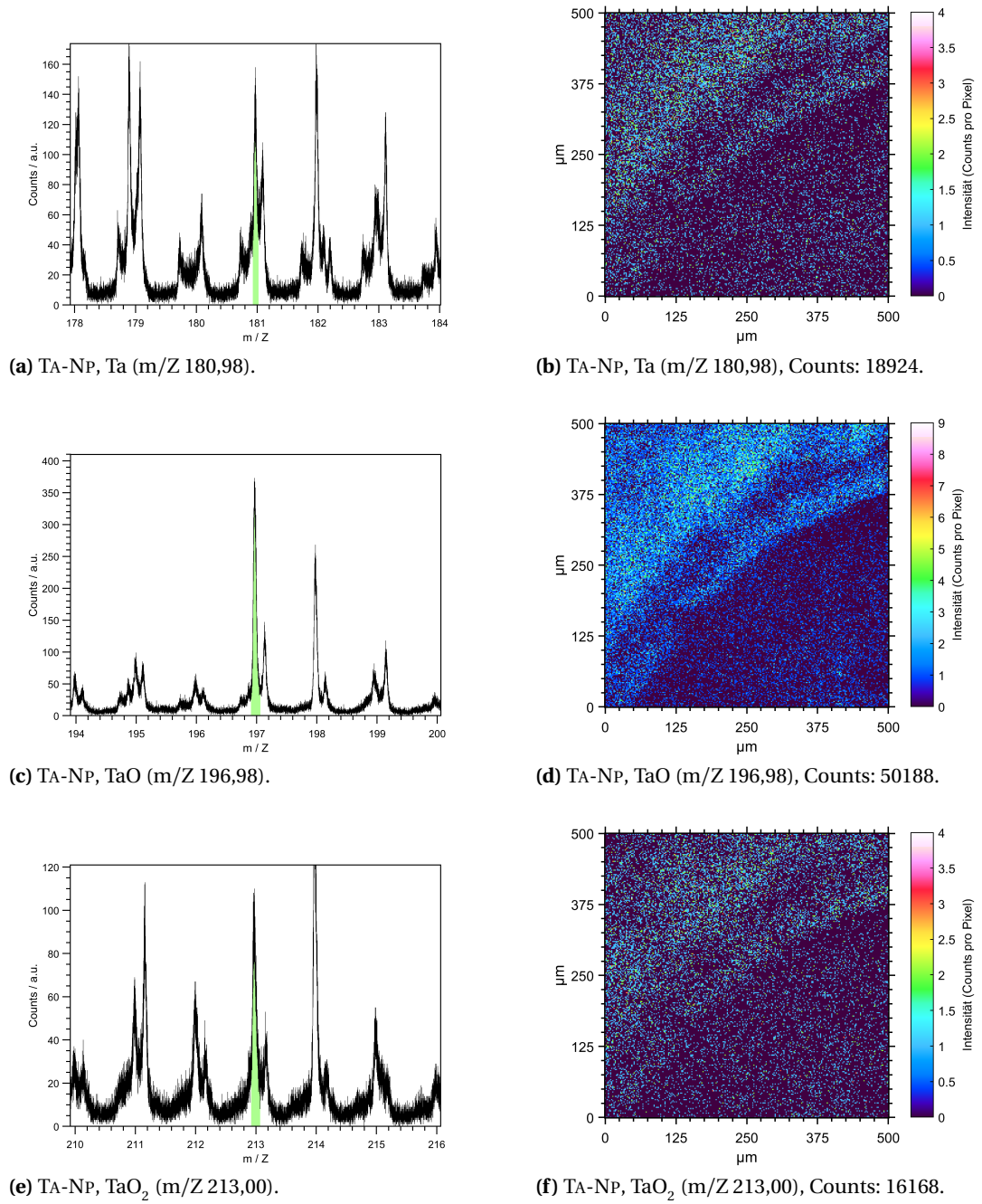


Abbildung 5.5: TA-NP, Massenspektren und SI-Bilder Ta, TaO, TaO₂, SIMS⁺.

Für die Elementverteilung des Ta zeichnet sich ein ähnliches Bild, wie in Abb. 5.5 zu erkennen. Die Intensitäten der Ionenbilder sind vergleichsweise gering, jedoch ist deutlich der komplimentäre Ausschnitt zu den SI-Bildern des Np zu sehen. Dort, wo der Tropfen das Substrat bedeckt, ist das Ta-Signal der Folie deutlich abgeschwächt.

Aufgrund unterschiedlicher Sputteryields, Ionisationseffizienzen und Einflüsse umgebender Elemente (Matrixeffekt) [11, 43, 44, 80–84, 177, 178] im SIMS-Prozess lassen sich über die jeweiligen Intensitäten keine quantitativen und ohne Kenntnis von Referenzen, bei nicht eindeutigen Signalen, nur schwer qualitative Aussagen über das Vorkommen der jeweiligen Elemente treffen. Ta ist beispielsweise als unterliegende Metallfolie im großen Überschuss gegenüber Np vorhanden, was die registrierten Ereignisse aber in dieser Form nicht wiedergeben. Auf die Probleme der Quantifizierung mittels TOF-SIMS wird an dieser Stelle allerdings nicht weiter eingegangen.

Ein Grund für den schlechten Kontrast der Signale im Spektrum liegt in einem Überzug der Probe mit Verunreinigungen, wie im Übersichtsspektrum in Abb. 5.3 deutlich wird. An dieser Stelle wird nun der Effekt des in Kap. 5.1.2 erwähnten *Sputtercleanings* demonstriert.

Sputtercleaning

Im Bereich von $\sim 125 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$ in horizontaler Richtung des gezeigten FOV wurde die Probe für 2 Scans im ungepulsten DC-MODUS abgerastert⁸ und danach erneut das gesamte FOVSIMS⁺ gemessen. Dieses Vorgehen wurde zwei Mal wiederholt. In einem dritten Schritt wurde das *komplette* FOV für 6 Scans nochmals mit *Sputtercleaning* behandelt und eine SIMS⁺-Messung durchgeführt:

- 2 Scans DC-MODE, FOV: 125–500 μm (horizontal)
- SIMS⁺-Messung "TA-NP-SPUT-1" (Tab. 5.5)
- 2 Scans DC-MODE, FOV: 125–500 μm (horizontal)
- SIMS⁺-Messung "TA-NP-SPUT-2" (Tab. 5.5)
- 6 Scans DC-MODE, FOV: $500 \times 500 \mu\text{m}^2$
- SIMS⁺-Messung "TA-NP-SPUT-3" (Tab. 5.5)

Tabelle 5.5: Messparameter TA-NP-SPUT-1, TA-NP-SPUT-2, TA-NP-SPUT-3.

Analyse	Ga-LMIG	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Scans
SIMS ⁺	BUNCHED	500×500	256×256	30

⁸Um dies zu erreichen, wurde das FOV der Ga-LMIG mittels des XTARGET-Ablenkens entsprechend nach rechts verschoben. Da apparativ nicht anders möglich, wurde im DC-MODUS weiterhin ein Feld von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ abgerastert. Für die folgenden SIMS-Messungen wurde das ursprüngliche FOV ausgewählt, sodass sich der gewünschte Effekt ergibt.

Den Effekt des *Sputtercleanings* im Verlauf der ersten beiden Sputtervorgänge zeigt Abb. 5.7 anhand der SI-Bilder für Ta, TaO, TaO₂ sowie angelagerter Kohlenwasserstoffe und entsprechender Fragmente C, CH, CH₂ und CH₃.

Zugunsten eines besseren Kontrastes wurden hier jeweils die SI-Bilder der einzelnen Peaks summiert.

In der linken Spalte ist die Abnahme der Kohlenwasserstoffe in dem mit *Sputtercleaning* behandelten Bereich zu erkennen, was sich auch in den entsprechenden Gesamtintensitäten widerspiegelt. Deutlicher zu erkennen ist der Effekt im Falle der Ta-Folie, deren Intensität sich jetzt deutlich im entsprechend behandelten Bereich abhebt. Die obere Hälfte zeigt eine etwas höhere Intensität, was darin begründet liegt, dass dieser Teil der Folie nicht zusätzlich von dem Tropfen bedeckt ist.

Über die drei Sputtervorgänge TA-NP-SPUT 1–3 hinweg bleibt TaO das stärkste Signal (vgl. Abb. 5.6a - eine vermeintliche Verringerung des Ta-Signals liegt voraussichtlich eher an einer Überschätzung des Signals durch Verunreinigungen/Untergrundüberlagerung vor dem *Sputtercleaning*, unter Betrachtung von Abb. 5.5a)).

Dieses Verhalten deckt sich mit der Literatur: Franzreb et al. [179] berichten beispielsweise von TOF-SIMS und Laser-SNMS Untersuchungen an natürlich gewachsenen Ta₂O₅-Oxidschichten auf Ta-Folie. In der Arbeit der Autoren wird u.a. ebenfalls ein Ga⁺-Strahl zur Analyse und *Sputtercleaning* eingesetzt, wobei hier zwischen *jedem* Scan die Ga-LMIG auch für einen *Sputtercleaning*-Zyklus zum Einsatz kam. Die Autoren führen eine Tiefenprofilierung an der Probe durch und beobachten einen identischen Signalverlauf in den oberen Schichten (vgl. Abb. 5 in [179]), als auch eine oberflächliche Kontamination mit Kohlenwasserstoffen.

Es ist in der Literatur weitreichend bekannt, dass es durch den Sputtervorgang mit höheren Targetströmen bzw. -dosen zu einer Reduktion von Metalloxiden kommen kann [42, 60, 179–182], allerdings ist ein solcher Verlauf in diesen Messungen noch nicht zu erwarten, was sich ebenfalls mit dem Verlauf der genannten Literaturdaten deckt. Die hier durchgeführten Reinigungszyklen waren für einen solchen, direkt sichtbaren Effekt zu kurz, die Oberfläche der Probe ist nach den *Sputtercleaning*-Vorgängen hoch reaktiv für erneute Anlagerung von Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen [42, 179, 180] und kann nach diesen Reinigungsvorgängen und während der SIMS-Messungen weiter reagieren.⁹ Weiterhin wurde erst vor Messung TA-NP-SPUT-3 das gesamte FOV mit *Sputtercleaning* behandelt und der Einfluss des HCl Tropfens, der einen Großteil des FOV ausmacht, ist hier ebenfalls nicht abzuschätzen.

Eine genauere Betrachtung der Effekte von *Sputtercleaning* auf SIMS-Spektren sind allerdings nicht Kernbestandteil dieser Arbeit, sodass an dieser Stelle nur festgehalten wird, dass die Reinigung von oberflächlichen Kohlenwasserstoffverunreinigungen und gebildeten Oxidschichten mittels *Sputtercleanings* erfolgreich ist und einen besseren Kontrast in Spektren und SI-Bildern liefert.

Der tiefere und weitere Einfluss von Reduktion zeigt sich, in Übereinstimmung mit der Li-

⁹Die Targetströme während der eigentlichen SIMS-Messung im pA-Bereich haben keinen Einfluss auf die chemische Beschaffenheit der Probe.

teratur (beispielhaft [42, 86, 179]), deutlicher in Untersuchungen mittels Laser-SNMS und wird im entsprechenden Kapitel weiter behandelt. Aufgrund der breiten Datenlage in der Literatur zu Ta bzw. Ta_2O_5 wurde dieser Vergleich hier herangezogen und für Np ebenfalls nicht näher erörtert.

Der Einfluss auf den Kontrast der Spektren und zugehörigen SI-Bilder für die Np-Signale ist in Abb. 5.8 dargestellt. Hierfür wurden die Messungen TA-NP, TA-NP-SPUT-1 und TA-NP-SPUT-3 herangezogen.

Hier zeigt sich ebenso eine Erhöhung der Np-Signale, die sich jetzt deutlich vom ebenfalls verringerten Untergrund abheben. Diese Zunahme an Kontrast zeigt sich auch in den SI-Bildern. Das *Sputtercleaning* hatte hier denselben Effekt wie beim Ta-Signal der Folie, wobei auch hier für ein kontrastreicheres Signal längere Messungen notwendig sind. Hauptsächlich zeigt sich hier die Befreiung der Probenoberfläche von Verunreinigungen.

Weiterhin hat sich der größte Anteil am Np-Signal von NpO_2 in Richtung des NpO verschoben (s. Abb. 5.6b). Dies entspricht der Erwartung, analog zu den Beobachtungen am Ta, da keine Bedingungen erreicht sind, die eine massive, sichtbare Reduktion des Probenmaterials erlauben. Für die Reduktion von Actiniden durch Sputtern mit Ionenstrahlen gibt es in der Literatur keine Daten zu Np, aber weitreichende Information zu identischen Untersuchungen, vor allem an U und vereinzelt Pu (Franzmann et al.) [14, 42, 86, 115, 183–186], was für Np allerdings ein ähnliches Verhalten erwarten lässt. Über unterschiedliche Anteile in der *Neutralteilchenfraktion* der gesputterten Teilchen nach dem *Sputtercleaning* wird detaillierter im Kapitel zur Laser-SNMS (s. Kap. 6) diskutiert.

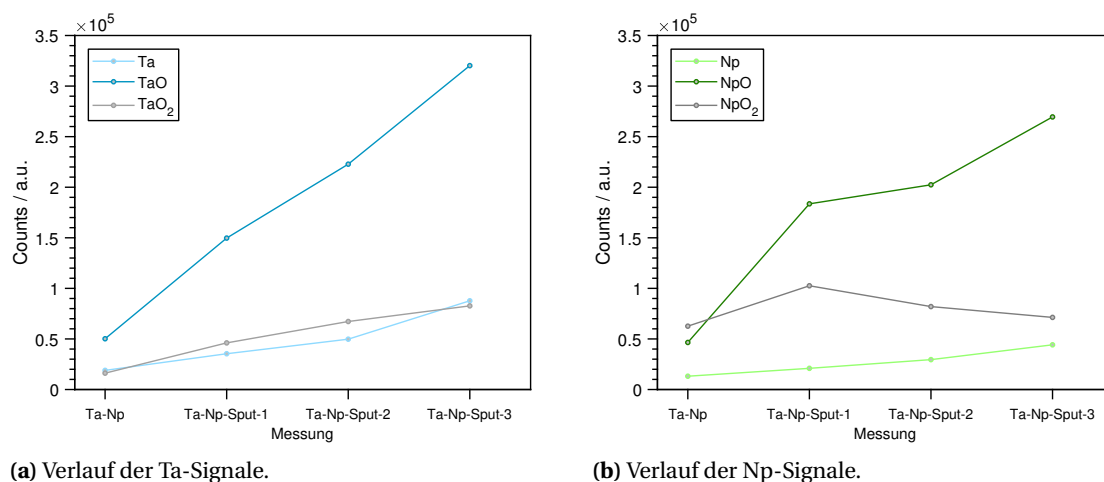
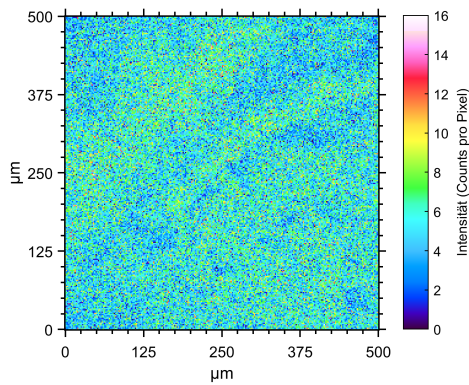
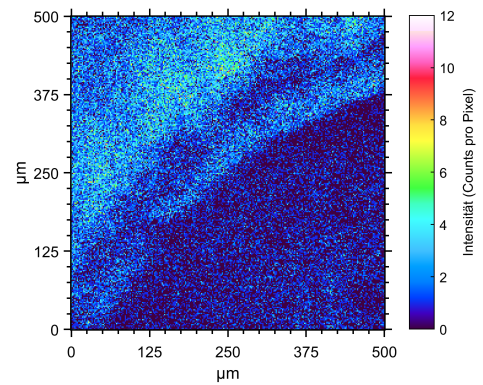


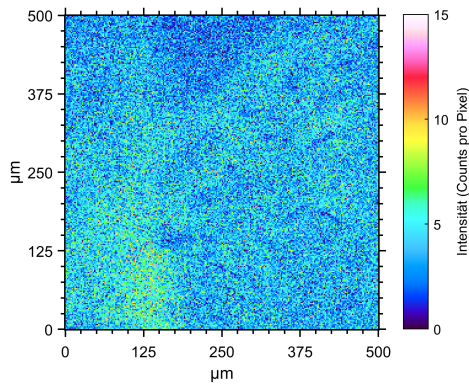
Abbildung 5.6: Verlauf der Ta- und Np-Signale für die Messungen TA-NP, TA-NP-SPUT-1–3.



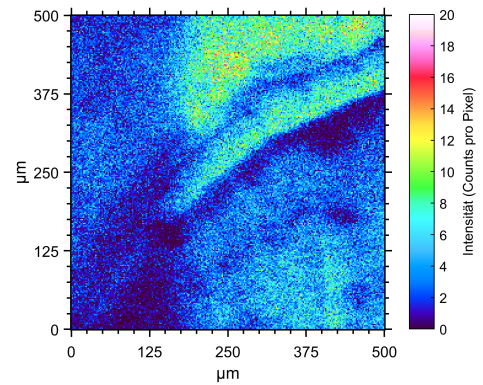
(a) TA-NP, Summe C (m/Z 12,00),
CH (m/Z 13,01), CH₂ (m/Z 14,01),
CH₃ (m/Z 15,02), Counts: 348851.



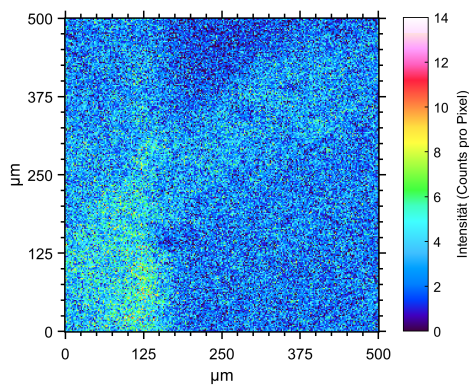
(b) TA-NP, Summe Ta (m/Z 180,98),
TaO (m/Z 196,98), TaO₂ (m/Z 213,00),
Counts: 85280.



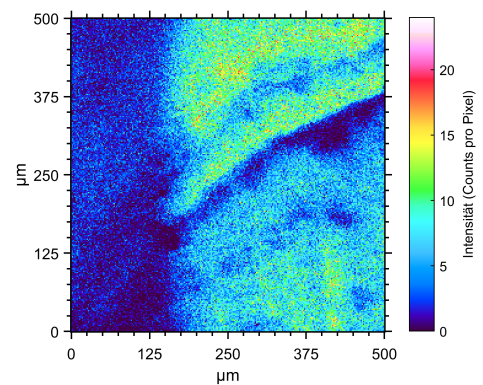
(c) TA-NP-SPUT-1, Summe C (m/Z 12,00),
CH (m/Z 13,01), CH₂ (m/Z 14,02),
CH₃ (m/Z 15,03), Counts: 253377.



(d) TA-NP-SPUT-1, Summe Ta (m/Z 180,97),
TaO (m/Z 196,98), TaO₂ (m/Z 212,99),
Counts: 231179.

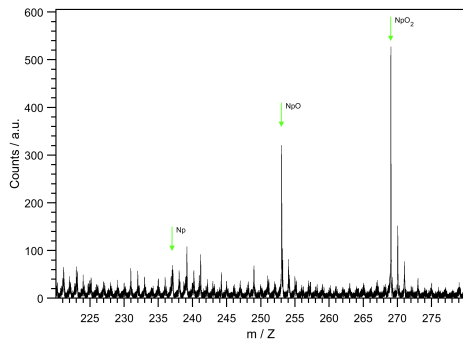


(e) TA-NP-SPUT-2, Summe C (m/Z 12,00),
CH (m/Z 13,01), CH₂ (m/Z 14,01),
CH₃ (m/Z 15,02), Counts: 182805.

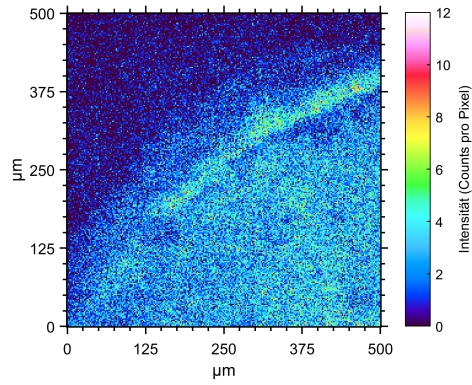


(f) TA-NP-SPUT-2, Summe Ta (m/Z 180,98),
TaO (m/Z 196,99), TaO₂ (m/Z 213,01),
Counts: 339796.

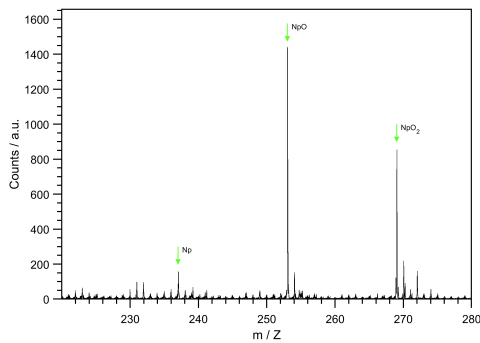
Abbildung 5.7: SI-Bilder C, CH, CH₂, CH₃, Ta, TaO, TaO₂, SIMS⁺.



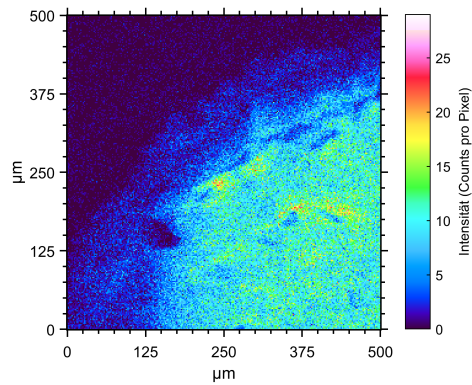
(a) TA-NP, m/Z 220–280.



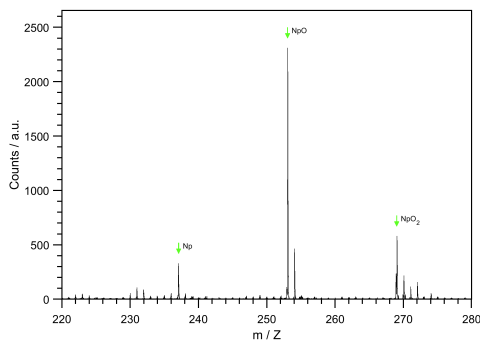
(b) TA-NP, Summe Np (m/Z 237,04),
NpO (m/Z 253,06), NpO₂ (m/Z 269,08),
Counts: 122307.



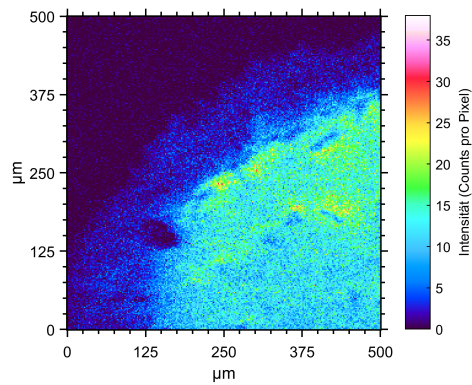
(c) TA-NP-SPUT-1, m/Z 220–280.



(d) TA-NP-SPUT-1, Summe Np (m/Z 237,09),
NpO (m/Z 253,09), NpO₂ (m/Z 269,09),
Counts: 307080.



(e) TA-NP-SPUT-3, m/Z 220–280.



(f) TA-NP-SPUT-3, Summe Np (m/Z 237,16),
NpO (m/Z 253,16), NpO₂ (m/Z 269,10),
Counts: 384976.

Abbildung 5.8: Massenspektren und SI-Bilder Np, NpO, NpO₂, SIMS⁺.

5.2.2 SIMS Messungen an mit Np kontaktiertem Opalinuston

Wie bereits in Kap. 1 angesprochen, zielt die Entwicklung des Mainzer Laser-SNMS Systems auf eine Anwendung und Verbesserung der Nachweiseffizienz von Radionukliden an Sorptions- und vor allem Diffusionsproben ab. Hierbei spielt die Diffusion in Opalinuston (OPA) hinsichtlich der redoxaktiven, immobilisierenden Phasen im Ton eine große Rolle. Die Verteilung und etwaige Korrelationen zwischen im Ton enthaltenen Elementen und den Radionukliden soll mittels dieser Technik untersucht werden. Da über die Laser-SNMS lediglich die Radionuklide gezielt angesprochen werden, muss ein Nachweis der anderen Elemente sowie die Aufnahme der entsprechenden SI-Bilder über reguläre SIMS-Messungen erfolgen.

In diesem Abschnitt sollen exemplarisch die Anwendung der TOF-SIMS auf diese Art Probe sowie damit verbundene Schwierigkeiten beim Nachweis geringerer Mengen an Radionuklid kurz demonstriert werden.

Um die Leistungsfähigkeit des neu in Betrieb genommenen Systems für diesen Zweck zu untersuchen, stand zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine Probe aus einem OPA/Np-Diffusionsexperiment zur Verfügung.

Diese wurde von J. Börner im Rahmen seiner Dissertationsarbeit angefertigt [8] und freundlicherweise für diese Messungen zur Verfügung gestellt. Für eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Vorgehens sowie weiteren Untersuchungen mittels anderer Methoden wird auf die Literatur verwiesen. An dieser Stelle werden nur kurz die für die Probenzusammensetzung relevanten Parameter erklärt.

Präparation der Probe

Bei dem in Börners Experiment verwendeten Bohrkern handelt es sich um aeroben¹⁰ OPA aus dem Felslabor Mont Terri, Schweiz und ist in der Arbeit mit NP-2 bezeichnet. In den Untersuchungen von Börner sollten die Bedingungen hoher Salinitäten des Hintergrundelektrolyten (OPA-Porenwasser), gültig für norddeutsche Tonvorkommen, nachgebildet werden. Als vereinfachtes Modellsystem wurde für Probe NP-2 mit $\text{CaCO}_{3(s)}$ gesättigte 1 M NaCl-Lösung als Hintergrundelektrolyt verwendet.

Im Rahmen eines Diffusionsexperiments wird ein OPA-Bohrkern in eine dafür speziell angefertigte Diffusionszelle eingebaut und auf der sogenannten *Primärseite* kontinuierlich mit einer Lösung, die den Hintergrundelektrolyt und das Radionuklid enthält, hier $8\mu\text{M}$ $^{237}\text{Np(V)}$, umspült (vgl. Abb. 5.9). Am anderen Ende des Bohrkerns, der *Sekundärseite* befindet sich die gleiche Lösung, allerdings ohne Radionuklid. Aufgrund des Konzentrationsgefälles kommt es zur einer Diffusion des Np durch den Ton [187]. Die relevanten Bedingun-

¹⁰Nicht unter Luftausschluss gelagert und behandelt.

gen der Probenpräparation bei Börner sind in Tab. 5.6 kurz zusammengefasst¹¹. Nach einer definierten Kontaktzeit wird der Bohrkern entnommen und entlang der Diffusionsrichtung in mehrere Scheiben gespalten (s. Abb. 5.9b). Für die hier gezeigten Messungen mittels TOF-SIMS wurde eine von Börner nicht verwendete Scheibe des Bohrkerns NP-2 verwendet und ist im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit OPA-NP bezeichnet.

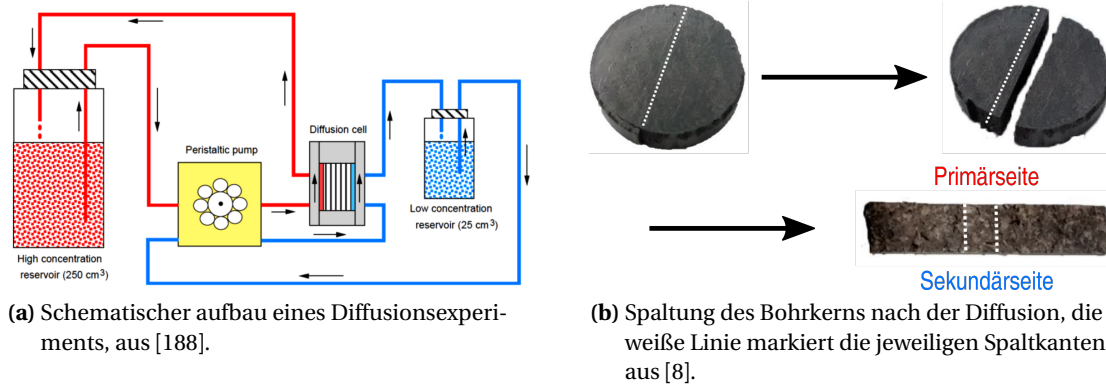


Abbildung 5.9: Probenpräparation von Diffusionsproben.

Tabelle 5.6: Herstellungsbedingungen der Probe OPA-NP, aus [8].

Hintergrundelektrolyt	pH	Diffusionszeit / d	Porosität
1 M NaCl	8,1	61	0,13

Zusammensetzung von Opalinuston und Messung von Referenzproben

Wie Abb. 5.10 zu entnehmen, besitzt Opalinuston eine starke Heterogenität. Zu etwa zwei Dritteln setzt sich OPA aus verschiedenen Tonmineralien zusammen, als hier wichtige Hauptbestandteile sind zu nennen die Schichtsilikate Kaolinit (Hauptelemente Al, Si, O), Illit oder Illit/Smektit-Wechselagerungen (Hauptelemente Mg, Al, Si, K, Ca, O) und Montmorillonit (Hauptelemente Na, Mg, Al, Si, O). Die nächstgrößeren Anteile bilden Quarz (Hauptelemente Si, O), Calcit (Hauptelemente Ca, C, O) sowie unter den Fe(II)-Mineralen Pyrit (Hauptelemente Fe, S) und Siderit (Hauptelement Fe, C, O). Der Rest des Tons konstituiert sich aus Albit, Kalifeldspat und Organik. Aufgrund ihrer geringen Anteile und hier vernachlässigbaren Auswirkungen auf die Untersuchungen, werden diese drei im Folgenden nicht weiter diskutiert.

¹¹Der Parameter der Porosität ist wichtig für die spätere Berechnung der Diffusionskoeffizienten in Diffusionsexperimenten und ist lediglich aus Gründen der Vollständigkeit angegeben.

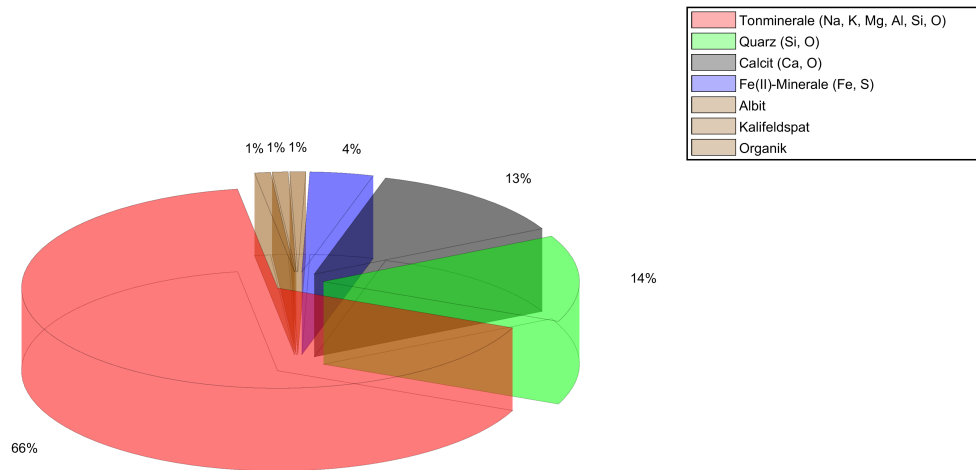


Abbildung 5.10: Zusammensetzung von Opalinuston, aus [5]. In Klammern sind die jeweiligen Hauptelemente der Bestandteile gegeben.

Aufgrund großen Anzahl an Peaks in einem TOF-SIMS Spektrum über einen weit verteilten Massenbereich (vgl. beispielsweise Abb. 5.3a), muss für die Interpretation komplexer Spektren, gerade heterogener Proben, häufig auf Datenbanken, Referenzproben oder eine genaue Kenntnis der Probenpräparation zurückgegriffen werden [176, 189].

Aus diesem Grund wurden für die Interpretation der OPA-Probe zunächst Proben der vier wichtigsten OPA-Bestandteile als Referenzen untersucht (s. Tab. 5.7¹²). Die Referenzmaterialien wurden gemösert und anschließend auf kleinen Cu-Probentellern in In-Folie gepresst und auf dem TOF-SIMS Probenhalter montiert. Für die Pyritprobe war keine Aufladung zu beobachten und es konnte auf eine Ladungskompensation verzichtet werden. Bei den anderen Proben wurde entsprechend die *Floodgun* eingesetzt. Die Messparameter sind in den Tabellen 5.8 bzw. 5.9 zusammengefasst.

¹²NB: Die Stöchiometrie der Minerale kann abhängig von Vorkommen und Herstellung variieren und ist gemittelt angegeben [190]. Je nach Vorkommen oder durch einen Aufreinigungsprozess kann das mit M^+ bezeichnete Kation durch ein Kation mit ähnlichem Ionenradius, beispielsweise durch Na^+ ersetzt werden [191–193]. Auf Siderit ($Fe[CO_3]$) wurde an dieser Stelle verzichtet, da sich hier neben Fe lediglich Bestandteile des Carbonats zeigen könnten, was bei allgegenwärtigem C und O in TOF-SIMS Spektren, vor allem in Umweltproben wie Ton, keinerlei Aussagekraft besitzt.

Tabelle 5.7: Referenzproben der wichtigsten OPA-Bestandteile. Die Summenformeln sind gemittelte Werte aus [190].

Probe	Summenformel
Pyrit ¹	FeS ₂
Kaolinit Kga-1b ²	Al ₂ [Si ₂ O ₅ (OH) ₄]
Montmorillonit STx-1 ²	M _{0,4} ⁺ (Al _{1,5} Fe _{0,1} ³⁺ Mg _{0,4}) ₂ [Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]
Illit du Puy ³	K _{0,7} M _{0,7} ⁺ (Al,Fe ³⁺) _{1,7} (Mg,Fe ²⁺) _{0,3} [Si _{3,5} Al _{0,5} O ₁₀ (OH) ₂]

1: Alfa Aesar

2: The Clay Minerals Society

3: <260 µm gesiebt, Le Puy-en-Velay

Tabelle 5.8: Messparameter der Pyrit-Probe.

Analyse	Ga-LMIG	FOV / µm ²	Auflösung / Pixel	Scans
SIMS ⁺	BUNCHED	500 × 500	256 × 256	100
SIMS ⁻	BUNCHED	500 × 500	256 × 256	100

Tabelle 5.9: Messparameter der Proben Kaolinit Kga-1b, Montmorillonit STx-1 und Illit du Puy.

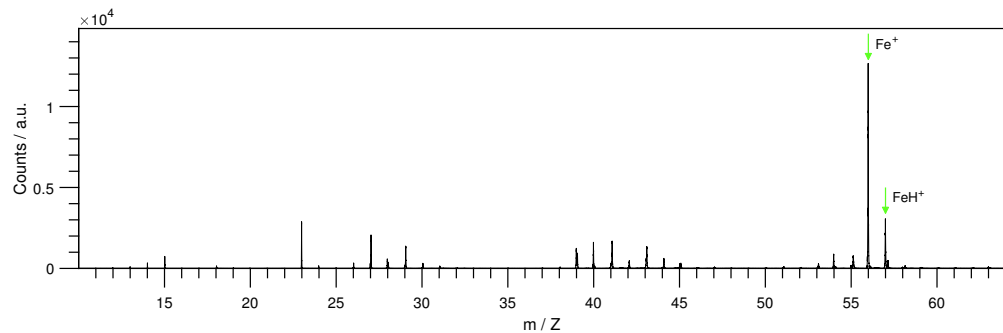
Analyse	Ga-LMIG	Surface Potential / V	FOV / µm ²	Auflösung / Pixel	Scans
SIMS ⁺	BUNCHED	-50,0	500 × 500	256 × 256	100

In den Abb. 5.11 sowie 5.12 sind die SIMS⁺- bzw. SIMS⁻-Spektren der Pyritprobe bzw. der Schichtsilikate dargestellt. Es sei an dieser Stelle erneut angemerkt, dass aufgrund von Matrixeffekten und unterschiedlicher Yields die Signalintensität keinerlei Rückschlüsse auf die tatsächlichen Mengen oder eine korrekte Wiedergabe der jeweiligen Stöchiometrie zulassen; hier sei lediglich das Auftreten bzw. Fehlen bestimmter Signale relevant.

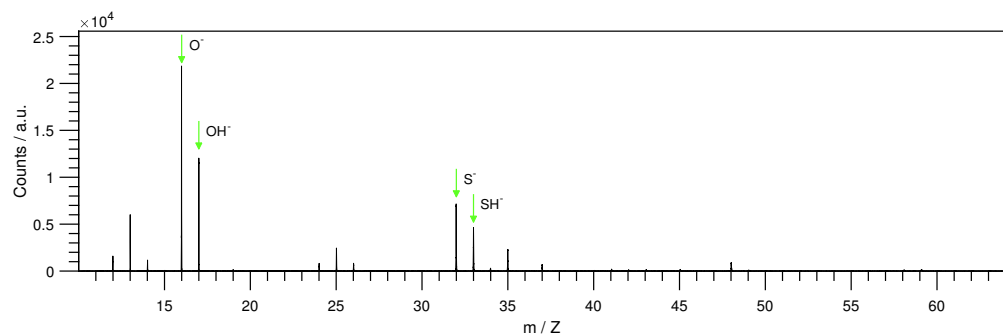
Das SIMS⁺-Spektrum des Pyrit zeigt das erwartet starke Fe-Signal sowie ein zugehöriges Hydrid-Signal. Im SIMS⁻-Spektrum stellt sich dasselbe Verhalten für die Schwefel- und Sauerstoffsignale dar.

Im Falle der drei Schichtsilikate zeigen sich in jedem der Spektren deutlich die Signale für Al und Si sowie die jeweils charakteristischen weiteren Hauptelemente K (Illit) sowie Mg (Illit, Montmorillonit). Im STx-1 Montmorillonit ist Na enthalten, was das Auftreten dieses Signals erklärt. Das hier Ca zugeordnete Signal im Illit kann aus eine Mischung aus Verunreinigung und einer Interferenz von KH stammen, ist für die weitere Interpretation aber nicht relevant.

Zusammen mit den Np-Spektren aus Abschnitt 5.2.1 sind damit die für die Untersuchung der Probe OPA-NP interessanten Referenzspektren bekannt.

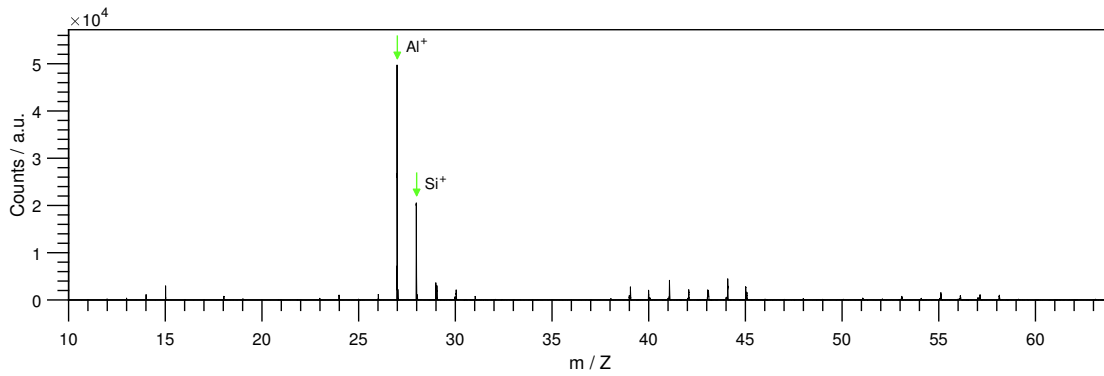


(a) Pyrit, m/Z 0–64, SIMS⁺.

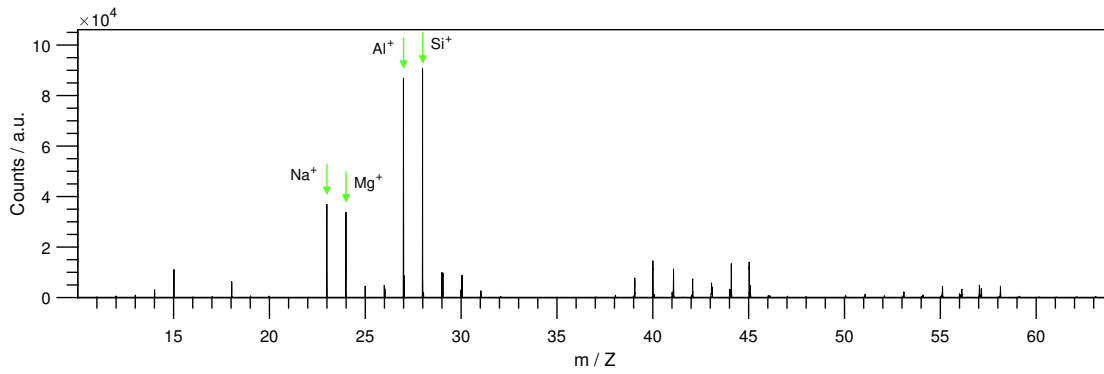


(b) Pyrit, m/Z 0–64, SIMS⁻.

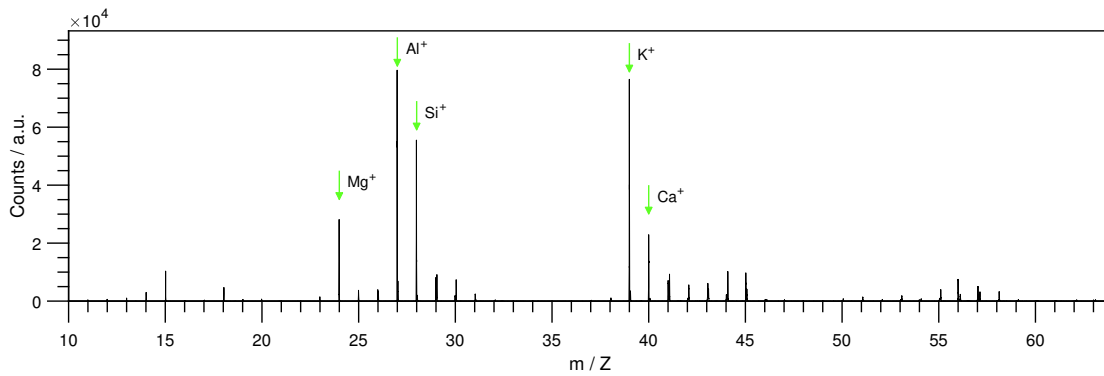
Abbildung 5.11: Massenspektren der der Pyritprobe.



(a) Kaolinit Kga-1b, m/Z 0–64, SIMS⁺.



(b) Montmorillonit STx-1, m/Z 0–64, SIMS⁺.



(c) Illit du Puy, m/Z 0–64, SIMS⁺.

Abbildung 5.12: Massenspektren der Referenzproben der Schichtsilikate.

Probe OPA-Np

Das in der Arbeit von J. Börner verwendete Spaltfragment der Probe NP-2 wurde unter anderem eingehend mit Röntgenfluoreszenz in μm -Auflösung ($\mu\text{-XRF}$) untersucht und ortsaufgelöste Elementverteilungen aufgenommen. Aus der somit bestimmten Verteilung der Np-Intensität wurde eine Diffusionstiefe des Np in den Bohrkern hinein von $700\ \mu\text{m}$ bestimmt [8].

In der genannten Dissertation sowie weiterer Literatur wird das Fe(II)-Mineral Pyrit als redox-aktive Phase benannt, an dem Np(V) zu Np(IV) reduziert und somit immobilisiert wird. Dies führt zu einer lokalen Anreicherung des Radionuklids [7, 8], weshalb dieses Verhalten auch für das hier mittels TOF-SIMS untersuchte Bruchstück OPA-NP erwartet wird. Aufgrund der geringen Eindiffusionstiefe wurden daher mehrere Messpositionen nahe der Kante der Primärseite ausgewählt und gezielt nach Np-Hotspots gesucht. Exemplarisch wird hier eine interessante Messposition detaillierter vorgestellt, die entsprechende Stelle auf dem Bruchstück des Bohrkerns ist in Abb. 5.13 dargestellt.



Abbildung 5.13: Untersuchte Position auf Probe OPA-NP, der Pfeil markiert die Diffusionsrichtung von Primär- zu Sekundärseite.

Messung von OPA-Np

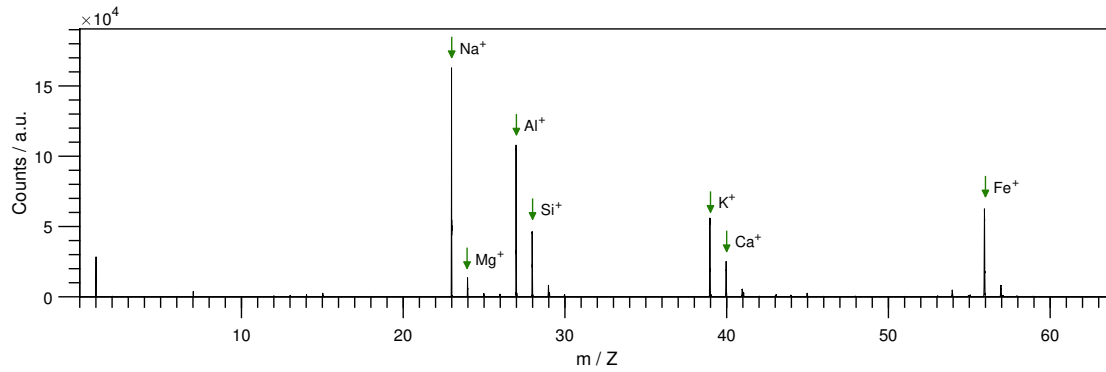
An der gezeigten Position von wurden SIMS⁺- sowie SIMS⁻-Messungen durchgeführt, die zugehörigen Messparameter sind in Tab. 5.10 zusammengefasst¹³ Vor der Messung wurde das Probenareal mit 4 Scans *Sputtercleaning* behandelt.

Tabelle 5.10: Messparameter der Messungen OPA-NP.

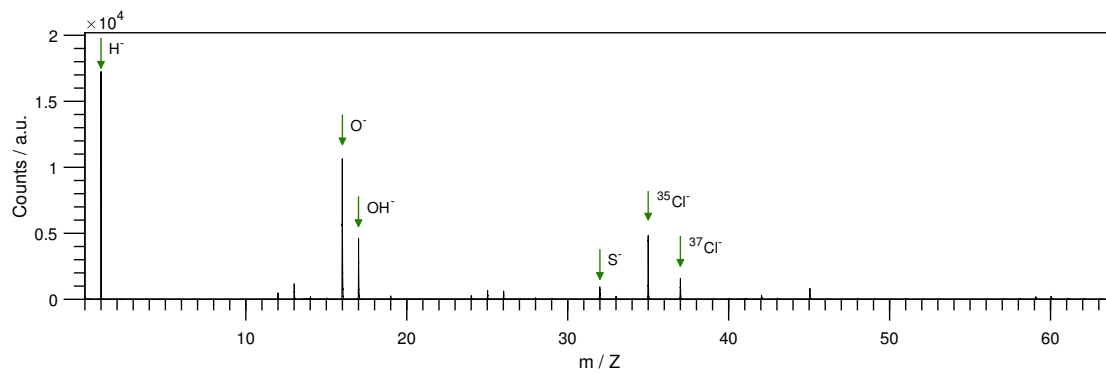
Analyse	Ga-LMIG	Surface Potential / V	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Scans
SIMS ⁺	BUNCHED	-361,3	500 × 500	512 × 512	125
SIMS ⁻	BUNCHED	0	500 × 500	512 × 512	11

¹³Aufgrund der höheren Signalausbeute in der SIMS⁻-Messung genügte hier eine deutlich kürzere Messung.

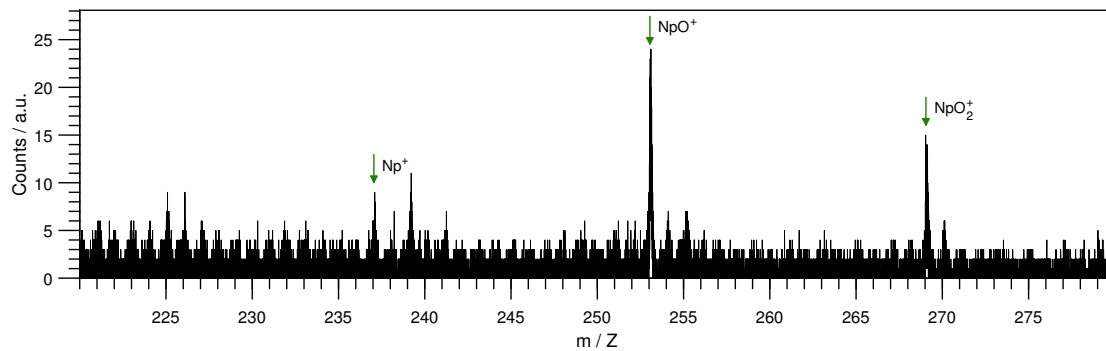
Abbildung 5.14 zeigt zunächst eine Übersicht der Spektren für den Massenbereich, der den Ton konstituierenden Schichtsilikate sowie den höheren Massenbereich für Np.



(a) OPA-Np, m/Z 0–64, SIMS⁺.



(b) OPA-Np, m/Z 0–64, SIMS⁻.



(c) OPA-Np, m/Z 220–280, SIMS⁺.

Abbildung 5.14: OPA-Np, Massenspektren Schichtsilikate und Np.

Wie erwartet, zeigen sich an dieser Stelle alle bereits aus den Messungen der Referenzproben bekannten Elemente sowie gut sichtbare NpO und NpO₂-Signale. Der Peak von Np ist ebenfalls markiert, allerdings wäre hier eine Zuordnung ohne Vorhandensein der Oxid-signale nicht möglich. Weitere *Sputtercleaning*-Durchgänge nach dieser Messung zeigten ebenfalls keine große Veränderung. Längere Messungen liefern ein intensiveres Signal. Da sich jedoch das Signal/Rausch-Verhältnis im Weiteren nicht ändert, steigt entsprechend der Untergrund ebenfalls mit an und limitiert einen größeren Kontrast. Hier zeigt sich schon ein deutlicher Unterschied zwischen einer realen Umweltprobenmatrix bei geringer Radionuklidkonzentration und der Probe aus Abschnitt 5.2.1 und die Notwendigkeit, in solchen Fällen eine eindeutige und genaue Zuordnung des Analyten (hier: Np) durchführen zu können. Dies gewinnt vor allem bei der Darstellung von SI-Bildern bzw. des Kontrastes der Bilder gegenüber dem Untergrund und somit einer genauen Lokalisierung an Relevanz.

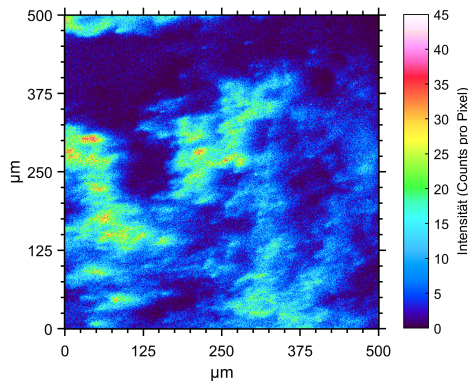
Die SI-Bilder für die leichten Elemente Mg, Al, Si, K, Ca sowie Fe sind in Abb. 5.15 dargestellt. In allen Bildern sehr dunkle Bereiche können hier aus Topographie der Probe resultieren, wie sie bei der Spaltung des relativ porösen Tonmaterials unweigerlich entsteht. Aufgrund von bereits angesprochenen Matrixeffekten sowie der zusätzlichen Topographie spiegeln auch hier Intensitäten der Elementverteilungen grundsätzlich keine realen Mengenverhältnisse wider.

Hier zeigt sich sofort die heterogene Struktur des Opalinustons: In der Abbildung 5.15e sind anhand der Ca-Hotspots gut einzelne Calcit-Einschlüsse (CaCO₃) zu erkennen, die Abbildungen 5.15a–5.15d zeigen die Lage der Schichtsilikate. Diese treten vermischt auf und können entsprechend nicht einzeln lokalisiert werden.

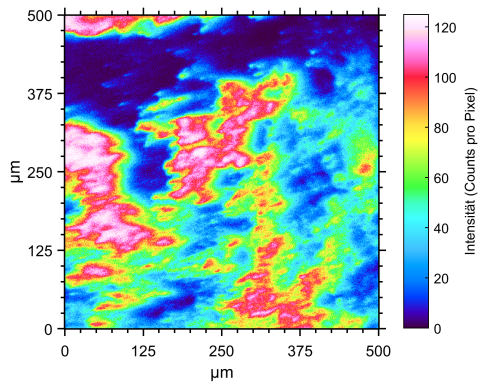
Unter genauerer Betrachtung ist allerdings zu erkennen, dass am unteren Rand des K-SI-Bildes (Abb. 5.15d, ~250–375 µm horizontal) die Intensität deutlich geringer ist als in den Bereichen im oberen, linken Quadranten des Bildes. Im Vergleich mit den SI-Bildern der Verteilungen von Mg, Al und Si zeigt sich in beiden Bereichen eher eine ähnliche Intensität. Da laut den Referenzspektren K lediglich im Illit enthalten ist, kann dies darauf hindeuten, dass sich im angesprochenen unteren Bereich weniger Illit findet. Eine weitergehende Aussage lässt sich, wie erwähnt, an dieser Stelle aber nicht treffen.

Interessanter ist die Situation im Vergleich der Lage der Schichtsilikate und des Eisens: Hier ist ein deutlicher Ausschluss zwischen beiden zu erkennen, was auf einen Einschluss von Siderit oder Pyrit schließen lässt. Eine eindeutige Aussage hierzu hängt von der Verteilung von Schwefel an derselben Position ab.

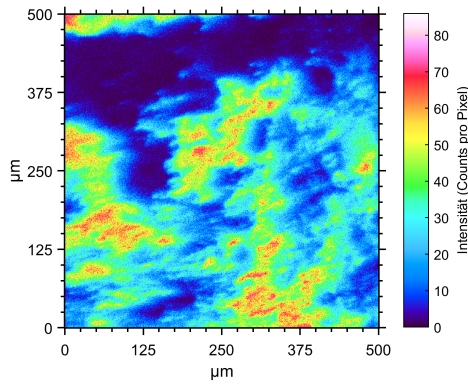
Zu diesem Zweck ist in Abb. 5.16 die Verteilung des Schwefels dargestellt, wobei für höheren Kontrast im SI-Bild die Signale für S, SH und SO summiert wurden. Eine mögliche Interferenz bei der Identifikation von Schwefel bei nominell m/Z 32 kann das zweifach geladene O²⁻ darstellen. Aus diesem Grund ist in Abb. 5.16b zusätzlich die Summe der O und OH Signale gezeigt. Im Vergleich der beiden Bilder wird deutlich, dass die Bereiche hoher Intensität für Schwefel eher komplementär zu den O- und OH-Signalen liegen, was für eine korrekte Zuordnung des Elements und für einen Pyrit-Einschluss an dieser Stelle spricht.



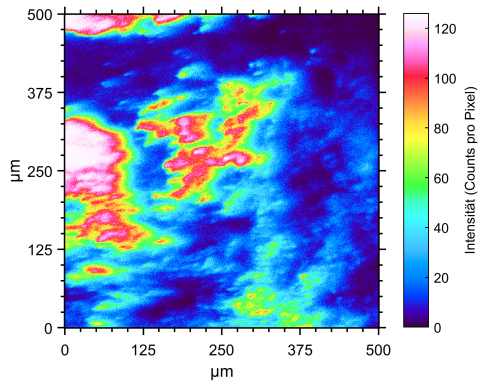
(a) OPA-NP, Mg (m/Z 23,99), SIMS⁺,
Counts: 1564765.



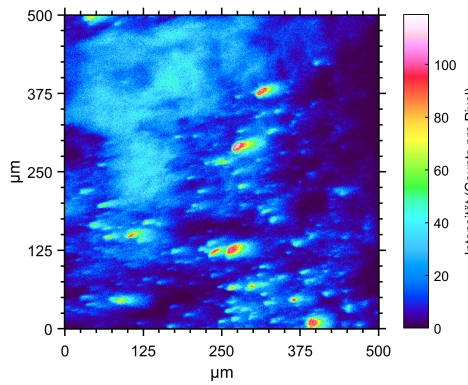
(b) OPA-NP, Al (m/Z 26,98), SIMS⁺,
Counts: 12581672.



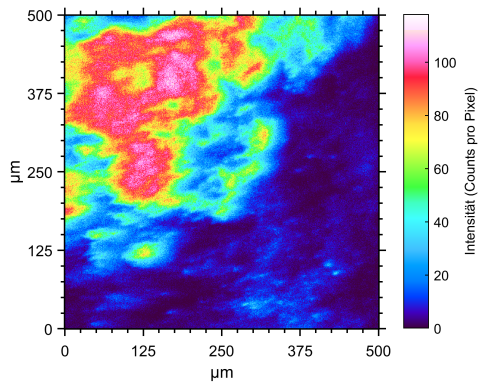
(c) OPA-NP, Si (m/Z 27,99), SIMS⁺,
Counts: 6125537.



(d) OPA-NP, K (m/Z 38,97), SIMS⁺,
Counts: 8525220.

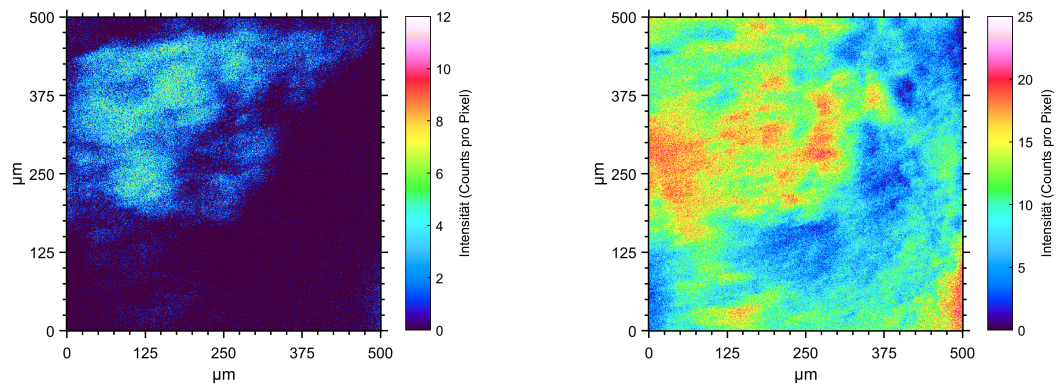


(e) OPA-NP, Ca (m/Z 39,97), SIMS⁺,
Counts: 3773691.



(f) OPA-NP, Fe (m/Z 55,97), SIMS⁺,
Counts: 8497103.

Abbildung 5.15: OPA-NP, SI-Bilder Mg, Al, Si, K, Ca, Fe.



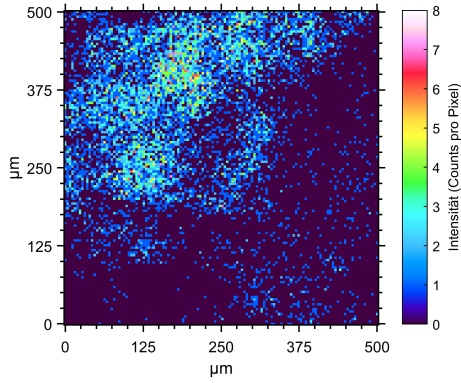
(a) OPA-Np, Summe S (m/Z 32,04), SH (m/Z 33,02), SO (m/Z 48,06), SIMS⁻, Counts: 216678.

(b) OPA-Np, Summe O (m/Z 16,02), OH (m/Z 17,04), SIMS⁻, Counts: 2700616.

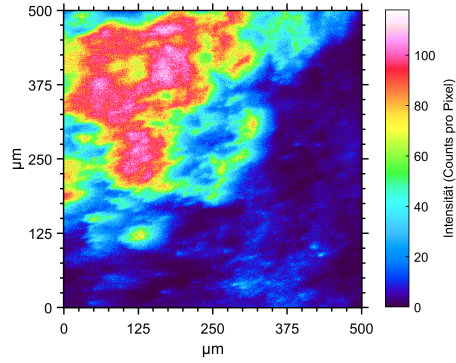
Abbildung 5.16: OPA-Np, SI-Bilder Summe S, SH, SO und Summe O, OH.

Zuletzt wird für diese Position die wichtige Verteilung des Np betrachtet. Diese ist nochmal zusammen mit der Verteilung der Schichtsilikate, des Eisens und des Schwefels in Abb. 5.17 dargestellt. Im SI-Bild der Np-Verteilung wurden aufgrund geringer Singalintensität jeweils vier Pixel zu einem zusammengefasst (*Binning*). Der hiermit einhergehende Verlust an Ortsinformation ist an dieser Stelle zugunsten des Kontrastes und aufgrund der dennoch deutlich sichtbaren Lokalisierung vertretbar.

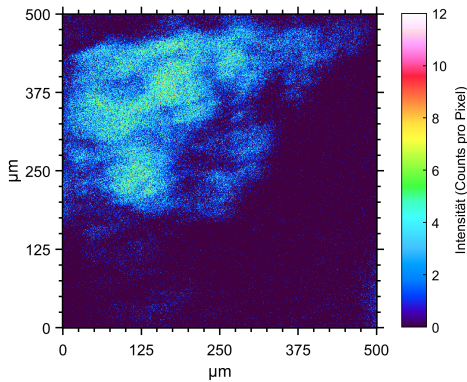
An dieser Position zeigt sich eindeutig eine lokale Anreicherung von Np im Bereich des Pyrits und zeigt einen klaren Ausschluss im Bereich der Schichtsilikate. Dies bestätigt grundsätzlich die Beobachtungen von Fröhlich et al. [7] aus der Literatur und Börner [8] für Messungen am selben Diffusions-Bohrkern, dass in der Umgebung von Pyrit eine Reduktion des mobilen Np(V) zu Np(IV) und damit eine Immobilisierung und Anreicherung des Radionuklids stattfindet.



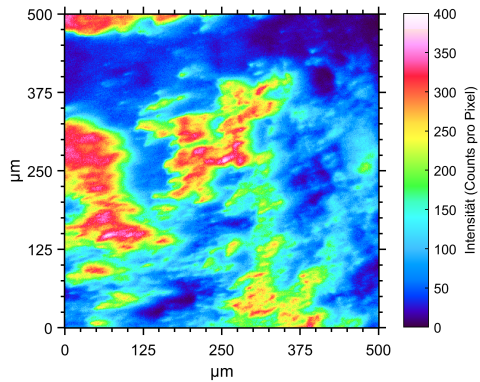
(a) OPA-NP, Summe Np (m/Z 237,14), NpO (m/Z 253,14), NpO₂ (m/Z 269,18, SIMS⁺, Counts: 9081.



(b) OPA-NP, Fe (m/Z 39,97), SIMS⁺, Counts: 8497103.



(c) OPA-NP, Summe S (m/Z 32,04), SH (m/Z 33,02), SO (m/Z 48,06), SIMS⁻, Counts: 216678.



(d) OPA-NP, Schichtsilikate: Summe Mg (m/Z 23,99), Al (m/Z 26,98), Si (m/Z 27,99), K (m/Z 38,97), SIMS⁺, Counts: 28797194.

Abbildung 5.17: OPA-NP, SI-Bilder Mg, Al, Si, K, Ca, Fe.

Weitere Messpositionen auf OPA-Np und Zusammenfassung

An allen weiteren untersuchten Positionen entlang der Primärseite von OPA-Np konnte in diesen Untersuchungen kein weiterer Np-Hotspot identifiziert werden, mitunter nicht einmal ein eindeutiges Np-Signal über dem Untergrund. Aufgrund dieser Tatsache ließen sich keine aussagekräftigen Spektren und vor allem keine entsprechenden SI-Bilder aufnehmen, weswegen auf eine Diskussion dieser Messungen hier verzichtet wird. Obwohl in den Arbeiten von Börner im Diffusionsprofil über den gesamten Bohrkern hinweg eine Np-Intensitätsverteilung aufgezeichnet werden konnte [8], scheint dies mit dem TOF-SIMS System in der gegenwärtigen Form nur bei lokalen Anreicherungen möglich zu sein, da sich das Np-Signal sonst zu wenig vom Untergrund abhebt.

Eine Anwendung des IMAGE-MODUS statt des BUNCHED-MODUS zugunsten besserer lateraler Auflösung ist aufgrund noch niedriger Intensitäten in diesem Modus nicht sinnvoll und wurde daher an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

Als absolut im Bohrkern "Np-2" akkumulierte Np-Aktivität gibt der Autor 2174 Bq an, was einer Menge von $\sim 2 \cdot 10^{14}$ Atome entspricht, verteilt über eine Diffusionstiefe von 700 μm eines 2,5 mm durchmessenden Bohrkerns [8]. Entsprechend wird die detektierte Menge an oben gezeigtem Hotspot noch deutlich darunter liegen, eine Quantifizierung, selbst ein Vergleich mit der Probe aufgetropfter Np-Lösung ist aufgrund der bereits mehrfach angesprochenen Matrixeffekte und Topographie der OPA-Probe unmöglich.

Eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses sowie mitunter Erhöhung des Np-Signals sollte die Laser-SNMS ermöglichen, was an dieser Stelle anschaulich den möglichen Nutzen und die Notwendigkeit der Entwicklung und Anwendung der Methode für die Messung beispielsweise solcher Diffusionsproben unterstreicht.

Es ist allerdings festzuhalten, dass es mittels des regulären TOF-SIMS Modus möglich ist, einzelne Phasen (Schichtsilikate, Fe-Minerale, Calcit-Einschlüsse) im Opalinuston eindeutig identifizieren, lokalisieren und räumlich trennen zu können. Dies ist wichtig für die kombinierte Anwendung dieser Technik mit der Laser-SNMS zur Detektion des Radionuklid-Analyten, da ein Nachweis der nicht mittels Resonanzionisation zugänglichen Elemente weiterhin über den klassischen SIMS-Prozess geführt werden muss.

6 Implementierung der Laser-SNMS

Dieses Kapitel behandelt Aufbau, Implementierung, Charakterisierungen und Optimierungen der Laser-SNMS am TOF-SIMS III Gerät.

6.1 TOF-SIMS Messungen bei größerem Abstand zur Probe: Crossover Mode

Da in der Laser-SNMS nur bestimmte Elemente mittels Resonanzionisation und nur jeweils einzeln zugänglich sind, muss der Nachweis der übrigen Probenbestandteile weiterhin im regulären TOF-SIMS Modus erfolgen. Aufgrund der Vergrößerung des Abstandes zwischen Probe und Extraktor von 1,5 mm auf 2,5 mm für die Laser-SNMS müssen auch die Einstellungen für eine TOF-SIMS Messung entsprechend abgeändert werden. Es ist an dieser Stelle wichtig, dass Betriebsmodus und Justage der Ga-LMIG so gewählt werden, dass für SIMS- und Laser-SNMS Messungen das identische FOV¹ mit vergleichbarer lateraler Auflösung abgebildet wird, sodass anhand der SI-Bilder eine realistische Wiedergabe der Elementverteilungen erfolgen kann.

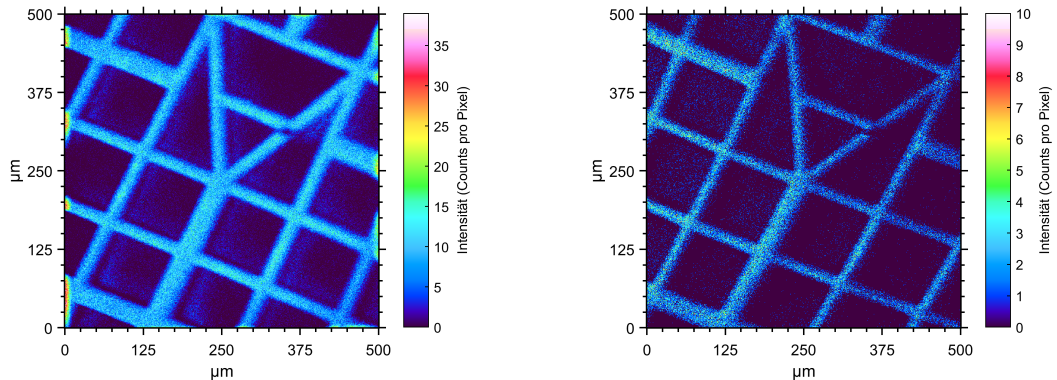
Durch den größeren Abstand müssen die Sekundärionen eine größere Strecke im Extraktionsfeld zurücklegen. Aufgrund der resultierenden größeren Ausdehnung der Ionenwolke kommt es unweigerlich zu Verlusten in der Signalintensität, was hinsichtlich ohnehin verringerter SI-Raten den Einsatz des IMAGE MODE ausschloss. Da der Einsatz des BUNCHED MODE bzw. des BUNCHERS die maximale Primärionenpulsbreite und damit die Sekundärionen- und Neutralteilchenausbeute ebenfalls limitiert, wurde für SIMS⁺- und SIMS⁻-Messungen bei 2,5 mm bzw. der Laser-SNMS der CROSSOVER MODE (vgl. Kap. 3.3.1) gewählt und für diesen Abstand der Betriebsmodus angepasst.

Abbildung 6.1 zeigt einen Vergleich des CROSSOVER- und des IMAGE-MODE anhand der SIMS⁺-Messung eines Cu A-Grids. Dieser Vergleich wurde gewählt, da der CROSSOVER MODE mit 6–9 µm eine nur weniger schlechte laterale Auflösung bei deutlich höheren Zählraten ermöglicht. Aufgrund der stärkeren Ausdehnung der Ionenwolke bei diesem Abstand kommt

¹Eine Veränderung der Höhe des Probenstisches bedeutet automatisch eine Verschiebung des FOV. Da sich diese Verschiebung nicht mittels der Ionenoptiken der Ga-LMIG ausgleichen lässt, müsste der Probenstisch zusätzlich in der horizontalen Ebene verschoben werden, was eine Abbildung desselben FOV nahezu unmöglich macht. Aus diesem Grund wird auf eine Verschiebung verzichtet und das Gerät für TOF-SIMS bei höherem Abstand optimiert.

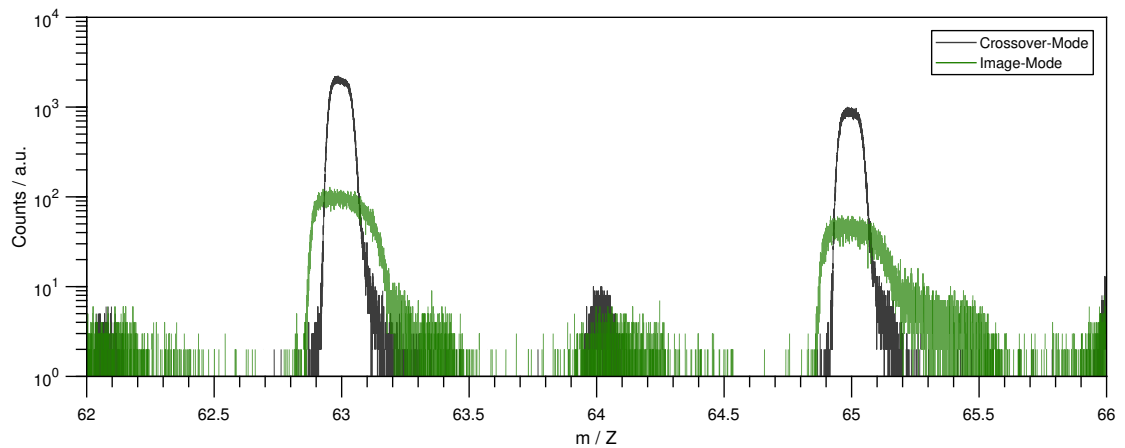
es zu einer Verbreiterung der Massenpeaks im Spektrum, allerdings sind diese mit einer Massenauflösung von ~ 700 dennoch sichtbar schmaler als im regulären IMAGE-MODE bei kleinem Abstand. Die gewählte Pulsbreite liegt bei 6,5 ns bei Targetströmen im Bereich von 0,5–1,5 pA.

Mit diesen Parametern ist eine hinreichende Trennung verschiedener Elemente und Isotope in den Spektren bei gutem Signalkontrast der entsprechenden SI-Bilder möglich, wie sie beispielsweise für Messungen von Ton-Diffusionsproben (vgl. Kap. 5.2.2) benötigt wird.



(a) A-Grid im CROSSOVER MODE (2,5 mm Abstand), Summe ^{63}Cu (m/Z 63,00), ^{65}Cu (m/Z 65,00), SIMS⁺, Counts: 995998.

(b) A-Grid im IMAGE MODE (1,5 mm Abstand), Summe ^{63}Cu (m/Z 63,06), ^{65}Cu (m/Z 65,06), SIMS⁺, Counts: 128152.



(c) Cu-Signale im CROSSOVER MODE (grau) und IMAGE MODE (grün), m/Z 62–66, SIMS⁺.

Abbildung 6.1: Massenspektren und SI-Bilder eines Cu A-Grids im CROSSOVER MODE (2,5 mm Abstand) und IMAGE MODE (1,5 mm Abstand), $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 30 Scans.

Die Tabellen 6.1–6.3 fassen die Settings für den CROSSOVER MODE zusammen².

Tabelle 6.1: Settings der Ga-LMIG für den CROSSOVER MODE.

Setting	CROSSOVER MODE
ENERGY	25 000 V
EXTRACTOR	9000 V
LENS SOURCE	3293 V
X SOURCE	9,50%
Y SOURCE	12,80%
X CROSSOVER	-17,30%
Y CROSSOVER	7,10%
WIDTH	6,5 ns
BUNCHER	0 V
BUNCHER DELAY	-

Tabelle 6.2: Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für den CROSSOVER MODE.

Setting	SIMS ⁺	SIMS ⁻
SENSITIVITY X	29%	35%
SENSITIVITY Y	77%	70%
LENS TARGET	68,677%	68,943%
X TARGET	-76,30%	-34,80%
Y TARGET	-1,10%	-5,00%

²Diese Werte spiegeln die in dieser Arbeit zuletzt verwendeten Einstellungen nach Wartung und mechanischer Neuausrichtung der Ga-LMIG im Frühjahr 2018 wieder und dienen der Reproduzierbarkeit des Betriebsmodus. Vor der Wartung durchgeführte Messungen wurden mitunter mit abweichenden Parametern betrieben, die aber lediglich den damals jeweils optimalen IST-Zustand abbilden und die grundsätzliche Leistungsfähigkeit des Systems nicht beeinträchtigen.

Tabelle 6.3: Settings des Analysators für den CROSSOVER MODE.

Setting	SIMS ⁺	SIMS ⁻
ENERGY	2000 V	2000 V
LENS	74,15%	77,25%
X ANALYZER	-17,90%	19,60%
Y ANALYZER	-2,90%	0,90%
REFLECTOR	15 V	0 V

Im Falle der Laser-SNMS wird die Ga-LMIG zugunsten einer vergleichbaren lateralen Auflösung in den meisten Parametern ähnlich betrieben. Die Einstellungen der Pulsbreiten, des Analysators und resultierender Strahlpositionierung auf der Probe sind an die Bedingungen der SNMS angepasst, was den Fokus des Primärionenstrahls bzw. die laterale Auflösung allerdings nicht maßgeblich beeinflusst (s. Kap. 6.3.3).

NB *Im Folgenden wird der Abstand zwischen Probe und Extraktor nicht mehr für jede Messung zusätzlich angegeben. Eine Messung im CROSSOVER MODE oder mittels Laser-SNMS impliziert stets einen Abstand von 2,5 mm. X- und Y-Ablenker der Ga-LMIG sind so justiert, dass das abgerasterte FOV weiterhin mittig unter dem Extraktor, kongruent mit dem Kamerabild liegt.*

6.2 Experimentelle Umsetzung des Laser-SNMS Modus

Das Grundprinzip einer Laser-SNMS Messung besteht in der Nachionisation der gesputterten Neutralteilchen, im Falle der resonanten Ionisation sogar nur eines bestimmten Elements oder Isotops. Gerade in diesem Fall ist es erwünscht, nur die gezielt ionisierten Teilchen nachzuweisen und nach Möglichkeit die zusätzlich entstehenden Sekundärionen zu unterdrücken, um ein bestmögliches Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Dies lässt sich durch eine Kombination aus einer Verzögerung der Extraktion von Ionen und Anlegen einer Unterdrückungsspannung realisieren.

Führt man mittels TOF-SIMS eine Messung eines Tiefenprofils durch, wird für das Abtragen der einzelnen Schichten eine zweite Sputterquelle verwendet, die ähnlich dem *Sputtercleaning* arbeitet und immer am Ende eines Dutycycles, *nach* der Emission der Primärionen-Analysequelle und Extraktion der Sekundärionen eine weitere Schicht der Probenoberfläche abträgt. Um die bei diesen hohen Targetströmen entstehende, sehr große Menge geladenen Teilchen zu unterdrücken, wird der Extraktor nach Ende der Extraktionsphase nicht wieder auf Erdpotential gelegt. Stattdessen wird eine positive oder negative, abhängig von der Polarität der untersuchten Sekundärionenspezies, Repellerspannung, der sogenannten BIAS an den Extraktor angelegt. Diese geräteinterne Möglichkeit wird in der Laser-SNMS zur Unterdrückung der durch Primärionenbeschuss entstehenden Sekundärionen genutzt.

Während einer konventionellen SIMS-Messung (Abb. 5.1) liegt die Extraktionsspannung allerdings bereits an, noch bevor die Primärionen die Probe erreichen, um die Sekundärionen sofort nach Entstehung zu extrahieren. Um diese beiden Prozesse zu entkoppeln, kann die Extraktion über mehrere μs verzögert werden. Diese sogenannte DELAYED EXTRACTION wird beispielsweise bei der Kompensation von topographischen Effekten auf das Messsignal (vgl. Kap. 2.1.3) eingesetzt. Sie kann aber auch hier für die Laser-SNMS "zweckentfremdet" werden, indem die Extraktion so lange verzögert wird, bis ein Großteil der entstandenen Sekundärionen durch den anliegenden BIAS aus dem Extraktionsvolumen gedrückt wurde und nach der Ionisation der Neutralteilchen nur noch die entstandenen Laserionen in den Analysator abgezogen werden.

Der Ablauf eines entsprechenden Laser-SNMS Dutycycles ist in Abb. 6.2 dargestellt.

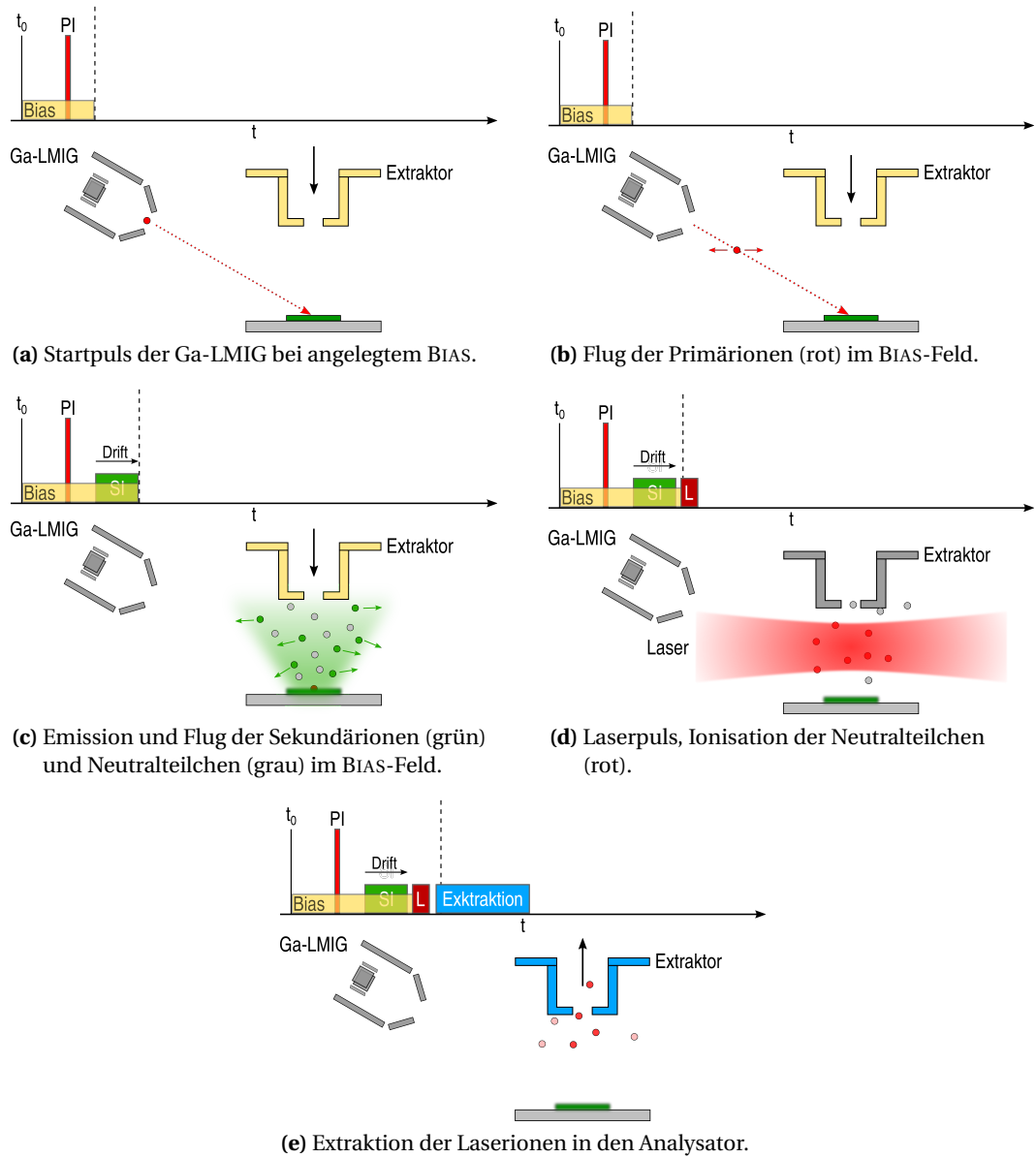


Abbildung 6.2: Ablauf eines SNMS-Messzyklus, die gestrichelte Linie im Zeitdiagramm markiert den dargestellten Zeitpunkt.

Bereits zu Beginn des Dutycycles t_0 liegt die BIAS-Spannung am Extraktor an, das Pulsverhalten der Ga-LMIG bleibt allerdings unverändert (Abb. 6.2a).

Die positiv geladenen Primärionen bewegen sich jetzt im Feld des BIAS und werden entsprechend abgelenkt, was bei der Strahlpositionierung auf der Probe berücksichtigt werden muss (Abb. 6.2b).

Beim Auftreffen der Primärionen werden Sekundärionen (grün) und Neutralteilchen (grau) von der Probenoberfläche emittiert. Durch den positiven BIAS³ werden Sekundärionen gleichen Vorzeichens vom Extraktor abgelenkt, wohingegen die ungeladenen Neutralteilchen ungehindert durch das Feld driften (Abb. 6.2c).

Zwischen dem Wechsel vom BIAS zur Extraktionsspannung (ANALYZER ENERGY) liegt für einige zehn ns der Extraktor auf Erdpotential. In diesem Zeitraum⁴ wird der Laserpuls in die Teilchenwolke eingestrahlt und es kommt zur Ionisation der Neutralteilchen (rot). Abhängig von der gewählten Verzögerung von Extraktion und Laserpuls befinden sich zu diesem Zeitpunkt nicht mehr alle Neutralteilchen im Ionisationsvolumen (grau) und tragen somit nicht zum Signal bei. (Abb. 6.2d).

Zuletzt wird die Extraktionsspannung an den Extraktor angelegt und die Laserionen in den Analysator hineinbeschleunigt. Laserionen, die sich zu diesem Zeitpunkt nicht mehr im Extraktionsvolumen befinden (blass rot) können nicht extrahiert werden und bilden einen weiteren Verlustkanal (Abb. 6.2e).

6.2.1 Unterdrückung der Sekundärionen

Wie bereits in den Messungen in Kap. 5.2 gesehen, verteilen sich über den kompletten Massenbereich eines Spektrums Sekundärionen, die unerwünschten Untergrund bilden und somit mögliche Nachweisgrenzen stark erhöhen.

Die BIAS-Spannung kann in der modernisierten TOF-SIMS III in einem Bereich von -500 V bis $+500\text{ V}$ gewählt werden. Als anwendungsrelevantes Beispiel für den Einfluss des BIAS wurde eine Probe von $\sim 2 \cdot 10^{11}$ Atome ^{239}Pu , elektrolytisch in einem 5 mm durchmessendem Fleck auf Ti-Folie abgeschieden, ausgewählt⁵ und im CROSSOVER MODE bei verschiedenen BIAS-Spannungen SIMS⁺ gemessen (Messparameter: s. Tab. 6.4).

In diesen Messungen mit aktivem BIAS wurde das Anlegen der Extraktionsspannung (EXTRACTION DELAY) um $1,650\text{ }\mu\text{s}$ verzögert (vgl. Abb. 6.2e).

³Da mittels Resonanzionisation positiv geladene Laserionen erzeugt werden, ist der BIAS üblicherweise auch positiv, um die positiven Sekundärionen zu unterdrücken (vgl. Abb. 6.3). Es ist auch möglich, mit einem negativen Bias zu arbeiten und die unerwünschten Sekundärionen zunächst Richtung Extraktor zu ziehen, wo sie aufgrund der zu niedrigen Spannung und erst deutlich verzögerten Extraktionsspannung den Detektor nicht erreichen; dies hat sich aber in dieser Arbeit als weniger effizient herausgestellt und wurde nicht weiter verfolgt.

⁴Wie in Abschnitt 6.3.2 zu sehen, liegt der optimale Zeitpunkt des Laserpulses mitunter noch innerhalb des BIAS- oder Extraktionsfensters.

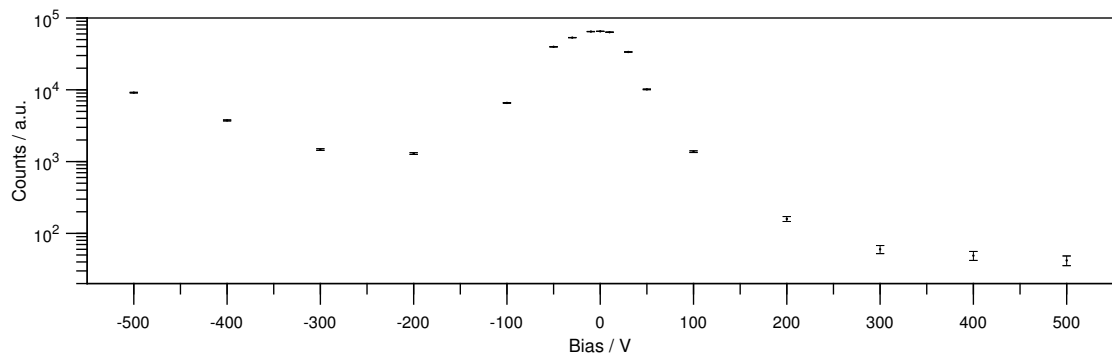
⁵Diese Probe wird in Kap. 7 näher beschrieben und untersucht und ist an dieser Stelle lediglich zugunsten der anwendungsbezogenen Demonstration des BIAS vorgezogen worden.

Tabelle 6.4: Allgemeine Messparameter zur Demonstration des Effektes des BIAS auf das Messsignal.

Analyse	Ga-LMIG	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Scans
SIMS ⁺	CROSSOVER	500 × 500	256 × 256	10

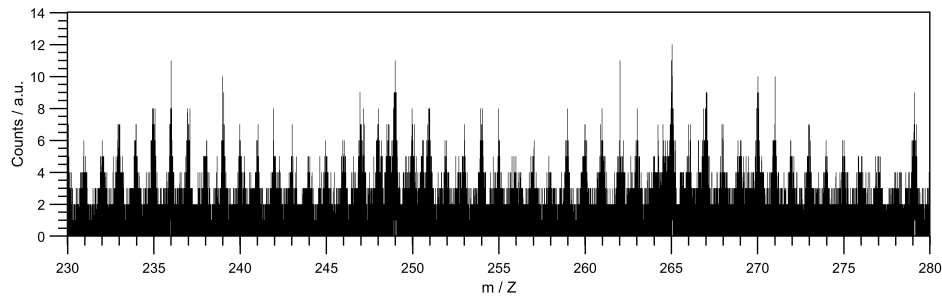
Der BIAS wurde in 100 V Schritten von -500 – $+500$ V variiert und der Bereich von m/Z 230–280 aufsummiert. In diesem Bereich treten die Signale von Pu und der zugehörigen Oxide auf, die für die spätere Analyse mittels Laser-SNMS von Interesse sind und demnach eine effiziente Unterdrückung von SI-Untergrund erwünscht ist.

Abbildung 6.3 zeigt die registrierten Ereignisse bei verschiedenen BIAS-Spannungen. Wie zu erwarten, erhält man eine maximale Unterdrückung für einen BIAS von $+500$ V, was die stärkste Ablenkung der positiv geladenen Sekundärionen aus dem Extraktionsvolumen des Analysators bewirkt. Dieser Wert wurde daher für alle zukünftigen Laser-SNMS-Messungen als Unterdrückungsspannung gewählt. Der leichte Anstieg bei negativem BIAS von -200 – -500 V kann darin begründet liegen, dass hier die Sekundärionen mit steigender Spannung wieder in einen Bereich des Extraktionsvolumens des Analysators gezogen werden, der eine bessere Transmission durch das TOF-MS erlaubt (vergleichbar einer Annäherung an ein konstant anliegendes, statisches Extraktionspotential im niedrigen kV Bereich).

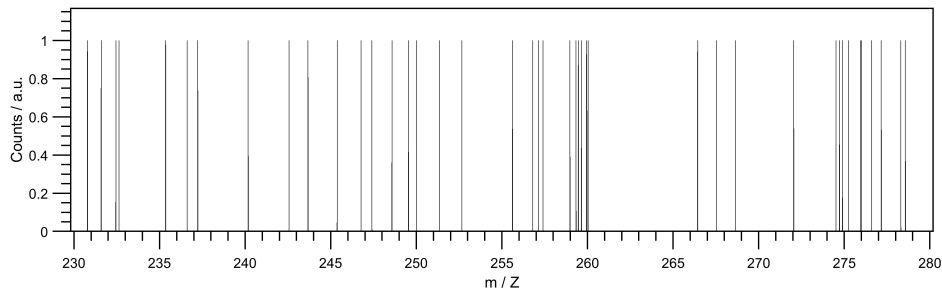
**Abbildung 6.3:** Sekundärionensignal im Massenbereich m/Z 230–280 bei verschiedenen BIAS-Spannungen.

In Abb. 6.4 sind der Massenbereich von m/Z 230–280 für SIMS⁺-Messungen im regulären TOF-SIMS Modus und bei maximaler Unterdrückung der Sekundärionen bei +500 V BIAS gegenübergestellt.

Im Vergleich der beiden Spektren zeigt sich der Effekt der Unterdrückung. In Abb. 6.4a ist kein Signal für Pu (m/Z 239), PuO (m/Z 255) oder PuO₂ (m/Z 271) über dem Untergrund zu erkennen⁶, wie sich in Kap. 7.3 aber eindrucksvoll zeigen wird, ist es in der Kombination von Untergrundunterdrückung und Laser-SNMS möglich, ein messbares ²³⁹Pu-Signal zu erhalten.



(a) Massenspektrum m/Z 230–280, kein EXTRACTION DELAY, SIMS⁺, Counts: 88502.



(b) Massenspektrum m/Z 230–280, EXTRACTION DELAY 1,650 μ s, BIAS +500 V, SIMS⁺, Counts: 42.

Abbildung 6.4: Massenspektren einer $2 \cdot 10^{11}$ Atome ²³⁹Pu Elektrolyseprobe, m/Z 230–280, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, SIMS⁺.

6.2.2 Zeitliche Ansteuerung TOF-SIMS und Ti:Sa-System für die Laser-SNMS

Für eine effiziente Nachionisation der gesputterten Neutralteilchen ist der Zeitpunkt der entsprechenden Laserpulse gegenüber dem Auftreffen der Primärionen und Entstehung der Neutralteilchen eine kritische Komponente. Zu diesem Zweck müssen SIMS und Lasersystem zeitlich aufeinander abgestimmt werden können (s. Kap. 6.3.2).

⁶Unter Annahme einer homogenen Abscheidung des Pu über die gesamte Elektrolysefläche entspricht die Menge im gemessenen FOV $\sim 2 \cdot 10^9$ Atome.

Am USB-TDC der SIMS, welcher die Timings für LMIG, Extraktion, Floodgun etc. zur Verfügung stellt, lässt sich der Master-Trigger des Systems t_0 abgreifen. Dieses Signal wird in einen 8-Kanal Channel-Delay-Puls Generators (BNC Model 577-8C, *Berkeley Nucleonics, San Rafael CA, USA*, im Folgenden nur noch synonym "BNC") geleitet, dessen ausgehende Signale wiederum den Nd:YAG Pumplaser sowie die Pockelszellen der einzelnen Ti:Sa Laser über TTL-Pulse ansteuern. Mittels der Pockelszellen werden die Pulse der drei Ti:Sa Laser untereinander synchronisiert. Über eine variable Verzögerung (LASER DELAY) am BNC kann der Trigger für den Pumplaser und damit alle drei Ti:Sa-Pulse simultan verschoben werden. Zur Kontrolle der Ti:Sa-Pulse wird ein geringer Anteil des Lichts jedes Lasers über Strahlteiler mit nachgeschalteten Photodioden abgegriffen und auf ein Oszilloskop gegeben. Ein induktiver Abgriff am Versorgungskabel des Extraktors⁷ ermöglicht die Darstellung des Extraktionspulses der SIMS auf dem Oszilloskop. Eine schematische Darstellung der Ansteuerung ist in Abb. 6.5 gezeigt.

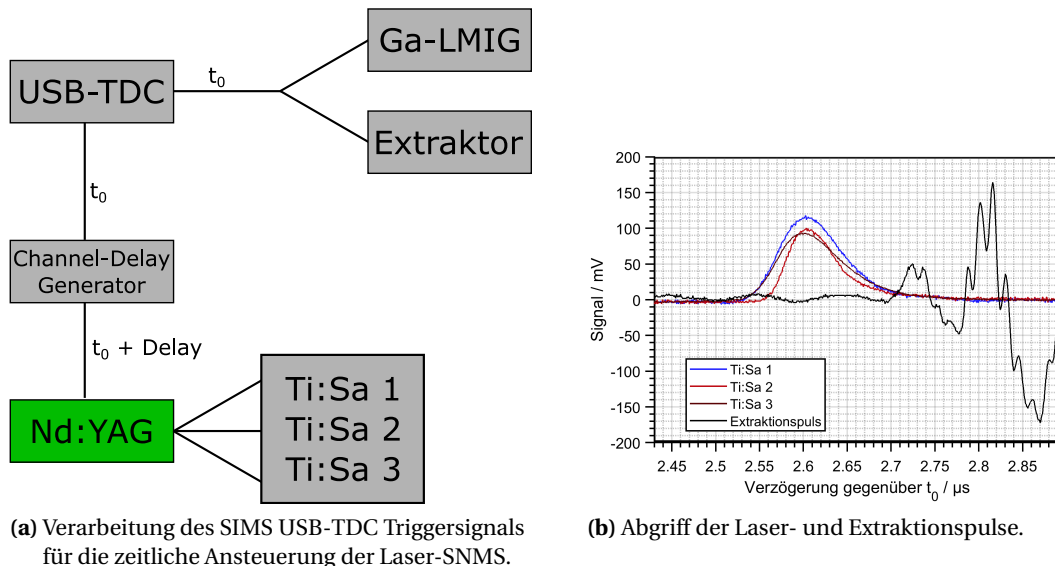


Abbildung 6.5: Zeitliche Synchronisation von SIMS und Lasersystem

In Abbildung 6.5b erkennt man die starken Überschwinger des induktiven Abgriffs des Extraktionspulses aufgrund mangelnder Dämpfung des Signals. Dieses Signal diente als erster Anhaltspunkt für die zeitliche Abstimmung zwischen Extraktion und Laserpuls, die genaue Feinabstimmung wurde über Scans der Laser- und Extraktionstimings gegeneinander geführt (s. Kap. 6.3.2).

Der BNC ist so eingestellt, dass er für jeden Triggerpuls, den er vom USB-TDC erhält, neu getriggert wird und selbst wiederum die entsprechenden ausgehenden Pulse erzeugt, statt nach dem ersten erhaltenen Impuls mit intern fest eingestellter Frequenz von 10 kHz zu

⁷Private Kommunikation M. Franzmann, 2017.

arbeiten. Damit werden etwaige Fluktuationen im USB-TDC gleichermaßen an LMIG, Extraktor und das Lasersystem weitergegeben.

Das Oszilloskop ist auf den unverzögerten Startpuls t_0 des BNC getriggert, alle weiteren Signale werden entsprechend relativ zu diesem dargestellt. Da t_0 direkt mit dem Master-Trigger des USB-TDC (und damit dem Anlegen der Extraktionsspannung) korreliert ist⁸, kann dieser als Referenz herangezogen werden. Für ein gewähltes LASER DELAY der Laserpulse am BNC bei festgehaltenem EXTRACTION DELAY ergibt sich somit ein konstanter Abstand zwischen Laser- und Extraktionspuls. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf nur noch das LASER DELAY und das EXTRACTION DELAY angegeben. Um dies zu gewährleisten, wurde mittels des Oszilloskops über den Messtag hinweg kontrolliert, dass sich die Laserpulse für einen gegebenen Referenzwert des LASER DELAY immer im selben Abstand zum Triggerpuls t_0 befinden.⁹

NB *Zu Beginn der Charakterisierung des Aufbaus fiel auf, dass bereits ohne zusätzliches LASER DELAY am BNC die Laserpulse mehrere zehn μs nach dem Extraktionspuls von den Ti:Sa-Lasern emittiert wurden.*

Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Werte des LASER DELAY so groß gewählt, dass die resultierenden Laserpulse erst im folgenden Duty-cycle emittiert werden und sich in den gewünschten Zeitraum des Extraktionspulses verschieben lassen. Aus diesem Grund liegen angegeben Werte in einem Bereich von $\sim 98 \mu\text{s}$.

6.3 Inbetriebnahme und Optimierung der Laser-SNMS mittels Messungen an Gadolinium

Da bei der Messung von Pu aufgrund der Radioaktivität des Elements weniger Probenmaterial gehandhabt werden konnte, wurden die material- und zeitintensiven Messungen der Inbetriebnahme und ersten Optimierungen der Laser-SNMS am inaktiven Element Gd durchgeführt. Um ein ausreichend intensives und möglichst stabiles Singal zu erhalten, wurde für diese Arbeiten 50 μm dicke Gd-Folie auf dem Podesthalter der SIMS montiert. Dieses Vorgehen wurde schon von Erdmann et al. [117] in ersten "proof of concept"-Versuchen gewählt und stellte für erste Justagearbeiten die einfachste und effizienteste Möglichkeit dar.

Ziel dieser Untersuchungen waren die Optimierung der Position des Laserfokus, Anpassung der TOF-Parameter sowie die Abstimmung der zeitlichen Abfolge ("Timings") der Laserpulse und der DELAYED EXTRACTION der Laserionen in Vorbereitung auf die weiteren Optimierung für Pu und ersten analytischen Messungen des Radionuklids. In den Messungen mit Gd wurde der Fokus auf ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis (*Signal/Noise*, S/N) bei bestmöglicher Massenauflösung gelegt.

⁸Wobei eine gewisse Verzögerung durch Übertragung, Verarbeitung und Ausgabe durch den BNC hier unvermeidbar ist.

⁹Schwankungen in der Leistung bzw. Justage können die einzelnen Ti:Sa-Pulse unabhängig vom BNC-Trigger t_0 zueinander verschieben, sodass diese Vorsichtsmaßnahme notwendig ist.

Anregungsschema für Gd

Gd bietet den Vorteil mehrerer Isotope zur Abschätzung der Auflösung und ist mit den erreichbaren Wellenlängen des Ti:Sa-Systems leicht zugänglich. Das verwendete Anregungsschema findet sich in Tab. 6.5. Es bietet den Vorteil, dass die Anregungsschritte nahe denen für Pu liegen (vgl. Kap. 4.1.3, Tab. 4.1), sodass ein Wechsel zwischen beiden Elementen in relativ kurzer Zeit möglich ist.

Von Schmitt [194] wurden eingehend verschiedene Resonanzen für die dreistufige Ionisation von Gd spektroskopiert. Die Anregungsleiter nutzt ein blau-rot-rot Schema, ausgehend von einem niedrigliegenden, angeregten Zustand ($6s^2 9D_6$) bei $1719,09 \text{ cm}^{-1}$, über den ersten angeregten Zustand ($6s 6p^9 F_7$) auf $25 376,31 \text{ cm}^{-1}$ in den zweiten angeregten Zustand ($6s 7s^9 D_6$) bei $37 150,74 \text{ cm}^{-1}$. Im Ionisationsschritt gibt es eine Auswahl verschiedener autoionisierender Resonanzen oberhalb des Ionisationspotentials von $49 601,51 \text{ cm}^{-1}$.

Die für diese Messungen verwendeten Wellenzahlen der jeweiligen Anregungsschritte sind Erdmann et al. [117] entnommen, wobei diese Werte etwas von denen von Schmitt abweichen. Unterschiede in den jeweils genauen Angaben und Effizienzen der Schemata können weiterhin von der Isotopieverschiebung zwischen den Gd-Isotopen (m/Z 152–160 $\sim 3 \text{ GHz}$, [117]) in Verbindung mit der Linienbreite des hier verwendeten Lasersystems (3–5 GHz) begründet sein. In kurzen Scans der Anregungswellenlängen zeigte sich das Signal mit diesem Schema allerdings auf einem stabilen, breiten Maximum, was für die hiermit geplanten Optimierungs- und Justagearbeiten hinreichend ist.

Tabelle 6.5: Anregungsschema für Gd und typische Laserleistungen für die Laser-SNMS Messungen, aus [117, 195].

	$\lambda_1 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_2 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_3 / \text{cm}^{-1}$
	23656,88	11774,40	12901,73
P_λ	75 mW	740 mW	930 mW

6.3.1 Scan der TOF-Parameter und der Laserposition

Für diese Messungen wurde das TOF-SIMS hinsichtlich der Justage von Ga-LMIG und Analysator zu Beginn grundsätzlich im CROSSOVER MODE betrieben. Da für Messungen mittels Laser-SNMS aber zusätzlich EXTRACTION DELAY und BIAS verwendet werden, wird der entsprechende Modus zukünftig mit LASER-SNMS bezeichnet.¹⁰

NB Bei der anfänglichen Signalsuche stellte sich heraus, dass die Intensität des SNMS-Signals stark von der (Vor-) Behandlung der Gd-Oberfläche abhing. Intensive Sputtercleaning-Durchgänge waren hier notwendig, um ein verwertbares Signal zu erhalten. Je nach FOV und Dauer des Sputtercleanings konnte so die Intensität um 2-3 Größenordnungen erhöht werden. Es ist zu erwarten, dass neben der Entfernung oberflächlicher Verunreinigungen, die Oxidschichten der an Luft gelagerten Gd-Folie abgetragen und das unterliegende Gd-Metall freigelegt wurde. Dieser Signalzuwachs ging teilweise allerdings über den Verlauf weniger Minuten bereits deutlich zurück, bis ein neues Sputtercleaning durchgeführt wurde. Offenbar ist die Oberfläche nach der Behandlung durch Sputtercleaning so reaktiv, dass sie sehr schnell mit Restgas in der Apparatur reagiert, was aufgrund dieser Schwankungen die sehr zeitaufwändigen Scans aller relevanten Parameter der Laser-SNMS erschwerte.

Dieser Effekt ist in der Literatur hinreichend bekannt [42, 86, 179, 180, 196]. Savina et al. [86] berichten bei Laser-SNMS-Messungen an U-Metall von einem Verlust an U^+ -Signal bei gleichzeitiger Zunahme des UOx^+ -Signals als Funktion der Zeit (25% pro Minute). Die Autoren verwendeten als Primärionen-Analysequelle hier ebenfalls eine Ga-LMIG, konnten aber durch Einsatz einer zweiten Ar^+ -Sputterquelle weitere Oxidbildung verhindern. Hierbei wurde die Ar^+ -Quelle in jedem Duty cycle nach Extraktion und Analyse der Laserionen zum Sputtercleaning verwendet. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls von Trappitsch et al. [196] für die Laser-SNMS an Ti-Metall beobachtet.

Diese Option steht im Mainzer TOF-SIMS III System allerdings nicht zur Verfügung. Ein Wechsel zwischen Analyse- (SNMS) und DC-Modus (Sputtercleaning) nach jeder Messung erweist sich ebenfalls als zu zeitaufwändig und nicht praktikabel. Aus diesem Grund wurden alle Scans in diesem Abschnitt ohne ein Rastern des Primärionenstrahls durchgeführt. Hierbei wird lediglich eine Fläche bestrahlt, die der Fokusgröße des Primärionenstrahls am Ort der Probe entspricht.^a Auf diese Art konnte ein stabiles Laserionensignal erhalten werden, da die Dichte an Primärionen bei Targetströmen im pA-Bereich genügt, um die analysierte Oberfläche an weiteren Reaktionen zu hindern. Die Signalstabilisierung setzte in einer Dauermessung nach wenigen hundert Sekunden ein. Daran anschließend wurde mit den eigentlichen Messungen begonnen.

^aErdmann et al. [117] geben diesen für das vorliegende Gerät mit $\sim 6 \mu m$ Durchmesser an. Mit den derzeit vorhandenen Mitteln ist eine genauere Bestimmung des Fokus allerdings nicht möglich. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird für die Abschätzungen in dieser Arbeit dieser Wert ebenfalls verwendet.

¹⁰Laser-SNMS bedeutet stets eine Analyse positiv geladener Ionen bei festen Einstellungen der Ga-LMIG, daher wird bei Angabe der Messparameter auf Informationen zur Primärionenquelle verzichtet. Die Angabe der Analyse mittels SNMS impliziert die entsprechenden Einstellungen von Ga-LMIG und Analysator.

In ausgedehnten ersten Vorversuchen wurde ein EXTRACTION DELAY von 1,500 μs , bei einem BIAS von +500 V als Startpunkt mit guter Unterdrückung des SI-Untergrundes ausgewählt. Mittels des Oszilloskops wurde das LASER DELAY so eingestellt, dass die Ti:Sa-Pulse im Bereich weniger zehn ns vor den Extraktionspuls liegen. Hierbei sollte als erster Ansatz die Ionisation im feldfreien Bereich zwischen BIAS und Anliegen der Extraktionsspannung stattfinden. Die mit einem HeNe-Justagelaser vorjustierte Laserposition unter dem Extraktor wurde in einer Dauermessung hinsichtlich ihrer Position in der horizontalen Ebene auf maximales Signal voroptimiert. Die Höhe wurde aus den in Kap. 3.4.1 angesprochenen Gründen nicht mehr verändert.

Da die Primärionen bei einem BIAS von +500 V anders relativ zur Probe abgelenkt werden als bei den deutlichen höheren Spannungen in SIMS⁺/SIMS⁻-Messungen, musste der Ga-Strahl vor den Parameter-Scans wieder mittig unter dem Extraktor platziert werden, um eine Analyse desselben FOV mittels SNMS und CROSSOVER MODE zu garantieren.¹¹ Zu diesem Zweck wurde ein Cu A-Grid auf der Gd-Folie befestigt und Cu-/Gd SI-Bilder für SIMS⁺ und Sekundär-Neutralteilchen-Bilder (SN-Bilder) für SNMS aufeinander ausgerichtet (s. Abb. 6.6, exemplarische Darstellung).¹²

Die Homogenität der erzeugten SN-Bilder über das maximal mögliche FOV wurde an einer freien, mit *Sputtercleaning* vorbehandelten Fläche der Gd-Folie verifiziert.¹³

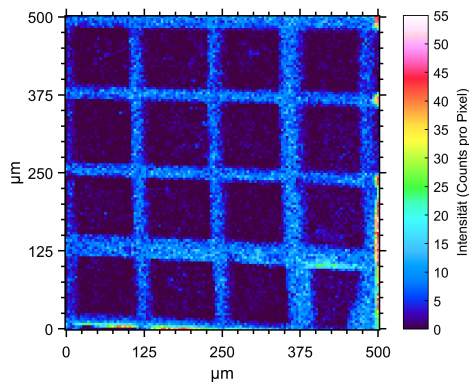
In Abbildung 6.7 sind die Massenspektren des A-Grids auf der Gd-Folie gezeigt. Der Vergleich von Abb. 6.7a und 6.7b demonstriert zunächst deutlich den Unterschied und die Stärke der Untergrundunterdrückung durch verzögerte Extraktion und resonante Nachionisation. Oberhalb eines Untergrundniveaus von einem Count/Kanal zeigt das SNMS-Spektrum kein Signal außer den resonant erzeugten Gd-Laserionen sowie einem kleinen Anteil nicht-resonant ionisiertem GdO. Das SIMS-Spektrum hingegen zeigt über das gesamte Massenspektrum ein deutlich höheres Niveau an Signal, das nicht Gd entstammt.

¹¹Bereits ab einem EXTRACTION DELAY von $\sim 1,150 \mu\text{s}$ erreichen die Primärionen die Probe, bevor ein Einfluss des Extraktionsfeldes wahrnehmbar wird. Daher ist an dieser Stelle nur der Einfluss des BIAS für alle untersuchten EXTRACTION DELAYS zu berücksichtigen.

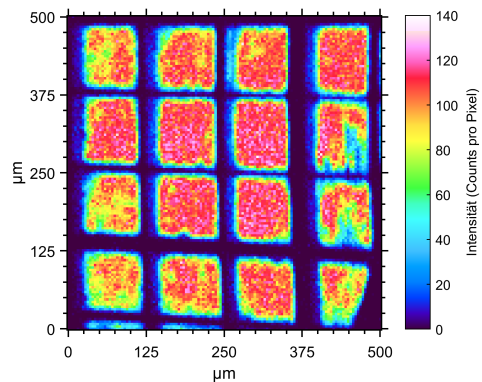
¹²Die inhomogenen Bereiche niedrigerer Intensität im SN-Bild entsprechen Stellen, die vermutlich aufgrund des A-Grids beim *Sputtercleaning* nicht ganz erreicht werden konnten (relativ zum Bild kommen die Primärionen von rechts) und noch einen höheren Anteil GdO im SI-Bild zeigen (vgl. Anhang E Abb. E.1).

¹³Eine Verkippung des Probenhalters hat mitunter eine Auswirkung auf die Homogenität der Ionenbilder, entsprechend muss auf eine waagerechte Ausrichtung der Probe geachtet werden. Im Fall von topographischen Proben kann es mitunter allerdings notwendig sein, den Probenhalter je nach untersuchter Stelle der Probe etwas zu verkippen.

6.3 Inbetriebnahme und Optimierung der Laser-SNMS mittels Messungen an Gadolinium

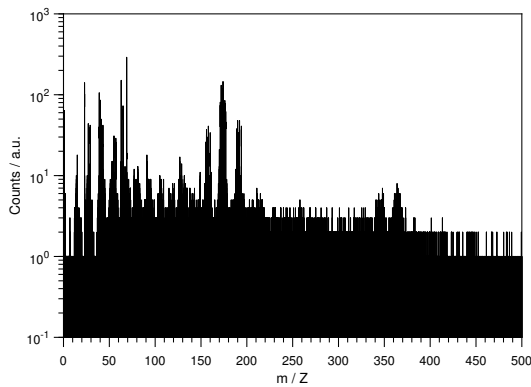


(a) A-Grid CROSSOVER MODE, Summe ^{63}Cu (m/Z 63,045), ^{65}Cu (m/Z 65,02), SIMS⁺, Counts: 58721.

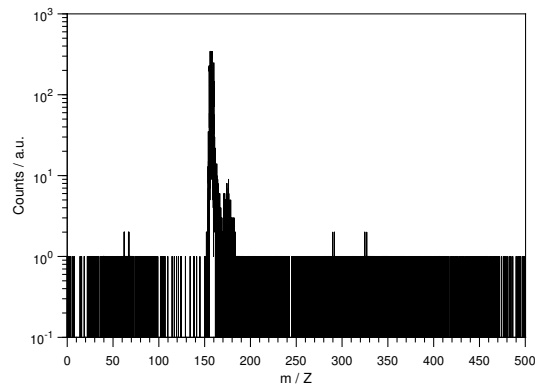


(b) A-Grid SNMS, Gd (Summe über alle Isotope, Integration über kompletten Bereich), Counts: 887868.

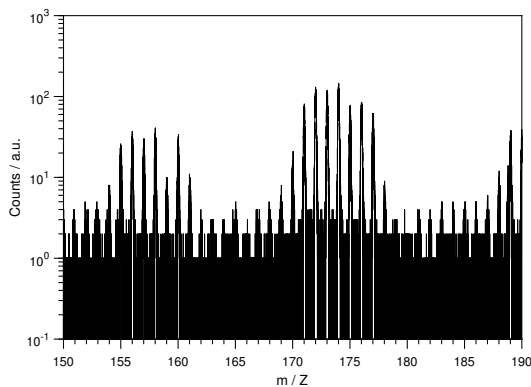
Abbildung 6.6: Ionenbilder eines Cu A-Grids, befestigt auf Gd-Folie. CROSSOVER MODE und SNMS, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, 30 Scans.



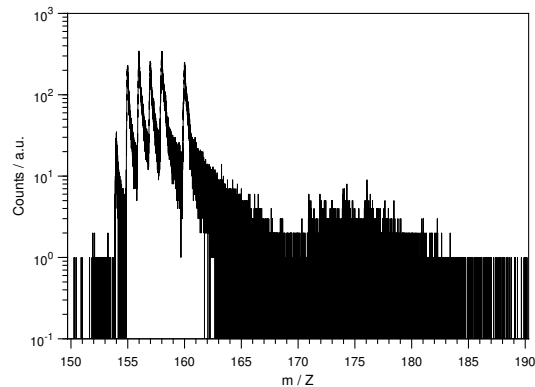
(a) Massenspektrum, m/Z 0–500, SIMS⁺.



(b) Massenspektrum, m/Z 0–500, SNMS.



(c) Massenspektrum, m/Z 150–190, SIMS⁺.



(d) Massenspektrum, m/Z 150–190, SNMS.

Abbildung 6.7: Massenspektren eines Cu A-Grids, befestigt auf Gd-Folie. CROSSOVER MODE und SNMS, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, 30 Scans.

Allgemeine Anmerkung zur Form der SNMS-Spektren

Die deutlich verringerte Auflösung der Peaks in SNMS-Spektren resultiert aus einer Kombination des Abstandes zwischen Probe und Extraktor, der verzögerten Extraktion sowie dem Ionisationsvolumen bzw. der Fokusgröße des Lasers.

Das Extraktionsvolumen stellt den Raumbereich zwischen Probe und Extraktor dar, aus welchem Ionen bei angelegtem Extraktionsfeld in den Analysator abgezogen und den Detektor erreichen können (in Abb. 6.8 in Grau dargestellt). Für Ionen außerhalb dieses Bereiches ist eine Transmission durch den Analysator nicht möglich. Abbildung 6.8 zeigt die Extraktion von Sekundärionen (gelb) während einer SIMS-Messung und Laserionen (blau) während einer SNMS-Messung. Zum dargestellten Zeitpunkt liegt das Extraktionsfeld an und alle Ionen innerhalb des Extraktionsvolumens werden in den Analysator beschleunigt.

Im Falle der SIMS liegt das Extraktionsfeld bereits beim Auftreffen der Primärionen an und alle entstehenden Sekundärionen werden aus einem sehr kleinen Raumbereich nahe der Probenoberfläche extrahiert.

Durch das Verzögern der Ionisation und folgenden Extraktion der Laserionen in der Laser-SNMS kann sich die Neutralteilchenwolke in dieser Zeit oberhalb der Probenoberfläche ausdehnen. Unter Vernachlässigung einer etwaigen Zeitdifferenz zwischen Ionisation und Extraktion werden alle Ionen aus dem Überlapp von Extraktions- und Ionisationsvolumen ionisiert, in den Analysator beschleunigt und nachgewiesen. Die räumlich deutlich größere Ausdehnung der Neutralteilchen bzw. Entstehungsorte der Laserionen zum Zeitpunkt der Extraktion lässt sich im Analysator nicht mehr hinreichend kompensieren, um vergleichbare Ergebnisse wie für die Analyse von Sekundärionen zu erreichen. Dies führt unweigerlich zu einer Verbreiterung des Signals im Flugzeitspektrum.

Bei den folgenden Optimierungen wurde zunächst auf eine hohe Transmission und Auflösung der Spektren geachtet.

Die Massenauflösung lässt sich etwas weiter verbessern, je früher das Laserlicht zur Ionisation eingestrahlt wird: Ist die Neutralteilchenwolke zu diesem Zeitpunkt noch nicht so weit in das Ionisationsvolumen expandiert, wird nur ein kleinerer, stärker an einem Ort lokalisierter Anteil der "frühen" Atome ionisiert. Trotz weiterer Expansion der Laserionen bis zum Anlegen des Extraktionsfeldes, bedeutet dies eine geringe räumliche Verteilung der entstandenen Laserionen. Umgekehrt geht dies offensichtlich allerdings zu Lasten der erzeugten Menge an Laserionen und somit der Signalintensität. Dies wurde in einer weiteren Betrachtung des Verhältnisses des SNMS-Signals zum Untergrund (S/N) für verschiedene Kombinationen der Zeitpunkte von Ionisation und Extraktion ebenfalls berücksichtigt.

Eine vollständige Trennung von benachbarten Isotopen lässt sich mit der derzeitigen Positionierung und Fokussierung des Laserlichtes allerdings nicht realisieren. Da die angestrebte Anwendung des SNMS-Systems auf Diffusionsproben wie der in Kap. 5.2.2 beschriebene OPA-Bohrkern ausgerichtet ist, stellt diese Tatsache allerdings zunächst kein Problem dar. In diesen Experimenten wird üblicherweise nur eine isotopenreine Lösung eines Elementes verwendet, sodass eine Trennung des atomaren Signals vom nichtresonant ionisiertem Oxid signal zunächst ausreichend ist. Bei dieser Betrachtung muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass der Peak dennoch nicht zu weit über den Bereich hin zu höheren Mas-

sen ausgeschmiert sein darf. Im Falle niedriger Konzentrationen bzw. Signalintensitäten lässt sich andernfalls ohne starkes Binning des Massenspektrums kein eindeutiges Signal identifizieren.

NB Eine genauere Diskussion des Vergleiches der Spektren von SIMS und SNMS folgt im Anschluss an das Kapitel der Optimierung der SNMS mittels Gd. Die hier gezeigten Spektren entsprechen noch nicht den optimalen Bedingungen und dienen zunächst lediglich einer ersten Illustration der zuvor diskutierten Effekte.

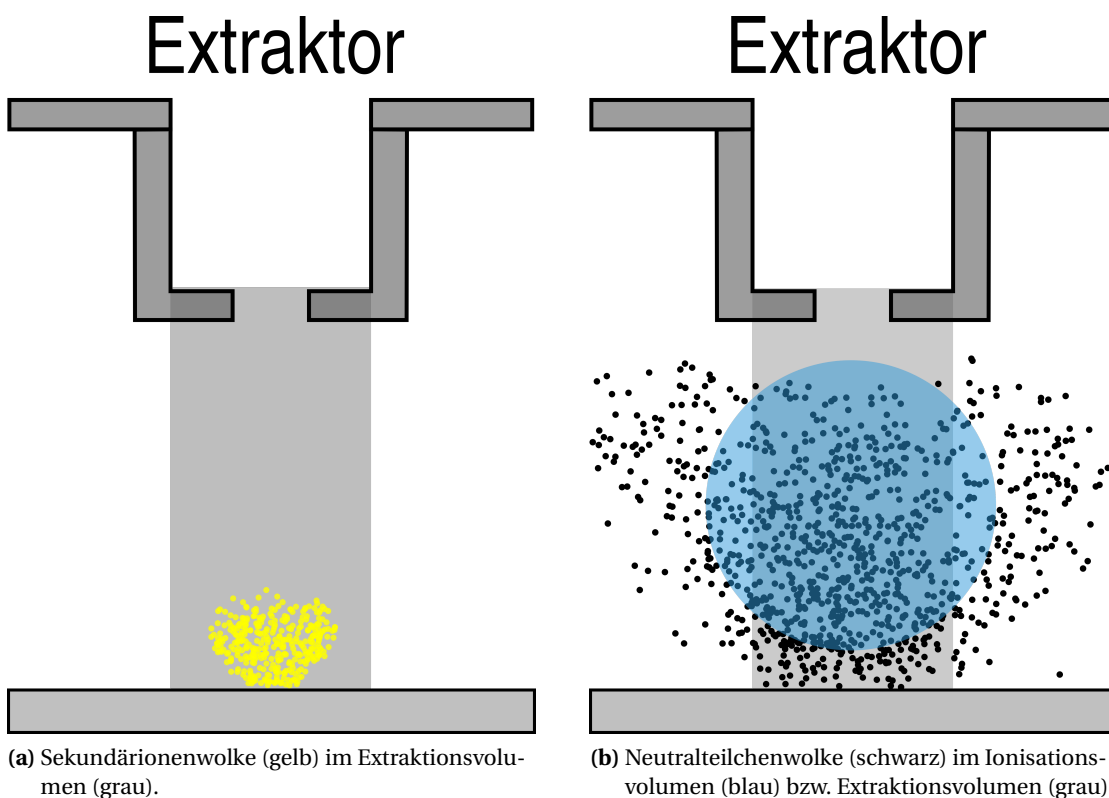


Abbildung 6.8: Entstehungsorte und Extraktion von Sekundär- bzw. Laserionen, vereinfachte Darstellung.

Optimierung der Laserposition

Während einer Laser-SNMS Messung tritt zumeist neben dem resonant ionisierten atomaren Signal noch ein zusätzlich, nichtresonant ionisiertes Oxidsignal auf. Beide Ionenspezies werden von den Lasern am selben Ort erzeugt und können somit für die Optimierung der Parameter hinsichtlich der Laserposition verwendet werden. In dieser Auswertung wurde daher jeweils das Signal über alle Gd-Isotope als auch die zugehörigen Oxide integriert.¹⁴ Eine Betrachtung zur Verringerung von SI- und nichtresonant erzeugten Untergrundsigna-

¹⁴GdO₂ konnte in den kurzen Messintervallen nicht beobachtet werden.

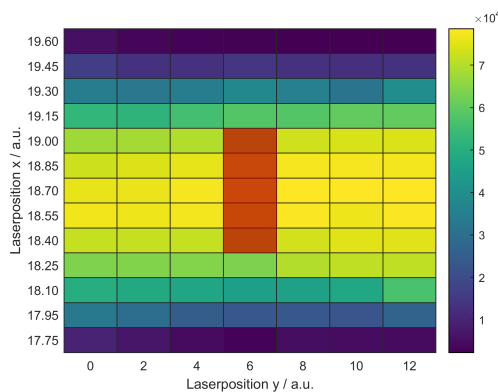
len folgt in einem späteren Abschnitt. Der Fokus lag hier zunächst auf der Transmission (d.h. Signalintensität) der Laserionen. Während dieser Messungen blieben die Laser durchgehend in Resonanz gemäß Tab. 6.5.

Die Position des Laserfokus zwischen Extraktionselektrode und Probe wurde hinsichtlich maximaler Signalintensität der Laserionen variiert. Mittels eines 2d-Scans in x- und y- Richtung über die μm -Schrauben des Translations-Mounts des Aufbaus zur Lasereinkopplung in die TOF-SIMS wurde jeweils ein Bereich untersucht, bis das Signal auf ca. 10% des Maximalwerts abgefallen war (s. Abb. 6.9). Die Strahlrichtung der Laser entspricht in der hier gewählten Konvention der y-Richtung, was die asymmetrische Verteilung des Scans erklärt. Zahlenangaben sind einheitenlos und entsprechen den Markierungen auf den μm -Schrauben zur Reproduktion der Einstellungen. Die Messparameter sind in Tab. 6.6 gegeben.

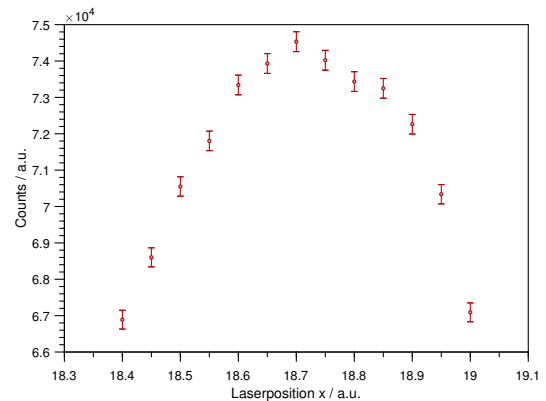
Für den rot markierten Bereich maximaler Intensität in Abb. 6.9a wurde die Position in x-Richtung nochmals in kleineren Schritten untersucht (Abb. 6.9b). Die optimale Position maximalen Signals ergab sich für $x = 18,7$.

Tabelle 6.6: Messparameter des Scans der Laserposition.

Analyse	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Messdauer / s
SNMS	Kein Raster	1×1	20
EXTRACTION DELAY / μs		LASER DELAY / μs	
1,500		98,575	



(a) 2d-Scan der Laserposition unter dem Extraktor. Die Intensität der einzelnen Felder entspricht der Summe aller Isotope von Gd und GdO.



(b) Scan der Laserposition in x-Richtung für $y = 6$.

Abbildung 6.9: SNMS-Signalintensität in Abhängigkeit der Laserposition unter dem Extraktor.

Scan der TOF-Parameter

In Fortführung der oben angesprochenen Voroptimierungen wurden über längere Dauermessungen bereits die Parameter des Analysators unter Beobachtung des Signals und der Peakform/Auflösung variiert. Aus diesen Erfahrungen wurden die Wertebereiche für die folgenden detaillierteren Scans ausgewählt.

Die kritischen Parameter des Analysators bezüglich Transmission und Massenauflösung sind die Extraktionsspannung (ENERGY), die Einstellung der ionenoptischen Linse zur Fokussierung auf den Detektor (LENS) und die Repulsionsspannung des Reflektors (REFLECTOR). Mittels X-/Y-ANALYZER wird der fokussierte Sekundärionenstrom auf dem Detektor positioniert. Diese Werte sind primär nur von den Einstellungen an LENS beeinflusst und wurden jeweils entsprechend angepasst.¹⁵ Tabelle 6.7 listet die abgescannten Bereiche des Analysators auf.

Tabelle 6.7: Untersuchte Parameterbereiche des Analysators zur Signaloptimierung an Gd.

ENERGY	LENS	REFLECTOR
1000–2000 V	57%–79%	5, 14, 20 V

Daten für die verschiedenen Einstellungen von ENERGY und LENS wurden für die drei unterschiedlichen REFLECTOR-Einstellungen in 20 s Messungen aufgenommen. Die Messparameter sind in Tab. 6.8 aufgelistet. Da in dieser Arbeit grundsätzlich mit einem BIAS von +500 V gearbeitet wurde, wird dieser im Weiteren bei den Messparametern nicht mit angegeben.

Tabelle 6.8: Messparameter des Scans der Analysator-Parameter.

Analyse	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Messdauer / s
SNMS	Kein Raster	1 × 1	20
EXTRACTION DELAY / μs	LASER DELAY / μs		
1,500	98,575		

Aus den ~400 Messungen zeigte der Parametersatz für 5 V REFLECTOR die besten Ergebnisse. Der zugehörige Scan ist in der Heatmap in Abb. 6.10 gezeigt. Die Abbildungen für 14 V

¹⁵SurfaceLab ermöglicht es, die Position des Sekundärionenstroms am Detektor visuell darzustellen. Hierzu werden die Ionen während einer Dauermessung in einem schmalen Bereich über den Detektor gerastert. Die Ionen sollten möglichst fokussiert und zentral auf den Detektor treffen. Anhand dieser Darstellung sowie der Peakform im Spektrum wurde ebenfalls der zu untersuchende Wertebereich für LENS bestimmt.

bzw. 20 V finden sich im Anhang E in Abb. E.2.

Die Kombination von 2000 V ENERGY und 65% LENS zeigte die höchste Signalintensität und

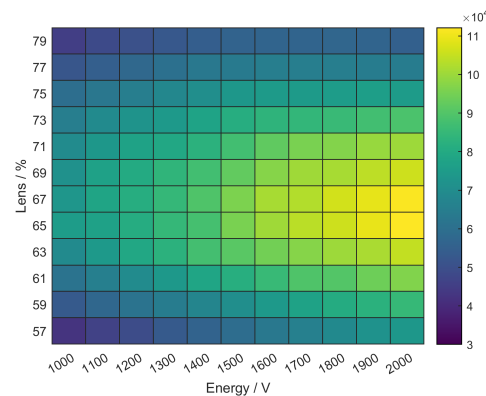


Abbildung 6.10: Scan der Analysator-Parameter, REFLECTOR 5 V. Die Intensität der einzelnen Felder entspricht der Summe aller Isotope von Gd und GdO.

wurde als weiterer Ausgangspunkt verwendet.

Ausgehend von dieser Voroptimierung wurde im Folgenden der Einfluss des Zeitpunktes der Laserpulse bei verschiedenen Werten für EXTRACTION DELAY untersucht.

6.3.2 Scan der Timings für Extraction Delay, Laser Delay und Primärionenpulsbreite

Scan der Timings für Laserpuls und Extraction Delay

Die Wahl eines passenden EXTRACTION DELAY ist der ausschlaggebende Faktor für die Effektivität der Untergrundunterdrückung in der Laser-SNMS. Je länger die Extraktion bei anliegendem BIAS verzögert wird, desto mehr Sekundärionen werden aus dem Extraktionsvolumen abgelenkt. Parallel driften die Neutralteilchen allerdings ebenfalls weiter auseinander, was zu einer Verschlechterung der Massenauflösung (s.o.) als auch bei zu großen Verzögerungen in einem Verlust an Signal resultiert, wenn die Neutralteilchen ebenfalls das Ionisations- oder Extraktionsvolumen im freien Drift verlassen. Abbildung 6.11 zeigt die Sekundärionenintensität über das gesamte Massenspektrum (Total) und in der Gd-Range. Ab einer Verzögerung von $1,500 \mu\text{s}$ verringert sich der SI-Beitrag deutlich um fast drei Größenordnungen. Bei einem EXTRACTION DELAY von $1,400 \mu\text{s}$ setzt sich die absolute Zahl der Sekundärionen fast komplett aus den Gd-Ionen der Folie zusammen.

In diesem Abschnitt wurde das S/N-Verhältnis für verschieden große EXTRACTION DELAYS in Abhängigkeit des Zeitpunktes der Laserpulse untersucht. Für jeden Datenpunkt wurden die folgenden drei Messungen gemäß den Parametern in Tab. 6.9 durchgeführt:

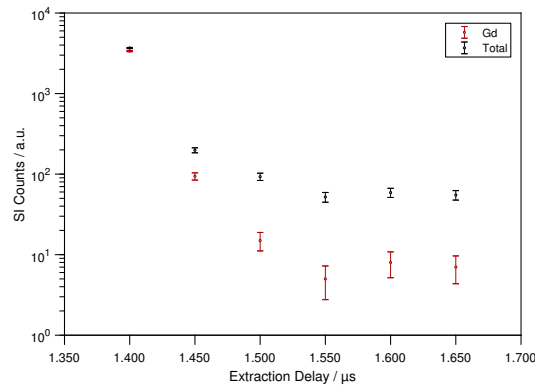


Abbildung 6.11: Abnahme des SI Signals für Gd und über das gesamte Massenspektrum (Total).

- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für Gd
- Ti:Sa 1 außer Resonanz zur Bestimmung des Untergrundes aus nichtresonanter Ionisation und nicht unterdrückten Sekundärionen (BG)
- Alle Laser geblockt, zur Kontrolle des SI-Anteils am Untergrund

Der Untergrund BG wurde vom Signal in Resonanz abgezogen und aus dem somit untergrundkorrigierten Signal I ergibt sich das S/N-Verhältnis zu

$$S/N = \frac{I}{BG}. \quad (6.1)$$

Für das EXTRACTION DELAY wurde Anhand von Vorversuchen ein Bereich von 1,450–1,650 μs ausgesucht und im Folgenden in 50 μs -Schritten untersucht. Unterhalb von 1,400 μs fiel das S/N-Verhältnis um über eine Größenordnung ab¹⁶, ab einem Wert oberhalb von 1,650 μs war der absolute Signalverlust zu stark.

Der Zeitpunkt der Laserpulse wurde in einem Bereich von 400 ns um den Extraktionspuls herum untersucht.¹⁷

¹⁶Dies liegt im starken Beitrag zum Untergrund durch Gd-Sekundärionen begründet, vgl. Abb. 6.11.

¹⁷Zugunsten einer besseren Darstellung ist das LASER DELAY hier in Relation zum Extraktionspuls, nicht entsprechend der Einstellungen am BNC dargestellt. Nach Abschluss der Optimierungen wird die entsprechende Einstellung wieder in der ursprünglichen Form, zugunsten einer einfachen Reproduktion der Einstellung, angegeben.

Tabelle 6.9: Messparameter des Scans der Timings für Laserpulse und EXTRACTION DELAY.

Analyse	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Messdauer / s
SNMS	Kein Raster	1×1	10
EXTRACTION DELAY / μs	LASER DELAY / μs		
1,450–1,650	98,395–98,935		

Die Ergebnisse der Scans der S/N-Verhältnisse sind im Graph in Abb. 6.12 gezeigt. Für jedes EXTRACTION DELAY wurde die jeweils optimale Einstellung selektiert, hier rot umkreist dargestellt. Diese Auswahl basiert auf einer Kombination aus dem S/N-Verhältnis und der erhaltenen Zählrate unter Berücksichtigung der Massenauflösung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Daten hier ohne die zugehörigen Fehler dargestellt. Der zu Abb. 6.12 gehörige Graph mit den untergrundkorrigierten Zählraten findet sich im Anhang E in Abb. E.3.

Bis auf die Timings für ein EXTRACTION DELAY von $1,450 \mu\text{s}$ handelt es sich bei allen ausgewählten Einstellungen um eine Kombination, bei der das Laserlicht *vor* der Extraktion eingestrahlt wird. Die absoluten Zählraten lagen zu späteren Zeitpunkten niedriger, bei zusätzlich deutlich verschlechterter Massenauflösung (vgl. Abb. 6.13).

Liegt in einer realen Probe nur eine geringe Menge an Analyt vor, muss diese aus oben bereits angesprochenen Gründen noch in einem messbaren Signal resultieren, weswegen an dieser Stelle nicht rein das S/N-Verhältnis dieser künstlichen Probe ausschlaggebend ist. Tabelle 6.10 stellt die ausgewählten Kombinationen kurz dar.¹⁸

Tabelle 6.10: Untersuchte Parameterbereiche des Analysators zur Signaloptimierung an Gd.

EXTRACTION DELAY / μs	Laser Delay / ns	Laser Delay (BNC) / μs	S/N
1,450	+130	98,735	178(10)
1,500	–60	98,595	199(12)
1,550	–60	98,645	226(15)
1,600	–60	98,705	226(15)
1,650	–60	98,745	245(18)

¹⁸An dieser Stelle wird auch wieder die BNC-Einstellung des Lasertimings angegeben und im Weiteren nur noch diese verwendet.

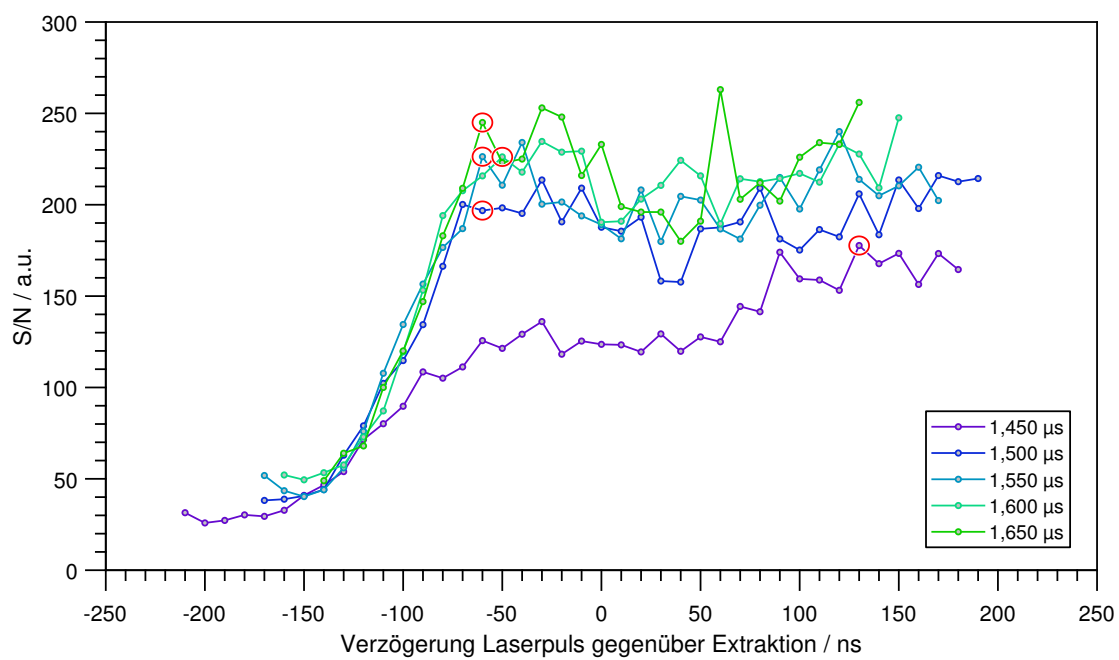
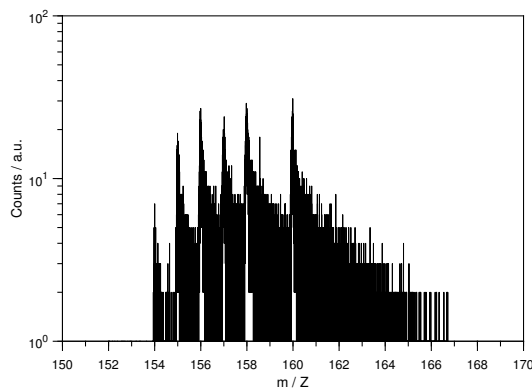


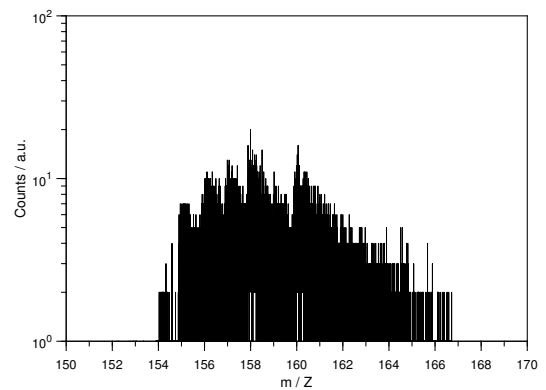
Abbildung 6.12: S/N-Verhältnisse für verschiedene EXTRACTION DELAYS und Lasertimings. im Folgenden näher untersuchte Kombinationen der Timings sind rot umkreist.

In Abbildung 6.13 ist beispielhaft das Gd-Spektrum für ein EXTRACTION DELAY von $1,650\ \mu\text{s}$ für verschiedene Verzögerungen der Laserpulse gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Auflösung, aber auch die Zählrate verschlechtert, je näher der Zeitpunkt der Laserionisation nahe der Extraktion bzw. zeitlich dahinter liegt. Das beste Ergebnis zeigt sich in Abb. 6.13a, was einer der ausgewählten Einstellungen aus Abb. 6.12 entspricht.

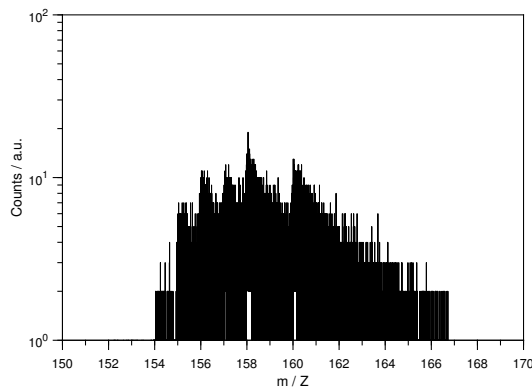
Die starke Abnahme der Auflösung ist durch die größere Ausdehnung der Neutralteilchenwolke innerhalb des Ionisationsvolumens begründet. Je später es zur Ionisation kommt, desto größer ist die räumliche Verteilung der entstehenden Ionen. Da es parallel zur einer Abnahme der Zählraten kommt, ist es möglich, dass zu den jeweiligen Zeitpunkten bereits ein steigender Anteil der Neutralteilchen das Ionisations- bzw. Extraktionsvolumen wieder verlassen hat (vgl. Abb. 6.8).



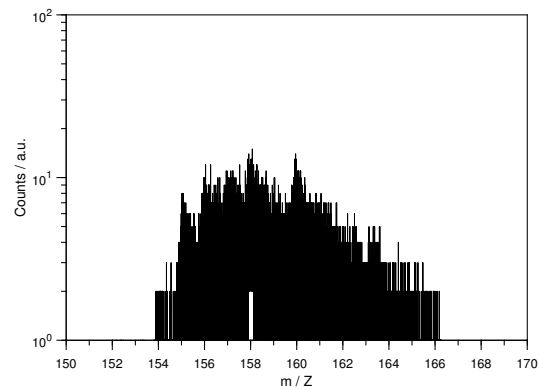
(a) Verzögerung der Laser gegenüber Extraktion: $-60\ \text{s}$, Counts: 47212, S/N: 245.



(b) Verzögerung der Laser gegenüber Extraktion: $-20\ \text{s}$, Counts: 41183, S/N: 248.



(c) Verzögerung der Laser gegenüber Extraktion: $+60\ \text{s}$, Counts: 41289, S/N: 263.



(d) Verzögerung der Laser gegenüber Extraktion: $+110\ \text{s}$, Counts: 38958, S/N: 234.

Abbildung 6.13: Massenspektren Gd für ein EXTRACTION DELAY von $1,650\ \mu\text{s}$ für verschiedene Lasertimings. $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$, Messdauer: 10 s.

Scan der Primärionen-Pulsbreiten

Für vier der ausgewählten Timings aus Abb. 6.12 wurden im folgenden Schritt verschiedene Primärionen-Pulsbreiten (WIDTH) untersucht (auf eine weitere Untersuchung bei einem EXTRACTION DELAY von 1,450 μs wurde aufgrund des schlechtesten S/N verzichtet). Eine höhere PI-Pulsbreite bewirkt eine größere Menge an sekundär erzeugten Teilchen (Ionen wie neutrale Spezies), steigert somit Signal als auch den Untergrund. Ziel hier war es, eine Erhöhung der Ausbeute an Sekundärneutralteilchen bzw. letztendlich den Laserionen bei bestmöglichem S/N zu erreichen.

Tabelle 6.11 fasst die Parameter der durchgeführten Untersuchungen zusammen, der Messablauf für jeden Datenpunkt war analog zum Abschnitt zuvor:¹⁹

- Ti:Sa 1–3 in Resonanz für Gd
- Ti:Sa 1 außer Resonanz zur Bestimmung des Untergrundes aus nichtresonanter Ionisation und nicht unterdrückten Sekundärionen BG
- Alle Laser geblockt, zur Kontrolle des SI-Anteils am Untergrund

Tabelle 6.11: Messparameter des Scans der PI-Pulsbreiten.

Analyse	FOV / μm^2	Auflösung / Pixel	Messdauer / s
SNMS	Kein Raster	1 × 1	20
WIDTH / μs			
13,5–160			

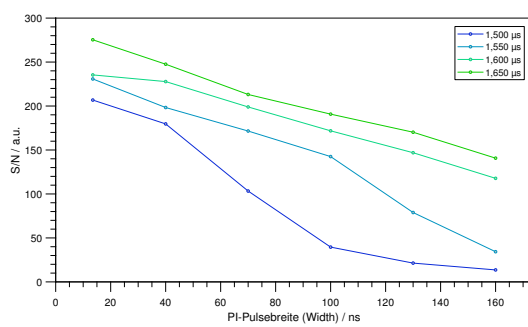
In Abbildung 6.14 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt, die Angabe des EXTRACTION DELAY steht stellvertretend ebenfalls für das zugehörige Lasertiming (s.o.). Die Punkte entsprechen den aufgenommenen Daten, die Linien dienen lediglich der Führung des Auges.

Wie sich bereits in Abb. 6.12 andeutete, ergibt sich für ein EXTRACTION DELAY von 1,650 μs durchgehend das beste S/N-Verhältnis. Mit steigender WIDTH nimmt das S/N für alle untersuchten EXTRACTION DELAYS ab, allerdings weichen die Kurven von einem anfänglich parallelen Verlauf ab unterschiedlichen Punkten ab.

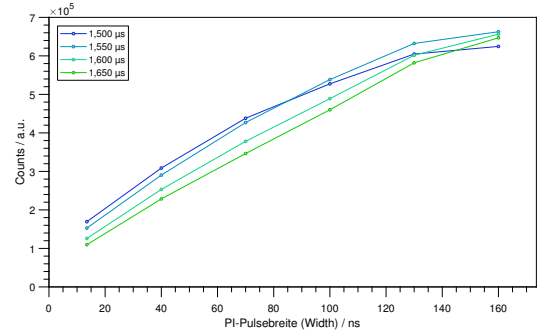
Der Grund hierfür ist unter Betrachtung von Abb. 6.14d ersichtlich: Gerade für kleinere EXTRACTION DELAYS steigt der Untergrund ab einer bestimmten WIDTH sichtbar an. Dies liegt am erhöhten Anteil an Sekundärionen, die nicht unterdrückt und somit vom System noch detektiert werden und dann das BG-Signal dominieren.

Unter der vereinfachten Annahme, dass ein verlängerter PI-Puls ebenfalls eine längere Emission von Sekundärionen (einen “SI-Puls“) erzeugt, hält diese SI-Emission noch bis zu einem

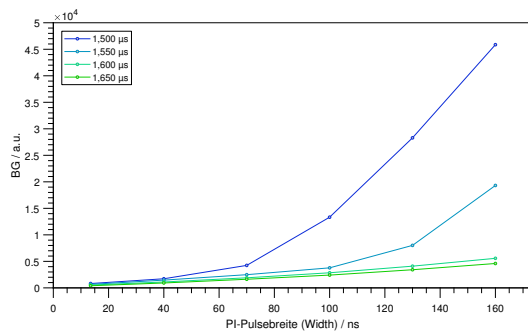
¹⁹Die Messungen wurden mit der geringsten PI-Pulsbreite begonnen und diese sukzessive bis zum Maximalwert erhöht.



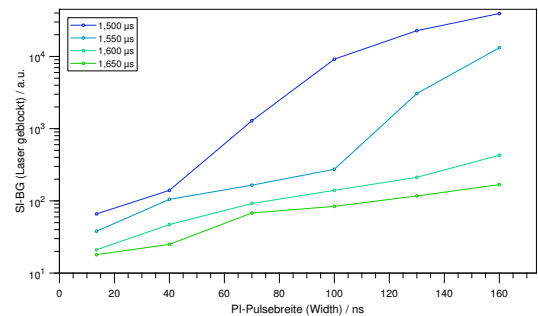
(a) S/N in Abhängigkeit der PI-Pulsbreite.



(b) Gd Counts in Abhängigkeit der PI-Pulsbreite.



(c) Untergrund in Abhängigkeit der PI-Pulsbreite.



(d) SI-Untergrund in Abhängigkeit der PI-Pulsbreite.

Abbildung 6.14: Einfluss auf Messsignal und Untergrund für verschiedene EXTRACTION DELAYS und PI-Pulsbreiten.

Zeitpunkt an, an dem bereits das Extraktionspotential anliegt. Zuvor haben die SI zusätzlich die Möglichkeit, sich im weitgehend feldfreien Raum fortzubewegen, wenn der Extraktor vom positiven BIAS zunächst auf Erdpotential und anschließend auf die negative Extraktionsspannung gelegt wird.

Im Vergleich der detektierten SI für ein EXTRACTION DELAY von 1,500 μs (Abb. 6.14d) ergibt sich von einer WIDTH von 40 ns hin zu 70 ns eine Steigerung um eine Größenordnung. Bei einer erneuten Erhöhung der WIDTH um 30 ns auf 100 ns nimmt die Zahl der SI erneut um eine Größenordnung auf $\sim 1 \cdot 10^4$ zu. Ab diesem Punkt flacht die Kurve sichtbar ab, eine weitere Erhöhung der WIDTH hat also scheinbar keinen so starken Effekt mehr.

Der Verlauf reproduziert sich für ein EXTRACTION DELAY von 1,550 μs ab einer WIDTH von 100 ns, also um 60 ns verschoben, was in etwa dem Unterschied der beiden EXTRACTION DELAYS entspricht. Dieses Verhalten ist zunächst konsistent, da das Auftreffen der PI sich mit einem veränderten Zeitpunkt der Extraktion nicht ändert, lediglich der Zeitpunkt, an dem die Sekundärionen den Beginn der Extraktion wahrnehmen können (s.o.).

Ab einem EXTRACTION DELAY von 1,600 μs tritt dieser Effekt nicht mehr so deutlich auf bzw. fehlen Datenpunkte hin zu noch höheren PI-Pulsbreiten. Es ist denkbar, dass an dieser Stelle ebenfalls die oben vereinfacht gemachte Annahme fehlschlägt und sich der zunächst beobachtete Trend nicht reproduzierbar fortsetzt. Weiterhin werden sich die Sekundärionen

zusätzlich immer weiter räumlich verteilen und das Extraktionsvolumen somit immer weniger ausgefüllt. Der lineare Verlauf der detektierten Sekundärionen, wie er auch für die beiden frühen EXTRACTION DELAYS zunächst parallel zu beobachten ist, könnte ein allgemeines "Grundniveau" an SI darstellen, die vom BIAS nicht ausreichend unterdrückt und somit dennoch nachgewiesen werden.

An dieser Stelle wird für eine genaue Klärung dieses Effekts auf weitere mögliche Untersuchungen verwiesen, da sich dies in der notwendigen Tiefe außerhalb der Zielsetzung dieses Abschnittes und dieser Arbeit befindet.

Wie sich zeigt, bedeutet eine Steigerung der WIDTH grundsätzlich eine Erhöhung des Signals, allerdings zu Lasten des S/N (vgl. Abb. 6.14a, 6.14b). Die Wahl der konkreten WIDTH und die resultierenden Signalintensitäten bzw. S/N-Verhältnisse können grundsätzlich je nach zu untersuchender Probe und dem vorhandenen Level an Untergrund bzw. vorhandener Menge an Analyt ausgewählt werden. Auf Grundlage dieser Untersuchungen lässt sich aus einem breitem Spektrum an möglichen Parametersätzen der bestmögliche für den jeweiligen Anwendungsfall (höhere Gesamtzählrate, bessere Massenauflösung, niedrigerer Untergrund, besseres S/N) auswählen.

Als bester Kompromiss im Hinblick auf die weiteren Untersuchungen und Optimierungen der Laser-SNMS wurde ein EXTRACTION DELAY von 1,650 μs mit einer WIDTH von 40 ns als optimale Variante ausgewählt. Diese stellt für zukünftige Messungen die Betriebsparameter im Routinebetrieb.

NB *Da es sich bei einer Gd-Folie um einen Vorrat an praktisch "unendlich" viel Analyt handelt, sind diese Werte als gute Anhaltspunkte, ebenso allerdings als etwas akademisch in ihrer absoluten Aussage anzusehen, da sich der SI-Untergrund im gewählten Massenbereich selbstverständlich auch primär aus dem Analyt selbst, also Gd, speist. Bei geringeren Mengen, die unterhalb der Nachweisgrenze für konventionelle SIMS liegen, gewinnt diese Thematik mehr an Bedeutung und die Pulsbreite kann beispielsweise mitunter auch deutlich, ohne einen Verlust im S/N-Verhältnis, erhöht werden.*

In Kap. 7.2 zu einer Fortführung dieser Optimierungen an Pu und der Bestimmung quantitativer Nachweisgrenzen wird erneut hierauf an Proben mit einer quantifizierbaren, deutlichen geringeren Analytmenge eingegangen.

Einfluss des Lasertimings bei verschiedenen PI-Pulsbreiten

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angesprochen, hat das Timing des Laserpulses einen starken Einfluss auf die Auflösung der Massenspektren (vgl. Abb. 6.13). Ziel dieser letzten Optimierung war die Verbesserung der Massenauflösung auf ein Niveau, bei der atomares und Oxid signal auch bei hohen Zählraten nicht ineinanderlaufen (und somit das atomare Signal bei niedriger Zählrate auch nicht auf ein nicht identifizierbares Niveau ausschmiert). Dies ermöglicht, sich in einer SNMS-Analyse auf ein rein resonant erzeugtes und untergrundfreies (bzw. untergrundkorrigiertes) Analytsignal beziehen zu können.

Für die ausgewählten Parameter waren die Laser aus den vorherigen Optimierungen auf ein Delay von 98,745 μs eingestellt (vgl. Tab. 6.10). Zugunsten einer weiteren Optimierung

der Massenauflösung wurde an dieser Stelle das Laser Delay in einem Bereich von 98,745–98,665 μs in 10 ns-Schritten untersucht. Anschließend wurde für die Timings bester Auflösung das S/N-Verhältnis nach dem bereits erläuterten Prinzip durch weitere Messungen bestimmt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier auf eine Darstellung aller Daten verzichtet und nur eine Gegenüberstellung des Ausgangswertes (Laser Delay 98,745 μs) und den als optimalen Kompromiss ausgewählten Wert (Laser Delay 98,695 μs) gezeigt (Abb. 6.15).

Ausgehend von dem zuvor optimierten Timing wurden im Anschluss an diese Untersuchungen über eine Dauermessung erneut die Analysator-Parameter (ENERGY, LENS) hinsichtlich Zählrate und Auflösung final optimiert und angepasst.

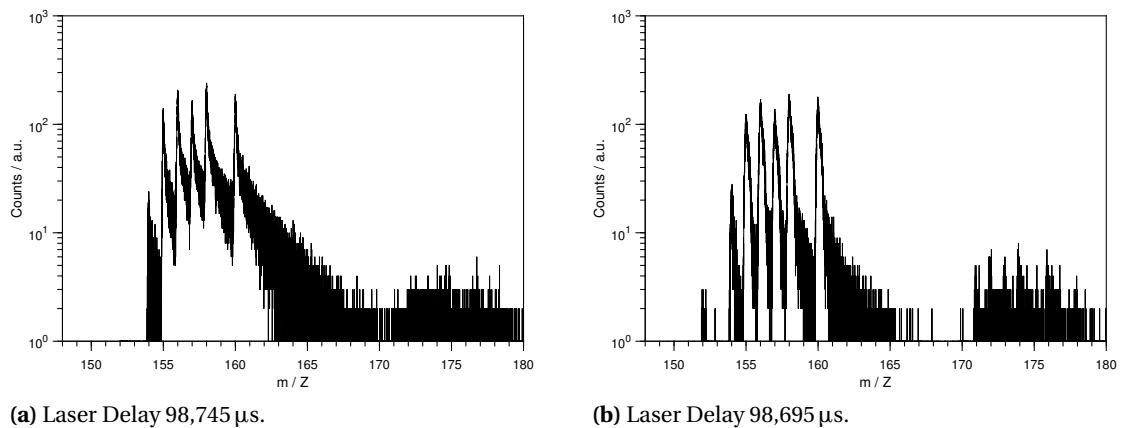


Abbildung 6.15: Vergleich der Auflösung der Massenspektren Gd und GdO für ein EXTRACTION DELAY von 1,650 μs nach Einstellung des optimalen Laser Delays. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 30 s.

6.3.3 Ergebnisse der Optimierung der Laser-SNMS mittels Gadolinium

Im Zuge der vorgestellten extensiven Untersuchungen zur Optimierung der Betriebsparameter der TOF-SIMS III für den Einsatz in der Laser-SNMS wurde ein weitreichender Parametersatz abgedeckt, aus dem je nach benötigtem Schwerpunkt der Messung (höhere Gesamtzählrate, bessere Massenauflösung, niedrigerer Untergrund, besseres S/N) die jeweils passenden Einstellungen abgelesen werden können.

Als optimale Standardeinstellung für die Laser-SNMS dient das in den folgenden Tabellen 6.12, 6.13, 6.14 und 6.15 zusammengestellte Setting.²⁰

²⁰Diese Einstellung diente auch als Ausgangspunkt für die Optimierungen der Laser-SNMS an Pu, die in Kap. 7 thematisiert wird.

Tabelle 6.12: Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.

Setting	SNMS MODE
ENERGY	25 000 V
EXTRACTOR	8000 V
LENS SOURCE	3570 V
X SOURCE	2,70%
Y SOURCE	9,20%
X CROSSOVER	-18,90%
Y CROSSOVER	-2,30%
WIDTH	40 ns
BUNCHER	0 V
BUNCHER DELAY	-

Tabelle 6.13: Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.

Setting	SNMS MODE
SENSITIVITY X	33%
SENSITIVITY Y	72%
LENS TARGET	68,437%
X TARGET	-57,00%
Y TARGET	30,00%

Tabelle 6.14: Settings des Analysators für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.

Setting	SNMS MODE
ENERGY	1800 V
BIAS	+500 V
LENS	73,00%
X ANALYZER	-23,40%
Y ANALYZER	-2,20%
REFLECTOR	5 V

Tabelle 6.15: Timings für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.

Setting	SNMS MODE
EXTRACTION DELAY	1,650 μ s
LASER DELAY	98,695 μ s

NB Die Angaben in diesem Kapitel zu Justage der Ga-LMIG sowie des Analysators, vor allem der Positionierung des Ga-Strahls mittels X- und Y-Ablenker geben die damals eingestellten Parameter wieder. Durch Wartung der Ga-LMIG sowie resultierender, mechanischer Neuausrichtung sind diese Werte in der gegenwärtigen Konfiguration (Stand 2019) allerdings, was die Positionierung anbelangt, nicht mehr anwendbar. Die Einstellungen für X- und Y-Ablenker des Analysators müssen ggf. ebenfalls an diese Veränderungen angepasst werden. Da diese Werte allerdings primär von der Positionierung des Ga-Strahls relativ zum Extraktor abhängen, sollten sich diese Werte bei guter Justage nicht stark unterscheiden und können als zuverlässiger Ausgangspunkt verwendet werden. Nach dem Austausch und der Neuausrichtung der Ga-LMIG mussten die Betriebsparameter basierend auf den hier gewonnenen Erkenntnissen erneut angepasst und optimiert werden.

Einfluss der einzelnen Laser auf das SNMS-Signal

In Abbildung 6.16 ist der Einfluss der verschiedenen Laser auf das SNMS Signal der Gd-Folie für Gd und GdO dargestellt. Abbildung 6.17 zeigt eine Überlagerung des resonant erzeugten Gd-Signals mit jeweils den verschiedenen Kombinationen an geblockten bzw. verstimmten Lasern der einzelnen Anregungsschritten.

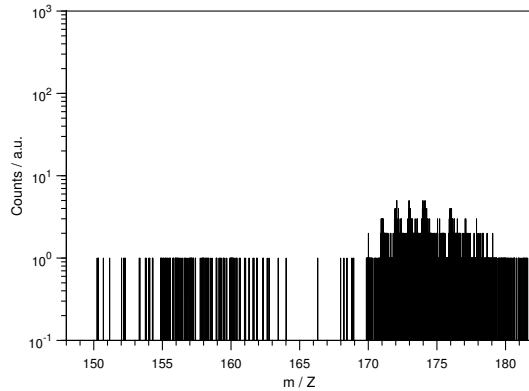
Wie zunächst als erstes zu erkennen, ist das Oxidsignal weitgehend unabhängig vom Einfluss der Laser und wird hauptsächlich nur durch die Laserleistung getrieben. Entsprechend ist das Signal etwas verringert, wird nur Licht von zwei der drei Laser eingestrahlt. Zusätzlich kann hier noch ein Beitrag an höherem SI-Untergrundes an GdO durch die Folie selbst eingehen.

Im resonant erzeugten Signal für atomares Gd zeigt sich der Einfluss deutlicher. Wird der erste Anregungsschritt komplett geblockt (Abb. 6.16a) kommt es zu einem starken Einfall des Signals, es steht nicht genügend Energie zur Verfügung, das Ionisationspotential zu überschreiten. Bei Verstimmung des ersten Lasers weit außer Resonanz (Verstimmung um ~ 50 GHz, Abb. 6.16b) nimmt dies ebenfalls stark gegenüber dem resonanten Fall ab. Dies spiegelt das Niveau des Untergrundsignals einer SNMS-Messung wieder.

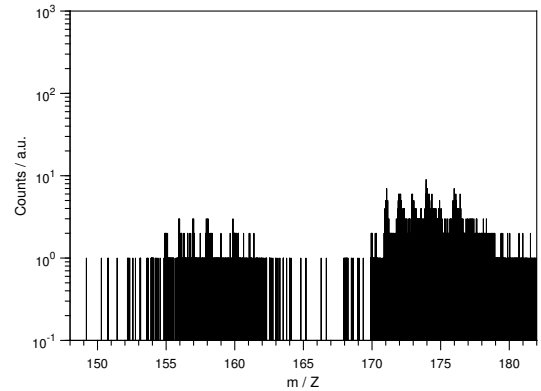
Wird der dritte Laser geblockt bzw. außer Resonanz gedreht (Abb. 6.16e, 6.16f), bleibt ein nichtresonantes Gd-Signal bestehen. Hierbei wird vermutlich ein Elektron aus dem zweiten angeregten Zustand durch ein weiteres Photon des ersten oder zweiten Anregungsschrittes nichtresonant über das Ionisationspotential gehoben.

Für den Fall eines Abschirmens oder Verstimmens des zweiten Lasers (Abb. 6.16c, 6.16d) zeigt sich ebenfalls leicht erhöhtes Signal im Gd-Massenbereich, welches ebenfalls durch nichtresonante Prozesse erzeugt zu werden scheint.

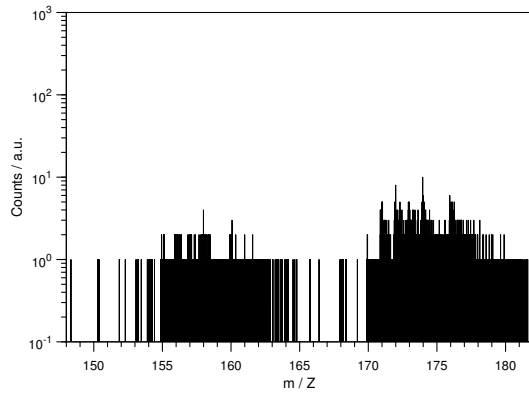
Diese Beobachtungen decken sich insgesamt mit den Untersuchungen von Franzmann [197] mittels Laser-SNMS an einer Probe von aufgetropfter, synthetischer Uranlösung.



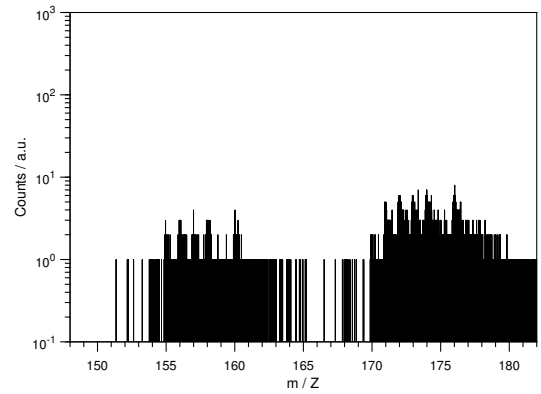
(a) Laser 1 geblockt, Laser 2 und 3 offen.



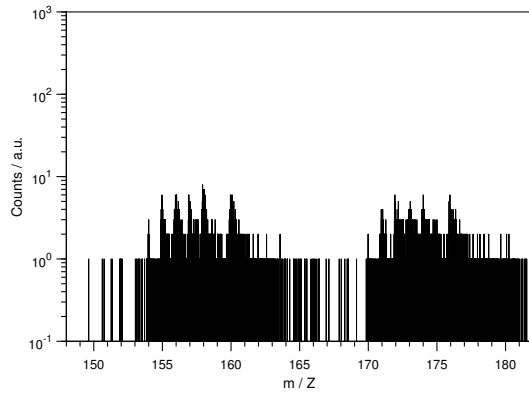
(b) Laser 1 außer Resonanz, 2 und 3 in Resonanz.



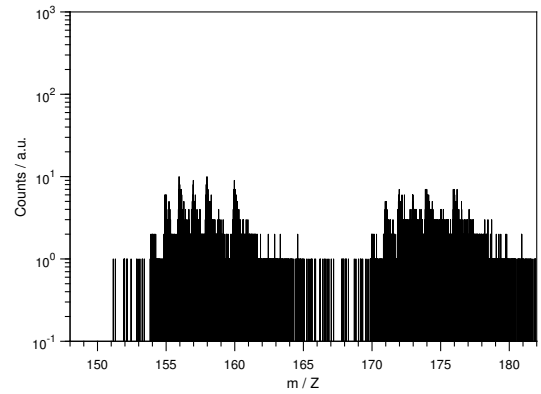
(c) Laser 2 geblockt, Laser 1 und 3 offen.



(d) Laser 2 außer Resonanz, 1 und 3 in Resonanz.

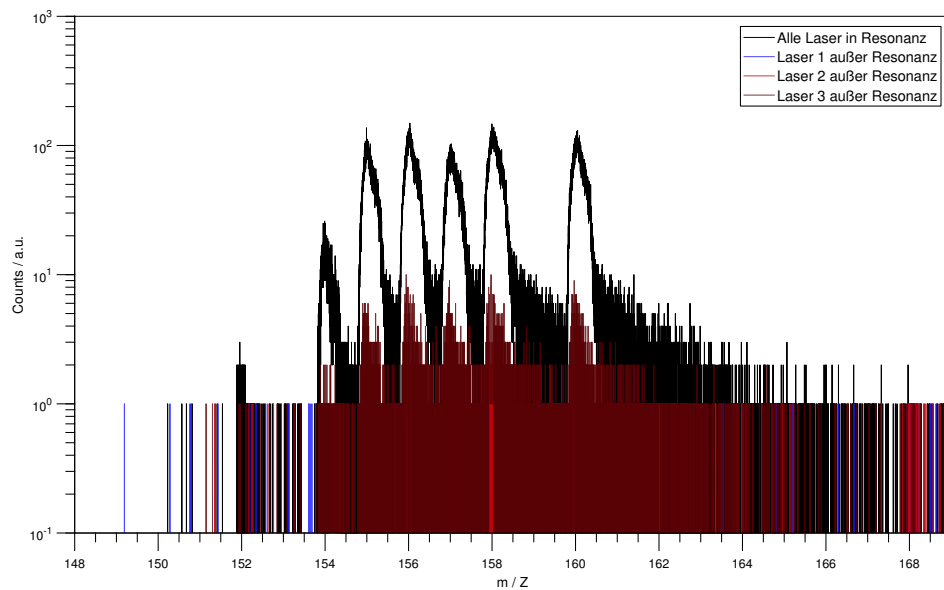


(e) Laser 3 geblockt, Laser 1 und 2 offen.

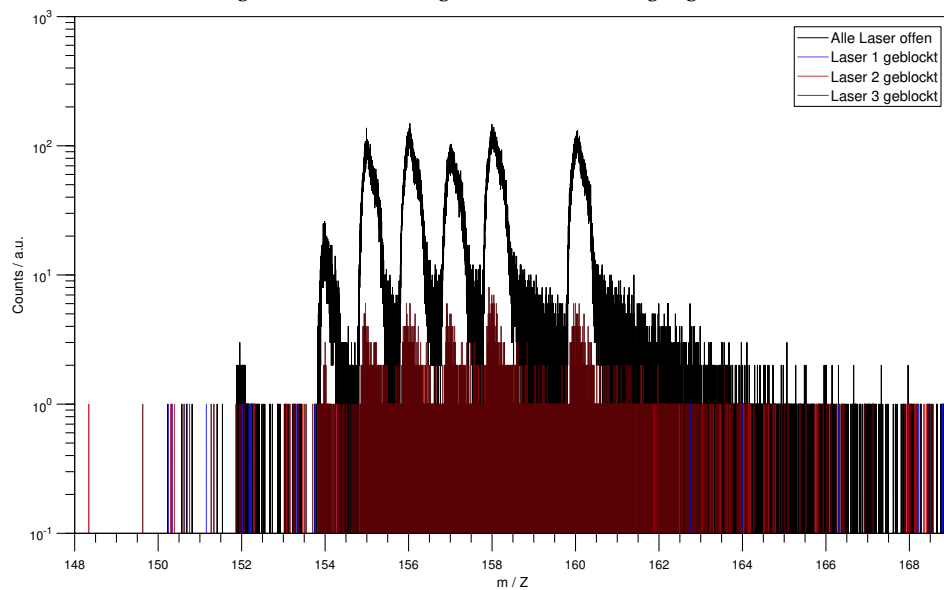


(f) Laser 3 außer Resonanz, 1 und 2 in Resonanz.

Abbildung 6.16: Einfluss der einzelnen Laser auf das SNMS-Signal für Gd und GdO, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 30 s.



(a) Resonantes Lasersignal vs Verstimmung der einzelnen Anregungsschritte.



(b) Resonantes Lasersignal vs Abschirmung der einzelnen Anregungsschritte.

Abbildung 6.17: Einfluss der einzelnen Laser auf das SNMS-Signal gegenüber dem resonanten Gd-Signal, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 30 s.

Wie die vorherigen Beobachtungen bereits andeuten, beeinflusst ebenfalls die Leistung der einzelnen Laser das Messsignal. Ab einer bestimmten Leistungsdichte innerhalb des Ionisationsvolumens kommt es bei einer weiteren Steigerung der Leistung zu keinem Zugewinn an messbarem, resonanten Signal. Hier trägt weitere Leistung lediglich nur noch zu einer etwaigen Erhöhung nichtresonanter, leistungsgetriebener Prozesse bei.

Zur Aufnahme dieser sogenannten Sättigungskurven wurde jeweils die Leistung eines der Lasers sukzessive mit einem Graukeil abgeschwächt, während die beiden anderen Laser auf maximaler Leistung gehalten wurden.

Das Sättigungsverhalten des resonanten Lasersignals lässt sich mit einer Gleichung der Form

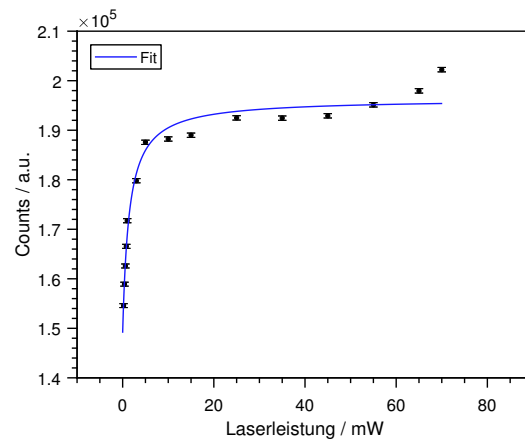
$$N(P) = U + N_0 \frac{\frac{P}{P_{sat}}}{1 + \frac{P}{P_{sat}}} \quad (6.2)$$

beschreiben. Hierbei beschreibt U den Untergrund des Signals, N_0 die Signalintensität im Plateau und P_{sat} die Sättigungsleistung. Für $P = P_{sat}$ beträgt die Signalintensität also 50% des Wertes im Plateau N_0 . Die zugehörigen Fits an die Daten finden sich in Abb. 6.18, die ermittelten Sättigungsleistungen finden sich in Tab. 6.16. Der Anstieg bei höheren Laserleistungen über die Sättigung hinaus, wie vor allem im ersten Anregungsschritt zu sehen, ist wahrscheinlich durch eine Vergrößerung des effektiven Ionisationsvolumens bedingt. Unter der Annahme eines gaußförmigen Strahlprofils vergrößert sich somit die Ionisationswahrscheinlichkeit vorhandener Neutralteilchen in den Flanken bei höheren Laserleistungen. Dieses Verhalten deckt sich mit Beobachtungen von Trappitsch et al. [196] bei Laser-SNMS Messungen an Ti.

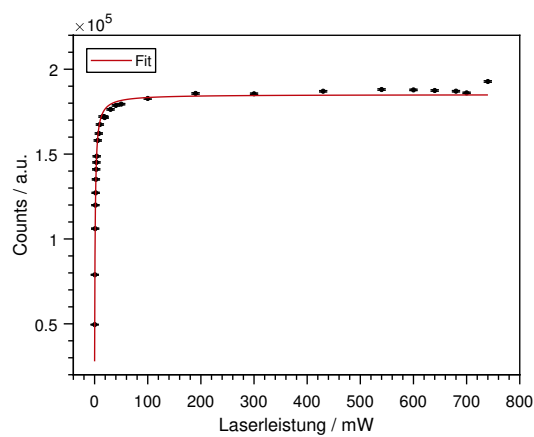
In analytischen Messungen kann anhand der vorhandenen Daten die Laserleistung entsprechend verringert werden, sodass eine Reduktion nichtresonanten Untergrundes ohne Signalverlust erreicht wird. Im Folgekapitel 7 zur Optimierung des Systems für die Analyse von Pu wurden identische Untersuchungen durchgeführt und in der weiteren Anwendung der Laser-SNMS berücksichtigt.

Tabelle 6.16: Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für Gd.

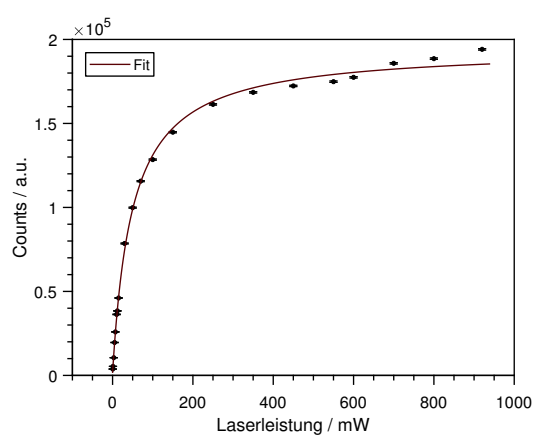
Anregungsschritt	P_{sat}
Erster Anregungsschritt	1,4(4) mW
Zweiter Anregungsschritt	1,13(7) mW
Ionisationsschritt	49,3(18) mW



(a) Sättigungskurve des ersten Anregungsschrittes.



(b) Sättigungskurve des zweiten Anregungsschrittes.



(c) Sättigungskurve des Ionisationsschrittes.

Abbildung 6.18: Sättigungskurven für Gd, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 10 s pro Datenpunkt.

Vergleich von SIMS und SNMS

Zum Vergleich zwischen Laser-SNMS und regulärer SIMS²¹ wurde jeweils eine Messung von 300 s Dauer ohne Raster auf der Gd-Folie durchgeführt. Die entsprechende Stelle wurde zuvor mittels *Sputtercleaning* behandelt. Zielsetzung war ein allgemeiner Vergleich der Spektren, des Auflösungsvermögens sowie der Bestimmung der Isotopenverhältnisse.

NB *An dieser Stelle sei anzumerken, dass diese Vergleiche für Gd an einer Gd-Folie einen eher qualitativen Charakter haben, da ein direkter quantitativer Vergleich der Methoden, beispielsweise hinsichtlich der Untergrundbestimmung, schwierig ist. Die Unterschiede in den Isotopenverhältnissen verdeutlichen allerdings eine inhärente Schwäche der SIMS gegenüber der SNMS, weswegen an dieser Stelle auf diesen Sachverhalt eingegangen wird. Grundsätzlich ist eine Bestimmung von Isotopenverhältnissen nicht im avisierten Anwendungsbereich des Mainzer Laser-SNMS Systems, wie bereits zuvor in dieser Arbeit diskutiert. Für die Wahl der Auflösung genügt hinsichtlich der geplanten Anwendungen eine Trennung des atomaren vom Oxidsignal.*

Eine Aussage über Nachweisgrenzen oder Effizienzen können an dieser Stelle für die SNMS selbstverständlich nicht geführt werden; hier sei auf das folgende Kapitel identischer Untersuchungen mit quantifizierbaren Pu-Proben verwiesen.

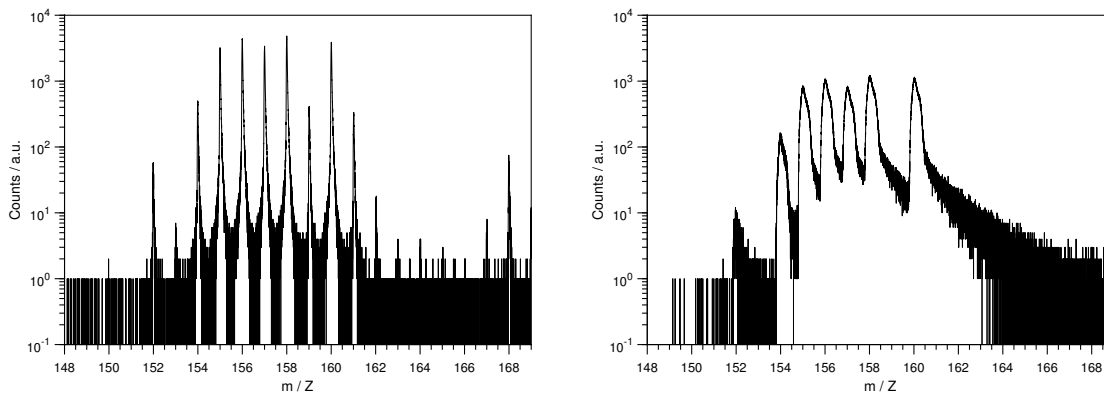
Die beiden Spektren für SIMS und SNMS sind in Abb. 6.19 gegenübergestellt. Durch das vorhergehende *Sputtercleaning* und die Messung an einem Punkt ohne Rastern des Ga-Strahls zeigt selbst das SIMS-Spektrum verhältnismäßig wenig Untergrund, jedoch nach wie vor mehr als das SNMS-Spektrum. Der Beitrag zu höheren Massen in der SNMS ist im Tailing der Peaks begründet und beinhaltet ebenfalls Gd-Laserionensignal. Der Unterschied des Untergrundniveaus zwischen SIMS und SNMS ist bereits in den Abbildungen 6.7 sowie 6.4 eindrucksvoll dargestellt und wird an dieser Stelle nicht weiter thematisiert.

Die Peaks des Gd-Spektrums der SIMS-Messung wurden mittels *SurfaceLab* angepasst und integriert, welches für die Anwendung bei SIMS-Spektren in 1,5 mm Abstand im BUNCHED MODE optimiert ist und Peakgrenzen als auch die Massenauflösung bestimmt.

Im Falle der SNMS-Messung ist eine Verwendung von *SurfaceLab* für die separate Anpassung und eine Bestimmung der Breite der Peaks aufgrund des Tailings nicht geeignet. An dieser Stelle wurden die Peaks gemeinsam in *Fityk* mit einer LogNormal-Verteilung angepasst und über Integration der Fitkurven die Peakfläche bestimmt. Das Spektrum mit der Anpassung findet sich im Anhang E in Abb. E.4. Die Massenauflösung ergibt sich in diesem Fall aus dem Verhältnis $\frac{m}{\Delta m}$, wobei Δm der FWHM des jeweiligen Peaks entspricht.

In Tab. 6.17 sind die Massenauflösungen als auch der Anteil des Gd-Signals für alle Isotope am Gesamtsignal über das komplette Massenspektrum zusammengestellt. Die angegebene Massenauflösung ergibt sich aus dem Mittelwert über alle Gd-Isotope. Zunächst ist anzumerken, dass der Großteil des erhaltenen Signals in der SNMS hauptsächlich aus Laserio-

²¹Um ein maximal gutes Ergebnis im Spektrum der SIMS-Messung für den Vergleich heranzuziehen, wurde die SIMS hierfür im BUNCHED MODE bei 1,5 mm Abstand zwischen Extraktor und Probe betrieben.



(a) Gd-Folie, m/Z 148–169, SIMS⁺.

(b) Gd-Folie, m/Z 148–169, SNMS.

Abbildung 6.19: Vergleich der Massenspektren einer Gd-Folie SIMS und SNMS, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 300 s.

Tabelle 6.17: Vergleich der Massenauflösungen und Signalanteile von SIMS und SNMS an einer Gd-Folie.

Messmethode	$\frac{\Delta m}{m}$	Intensität Gd	Intensität gesamt	Anteil Gd
SIMS	3700	1095945	3521594	31%
SNMS	500	2263800	2404727	94%

nen, also verwertbarem Signal besteht. Dieser Anteil ist im Falle der SIMS deutlich reduziert. Die Massenaufklärung der Laser-SNMS ist merklich geringer als die einer SIMS Messung, liegt aber mit ~ 500 allerdings in einem vergleichbaren Bereich mit dem RIMS-Aufbau ($\frac{\Delta m}{m} \approx 600$), in dem auch das Ionisationsvolumen der Laser stark diesen Wert beeinflusst. In den Arbeiten von Erdmann et al. [117] wurde ein vergleichbarer Wert bestimmt ($\frac{\Delta m}{m} \approx 600$). Auf diese Arbeiten wird im Folgeabschnitt kurz genauer eingegangen.

Wie allerdings bereits in Kap. 6.3.1 angesprochen, ist die erhaltene Massenaufklärung für die geplante Anwendung des Laser-SNMS Systems völlig hinreichend. Zukünftig zu analysieren Diffusionsprofile oder Sorptionsproben (vgl. Kap. 5.2.2 zu TOF-SIMS Untersuchungen an einem Np-Diffusionsprofil) werden mit isotonenreinen Lösungen durchgeführt. Demnach ist für eine eindeutige Identifikation des resonanten Analytsignals hier eine Trennung zwischen dem atomaren und dem zugehörigen Oxidsignal, um 16 Massen höher im Spektrum verschoben, hinreichend. Dieser Sachverhalt ist mit der vorliegenden Auflösung auch bei höheren Signalintensitäten gegeben; das Signal für ^{160}Gd fällt deutlich vor Masse 176 auf Untergrundniveau ab²². Bei hinreichend schmalen Laserlinienbreiten ließe sich aber auch mit der vorhandenen Auflösung bei ausreichender Nachbarmassenunterdrückung ei-

²²**NB:** Im Fall von Gd beginnt ab Masse 168 natürlich das Oxidsignal von ^{152}GdO , was nicht mit dem Oxidsignal des Isotops ^{160}Gd verwechselt werden darf. Dennoch genügt bereits hier das Trennvermögen, um eine sichere Signalzuordnung durchzuführen.

ne Isotopenanalyse durchführen (vgl. Kap. 4.1.3 zur Analyse von Pu in Umweltproben mittels RIMS).

Die Analyse der angesprochenen Diffusions- und Sorptionsproben ist in erster Linie auf die laterale Verteilung des Analyten angewiesen, also eine Integration über einen gewählten Massenbereich für jeden Pixel.

Da das Oxidsignal nichtresonant erzeugt und somit bei Verstimmung der Laser auch nicht unterdrückt wird (vgl. Abb. 6.16), ist dieses tendenziell ebenfalls als Untergrundsignal zu werten und daher eine Trennung zwischen atomarem und Oxidsignal wichtig. Grundsätzlich kann dieses Signal natürlich ebenso wie das atomare Laserionensignal durch eine Untergrundmessung bei verstimmten Lasern korrigiert werden. Diese Untergrundmessung wird aber idealerweise an derselben Probenstelle oder an einer vergleichbaren, repräsentativen, zweiten Probenstelle durchgeführt. Abhängig von der Dauer der analytischen Messung kann diese Untergrundbestimmung entweder über einen identischen Zeitraum durchgeführt werden, oder über eine verkürzte Dauer und das erhaltene Signal wird für die Untergrundkorrektur anschließend mit einem entsprechenden Faktor multipliziert²³.

Dies birgt allerdings gewisse Unwägbarkeiten. Im Falle einer Metallfolie oder Elektrolyseproben (vgl. 7) ist eine entsprechende Homogenität weitgehend gewährleistet und der Untergrund kann mittels Messung einer repräsentativen Stelle neben der eigentlich untersuchten Position bestimmt werden. Diese Möglichkeit ist für extrem inhomogene Proben wie Diffusionsprofilen (vgl. Kap. 5.2.2) nicht gegeben. Hier sollte der Untergrund auf derselben Probenstelle bestimmt werden. Bei unbekanntem oder geringeren vorhandenen Mengen an Analyt sollte die Untergrundbestimmung daher nach der analytischen Messung durchgeführt werden. Falls während der analytischen Messung eine (oberflächliche oder partiell vorhandene) Oxidschicht abgetragen wurde, fehlt diese allerdings in der Untergrundmessung. Es ist in diesem Szenario also denkbar, dass das nichtresonante Oxidsignal in der Untergrundmessung entsprechend weniger intensiv auftritt und somit eine zu niedrige Untergrundkorrektur des Oxids durchgeführt wird. Dies würde zu einer fehlerhaft zu hohen Intensität auf dem entsprechenden Pixel im Ionenbild führen.

Zusätzlich müssen die Einflüsse der umgebenden Matrix auf die emittierte Spezies der Neutralteilchen für die jeweilige Kombination aus Probenmatrix und Analyt bekannt sein. Diese können nach einer Veränderung der Oberflächenzusammensetzung durch die analytische Messung und/oder Reaktionen, beispielsweise mit Restgas in der Apparatur, die Untergrundmessung ebenso beeinflussen.

Weiterhin ist es im Hinblick auf Proben, die möglicherweise mehrere Elemente enthalten²⁴ (beispielsweise U und Pu, aufgrund bewusster Zusammensetzung oder in geringeren Verunreinigungen von U in Pu-Lösungen aus dem Herstellungsprozess) angeraten, Oxid und atomares Signal zu trennen. Die Unterdrückung unterschiedlicher Elemente durch die *resonante* Ionisation ist inhärenter Vorteil und Grundprinzip der Methodik und bereits hinreichend bekannt. In einem aktuellen Beispiel konnten Franzmann et al. [14] in Laser-SNMS Messungen an MOX-Proben (*Mixed OXide*, bestehend aus U und Pu Oxiden, ca. im Ver-

²³Vgl. Untergrundbestimmung und -korrektur in RIMS-Messungen, Kap. 4.1.4.

²⁴Obgleich dies nicht im akuten Fokus der *gegenwärtigen* Forschungsarbeiten steht.

hältnis 90% und 10%) zeigen, dass bei resonanter Anregung eines Elementes, das vergesellschaftete Element im atomaren Signal (also U gegenüber Pu und umgekehrt) nahezu vollständig unterdrückt wird. Die Signale für Oxide unterschieden sich in beiden Fällen zwar etwas in der Intensität, waren aber jeweils sehr deutlich zu sehen.

Bei der Massenauflösung des eingesetzten Systems kommt es entsprechend zu einer Überlagerung von beispielsweise ^{238}UO und ^{239}PuO , unabhängig von der Anregungsfrequenz der Laser. Hier kann also der entsprechende, *nichtresonante* Oxidanteil des nicht analysierten Elementes zu einer Fehlinformation im Ionenbild führen. Dieser Fall trifft ebenso zu, sollte das resonante ^{239}Pu -Signal mit ^{238}UO überlagern.

Insgesamt ergibt sich nach den bisherigen Erkenntnissen die Einschätzung, dass zugunsten eines geringeren Risikos von Fehlinterpretationen, das besser kontrollierbare, resonant ionisierte Signal für die Erstellung von lateralen Verteilungen/Ionenbildern mittels Laser-SNMS und deren Interpretation herangezogen werden sollte.

Tabelle 6.18 vergleicht die bestimmten Isotopenverhältnisse mittels SIMS und SNMS mit der Literatur.

Tabelle 6.18: Mittels SIMS und SNMS bestimmte Isotopenverhältnisse für Gd.

	^{152}Gd	^{154}Gd	^{155}Gd	^{156}Gd	^{157}Gd	^{158}Gd	^{160}Gd
SIMS	0,21%	2,22%	15,29%	21,59%	16,84%	24,52%	19,34%
SNMS	0,08%	2,34%	15,26%	20,52%	15,99%	24,31%	21,51%
Literatur [198]	0,20%	2,18%	14,80%	20,47%	15,65%	24,84%	21,86%

Der Vergleich der SNMS-Messung der Isotopenverhältnisse zeigt weitgehend eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die starke Abweichung vor allem für ^{152}Gd liegt voraussichtlich in der Linienbreite der verwendeten Laser sowie der Isotopieverschiebung begründet, wie am Anfang des Kapitels bereits erwähnt. Die Laserwellenlängen wurden für die Justage- und Charakterisierungsarbeiten auf maximales Signal eingestellt, sodass ein Shift hin zu den höheren Massen, die in größerem Anteil vorhanden sind, plausibel ist.

Die Ergebnisse der SIMS-Messung bewegen sich für die meisten Isotope ähnlich nahe den Literaturwerten, zeigen jedoch insbesondere für ^{156}Gd , ^{157}Gd und ^{160}Gd eine sehr starke Abweichung. Der Grund liegt hier im Untergrund der SIMS-Spektren durch Oberflächenverunreinigungen als auch der Bildung von Hydriden. Für jedes Gd-Isotop wird zusätzlich ein Peak auf einer um ein m/Z höheren Masse erzeugt. Dies ist deutlich in Abb. 6.19a auf Masse 159 zu erkennen, auf der Gd kein Isotop besitzt. Entsprechend trägt sich dieser Effekt für die weiteren Isotope fort und der bestimmte Anteil der Isotope liegt jeweils immer oberhalb des Literaturwertes. Die deutliche Abweichung auf einen zu geringen Anteil ^{160}Gd ist im fehlenden zusätzlichen Beitrag eines entsprechenden Hydrids begründet, weswegen sich der relative Anteil entsprechend verringert. Für ^{158}Gd kann die ebenfalls niedrigere Abweichung an einem kleineren Beitrag von ^{157}Gd -Hydrid aufgrund der geringeren Menge an ^{157}Gd liegen. Eine genaue Klärung der genauen Isotopenverhältnisse ist an dieser Stelle

nicht Gegenstand der Diskussion, die Schwierigkeit der Bestimmung solcher Verhältnisse mittels SIMS ist aus den dargestellten Gründen hinreichend bekannt.

Dennoch verdeutlicht dieses Ergebnis eine weitere Stärke der SNMS gegenüber regulärer TOF-SIMS: Durch die Methode der Ionenerzeugung ist eine Fehl- oder Überinterpretation eines Signals weitgehend ausgeschlossen. Nach einer Untergrundkorrektur sollte nahezu das komplette Signal auf dem Analyten aus real auf der Probe vorhandenem Material stammen. Dieses Signal ist selbstverständlich Verlustkanälen (Ionisationsvolumen, -effizienz, Neutralteilchenanteil in der Sputterwolke, etc.) unterworfen, jedoch kann eine *Überschätzung* des Signals weitgehend ausgeschlossen werden. In der Darstellung einer lateralen Verteilung des Analyten und der Interpretation etwaiger Korrelationen (vgl. Kap. 5.2.2) ist ein Fehlen von Signal jedoch als weniger kritisch anzusehen als ein falsch-positives Signal in der Verteilung, an der sich eigentlich kein Analyt befindet.

Vergleich der Ergebnisse mit bisherigen Arbeiten am Mainzer Laser-SNMS System

Wie zu Beginn des Kapitels angesprochen, wurden mittels des hier wieder in Betrieb genommenen TOF-SIMS III Systems vor der Modernisierung bereits von Erdmann et al. [117] in 2009 erste Messungen in “proof-of-concept” Studien durchgeführt, bevor das System bis zur Wiederinbetriebnahme im Rahmen dieser Arbeit stillgelegt war.

Das damals eingesetzte Lasersystem basierte auch auf drei Ti:Sa-Lasern, wurde jedoch nur mit einer Repetitionsrate von 6,6 kHz betrieben. Entsprechend wurde der Duty cycle der TOF-SIMS III auf 150 μ s eingestellt. Der Abstand zwischen Extraktor und Probe betrug in diesem Fall allerdings 7–8 mm bei einem angegebenen Strahldurchmesser des Lasers im Fokus von 2–3 mm. Für den Strahltransport des Laserlichtes wurde ebenfalls eine Multimoden-Glasfaser mit 200 μ m Innendurchmesser eingesetzt. Eine Unterdrückung von Sekundärionen wurde durch Anlegen von –300 V an den Probenhalter realisiert. Hinsichtlich der Timings wird die Primärionenpulsdauer mit 100 ns angegeben und der Zeitpunkt des Laserpulses lag ca. zeitgleich²⁵ mit dem Zeitpunkt des Anlegens der Extraktionsspannung. Die zeitliche Ansteuerung von TOF-SIMS, Unterdrückungsspannung und Lasersystem wurde ebenfalls über einen Abgriff des Mastertriggers an der ISA-Karte der alten Systemansteuerung der TOF-SIMS realisiert. Aufgrund der damals vorhandenen Technik und Software, mussten hier die Extraktionsspannung als auch das Anlegen der Unterdrückungsspannung extern über systemfremde Komponenten erfolgen. Die heute realisierte Variante erweist sich als deutlich zuverlässiger und weniger fehleranfällig, da keine Eingriffe in die eigentliche Elektronik der TOF-SIMS notwendig sind.

Die in [117] präsentierten Messungen wurden ohne Raster über eine Dauer von 30 s auf einer Gd-Folie durchgeführt²⁶. Dort erhaltene Ergebnisse werden im Folgenden kurz mit den hier erarbeiteten Optimierungen verglichen.

²⁵Eine genauere Angabe ist an dieser Stelle von den Autoren nicht gegeben.

²⁶In den Arbeiten wurde ebenfalls mit Pu-Elektrolysen gearbeitet, ein Vergleich mit diesen wird im folgenden Kapitel geführt.

Trotz größerem Abstand zwischen Probe und Extraktor und größerem Fokusbereich, ergeben sich in den Arbeiten von Erdmann et al. vergleichbare Werte für die Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte (s. Tab. 6.19) wie in dieser Arbeit²⁷. Abweichungen hin zu höheren Sättigungsleistungen können durch den größeren Fokusbereich in den Arbeiten von Erdmann et al. bedingt sein. Dahingehend können allerdings diese Werte auch von dem Zeitpunkt des Laserpulses als auch der PI-Pulslänge beeinflusst sein, da diese Parameter die Menge an Neutralteilchen im Ionisationsvolumen zum Zeitpunkt des Laserpulses beeinflussen. Die Sättigung der Übergänge scheint also mit der vorhandenen Probenmenge im Ionisationsvolumen mit den zur Verfügung stehenden Leistungen kein Problem darzustellen, was die vorhergegangenen Optimierungsarbeiten bestätigt.

Tabelle 6.19: Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für Gd, aus [117].

Anregungsschritt	P_{sat}
Erster Anregungsschritt	0,5 mW
Zweiter Anregungsschritt	11 mW
Ionisationsschritt	60 mW

Erdmann et al. ziehen für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse²⁸ lediglich einen qualitativen Vergleich mit der Literatur anhand der einzelnen Peakhöhen und beschreiben eine stärkere Unterdrückung des Signals für ^{160}Gd gegen über den Literaturwerten. Die Autoren erklären dies allerdings analog zu der in dieser Arbeit geführten Argumentation über die Liniensbreiten der verwendeten Laser.

Die Massenauflösung wurde von den Autoren mit $\frac{m}{\Delta m} \approx 600$ in einem ähnlichen Bereich wie in dieser Arbeit bestimmt, wobei die Anpassung der Peaks mittels einer Gaußfunktion erfolgte. Diese berücksichtigt nicht die asymmetrische Form der Peaks, was von den Autoren zwar auch benannt wird, aber entsprechend die Bestimmung der Halbwertsbreite beeinflusst.

Weitere Untersuchungen von Erdmann et al. befassten sich mit Laser-SNMS an Pu-Elektrolyseproben. Diese werden im folgenden Kapitel mit den hier erzielten Ergebnissen verglichen.

²⁷Der Wert für den zweiten Anregungsschritt liegt in dieser Arbeit um eine Größenordnung niedriger als in den Arbeiten von Erdmann et al., allerdings ebenfalls zwei Größenordnungen unter der Leistung bei Erreichen des Plateaus. Für zu wählende Messbedingungen und Erreichbarkeit einer Sättigung der Übergänge ist diese Diskrepanz nicht weiter relevant.

²⁸Der Vergleich ist in Abb. 4 in [117] beschrieben und wird nicht extra in dieser Arbeit aufgeführt.

7 Optimierung und Charakterisierung der Laser-SNMS an Pu-Proben

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kap. 6 behandelt dieses Kapitel die Charakterisierung und Optimierung der Laser-SNMS für die Messung Pu-haltiger Proben.

Im Zuge dieser Arbeiten wurde parallel die Diplomarbeit von Felix Berg [199] betreut und angefertigt, der an sämtlichen Messungen beteiligt und für die elektrolytische Probenpräparation verantwortlich war. Auswertung und Interpretation der Daten obliegen dem Autor dieser Arbeit.

7.1 Probenpräparation für die Laser-SNMS an Plutonium

Für die Herstellung der Pu-Proben wurden 400 μl einer millimolaren ^{239}Pu -Lösung aus dem Isotopenmagazin des Instituts für Kernchemie bereitgestellt. Diese wurde mit 8 M HNO_3 auf 800 μl aufgefüllt und bildet die Stammlösung SIMS239STAMM für alle weiteren Experimente.

Vor Verwendung für die Probenherstellung wurde die Lösung mit verschiedenen Methoden quantifiziert und charakterisiert, wie in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

Im Rahmen der Diplomarbeit von F. Berg [199] wurde die Lösung zusätzlich mittels RIMS hinsichtlich des Vorhandenseins weiterer Pu-Isotope untersucht. Aus diesen Messung ergaben sich ein Anteil von ca. 1% ^{240}Pu sowie weniger als 0,1% ^{242}Pu . Aufgrund der geringen Anteile sowie der Isotopieverschiebung zwischen ^{239}Pu und ^{240}Pu und der resultierenden Unterdrückung eines ^{240}Pu -Signals, müssen beide Isotope in den folgenden Untersuchungen zur Laser-SNMS mit ^{239}Pu allerdings nicht weiter berücksichtigt werden.

7.1.1 γ -spektrometrische Bestimmung der Konzentration der Stammlösung

Zur Bestimmung der Konzentration der Lösung wurden 50 μl aus der Lösung entnommen und über eine funfstündige γ -Zählung analog zum Vorgehen in Kap. 4.2.2 die Aktivität des Aliquots bestimmt. Hierfür wurden die γ -Linien bei 38,66 keV, 51,62 keV, 94,67 keV und 129,30 keV [200] verwendet. Aus den erhaltenen Werten wurde der mit den Unsicherheiten

gewichtete Mittelwert bestimmt und für die weiteren Berechnungen als 100% Wert verwendet. Es fand sich weiterhin ein Anteil ^{241}Am (γ -Linie bei 59,54 keV [201]) in der Lösung, welcher jedoch vier Größenordnungen unter der ^{239}Pu Konzentration liegt und vernachlässigt werden kann. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 7.1 zusammengefasst. Für die Ungenauigkeit des Mittelwertes ist die gewichtete Standardabweichung angegeben. Aus der gemittelten Aktivität ergibt sich eine Konzentration der Lösung von $3,5(5) \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ^{239}Pu und $4,30(11) \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ^{241}Am .

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Gamma-Messung von 50 μl aus SIMS239STAMM, Messzeit 14 872,4 s.

Nuklid	Linie keV	Aktivität / Bq	Konzentration / mol l^{-1}
^{239}Pu	38,66	$90,2(3) \cdot 10^4$	
	51,62	$1,16(3) \cdot 10^5$	
	94,67	$8,86(20) \cdot 10^4$	
	129,30	$8,88(19) \cdot 10^4$	
	gew. Mittelwert	$9,5(13) \cdot 10^4$	$3,5(5) \cdot 10^{-3}$
^{241}Am	59,54	0,66(2)	$4,30(11) \cdot 10^{-7}$

7.1.2 Untersuchungen der Stammlösung mit UV-Vis

Die Stammlösung SIMS239STAMM wurde in eine 1 cm semi-micro Küvette (*Brand GmbH, Deutschland*) überführt und das UV-Vis-Spektrum in einem hochauflösenden *Tidas 100* (*J&M Analytik AG, Deutschland*) aufgenommen (s. Abb. 7.1a). Für die Untergrundmessung zur Korrektur wurde reine 8 M HNO_3 verwendet.

Im Vergleich des Spektrums in Abb. 7.1a mit der Literatur [202–205], entspricht dies reinem Pu(IV) ohne nennenswerten Anteil an Pu-Kolloiden. Deren Vorhandensein würde sich durch einen starken Anstieg unterhalb von $\sim 500 \text{ nm}$ zeigen [206].

In Smith et al. [204] wurden Spektren von Pu(IV) in HNO_3 verschiedener Säurestärken aufgenommen. Für diese Spektren sind die Rohdaten verfügbar und zum Vergleich sind das Spektrum für Pu(IV) in 6 M HNO_3 und das hier aufgenommene Spektrum der Stammlösung in Abb. 7.1b übereinander gelegt. Die schwache Linie bei 830 nm (s. Abb. 7.2) deutet auf einen kleinen Anteil von Pu(VI) in der Stammlösung hin [206, 207], vermutlich durch Oxidation mit Luftsauerstoff.

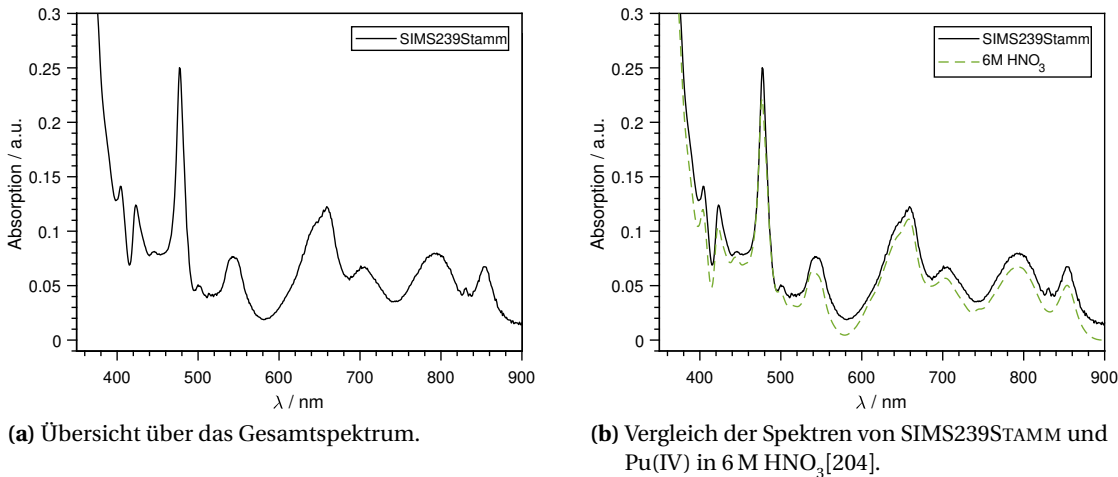


Abbildung 7.1: Aufgenommenes UV-Vis Spektrum von SIMS239STAMM.

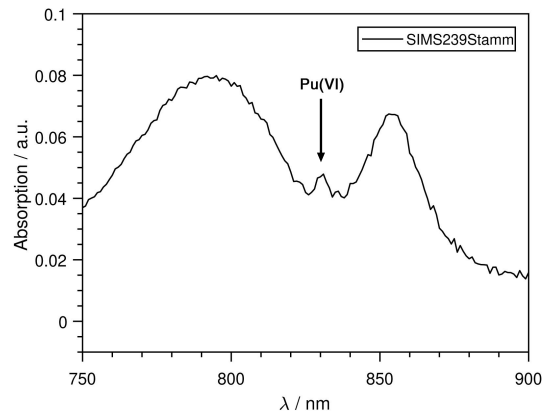


Abbildung 7.2: Pu(VI)-Linie bei 830 nm im Spektrum von SIMS239STAMM.

Aus der Literatur wird weiterhin erkenntlich, dass es mit steigender Konzentration der Salpetersäure zu einer stärkeren Komplexbildung des Pu und damit Verschiebung der Linien des Pu(IV) zu höheren Wellenlängen bis hin zur Ausbildung neuer Linien kommt [203–205]. In Abb. 7.3 ist der Bereich um die, für Pu(IV) charakteristische, 476 nm-Linie des Spektrums von SIMS239STAMM mit den Spektren der Rohdaten aus Smith et al. für 2–8 M HNO₃ aufgetragen. Für den Vergleich wurden aus den verfügbaren Rohdaten die Spektren für eine Pu-Konzentration von $\sim 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ausgewählt, sodass eine hinreichende Vergleichbarkeit gegeben ist.

Die Konzentration der HNO₃, mit der die ²³⁹Pu-Lösung im Isotopenmagazin vorliegt, ist nicht bekannt. Bei der durchgeführten 1:1-Verdünnung bei einem Ausgangswert $\leq 8 \text{ M}$ ist jedoch eine Verschiebung in SIMS239STAMM hin zu einem etwas geringeren Wert möglich.

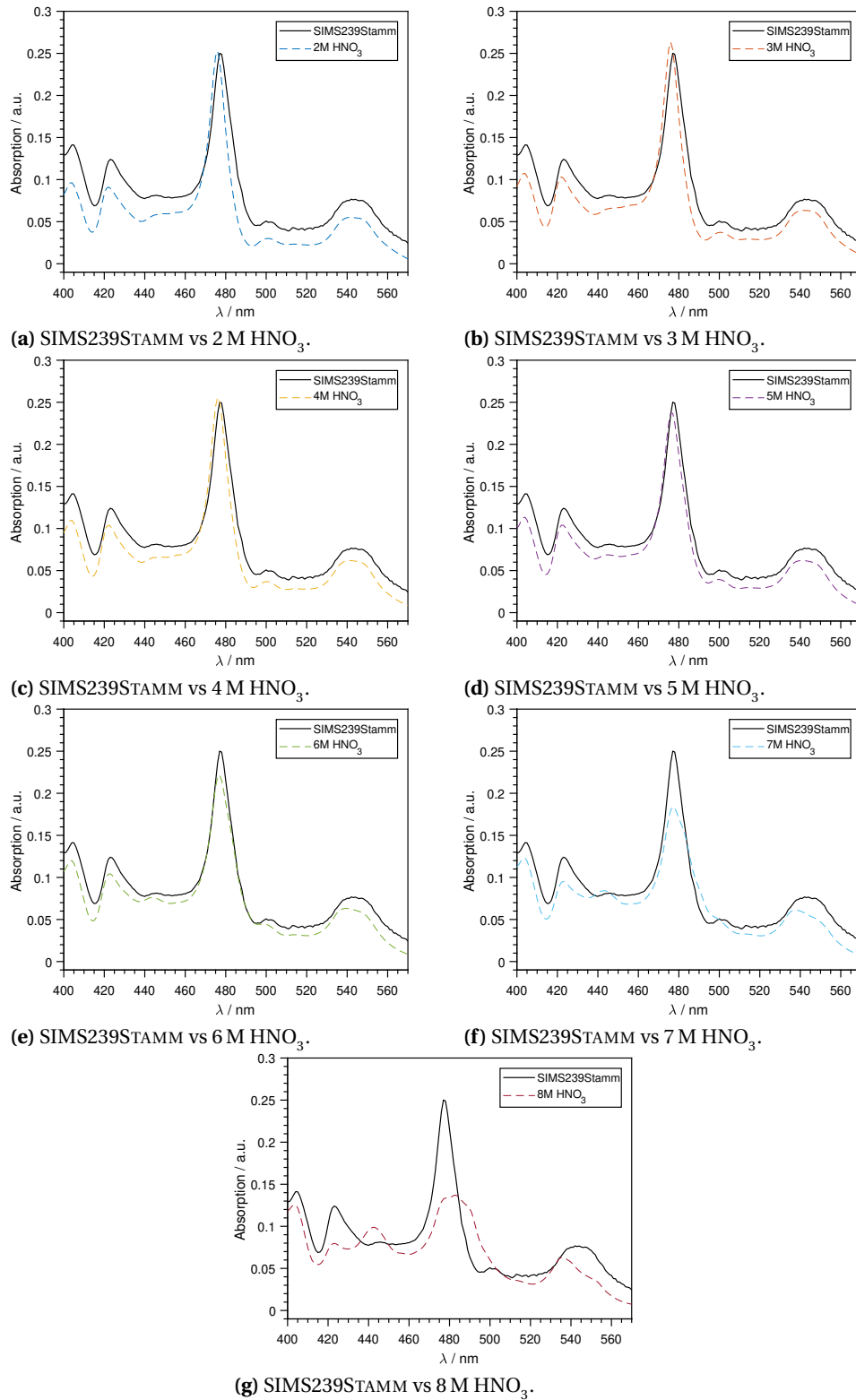


Abbildung 7.3: UV-Vis Spektrum von SIMS239STAMM und Referenzspektren für verschiedene Säurestärken aus [204].

Im Vergleich mit den Referenzspektren aus Smith et al. zeigt sich für die Lage der 476 nm-Linie und der Form des Spektrums die beste Übereinstimmung für eine Säurestärke von 6 M bzw. 7 M (vgl. Abb. 7.3). Mit bekannten Extinktionskoeffizienten und Dicke der Küvette lässt sich aus der Stärke der Absorption trivial über das Lambert-Beersche Gesetz die Konzentration der entsprechenden Lösungen berechnen. Die in Smith et al. bestimmten Extinktionskoeffizienten für diese Linie sind mit $59,5(22) \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (6 M) und $50,0(19) \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (7 M) angegeben [204].

In Tab. 7.2 sind die für das gemessene UV-Vis Spektrum von SIMS239STAMM bestimmten Absorptionen sowie mit obigen Koeffizienten berechneten Konzentrationen aufgelistet. Das Maximum der Linie bei 476 nm wurde mit einem gemittelten Untergrund der Flanken links und rechts der Linie bei 455 nm bzw. 495 nm korrigiert und ist als Wert in der Tabelle angegeben.

Tabelle 7.2: Aus der UV-Vis Messung von SIMS239STAMM bestimmte Konzentrationen für verschiedene Säurestärken.

		[HNO ₃]	
		6 M	7 M
Ion	Absorption / a.u.	Konzentration ²³⁹ Pu / mol l ⁻¹	
Pu(IV)	0,188	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$
Pu(VI)	0,007	$4,40 \cdot 10^{-5}$	

Die Bestimmung der Konzentration an Pu(VI) wurde nach gleichem Vorgehen wie für die Pu(IV)-Linie bestimmt. Der verwendete Extinktionskoeffizient für salpetersaure Medien wurde aus der Literatur mit $158 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ausgewählt, wobei die Angaben in der weiteren Literatur hier Unterschiede von mehreren zehn Einheiten zueinander angeben [203].

Aufgrund der verhältnismäßig beliebigen Bestimmung der Absorption bzw. der Untergrundgrenzen zur Korrektur, lässt sich der Fehler für diese Konzentrationsbestimmung schwierig abschätzen. Obgleich das Spektrum nur eine um zwei Größenordnungen niedrigere Menge an Pu(VI) sowie keine deutlich sichtbare kolloidale Spezies (welche nicht quantifizierbar wäre) enthält, sollten beide zur Bestimmung der Gesamtkonzentration an ²³⁹Pu mit einbezogen werden. Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass die reale Säurestärke der Lösung sich zwischen 6 M und 7 M bewegt (vgl. Abb. 7.3), wie es der Vergleich der erhaltenen Konzentrationen in Tab. 7.2 mit dem Wert aus der γ -Zählung von $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ vermuten lässt. Demnach müsste hier auch mit einem anderen Extinktionskoeffizienten gerechnet werden, der allerdings nicht zur Verfügung steht.

Da die γ -Zählung allerdings im Unterschied zur UV-Vis-Messung keinen Unterschied zwischen den verschiedenen vorliegenden Spezies oder Kolloiden macht, wird der dort bestimmte Wert als Absolutwert angenommen und ausgehend von diesem die weiteren Verdünnungen hergestellt.

Die UV-Vis-Messung bestätigt jedoch ein Vorliegen von tetravalentem Pu in SIMS239STAMM ohne sichtbare Anteile von Kolloiden, sodass dies bei der Probenpräparation bzw. späteren Messung nicht weiter berücksichtigt werden muss.

Um Verluste durch Wandsorption während der Lagerung zu vermeiden, sollte Pu möglichst in 8 M HNO₃ vorliegen¹, was hier etwas unterschritten wird. Eine weitere Verdünnung der gesamten Stammlösung ist nicht erwünscht, sodass für die längere Lagerung die Lösung durch Einengen und Aufnehmen mit 8 M HNO₃ auf die entsprechende Säurestärke gebracht werden kann. Im Zuge der weiteren Verdünnungsschritte für die Laser-SNMS Proben sollte sich die Säurestärke allerdings automatisch auf den benötigten Wert einstellen.

7.1.3 Elektrolytische Probenpräparation

Zur Charakterisierung der Laser-SNMS an Pu mit dem bestehenden System wurden Proben unterschiedlicher Absolutmengen an ²³⁹Pu präpariert.

Anhand der Quantifizierung in Kap. 7.1.1 wurde hierfür zunächst eine Verdünnungsreihe mit 8 M HNO₃ über sieben Größenordnungen hergestellt (s. Tab. 7.3).² Die Atomzahlen ergeben sich aus der spezifischen Aktivität für ²³⁹Pu von $2,3 \cdot 10^9 \text{ Bq g}^{-1}$.

Tabelle 7.3: Verdünnungsreihe von SIMS239STAMM für die Präparation von Laser-SNMS Proben.

Lösung	Konzentration / mol l ⁻¹	Atome / 50 µl
SIMS239STAMM	$3,5(5) \cdot 10^{-3}$	$1,1(2) \cdot 10^{17}$
SIMS239E16	$5,8(9) \cdot 10^{-4}$	$1,8(3) \cdot 10^{16}$
SIMS239E15	$5,8(9) \cdot 10^{-5}$	$1,8(3) \cdot 10^{15}$
SIMS239E14	$5,8(9) \cdot 10^{-6}$	$1,8(3) \cdot 10^{14}$
SIMS239E13	$5,8(9) \cdot 10^{-7}$	$1,8(3) \cdot 10^{13}$
SIMS239E12	$5,8(9) \cdot 10^{-8}$	$1,8(3) \cdot 10^{12}$
SIMS239E11	$5,8(9) \cdot 10^{-9}$	$1,8(3) \cdot 10^{11}$
SIMS239E10	$5,8(9) \cdot 10^{-10}$	$1,8(3) \cdot 10^{10}$

Aus jeder dieser Verdünnungsreihen wurde ein Aliquot entnommen und elektrolytisch gemäß des Vorgehens in Kap. 4.1.2 Proben hergestellt (s. Tab. 7.5).

NB Im Unterschied zur Probenpräparation für die RIMS fehlt im hier eingesetzten Elektrolyseaufbau die dort verwendete Glasplatte mit 3 mm Öffnung. Die Elektrolysezelle sitzt somit direkt auf dem Metallfilament auf. In diesem Fall wird das Pu über eine Kreisflä-

¹Private Kommunikation N. Trautmann & P. Thörle-Pospiech.

²Eine Angabe auf 50 µl ergibt sich aufgrund der eingesetzten Menge an Lösung für die elektrolytische Probenherstellung.

che mit 5 mm Durchmesser auf einem 9 mm × 9 mm großen Metallfilament abgeschieden. Weiterhin ist der Pt-Draht am unteren Ende zu einem Ring gebogen, zugunsten eines homogenen Feldes im Bereich der Abscheidung.

Bei den ersten Elektrolysen auf Ta-Filamenten kam es bereits nach wenigen Minuten zu einer starken Wölbung bis hin zu Rissen innerhalb der Abscheidefläche^a, sodass die Elektrolysen daraufhin auf Ti durchgeführt wurden, wo dieses Problem nicht auftrat. Da für die Laser-SNMS Messungen das Filament nicht erhitzt oder weiter bearbeitet wird, ist die Wahl des Elektrolyse-Backings für einen Vergleich identisch präparierter Proben unterschiedlicher Atombelegung untereinander zunächst nicht von Belang.

^aDieses Verhalten wurde auch über die Jahre immer wieder sporadisch bei den RIMS-Elektrolysen beobachtet, konnte aber auf keinen bestimmten Einfluss zurückgeführt werden.

Um die Effizienz einer Laser-SNMS Messung zu bestimmen, muss die genaue Menge an Probenmaterial im untersuchten FOV bekannt sein. Aus diesem Grund wurde die abgeschiedene Menge ²³⁹Pu bei Einsatz von $1,8 \cdot 10^{11}$ Atome in die Elektrolyse (Probe DR239_E11) über eine α -Messung bestimmt³. Aus diesem Wert ergibt sich die Effizienz der elektrolytischen Abscheidung analog zu Kap. 4.1.6. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.4 zusammengefasst, das Spektrum findet sich in Anhang F in Abb. F.1.

Da weiterhin eine Menge von $\sim 1 \cdot 10^{11}$ Atome die maximale Menge ²³⁹Pu in den low-level α -Messplätzen⁴ darstellt, wurde diese Probe zugunsten der bestmöglichen Statistik gemessen. Vor Messung der Elektrolyseprobe wurde der Probenhalter des α -Messplatzes zur Bestimmung und Subtraktion des Untergrundes im selben Energiefenster ebenfalls gemessen. Die Atomzahl berechnet sich aus der spezifischen Aktivität für ²³⁹Pu (s. Abschnitt 7.1.1). Im Weiteren wird die Elektrolyseeffizienz für alle Elektrolysen als identisch angenommen.

Tabelle 7.4: Ergebnisse der α -Messung von Probe DR239_E11.

Aktivität / mBq	Atome	Abscheideeffizienz
131(4)	$1,44(5) \cdot 10^{11}$	79,8%

In Tabelle 7.5 sind die hergestellten Elektrolyseproben zusammengefasst. Die Atomzahlen ergeben sich aus den eingesetzten Mengen von 50 μ l der jeweiligen Verdünnung (s. Tab. 7.3) und einer Abscheideeffizienz von 79,8% (s. Tab. 7.4). Für die Flächenbelegung wurde von einer hinreichend homogenen Abscheidung [208, 209] über die gesamte Fläche des 5 mm durchmessenden Elektrolyseflecks ausgegangen. Alle Werte sind im Folgenden als Absolutwerte ohne Fehler und Ausgangspunkt für Effizienzbestimmungen angenommen.

³Anhand dieser Probe wird im Folgenden unter anderem auch die Effizienz der Laser-SNMS Methode bestimmt.

⁴Niedriger Untergrund auf dem Detektor.

Tabelle 7.5: Elektrolyseproben für die Laser-SNMS, Atomzahlen und Flächenbelegungen an ^{239}Pu .

Probe	Atome absolut	Atome/ μm^2
DR239_E17	$8,78 \cdot 10^{16}$	$4,48 \cdot 10^9$
DR239_E16	$1,44 \cdot 10^{16}$	$7,33 \cdot 10^8$
DR239_E15	$1,44 \cdot 10^{15}$	$7,33 \cdot 10^7$
DR239_E14	$1,44 \cdot 10^{14}$	$7,33 \cdot 10^6$
DR239_E13	$1,44 \cdot 10^{13}$	$7,33 \cdot 10^5$
DR239_E12	$1,44 \cdot 10^{12}$	$7,33 \cdot 10^4$
DR239_E11	$1,44 \cdot 10^{11}$	$7,33 \cdot 10^3$
DR239_E10	$1,44 \cdot 10^{10}$	$7,33 \cdot 10^2$

7.1.4 Untersuchungen der elektrolytischen Abscheidung mittels XPS

Da Matrixeffekte und Probenzusammensetzungen die Emission von Ionen und Neutralteilchen beeinflussen, wurde im Zuge einer vollständigen Charakterisierung die Zusammensetzung bzw. Oberflächenbeschaffenheit der Elektrolyseproben für die Laser-SNMS mittels XPS untersucht⁵. In der elektrolytischen Probenherstellung, ausgehend Pu(IV) in saurer Lösung, sollte sich das Radionuklid in Form von Pu(IV)(OH)₄ auf der Metallfolie abscheiden (vgl. Kap. 4.1.2).

Um ein ausreichend intensives Signal zu erhalten, wurde zu diesem Zweck die Probe DR239_E16 analog zu Kap. 4.1.8 mittels XPS untersucht und ausgewertet. Um eine Kontamination des Spektrometers zu vermeiden, konnte jedoch lediglich die unbehandelte, an Luft gelagerte Probe untersucht werden. Eine Abtragung von Oberflächenschichten mittels Ar⁺-Sputtern war daher nicht möglich.

Alle Spektren wurden mit der Mg K_α-Quelle aufgenommen, Auger-Linien über die Messung eines weiteren Übersichtsspektrums mit Al K_α-Quelle identifiziert. In den Detailscans wurden aufgrund schlechter Statistik oder Auflösung die Messung mit unterschiedlich vielen Scans bzw. Passenergien aufgenommen. Die konkreten Werte werden an gegebener Stelle im Einzelnen erwähnt bzw. sind tabelliert.

Im Folgenden werden lediglich die relevanten Signale von Pu diskutiert (vgl. Tab. 7.6). Weiterhin zeigte die Probe Pt-Linien, die von Abscheidungen des Elektrolysedrahts stammen. In kleineren Mengen fanden sich weitere Elemente, vermutlich als geringfügige Verunreinigungen, auf der Probe, welche im Weiteren aber nicht aufgeführt oder diskutiert werden.

⁵Es sei anzumerken, dass diese Untersuchung lediglich einer vollständigen Beschreibung der präparierten Proben dient. Eine Optimierung oder Veränderung der Probenpräparation von künstlich hergestellten Proben ist im Rahmen dieser Arbeiten nicht näher verfolgt worden.

Diese Ergebnisse sowie die Anpassungen finden sich im Anhang F in Tab. F.1 und Abb. F.2.⁶

Tabelle 7.6: DR239_E16, Ergebnisse der Anpassungen der Pu-Linien.

Linie	E_B / eV	FWHM / eV	Intensität / a.u.
PuO ₂ 4f _{7/2}	426,3	1,7	6559
PuO ₂ 4f _{5/2}	439,0	1,7	4317
PuO ₂ 4f _{7/2} (Sat.)	433,0	3,4	5522
PuO ₂ 4f _{5/2} (Sat.)	445,5	3,4	3711
Pu(OH) ₄ 4f _{7/2}	426,6	3,7	14191
Pu(OH) ₄ 4f _{5/2}	439,2	3,7	8139
PuO ₂ 4d _{5/2}	801,6	6,8	39827
PuO ₂ 4d _{3/2}	849,7	6,8	23463
PuO ₂ 4d _{5/2} (Sat.)	808,7	4,9	6637
PuO ₂ 4d _{3/2} (Sat.)	856,5	4,9	4425

Pu 4f-Linien

Für die Anpassung der intensiven Pu 4f-Linien in Abb. 7.4 wurde jeweils die FWHM der Spin-Bahn aufgespaltenen Paare als identisch festgelegt. Diese Linien werden bei XPS-Untersuchungen üblicherweise zur Charakterisierung von Pu eingesetzt.

Die Lage der PuO₂-Linien ist in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Teterin et al. bei 426,3 eV (4f_{7/2}) und 439,0 eV (4f_{5/2}) [210]. Eine Aufspaltung der Linien von 12,7 eV wird ebenfalls in den Arbeiten der Autoren bestätigt. Der Abstand der Satelliten zu ihren zugehörigen Linien wird mit 6,9 eV angegeben, was in der hier vorgenommenen Anpassung ebenfalls reproduziert wird. Mit einem Intensitätsverhältnis von jeweils 1,5 liegen diese Werte etwas zu hoch für die vorliegenden Linienpaare mit Spin-Bahn Aufspaltung (theoretischer Wert: 1,33). Dies kann jedoch in einer Interferenz durch eine Mischung an PuO₂ und Pu(OH)₄ begründet sein. Die FWHM der PuO₂ Linien liegt nahe der in Teterin et al. bestimmten Werte mit 1,9 eV und 2,0 eV. Für die FWHM der Satelliten wurde von Teterin et al. ein Wert von 2,3 eV bestimmt, was unter den hier ermittelten Werten liegt. Der Grund hierfür kann ebenso in einer Interferenz liegen.

Ein Vergleich mit dem Spektrum in Abb. 2 in Teterin et al. [210] bestätigt jedoch die Zuordnung zu PuO₂ und der Linien sowie ihrer Satelliten.

⁶Linien geringer Intensität, die nicht eindeutig zuzuordnen waren, wurden aufgrund von mangelnder Relevanz für diese Untersuchung ebenfalls nicht aufgeführt.

Die Zuordnung der $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Linien weicht etwas von den Literaturdaten bei 427,0 eV ($4f_{7/2}$) [211] ab⁷, eine Angabe für die $4f_{5/2}$ -Linie ist nicht vorhanden. Das Intensitätsverhältnis beider Linien liegt mit 1,7 deutlich über dem erwarteten Bereich von 1,33. Die Aufspaltung der Linien von 12,6 eV bestätigt jedoch wiederum die Richtigkeit der angenommenen Spezies. Wie bereits angesprochen, kann hier durch oberflächliche Oxidation Interferenz zwischen den Pu-Spezies und erschwerte Identifikation der Linien gegeben sein. Da ein Abtrag von Oberflächenschichten allerdings nicht möglich war, lässt sich diese Annahme nicht näher untersuchen.

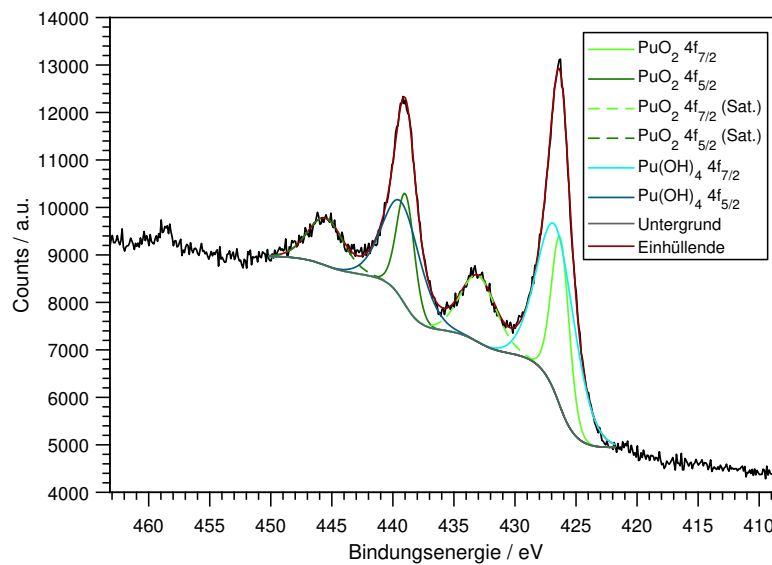


Abbildung 7.4: DR239_E16, XPS-Detailscan, Pu 4f, $E_{Pass} = 30$ eV, 20 Scans.

⁷Farr et al. kalibrieren das C 1s-Signal auf 284,6 eV - die Angabe im obigen Text ist bereits entsprechend auf eine Kalibration auf 285,0 eV umgerechnet.

Pu 4d-Linien

Im Spektrum in Abb. 7.5 konnten die $4d_{5/2}$ bzw. $4d_{3/2}$ -Linien des PuO_2 sowie zugehörige Satelliten identifiziert werden. In der Anpassung wurde hier ebenfalls die FWHM für die Spin-Bahn Paare als identisch festgehalten. Die Literatur benennt die Lage der Linien mit 801,4 eV [210] bzw. 801,5 eV [212] ($4d_{5/2}$) und 849,7 eV [210] bzw. 849,5 eV [212] ($4d_{3/2}$), was mit den hier gemessenen Werten gut übereinstimmt. In Abb. 3 der Arbeit von Teterin et al. [210] beobachten die Autoren im PuO_2 -Spektrum im Bereich der 4d-Linien ebenfalls Satelliten bei um 6,9 eV höheren Bindungsenergien, was den hier gemessenen Abständen von 7,1 eV bzw. 6,8 eV entspricht.

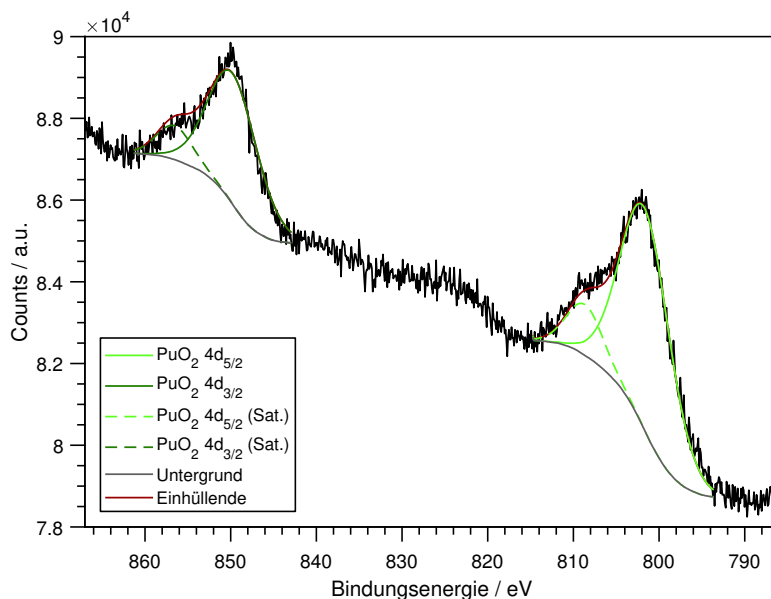


Abbildung 7.5: DR239_E16, XPS-Detailscan, Pu 4d, $E_{pass} = 30$ eV, 20 Scans.

Pu 5d-Linien

In Abb. 7.6 ist das aufgenommene Spektrum im Bereich der 5d-Linien von Pu gezeigt. Laut Teterin et al. [210] zeigt das Pu 5d-Spektrum in diesem Bereich eine komplizierte Mischstruktur aus der Multiplett-Aufspaltung und shake-up Satelliten, die nur schwer aufzulösen und anzupassen ist. Die Autoren beobachten allerdings innerhalb dieser Struktur das Maximum der Pu $5d_{5/2}$ -Linie bei 104,6 eV (vgl. Abb. 5 in [210]).

Eine sinnvolle Anpassung war mit den hier vorliegenden Daten nicht möglich, die Position der $5d_{5/2}$ -Hauptlinie konnte allerdings in einem ähnlichen Bereich bestimmt werden. Der Vergleich von Abb. 7.6 und des Spektrums in Abb. 5 aus Teterin et al. lässt aber die Zuordnung einer PuO_2 5d-Struktur zu.

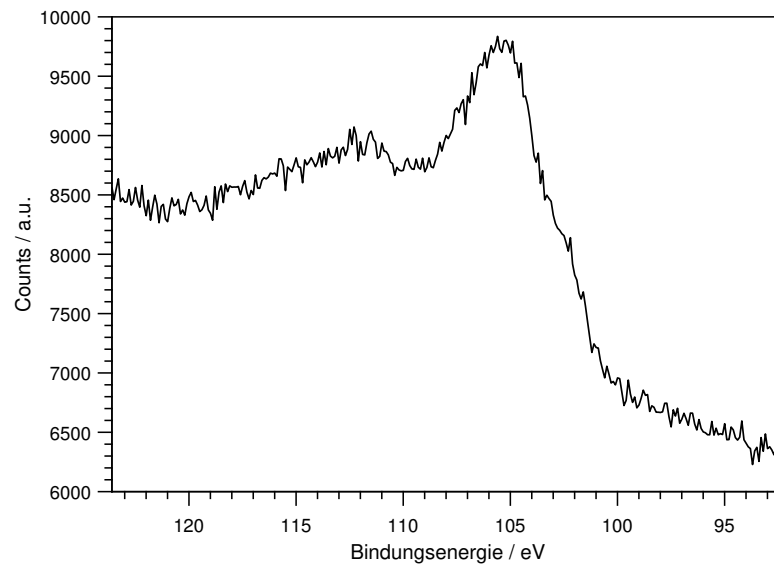


Abbildung 7.6: DR239_E16, XPS-Detailscan, Pu 5d, $E_{Pass} = 30$ eV, 20 Scans.

Nach Identifikation aller Linien findet sich auf der Probe eindeutig tetravalentes Pu(IV). Alle Linien ließen sich Pu-Dioxid bzw. -Hydroxid zuordnen, wie für eine per Elektrolyse hergestellte Probe und zusätzlich anschließende oberflächliche Oxidation durch Lagerung an Luft zu erwarten ist.

7.2 Optimierungen der Laser-SNMS an Plutonium

NB Die in diesem Teilkapitel angesprochenen Thematiken machten zeitlich den Hauptteil der Arbeiten in der Diplomarbeit von F. Berg [199] aus und sind im Detail in der Arbeit nachzulesen. Da die Messungen jedoch gemeinsam durchgeführt wurden, sind ausgewählte Ergebnisse kurz genauer dargestellt und vom Autor selbst ausgewertet. Ein Großteil dieser Arbeiten ist allerdings identisch zu den Abläufen der Untersuchungen an Gd, weshalb der Fokus im Kapitel zu SNMS an Pu auf Messungen zur Effizienz des Setups sowie einer ersten Anwendung der Laser-SNMS an Pu liegt und für weitere Details auf [199] verwiesen wird.

Analog zu den Untersuchungen am Gd wurde die Laser-SNMS für Messungen an Pu nochmals optimiert. Die Positionierung der Laser oberhalb der Probe wurde aus den Optimierungen mittels Gd übernommen, da hier keine Veränderungen zu erwarten sind. Hinsichtlich Timings der Laserpulse, Betriebsparameter des Massenspektrometers (Transmission und Massenauflösung) und Betriebsparameter der Laser (Anregungswellenlängen und Sättigungsleistungen im Hinblick auf das S/N-Verhältnis) wurden an ^{239}Pu jedoch er-

neut Untersuchungen durchgeführt.

Um ein möglichst intensives und stabiles Signal für die Optimierungen zu erhalten, wurde die Elektrolyseprobe DR239_E17 verwendet, die eine Absolutmenge von $\sim 9 \cdot 10^{16}$ Atome ^{239}Pu enthält (vgl. Tab. 7.5). Vor den jeweiligen Messungen wurde eine neu gewählte Probenstelle zunächst mittels *Sputtercleaning* behandelt.

7.2.1 Optimierung der Betriebsparameter der Ti:Sa-Laser für die Laser-SNMS an Pu

Für die Anregung des ^{239}Pu wurde das Anregungsschema aus der Umweltanalytik mittels RIMS verwendet (vgl. Tab. 4.1 bzw. Tab. 7.7).

Tabelle 7.7: Anregungsschema für ^{239}Pu und maximal verfügbare Laserleistungen für die Laser-SNMS Messungen, aus [21].

	$\lambda_1 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_2 / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_3 / \text{cm}^{-1}$
	23766,32	11802,52	13028,80
P_λ	89 mW	770 mW	720 mW

Es ist möglich, dass sich ein Atom nach dem Sputtervorgang nicht im Grundzustand, sondern einem niedrigliegenden angeregten Zustand befindet. Savina et al. konnten dies bei der Laser-SNMS an U beobachten [185]. Eine genaue Spektroskopie der möglicherweise bevölkerten Zustände ist allerdings weder mit dem vorhandenen Lasersystem möglich, noch Gegenstand dieser Arbeit.

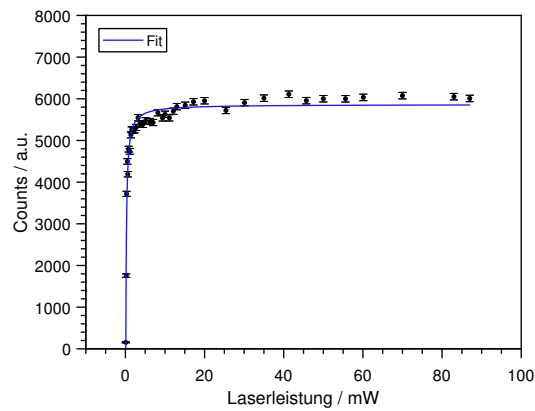
Da das System allerdings bestmöglich für die Analytik mittels Laser-SNMS optimiert werden sollte, wurden die einzelnen Anregungsschritte im Hinblick auf maximale Zählrate in einem weiten Bereich um die nominellen Werte aus Tab. 7.7 untersucht. Hierbei wurde jeweils ein Schritt über die Resonanz bis mehrere GHz außerhalb der Resonanz verfahren, während die anderen beiden Anregungsschritte in Resonanz verblieben und die Zählraten aufgenommen. Diese Untersuchungen sind genauer in der Diplomarbeit von F. Berg [199] dokumentiert.

Da sich keine Abweichungen zu den gewählten Anregungsschritten zeigten, wurden diese im Folgenden weiter verwendet.

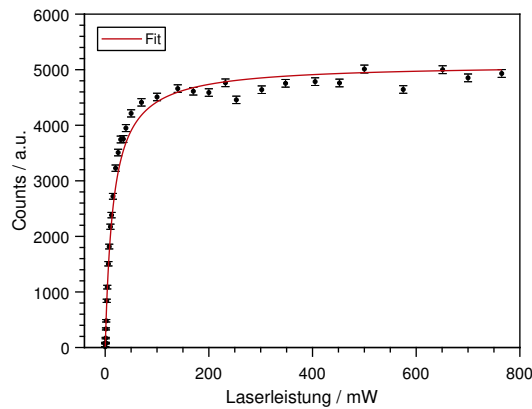
Sättigungsleistungen

Analog zum Vorgehen in Kap. 6.3.3 zur Laser-SNMS Charakterisierung an Gd, wurden die Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte bestimmt. Hierzu wurden die Messungen jeweils an einer neuen Probenstelle durchgeführt.

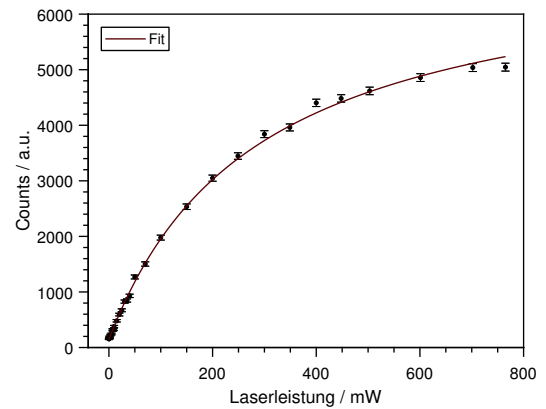
Die aufgenommenen Sättigungskurven sowie die bestimmten Sättigungsleistungen finden sich in Abb. 7.7 sowie Tab. 7.8.



(a) Sättigungskurve des ersten Anregungsschrittes.



(b) Sättigungskurve des zweiten Anregungsschrittes.



(c) Sättigungskurve des Ionisationsschrittes.

Abbildung 7.7: Sättigungskurven für ^{239}Pu , $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, 10 Scans pro Datenpunkt.

Wie sich zeigt, können der erste als auch der zweite Anregungsschritt mit den vorhandenen Laserleistungen problemlos gesättigt werden, wohingegen im Ionisationsschritt ein Plateau nicht erreicht werden kann. Für den ersten Schritt ist sehr wenig Leistung notwendig, um den Sättigungsbereich zu erreichen.

Tabelle 7.8: Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für ^{239}Pu .

Anregungsschritt	P_{sat}
Erster Anregungsschritt	0,09(2) mW
Zweiter Anregungsschritt	15,2(11) mW
Ionisationsschritt	285(11) mW

In der Literatur wurden in den Arbeiten von Erdmann et al. [117] ebenfalls die Sättigungsleistungen an einer Probe von "mehreren" 10^{15} Atome ^{244}Pu ⁸ bestimmt (vgl. Tab. 7.9). Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Leistungen liegen unter diesen Werten. Ein Isotopieeffekt der Hyperfeinstruktur des ungeraden Isotops ^{239}Pu sollte eher eine höhere Sättigungsleistung bedingen, sodass auch hier der unterschiedliche große Laserfokus, als auch das exakte Timing und unterschiedliche PI-Pulsbreiten in den jeweiligen Arbeiten einen direkten Vergleich erschweren.

Für weitere Arbeiten mit dem Setup im heutigen Zustand ist dies allerdings irrelevant.

Tabelle 7.9: Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für ^{244}Pu , aus [117].

Anregungsschritt	P_{sat}
Erster Anregungsschritt	2 mW
Zweiter Anregungsschritt	30 mW
Ionisationsschritt	400 mW

Um das S/N-Verhältnis zu optimieren, wurden anhand der aufgenommenen Kurven die Laserleistungen der einzelnen Schritte im Plateau ausgewählt, bei denen die Untergrundzählrate am geringsten lag (s. Tab. 7.10). Diese Laserleistungen wurden im Folgenden für alle Anwendungen der Laser-SNMS an Pu eingesetzt.

Tabelle 7.10: Typisch verwendete Laserleistungen der einzelnen Anregungsschritte für die Laser-SNMS an ^{239}Pu .

Anregungsschritt	P_{λ}
Erster Anregungsschritt	25 mW
Zweiter Anregungsschritt	470 mW
Ionisationsschritt	720 mW

⁸Eine genauere Angabe wird der zitierten Arbeit nicht gemacht.

7.2.2 Optimierung der Betriebsparameter des Laser-SNMS Setups für Messungen an Pu

In den Untersuchungen zur Optimierung der Betriebsparameter hinsichtlich einen bestmöglichen S/N-Verhältnisses in Kap. 6.3.2, wurden diese an einer Gd-Folie durchgeführt. Wie im entsprechenden Kapitel bereits erwähnt, liegt hierbei allerdings auch ein theoretisch "unendlicher" Vorrat an Analyt vor, der zeitgleich aber auch zum (SI-)Untergrund einer Messung beiträgt und somit das S/N-Verhältnis beeinflusst.

Da dieser Effekt bei einer elektrolytisch hergestellten Pu-Probe in dieser Form nicht mehr greift, wurden erneut Analysator-Parameter, (Laser-)Timings und PI-Pulsbreiten detailliert abgescannt und hinsichtlich Massenauflösung und S/N-Verhältnis optimiert. Zusätzlich sind Abweichungen durch die höhere Masse des ²³⁹Pu hinsichtlich beispielsweise der Massenauflösung möglich.

Ausgangs- und Referenzpunkt bildeten die in Kap. 6.3.3 bestimmten Betriebsparameter aus Tab. 6.12–6.15. Der BIAS von +500 V sowie das EXTRACTION DELAY von 1,650 µs wurden nicht mehr verändert und aus den vorhergehenden Untersuchungen übernommen.

Im Gegenzug zu den Optimierungen mittels Gd, wurden in diesem Fall alle Messungen im maximalen FOV von 500 × 500 µm² bei einer Auflösung von 250 × 250 Pixel über jeweils zehn Scans⁹ durchgeführt. Das FOV wurde so gewählt, um den anwendungsrelevanten Fall der bildgebenden Laser-SNMS an Pu abzubilden und etwaige Inhomogenitäten des SN-Bildes bei den Optimierungen verfolgen zu können.

Die in Tab. 7.11 aufgestellten Parameterbereiche wurden in über 800 Kombinationen systematisch untersucht.

Tabelle 7.11: Untersuchte Parameterbereiche zur Signaloptimierung an Pu.

Analyzer				
ENERGY	REFLECTOR	LENS	X ANALYZER	Y ANALYZER
1000–2000 V	–260–5 V	59,5%–74%	–23,4%––15,7%	–2,2%–3,1%
Ga-LMIG		Laser		
WIDTH	LASER DELAY			
10–100 ns	98,625–98,885 µs			

Wie ausführlich in der Arbeit von Berg [199] beschrieben, ergaben sich aus diesen Arbeiten die folgenden optimierten Betriebsparameter für die Laser-SNMS an Pu (s. Tab. 7.12–7.15).

⁹Dies entspricht 65 s pro Messung.

Tabelle 7.12: Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.

Setting	SNMS MODE
ENERGY	25 000 V
EXTRACTOR	9000 V
LENS SOURCE	3293 V
X SOURCE	9,50%
Y SOURCE	-12,80%
X CROSSOVER	-17,30%
Y CROSSOVER	7,10%
WIDTH	90 ns
BUNCHER	0 V
BUNCHER DELAY	-

Tabelle 7.13: Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.

Setting	SNMS MODE
SENSITIVITY X	33%
SENSITIVITY Y	72%
LENS TARGET	68,677%
X TARGET	-53,30%
Y TARGET	-2,20%

Tabelle 7.14: Settings des Analysators für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.

Setting	SNMS MODE
ENERGY	1000 V
BIAS	+500 V
LENS	70,00%
X ANALYZER	-18,00%
Y ANALYZER	0,60%
REFLECTOR	5 V

Tabelle 7.15: Timings für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.

Setting	SNMS MODE
EXTRACTION DELAY	1,650 μ s
LASER DELAY	98,645 μ s

Die stärksten Änderungen der Einstellungen gegenüber den Optimierungen an Gd-Folie stellen die verringerte Extraktionsspannung (ENERGY) des Analysators von 1000 V (Gd: 1800 V), die erhöhte PI-Pulsbreite (WIDTH) von 90 ns (Gd: 40 ns) sowie der frühere Zeitpunkt des Laserpulses (LASER DELAY) bei 98,645 μ s (Gd: 98,695 μ s) dar. Alle weiteren Werte liegen in einem ähnlichen Bereich. Durch die Vorauswahl des Parameterraumes der Optimierungen mittels Gd, konnten die Parameter für Pu in einem feineren Bereich untersucht werden.

Die Erhöhung der WIDTH ohne Verlust im S/N-Verhältnis ist durch den verringerten Untergrund auf der Elektrolyseprobe gegenüber einer Gd-Folie möglich¹⁰.

Neue Werte für ENERGY und LASER DELAY spiegeln die empirisch optimierten Bedingungen für S/N-Verhältnis sowie Massenauflösung wieder, was im Zusammenspiel mit der veränderten WIDTH zustande kommt. Die verringerten Werte für Extraktionsspannung und LASER DELAY bedeuten zwar eine etwas niedrigere Signalintensität (vgl. Kap. 6.3.1, Abb. 6.10 bzw. Kap. 6.3.2, Abb. 6.12), aber bessere Trennung von Pu und PuO.

NB *Wie in Kap. 6.3.3 bereits angemerkt, musste die Ga-LMIG vor Abschluss dieser Arbeit gewartet und neu ausgerichtet werden, sodass sich die Positionierung innerhalb des Gerätes sowie die Betriebsparameter leicht verändern. Jede Angabe von Parametersätzen stellt den damals aktuellen/optimalen Stand dar und muss ggf. bei weiteren Veränderungen am Gerät als solider Ausgangspunkt, aber nicht zwingend der Optimalfall verstanden werden. Eine Verkippung des Probenhalters sowie eine starke Asymmetrie/Topographie einer Probe kann eine Veränderung der Performance des Gerätes bzw. der hier präsentierten Parameter ebenfalls beeinflussen.*

7.3 Effizienz der Laser-SNMS an Plutonium

Zur Beschreibung und Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der Laser-SNMS an Pu wurde im Folgenden die Effizienz der Methode untersucht. Analog zur Bestimmung der Effizienz einer RIMS-Messung (vgl. Kap. 4.1.5) ergibt sich die Effizienz aus dem Verhältnis der detektierten Ionen nach Untergrundkorrektur zur Menge der auf der Probe bzw. im analysierten FOV vorhandenen Atome.

¹⁰Wie im entsprechenden Kapitel erwähnt, besteht bei einer zu großen WIDTH viel Untergrund aus SI-Signal von der Gd-Folie selbst, nicht aus "echtem" Untergrund durch nicht-Analyt Ionen.

Hierfür wurden die Elektrolyseproben DR239_E11 sowie DR239_E15 verwendet (s. Tab.7.16)¹¹.

Tabelle 7.16: Elektrolyseproben für Effizienzmessungen der Laser-SNMS an ²³⁹Pu.

Probe	Atome absolut	Atome/ μm^2
DR239_E15	$1,44 \cdot 10^{15}$	$7,33 \cdot 10^7$
DR239_E11	$1,44 \cdot 10^{11}$	$7,33 \cdot 10^3$

In Langzeitmessungen wurden die Proben über ein definiertes FOV abgerastert bzw. ohne Rastern des PI-Strahls analysiert. Für jede Messung wurde eine frische Probenstelle ausgewählt, zur Untergrundbestimmung wurde der Laser für den ersten Anregungsschritt außer Resonanz gefahren¹². Zur Integration der Signalintensität sowie der Untergrundbestimmung wurde jeweils derselbe Massenbereich ausgewählt.

Die Messparameter der einzelnen Messungen sind in Tab. 7.17 aufgelistet, das Präfix E11_ bzw. E15_ impliziert, dass es sich hierbei um eine Messung an Probe DR239_E11 bzw. DR239_E15 handelt¹³.

Tabelle 7.17: Messparameter der Laser-SNMS Effizienzmessungen. Die grau unterlegten Messungen mit Suffix _BG dienen jeweils der Untergrundbestimmung der zugehörigen Effizienzmessungen.

Probe DR239_E11					
Messung	FOV/ μm^2	Auflösung	Shots / Pixel	Scans	Messdauer / s
E11_EFF_1	Kein Raster	1 × 1 Pixel	1	20000	4000
E11_EFF_2	Kein Raster	1 × 1 Pixel	1	20000	4000
E11_EFF_BG	Kein Raster	1 × 1 Pixel	1	20000	4000
E11_EFF_3	18 × 18	16 × 16 Pixel	150	9000	34562
E11_EFF_3BG	18 × 18	16 × 16 Pixel	150	9000	34562
Probe DR239_E15					
Messung	FOV/ μm^2	Auflösung	Shots / Pixel	Scans	Messdauer / s
E15_EFF_4	Kein Raster	1 × 1 Pixel	1	59500	11990

¹¹Anhand der Ergebnisse von DR239_E11 wurde beschlossen, dass eine Messung von Probe DR239_E10 über einen realistischen Zeitraum keine verwertbaren Messwerte liefert und demnach nicht zweckmäßig ist.

¹²Zur Untergrundkorrektur der Messungen E11_EFF_1 und E11_EFF_2 kann jeweils repräsentativ Messung E11_EFF_BG verwendet werden.

¹³Für Messungen ohne Raster wird die Vorwahl über die Messdauer eingestellt. Die entsprechende Anzahl Scans entstammen der Interpretation des Messprogramms.

Das Ende der Messungen an Probe DR239_E11 wurde so gewählt, dass das Signal auf Masse 239 auf Untergrundniveau abfiel. Aufgrund der sehr geringen Zählrate war dies schwierig, daher stellt die oben gewählte Dauer eine konservative Abschätzung dar.

In Abb. 7.8 ist der Verlauf des ^{239}Pu SNMS-Signals für Messung E11_EFF_1 exemplarisch dargestellt. Zur besseren Visualisierung wurden jeweils 50 Scans zu einem Datenpunkt zusammengefasst.

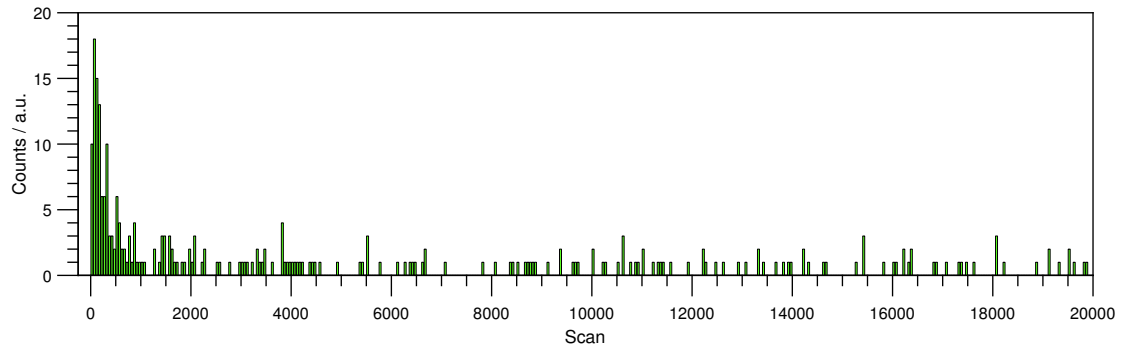


Abbildung 7.8: Verlauf des ^{239}Pu -Signals über Messung E11_EFF_1. Jeweils 50 Scans wurden zu einem Datenpunkt zusammengefasst.

Aufgrund des deutlich höheren Signals wurde die Messung von Probe DR239_E15 nach ca. 3,3 Stunden abgebrochen, da eine vollständige Messung bis zum Verschwinden des resonanten Signals, also Abtrag sämtlichen Probenmaterials, nicht möglich war¹⁴. Da diese Probe lediglich dem direkten 1:1-Vergleich mit der Literatur (Erdmann et al., [117], s.u.) dient, wurde aus Zeitgründen an dieser Stelle auch auf eine Untergrundbestimmung verzichtet, da das generelle Untergrundsignal deutlich unter dem Lasersignalsignal lag, wie im Folgenden zu sehen ist. Der Fokus lag hier auf Messungen von Proben mit geringer Pu-Belegung.

¹⁴Aus Sicherheitsgründen kann das Laser-SNMS Setup nicht ohne Aufsicht über längere Zeit/Nacht betrieben werden.

Aus der bekannten Flächenbelegung der Elektrolyseproben (vgl. Tab. 7.5) lässt sich die Zahl der Atome im analysierten FOV bestimmen. Bei den Messungen ohne Raster wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit der von Erdmann et al. für das hier verwendete TOF-SIMS Gerät bestimmte PI-Strahldurchmesser auf der Probe von 6 μm angenommen.

Aus den Messungen ergeben sich die in Tab. 7.18 aufgelisteten Intensitäten und Effizienzen. Die Intensitäten sind bereits untergrundkorrigiert, die zugehörigen Untergrundmessungen finden sich in Anhang F in Tab. F.2.

Tabelle 7.18: Ergebnisse der Laser-SNMS Effizienzmessungen an Pu.

Messung	Anal. Fläche / μm^2	Atome / Fläche	Counts Pu / a.u.	Effizienz
E11_EFF_1	28,3	$2,07 \cdot 10^5$	136(20)	$6,6(10) \cdot 10^{-4}$
E11_EFF_2	28,3	$2,07 \cdot 10^5$	155(21)	$7,5(11) \cdot 10^{-4}$
E11_EFF_3	324,0	$2,37 \cdot 10^6$	2244(64)	$9,5(3) \cdot 10^{-4}$
			gew. Mittelwert	$8,6(15) \cdot 10^{-4}$
E15_EFF_4	28,3	$2,07 \cdot 10^9$	$1,4371(12) \cdot 10^6$	$6,928(6) \cdot 10^{-4}$

Aus den Effizienzen der Messungen an Probe DR239_E11 wurde der gewichtete Mittelwert mit $8,6(15) \cdot 10^{-4}$ gebildet. Dieser Wert ist innerhalb der Schwankung in Übereinstimmung mit der Effizienz von $6,928(6) \cdot 10^{-4}$ aus Probe DR239_E15. Durch längere Messung hätte man an letztgenannter Probe voraussichtlich noch mehr Signal erhalten können, sodass sich beide Werte noch mehr annähern würden.

Daher stellen die hier präsentierte Werte eine konservativere Obergrenze dar, die eventuell durch längere Messzeiten noch etwas verbessert werden könnte. Dies ist allerdings mitunter durch mögliche Arbeitszeiten am Gerät unter Aufsicht limitiert.

Im Vergleich mit der Literatur wird erneut die Arbeit von Erdmann et al. [117] herangezogen, die mit diesem TOF-SIMS ebenfalls erste Laser-SNMS Messungen an einer Pu-Elektrolyse durchgeführt haben.

Die Autoren haben eine Menge von "mehreren 10^{15} Atome"¹⁵ auf einem Fleck von 6 mm Durchmesser abgeschieden und diese Probe ohne ein Rastern des PI-Strahls bis zum Verschwinden des Signals gemessen. Aus dieser Messung bestimmen die Autoren eine Effizienz mit der Untergrenze von $1 \cdot 10^{-7}$. In der hier vorliegenden Arbeit ist die Flächenbelegung zwar geringfügig höher (5 mm Durchmesser der elektrolytischen Abscheidung), was allerdings einen Unterschied von drei Größenordnungen nicht erklärt.

Die wahrscheinlichste Ursache liegt vermutlich in dem damals deutlich größeren Abstand zwischen Probe und Extraktor von 7–8 mm, wie bereits in Kapitel 6.3.3 zur Charakterisierung des Systems mittels Messungen an Gd beschrieben. Durch den größeren Abstand ist das Ionisationsvolumen der Laser, je nach Zeitpunkt von Laser- und Extraktionspuls mit-

¹⁵Eine genauere Angabe ist an dieser Stelle von den Autoren nicht gegeben.

unter nicht so dicht mit Atomen gefüllt, wodurch sich die Menge an erzeugten Lasersionen bereits verringert. Weiterhin hatte die Optimierung des Systems während dieser Arbeit einen deutlichen Einfluss auf die Qualität und Menge an SNMS-Signal.

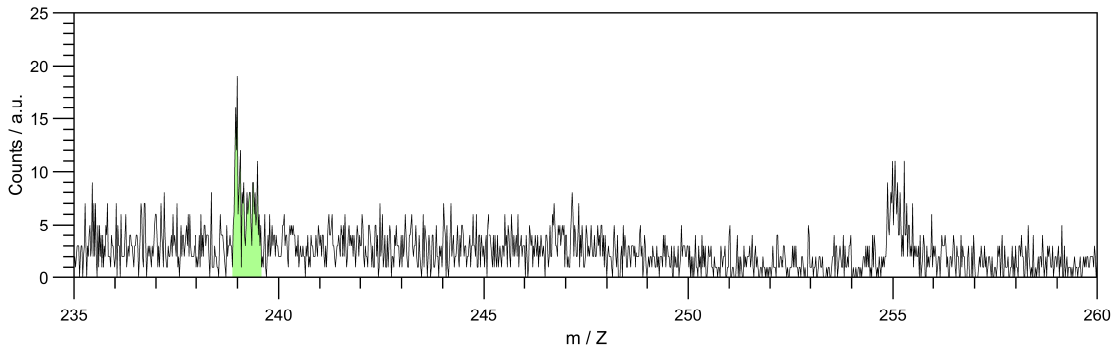
Ein vergleichbares Laser-SNMS System wurde im Rahmen des Verbundprojektes *SIRIUS*, dessen Teil auch diese Arbeit war, an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover von M. Franzmann aufgebaut [14, 197]. Die Autoren konnten hier bei Laser-SNMS Messungen an synthetischen U-Partikeln eine Effizienz von $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ demonstrieren¹⁶. Dieser liegt etwas unter den hier bestimmten Werten, allerdings ist die Messung einer Elektrolyseprobe nicht direkt mit der Messung von Partikeln zu vergleichen. Aus diesem Grund wurde der primäre, direkte Vergleich mit den Arbeiten von Erdmann et al. gezogen.

Im Zuge einer Vergleichbarkeit beider Systeme könnten jeweils identisch präparierte Proben gemessen werden, obgleich der Anwendungsfall im hannoveranerischen Laser-SNMS System mit einer "Hot-Particle" Analyse anders liegt als in dem hier verwendeten Aufbau zur Messung an Diffusions- und Sorptionsproben.

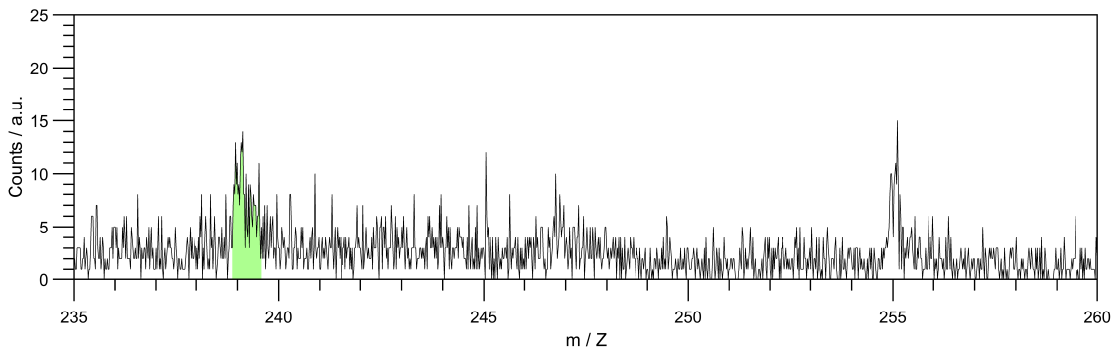
¹⁶In diesem Fall berücksichtigen die Autoren ebenfalls nur das atomare Laserionensignal von ^{238}U ohne Berücksichtigung der Oxide.

In Abb. 7.9 sind die Massenspektren der Messungen E11_EFF_1, E11_EFF_2 sowie E11_EFF_BG dargestellt.

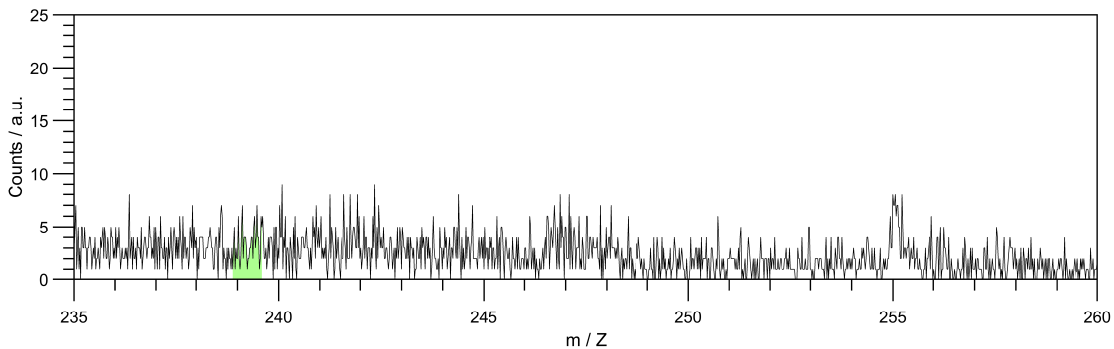
Abbildung 7.10 zeigt die Massenspektren der Messungen E11_EFF_3 und E15_EFF_4G. Das Massenspektrum der Untergrundbestimmung E11_EFF_3BG findet sich in Anhang F in Abb. F3.



(a) E11_EFF_1, m/Z 235–260, SNMS, der integrierte Bereich ist grün markiert.

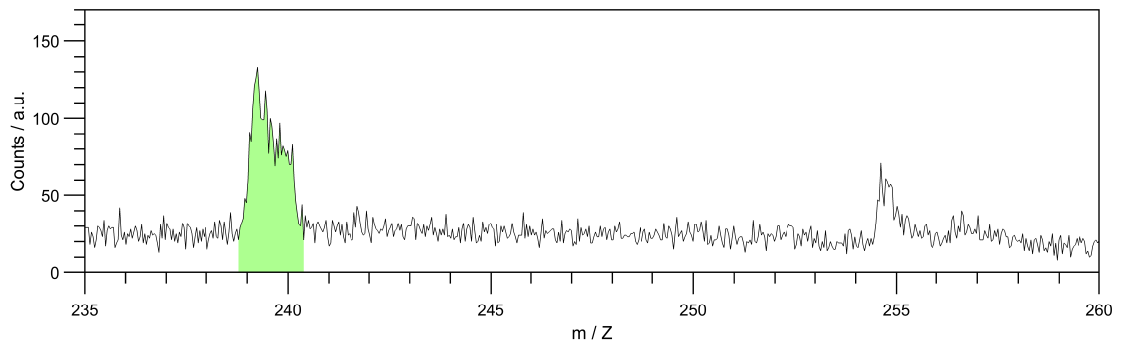


(b) E11_EFF_2, m/Z 235–260, SNMS, der integrierte Bereich ist grün markiert.

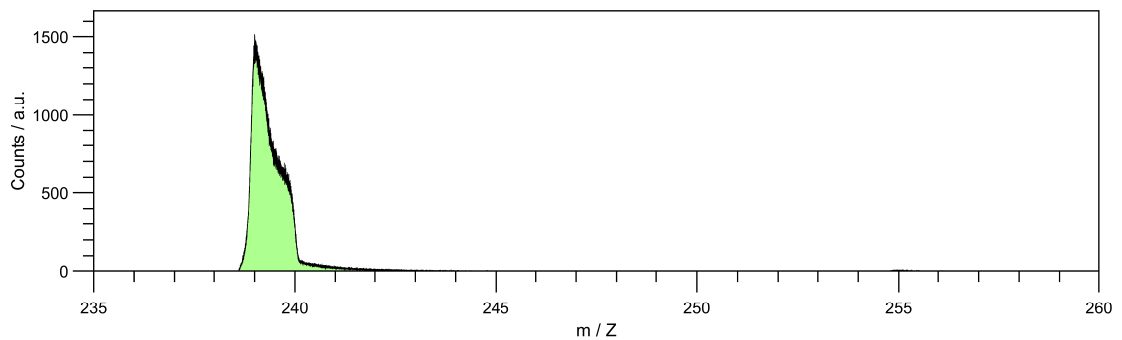


(c) E11_EFF_BG, m/Z 235–260, SNMS, der integrierte Bereich ist grün markiert.

Abbildung 7.9: Massenspektren der Effizienz- und Untergrundmessungen an Probe DR239_E11.



(a) E11_EFF_3, m/Z 235–260, SNMS, der integrierte Bereich ist grün markiert.



(b) E15_EFF_4, m/Z 235–260, SNMS, der integrierte Bereich ist grün markiert.

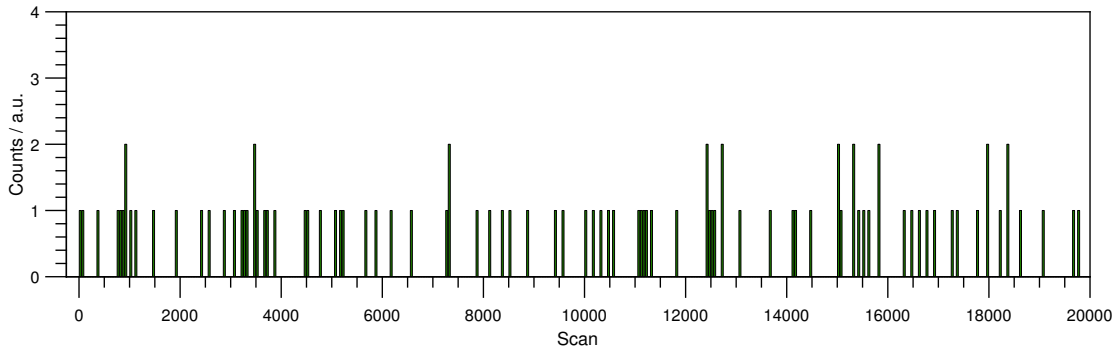
Abbildung 7.10: Massenspektren der Effizienzmessungen an Probe DR239_E11.

Im Vergleich der Messungen einer Probe mit 10^{11} (Abb. 7.9a) und 10^{15} Atomen (Abb. 7.10b) nimmt das resonante Pu-Signal zwar um einen erwarteten Faktor von vier Größenordnungen zu, das PuO-Signal bleibt hingegen deutlich hinter dieser Steigerung zurück (vgl. Tab. 7.19).

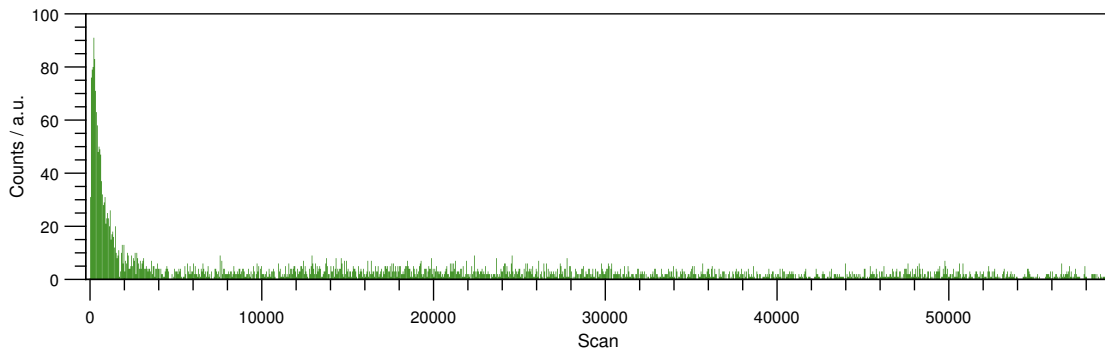
Ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs der PuO-Signale ausgewählter Messungen ist in Abb. 7.11 dargestellt.

Tabelle 7.19: PuO-Signale der Messungen an den Proben DR239_E11 und DR239_E15.

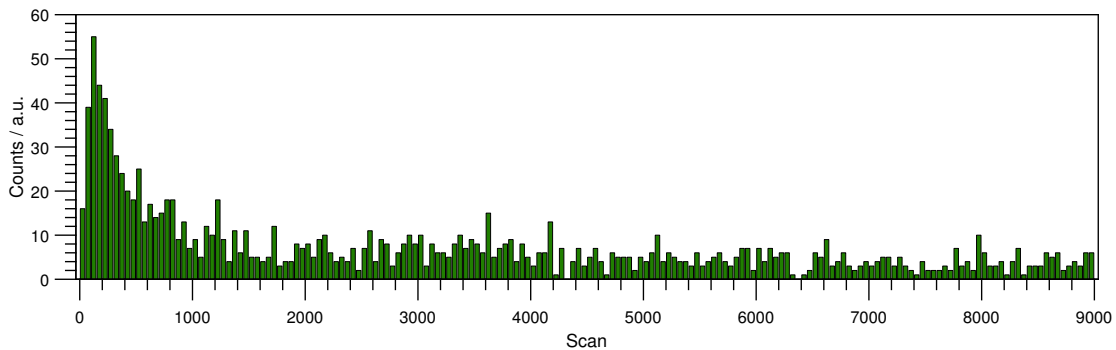
Messung	Counts PuO / a.u.
E11_EFF_1	203(15)
E11_EFF_2	206(15)
E11_EFF_BG	148(13)
E11_EFF_3	1341(37)
E11_EFF_3BG	1295(36)
E15_EFF_4	4092(64)



(a) E11_EFF_1, Signalverlauf für PuO über die Dauer der Messung.



(b) E15_EFF_4, Signalverlauf für PuO über die Dauer der Messung.



(c) E11_EFF_3, Signalverlauf für PuO über die Dauer der Messung.

Abbildung 7.11: Signalverlauf des PuO-Signals für verschiedene Messvarianten und Atombelegungen. Es wurden jeweils 50 Scans zu einem Datenpunkt zusammengefasst.

Es ist zu sehen, dass beispielsweise für die Messungen an der Probe mit 10^{11} Atomen, bei denen ein größeres FOV abgerastert wurde (E11_EFF_3 und E11_EFF_3BG) sich die Menge an PuO um etwa einen Faktor 6,5 gegenüber den Proben ohne Rastern (E11_EFF_1 und E11_EFF_2) erhöht. Da eine größere Fläche mit mehreren Schüssen pro Pixel (150) analysiert wurde, steigt entsprechend das Signal an.

Für die Messung E15_EFF_4 an der Probe mit der 10^4 -fachen Menge Pu erhöht sich das PuO-Signal gegenüber Messung E11_EFF_1 bzw. E11_EFF_3 lediglich um einen Faktor von 20

bzw. 3., wohingegen sich hier das Pu-Signal wie erwartet um mehrere Größenordnungen erhöht (vgl. Tab. 7.18).

Im Vergleich des PuO-Signals der beiden identisch ohne Raster durchgeführten Messungen E11_EFF_1 (Abb. 7.11a) und E15_EFF_4 (Abb. 7.11b) zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Für Messung E15_EFF_4, mit größerer Menge an Analyt, zeigt sich ein hohes PuO-Signal zu Anfang, welches dann stark auf ein signifikant niedrigeres Niveau abfällt und von dort an deutlich langsamer abnimmt. Durch die größere Menge an Probenmaterial ist hier zunächst mehr Oxid vorhanden. Wie bereits im Kapitel zu Untersuchungen an Gd erwähnt, ist eine durch Sputtern mit Ionen behandelte Oberfläche stark reaktiv und reagiert mit dem Restgas in der Apparatur unter anderem unter Bildung von Oxiden [86]. Da durch die permanente Behandlung der Probenfläche während der Messung ohne Raster dieser Effekt allerdings nicht sehr stark auftreten kann, ergibt sich der eher konstante Oxidanteil, der mit der generellen Abnahme an Probenmaterial nur langsam absinkt¹⁷.

Dieser Effekt ist ähnlich in Abb. 7.11a, jedoch deutlich reduziert zu beobachten, bedingt durch die extrem geringere Menge an Probenmaterial. Entsprechend ist auch eine kleinere Ausgangsmenge an Oxidschicht vorhanden, weshalb sich kein so starker Anstieg zu Beginn der Messung zeigt.

Ein anderes Bild zeichnet die Messung E11_EFF_3 (Abb. 7.11c), welche *mit* Rastern des PI-Strahls durchgeführt wurde. Im untersuchten FOV findet sich grundsätzlich eine Größenordnung mehr Analyt als in Messung E11_EFF_1 (vgl. Tab. 7.18), was die Gesamtmenge an Signal pro Scan entsprechend erhöht, obwohl die Messungen auf derselben Probe durchgeführt wurden. Hier zeigt sich ebenfalls die zunächst hohe PuO-Intensität zu Beginn durch Abtragen der oberflächlichen Oxidschicht.

Anschließend fällt das Signal ebenfalls ab, bleibt allerdings dann auf einem ähnlichen Niveau wie das Signal in Messung E15_EFF_4 (vgl. Abb. 7.11b) von ~ 10 Counts pro Scan, obwohl sich die Probenmengen im jeweiligen FOV um Größenordnungen unterscheiden. Entsprechend ergibt sich auch der nur geringe Unterschied in den PuO-Signalen der beiden Messungen in Tab. 7.19.

Durch das Rastern in Messung E11_EFF_3 über $18 \times 18 \mu\text{m}^2$ (Auflösung 16×16 Pixel) bei 150 PI-Schüssen pro Pixel wird zunächst die untersuchte Probenstelle stark reaktiv, wie oben bereits angesprochen. Aufgrund der Dauer, bis ein Rasterpunkt wieder vom PI-Strahl getroffen wird, kann die Oberfläche reagieren, was in dem beobachteten höheren Anteil von PuO gegenüber dem Pu-Signal resultiert (vgl. Tab. 7.19 und 7.18).

Im Zuge der Parameteroptimierungen durch Messungen an Probe DR239_E17 konnte dieser Effekt der Reaktivität ebenfalls in Form eines Signalabfalls des resonanten Pu-Signals über einen Messtag hinweg beobachtet werden (vgl. Berg [199]). Diese Beobachtung deckt sich ebenfalls mit den angesprochenen Beobachtungen von Savina et al. [86].

Weiterhin ist anhand der ähnlichen PuO-Intensitäten in den Untergrundmessungen zu den

¹⁷Dies ist in etwa vergleichbar mit der Verwendung einer zweiten Sputterquelle zur Verhinderung dieses Effektes zwischen den einzelnen Messzyklen in Savina et al. [86]

jeweiligen Effizienzmessungen (vgl. Tab. 7.19) ersichtlich, dass die Ionisation von PuO primär nichtresonant durch die Energie des ersten, frequenzverdoppelten Anregungsschrittes passiert [115, 185, 197].

Vergleich von Laser-SNMS und SIMS

Die Stärke der Laser-SNMS und der diesen Messungen vorangegangenen extensiven Optimierungen zeigt sich deutlich in einem Vergleich einer Messung an der Elektrolyseprobe DR239_E11 mittels Laser-SNMS und regulärer SIMS.

Hierzu wurde an einer frischen Probenstelle eine SIMS⁺-Messung im CROSSOVER MODE durchgeführt (E11_SIMS). Die Messparameter wurden identisch zur Messung E11_EFF_3 gewählt und sind in Tab. 7.20 erneut zusammengestellt.

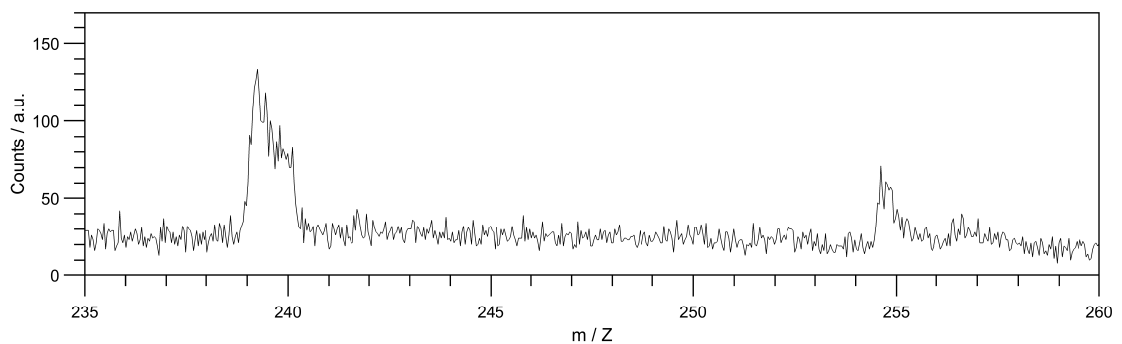
Ein Vergleich der Spektren findet sich in Abb. 7.12.

Tabelle 7.20: Messparameter der Messungen an DR239_E11 zum Vergleich von Laser-SNMS und SIMS.

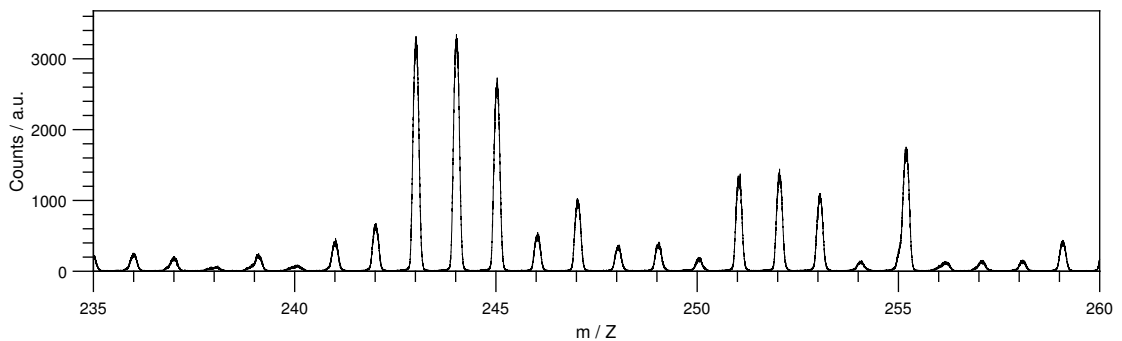
Messung	FOV / μm^2	Auflösung	Shots / Pixel	Scans	Messdauer / s
E11_EFF_3	18 × 18	16 × 16 Pixel	150	9000	34562
E11_SIMS	18 × 18	16 × 16 Pixel	150	9000	34562

Im SNMS-Spektrum in Abb. 7.12a lässt sich klar das ^{239}Pu -Signal erkennen. Zusätzlich ermöglicht die nichtresonante Untergrundkorrektur eine weitere Bereinigung dieses Signals. Somit bilden $2,37 \cdot 10^6$ Atome im analysierten FOV eine Menge, die mittels dem hier aufgebauten Setup noch nachgewiesen werden konnte.

Einen starken Kontrast hierzu bildet das SIMS-Massenspektrum in Abb. 7.12b. Aufgrund des völlig zufällig und stark verteilten Untergrundes ist es nicht möglich, ein Signal von ^{239}Pu einwandfrei zu identifizieren. Im gegebenen Spektrum kann nicht davon ausgegangen werden, dass das Signal auf Masse 239 dem entsprechenden Pu-Isotop zuzuordnen ist. Eine Menge von $2,37 \cdot 10^6$ Atome im analysierten FOV ist mittels konventioneller SIMS nicht mehr zu identifizieren.



(a) E11_EFF_3, m/Z 235–260, SNMS.



(b) E11_SIMS, m/Z 235–260, SIMS⁺.

Abbildung 7.12: Massenspektren der Effizienzmessungen an Probe DR239_E11.

Der vorliegende Vergleich demonstriert eindrucksvoll die Möglichkeiten der Laser-SNMS Methode in der Messung von Proben mit solch geringen Verteilungen an Analyt.

Insbesondere gewinnt dieser Sachverhalt an Gewicht, wenn aus diesem Spektrum ein SI- bzw. SN-Bild einer lateralen Verteilung des Analyts erstellt werden soll. Die Laser-SNMS ermöglicht (insbesondere nach Untergrundkorrektur), ein störungsarmes Signal und damit auch eine entsprechend verlässliche laterale Abbildung zu erzeugen.

Obgleich das Signal der SNMS nicht 100% des vorliegenden Materials nachweist, so ist es jedoch *weitgehend ausgeschlossen*, dass ein falsch-positives Signal und damit ein SN-Bild einer nicht real vorliegenden Verteilung erzeugt wird.

Wie Abb. 7.12b zu entnehmen, würde ein SI-Bild anhand des Signals auf Masse 239 eine Verteilung suggerieren, die definitiv nicht nur ^{239}Pu entsprechen würde. Selbst bei einem deutlicher vorhandenen SIMS-Signal ist dieses im Großteil der Fälle niemals rein durch den jeweiligen Analyt gegeben, sondern möglicherweise durch andere Interferenzen überlagert. Da in der konventionellen TOF-SIMS eine Untergrundkorrektur nicht möglich ist, bleibt ein inhärenter Anteil an falsch-positivem Signal, der mit abnehmendem Signalkontrast zum Untergrund stark zunimmt.

Somit stellt die Laser-SNMS eine wertvolle Methode dar, eine konservative Darstellung der Verteilung eines mittels Laserionisation zugänglichen Elements bzw. Isotops zu erzeugen. Obgleich die Leistungsfähigkeit des Systems bei realen und/oder nichtleitenden Proben [213] variiert und gegenüber den hier gezeigten artifiziellen Proben abnimmt, bleibt das starke Argument der konservativen Vermeidung von Fehlinformationen bestehen.

8 Erste Anwendung der Laser-SNMS an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln

Dieses Kapitel demonstriert die erstmalige Anwendung des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Laser-SNMS Systems für den Nachweis von ^{239}Pu in endlagerrelevanten Proben am Beispiel von mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln.

Wie bereits in Kapitel 5.2.2 zu SIMS-Messungen an einem Np-Diffusionsprofil gezeigt, handelt es sich bei Pyrit um eine der wichtigen, redox-aktiven Mineralphasen im Opalinuston [7, 8, 10]. Im Rahmen der Diplomarbeit von Markus Breckheimer [9] wurden Pyrit-Partikel aus Opalinuston extrahiert und mit ^{239}Pu kontaktiert, um die Reduktions- und Sorptions-effekte an diesen, aus Pyrit-Kristalliten und Calcit-Phasen zusammengesetzten Partikeln, genauer zu untersuchen.

Dies wurde genutzt, um an ausgewählten Partikeln Laser-SNMS- und SIMS-Messungen durchzuführen und die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit des aufgebauten Systems in der konkreten Anwendung zu erproben.

An den hier gezeigten Ergebnissen waren im Rahmen ihrer Diplomarbeiten Markus Breckheimer [9] (Probenpräparation, zusammen mit Dr. Samer Amayri) sowie Felix Berg [199] (SNMS-Messungen) beteiligt. Auswertung und Interpretation der Ergebnisse obliegen dem Autor dieser Arbeit.

8.1 Präparation mit Pu kontaktierter Pyrit-Partikel

Die Probenpräparation der Pyrit-Partikel für die im Folgenden gezeigten Messungen ist detailliert in [9] beschrieben und wird im Folgenden nur kurz umrissen.

Unter Luftausschluss wurde durch Aufschlammung von Opalinustonproben mit Calcit-gesättigter Lösung eine Suspension erzeugt und nach Abtrennung der restlichen Tonmineralphasen die Pyrit-Partikel unter dem Lichtmikroskop extrahiert. Hierbei wurden Partikel verschiedener Größe und Morphologie ausgewählt.

Die Kontaktierung der Partikel mit dem Radionuklid erfolgte ebenfalls anaerob in einer Kontaktlösung aus Calcit-gesättigtem OPA-Porenwasser, der $^{239}\text{Pu(VI)}$ zugegeben wurde.

Es wurde eine Endkonzentration der Kontaktlösung von $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M } ^{239}\text{Pu}$ eingestellt. Nach einer viertägigen Kontaktzeit wurden die Partikel mittels einer Pipette aus der Lösung entnommen und auf ein Filterpapier zur Trocknung überführt. Unter dem Lichtmikroskop wurden die Partikel anschließend mittels einer Mikropipette selektiert und auf dem SIMS-Podesthalter auf Kohlenstoff-Klebeband platziert (s. Abb. 8.1).

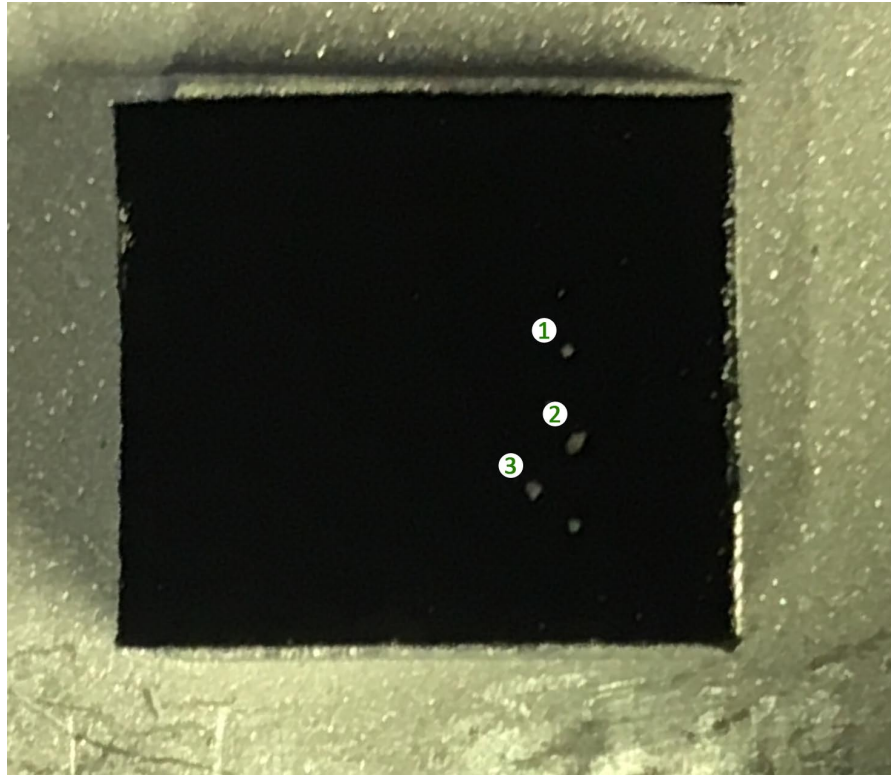


Abbildung 8.1: Untersuchte Pyrit-Partikel auf dem SIMS-Podesthalter, Markierung analog zu Tab. 8.1.

Bei den selektierten Partikeln handelt es sich um Pyrit-Kristallite unterschiedlicher Morphologie, die in eine verschieden stark ausgeprägte Calcit-Sekundärphase eingebettet sind¹. Die Abmessungen der Partikel sowie deren Morphologie sind in Tab. 8.1 zusammengefasst.

¹Dies wurde in Messungen mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX) identifiziert (vgl. Abschnitt 8.2 bzw. [9]).

Tabelle 8.1: Morphologie und Größe der untersuchten Pyrit-Partikel, nach [9].

Partikel	Morphologie	Abmessungen / μm^2
1	Spähroid, framboidal	160 × 140
2	μ -kristallin mit anhaftender Sekundärphase	240 × 170
3	Konglomerat, framboidal	350 × 220

8.2 Messungen an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln

Die Pyrit-Partikel wurden im Folgenden mittels Laser-SNMS sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX-Messungen untersucht. Bei dem verwendeten REM handelt es sich um ein Philips XL 30 aus dem Bestand des AK Düllmann². Das Gerät ermöglicht über verschiedene Detektoren und Bildaufnahmesysteme (SphinX 133 XL 40, DISS5, *remX GmbH*) SE-, BSE- und EDX-Messungen³. Die Aufnahme der Bilder wurde mit der zugehörigen Software IDFix (*remX GmbH*) durchgeführt.

Um den ursprünglichen Präparationszustand der Proben für die Analyse zu erhalten, wurden zunächst die SNMS- und SIMS-Messungen durchgeführt. Die Untersuchungen mittels REM erfolgten im Nachgang.

Aufgrund der starken Topographie, welche die Partikel als solche aufweisen, wurden die SIMS⁺/SIMS⁻-Messungen ebenfalls mit DELAYED EXTRACTION durchgeführt, um Einflüsse auf das Messsignal zu minimieren (vgl. Kap. 2.1.3). Entsprechend mussten die Messparameter an diese Bedingungen angepasst werden. Die relevanten veränderten Parameter gegenüber dem zuvor etablierten CROSSOVER MODE aus Kap. 6.1 finden sich in Tab. 8.2, für Messungen mittels Laser-SNMS wurden weiterhin die zuvor optimierten Betriebsparameter für TOF-SIMS und Lasersystem aus Kap. 7.2.1 und 7.2.2 verwendet.

Durch das große EXTRACTION DELAY von 1,165 μs erreichen die PI die Probenoberfläche, bevor das Extraktionsfeld des Analysators angelegt ist, somit muss primär die Positionierung des PI-Strahls auf der Probe angepasst werden.

²Die REM-Messungen wurden von R. Haas bzw. Dr. D. Renisch zusammen mit F. Berg und M. Breckheimer sowie dem Autor dieser Arbeit durchgeführt. Der Autor möchte sich an dieser Stelle bei Prof. Düllmann für die Möglichkeit der Nutzung des REM und den weiteren Kollegen für die eigentliche Durchführung der Messungen bedanken.

³SE: *Secondary Electrons*, BSE: *Backscattered Electrons*

Tabelle 8.2: Veränderte Einstellungen gegenüber dem CROSSOVER MODE für vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG.

Setting	SIMS ⁺	SIMS ⁻
EXTRACTION DELAY	1,165 μ s	1,165 μ s
SENSITIVITY X	32%	32%
SENSITIVITY Y	72%	72%
X TARGET	-59,20%	-59,20%
Y TARGET	-1,80%	-1,80%

Eine mit dem REM aufgenommene Übersicht der auf dem Probenhalter platzierten Partikel (vgl. Abb. 8.1) findet sich in Abb. 8.2. Hier ist an den dunklen Stellen den Einfluss des *Sputtercleanings* der Partikel auf das umliegende Kohlenstoff-Kleband zu erkennen.

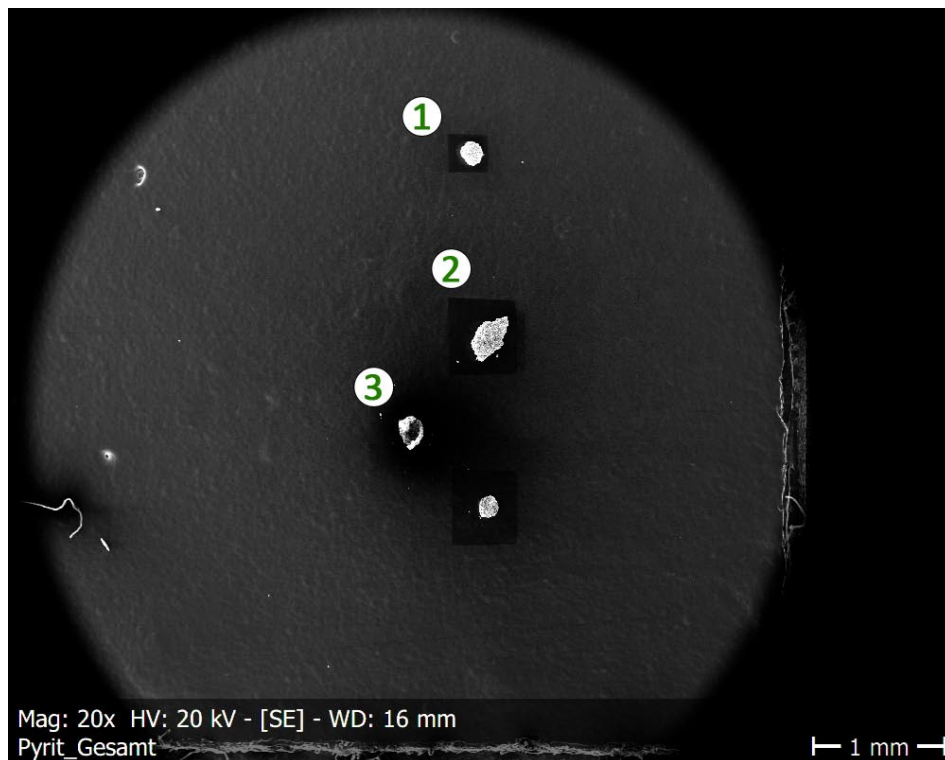


Abbildung 8.2: Untersuchte Pyrit-Partikel auf dem SIMS-Podesthalter, SE-Bild. Markierung analog zu Tab. 8.1.

8.2.1 Partikel 1: Framboidaler Sphäroid

In Abb. 8.3 sind zunächst die SE- und BSE-Aufnahmen von Partikel 1 gezeigt.



(a) Partikel 1, SE.



(b) Partikel 1, BSE.

Abbildung 8.3: REM-Aufnahmen, Partikel 1.

Im SE-Bild lässt sich das Partikel als sphärische Gesamtanordnung mit einer eindeutigen Substruktur beschreiben. Einen deutlicheren Kontrast zeigt jedoch die BSE-Aufnahme, mittels derer sich die einzelnen Pyrit-Aggregate untereinander sowie eine umliegende, kleinere Sekundärphase im oberen Bereich des Partikels unterscheiden lassen.

Bei Bestrahlung der Probe mit Elektronen während einer Messung mittels REM wird ein Teil der Strahlelektronen elastisch an den Probeatomen gestreut. Die Intensität bzw. Menge der rückgestreuten Elektronen skaliert mit der Ordnungszahl der Probeatome, somit erscheinen schwerere Elemente in einer BSE-Aufnahme heller, als leichtere.

Dies erzeugt den Kontrast zwischen verschiedenen Pyrit-Kristalliten und der, offenbar aus leichteren Elementen aufgebauten, Sekundärphase im oberen Bereich. Einen eindrucksvolleren Kontrast zeigen hier allerdings die Aufnahmen in Abschnitt 8.2.2.

Die Substruktur von Partikel 1 setzt sich aus einer der Ansammlung von sehr kleinen sphäroiden Kristalliten, sog. *Framboide* (ähnlich einer Himbeere, *frz. Framboise*) sowie größeren Aggregaten von Framboiden (Polyframboide) und Einheiten aus mehreren μm -großen Kristalliten (μ -Kristallite) zusammen.⁴

⁴Für eine detailliertere Beschreibung der im Folgenden angesprochenen Morphologien und verwendeten Termini, siehe [9]

In Abb. 8.4 sind zunächst als Übersicht die Gesamtionenbilder einer SIMS⁺- bzw. SIMS⁻-Messung gezeigt.

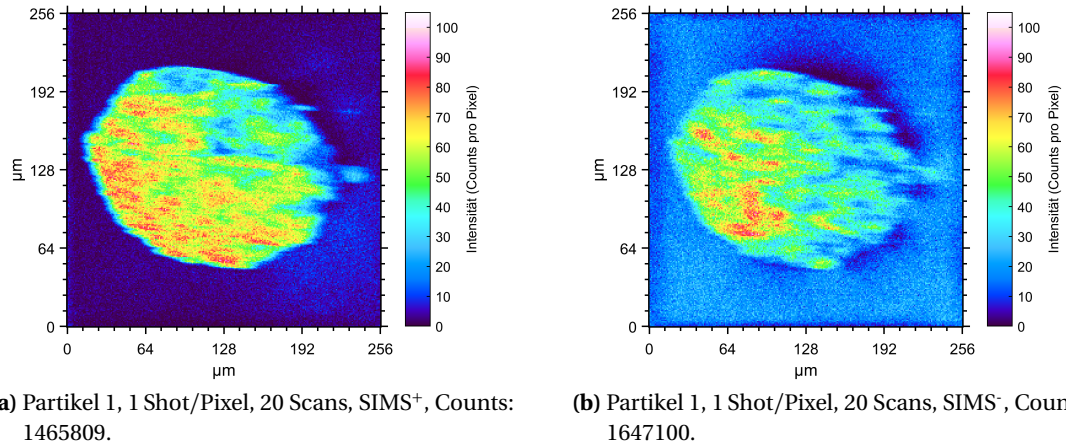


Abbildung 8.4: Gesamtionenbilder, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.

Neben der deutlich besseren Auflösung des REM scheint das Partikel in den SIMS-Aufnahmen vor allem horizontal verzerrt. Dieser Effekt liegt in der Topographie des Partikels und dem Winkel der eintreffenden Primärionen begründet. Die PI treffen unter einem 45° Winkel, im Bezugssystem des Bildes gesehen, von links auf die Probe. Wie von Rangarajan et al. und Lee et al. [75] [76] beschrieben, bewirkt die Topographie und der entsprechend veränderte Auftreffwinkel der PI auf dem jeweiligen Ort auf der Probe eine Verzerrung der Abbildung entlang der Strahlrichtung. Ebenso ist Topographie für den "Schatten" im SI-Bild verantwortlich, da durch die Verzerrung des Extraktionsfeldes die SI in manchen Regionen außerhalb des Akzeptanzbereiches des Analysators emittiert werden (vgl. Kap. 2.1.3) bzw. die PI bestimmte Bereiche im FOV gar nicht erst erreichen können.

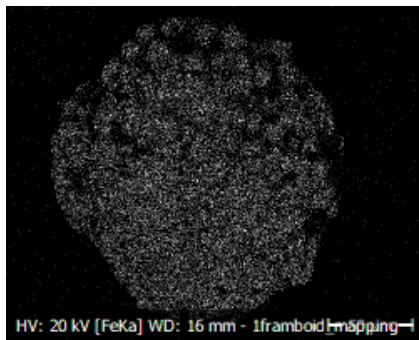
Interessanter ist im Folgenden die Elementverteilung der den Pyrit konstituierenden Elemente Fe und S, stellvertretend für die Calcit-Phase Ca sowie Pu. Diese wurde mittels TOF-SIMS sowie EDX untersucht.

Werden durch die REM-Messung kernnahe Elektronen aus den Probeatomen geschlagen, wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, die im Zuge der EDX-Messung detektiert und in eine laterale Elementverteilung übersetzt wird.

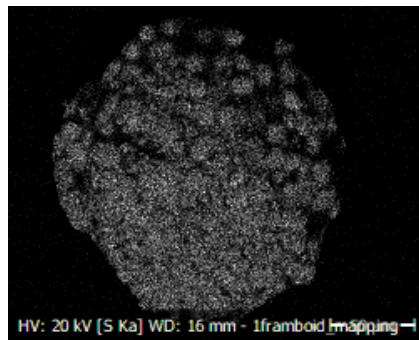
In Abb. 8.5 sind die Verteilungen für Fe, S, Ca und O der EDX-Messungen dargestellt⁵. Für Pu konnte aufgrund zu geringer Singalintensität kein ausreichender Kontrast erreicht werden. Mit der vorliegenden Auflösung ist grob die Substruktur des Partikels zu erkennen. Wie für Pyrit zu erwarten, zeigt sich eine eindeutige Korrelation zwischen Fe und S. Im oberen

⁵Leider konnten die Messungen aus der Software IDFix nicht als Rohdaten oder in besserer Auflösung exportiert werden und müssen in der vorliegenden Form verwendet werden.

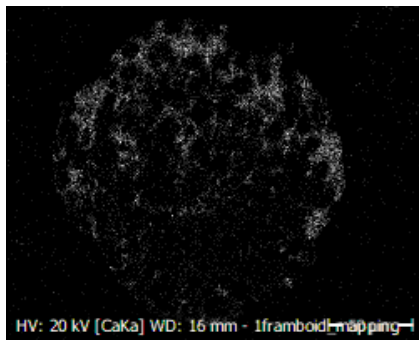
Teil des Partikels ist die Dichte der Pyrit-Kristallit Aggregate etwas ausgedünnt, sodass die framboidale Substruktur sowie eine, hauptsächlich aus Ca bestehende, zwischenliegende Sekundärphase sichtbar wird. Die komplementäre Verteilung des Sauerstoffs bestätigt die Identifikation von Schwefel.



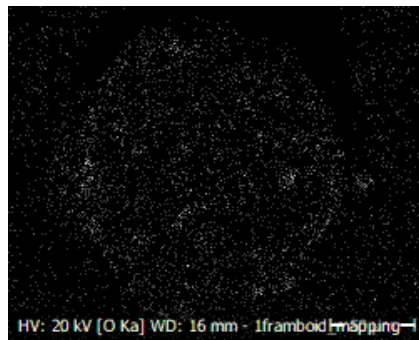
(a) Partikel 1, Fe K_{α} , EDX.



(b) Partikel 1, S K_{α} , EDX.



(c) Partikel 1, Ca K_{α} , EDX.



(d) Partikel 1 O K_{α} , EDX.

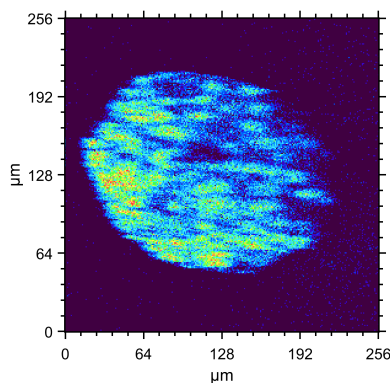
Abbildung 8.5: EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, Partikel 1.

Diese Verteilung spiegelt sich ebenfalls in den elementspezifischen SI-Bildern wieder, wie Abb. 8.6 zeigt (die zugehörigen Spektren finden sich im Anhang G in Abb. G.1). Restliche Elemente, die maßgeblich das Signal in den SI-Bildern in Abb. 8.4 konstituieren, sind Na, K, Cl sowie Kohlenwasserstoffe⁶.

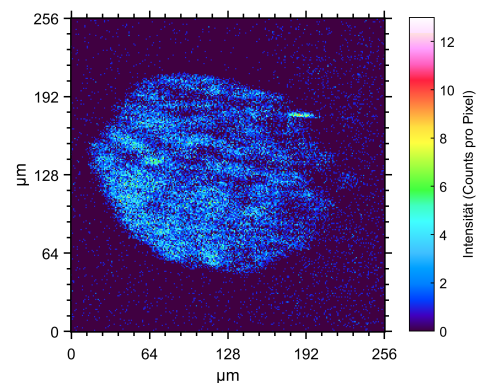
⁶Diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

In den SI-Bildern in Abb. 8.6 ist, im Rahmen der möglichen Auflösung, ebenfalls die fram-boidale Substruktur des Partikels zu erkennen sowie die entsprechende Verteilung des Pyrits und der Sekundärphase.

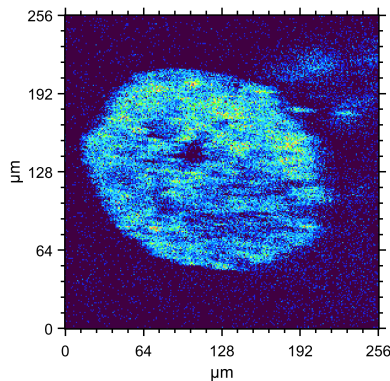
Ungleiche Intensitätsverteilungen, die ein höheres Vorkommen in der linken Hälfte des Partikels suggerieren, liegen in der oben angesprochenen Topographie begründet. Im rechten Teil⁷ erreichen Teile der PI die Probe nicht bzw. treffen deutlich mehr PI im vorderen Teil des Partikels auf. Weiterhin beschreiben Rangarajan et al. und Lee et al. [75] [75] Veränderungen in der Intenstität in Abhängigkeit des Auftreffwinkels der PI auf eine Probe, der durch die Höhe des Partikels hier ebenfalls zum Tragen kommt.



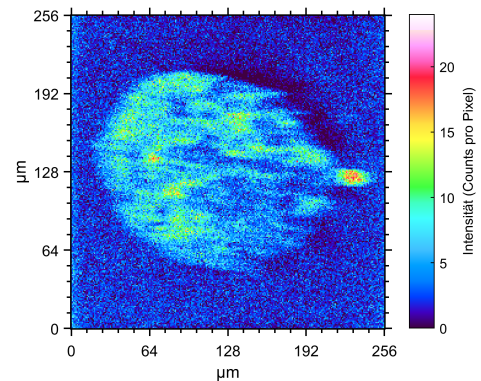
(a) Partikel 1, Fe (m/Z 56,21), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 104610.



(b) Partikel 1, S (m/Z 32,20), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁻, Counts: 35812.



(c) Partikel 1, Ca (m/Z 40,22), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 76458.

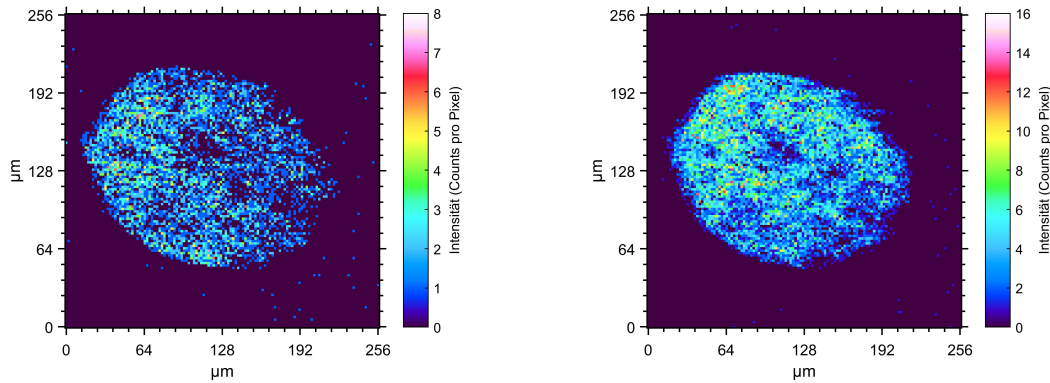


(d) Partikel 1, O (m/Z 16,33), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁻, Counts: 219786.

Abbildung 8.6: SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.

⁷Dies entspricht in Strahlrichtung der PI betrachtet dem hinteren Teil des Partikels.

Die Verteilung des Pu auf dem Partikel wurde mittels TOF-SIMS als auch Laser-SNMS untersucht und findet sich in Abb. 8.7, die zugehörigen Spektren in Anhang G in Abb. G.2.⁸ Zugunsten eines besseren Kontrastes wurden in den Bildern mehrere Pixel zu einem zusammengefasst (*Binning* um Faktor 2).



(a) Partikel 1, Pu (m/Z 238,76), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, *Binning*: 2x, Counts: 6914.

(b) Partikel 1, Pu (m/Z 240,14), 1 Shot/Pixel, 1000 Scans, SNMS, *Binning*: 2x, Counts: 20089.

Abbildung 8.7: SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.

In der SIMS⁺-Messung scheint die Verteilung des Pu stärker mit der Pyrit-Verteilung zu korrelieren, als es in der SNMS-Messung der Fall ist, die eine etwas homogenere Verteilung des Pu, bis hin zu einer stärkeren Verteilung im oberen Bereich des Partikels zeigt. Dies ist zunächst in Übereinstimmung mit den Ca- und Pyrit-Verteilungen der EDX- und SIMS-Messungen. Wie allerdings in Abschnitt 7.3 etabliert, ist ein falsch-positives Signal in der Laser-SNMS nahezu ausgeschlossen. Weiterhin wurden in der Präparation der Pyrit-Partikel diese nach der Kontaktierung mit der Pu-Lösung nicht mehr vor dem Trocknungsprozess abgespült, sodass es durchaus denkbar ist, dass auf dem gesamten Partikel Pu-Lösung eingetrocknet ist und nicht nur im Bereich des Pyrit sorbiertes Pu detektiert wird. Die genauen Strukturen des Partikels sind allerdings zu fein, als dass sie mit der vorhandenen Auflösung und Intensität der Signale genau aufgetrennt werden können.

Die ungleichere Verteilung im SI-Bild könnte durch Matrixeffekte bedingt sein, die ein stärkeres Pu-Signal im Bereich höheren Pyrit-Vorkommens erzeugt. Solche Effekte können mitunter in der Laser-SNMS ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Für SNMS-Messungen wurden von Homolka et al. [94] und München et al. [89] Einflüsse auf das resonante Ionensignal bzw. die Neutralatom-Fraktion in Abhängigkeit des O₂-Par-

⁸Das SN-Bild der Pu-Verteilung entspricht der untergrundkorrigierten SNMS-Messung gemäß dem zuvor dazu beschriebenen Verfahren. Die Angabe der Masse zu den SI-/SN-Bildern entspricht, wie bereits erwähnt, dem Mittelpunkt des Integrationsbereiches im Spektrum, weshalb sich aufgrund der Peakbreite in der SNMS dieser Wert entsprechend zu einer vermeintlich zu hohen Masse verschoben hat. Alle für Pu angegebenen Spektren und SN-Bilder entsprechen aber dem Signal für ²³⁹Pu.

tialdrucks beobachtet. Diese Experimente wurden allerdings an reinen Metalloberflächen bzw. verschiedenen Legierungen durchgeführt, was einen Unterschied zum hier betrachteten Fall darstellt. Weiterhin beobachteten Homolka et al. bis zu einem O₂-Partialdruck von $\sim 10^{-7}$ mbar keinen signifikanten Einfluss auf das SNMS-Signal bzw. die Neutralteilchenfraktion.

Goeringer et al. [42] beobachteten ebenfalls Matrixeffekte hinsichtlich der Neutralteilchenfraktion, allerdings ebenfalls für künstliche und nachbehandelte Proben reinen U-Metalls, die in verschiedenen Matrices eingebettet wurden.

Hutchinson et al. [93] betrachteten hingegen, mit bekannten Mengen U versetzte Rocky Flats Bodenproben⁹, umweltnahe Proben und konnten auch dort den Einfluss von Matrixeffekten auf das resonante Laser-SNMS Signal von U beobachten.

Diese Effekte sind somit in den hier gezeigten Untersuchungen gegebenenfalls nicht vollständig auszuschließen, sollten allerdings für weitere Analysen dringend genauer untersucht werden.

Eventuell ist es zusätzlich möglich, dass aufgrund des größeren EXTRACTION DELAYS in der SNMS-Messung¹⁰ die Verzerrung des Extraktionsfeldes durch die Topographie des Teilchens und damit ein Signalverlust stärker kompensiert wird als in der SIMS-Messung. Diese Überlegung wird bedingt durch die Gesamtionenbilder in Abb. 8.4 gestützt, eine definitive Festlegung ist an dieser Stelle allerdings nicht möglich.

Abschließend sollte daher allerdings dennoch aus oben genannten Gründen (grundsätzlich) der SNMS-Messung mehr vertraut werden, mit dem Hauptgewicht auf der Tatsache der Vermeidung von falsch-positiven Signalen im analysierten FOV. Obgleich Matrixeffekte auf die Neutralteilchenfraktion nicht auszuschließen sind, verhindert die Laser-SNMS die Aufstellung nicht vorhandener Korrelationen auf Seiten des resonant ionisierten Analyts.

Für genauere Aussagen über eine Korrelation zwischen Pyrit und Pu, müsste das Experiment allerdings unter entsprechenden Vorkehrungen in der Probenpräparation hinsichtlich Spülung der Proben vor der Trocknung wiederholt werden.

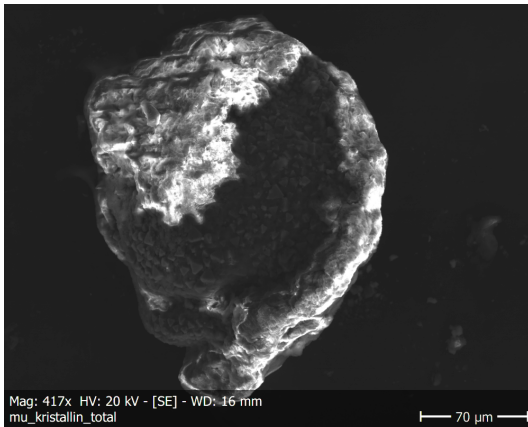
Weiterhin werden für die folgenden Partikel Messungen einzelner Bereiche mit höherer Auflösung präsentiert, um genauere Informationen zu erhalten und die Leistungsgrenzen des Systems weiter auszutesten.

⁹Diese wurden zugunsten elektrischer Leitfähigkeit mit einem Graphit-Bindemittel versetzt und für die Messung zu Pellets kompaktiert.

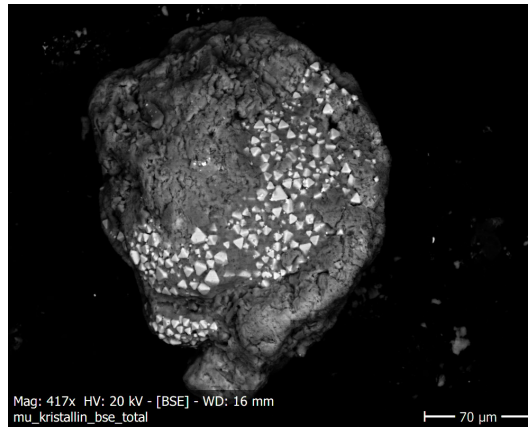
¹⁰SIMS: 1,165 μ s, SNMS: 1,650 μ s.

8.2.2 Partikel 2: Sekundärphasen-zementierte μ -Kristallite

In Abb. 8.8 sind zunächst die SE- und BSE-Aufnahmen von Partikel 2 gezeigt. Bei diesem Partikel sind in der BSE-Aufnahme eindrucksvoll die Pyrit-Kristallite zu erkennen, welche hier nicht als Framboide, sondern in Form mehrererer μm großer Einzeleinheiten entlang der "Südwest-Nordost"-Achse in eine Sekundärphase einzementiert sind. Komplementär zeigt Abb. 8.9 die SIMS⁺- bzw. SIMS⁻-Gesamtionenbilder des Partikels. Hier ist erneut eine Verzerrung gegenüber den REM-Aufnahmen zu erkennen.¹¹

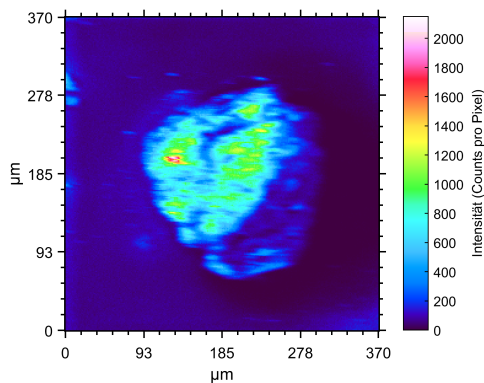


(a) Partikel 2, SE.

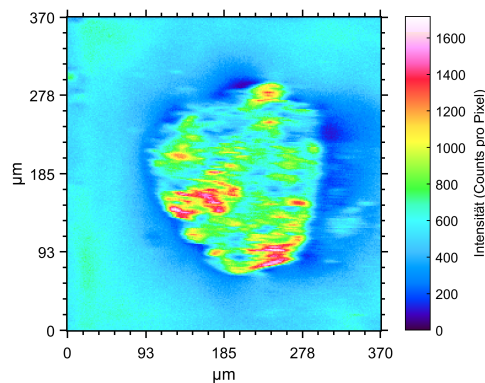


(b) Partikel 2, BSE.

Abbildung 8.8: REM-Aufnahmen, Partikel 2.



(a) Partikel 2, 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁺, Counts: 10148346.



(b) Partikel 2, 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁻, Counts: 35538972.

Abbildung 8.9: SI-Bilder, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.

¹¹Aufgrund der hohen Intensitäten im linken und mittleren Bereich des Partikels in der SIMS⁺-Messung, erscheint in Relation der rechte Rand deutlich weniger intensiv.

Eine genauere Analyse zeigen die Ergebnisse der EDX- und TOF-SIMS Messungen für die Verteilung von O, Ca, Fe und S in den Abb. 8.10 sowie 8.11. Die zugehörigen Massenspektren finden sich im Anhang G in Abb. G.3.

In den EDX-Messungen bestätigt sich mit der Verteilung von Fe und S der Verlauf der bereits im BSE-Bild zu erkennenden Pyrit-Häufung sowie der Sekundärphase, die anhand des Ca-Vorkommens¹² als Calcit interpretiert wird [9].

Diese Interpretation wird durch die SIMS-Messungen gestützt, die hier ebenfalls gut erkennbar die Pyrit-Phase zeigt. Für O zeigt sich in der SIMS⁻-Messung eine etwas homogenere Verteilung, intensivere Bereiche decken sich allerdings dennoch mit den EDX-Ergebnissen. Ebenso lässt sich durch die unterschiedliche Verteilung des Signals für $m/Z\ 32$ ausschließen, dass hier eine stärkere Interferenz durch O_2^- vorliegt. Generell ist in den SI-Bildern jedoch ein Einfluss durch Matrixeffekte und Topographie erneut nicht auszuschließen.

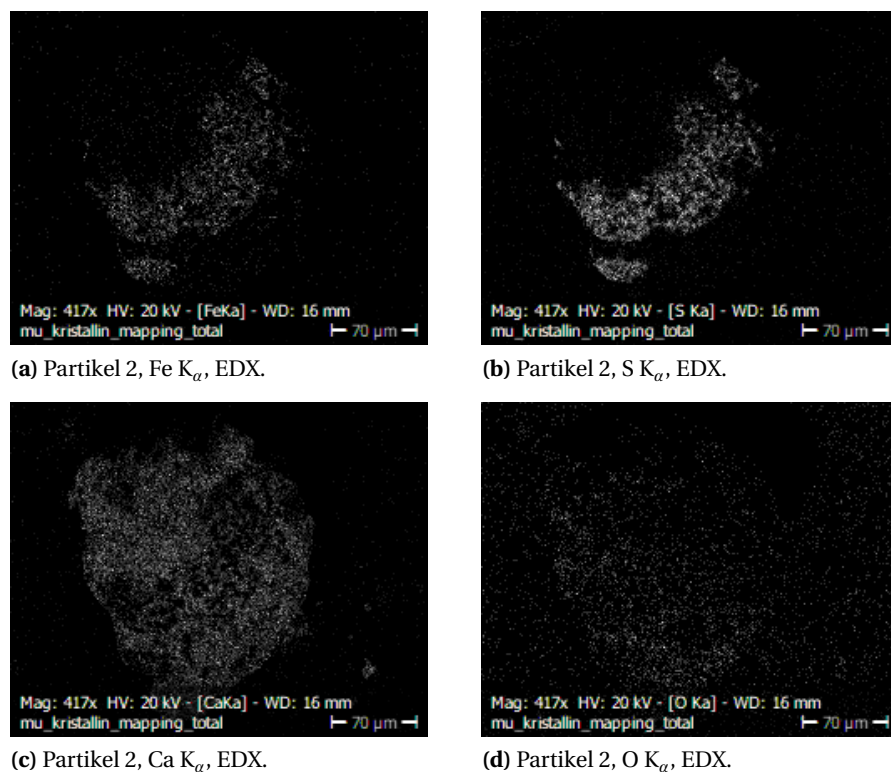
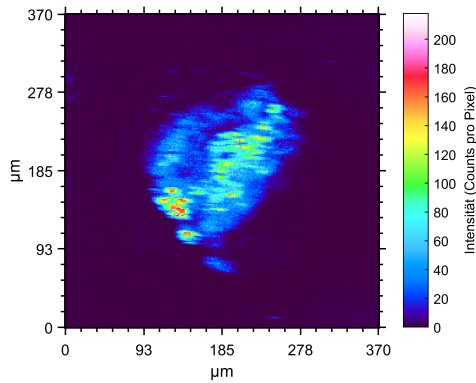
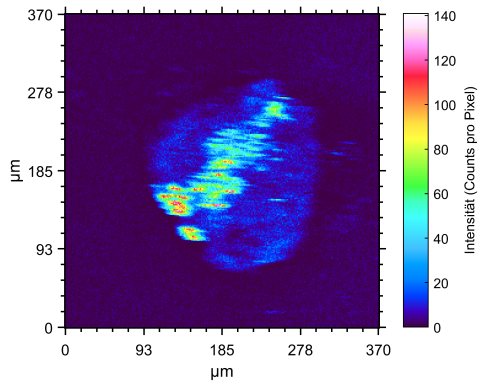


Abbildung 8.10: EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, Partikel 2.

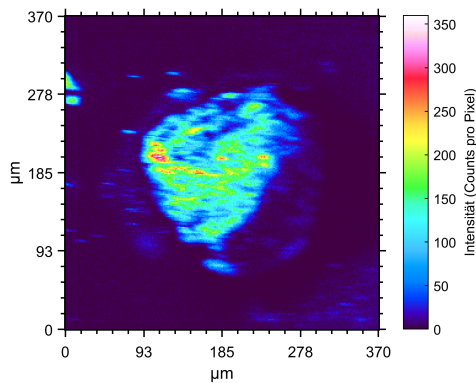
¹²Eine Bestimmung des Atomzahlverhältnis Ca:C:O ist hier mit keiner der beiden Methoden aufgrund des umliegenden C-Klebebandes und Oberflächenverunreinigung möglich. Als Anhaltspunkt genügt die hier getroffene Annahme allerdings.



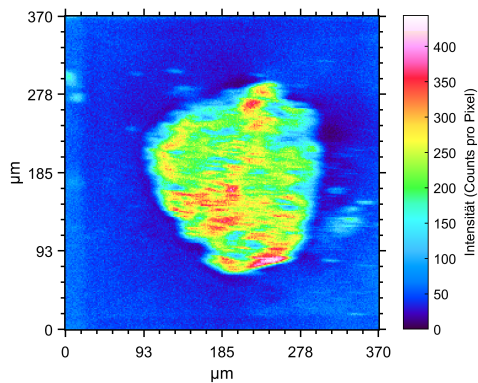
(a) Partikel 2, Fe (m/Z 56,15), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁺, Counts: 463556.



(b) Partikel 2, S (m/Z 32,16), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁻, Counts: 348249.



(c) Partikel 2, Ca (m/Z 40,32), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁺, Counts: 1382209.

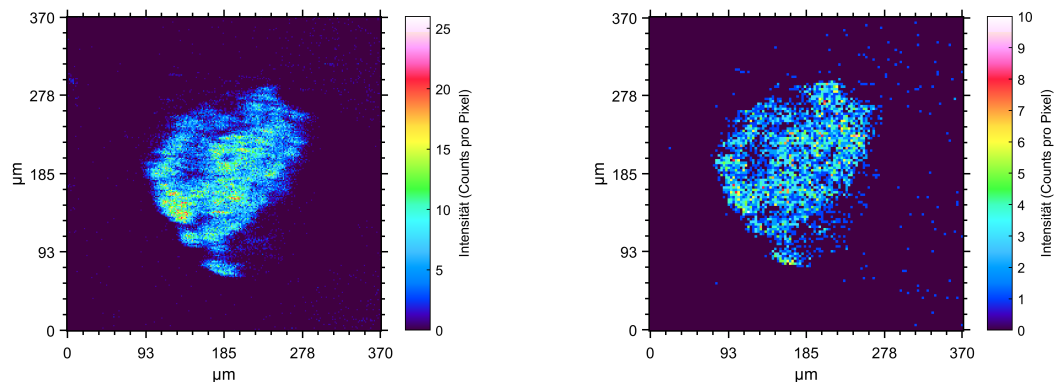


(d) Partikel 2, O (m/Z 16,40), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁻, Counts: 5692324.

Abbildung 8.11: SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.

Die Verteilung des Pu auf dem Partikel wurde ebenfalls mittels SIMS⁺- und SNMS-Messungen bestimmt, das jeweilige SI- bzw. SN-Bild ist in Abb. 8.12 dargestellt (die zugehörigen Massenspektren finden sich in Appendix G in Abb. G.4). Zugunsten eines besseren Signalkontrastes wurden im SN-Bild mehrere Pixel zu einem zusammengefasst.¹³ Für ein kontrastreiches Bild war das EDX-Signal bei Pu zu schwach.

Für beide Methoden folgt die Hauptintensität des Pu der Pyrit-Phase, jedoch zeigt das SN-Bild eine deutlich homogenere Verteilung auf dem Partikel. Hierfür zeigt sich voraussichtlich unter anderem wieder ein Matrixeffekt verantwortlich. So kann das Vorhandensein des Pyrit die Bildung von Pu-Sekundärionen begünstigen, wie im Allgemeinen auch das Vorhandensein von O die Bildung von positiv geladenen SI begünstigt (vgl. die O-Verteilung in Abb. 8.11d). Weiterhin muss ebenso das fehlende Spülen der Probe bei der Präparation berücksichtigt werden.



(a) Partikel 2, Pu (m/Z 238,70), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁺, Counts: 64735.

(b) Partikel 2, Pu (m/Z 241,00), 50 Shot/Pixel, 3 Scans, SNMS, *Binning*: 2x, Counts: 5881.

Abbildung 8.12: SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.

¹³Aufgrund einer größeren Zeitdifferenz zwischen den SIMS- und SNMS-Messungen kam es in der Zwischenzeit zu einem leichten Drift der mechanischen Halterung des Probenhalters, was eine geringe Verschiebung des SN-Bildes nach oben zur Folge hat. Die geringere Signalintensität ist auf die geringere Anzahl an Messungen zurückzuführen, die nur noch am selben Messtag möglich waren. Eine Messung am Folgetag kann eine Veränderung der Oberfläche durch Reaktion mit Restgas oder Rückständen des C-Klebebandes sowie einen noch stärkeren Drift des Probenhalters bedeuten. Dieser Effekt ist im Bereich kleinerer FOV noch dramatischer als in einer Übersicht, beispielsweise wie hier des gesamten Partikels.

Um den zuvor diskutierten Sachverhalt gegebenenfalls genauer analysieren zu können, wurde zusätzlich ein kleinerer Bereich auf dem Partikel untersucht.

Der analysierte Bereich ist in Abb. 8.13 markiert und wird im folgenden zur Unterscheidung zum Gesamtbild als *ROI* (*Region of Interest*) bezeichnet.

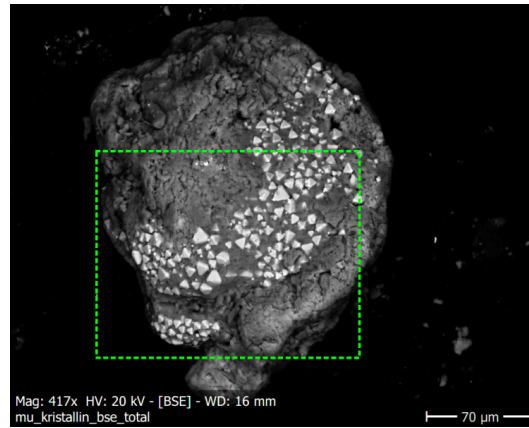
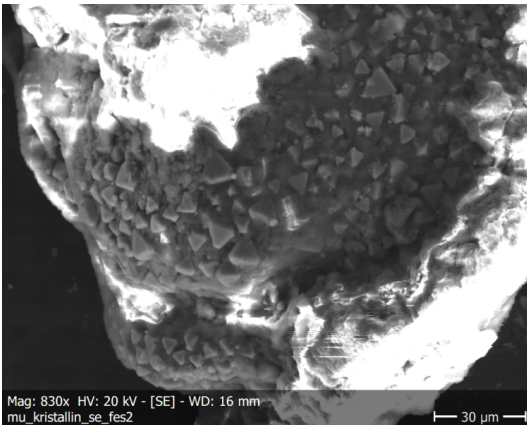
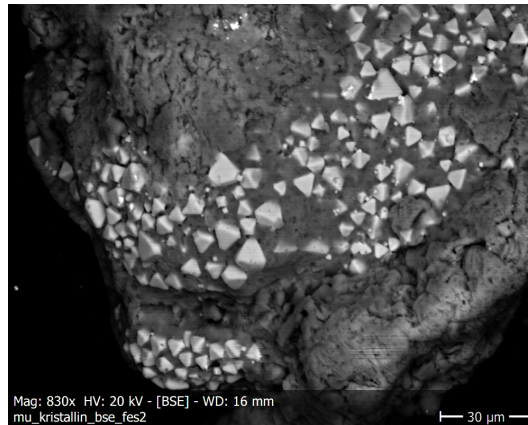


Abbildung 8.13: ROI Partikel 2 (grün markiert), BSE.

In den Abb. 8.14 ist zunächst wieder die SE- bzw. BSE-Aufnahme der ROI gezeigt.



(a) ROI Partikel 2, SE.



(b) ROI Partikel 2, BSE.

Abbildung 8.14: REM-Aufnahmen, ROI Partikel 2.

Die Abb. 8.15 bzw. 8.16 zeigen die EDX- bzw. SI-Bilder¹⁴ für die Verteilungen von Fe, S und Ca. Die zugehörigen Massenspektren finden sich in App. G in Abb. G.5.

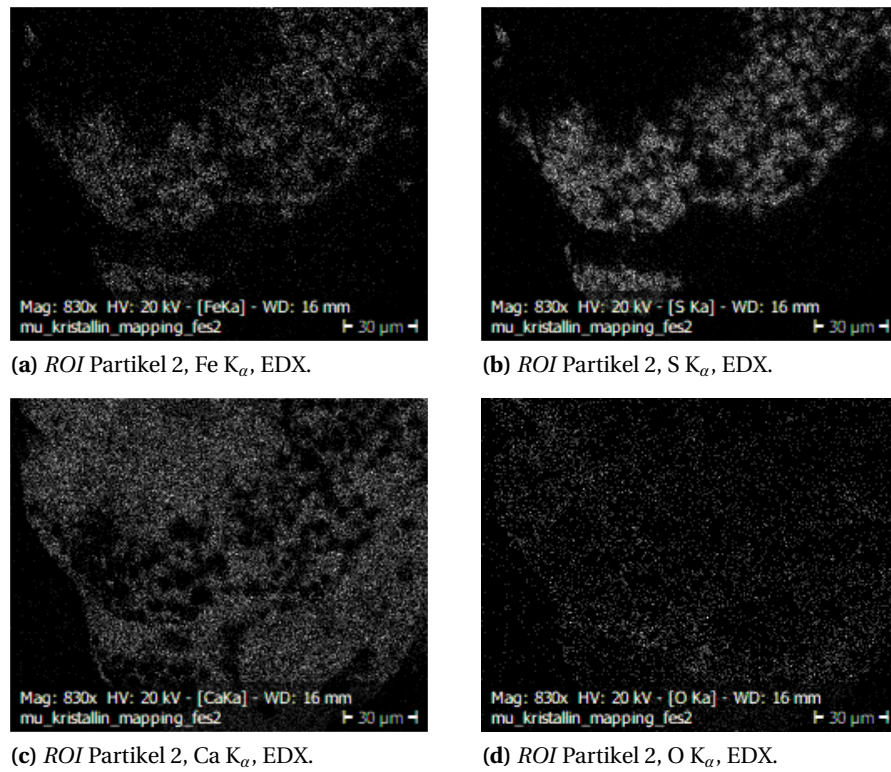
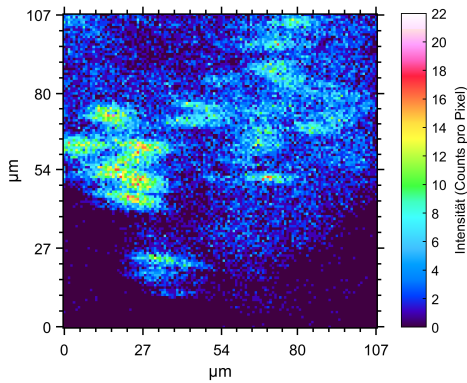


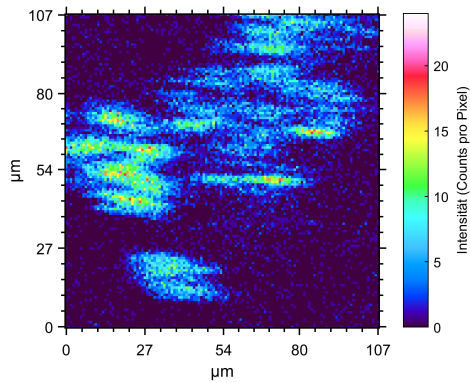
Abbildung 8.15: EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, ROI Partikel 2.

Im Vergleich der EDX- und SI-Bilder lassen sich in beiden übereinstimmend wieder die Pyrit- und Calcit-Phasen identifizieren. Die O-Verteilung in der SIMS-Messung bildet nicht exakt die entsprechende EDX-Aufnahme ab, im Vergleich mit dem S-Signal kann jedoch von der eindeutigen Identifizierung des Pyrit ausgegangen werden. Wie sich allerdings schon in der Gesamtübersicht andeutete, stößt die TOF-SIMS hier hinsichtlich der Auflösung an ihre Grenzen, feinere Substrukturen der einzelnen Pyrit-Kristallite sind hier nicht mehr aufzutrennen.

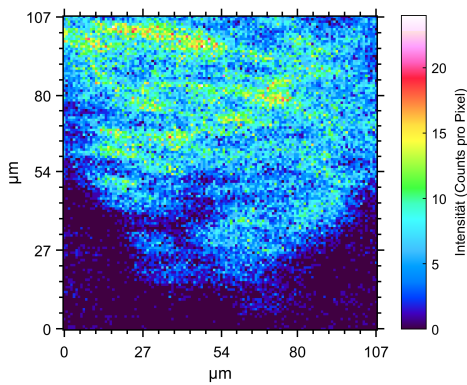
¹⁴Die Auswahl der jeweiligen FOVs für REM- bzw. TOF-SIMS-Messungen mussten nach Augenmaß durchgeführt werden und sind entsprechend nicht vollständig kongruent.



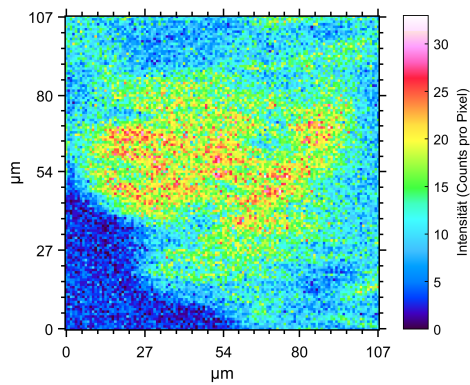
(a) ROI Partikel 2, Fe (m/Z 56,11), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁺, Counts: 33987.



(b) ROI Partikel 2, S (m/Z 32,21), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁻, Counts: 29855.



(c) ROI Partikel 2, Ca (m/Z 40,30), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁺, Counts: 71582.



(d) ROI Partikel 2, O (m/Z 16,38), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁻, Counts: 196229.

Abbildung 8.16: SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $107 \times 107 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 2.

Abbildung 8.17 zeigt die aufgenommenen SI- und SN-Bilder der Pu-Verteilung innerhalb der ROI, zugunsten eines besseren Kontrastes wurden im SI-Bild mehrere Pixel zu einem zusammengefasst. Die zugehörigen Massenspektren finden sich im Anhang G in Abb. G.6.

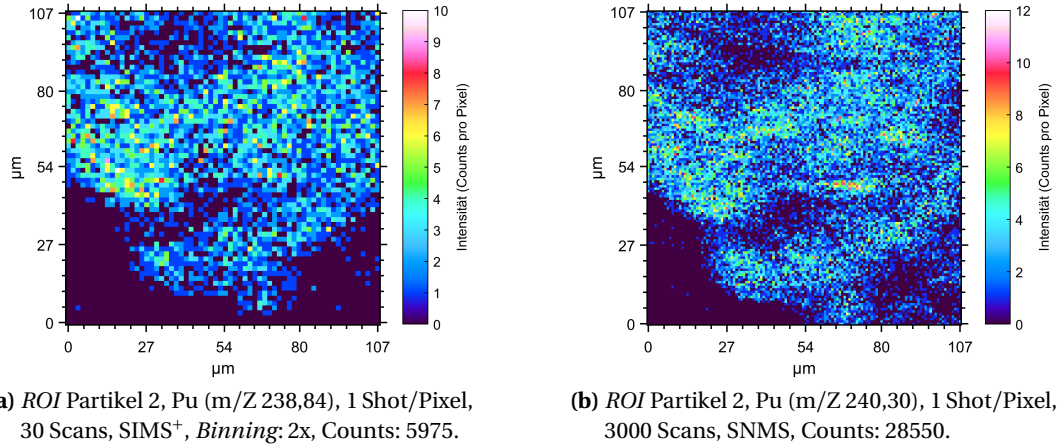
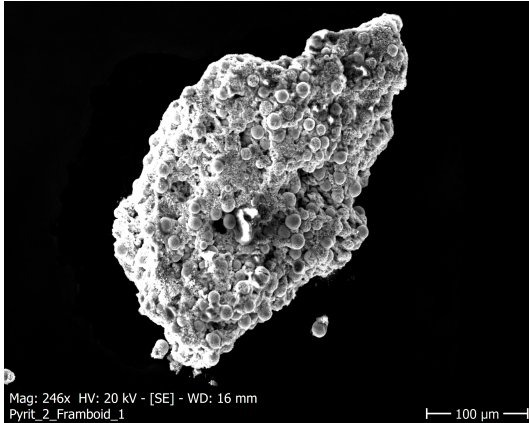


Abbildung 8.17: SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $107 \times 107 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 2.

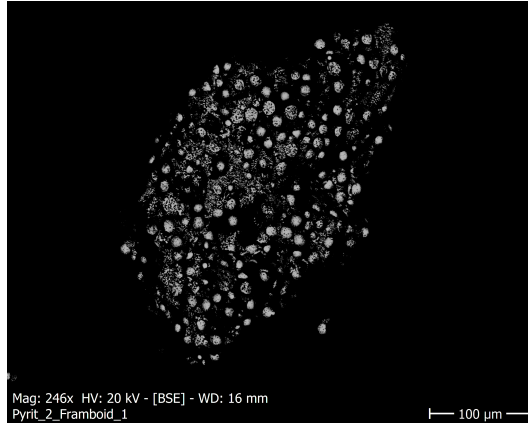
In diesem kleineren Bereich der ROI zeichnen TOF-SIMS und SNMS ein ähnliches Bild der Pu-Verteilung, welche auch, der Erwartung gemäß, primär mit dem Pyritvorkommen und entsprechenden Intensitäten korreliert scheint. Dennoch zeigt sich auch im unteren, rechten Quadranten das Vorhandensein von Pu, wo sich wenig Pyrit und hauptsächlich die zementierende Ca-haltige Phase befindet. Hier ist im Rückschluss ebenfalls eingetrocknete Kontaktlösung zu vermuten, für eindeutigere Aussagen hinsichtlich der feinen Strukturen wäre ein stärkerer Kontrast durch höhere Intensitäten und eine verbesserte Auflösung wichtig. Genauere Informationen könnten gegebenenfalls durch die Analyse von Partikeln mit größeren Strukturen erhalten werden.

8.2.3 Partikel 3: Framboidales Konglomerat

In Abb. 8.18 sind zunächst die SE- und BSE-Aufnahmen von Partikel 3 gezeigt.



(a) Partikel 3, SE.

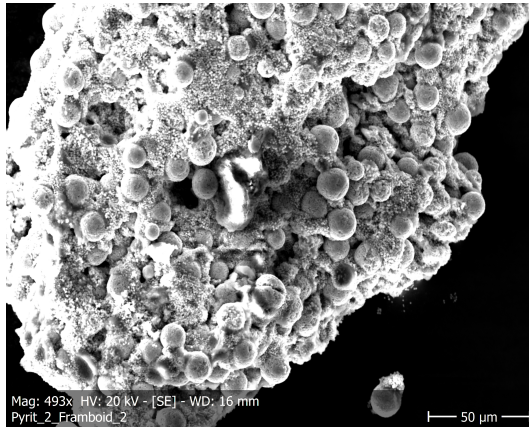


(b) Partikel 3, BSE.

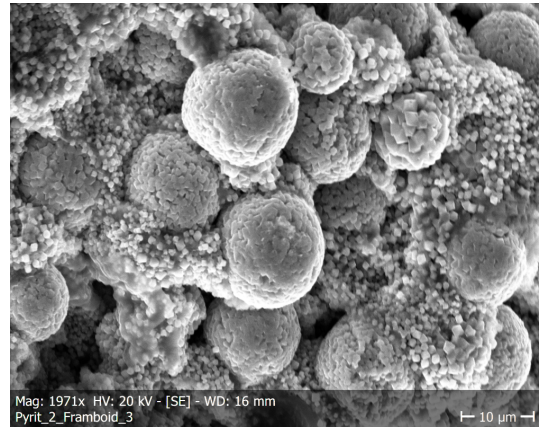
Abbildung 8.18: REM-Aufnahmen, Partikel 3.

Bei Partikel 3 handelt es sich um ein Konglomerat aus vielen einzelnen Framboiden, die sich wiederum aus noch kleineren Untereinheiten zusammensetzen, was diesem Partikel in der Gesamtansicht diese sehr stark "himbeerartige" Struktur verleiht. Zur Illustration ist der Kontrast in der BSE-Aufnahme in Abb. 8.18b entsprechend stark gewählt worden.

Die sehr starke Untergliederung des Partikels in sehr feine framboide Aggregate wird in Abb. 8.19 in zwei SE-Aufnahmen bei stärkerer Vergrößerung deutlich.



(a) Partikel 3, Vergrößerung 1, SE.

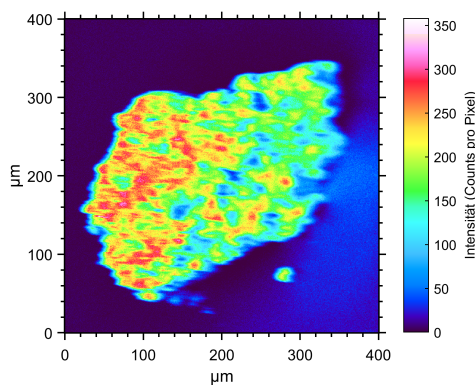


(b) Partikel 3, Vergrößerung 2, SE.

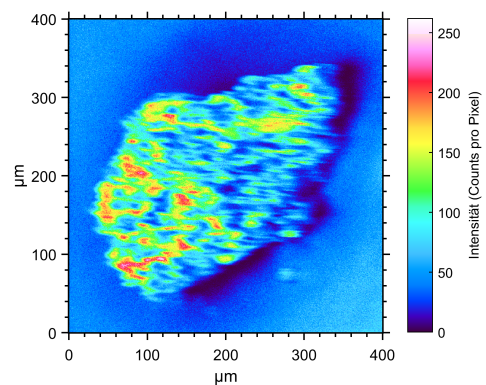
Abbildung 8.19: SE-Bilder der Substrukturen in starker Vergrößerung, Partikel 3.

In der ersten Vergrößerung eines Teilbereiches des Partikels in Abb. 8.19a sind verschiedene größere, sehr dichte sphäroide Pyrit-Aggregate zu erkennen, die wiederum von Anhäufungen sehr kleiner Kristallite umgeben sind. Unter sehr starker Vergrößerung (Abb. 8.19b) zeigt sich die feine Verteilung teilweise sub- μm großer Pyrit-Kristallite neben den deutlich größeren sphäroiden Framboiden. Diese Einzelbestandteile des Partikels sind mit der TOF-SIMS nicht mehr aufzulösen, die Aufnahmen zeigen jedoch die eindrucksvolle, stark unterschiedliche Struktur der hier untersuchten Pyrit-Partikel. Für eine detaillierte Analyse und Beschreibung der hier gezeigten Morphologie sei an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von Breckheimer [9] verwiesen.

Ergänzend zu den SE- und BSE-Gesamtaufnahmen des Partikels, sind in Abb. 8.20 die SIMS⁺- bzw. SIMS⁻-Gesamtionenbilder von Partikel 3 gezeigt.



(a) Partikel 3, 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁺, Counts: 21456077.

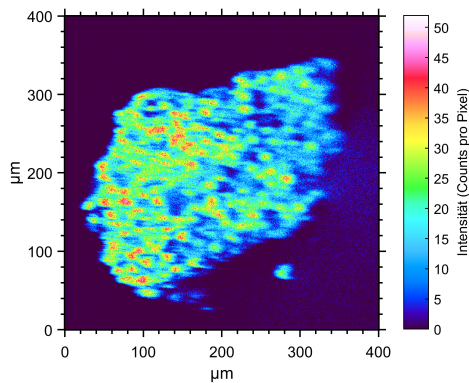


(b) Partikel 3, 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁻, Counts: 14769863.

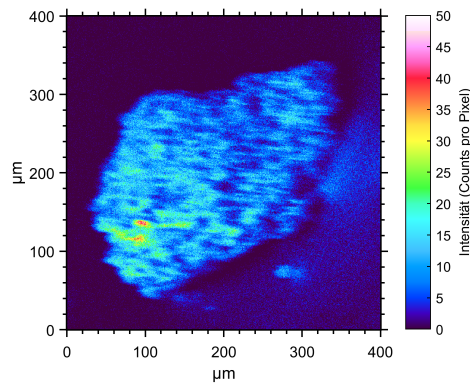
Abbildung 8.20: SI-Bilder, CROSSOVER MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.

Trotz der geringeren Auflösung zeigt sich auch in Abb. 8.20 die framboidale “Inselstruktur“ des Partikels.

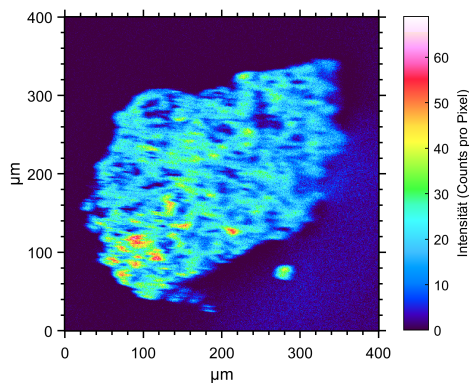
Dies wird in den, nach Elementen aufgelösten, SI-Bildern noch deutlicher (vgl. Abb. 8.21, die zugehörigen Spektren finden sich in Appendix G in Abb. G.7). Aus Zeitgründen war zum Zeitpunkt der REM-Messungen keine EDX-Aufnahmen des Gesamtpartikels mehr möglich, diese wurden nur für die näher untersuchte ROI von Partikel 3 durchgeführt.



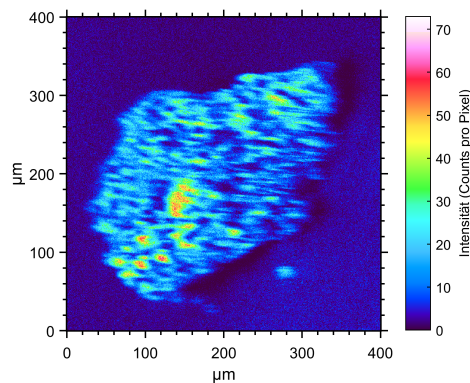
(a) Partikel 3, Fe (m/Z 56,33), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁺, Counts: 1900372.



(b) Partikel 3, S (m/Z 32,40), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁻, Counts: 1067655.



(c) Partikel 3, Ca (m/Z 40,40), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁺, Counts: 2131806.



(d) Partikel 3, O (m/Z 16,41), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁻, Counts: 1888969.

Abbildung 8.21: SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.

Im linken Bereich des Partikels ist die Signalintensität generell etwas höher als in der rechten Hälfte, was hauptsächlich durch die PI-Strahlrichtung und topographische Effekte sowie Auftreffwinkel der PI bedingt ist. Allerdings zeigt sich im Vergleich mit Abb. 8.18b auch eine etwas höhere Dichte im linken Teil des Partikels.

Im Folgenden wurde auch hier die Pu-Verteilung mittels SIMS⁺- und SNMS-Messungen analysiert, wie in Abb. 8.22 dargestellt (die zugehörigen Massenspektren finden sich in Appendix G in Abb. G.8). Zugunsten eines höheren Kontrastes wurden auch hier im SI- bzw. SN-Bild mehrere Pixel zu einem zusammengefasst.

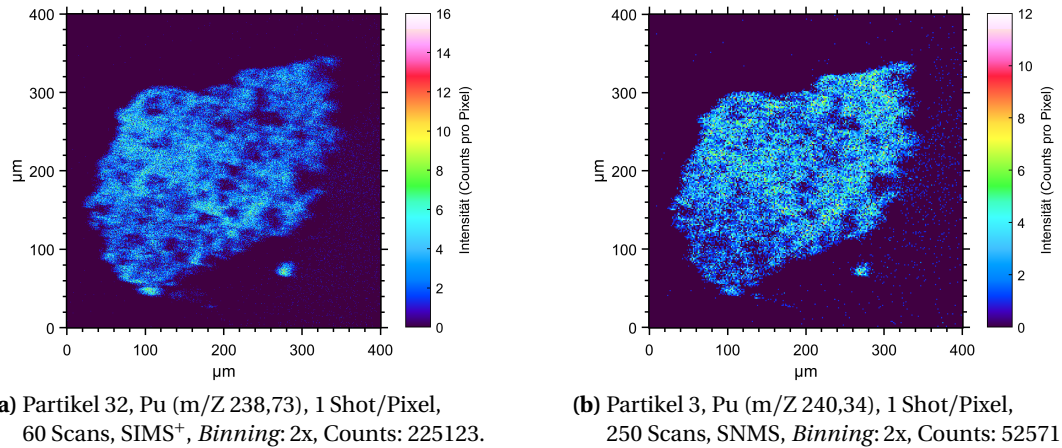


Abbildung 8.22: SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.

Unabhängig der unterschiedlichen Signalintensitäten fällt die abweichende Verteilung in SI- und SN-Bild auf. Die Pu-Verteilung in Abb. 8.22a folgt dem zuvor beschriebenen generellen Trend der SIMS⁺-/SIMS⁻-Messungen, wohingegen die Verteilung in der Laser-SNMS in Abb. 8.22b eine etwas homogenere Verteilung, auch im oberen rechten Teil des Partikels zeigt. Dieser Teil ist im SI-Bild deutlich dunkler.

Es ist zu vermuten, dass auch hier die Hauptgründe in stärkerem Einfluss der Topographie und von Matrixeffekten auf die SIMS⁺-Messung liegen. Diese begünstigen einerseits die höhere Intensität in der Mitte des Partikels und bedingen ebenso die verringerte Signalstärke im oberen rechten Bereich. Keine der relevanten Elementverteilungen in Abb. 8.21 suggeriert eine Korrelation mit dem Ergebnis der Laser-SNMS, obwohl Matrixeffekte in der resonanten Laser-SNMS auch möglich sein können. Da die bisherigen Ergebnisse der Messungen an den anderen Partikeln allerdings ebenfalls eine homogenere Verteilung zeigen, die vermutlich durch die Probenpräparation selbst bedingt ist, stützt diese hier auch das Ergebnis der SNMS-Messung, zumal hier ebenso ein falsch-positives Signal weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Beide Methoden zeigen jedoch einen geringeren Anteil Pu im linken unteren Bereich des Partikels, wo eine höhere Ca-Konzentration vorliegt. Im Hinblick auf die Probenpräparation und bisherige Ergebnisse darf dieser Tatsache jedoch gegebenenfalls nicht zu viel Gewicht beigemessen werden. Eine genauere Betrachtung der feineren Verteilung findet sich im weiteren Verlauf dieses Unterabschnittes.

Auf Partikel 3 wurde ebenfalls ein kleinerer Bereich genauer untersucht, die entsprechende ROI ist in Abb. 8.23 markiert.

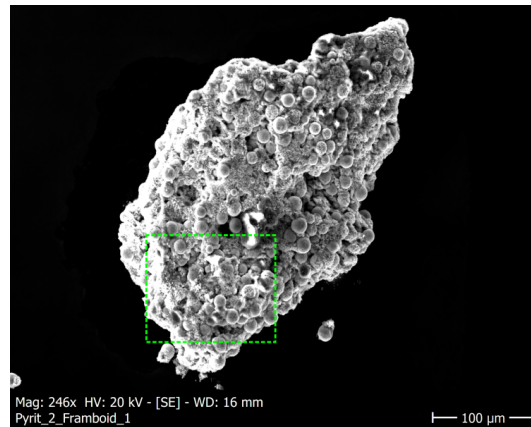
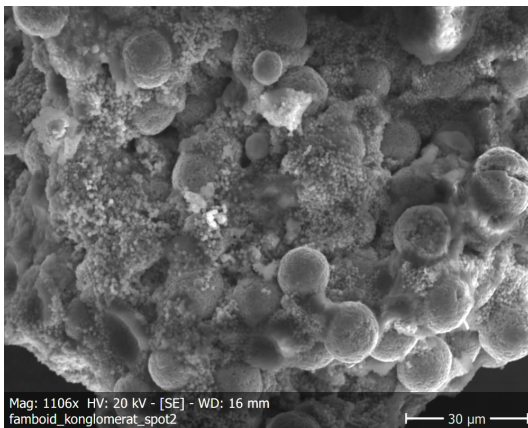
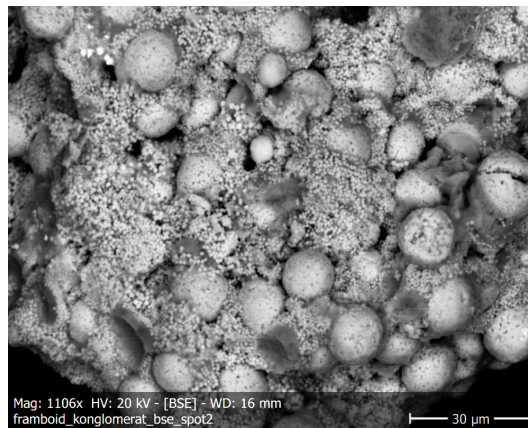


Abbildung 8.23: ROI Partikel 3 (grün markiert), SE.

Abbildung 8.24 zeigt die SE- und BSE-Aufnahme der ROI, die entsprechenden EDX-Aufnahmen bzw. TOF-SIMS Messungen für die Verteilungen von Fe, S, Ca und O zeigen Abb. 8.25 sowie Abb. 8.26 (die zugehörigen Massenspektren finden sich ebenfalls in Appendix G in Abb. G.9)¹⁵.



(a) ROI Partikel 3, SE.

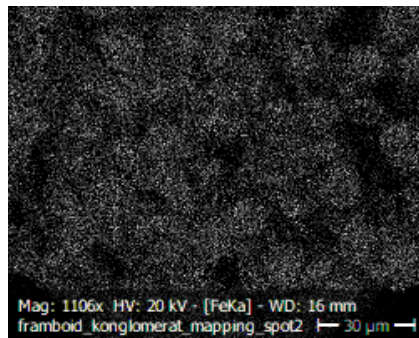


(b) ROI Partikel 3, BSE.

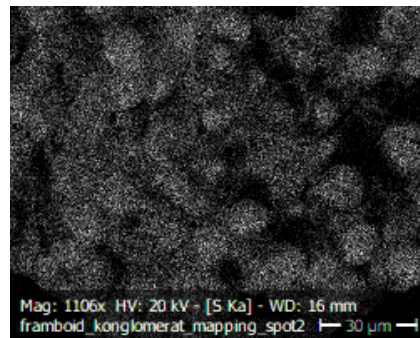
Abbildung 8.24: REM-Aufnahmen, ROI Partikel 3.

¹⁵Auch hier konnte das analysierte FOV für beide Methoden nur nach Augenmaß identisch ausgewählt werden. Da beide Ausschnitte nicht völlig kongruent sind, ist ein eher qualitativer Vergleich an dieser Stelle gegeben.

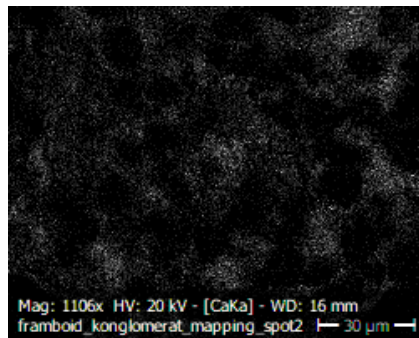
Im Vergleich zu den EDX-Aufnahmen scheint das FOV der SIMS-Messungen etwas nach unten verschoben, wie anhand der Pyrit-Bestandteile Fe und S zu erkennen. Obwohl die Auflösung und der Kontrast in hier an gewisse Grenzen stößt, sind die einzelnen sphäroiden Pyrit-Framboidale teilweise noch auszumachen.



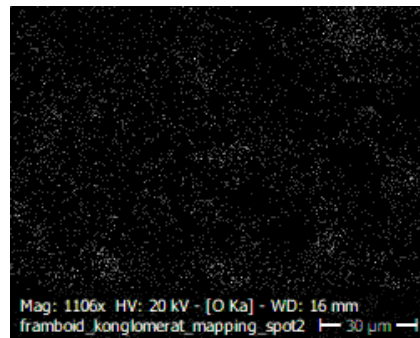
(a) ROI Partikel 3, Fe K_{α} , EDX.



(b) ROI Partikel 3, S K_{α} , EDX.

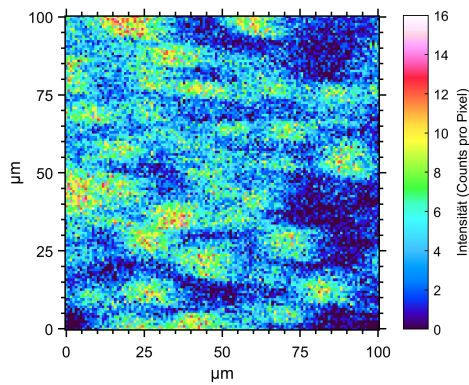


(c) ROI Partikel 3, Ca K_{α} , EDX.

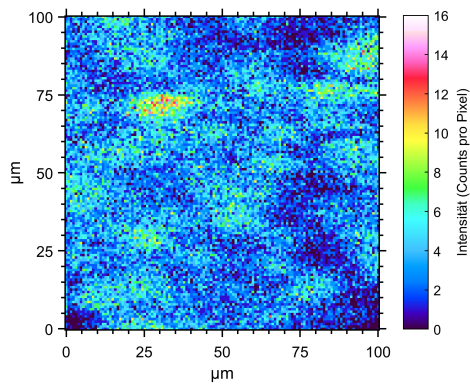


(d) ROI Partikel 3, O K_{α} , EDX.

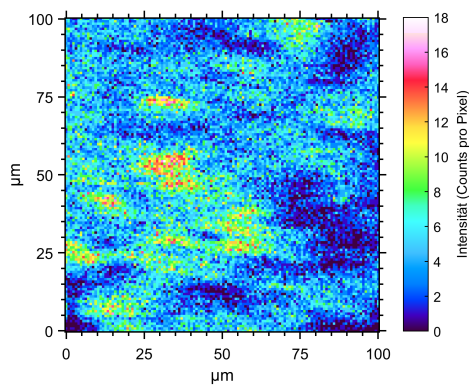
Abbildung 8.25: EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, ROI Partikel 3.



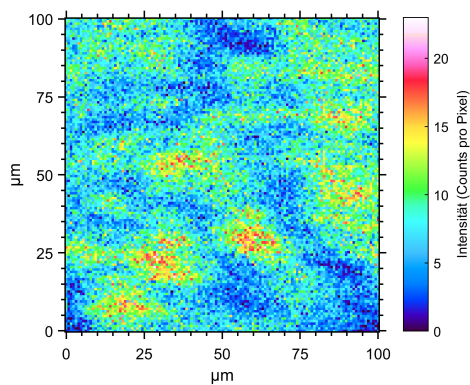
(a) ROI Partikel 3, Fe (m/Z 56,261), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 63032.



(b) ROI Partikel 3, S (m/Z 32,23), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁻, Counts: 50912.



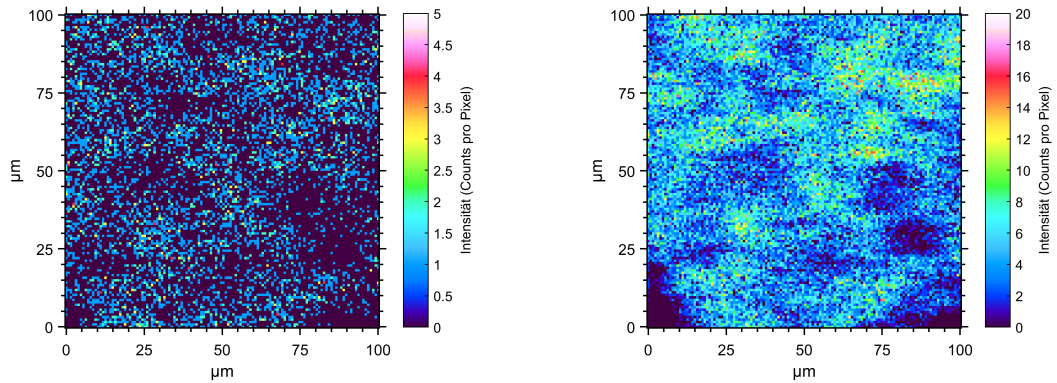
(c) ROI Partikel 3, Ca (m/Z 40,41), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 71018.



(d) ROI Partikel 3, O (m/Z 16,35), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁻, Counts: 127488.

Abbildung 8.26: SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 3.

Die mittels SIMS⁺- und SNMS-Messungen analysierte Pu-Verteilung in Abb. 8.27 (zugehörige Massenspektren finden sich in Appendix G, Abb. G.10) folgt im hier gezeigten Ausschnitt der Verteilung des Pyrits unter Ausschluss in den Bereichen hoher Ca Konzentration. Ein solches Verhalten entspricht grundsätzlich der Erwartung, jedoch ist an dieser Stelle eine feiner aufgelöste Untersuchung mit stärkerem Kontrast sicherlich sinnvoll.



(a) Partikel 3, Pu (m/Z 238,76), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 6431.

(b) Partikel 3, Pu (m/Z 240,61), 1 Shot/Pixel, 3000 Scans, SNMS, Counts: 70787.

Abbildung 8.27: SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, 100 × 100 μm², 128 × 128 Pixel, Partikel 3.

Die Messungen an anderen Partikeln zeigte allerdings ebenso eine zusätzliche Ablagerung kleinerer Mengen von Pu in Bereichen geringer bis keiner Pyrit-Verteilung, an denen sich allerdings Ca fand. Hier sei erneut der Verweis auf Messungen an mehreren verschiedenen ROIs eines Partikels unter spezieller Probenbehandlung und größeren, gut auflösbaren Strukturen gegeben, um verlässlichere Aussagen über eine Systematik in der Geochemie zwischen Pu und den Bestandteilen untersuchter Partikel machen zu können.

Die Leistungsfähigkeit und Funktionstüchtigkeit der aufgebauten Methode bestätigt sich jedoch mit diesen Messungen, wie im Folgenden in Abschnitt 8.2.4 näher erläutert wird.

8.2.4 Fazit der ersten Anwendung der Laser-SNMS an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln

Zunächst konnte anhand der präsentierten Messungen an drei unterschiedlichen Pyrit-Partikeln die Anwendbarkeit des Nachweises von Pu mittels Laser-SNMS an endlagerrelevanten Proben in Form von mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln erfolgreich demonstriert werden.

Es muss allerdings allgemein berücksichtigt werden, dass für Messungen mittels Laser-SNMS als auch TOF-SIMS mitunter lange Messzeiten für hohe Signalintensitäten und entsprechenden Kontrast in den jeweiligen SN-/SI-Bildern notwendig sind. Um Reaktionen der Probenoberfläche nach der Behandlung durch die Messung mit Restgas, Silikonöl des C-Klebebandes oder anderweitigen Effekten über Nacht vorzubeugen, mussten die TOF-SIMS-Messungen zur Elementverteilung am selben Tag wie die Laser-SNMS Messungen durchgeführt werden. Aus diesem Grund ist die absolut mögliche Messzeit mitunter limitiert und es muss von Fall zu Fall entschieden werden, wo der Fokus der jeweiligen Untersuchung liegt. Wie im Folgenden näher angesprochen, ist eine Untersuchung der Sorption in kleineren Arealen bei feiner Verteilung möglicher Redox- und Sorptionspartner ohnehin angeraten.

Die hier präsentierten Messungen dienten grundsätzlich der Demonstration der Anwendbarkeit und möglicher Limitierungen der Methode, sodass als primäres Ziel der Untersuchungen keine wissenschaftlichen Erkenntnisse hinsichtlich der genauen Redox- und Geochemie zwischen Pyrit und Pu zu erwarten waren. Wie bereits angesprochen, wurden die Partikel vor der Trocknung nicht nochmals abgespült, sodass vermutlich die Verteilung des Pu in den hier gezeigten Messungen nicht rein auf Sorptionseffekte zurückzuführen ist. Dennoch zeigte sich in den Messungen der besser aufgelösten, kleineren Strukturen grundsätzlich eine stärkere Korrelation zwischen Pyrit und Pu als beispielsweise mit der vorhandenen Calcit-Sekundärphase. Da die Methode an dieser Stelle allerdings auch hinsichtlich ihrer Auflösung in diesen Größenbereichen an ihre Grenzen stößt, sollten diese Analyse hier unter entsprechender Probenpräparation an größeren Strukturen erneut durchgeführt werden, um nähere Kenntnisse über das Sorptionsverhalten zu erhalten. Wie Sorptionsuntersuchungen von Kaplan et al. [10] zeigten, sind Fe(II)-haltige Mineralien wie Pyrit mitunter am Reduktions- aber nicht zwingend dem folgenden Sorptionsvorgang beteiligt. Eine detailliertere Behandlung dieses komplexen Verhaltens geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, kann aber unter den richtigen Voraussetzungen möglicherweise ebenfalls mittels Laser-SNMS und TOF-SIMS untersucht werden, was die hier gezeigten Ergebnisse untermauern.

Wie zuletzt in Abschnitt 8.2.1 angesprochen, sind Matrixeffekte in der resonanten Laser-SNMS mitunter nicht völlig auszuschließen, sodass mitunter die hier beobachtete Pu-Verteilung durch ebensolche beeinflusst sein kann, wie es auch für reguläre TOF-SIMS Messungen der Fall ist. Untersuchungen über die gezeigten "proof-of-concept"-Messungen an den Pyrit-Partikeln hinaus, waren im Rahmen dieser Arbeit nicht durchzuführen. Vor weiteren Experimenten in dieser Richtung sollten die Einflüsse der verschiedenen, beispielsweise

im Opalinuston relevanten, Bestandteile einer Probe an mehreren unabhängig präparierten Proben unter genau definierten Bedingungen eingehend untersucht werden.

Um Topographie von Proben stärker zu berücksichtigen, wäre es ebenfalls denkbar, dass Probenhalter und Probe rotiert und aus verschiedenen "Blickwinkeln" SI- und SN-Bilder aufgenommen werden. Auf einem qualitativen Niveau ließe sich hiermit einer Fehlinterpretation unterschiedlicher Intensitätsverteilungen vorbeugen. Auch kann eine Verkipfung des Probenhalters Topographieeffekte mitunter kompensieren, hierbei muss aber der Strahlengang der Ionisationslaser berücksichtigt werden. Weiterhin ist mit dem momentan vorhandenen, mechanisch handbedienten Probentisch keine vollständig reproduzierbare Positionierung und Bewegung des Probenhalters gegeben, sodass dies stets unter großer Vorsicht durchgeführt werden muss.

Da aufgrund der hohen Selektivität sowie der Möglichkeit einer Untergrundkorrektur eine Laser-SNMS Messung, wie mehrfach erwähnt, nahezu kein falsch-positives Signal liefern kann, ist es dennoch ratsam, die Methode der Laser-SNMS weiter zu verfolgen und auszubauen.

In komplexen, sehr heterogenen Umweltproben sind wechselseitige Einflüsse voraussichtlich niemals vollständig auszuschließen. Bei genauerer Kenntnis möglicher auftretender Effekte im Bereich der verschiedenen, in einer Probe vorhandenen, Matrices, kann womöglich jedoch eine qualitative Gewichtung bei der Interpretation von Elementverteilungen und lokalen Intensitätsunterschieden hilfreich sein.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die beiden Themengebiete der Umweltanalytik von Pu und Tc mittels RIMS und den Aufbau eines Laser-SNMS Systems für die zukünftige Anwendung in der orts aufgelösten Untersuchung des Sorptions- und Migrationsverhaltens von Plutonium im Rahmen der Endlagerforschung.

Im Rahmen der Pu-Analytik wurde das Verfahren der jährlich durchgeführten $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ -Bestimmungen in Umweltproben für das Land Rheinland-Pfalz mittels des RIMS-Aufbaus im Institut für Kernchemie von Probenherstellung, über Quantifizierung eines neuen ^{244}Pu -Tracers bis zur Auswertung der Ergebnisse beschrieben.

Über den Zeitraum, in dem diese Untersuchungen begleitet wurden, zeigte sich eine Verschlechterung der Effizienz in den RIMS-Messungen. Diese konnte mittels XPS-Untersuchungen auf eine Verunreinigung der Ti-Reduktionsschicht zurückgeführt und über eine Veränderung der Geometrie des Ti-Targethalters der Sputteranlage zur Beschichtung der Proben behoben werden. Durch diese Optimierung konnten weiterhin wieder Ti-Schichtdicken nahe des Optimalwertes von $1\ \mu\text{m}$ realisiert werden.

Dies resultiert in einer Steigerung der Effizienz auf 10^{-5} , einer niedrigeren Abdampftemperatur des Pu und ermöglicht auf diese Art Nachweisgrenzen im Bereich von 10^5 Atomen, was einer Menge von lediglich einigen hundert ag pro 2 g verarbeitetem Probenmaterial entspricht.

Für die Analyse von $^{99\text{g}}\text{Tc}$ in Umweltproben wurde ein ^{97}Tc -Tracer untersucht, der in $^{97/99\text{g}}\text{Tc}$ -Mischproben zuvor von Partnern im Institut für Physik hinsichtlich der Isotopieverschiebung für eine effiziente Anregung beider Tc-Isotope spektroskopiert wurde. Aufgrund der geringen Isotopieverschiebung können beide Isotope ohne eine Verstimmung der Laser zur resonanten Anregung gleichzeitig ionisiert werden. In ersten Messungen der ^{97}Tc -Tracerlösung mittels RIMS im Institut für Kernchemie zeigte sich, dass die Tracerlösung zu ca. 10 % das Isotop ^{98}Tc enthält, was mittels γ -spektrometrischer Analyse bestätigt werden konnte. Aus Messungen von $^{97/99\text{g}}\text{Tc}$ -Mischproben mittels RIMS und ICP-MS konnte die Konzentration der ^{97}Tc -Tracerlösung mit $6,37 \cdot 10^{12}$ Atome/ μl bestimmt werden.

Eine im Rahmen von Vorversuchen mit einer unbekannt Menge $^{99\text{g}}\text{Tc}$ kontaminierte Bodenprobe wurde unter Verwendung dieses ^{97}Tc -Tracers erfolgreich mittels RIMS analysiert. Hierbei konnte eine Menge von $1,5 \cdot 10^9$ Atome $^{99\text{g}}\text{Tc}$ in einem Gramm der Bodenprobe nachgewiesen werden, was die erstmalige Quantifizierung des Spaltproduktes in einer RIMS-Messung mittels eines ^{97}Tc -Tracers darstellt. Diese Ergebnisse wurden in *Analytical Chemistry* publiziert [33].

Zum Zeitpunkt der Durchführung der Messungen von Tc war die maximale Heiztemperatur während einer Messung durch technische Limitierungen des vorhandenen Probenhaltersystems begrenzt. Dieses wurde im Rahmen der Masterarbeit von D. Schönenbach bereits optimiert [31] und ermöglicht höhere Heiztemperaturen und damit eine Verbesserung der Effizienzen und Nachweisgrenzen der RIMS-Messungen von Tc.

Obwohl Tc sich hauptsächlich in elementarer Form elektrolytisch abscheidet [33], ist als weitere Möglichkeit zur Effizienzsteigerung der Einsatz einer Zr-Reduktionsschicht, ähnlich der Pu-Ti-Sandwichfilamente, testweise in Betracht zu ziehen. Zr ist ein effektives Reduktionsmittel [214], das auch im Institut für Physik erfolgreich zu diesem Zweck eingesetzt wird [34, 102]¹. Aufgrund der hohen Temperaturen während einer Messung von Tc ist Ti hier nicht geeignet, der höhere Schmelzpunkt von Zr (1857 °C) würde dies aber ermöglichen.

Im Rahmen des Aufbaus eines Laser-SNMS Systems wurde zunächst ein im Institut für Kernchemie bereits vorhandenes, kommerzielles TOF-SIMS III System wieder reaktiviert und mittels der verfügbaren Projektmittel wesentliche Elektronikbauteile zur Versorgung und Ansteuerung sowie die Systemansteuerung selbst samt zugehöriger Software auf den aktuellen Stand der Technik gebracht werden.

Zu Beginn wurde das System für den regulären SIMS-Modus wieder in Betrieb genommen und optimiert. Hierbei liegt der Abstand zwischen Extraktor und Probe bei 1,5 mm und das System kann mit zwei verschiedenen Betriebsmodi gefahren werden. Der BUNCHED MODE erlaubt eine Massenauflösung von 3000–4500 bei einer lateralen Auflösung von 8–12 µm und hohen Intensitäten, der IMAGE MODE erreicht eine deutlich geringe Massenauflösung im Bereich von 270–300 bei niedrigeren Intensitäten zugunsten einer lateralen Auflösung von 1,5–6 µm zur Aufnahme von feiner aufgelösten SI-Bildern.

In einem ersten Schritt wurde die TOF-SIMS in diesen Modi betrieben und erste Erfahrungen anhand auf Ti-Folie aufgetropfter ²³⁷Np-Lösung an einem einfachen System hinsichtlich Erfahrungen mit der Interpretation der Spektren und Erstellung entsprechender SI-Bilder gesammelt.

Exemplarisch konnten an einer mit ²³⁷Np kontaktierten Opalinuston-Diffusionsprobe die Leistungsfähigkeit und die Limitierungen der SIMS-Messung aufgezeigt werden. Die einzelnen Mineralphasen im Opalinuston konnten eindeutig identifiziert und ihre lokale Verteilung in SI-Bildern dargestellt werden. Im Bereich einer Pyrit-Häufung zeigte sich eine Häufung von ²³⁷Np. Bei ebendieser Anreicherung handelt es sich auch um einen der wenigen Stellen auf der Probe, an denen Np im Massenspektrum eindeutig über dem stets in SIMS-Messungen vorhandenen Untergrund zu identifizieren war, obwohl sich in µ-XRF-Messungen zeigte, dass sich über die gesamte Probe hinweg Np verteilt sein müsste [8]. Hier zeigt sich eine natürliche Limitierung einer SIMS-Messung, wenn die Menge an Analyt das Niveau des Untergrundes unterscheidet, der hauptsächlich aus (fraktionierten) Kohlenwasserstoffen und Hydriden und Oxiden der auf der Probe real vorhandenen Elemente besteht. Da in der Laser-SNMS allerdings lediglich der Analyt bzw. das Radionuklid nachgewiesen wird,

¹Hierbei wird die Probelösung auf eine Zr-Folie aufgetropft, diese gefaltem und zur Erzeugung eines Atomstrahls aufgeheizt, vgl. [102].

ist eine Aufnahme der umgebenden Probenbestandteile mittels regulärer SIMS problemlos möglich.

Für die resonante Nachionisation der Neutralteilchen in der Laser-SNMS wird dasselbe Lasersystem wie im RIMS-Aufbau verwendet. Der Transport des Laserlichtes zur TOF-SIMS wurde über eine Glasfaser mittels anschließender Fokussierung auf den Bereich zwischen Probe und Extraktor der TOF-SIMS realisiert. Die Verwendung einer fest installierten Glasfaser in einer mehrdimensional verfahrbaren Halterung erlaubt eine reproduzierbare Positionierung des Laserlichtes in der Apparatur.

Aufgrund des apparativ bedingten großen Abstandes zwischen Linsensystem zur Fokussierung und Fokusposition in der gewünschten Wechselwirkungsregion musste aufgrund der Divergenz des Laserstrahls der Abstand zwischen Probe und Extraktor von $1,5\ \mu\text{m}$ in den zuvor angesprochenen SIMS-Modi auf $2,5\ \mu\text{m}$ erhöht werden. Hierbei wurde der Laserfokus möglichst nah über der Probe positioniert, um einen größtmöglichen Überlapp zwischen Neutralteilchenwolke und Ionisationsvolumen zu erreichen. Um ein Abschneiden des Laserlichtes zu minimieren, wurde ein $8 \times 8\ \text{mm}^2$, 2 mm hoher Probenhalter auf dem eigentlichen Probentisch montiert und der Laserfokus soweit über diesen angehoben, dass der komplette Halter problemlos abgefahren werden kann.

Um eine Veränderung in der Höhe des Probenhalters zwischen SIMS- und Laser-SNMS-Messungen zu vermeiden, wurde die TOF-SIMS nochmals für SIMS-Messungen bei einem Abstand zwischen Probe und Extraktor von $2,5\ \mu\text{m}$ optimiert. Durch eine Veränderung der Betriebsweise der Primärionenquelle konnte das System so eingestellt werden, dass im sogenannten CROSSOVER MODUS eine laterale Auflösung von $6\text{--}9\ \mu\text{m}$ bei einer Massenauflösung von ~ 700 erreicht werden kann. Dieser Modus wird zur Messung aller Elemente verwendet, die in einer Analyse nicht mittels Laser-SNMS nachgewiesen werden können und bildet einen Kompromiss zwischen notwendiger Signalintensität und Massen- sowie lateraler Auflösung.

Für die Adaptierung der TOF-SIMS im Laser-SNMS Betrieb wurde das System mit DELAYED EXTRACTION betrieben, also das Anlegen der Extraktionsspannung gegenüber dem Auftreffen der Primärionen auf der Probe verzögert. Bis zum Zeitpunkt der Extraktion liegt die Extraktionselektrode auf einem repulsiven Potential von $+500\ \text{V}$ zur Unterdrückung der entstehenden Sekundärionen. Die Synchronisation mit dem TOF-SIMS System und zeitliche Ansteuerung des Lasersystems wurde über einen Channel-Delay-Puls Generator realisiert, der eine variable Verschiebung der Laserpulse gegenüber Primärionimpuls und Einsetzen der Extraktionsspannung ermöglicht. Durch Verstimmen der Wellenlänge des ersten Anregungsschrittes ist eine separate Messung des Untergrundes und damit eine Korrektur des resonanten Laser-SNMS Signals möglich.

Als erster Ansatz wurde der Betrieb des Systems in der Laser-SNMS unter Verwendung einer Gd-Folie umgesetzt und untersucht. Die Ti:Sa-Laser wurden hierfür auf ein Anregungsschema für Gd eingestellt. Über die Position des Laserfokus sowie einer Abstimmung der Parameter des Massenanalysators wurde das resonante Gd-Laserionensignal auf zunächst maximale Intensität optimiert. Darauf aufbauend folgte die Optimierung hinsichtlich Massenauflösung und des Signal/Rausch-Verhältnisses über Variation der Zeitpunkte für Ex-

traktion, Laserpuls und die Breite der Primärionenpulse über einen weiten Bereich dieser Parameter. Hieraus konnte ein Standard-Parametersatz für den Betrieb der Laser-SNMS extrahiert werden, auf dem im Folgenden aufgebaut wurde.

Ein erster Vergleich zwischen regulärer TOF-SIMS und Laser-SNMS an Gd zeigte bereits die Vorteile der Methode. Der Anteil an Gd in Relation zu allen registrierten Ionen im Spektrum beträgt in der Laser-SNMS 94 %, wohingegen er bei TOF-SIMS lediglich bei 31 % lag. Dies demonstriert die starke Untergrundunterdrückung in der Laser-SNMS gegenüber TOF-SIMS. In einem Vergleich der Isotopenverhältnisse für Gd zeigte die Laser-SNMS deutlich bessere Übereinstimmungen mit der Literatur, durch die starken Einflüsse durch Hydride der einzelnen Isotope in der TOF-SIMS.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Messungen von Gd wurde die Laser-SNMS für Messungen von Pu zunächst weiter optimiert und dann charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde eine ^{239}Pu -Stammlösung hergestellt und mittels γ -Spektrometrie sowie UV-Vis die Konzentration und Speziation der Lösung analysiert. Aus der tetravalenten Pu(IV)-Lösung wurde eine Verdünnungsreihe über mehrere Größenordnungen hergestellt und über elektrolytische Abscheidung auf Ti Proben mit einer Menge von 10^{10} – 10^{17} Atome hergestellt. Eine Untersuchung der Elektrolysen mittels XPS bestätigte eine Abscheidung von Pu(IV) in Form von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ sowie PuO_2 durch oberflächliche Oxidation der Proben.

Um Untergrund durch nichtresonante Ionisation zu minimieren, wurden die Sättigungskurven der einzelnen Anregungsschritte aufgenommen und Laserleistungen für einen optimalen Betrieb festgelegt. Aufbauend auf den Standard-Parametern der Laser-SNMS an Gd wurden in über 800 Kombinationen die Betriebsparameter der Laser-SNMS (Einstellungen des Analysators, Primärionenpulsbreiten, Extraktions- und Lasertimings) auf die effiziente Detektion geringer Mengen Pu hinsichtlich Massenauflösung und Signal/Rausch-Verhältnis in Feinabstimmung optimiert. Neben den apparativen Parametern ergab sich ein bestmöglicher Kompromiss bei einer Einstrahlung der ca. 50–70 ns breiten Laserpulse –160 ns vor Einsetzen der Extraktionsspannung.

In Effizienzmessung mit der Laser-SNMS an den hergestellten Elektrolyseproben konnten Effizienzen der Methode im Bereich von $7 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden. Das in dieser Arbeit verwendete TOF-SIMS System wurde in der Vergangenheit vor der Modernisierung kurzzeitig in einem "proof-of-concept" ebenfalls für Laser-SNMS getestet, hierbei aber nur eine Effizienz von 10^{-7} erreicht werden [117].

Für einen Vergleich zwischen Laser-SNMS und TOF-SIMS wurden auf einer Elektrolyseprobe ein Bereich von $18 \times 18 \mu\text{m}^2$ analysiert, was einer absoluten Menge von $\sim 2 \cdot 10^6$ Atome ^{239}Pu in diesem Bereich entspricht. Hierbei konnte mittels Laser-SNMS ein eindeutiges Signal über dem Untergrund identifiziert und quantifiziert werden, wohingegen in der TOF-SIMS keine klare Zuordnung mehr möglich war und demonstriert eindrucksvoll die Stärke des Nachweises geringer Mengen Pu durch die lasergestützte Methode.

Abschließend konnte die Laser-SNMS erstmals für die ortsaufgelöste Analyse von mit ^{239}Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln, als endlagerrelevante Proben angewendet werden. Der Nachweis des Pu erfolgte mittels Laser-SNMS und TOF-SIMS, alle weiteren Elemente wurden mit TOF-SIMS gemessen. Die Verteilung der in Calcit-Phasen eingebetteten Pyrit-Agglomerate unterschiedlichster Morphologie wurden mittels EDX und BSE überprüft und konnten mit

der TOF-SIMS in Gesamtaufnahmen und Ausschnitten der Pyrit-Partikel bestätigt werden. Hierbei zeigte sich eine Limitierung in der Trennung feinsten Strukturen durch die Grenzen der lateralen Auflösung der TOF-SIMS. Bei der Messung der Partikel zeigten sich auch die Einflüsse von Topographie und Matrixeffekten auf die gemessenen Verteilungen der einzelnen Elemente.

Aufgrund der präparativ bedingten großen Menge an Pu auf den Partikeln, konnte das Radionuklid mittels TOF-SIMS als auch Laser-SNMS nachgewiesen werden, für ein kontrastreiches Signal sind jedoch mindestens mehrere Stunden Messung notwendig. Insgesamt zeigte die Laser-SNMS eine homogenere Verteilung des Pu gegenüber der TOF-SIMS, was für die erwartete Verminderung der Einflüsse von Matrixeffekten und Topographie auf das Signal Laser-SNMS spricht.

Es konnte erfolgreich die Anwendung und Möglichkeiten der Laser-SNMS für heterogene, endlagerrelevante Proben demonstriert werden. Weiterhin ist durch die hohe Selektivität der Methode und der Möglichkeit einer Untergrundmessung und -korrektur ein falsch-positives Signal in nahezu ausgeschlossen. Somit ist den lateralen Verteilungen mittels Laser-SNMS grundsätzlich mehr zu vertrauen. Dies, in Verbindung mit der Möglichkeit bei geringen Pu-Konzentrationen jenseits der Möglichkeiten von TOF-SIMS (vgl. Elektrolysen) noch einen Nachweis führen zu können, spricht für die Anwendung der Laser-SNMS in diesem Bereich.

Eine genaue Aussage über die genauen Vorgänge an der Oberfläche und an welcher Phase des Partikels eine Abscheidung des Pu stattfindet, war in diesen ersten Untersuchungen zur Machbarkeit, aufgrund lateraler Auflösung und Signalintensität bzw. geringer Statistik, nicht zu treffen, gleichzeitig im Rahmen dieser Arbeit aber auch nicht der Fokus. Dies sollte in detaillierteren Experimenten zunächst an größeren Partikelstrukturen mit langen Messkampagnen untersucht werden, um hier Aussagen treffen zu können.

In Fortführung dieser Arbeiten kann die Methode für Untersuchungen der interessanten Bereiche der Grenzflächen zwischen Cement/Opalinuston sowie die Analyse weiterer relevanter Radionuklide wie ^{237}Np und ^{99}Tc erweitert werden. Erste Umsetzungen wurden bereits in den laufenden Doktorarbeiten von D. Schönenbach und F. Berg angestoßen.

Die Massenauflösung im Spektrum ist unter anderem durch das ausgedehnte Ionisationsvolumen der Laser und einen entsprechend größeren Abstand zwischen Probe und Extraktor stark verbreitert. Eine Verringerung des Laserfokus und des Abstandes wäre durch eine direkte Einkopplung des Laserlichtes ohne Verwendung einer Faser möglich, ist für einen schnellen, reproduzierbaren Routinebetrieb sowie der baulichen Lage im Labor allerdings schwierig. Hier könnte zukünftig die Möglichkeit des Einsatzes von Blenden im Strahlengang oder Durchführungen von Optiken in den UHV-Bereich der Apparatur, näher an die Probe heran, untersucht werden.

Eine Möglichkeit zur Steigerung des Laser-SNMS Signals liegt in der Erhöhung des Anteils atomaren Pu gegenüber Oxidspezies in der emittierten Neutralteilchenwolke. Obwohl die genauen Prozesse zu Emission und Ionisation der Partikel von der Oberfläche im Sputterprozess nicht genau bekannt sind, ist es denkbar, die Erkenntnisse aus der Verwendung von Ti-Reduktionsschichten in der RIMS sowie dem Prinzip der Metal-assisted SIMS zu nutzen. Das Aufbringen von Ti-Partikeln, beispielsweise durch Laser-Ablation, könnte einen reduzier-

tiven Effekt und eine Steigerung des atomaren Anteils in der Neutralteilchenwolke haben. Dies wurde bereits an einer Elektrolyseprobe mit Beschichtung in der Sputteranlage des Instituts für Kernchemie getestet, fand jedoch keinen Eingang in diese Arbeit, da eine thermische Beeinflussung der Probe durch die Bedingungen in der Sputteranlage ebenfalls berücksichtigt werden muss und keine eindeutige Aussage getroffen werden konnte.

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich das System für die Laser-SNMS aufgebaut, optimiert und charakterisiert werden. Anhand der Erkenntnisse der Messungen an einer Opalinuston-Diffusionsprobe und Pyrit-Partikeln erlaubt der Aufbau eine Messung der Verteilung von Mineralphasen und Radionukliden mit lateralen Auflösungen im μm -Bereich. Neben wissenschaftlichen Analysen mit der Methode selbst bietet sich zusätzlich die Möglichkeit, beispielsweise bereits im Vorfeld einer Messzeit für $\mu\text{-XRF}$ Untersuchungen, interessante Bereiche auf einer Probe zu identifizieren und diese vor Ort direkt im Detail untersuchen und somit wertvolle Messzeit sparen zu können.

A Bethe-Bloch Formel

Die Bethe-Bloch Formel für den Energieverlust pro Strecke für schnelle, geladene Teilchen beim Durchgang durch Materie lautet wie folgt:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n Z^2}{m_e c^2 \beta^2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \left(\ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)}\right) - \beta^2\right), \quad (\text{A.1})$$

wobei die Elektronendichte des durchdrungenen Materials n sowie der relativistische β -Faktor β zusammengesetzte Größen gemäß

$$n = \frac{Z_{Mat} \rho}{A_{Mat}} \quad (\text{A.2})$$

und

$$\beta = \sqrt{1 - \frac{1}{\left(\frac{E_{Teil}}{m_{Teil} c^2} + 1\right)^2}} \quad (\text{A.3})$$

gegeben sind.

$Z = 2$	(Kernladungszahl eines α -Teilchens)
$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$	(Lichtgeschwindigkeit)
$m_e = 9,109\,381\,88 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	(Masse des Elektrons)
$e = 1,602\,176\,462 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	(Elementarladung des Elektrons)
$\epsilon_0 = 8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ As V}^{-1} \text{ m}^{-1}$	(Elektrische Feldkonstante)
$I \approx 10 \text{ eV} \cdot Z_{Mat} = 220 \text{ eV}$	(Mittleres Anregungspotential des durchdrungenen Materials, hier: Ti)
$A_{Mat} = 48$	(Massezahl des Schichtmaterials, hier: Ti)
$Z_{Mat} = 22$	(Kernladungszahl des durchdrungenen Materials, hier: Ti)
$\rho = 4506 \text{ kg m}^{-3}$	(Dichte des durchdrungenen Materials, hier: Ti)
E_{Teil}	(Kinetische Energie des Teilchens \rightarrow Energie der α -Linie ohne Ti-Schicht)
$m_{Teil} = 6,644\,657\,230 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	(Masse eines α -Teilchens)

Die angegebenen Werte und Naturkonstanten sind dem *CRC handbook of chemistry and physics, 84th Edition* [163] entnommen.

B Pu-RIMS

Tabelle B.1: Auswertung der RIMS-Messung von BP_3174_15_2.

Isotop	Counts / a.u.	Atome
^{244}Pu	6033(78)	$3,91 \cdot 10^{10}$
^{239}Pu	-	-
^{240}Pu	-	-
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	-	-
Effizienz		$1,547(20) \cdot 10^{-7}$
UG/Masse / a.u.		1,82(23)
LOD / Atome		$3,8(4) \cdot 10^7$
Messparameter bezogen auf eine Menge von $3,91 \cdot 10^{10}$ Atome ^{244}Pu .		

Tabelle B.2: Auswertung der RIMS-Messung von BP_3165_15_1.

Isotop	Counts / a.u.	Atome
^{244}Pu	44 310(211)	$3,91 \cdot 10^{10}$
^{239}Pu	186(14)	$1,64(13) \cdot 10^8$
^{240}Pu	52(8)	$4,6(7) \cdot 10^7$
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		0,28(5)
Effizienz		$1,136(6) \cdot 10^{-6}$
UG/Masse / a.u.		4,2(4)
LOD / Atome		$9,1(6) \cdot 10^6$
Messparameter bezogen auf eine Menge von $3,91 \cdot 10^{10}$ Atome ^{244}Pu .		

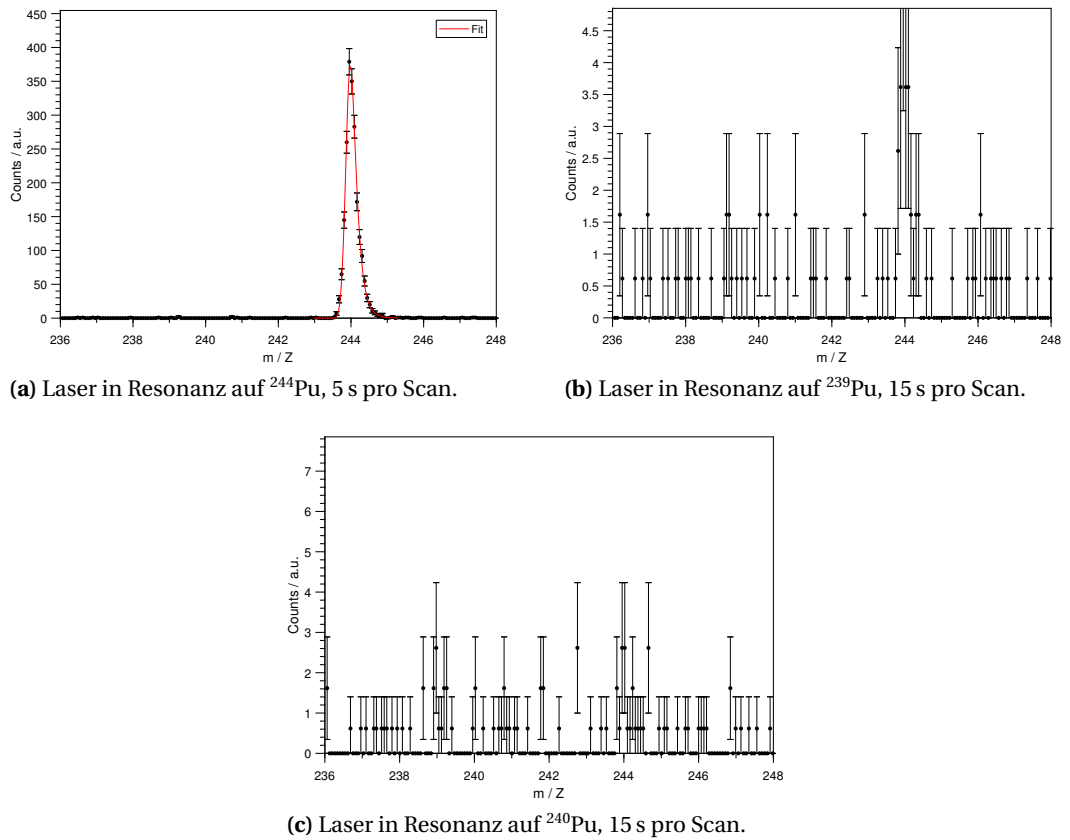
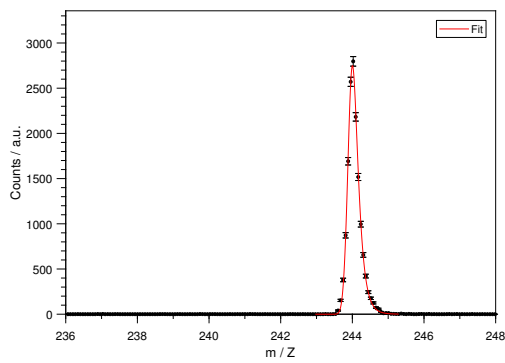


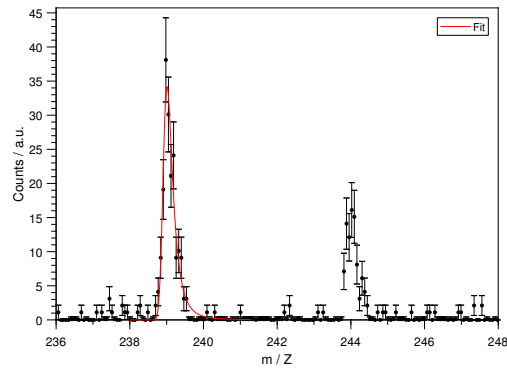
Abbildung B.1: Massenspektren der RIMS-Messung von BP_3174_15_2.

Tabelle B.3: Auswertung der RIMS-Messung von BPU_3107_16_1.

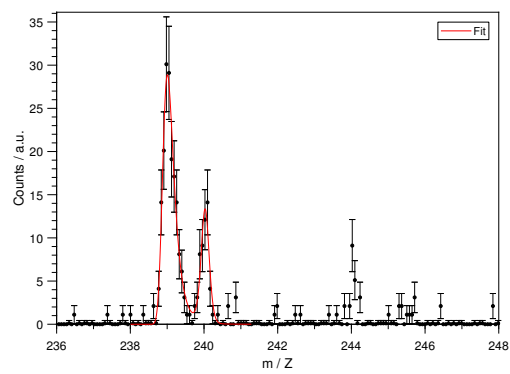
Isotop	Counts / a.u.	Atome
^{244}Pu	706 071(841)	$3,91 \cdot 10^{10}$
^{239}Pu	1397(38)	$7,72(21) \cdot 10^7$
^{240}Pu	356(19)	$1,97(11) \cdot 10^7$
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		0,255(16)
Effizienz		$1,8104(22) \cdot 10^{-5}$
UG/Masse / a.u.		3,9(4)
LOD / Atome		$5,4(4) \cdot 10^5$
Messparameter bezogen auf eine Menge von $3,91 \cdot 10^{10}$ Atome ^{244}Pu .		



(a) Laser in Resonanz auf ^{244}Pu , 5 s pro Scan.

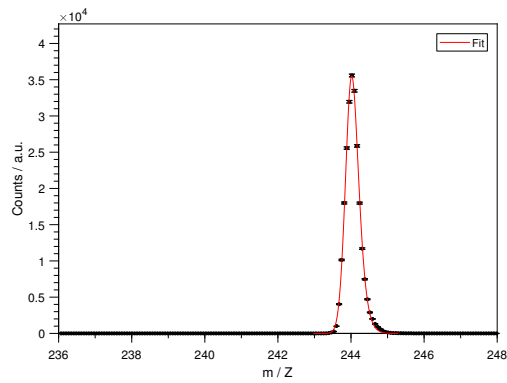


(b) Laser in Resonanz auf ^{239}Pu , 15 s pro Scan.

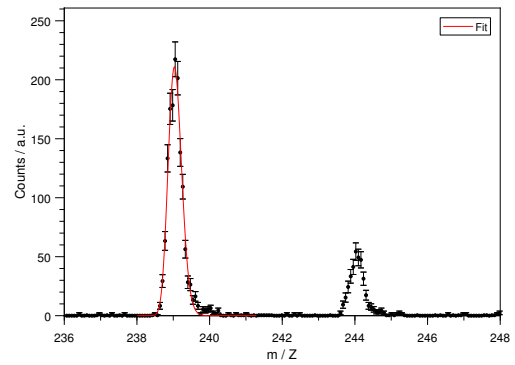


(c) Laser in Resonanz auf ^{240}Pu , 15 s pro Scan.

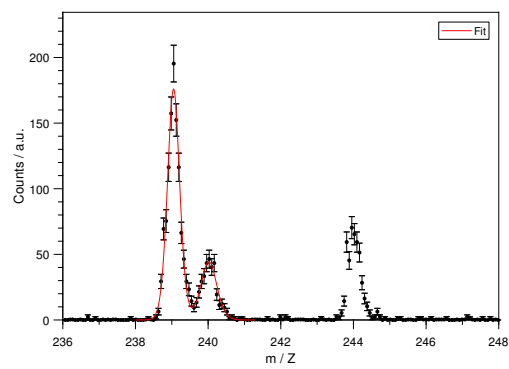
Abbildung B.2: Massenspektren der RIMS-Messung von BP_3165_15_1.



(a) Laser in Resonanz auf ^{244}Pu , 5 s pro Scan.



(b) Laser in Resonanz auf ^{239}Pu , 15 s pro Scan.



(c) Laser in Resonanz auf ^{240}Pu , 15 s pro Scan.

Abbildung B.3: Massenspektren der RIMS-Messung von BPU_3107_16_1.

C XPS-Spektren der mit Ti beschichteten Ta-Filamente

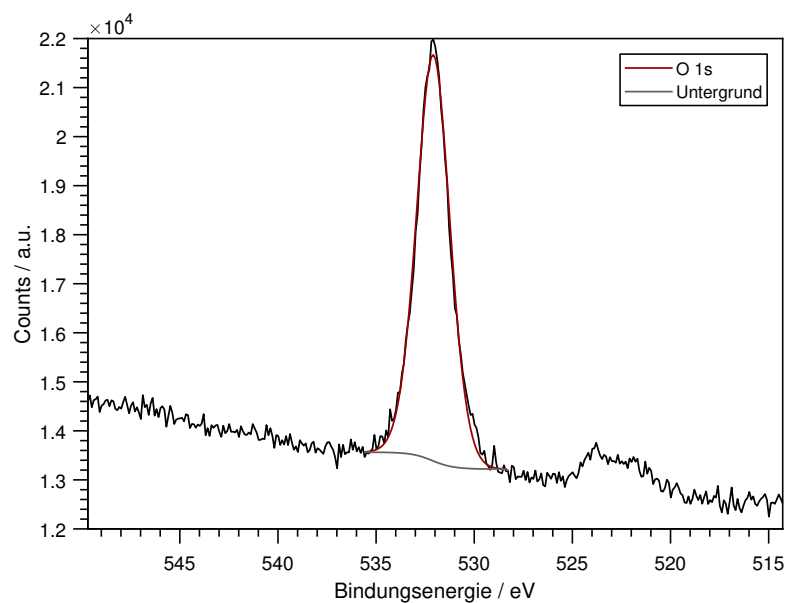


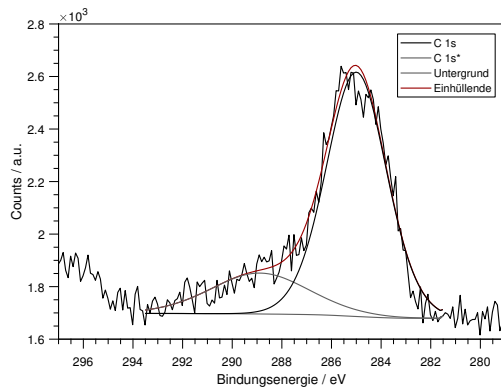
Abbildung C.1: SPUTTERALT, XPS-Detaillscan, O 1s.

Tabelle C.1: SPUTTERALT, Ergebnisse der Anpassung der O 1s-Linie.

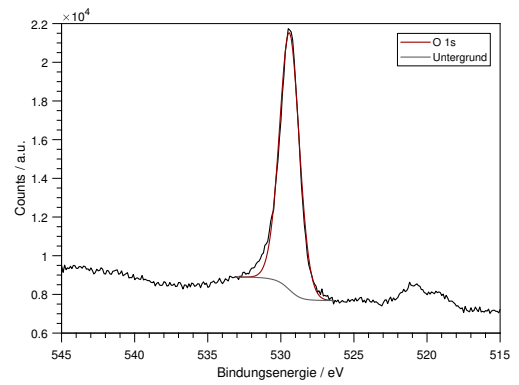
Linie	E_B / eV	FWHM / eV	Intensität / a.u.
O 1s	532,1	2,0	17891

Tabelle C.2: SPUTTERNEU, Ergebnisse der Anpassung der C 1s- und O 1s-Linie.

Linie	E_B / eV	FWHM / eV	Intensität / a.u.
C 1s	285,0	2,9	2887
C 1s*	288,9	4,7	789
O 1s	529,4	1,6	22849



(a) Detailscan C 1s.



(b) Detailscan O 1s.

Abbildung C.2: SPUTTERNEU, XPS-Detailscans C- und O-Regionen.

D Tc-RIMS

 **Eckert & Ziegler**
Isotope Products

24937 Avenue Tibbitts
Valencia, California 91355
Tel 661-309-1010
Fax 661-257-8303

HA/112012

NOMINAL LIQUID SOURCE DATA SHEET

Nuclide: Tc-99 **Quantity:** 1
Reference Date: 1 May 12 **Catalog No.:** 6099
 Source No.: 1577-95-2 **Activity:** 100 μ Ci (3.7 MBq)
Specific Activity: 0.017 Ci/g **Concentration:** 20 μ Ci/mL
Volume: 5 mL **Chemical Form:** NH_4TcO_4 in H_2O

Radionuclidic Purity: > 99 %

Leak test information is on the reverse side.

Impurities: None detected

Remarks: 5 mL Flame Sealed Ampoule; No carrier added

Precaution: This container must not be opened until adequate health and safety measures have been taken (such as placed in a hood, glove box, cell) to protect the user from excessive exposure to the body as a result of radiation and/or contamination. This material has not been sterilized or tested for pyrogenicity. For laboratory or manufacturing use only.

Lab Book-Page: 1577-95

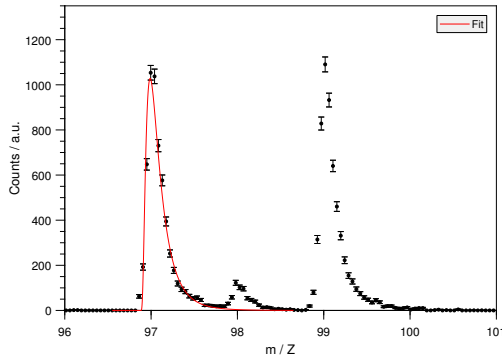
David Haggis 9-Apr-12
Signature / Date

ISO 9001 CERTIFIED

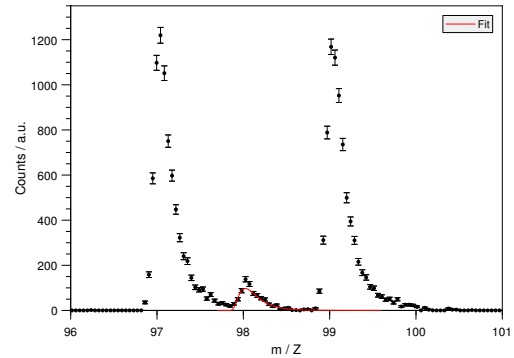
Medical Imaging Laboratory
24937 Avenue Tibbitts Valencia, California 91355

Industrial Gauging Laboratory
1800 North Keystone Street Burbank, California 91504

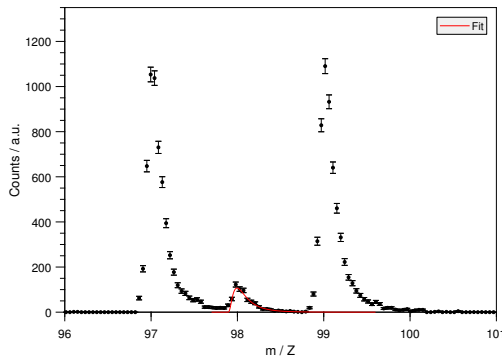
Abbildung D.1: Zertifikat der ^{99}Tc -Stammlösung, Source No.: 1577-95-2, 2012.



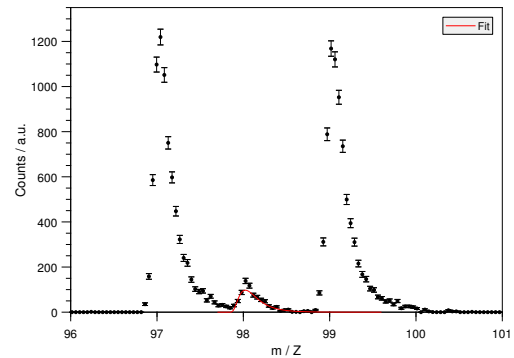
(a) Probe Tc 97/99 1, Fit ^{97}Tc



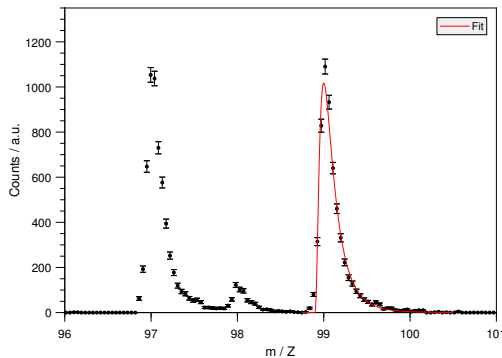
(b) Probe Tc 97/99 2, Fit ^{97}Tc



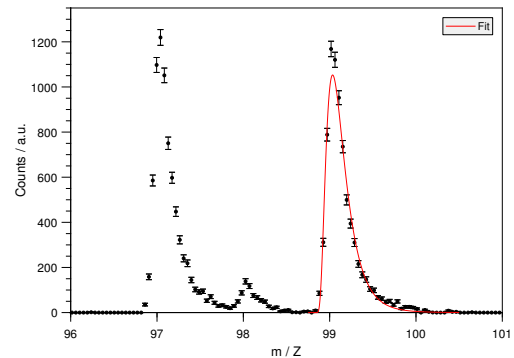
(c) Probe Tc 97/99 1, Fit ^{98}Tc



(d) Probe Tc 97/99 2, Fit ^{98}Tc

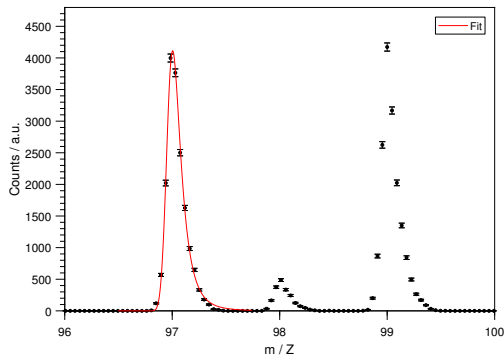


(e) Probe Tc 97/99 1, Fit ^{99}Tc

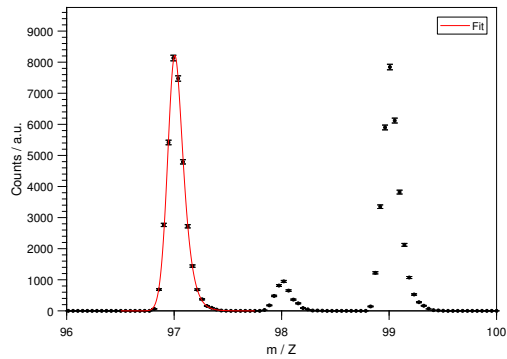


(f) Probe Tc 97/99 2, Fit ^{99}Tc

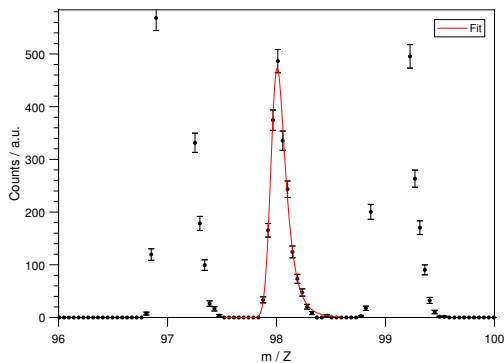
Abbildung D.2: RIMS-Messung von Proben Tc 97/99 1 (links) und 2 (rechts), einzelne Fits der Tc-Peaks.



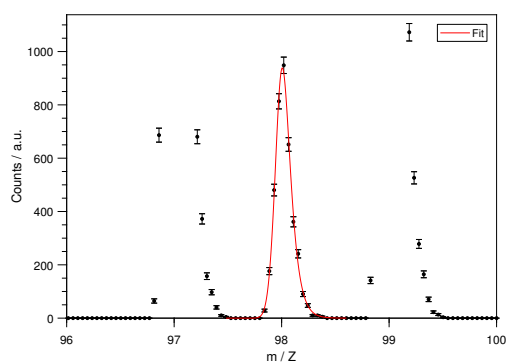
(a) Mischlösung 1, Fit ^{97}Tc .



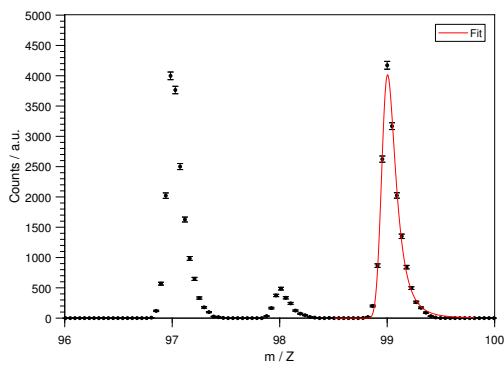
(b) Mischlösung 2, Fit ^{97}Tc .



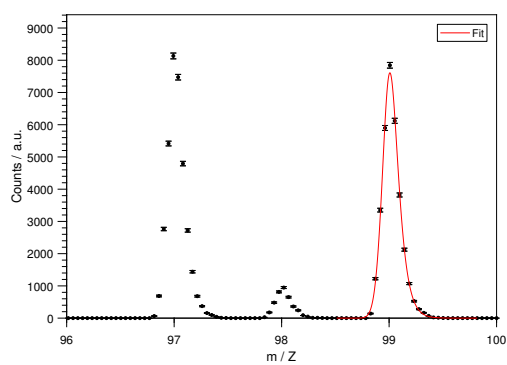
(c) Mischlösung 1, Fit ^{98}Tc .



(d) Mischlösung 2, Fit ^{98}Tc .

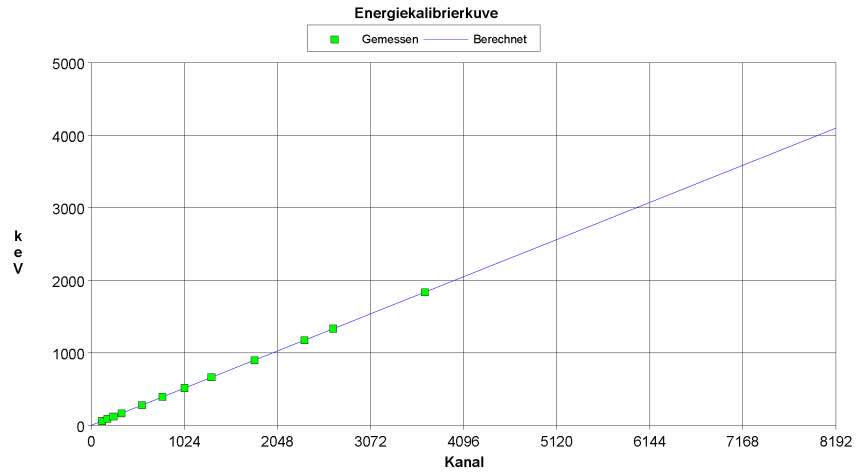


(e) Mischlösung 1, Fit ^{99}Tc .



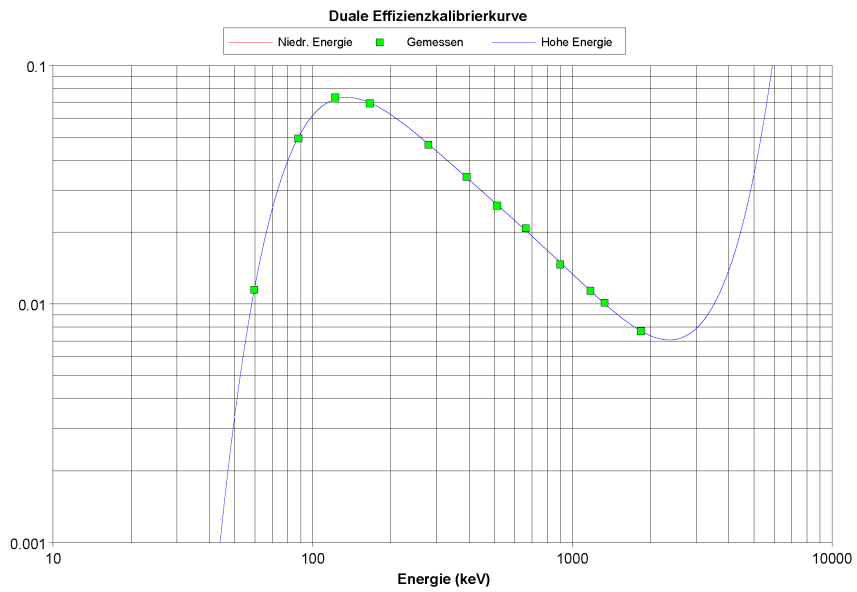
(f) Mischlösung 2, Fit ^{99}Tc .

Abbildung D.3: RIMS-Messung von Mischlösung 1 (links) und 2 (rechts), einzelne Fits der Tc-Peaks.



Datenquelle: U:\Dissertation\Auswertungen_RIMS_Diss\98TcGamma\Kalibration_Christian\qcy48_500ul_pos1_2014.CNF
 Energie = $2.958e-001 \text{ keV} + 5.004e-001 * \text{Kan}$
 FWHM = $6.853e-001 \text{ keV} + 3.238e-002 * E^{1/2}$

(a) Energiekalibrationskurve, aus *Genie 2000*.



Datenquelle: U:\Dissertation\Auswertungen_RIMS_Diss\98TcGamma\Kalibration_Christian\qcy48_500ul_pos1_2014.CNF
 $\ln(\text{Eff}) = -5.897e+002 + 4.713e+002 * \ln(E) - 1.505e+002 * \ln(E)^2 + 2.394e+001 * \ln(E)^3 - 1.900e+000 * \ln(E)^4 + 6.024e-002 * \ln(E)^5$

(b) Effizienzkalibrationskurve, aus *Genie 2000*.

Abbildung D.4: Energie- und Effizienzkalibrationskurven des Gamma-Detektors mittels des QCYA48-Standards, 2014.

akkreditiert durch die / accredited by the
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
als Kalibrierlaboratorium im / as calibration laboratory in the
Deutschen Kalibrierdienst DKK



Gegenstand / Object: Multiple gamma ray emitting solution
Hersteller / Manufacturer: Eckert & Ziegler Isotope Products
Typ / Type: SmI flame-sealed ampoule, catalog number QCYA48
Fabrikat/Serien-Nr. / Serial number: 1725-58
Auftraggeber / Customer: Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH, Gesellschaft Braunschweig, 38110, Germany
Auftragsnummer / Order No.: 245027
Anzahl der Seiten des Kalibrierscheines / Number of pages of the certificate: 3
Datum der Kalibrierung / Date of calibration: 1 Jan 14
Datum / Date: 18 Feb 14
24937 Avenue Tibbotts, Valencia, CA 91355 | **Tel: +1-661-309-1010 Fax: +1-661-257-8303 www.eziso.com** | **1600 North Keaysone Street, Burbank, CA 91504**



Object Calibrated:
Mass of solution: 5.3330 ± 0.0002 g in 5 mL flame-sealed ampoule
Chemical form: Multinuclide in 4M HCl
Density: 1.0659 g/mL @ 20°C

Calibration Procedure:
Master nuclide batches were calibrated using an efficiency curve to determine the concentration of each nuclide according to Eckert & Ziegler Isotope Products procedure LP05-24, Revision C "Operating Procedure for Calibration of Multinucle Sources". The germanium spectrometer's efficiency curve was generated using standards traceable to a national metrology laboratory. The energies and branching ratios for the gamma rays used are listed in the Measurement Results section.

Place of Calibration:
Eckert & Ziegler Isotope Products
DBA Isotope Products Laboratories
24937 Avenue Tibbotts
Valencia, CA 91355
USA

Measurement Conditions:
The source was manufactured using gravimetric aliquots from previously calibrated master nuclide batches according to Eckert & Ziegler Isotope Products procedure LP04-43, Revision "QCYA Gamma Standards". When applicable, decay corrections were performed using the half life values listed in the Measurement Results section.

Environmental Conditions:
Temperature: (24 ± 2) °C
Relative humidity: (13 ± 5) %

Measurement Results:

Gamma-Ray Energy (keV)	Nuclide	Half-life	Branching Ratio (%)	Specific Activity	Gamma's per second per gram	Total
80	Am-241	432.17 ± 0.69 years	36.0	1760 Bq/g (47.8 nCi/g)	633.6	3.1%
88	Co-109	462.8 ± 0.7 days	2.63	24600 Bq/g (673 nCi/g)	903.9	2.4%
122	Co-57	271.79 ± 0.09 days	65.6	562 Bq/g (15.2 nCi/g)	481.1	2.3%
166	Co-139	137.640 ± 0.023 days	79.9	810 Bq/g (21.9 nCi/g)	647.2	2.3%
219	Hg-203	46.586 ± 0.012 days	81.5	1820 Bq/g (49.2 nCi/g)	1463	2.3%
392	Sr-113	115.00 ± 0.04 days	64.9	1410 Bq/g (38.1 nCi/g)	915.1	2.3%
514	Sr-85	64.849 ± 0.004 days	98.4	1740 Bq/g (47.0 nCi/g)	1712	2.3%
662	Cs-137	30.17 ± 0.16 years	85.1	662 Bq/g (17.9 nCi/g)	563.4	2.3%
698	Y-88	106.632 ± 0.025 days	94.0	2210 Bq/g (59.1 nCi/g)	2226	2.3%
1173	Co-60	5.272 ± 0.001 years	99.86	1100 Bq/g (29.7 nCi/g)	1098	2.3%
1333	Co-60	5.272 ± 0.001 years	99.86	1100 Bq/g (29.7 nCi/g)	1100	2.3%
1836	Y-88	106.632 ± 0.025 days	99.4	2210 Bq/g (59.1 nCi/g)	2356	2.3%
Total:					37100 Bq/g (1000 nCi/g)	
					198 kBq (5.35 µCi)	

(a) S. 1

(b) S. 2



Uncertainty of Measurement:
The uncertainty stated is the expanded uncertainty obtained by multiplying the standard uncertainty by the coverage factor $k = 2$. It has been determined in accordance with DKK-SD-3. The value of the measurand lies within the assigned range of values with a probability of 95%.

Carrier Content:
30 µg of each element (excluding Am) of solution

Radioimpurities:
This source contains trace level radioimpurities, all of which have been determined not to adversely affect the source's intended usage.

Additional Information:
-This is an original calibration certificate.
-This is not a registered sealed source (Registration number: none, ANSI-N542ISO 2919 classification: none).
-Eckert & Ziegler Isotope Products' reference number: 1725-58.
-Nuclear data was taken from IAEA-TECDOC-619, 1991.
-The date of calibration is referenced to 12:00 p.m. PST (GMT-08:00).
-The source has a recommended working life of 1 year.
-To determine the integrity of the source, the following leak test(s) were performed according to information taken directly from ISO 9978:1992 or derived from the leak test methods listed in ISO 9978:1992. Leak test results contained <5 nCi (185 Bq) of removable activity.
[2] The source was wiped over its entire surface with a moistened filter paper disk. In addition, the ampoule was kept in an inverted position on a filter paper disk for a minimum of 18 hours. The filter paper disks were checked for activity using both a beta-gamma plastic scintillation counter and a ZnS alpha scintillation counter.
-This document uses the numerical convention where $1.000 = 1$ and $1.000 = 10^3$
-In the Measurement Results section, activity refers to the combined activity of the source and specific activity is equivalent to activity concentration.
-Eckert & Ziegler Isotope Products participates in a National Institute of Standards and Technology (United States national metrology laboratory) measurement assurance program to establish and maintain implicit traceability for a number of nuclides, based on the blind assay (and later National Institute of Standards and Technology certification) of Standard Reference Materials (as in Nuclear Regulatory Commission Regulatory Guide 4.15).
-The DKK is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for Accreditation (EA) and of the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) for the mutual recognition of calibration certificates. The other signatories in and outside Europe can be seen on the Websites of EA (www.eurochem-accreditation.org) and ILAC (www.ilac.org).

End of Certificate

(c) S. 3

Abbildung D.5: Zertifikat des QCYA48-Standards, 2014.

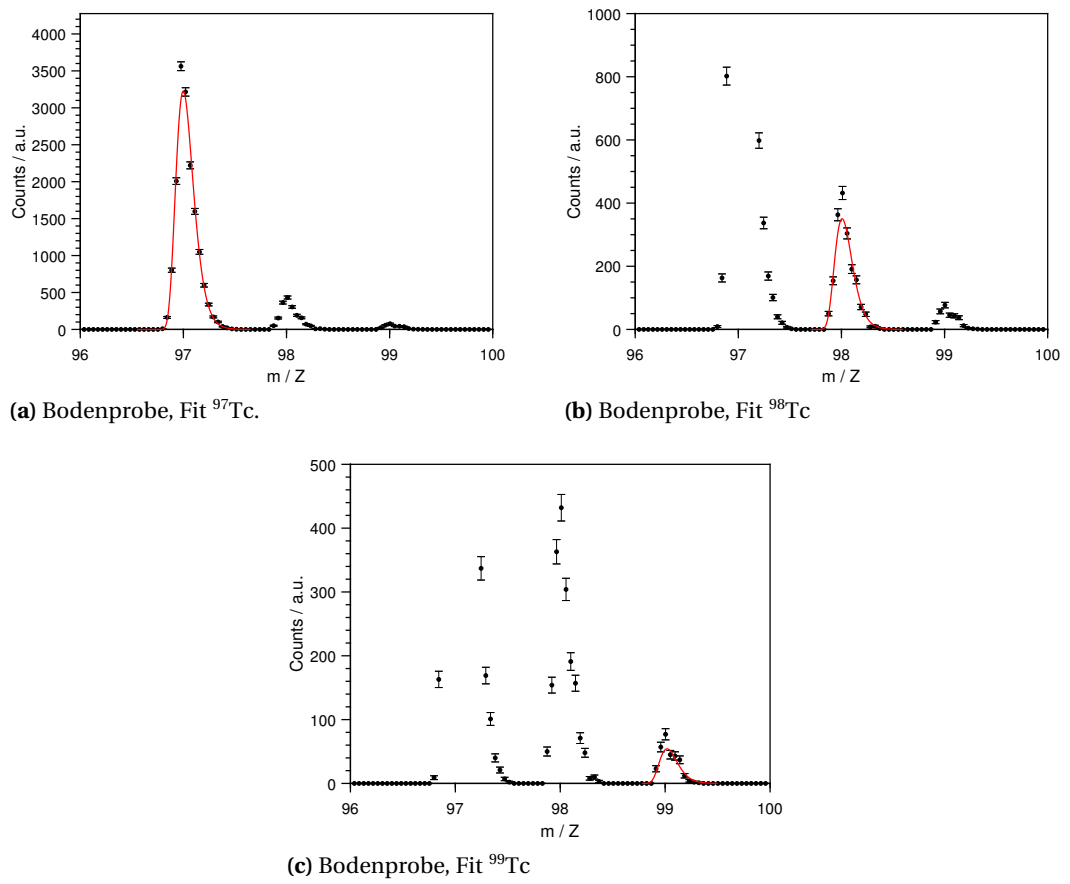


Abbildung D.6: Massenspektrum der mit ^{99}Tc kontaminierten Bodenprobe mit Fits der einzelnen Peaks.

E Erste Optimierungen der Laser-SNMS mittels Messungen an Gd

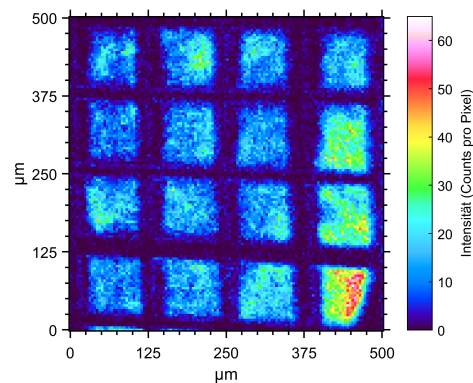
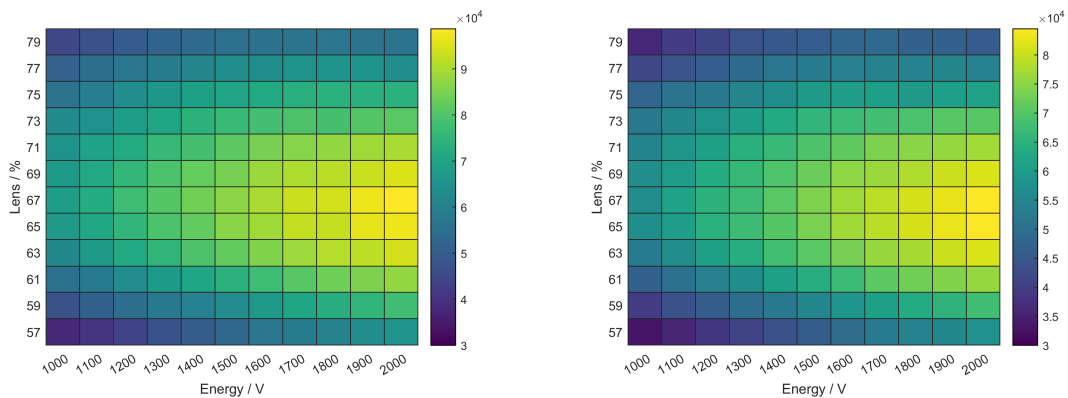


Abbildung E.1: A-Grid im CROSSOVER-MODE, GdO (Summe über alle Isotope, Integration über kompletten Bereich) SIMS⁺, Counts: 128258.



(a) REFLECTOR 14 V.

(b) REFLECTOR 20 V.

Abbildung E.2: Scan der Analysator-Parameter für verschiedene Spannungen am REFLECTOR, die Intensität der einzelnen Felder entspricht der Summe aller Isotope von Gd und GdO.

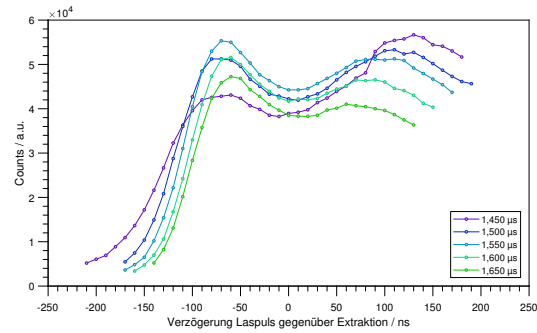


Abbildung E.3: Untergrundkorrigierte Zählrate für verschiedene EXTRACTION DELAYS und Lasertimings.

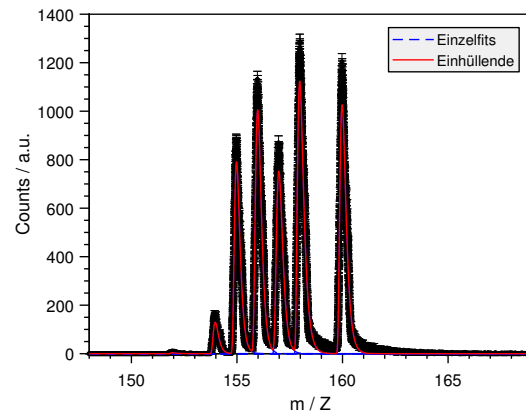


Abbildung E.4: Anpassung der Gd-Peaks im SNMS-Massenspektrum.

F Charakterisierung und Optimierung der Laser-SNMS an Pu-Proben

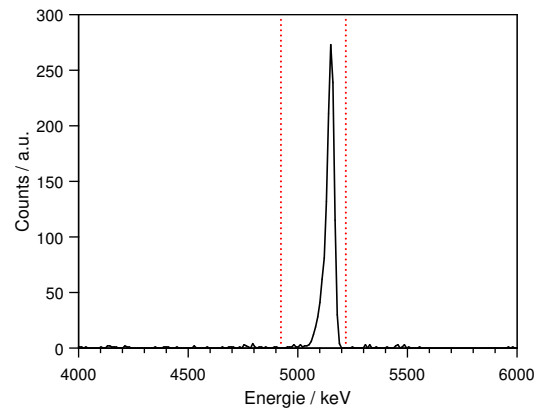
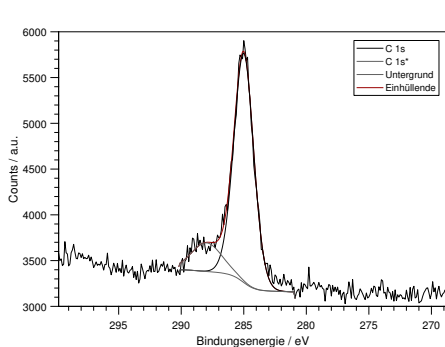


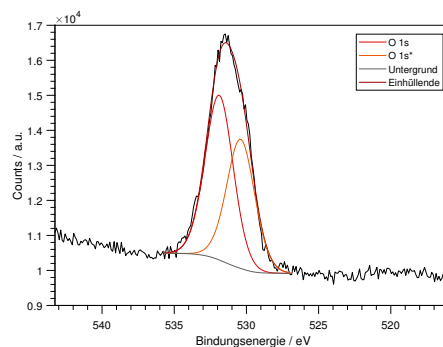
Abbildung F.1: α -Spektrum von Probe DR239_E11 - die roten Linien markieren den Integrationsbereich, Messdauer: 73 980 s.

Tabelle F.1: DR239_E16, Ergebnisse der Anpassungen neben Pu und Literaturwerte zur Zuordnung der Linien. Mit einem Stern markierte Linien bezeichnen Peaks, die keiner speziellen Verbindung, aber eindeutig dem Element zugeordnet werden können. Die hier gezeigten Messungen sind mit einer Passenergie von 13 eV über jeweils 10 Scans durchgeführt worden.

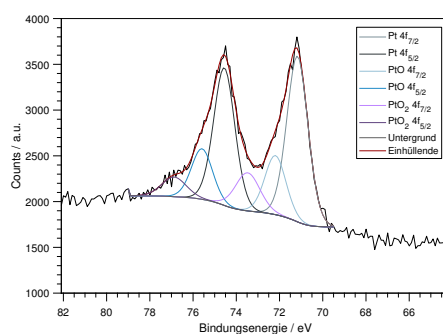
Linie	E_B / eV	FWHM / eV	Intensität / a.u.	E_B / eV (Lit.)
C 1s	285	1,9	5044	285,0 (Kalibrationswert)
C 1s*	288	2,9	976	
O 1s	531,9	2,3	11652	531,6 [210]
O 1s	530,4	2,3	9129	530,1 [210]
Pt 4f _{7/2}	71,2	1,2	2257	71,2 [159, 215, 216]
Pt 4f _{5/2}	74,6	1,2	1876	74,5 [159, 215, 216]
PtO 4f _{7/2}	72,2	1,1	805	72,1 [217]
PtO 4f _{5/2}	75,6	1,1	689	75,5 [217]
PtO ₂ 4f _{7/2}	73,5	1,3	601	74,0 [217]
PtO ₂ 4f _{5/2}	76,9	1,3	310	77,3 [217]



(a) Detailscan C 1s.



(b) Detailscan O 1s.



(c) Detailscan Pt 4f.

Abbildung F.2: DR239_E16, XPS-Detailscans der C-, O- und Pt-Regionen.

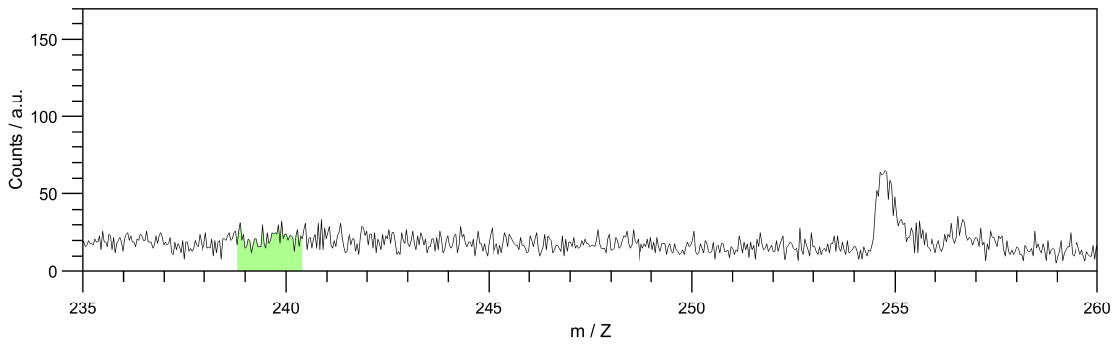
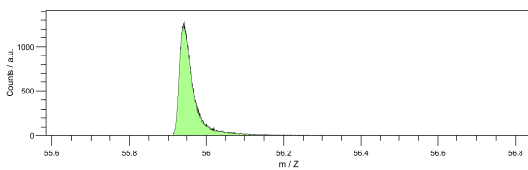


Abbildung F.3: E11_EFF_1, m/Z 235–260, der integrierte Bereich ist grün markiert.

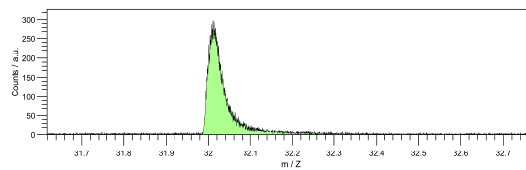
Tabelle F.2: Ergebnisse der Untergrundmessungen zu den Laser-SNMS Effizienzmessungen an Pu.

Messung	Anal. Fläche / μm^2	Atome / Fläche	Counts Pu / a.u.
E11_EFF_BG	28,3	$2,07 \cdot 10^5$	125(12)
E11_EFF_3BG	324,0	$2,37 \cdot 10^6$	895(30)

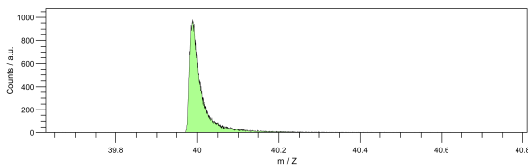
G Erste Anwendung der Laser-SNMS an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln



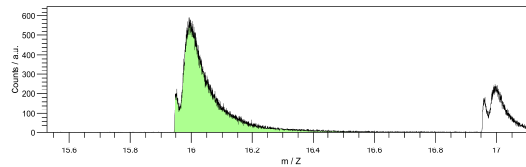
(a) Partikel 1, Fe (m/Z 56,21), SIMS⁺, Counts: 104610.



(b) Partikel 1, S (m/Z 32,20), SIMS⁻, Counts: 35812.

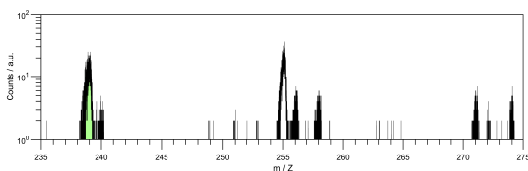


(c) Partikel 1, Ca (m/Z 40,22), SIMS⁺, Counts: 76458.

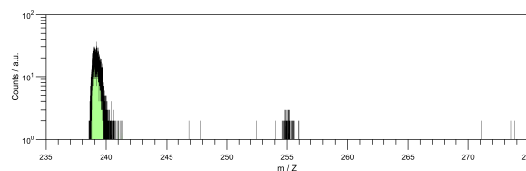


(d) Partikel 1, O (m/Z 16,33), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁻, Counts: 219786.

Abbildung G.1: Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.



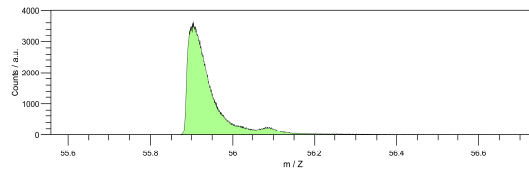
(a) Partikel 1, Pu (m/Z 238,76), SIMS⁺, Counts: 6914.



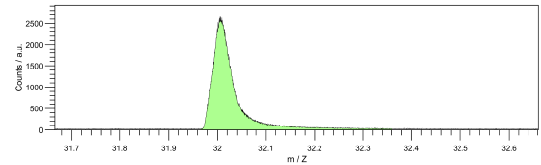
(b) Partikel 1, Pu (m/Z 240,14), SNMS, Counts: 20089.

Abbildung G.2: Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE bzw. SNMS MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.

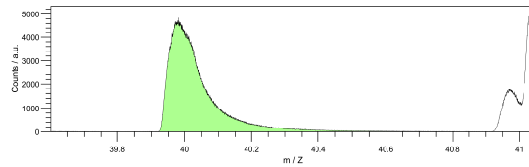
G Erste Anwendung der Laser-SNMS an mit Pu kontaktierten Pyrit-Partikeln



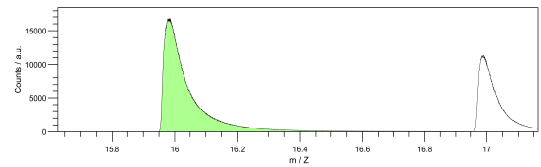
(a) Partikel 2, Fe (m/Z 56,15), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁺, Counts: 463556.



(b) Partikel 2, S (m/Z 32,16), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁻, Counts: 348249.

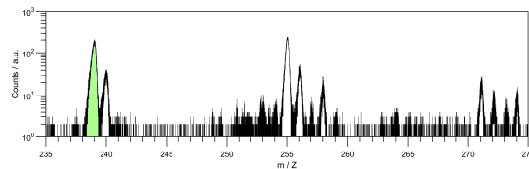


(c) Partikel 2, Ca (m/Z 40,32), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁺, Counts: 1382209.

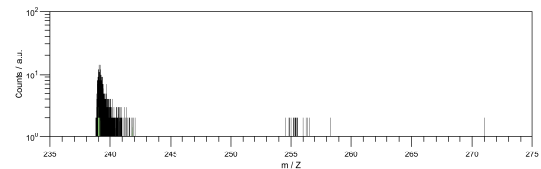


(d) Partikel 2, O (m/Z 16,40), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁻, Counts: 5692324.

Abbildung G.3: Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.

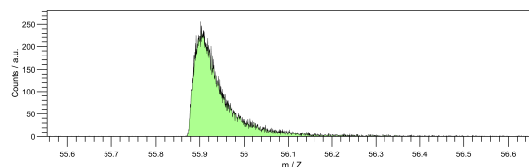


(a) Partikel 2, Pu (m/Z 238,70), 1 Shot/Pixel, 400 Scans, SIMS⁺, Counts: 64735.

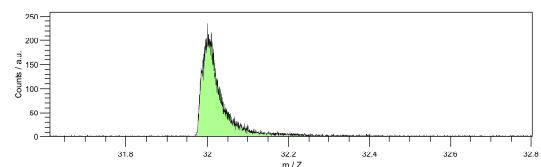


(b) Partikel 2, Pu (m/Z 241,00), 50 Shot/Pixel, 3 Scans, SNMS, Counts: 5881.

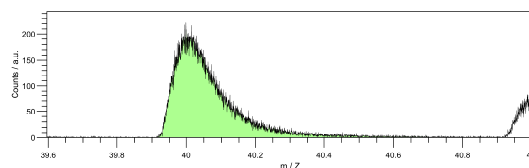
Abbildung G.4: Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.



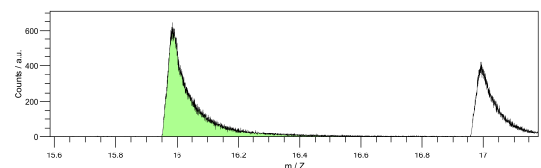
(a) ROI Partikel 2, Fe (m/Z 56,11), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁺, Counts: 33987.



(b) ROI Partikel 2, S (m/Z 32,21), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁻, Counts: 29855.

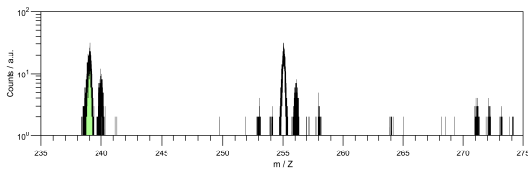


(c) ROI Partikel 2, Ca (m/Z 40,30), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁺, Counts: 71582.

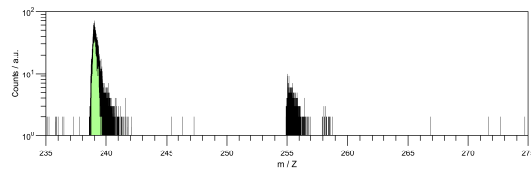


(d) ROI Partikel 2, O (m/Z 16,38), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁻, Counts: 196229.

Abbildung G.5: Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $107 \times 107 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 2.

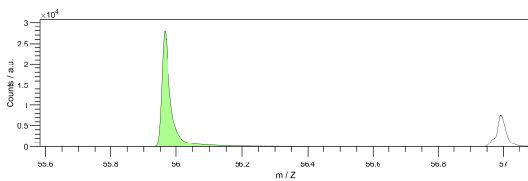


(a) ROI Partikel 2, Pu (m/Z 238,84), 1 Shot/Pixel, 30 Scans, SIMS⁺, Counts: 5975.

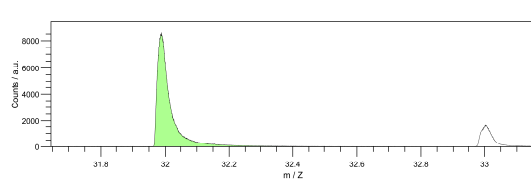


(b) ROI Partikel 2, Pu (m/Z 240,30), 1 Shot/Pixel, 3000 Scans, SNMS, Counts: 28550.

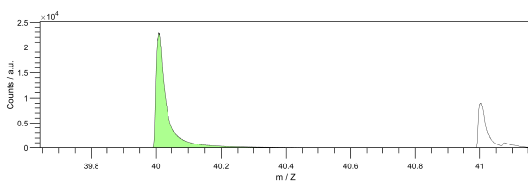
Abbildung G.6: Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $107 \times 107 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 2.



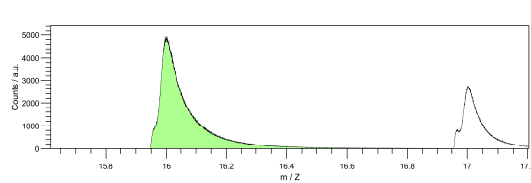
(a) Partikel 3, Fe (m/Z 56,33), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁺, Counts: 1900372.



(b) Partikel 3, S (m/Z 32,40), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁻, Counts: 1067655.

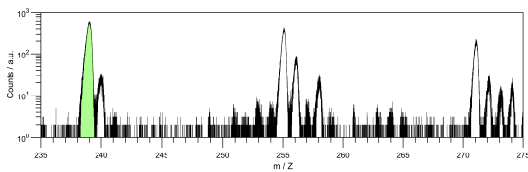


(c) Partikel 3, Ca (m/Z 40,40), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁺, Counts: 2131806.

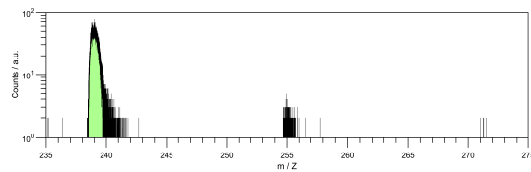


(d) Partikel 3, O (m/Z 16,41), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁻, Counts: 1888969.

Abbildung G.7: Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.

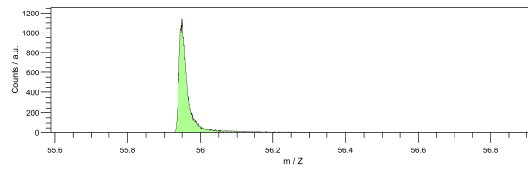


(a) Partikel 32, Pu (m/Z 238,73), 1 Shot/Pixel, 60 Scans, SIMS⁺, Counts: 225123.

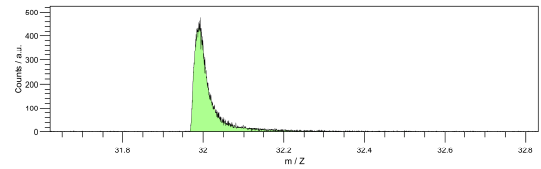


(b) Partikel 3, Pu (m/Z 240,34), 1 Shot/Pixel, 250 Scans, SNMS, Counts: 52571.

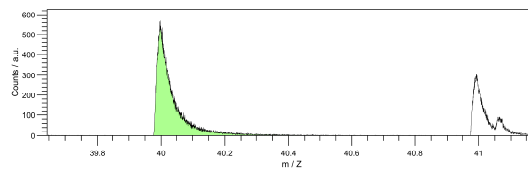
Abbildung G.8: Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.



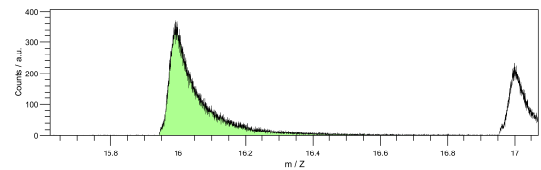
(a) ROI Partikel 3, Fe (m/Z 56,261), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 63032.



(b) ROI Partikel 3, S (m/Z 32,23), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁻, Counts: 50912.

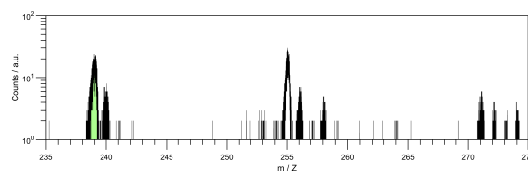


(c) ROI Partikel 3, Ca (m/Z 40,41), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 71018.

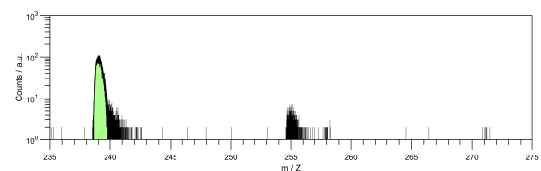


(d) ROI Partikel 3, O (m/Z 16,35), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁻, Counts: 127488.

Abbildung G.9: Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 3.



(a) ROI Partikel 3, Pu (m/Z 238,76), 1 Shot/Pixel, 20 Scans, SIMS⁺, Counts: 6431.



(b) ROI [Partikel 3, Pu (m/Z 240,61), 1 Shot/Pixel, 3000 Scans, SNMS, Counts: 70787.

Abbildung G.10: Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 3.

H Matlab-Programme

NB In diesem Anhangskapitel sind alle geschriebenen Matlab-Skripte dokumentiert, welche die Grundlage zur Erstellung der Abbildungen in dieser Arbeit bilden. Für vereinzelte Darstellungen oder Spezialfälle wurden die Routinen nach Bedarf modifiziert, kleinere Skripte (beispielsweise zur Darstellung der XPS-Daten) sind nicht explizit aufgeführt. Ein “↵“ im Code impliziert einen Zeilenumbruch bedingt durch den Satz in LaTeX. Bei Reproduktion des Codes muss entsprechend darauf geachtet werden, diese Zeilenumbrüche zu entfernen.

H.1 Matlab-Routine zur Auswertung der Umweltproben

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% Umweltproben                %%
%%                               %%
%% Pascal                       %%
%% (c) 2018                     %%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clc;
%%% Damit alle Achsen in Figures schwarz und nicht grau sind und
%%% die Schrift was groesser, Ticklaenge und Linienbreite der Achsen genormt.
set(groot,{'DefaultAxesXColor','DefaultAxesYColor','DefaultAxesZColor','DefaultAxesFontSize','DefaultAxesTickLength','
DefaultAxesLineWidth'},{'k','k','k',12,[0.02 0.035],1})
addpath('.\functions'); %Da rufen wir spaeter eine Funktion von auf
addpath('U:\Dissertation\Matlab\export-fig\export-fig'); % Da wird die 3rd Party Toolbox export-fig von aufgerufen
%%%
clear all;

%% Rohdaten einlesen und aufsummieren fuer die weitere Verarbeitung
% Ordner, der die Rohdaten der RIMS-Jumpscans enthaelt
datenordner = ('');
cd(datenordner);
[~,fname] = fileparts(datenordner); % Extrahiert den Ordnernamen – entspricht meistens ja dem Probennamen, wird spaeter benutzt
if ~exist('Auswertung','dir')
    mkdir('Auswertung');
end
Outputordner = strcat(datenordner,'Auswertung');
inhalt244 = dir(fullfile(datenordner,'*_Step4_*.csv'));
inhalt239 = dir(fullfile(datenordner,'*_Step8_*.csv'));
inhalt240 = dir(fullfile(datenordner,'*_Step12_*.csv'));
inhaltBG = dir(fullfile(datenordner,'*_Step16_*.csv'));
if isequal(length(inhalt244),length(inhalt239),length(inhalt240),length(inhaltBG))
    disp('Gleich viele JumpScan-Dateien pro Isotop vorhanden.')
else
    msg = 'Ungleiche Anzahl JumpScan-Dateien pro Isotop.';
    error(msg)
end

% Summieren der einzelnen Isotopencans
% (speichert eine .sum Datei ab)
disp('Pu-244 aufsummieren...')
[spec244] = func_RIMS_addition(inhalt244,'244',Outputordner);
disp('Pu-239 aufsummieren...')
[spec239] = func_RIMS_addition(inhalt239,'239',Outputordner);
disp('Pu-240 aufsummieren...')
[spec240] = func_RIMS_addition(inhalt240,'240',Outputordner);
disp('BG aufsummieren...')
[specBG] = func_RIMS_addition(inhaltBG,'BG',Outputordner);
```

```
% Spektren "Untergrundkorrigieren"
% Mittleren BG avBG bestimmen
avBG = sum(specBG(6500:7000,2))/((7000-6500)+1);
% Messzeit auf den Isotopen beruecksichtigen (wird auf Analyt hochkorrigiert)
time244 = 5;
time239 = 15;
time240 = 15;
timeBG = 5;
% Korrigieren
spec244(:,2) = spec244(:,2)-avBG*(time244/timeBG);
spec239(:,2) = spec239(:,2)-avBG*(time239/timeBG);
spec240(:,2) = spec240(:,2)-avBG*(time240/timeBG);
spec244(spec244(:,2)<0,2) = 0;
spec239(spec239(:,2)<0,2) = 0;
spec240(spec240(:,2)<0,2) = 0;
% Abspeichern der BG-korrigierten Spektren
dlmwrite(strcat(Outputordner, '\', '244_BGcorr.sum'), spec244, '\t');
dlmwrite(strcat(Outputordner, '\', '239_BGcorr.sum'), spec239, '\t');
dlmwrite(strcat(Outputordner, '\', '240_BGcorr.sum'), spec240, '\t');

% Fit der Spektren und Speichern der Ergebnisse + Bilder
% Hier wird von der Fitfunktion + Parametern ueber den Fitbereich integriert
% -> Das wird in Ergebnis244 uebergeben

%% Fitfunktion, ausgegebene Parameter:
% Ergebnis2xx = Funktion gibt Fitparameter + Flaechen unter der Kurve +
% sqrt(N) aus
% summe2xx = s.o.
% An die Funktion uebergebene Parameter:
% func_GL_FIT_V2_Pu(Para1,Para2,Para3,Para4,Para5,Para6,Para7,Para8)
% Para1 = Ordner, in dem Abbildungen und Fitergebnisse abgespeichert werden
% Para2 = Anzupassendes Spektrum, 2 Spalten: Kanal x Ereignisse
% Para3 = linke Grenze des Fitbereichs, in "Massen" angegeben
% Para4 = rechte Grenze des Fitbereichs, in "Massen" angegeben
% Para5 = Masse des in Para2 angeregten Isotops (i.e. Resonanz der Laser)
% Para6 = Name der Probe
% Para7 = Shift des Startwertes der Peakposition beim Fitten (+/- Wert)
% (falls die Peaksearch-Routine den Peak zu weit links/rechts bestimmt bzw. nicht findet)
% Para8 = Peak Prominence (positiver Wert, Standard = 5)
% (falls Peaksearch-Routine gesuchten Peak nicht o. zu viele Peaks findet)
% (nicht gefunden -> kleinerer Wert)
% (zu viele gefunden -> groesserer Wert)
[Ergebnis244, summe244] = func_GL_FIT_V2_Pu(Outputordner, spec244, 243, 245.3, 244, fname, 0, 10);
summe244 = summe244*3;
% Fuer 239 und 240 Pu immer die Fitgrenze von 238-239 waelhlen
[Ergebnis239, summe239] = func_GL_FIT_V2_Pu(Outputordner, spec239, 238, 241.3, 239, fname, 0, 10);
[Ergebnis240, summe240] = func_GL_FIT_V2_Pu(Outputordner, spec240, 238, 241.3, 240, fname, 0, 5);
close all

%% Effizienz, Atomzahlen, LOD und 240/239-ratio bestimmen
% Atomzahl im Tracer
tracer = 3.9e10;

% ueberpruefen, ob er ueberall einen Peak gefunden/was gefittet hat, sonst
% muss man entsprechend umdefinieren
[~, rows240] = size(Ergebnis240);
% erstellt eine leere Ergebnis240 (auch wenn diese einen 239 Fit enthaelt),
% falls ein 240 Fit fehlt, fuer 239 dasselbe, bzw. ermoeglicht Eingabe eines
% "von Hand summierten" Wertes
if rows240 < 3
    Ergebnis240 = cell(0,3);
    Ergebnis240(1:end,1:end) = {};
    no240 = 'Kein 240 Fit vorhanden';
    disp(no240)
    % Hier kann man einen von Hand aufsummierten Wert eintragen, um
    % trotzdem alles berechnen zu koennen (default == 0)
    handsum240 = 0;
    Ergebnis240(7,3) = handsum240;
elseif Ergebnis239(7,2) == 0
    % Nur relevant, falls man selbst einen Wert eingeben moechte, sonst
    % default == 0
    no239 = 'Kein 239 Fit vorhanden';
    disp(no239)
    handsum239 = 0;
    Ergebnis239(7,2) = handsum239;
end

% Berechnung Effizienz, Atomzahlen LOD und co
tracercounts = Ergebnis244(7,2)*(time239/time244);
eff = tracercounts/tracer;
counts239 = Ergebnis239(7,2);
counts240 = Ergebnis240(7,3);
atoms239 = counts239/eff;
```

H.1 Matlab-Routine zur Auswertung der Umweltproben

```
atoms240 = counts240/eff;
ratio = counts240/counts239;
% LOD wird auf Analyt berechnet, entsprechend avBG "messzeitkorrigiert"
% Als Mass fuer die Menge an Untergrund, wird der Untergrund mit der Breite
% aus dem Fit fuer Pu-244 eingesetzt (konservativste Abschaeztung) -
% entspricht dann BG pro Masse -> massBG
massBG = avBG*(time239/timeBG)*Ergebnis244{4,2};
LOD = (massBG + 3*sqrt(massBG))/eff;

%% Fehler berechnen
countsBG = sum(specBG(6500:7000,2));
dBG = sqrt(countsBG);
davBG = dBG/((7000-6500)+1);
d239 = sqrt(counts239);
d240 = sqrt(counts240);
d244 = sqrt(tracercounts);
fwhm = Ergebnis244{4,2};
tcorr = (time239/timeBG);

% Atomzahl 239-Error
dA239 = sqrt((tracer*d239/tracercounts)^2 + (counts239*tracer*d244/tracercounts^2)^2);
% Atomzahl 240-Error
dA240 = sqrt((tracer*d240/tracercounts)^2 + (counts240*tracer*d244/tracercounts^2)^2);
% Fehler Eff
dEff = d244/tracer;
% Fehler LOD
dLOD = sqrt((davBG/eff*(fwhm*tcorr + 3*(fwhm*tcorr/(2*sqrt(avBG*fwhm*tcorr))))^2 + ((avBG*fwhm*tcorr + 3*sqrt(avBG*fwhm*tcorr))*dEff/eff)^2);
% Fehler ratio
dratio = sqrt((d240/counts239)^2 + (counts240*d239/counts239^2)^2);
% Fehler massBG
dmassBG = davBG*(time239/timeBG)*Ergebnis244{4,2};

% Ergebnis mit Fehlern
fullnames = {'Counts 244','dCounts 244','Counts 239','dCounts 239','Counts 240','dCounts240','Atome 239','dAtome 239','Atome 240','dAtome 240','240/239 Ratio','dRatio','Effizienz','dEffizienz','BG/Masse','dBG/Masse','LOD','dLOD'};
fullvalues = {tracercounts;d244;counts239;d239;counts240;d240;atoms239;dA239;atoms240;dA240;ratio;dratio;eff;dEff;massBG;dmassBG;LOD;dLOD};
fullresults = horzcat(fullnames,fullvalues);
% Abspeichern
fullresulttable = table(fullresults);
writetable(fullresulttable,strcmp(fname, '_Auswertung_Fehler','.txt'),'Delimiter','\t','WriteVariableNames',false);

% Ergebnis
names = {'Ereignisse Pu-244','Ereignisse Pu-239','Ereignisse Pu-240','Atome Pu-239','Atome Pu-240','240/239 Ratio','Effizienz','BG/Masse','LOD'};
values = {tracercounts;counts239;counts240;atoms239;atoms240;ratio;eff;massBG;LOD};
results = horzcat(names,values);

% Abspeichern des Ergebnisses (gerundete Ergebnisse, ohne Rundung siehe Variable "results" (wird nicht abgespeichert))
saveresults = results;
saveresults{1,2} = num2str(results{1,2}, '%d');
saveresults{2,2} = num2str(results{2,2}, '%d');
saveresults{3,2} = num2str(results{3,2}, '%d');
saveresults{4,2} = num2str(results{4,2}, '%.1e');
saveresults{5,2} = num2str(results{5,2}, '%.1e');
saveresults{6,2} = num2str(results{6,2}, '%.2f');
saveresults{7,2} = num2str(results{7,2}, '%.1e');
saveresults{8,2} = num2str(results{8,2}, '%.1f');
saveresults{9,2} = num2str(results{9,2}, '%.1e');
resulttable = table(saveresults);
writetable(resulttable,strcmp(fname, '_Auswertung','.txt'),'Delimiter','\t','WriteVariableNames',false);

% Formatierung, um noch die Ergebnisse nach Beendigung des Programms noch in einem Fenster auszugeben
clearvars allcat;
C = results;
AA = C(:,2);
AA{1} = num2str(AA{1}, ' -> %d\n');
AA{2} = num2str(AA{2}, ' -> %d\n');
AA{3} = num2str(AA{3}, ' -> %d\n');
AA{4} = num2str(AA{4}, ' -> %.1e\n');
AA{5} = num2str(AA{5}, ' -> %.1e\n');
AA{6} = num2str(AA{6}, ' -> %.2f\n');
AA{7} = num2str(AA{7}, ' -> %.1e\n');
AA{8} = num2str(AA{8}, ' -> %.1f\n');
AA{9} = num2str(AA{9}, ' -> %.1e\n');
showresults = horzcat(C(:,1),AA);
for i = 1:length(showresults)
    allcat(i) = {strcmp(showresults{i,1},showresults{i,2})};
end
allcat = horzcat({'\bKasperLab - Ergebnis der Auswertung\r\n'},{''},allcat);
CreateStruct.Interpreter = 'text';
CreateStruct.WindowStyle = 'non-modal';
msgbox(allcat,'KasperLab',CreateStruct);
```

H.1.1 Funktion zur Addition der einzelnen RIMS-Scans

```
%%%% Funktion: RIMS-Messungen aufaddieren
% Uebergeben werden die Dateinamen, ein Zusatz, der an den Dateinamen am Ende angehangen wird (versch. Isotope bspweise) und den
  Ordnerpfad zum abspeichern
% Ausgegeben wird das resultierende Spektrum sowie eine in .sum-Datei (tab-getrenntm ascii) abgespeichert
function [ausgabespektrum] = func_RIMS_addition(dateiliste,namenszusatz,speicherort)
filenames = {dateiliste.name};
spectrum = dlmread(filenames{1},';');
spectrum(:,2) = zeros(length(spectrum),1);
for i = 1:length(dateiliste)
    fileannouncement = filenames{i};
    dummiespectrum = dlmread(fileannouncement,'');
    spectrum(:,2) = spectrum(:,2) + dummiespectrum(:,2);
end
dlmwrite(strcat(speicherort,'\',namenszusatz,'.sum'),spectrum,'\t');
ausgabespektrum = spectrum;
disp('Done.')
end
```

H.1.2 Funktion zum Fit der Spektren

```
%%%% Funktion: Umweltproben-RIMS-Messungen fitten
% Automatische Peaksuche innerhalb eines Bereiches, Anpassung mit entsprechender Funktion gemaess der Anzahl von Peaks und Ausgabe/
  Abspeichern der Ergebnisse
% Uebergabe an die Funktion:
% Auswertordner = Ordner, in dem Umweltproben.m die .sum files erstellt hat
% und alle Auswertungen reinpackt (dahin wird auch exportiert)
% inputspektrum = 2-Spalten Array Kanal vs Ereignisse, das Umweltproben.m erstellt hat aus der Additions-Funktion
% fnoext, nur relevant fuer die Dateinamen beim Speichern, einfach die
% Massezahl des Isotops eingeben
% lmass = linke Grenze fuer Masse beim Fit
% rmass = rechte —"——
% isotop = Isotop, auf dass die Laser resonant eingestellt waren (fuer Bilder und FWHM Bestimmung)
% sample = Probenname aus Umweltproben, fuer Abbildungen und co
% shift = Verschiebung des Startwertes der Peakposition fuer den Fit (sieht man in [Isotop]-Peaksfound.png, falls er den Fit nicht
  durchfuehren kann (idR sagt er dann Inf or NaN values found).
% —> kann positiv oder negativ reingegeben werden (meistens nur negativ notwendig, wenn er einen Ausreisser nach rechts produziert bei
  kleinen Zaehlraten)
% prominence = Hier kann man bei der Peaksuche ihm die Prominence (ab _wann_ er einen Peak als solchen erkennt) eingeben, sodass er z.B.
  im 240-Scan den Peak findet (Standardwert = 5)

function [Ergebnistabelle,schumme] = func_GL_FIT_V2_Pu(auswertordner,inputspektrum,lmass,rmass,isotop,sample,shift,prominence)
close all;

ausgabe = cd(auswertordner); %Ordner mit RIMS Spektren + Fityk-Fit
ausgabe = auswertordner; %Ausgabeordner der exportierten Spektren
chanspec = inputspektrum;
fnoext = strcat(sample,'_', 'Pu-',num2str(isotop));
% Massenkalkulation m = ((t-A)/B)^2
A = -1.28474e+01;
B = 4.45096e+02;
massspec = [(((chanspec(:,1))-A)./B).^2,chanspec(:,2)];
% Umrechnung Masse in Kanale fuer fitplot nur von massleft bis massright
xfull = chanspec(:,1);
yfull = chanspec(:,2);
% Massenbereich fuer Peaksuche und -fit (sollte nur fuer beieinander liegende Peaks verwendet werden)
massleft = lmass;
massright = rmass;
chanright = round(B*sqrt(massright)+A);
chanleft = round(B*sqrt(massleft)+A);
leftindex = find(xfull == chanleft);
rightindex = find(xfull == chanright);
xfit = chanspec(leftindex:rightindex,1);
yfit = chanspec(leftindex:rightindex,2);
massxfit = massspec(leftindex:rightindex,1);
%% Peaks im Fitbereich suchen
% Abstand zwischen zwei Peaks mindestens: 0.3 Massen (keine Schwankungen als separate Peaks identifizieren)
separation = round(B*sqrt(239.3)+A)-round(B*sqrt(239)+A);
[heights,locs,widths,positions] = findpeaks(yfit,'MinPeakProminence',prominence,'Annotate','extents','MinPeakDistance',separation);

% Plot Gefundene Peaks
f1 = figure(1);
x_peaks = xfit(locs);
plot(xfit,yfit,'k',x_peaks,heights,'pr');
title({fnoext;'Gefundene Peaks';'},'Interpreter','none');
xlabel('Channel');
ylabel('Counts / a.u. ');
message = [num2str(length(locs)),' peak(s) found'];
disp(message)
```

H.1 Matlab-Routine zur Auswertung der Umweltproben

```
%Export der Figure als pdf und eps
exportfilename = strcat(fnoext,'_peaksfound');
exportoptions = {'-q101','-pdf','-eps','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

%% Abfrage, ob er Peaks gefunden hat oder nicht (ansonsten geht es ganz unten weiter)
if length(locs) > 0
    %%% Erstellen der Linearkombination aus Fitfunktionen fuer die gefundene
    %%% Anzahl Peaks
    %%% Gauss-Lorentz-Mix aus Hesse1999
    y = @(p,x)p(1)*(1+p(2)*(x-p(5))./(p(3)+p(4)*(x-p(5))))).^2.^-1.*exp((-1-p(2))*log(2)*(x-p(5))./(p(3)+p(4)*(x-p(5))))).^2;
    % p(1) = Peak height, p(2) = Lorentz-Gauss-mixing, p(3) = halbe FWHM, p(4) = asymmetry index, p(5) = Peak Position
    % Function Handle fuer eine Funktion in x mit n Parametern p(i)
    funksetup = @(p,x);
    % Anzahl der Peaks
    laenge = length(heights);
    counter = 0;
    sammelarray = cell(laenge,1);
    for i = 1:laenge
        temp = sprintf('p(%d)*(1+p(%d)*(x-p(%d))./(p(%d)+abs(p(%d))*(x-p(%d))))).^2.^-1.*exp((-1-p(%d))*log(2)*(x-p(%d))./(p(%d)+abs(p(%d))*(x-p(%d))))).^2',counter+1,counter+2,counter+5,counter+3,counter+4,counter+5,counter+2,counter+5,counter+3,counter+4,counter+5);
        counter = 5*i;
        sammelarray{i} = [temp];
    end
    % Aus den Strings jeweils einzeln eine ganze Funktion basteln (um einzeln zu plotten) als auch die Funktionen in Sammelarray als Summe fuer den Fit als eine Funktion zusammenfassen (i.e. die Einhuellende effektiv).
    % Zusaetzlich werden fuer jeden Peak die Startparameter fuer den Fit bestimmt
    LGsumfunc = funksetup;
    p0 = [];
    for j = 1:laenge
        %%% Funktion(en) basteln
        % Summenfunktion zusammensetzen
        LGsumfunc = horzcat(LGsumfunc,sammelarray{j},' ');
        % Eintraege in Sammelarray in einzelne Funktionen umwandeln
        sammelarray{j} = horzcat(funksetup,sammelarray{j});
    end
    %%% Parameter guess
    % Leerer Startparametervektor
    % Peakhoehe, nicht direkt mit maximaler Hoehe als Startparameter
    height0 = heights(j)*0.8;
    % Lorentz-Gauss-Mixing M
    M0 = 0.7;
    % Breite des Peaks
    width0 = widths(j)*0.8;
    % Asymmetrie
    asym0 = 0.1;
    % Peakpos
    center0 = xfit(locs(j))+shift; % -shift Kanale, falls der Peak nicht die uebliche Asymmetrie hat (bei kleinen Zaehlraten moeglich)
    % und zu hoeheren Massen weiter nach oben schwankt
    % Startparameter des Fits fuer Peak j in den Vektor packen
    p0 = horzcat(p0,height0,M0,width0,asym0,center0);
end
% Das letzte '+' aus der Funktion entfernen
LGsumfunc = LGsumfunc(1:end-1);
% Erstelle Fitfunktion aus dem String
LGsumfunc = str2func(LGsumfunc);

% Eigentlicher Fit
options = optimset('MaxIter',10000,'TolFun',1e-8); % Zahl der Iterationen und Toleranz des Funktionswertes
Anpassung = fitnlm(xfit,yfit,LGsumfunc,p0,'Options',options)

% Damit der Fit schoener aussieht beim Plotten
xsmooth = (linspace(xfit(1),xfit(end),(length(xfit)*1000)))'; % Erstellt einen Vektor fuer x-Werte, der 100x so viele Werte wie xfit
enthaeft
massxsmooth = linspace(massxfit(1),massxfit(end),(length(massxfit)*1000)); % Erstellt einen Vektor fuer x-Werte, der 100x so viele Werte
wie massxfit enthaelt

f2 = figure(2);
errorbar(xfit,yfit,sqrt(yfit),'ko','Markersize',3,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k');
hold on;
plot(xsmooth,predict(Anpassung,xsmooth),'r','LineWidth',1);
%Export der Figure als pdf und eps
exportfilename = strcat(fnoext,'_channelfit');
exportoptions = {'-q101','-pdf','-eps','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});
title({fnoext;''},'Interpreter','none');
xlabel('Channel');
ylabel('Counts / a.u. ');
hold on;
%% ----- Resizing der Abbildung -----%%
% Position [x y xsize ysize] der Figure abfragen
gcfold = get(gcf,'Position');
gcfnew = gcfold;
```

```
gcfnew = [364 316 750 510];
% Jetzt wird die Figure einfach resized und an den alten Positionswerten dargestellt
set(gcf,'Position',gcfnew);
func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht

% Fit in der Gesamtuebersicht mit Fehlerbalken
f3 = figure(3);
axis([236 248 0 (max(yfit)+max(yfit)*0.2)]);
hA = gca;
title({fnoext;''},'Interpreter', 'none');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u. ');
set(hA,'XMinorTick','On'); % Zwischenticks auf den Achsen
set(hA,'YMinorTick','On');
set(hA,'XTick',236:2:248);
hA.XAxis.MinorTickValues = [236:1:248];
set(hA,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen

%%----- Resizing der Abbildung -----%%
% Position [x y xsize ysize] der Figure abfragen
gcfold = get(gcf,'Position');
gcfnew = gcfold;
%gcfnew = [364 316 946 510];
gcfnew = [364 316 750 510];
% Jetzt wird die Figure einfach resized und an den alten Positionswerten dargestellt
set(gcf,'Position',gcfnew);
func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht
hold on;
errorbar(massspec(:,1),massspec(:,2),sqrt(massspec(:,2)),'ko','Markersize',3,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k');
hold on;
fitplot = plot(massxsmooth,predict(Anpassung,xsmooth),'r','LineWidth',1);
legend([fitplot],'Fit')
%Export der Figure als pdf und eps
exportfilename = strcat(fnoext,'_fullfit');
exportoptions = {'-q101','-pdf','-eps','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

% Fitparameter extrahieren
newcount = 0;
paratable = cell(8,laenge);
Value = cell(6,laenge);
StdErr = cell(6,laenge);
Ausgabefunktion = str2func(sammelarray{1});
Funktionswerte = zeros(length(xsmooth),laenge);
for g = 1:laenge
    Value(1:6,g) = {g,Anpassung.Coefficients.Estimate(newcount+1),Anpassung.Coefficients.Estimate(newcount+2),Anpassung.Coefficients.Estimate(newcount+3),Anpassung.Coefficients.Estimate(newcount+4),Anpassung.Coefficients.Estimate(newcount+5)};
    newcount = g*5;
    paratable(1:6,g) = Value(1:6,g);
    Funktionswerte(:,g) = Ausgabefunktion(cell2mat(Value(2:6,g)),xsmooth);
    paratable(7,g) = {round(integral(@(x)Ausgabefunktion(cell2mat(Value(2:6,g)),x),xsmooth(1),xsmooth(end)))};
    paratable(8,g) = {round(sqrt(paratable{7,g}))};
    schumme(g) = round(sum(Funktionswerte(:,g)));
}

%%%% Auch wenn Anpassung der Kurven sowie Flaechenintegral sehr gut herauskommen, ergibt die FWHM bei kleineren Peaks mitunter keinen Sinn -> wird hier haendisch fuer Bestimmung des BG/Masse und LOD neu bestimmt.
if isotop == 244
    %%% Halbwertsbreite des Fits grob abschuetzen
    % Maximum der Funktionswerte des Fits
    maxi = max(Funktionswerte(:,g));
    % Suche Index in Array, der das Maximum enthaelt
    indexmax = find(Funktionswerte(:,g)==maxi);
    % Aus den sehr fein verteilten xsmooth-Werten suchen wir uns jetzt den HM-Wert und bestimmen entsprechend dann die FWHM neu
    [~, HMindeleft] = min(abs(Funktionswerte(1:indexmax,1)-maxi/2));
    hilfswerte = Funktionswerte(indexmax:end);
    [~, hilfindex] = min(abs(hilfswerte(:,1)-maxi/2));
    HMindexright = find(Funktionswerte(:,1)==hilfswerte(hilfindex));
    AALEFT = xsmooth(HMindeleft);
    AARIGHT = xsmooth(HMindexright);
    FWHM = abs(AARIGHT-AALEFT);
    paratable(4,1) = FWHM;
    neugemacht = 'FWHM neu bestimmt (244-Fit)';
    disp(neugemacht)
else
    nixgemacht = 'Width aus Fit uebernommen (239/240-Fit)';
    disp(nixgemacht)
end
end
Name = {'Peak Number';'Height';'Lorentz-Gauss Mixing Ratio';'Width (FWHM/2)';'Asymmetry Index';'Peak Position';'Area';'sqrt(Area)'};
paratable = horzcat(Name,paratable);
tableau = table(paratable);
```

```

% Plot mit Einzelfits
f4 = figure(4);

axis([floor(massleft) ceil(massright) 0 (max(yfit)+max(yfit)*0.1)]);
hA = gca;
title({fnoext;'}, 'Interpreter', 'none');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u. ');
set(hA, 'XMinorTick', 'On'); % Zwischenticks auf den Achsen
set(hA, 'YMinorTick', 'On');
set(hA, 'XTick', floor(massleft):2:ceil(massright));
hA.XAxis.MinorTickValues = [floor(massleft):1:ceil(massright)];
set(hA, 'TickDir', 'Out'); % Ticks zeigen nach aussen
%%----- Resizing der Abbildung -----%%
gcfold = get(gcf, 'Position');
gcfnew = gcfold;
gcfnew = [364 316 750 510];
% Jetzt wird die Figure einfach resized
set(gcf, 'Position', gcfnew);
func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht
hold on;
scatter(massxfit, yfit, 12, 'k', 'filled');
hold on;
sumplot = plot(massxsmooth, predict(Anpassung, xsmooth), '—r', 'LineWidth', 1);
for h = 1:laenge
    singleplot = plot(massxsmooth, Funktionswerte(:,h), 'b', 'LineWidth', 1);
end
legend([sumplot singleplot], 'Einhuellende', 'Einzelfits')

% Plot des nackten Spektrums
f5 = figure(5);
plot(massspec(:,1), massspec(:,2), 'k', 'LineWidth', 1);
axis([236 248 0 (max(yfit)+max(yfit)*0.1)]);
title({fnoext;'}, 'Interpreter', 'none');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u. ');
hA = gca;
set(hA, 'XMinorTick', 'On'); % Zwischenticks auf den Achsen
set(hA, 'YMinorTick', 'On');
set(hA, 'XTick', 236:2:248);
hA.XAxis.MinorTickValues = [236:1:248];
set(hA, 'TickDir', 'Out'); % Ticks zeigen nach aussen
%%----- Resizing der Abbildung -----%%
gcfold = get(gcf, 'Position');
gcfnew = gcfold;
gcfnew = [364 316 750 510];
% Jetzt wird die Figure einfach resized
set(gcf, 'Position', gcfnew);
func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht
%Export der Figure als pdf und eps
exportfilename = strcat(fnoext, '_nofit');
exportoptions = {'-q101', '-pdf', '-eps', '-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

% Plot mit Einzelfits und LinePlot
f7 = figure(7);
plot(massspec(:,1), massspec(:,2), 'k', 'LineWidth', 1);
hold on;
sumplot = plot(massxsmooth, predict(Anpassung, xsmooth), 'b', 'LineWidth', 1);
for h = 1:laenge
    singleplot = plot(massxsmooth, Funktionswerte(:,h), 'r', 'LineWidth', 1);
end
axis([236 248 0 (max(yfit)+max(yfit)*0.1)]);
hA = gca;
title({fnoext;'}, 'Interpreter', 'none');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u. ');
set(hA, 'XMinorTick', 'On'); % Zwischenticks auf den Achsen
set(hA, 'YMinorTick', 'On');
set(hA, 'XTick', 236:2:248);
hA.XAxis.MinorTickValues = [236:1:248];
set(hA, 'TickDir', 'Out'); % Ticks zeigen nach aussen
legend([sumplot singleplot], 'Einhuellende', 'Einzelfits')
%%----- Resizing der Abbildung -----%%
gcfold = get(gcf, 'Position');
gcfnew = gcfold;
gcfnew = [364 316 750 510];
% Jetzt wird die Figure einfach resized
set(gcf, 'Position', gcfnew);

```

```
func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht

% Plot mit Einzelfits und Errorbars
f9 = figure(9);
errorbar(massspec(:,1),massspec(:,2),sqrt(massspec(:,2)),'ko','Markersize',3,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k')
hold on;
for h = 1:laenge
    singleplot = plot(massxsmooth,Funktionswerte(:,h),'-b','LineWidth',1);
end
axis([floor(massleft) ceil(massright) 0 (max(yfit)+max(yfit)*0.2)]);
hA = gca;
title({fnoext;''},'Interpreter','none');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u.');
```

set(hA,'XMinorTick','On'); % Zwischenticks auf den Achsen
set(hA,'YMinorTick','On');
set(hA,'XTick',floor(massleft):2:ceil(massright));
hA.XAxis.MinorTickValues = [floor(massleft):1:ceil(massright)];
set(hA,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen
legend([singleplot],'Einzelfits')

%%----- Resizing der Abbildung -----%%
gcfold = get(gcf,'Position');
gcfnew = gcfold;
gcfnew = [364 316 750 510];
% Jetzt wird die Figure einfach resized
set(gcf,'Position',gcfnew);
func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht

%Export der Figure als pdf und eps
exportfilename = strcat(fnoext,'_singleplot_errorbars');
exportoptions = {'-q101','-pdf','-eps','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

%% Export und Verarbeitung der relevanten Daten

% Fitparameter
writetable(tableau, strcat(fnoext, '_parameters', '.txt'), 'Delimiter', '\t', 'WriteVariableNames', false);

%% Abspeichern der Bilder
% Gefundene Peaks im gewaehlten Bereich, die angefittet wurden
exportfilename = strcat(fnoext, '_peaksfound', '.png');
print(f1,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Fitbereich "Nahaufnahme", zur Qualitaetskontrolle
exportfilename = strcat(fnoext, '_channelfit', '.png');
print(f2,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Breiter Bereich mit Fitkurve, fuer Bericht
exportfilename = strcat(fnoext, '_fullfit', '.png');
print(f3,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Fitbereich mit Einzelfits, zur Qualitaetskontrolle
exportfilename = strcat(fnoext, '_singlefit', '.png');
print(f4,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Export des Spektrums ohne Fit, breiter Bereich
exportfilename = strcat(fnoext, '_nofit', '.png');
print(f5,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Export des Massenspektrums mit Fits und Envelope, alles LinePlot...
exportfilename = strcat(fnoext, '_lineplot_fits', '.png');
print(f7,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Export des Massenspektrums mit Fits und Envelope, alles LinePlot...
exportfilename = strcat(fnoext, '_singleplot_errorbars', '.png');
print(f9,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

%% Uebergabe aller Parameter durch die Funktion
Ergebnistabelle = paratable;

%% Falls er keine Peaks gefunden hat
else
f6 = figure(6);
errorbar(massspec(:,1),massspec(:,2),sqrt(massspec(:,2)),'ko','Markersize',3,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k')
axis([236 248 0 (max(yfit)+max(yfit)*0.2)]);
hA = gca;
title({fnoext;''},'Interpreter','none');
xlabel('m / Z');

```

ylabel('Counts / a.u. ');
set(hA,'XMinorTick','On'); % Zwischenticks auf den Achsen
set(hA,'YMinorTick','On');
set(hA,'XTick',236:2:248);
hA.XAxis.MinorTickValues = [236:1:248];
set(hA,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen
func_plotbox(gca)
%Export der Figure als pdf und eps
exportfilename = strcat(fnoext,'_nopeaksfound');
exportoptions = {'-q101','-pdf','-eps','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

% Plot mit Einzelfits und LinePlot

f8 = figure(8);
plot(massspec(:,1),massspec(:,2),'k','LineWidth',1);
axis([236 248 0 (max(yfit)+max(yfit)*0.2)]);
hA = gca;
title({fnoext;''},'Interpreter','none');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u. ');
set(hA,'XMinorTick','On'); % Zwischenticks auf den Achsen
set(hA,'YMinorTick','On');
set(hA,'XTick',236:2:248);
hA.XAxis.MinorTickValues = [236:1:248];
set(hA,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen
func_plotbox(gca)
% Export des Spektrums ohne Fit, breiter Bereich
exportfilename = strcat(fnoext,'_nopeak','.png');
print(f8,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Export des Spektrums ohne Fit, breiter Bereich, LinePlot
exportfilename = strcat(fnoext,'_nopeak_lineplot','.png');
print(f8,fullfile(ausgabe,exportfilename),'-dpng','-r300');

%%% Uebergabe aller Parameter durch die Funktion
Ergebnistabelle = cell(8,2);
Ergebnistabelle(1:end,1:end) = {0};
schumme = 0;

%% Ende des IF-Statements von oben
end

%%%%%% ENDE DER FUNKTION
end

```

H.1.3 Funktion zur Formatierung des Plots

```

%%% Funktion: Box ohne Ticks oben und rechts um Plot
% Diese Funktion baut einfach nur eine Box um einen Plot herum, die oben und rechts keine Ticks hat (notwendiger Workaround in Matlab).
% Uebergabe an die Funktion:
function func_plotbox(currfighandle)
% Handle der aktiven Achsen abfragen
a = currfighandle;
% Deaktivieren der "Box" um die Achse und der Hintergrundfarbe
set(a,'box','off','color','none')
% Neue, leere Achsen mit Box, aber ohne Ticks erstellen
b = axes('Position',get(a,'Position'),'box','on','xtick',[],'ytick',[],'XLim',get(a,'XLim'),'YLim',get(a,'YLim'));
% Urspruengliche Originalachse wieder als aktive Achse setzen
axes(a)
% Beide Achsen miteinander verlinken, falls gezoomt wird
linkaxes([a b])
end

```

H.2 Matlab-Routinen zur Auswertung von SIMS-Messungen

H.2.1 Einlesen und abspeichern der .grd Rohdaten

Die Routine zum Einlesen der .grd-Rohdaten in Matlab basiert auf dem Matlab-Skript *GRDimport* von Ohlhausen [218], zu finden unter <https://www.nb.uw.edu/mvsa/grd-import>.

```
%%-----%%
%% Generiert .mat-Files aus den .grd-Rohdaten, die alle relevanten Dinge wie tofs,scans, shots, etc. enthalten sodass man diese
%% schneller einlesen kann

tic
clc;
clear all;
close all;
%%% Damit alle Achsen in Figures schwarz und nicht grau sind und
%%% die Schrift was groesser, Ticklaenge und Linienbreite der Achsen genormt.
set(groot,{'DefaultAxesXColor','DefaultAxesYColor','DefaultAxesZColor','DefaultAxesFontSize','DefaultAxesTickLength',
DefaultAxesLineWidth'},{'k','k','k',12,[0.02 0.035],1})
addpath('U:\Dissertation\Matlab\SIMS_Eval\functions'); %Da rufen wir spaeter eine Funktion von auf

%%% Hier jetzt ueber mehrere Ordner

% Alle Dateien und Unterordner im Ordner abgreifen.
files = dir('F:\Messungen\NTK17noExp_mit_MAT\20180621');
% Vektor erstellen (boolean), was davon Ordner sind.
dirFlags = [files.isdir];
% Extrahiere nur die, die Ordner sind.
subFolders = files(dirFlags);
% Ordnernamen ablegen.
for k = 1 : length(subFolders)
    ordnernamen{k} = [subFolders(k).folder,'\ ',subFolders(k).name,'\'];
end
clear dirFlags subFolders;
ordnernamen = sort(ordnernamen);

for j = 1:length(ordnernamen)
    %----- Das hier verarbeitet die eigentlichen .grd files -----%%
    datenordner = (ordnernamen{j}); % Hier muss ein "\ " an das Ende des Ordnernamens!
    cd(datenordner);
    Outputordner = strcat(datenordner,'MAT_files');
    if ~exist('MAT_files','dir')
        mkdir('MAT_files');
    end

    inhalt = dir(fullfile(datenordner,'*.grd'));
    filenames = {inhalt.name};

    % Sortieren der Dateiliste mit externer Funktion natsortfiles
    % (https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/47434-natural-order-filename-sort)
    filenames = natsortfiles(filenames);
    for i = 1:length(filenames)
        % Files groesser als 5 GB ueberspringen wir, da muss ohnehin nicht alles eingelesen werden (macht eine separate Routine)
        if inhalt(i).bytes < 5e9 % entspricht 5 GB
            func_parseGRD(datenordner,Outputordner,filenames{i});
        else
            disp('Datei zu gross, wird uebersprungen');
        end
    end
end
end
toc
```

Funktion zum Einlesen der Rohdaten

```
function func_parseGRD(pathname,speicherordner,filename)

%%% Damit alle Achsen in Figures schwarz und nicht grau sind und
%%% die Schrift was groesser, Ticklaenge und Linienbreite der Achsen genormt.
set(groot,{'DefaultAxesXColor','DefaultAxesYColor','DefaultAxesZColor','DefaultAxesFontSize','DefaultAxesTickLength',
DefaultAxesLineWidth'},{'k','k','k',12,[0.02 0.035],1})
```

H.2 Matlab-Routinen zur Auswertung von SIMS-Messungen

```
addpath('.\functions'); % Da rufen wir spaeter eine Funktion von auf

handles.Status = 'Opening Header File'
cd(pathname);
fileroot=filename(1:size(filename,2)-4);
fileroot1=filename(1:size(fileroot,2)-4);
filebmp=[fileroot '.bmp'];
filemat=[fileroot1 '.mat'];
fileheader=[fileroot(1:size(fileroot,2)-4) '.properties.txt'];

% Informationen aus Header in Cell-Array abspeichern (exportiert aus SL >= 6)
fid = fopen(fileheader);
Header = textscan(fid, '%s %s %s %s', 'delimiter', '\t');
fclose(fid);

% Extrahiere Informationen aus Header
CalK0= str2num(char(Header{1,3}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Context.MassScale.K0')))));
CalSF = str2num(char(Header{1,3}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Context.MassScale.SF')))));
TotalShots = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Measurement.PIShots')))));
TotalScans = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Measurement.ScanNumber')))));
stageraster = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Registration.Raster.StageRaster')))));
if stageraster==1
    rawnrows = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Registration.Raster.StageRaster.TotalResolution.X')))));
else
    rawnrows = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Registration.Raster.Resolution')))));
end
rawncols=rawnrows;
rawndepths=TotalScans;
ShotsPerPixel = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Registration.Raster.ShotsPerPixel')))));
LowerMass = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Measurement.LowerMass')))));
UpperMass = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Measurement.UpperMass')))));
SICount = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Measurement.SICount')))));
FOV = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Registration.Raster.FieldOfView')))));
shotpxmax = str2num(char(Header{1,2}(find(strcmp(Header{1,1}, 'Registration.Raster.ShotsPerPixel.Max')))));
removal = shotpxmax * (rawncols)^2-1;

handles.Status='Header File Loaded'

if filename

%% Auslesen der eigentlichen Rohdaten

fid = fopen([pathname, filename]);
handles.Status = 'Parsing Raw (GRD) File'
fid
counter = 0;
fprintf('Reading Data...\n');
arsize=10*1024;
read_res = 1;
numar=(1+fix(SICount/arsize));
lastarsize=SICount-(arsize*(numar-1));

sammel = zeros(SICount,6);
dummyar=zeros(5,arsize);
for i=1:numar
    % Daten Block fuer Block einlesen

    if i==numar
        dummyar=fread(fid,[5,lastarsize], 'uint32');
        asize=lastarsize;
    else
        dummyar=fread(fid,[5,arsize], 'uint32');
        asize=arsize;
    end
    for j=1:asize
        counter=counter+1;

        % In Liste einsortieren - fuer scan, x und y Koordinate jeweils +1, damit es von 1-256 (also Pixeln) bzw. 1-ScanNumber geht
        sammel(counter,1) = dummyar(1,j)+1; % fscan
        sammel(counter,2) = dummyar(3,j)+1; % fx
        sammel(counter,3) = dummyar(4,j)+1; % fy
        sammel(counter,4) = dummyar(5,j); % ftof
        sammel(counter,5) = fx * 1985 + fy; % Unique ID fuer jedes x-y Koordinatenpaar
        sammel(counter,6) = dummyar(2,j); % fshot

    end
    fprintf('Block %d von %d verarbeitet\n',i,numar);
    clear dummyar fscan fx fy ftof;
end

% Zeilen mit Artefakten aus sammel loeschen (keine echten Messdaten)
delindex = ismember(sammel(:,6),removal);
```

```
sammel(delindex,:) = [];  
  
% sammel aufsteigend nach uniqueIDs sortieren  
sammel = sortrows(sammel,5);  
  
% sammel als MAT-File abspeichern, dass man es spaeter schnell  
% wieder einladen kann  
save(strcat(speicherordner,'\','filemat'),'sammel','rawncols','CaLSF','CaLK0','FOV','-v7.3');  
  
else  
    error('No file loaded.');
```

H.2.2 Verarbeitung der konvertierten Rohdaten

```
tic  
  
clc;  
clear all;  
close all;  
%%% Damit alle Achsen in Figures schwarz und nicht grau sind und  
%%% die Schrift was groesser, Ticklaenge und Linienbreite der Achsen genormt.  
set(groot,{'DefaultAxesXColor','DefaultAxesYColor','DefaultAxesZColor','DefaultAxesFontSize','DefaultAxesTickLength','  
DefaultAxesLineWidth'},{'k','k','k',12,[0.02 0.035],1})  
addpath('U:\Dissertation\Matlab\SIMS.Eval\functions'); % Da rufen wir spaeter eine Funktion von auf  
addpath('U:\Dissertation\Matlab\export_fig\export_fig'); % Da wird die 3rd Party Toolbox export_fig von aufgerufen  
  
% In den Ordner der Messung wechseln  
cd('E:\SIMS.DISS\Bias_Scan\20180522');  
  
[filename,pathname,filterindex] = uigetfile('*.mat');  
fileroot=filename(1:size(filename,2)-4);  
cd(pathname);  
Outputordner = strcat(pathname,'\','fileroot');  
if ~exist (fileroot, 'dir')  
    mkdir(fileroot);  
end  
  
% Verweis auf .mat-File, um nur benoetigte Variablen in den Arbeitsspeicher zu laden  
rawmatfile = matfile(filename);  
varList = who(rawmatfile); % Liste der im .mat abgelegten Variablen  
  
% Lade .mat-File mit Massenkalkibration gemaess tof = A * sqrt(m) + B  
load(strcat(fileroot,'_kalib.mat'));  
  
% Lade .mat-File mit abzubildenden Massenbereichen  
[rangefilename,~,~] = uigetfile('*.mat');  
load(rangefilename);  
masses = userranges;  
[laenge,breite] = size(masses);  
clear userranges;  
  
% Alles aus dem Rohdaten .mat-File laden, was spaeter benoetigt wird und nicht permanent neu eingelesen werden soll  
rawncols = rawmatfile.rawncols;  
FOV = rawmatfile.FOV;  
platzhalter = zeros(length(rawmatfile.sammel(:,5)),1); % Zur Memory-preallocation  
filldummy = zeros(rawncols,rawncols); % dito  
  
% Hier werden spaeter relevante Daten abgespeichert  
fullnames = {'Masse','Intensitaet','Massleft','Massright'};  
  
% Schleife ueber alle Massranges  
for ranges = 1:laenge  
  
% Kanal- und Massengrenzen festlegen  
chanleft = masses(ranges,1);  
chanright = masses(ranges,2);  
tofrange = chanleft:1:chanright;  
massleft = ((chanleft-B)./A).^2;  
massright = ((chanright-B)./A).^2;  
midmass = (massleft+massright)/2; % Schwerpunkt der Massranges -> "Ausgewaehlte Masse"  
  
% Auswahl verschiedener Funktionsvarianten zum Erstellen von Spektren und SI-Images  
  
% Funktion zur Erstellung und Abspeichern eines Spektrums  
SPECallcounts = func_DISS.createSpectrum(tofrange,A,B,rawmatfile,fileroot,Outputordner,midmass);  
  
% Funktion zur Erstellung und Abspeichern eines SI-Images
```

```

IMallcounts = func_DISS_CreateImage(tofrange,midmass,rawmatfile,FOV,rawncols,fileroot,Outputordner,filldummy);

% Funktion zum Binnens eines Images
binIMallcounts = func_DISS_binningImage(tofrange,midmass,rawmatfile,FOV,rawncols,fileroot,Outputordner,filldummy,4);

% Ergebnisse passend zu den Massranges abspeichern
fullvalues{ranges,1} = midmass;
fullvalues{ranges,2} = SPECallcounts;
fullvalues{ranges,3} = massleft;
fullvalues{ranges,4} = massright;

end % Ende des for-Loop

% Abspeichern der Ergebnisse
full = vertcat(fullnames,fullvalues);
fulltable = table(full);
writetable(fulltable,fullfile(Outputordner, strcat(rangefilename, '_Intensities', '.txt')), 'Delimiter', '\t', 'WriteVariableNames', false);

toc

```

Funktion zur Erstellung von Massenspektren

```

%%----- Plottet eine vorgegebene Range in m/Z -----%%
%% Inputs:
% 1) "spectratofrange" -> TOFrage, von der das Spektrum erzeugt werden soll (in 1er Schritten)
% 2) "A" und "B" - Kalibrationsparameter fuer das jeweilige Spektrum
% 3) "rawdatamatfile" - die matfile-Variable, die der Funktion Zugriff auf die Datei auf der Festplatte erlaubt
% 4) "measurement" - Name der Messung/Messdatei
% 5) "Outputordner" - Ordner, in dem die Abbildungen der Spektren abgespeichert werden sollen
% 6) "midmass" - Mitte (Iwert) der beiden Grenzen der tofrange in Massen -> entspricht der geplotteten Masse

function allcounts = func_DISS_createSpectrum(spectratofrange,A,B,rawdatamatfile,measurement,Outputordner,midmass)

%%%% Damit alle Achsen in Figures schwarz und nicht grau sind und
%%%% die Schrift was groesser, Ticklaenge und Linienbreite der Achsen genormt.
set(groot,{'DefaultAxesXColor','DefaultAxesYColor','DefaultAxesZColor','DefaultAxesFontSize','DefaultAxesTickLength',
DefaultAxesLineWidth'},{'k','k','k',12,[0.02 0.035],1})
addpath('U:\Dissertation\Matlab\SIMS_Eval\functions'); % Da rufen wir spaeter eine Funktion von auf
addpath('U:\Dissertation\Matlab\export_fig\export_fig'); % Da wird die 3rd Party Toolbox export_fig von aufgerufen

% Histogramm der Counts zum Plotten der Range erstellen
[temphist,-] = histc(rawdatamatfile.sammel(:,4),spectratofrange);
allcounts = sum(temphist);

% Massenkalibration und erstellen der Plotdaten
massscalib = [((spectratofrange' - B)./A).^2 temphist];

% Groesseren Massenbereich erstellen
bigtofrange = (A*sqrt(massscalib(1,1)-0.3)+B):1:(A*sqrt(massscalib(end,1)+0.3)+B);
[bighist,-] = histc(rawdatamatfile.sammel(:,4),bigtofrange);
bigmassscalib = [((bigtofrange' - B)./A).^2 bighist];

% Speichern des Spektrums mit Header im weiteren Massenbereich
fspectrum = figure('Name',measurement);
set(gcf,'Position',[364 316 750 510]);

plot(bigmassscalib(:,1),bigmassscalib(:,2),'k');
title(['Messung: ',measurement];['Gesamtintensitaet: ',num2str(allcounts),' Counts'];['Masse: ',num2str(midmass),' m/Z']], 'Interpreter',
'none');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u. ');
axis([bigmassscalib(1,1) bigmassscalib(end,1) 0 (max(temphist)+max(temphist)+0.1)]);
hA = gca;
set(hA,'XMinorTick','On'); % Mit minor ticks
set(hA,'YMinorTick','On');
set(hA,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen

func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht
hold on;

% Abspeichern
exportfilename = fullfile(Outputordner, strcat(measurement, '-', num2str(midmass), '_HEADER'));
exportoptions = {'-q101', '-pdf', '-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});
close all;

%% Erstellen des Spektrums ohne Header im exakten Massenbereich der TOFs

```

```
fspectrum = figure('Name',measurement);
set(gcf,'Position',[364 316 750 510]);

plot(massscalib(:,1),massscalib(:,2),'k');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u.');
```

axis([massscalib(1,1) massscalib(end,1) 0 (max(temphist)+max(temphist)*0.1)]);
%set(gca,'YScale','log')
hA = gca;
set(hA,'XMinorTick','On'); % Mit minor ticks
set(hA,'YMinorTick','On');
set(hA,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen

func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht
hold on;

% Abspeichern
exportfilename = fullfile(Outputordner, strcat(measurement, '_', num2str(midmass), '_EXAKTRANGE'));
exportoptions = {'-q101', '-pdf', '-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});
close all;

% Speichern des Spektrums ohne Header im weiteren Massenbereich
fspectrum = figure('Name',measurement);
set(gcf,'Position',[364 316 750 510]);

plot(bigmassscalib(:,1),bigmassscalib(:,2),'k');
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u.');

axis([bigmassscalib(1,1) bigmassscalib(end,1) 0 (max(temphist)+max(temphist)*0.1)]);
hA = gca;
set(hA,'XMinorTick','On'); % Mit minor ticks
set(hA,'YMinorTick','On');
set(hA,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen

func_plotbox(gca);
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht
hold on;

% Abspeichern
exportfilename = fullfile(Outputordner, strcat(measurement, '_', num2str(midmass), '_NOHEADER'));
exportoptions = {'-q101', '-pdf', '-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});
close all;

% Einen grosseren Massenbereich plotten mit Markierung des integrierten Bereichs
% Erstellen des Spektrums - GROSSE RANGE - ohne Header
fspectrum = figure('Name',measurement);
set(gcf,'Position',[364 316 750 510]);

hA = gca;
set(gcf, 'Color', 'w'); % Weisser Rand, statt original grau, wie man es im Image sieht

% Farben der Flaechen unter dem Integrationsbereich
H1=area(massscalib(:,1),massscalib(:,2), 'FaceColor',[93/255,1,35/255], 'LineStyle','none', 'EdgeColor','none', 'ShowBaseLine','off', 'FaceAlpha',0.5);
set(gca,'XMinorTick','On'); % Mit minor ticks
set(gca,'YMinorTick','On');
set(gca,'TickDir','Out'); % Ticks zeigen nach aussen
hold on;

% Plot des Spektrums
plot(bigmassscalib(:,1),bigmassscalib(:,2),'k');
%axis([bigmassscalib(1,1) bigmassscalib(end,1) 0 350]);
axis([bigmassscalib(1,1) bigmassscalib(end,1) 0 (max(temphist)+max(temphist)*0.1)]);
xlabel('m / Z');
ylabel('Counts / a.u.');

func_plotbox(gca);

% Abspeichern
exportfilename = fullfile(Outputordner, strcat(measurement, '_', num2str(midmass), '_MARKEDRANGE'));
exportoptions = {'-q101', '-pdf', '-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

exportfilename = strcat('\', measurement, '_', num2str(midmass), '_MARKEDRANGE.png');
print(gcf, fullfile(Outputordner, exportfilename), '-dpng', '-r300');

close all;

% Alle Variablen i.e. RAM wieder freigeben

```
clear temphist masscalib bigtofrange bighist bigmasscalib fspectrum;
close all;

% Ende der Funktion
end
```

Funktion zur Erstellung von SI-Bildern

Die in den SI-Bildern verwendeten Farbtabellen (“Colormaps“) *Viridis* und *WYSIWYG* entstammen [219].

```
%% Erzeugt das (chemical) Image einer vorgegebenen Range
%% Inputs:
% 1) "imagetofrange" – in 1er Schritten Range der zu plottenden TOFs (gemaess Rohdaten)
% 2) "midmass" – Mitte(lwert) der beiden Grenzen der tofrange in Massen —> entspricht der geplotteten Masse
% 3) "rawdatamatfile" – die matfile-Variable, die der Funktion Zugriff auf die Datei auf der Festplatte erlaubt
% 4) "FOV, rawncols" – das FOV und die Auflöschung des gemessenen Images (enthalten in .mat-File)
% 5) "measurement" – Name der Messung
% 6) Outputordner – Ordner, in dem die Abbildungen mit den Spektren abgespeichert werden sollen
% 7) filldummy – vorher preallocated, Matrix des Images – mit Nullen gefuellt
% 8) platzhalter – dito, fuer IDShistogram, aus dem das ganze Image aufgebaut wird

function [IMallcounts] = func_DISS_CreateImage(imagetofrange,midmass,rawdatamatfile,FOV,rawncols,measurement,Outputordner,filldummy)

%%% Damit alle Achsen in Figures schwarz und nicht grau sind und
%%% die Schrift was groesser, Ticklaenge und Linienbreite der Achsen genormt.
set(groot,{'DefaultAxesXColor','DefaultAxesYColor','DefaultAxesZColor','DefaultAxesFontSize','DefaultAxesTickLength',
DefaultAxesLineWidth'},{'k','k','k',12,[0.02 0.035],1})
addpath('U:\Dissertation\Matlab\SIMS_Eval\functions'); %Da rufen wir spaeter eine Funktion von auf
addpath('U:\Dissertation\Matlab\export_fig\export_fig'); % Da wird die 3rd Party Toolbox export_fig von aufgerufen

% Vektoren zum Aufspannen der Matrix erstellen
xvec = (1:1:rawncols)';
yvec = repmat(xvec,length(xvec),1);
yvec = yvec(:);
xvec = repmat(xvec,[length(xvec) 1]);
% Unique-IDs erstellen (jede entspricht einer x-y Koordinate) – so genauso in den modifizierten Rohdaten in .mat-File hinterlegt
sortuniqueID = xvec * 1985 + yvec;
sortuniqueID = sort(sortuniqueID);
clear xvec yvec;

% Wo tauchte diese TOF-Range in den Rohdaten ueberall auf?
% Generiere eine Liste von Indizes, wo dies der Fall ist
IDXtofrange = ismember(rawdatamatfile.sammel(:,4),imagetofrange);
% Die generierte Matlab-structure kann nicht mit 0/1 indexiert werden, deswegen werden temporaer die uIDs aus den Rohdaten geladen
platzhalter = rawdatamatfile.sammel(:,5);
% Auswahl der uIDs (i.e. Koordinaten), wo diese TOfrange auftauchte
IDStofrange = platzhalter(IDXtofrange,1);
clear IDXtofrange;
% Histogramm dieser uniqueIDs erstellen
[IDShistogram,-] = histc(IDStofrange,sortuniqueID);
% Gesamtintensitaet berechnen
IMallcounts = sum(IDShistogram);

% Histogramm und relevante Daten in .mat-File abspeichern, um bei Bedarf das Image schneller rekonstruieren oder veraendern zu koennen
save(fullfile(Outputordner, strcat(measurement, 'IMAGE_Histogramm_at_Mass_', num2str(midmass), '.mat')), 'IDShistogram', 'IDStofrange',
sortuniqueID', 'midmass', '-v7.3');

% Arbeitsspeicher freigeben
clear IDStofrange IDShistoindex sortuniqueID;

% Matrix erstellen und plotten
filldummy = zeros(rawncols,rawncols);
k = 0;
for j = 1:rawncols
    for i = 1:rawncols
        filldummy(i,j) = IDShistogram(k+i,end);
    end
    k = k + rawncols;
end
clear IDShistogram;

%%% Fuer die Achsen und Skalierung des Images
conversion = FOV/rawncols; % num pro Pixel
x = 0:conversion:FOV;
y = fliplr(x); % Dreht den Zeilenvektor x effektiv um: z.B: 0 ... 500 —> 500 ... 0
stepsize = round(linspace(0,FOV,5));
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% PLOTTEN UND ABSPEICHERN IN VERSCHIEDENEN COLORMAPS %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%% Plot der Matrix/des Images in JET-Colormap mit Header
%%%% Plotten der matrix
upperLimit = max(max(filldummy));
clims = [0 upperLimit]; % Skalierungsbereich fuer Colorbar, von 0 bis zum groessten vorkommenden Wert
fimage = figure('Name',strcat(measurement,'_m_',num2str(midmass))); % Erstellt eine neue Figure, in der das Bild dargestellt wird
imagesc(x,y,filldummy,clims); % Mapping MIT Skalierung der Colorbar
%imagesc(x,y,filldummy); % Mapping OHNE Skalierung der Colorbar
axis image; % Behaelt Proportionen des Originalbildes bei, skaliert nur die Groesse mit - AUCH mit/ohne Colorbar!
colormap(jet);
c = colorbar;
c.Label.String = 'Intensitaet (Counts pro Pixel)';
title(['Messung: ',measurement];['FOV: ',num2str(FOV),'x',num2str(FOV),' mum, Aufloesung: ',num2str(rawncols),'x',num2str(rawncols),'
Pixel'];['Gesamtintensitaet: ',num2str(IMallcounts),' Counts'];['Masse: ',num2str(midmass),' m/Z'];[''],'Interpreter','none');
xlabel('mum');
ylabel('mum');
set(gca,'YDIR','normal');
set(gca,'XTick',stepsize); % Setzt die Custom XTicks fuer die gca mit den in stepsize definierten Schritten
set(gca,'YTick',stepsize); % Dito
set(gca,'XMinorTick','On');
set(gca,'YMinorTick','On');
set(gca,'TickDir','Out');

% Abspeichern mit Title/Header
exportfilename = fullfile(Outputordner,strcat(measurement,'_IMAGE_m_',num2str(midmass)));
exportoptions = {'-q101','-pdf','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

%% Deaktivieren des Titles und neu abspeichern
title('')
exportfilename = fullfile(Outputordner,strcat(measurement,'_IMAGE_NOHEAD_m_',num2str(midmass)));
exportoptions = {'-q101','-pdf','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

exportfilename = strcat('\',measurement,'_IMAGE_NOHEAD_m_',num2str(midmass),'_png');
print(gcf,fullfile(Outputordner,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Mit wysiwyg-colormap exportieren
load('COLORMAP_steal_wysiwyg_cont.mat')
colormap(stealmap);
exportfilename = fullfile(Outputordner,strcat(measurement,'_IMAGE_NOHEAD_WYSIWYG_m_',num2str(midmass)));
exportoptions = {'-q101','-pdf','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

exportfilename = strcat('\',measurement,'_IMAGE_NOHEAD_WYSIWYG_m_',num2str(midmass),'_png');
print(gcf,fullfile(Outputordner,exportfilename),'-dpng','-r300');

% Mit viridis-colormap exportieren
load('COLORMAP_steal_viridis.mat')
colormap(viridis);
exportfilename = fullfile(Outputordner,strcat(measurement,'_IMAGE_NOHEAD_VIRIDIS_m_',num2str(midmass)));
exportoptions = {'-q101','-pdf','-nofontswap'};
export_fig(exportfilename, exportoptions{:});

exportfilename = strcat('\',measurement,'_IMAGE_NOHEAD_VIRIDIS_m_',num2str(midmass),'_png');
print(gcf,fullfile(Outputordner,exportfilename),'-dpng','-r300');

close all;

end % Ende der Funktion
```

Abbildungsverzeichnis

2.1	Regime im Stoßkaskadenmodell nach Sigmund, aus [67].	8
2.2	Nukleares und elektronisches Bremsvermögen $\frac{dE}{dx}$ von Ga ⁺ -Primärionen in Gd, Berechnung mittels SRIM [69].	9
2.3	Sigmund-Thompson Energieverteilung (Gl. 2.5) nach dem Sputterprozess: Gd ($E_B = 3,57$ eV), Ti ($E_B = 4,89$ eV) und Ta ($E_B = 8,10$ eV).	10
2.4	Energieverteilung aller Stoßpartner in Richtung der Gd-Oberfläche, Simulation mittels SRIM [69].	11
2.5	Trajektorien für 25 keV Ga ⁺ -Primärionen und resultierende Stoßkaskaden beim Einfall im 45°-Winkel zur Oberflächennormalen auf ein Gd-Substrat, Simulation von 100 PI mittels SRIM [69].	12
2.6	Einflüsse der Probenmorphologie auf das Messsignal.	15
2.7	Vierniveau-Pumpschema im Ti:Sa-Laser. Die Schattierung in den Bändern zeigt von dunkel nach hell eine Abnahme in der Besetzungsdichte, nach [97].	18
2.8	Prinzip der mehrstufigen <i>Resonanzionisation</i> , aus [28].	19
2.9	A: Nichtresonante Ionisation, B: Autoionisation, C: Ionisation eines Rydberg-Zustands, schematische Darstellung, aus [28].	20
2.10	Prinzip eines Reflektron TOF-MS.	24
2.11	Prinzip der RIMS: Selektive Ionisation von Elementen mittels resonanten Laserlichtes in Kombination mit einer Selektion aller erzeugten Ionen mit gleichem m/Z-Verhältnis.	25
3.1	Schematische Darstellung des Aufbaus der verwendeten Ti:Sa Laser (aus [28]); 1: Einkoppelspiegel, 2: Fokussierlinse, 3: Lasermedium: Ti:Sa-Kristall, 4: Hohlspiegel, 5: Pockelszelle, 6: Endspiegel, 7: Lyot-Filter, 8: Etalon, 9: Auskoppelspiegel.	30
3.2	Schematische Darstellung des Strahlengangs des Laseraufbaus; 1: BBO-Kristall, 2: Polarisierender Strahlteilerwürfel, 3: Dichroitischer Spiegel, 4: Teleskope, 5: Einkopplung in Glasfaser zum RIMS- oder Laser-SNMS-System.	31
3.3	Probenhalter des RIMS-Systems sowie eine schematische Darstellung der Quellenregion.	32
3.4	Schematische Darstellung des RIMS-Systems, Darstellung nach [33].	33
3.5	Schematische Darstellung des TOF-SIMS III Systems: 1: Ga-LMIG, 2: Analytator, 3: Detektor, 4: Floodgun, 5: Einkopplung des Laserlichtes für SNMS-Messungen.	34

3.6	Schematische Darstellung der Ga-LMIG, Bezeichnungen entsprechen denen der entsprechenden Einstellungen am Gerät.	36
3.7	Schematische Darstellung des Analysators der TOF-SIMS.	38
3.8	Foto des TOF-SIMS III Systems; 1: Hauptkammer, 2: Schleusenkammer, 3: Ga-LMIG, 4: Analysator, 5: SI-Detektor, 6: Floodgun, 7: SE-Detektor, 8: 5-Achsen Translations- und Rotationseinheit des Probenisches, 9: Videokamera, 10: Schwanenhalslampe zur Probenillumination, 11: Einkopplung des Laserlichtes für SNMS-Messungen.	40
3.9	Probenhalter im inneren der Hauptkammer der SIMS sowie vlnr: 1: Floodgun, 2: Extraktor, 3: Ga-LMIG, 4: Kamera-Durchführung.	41
3.10	Aufbauten zur Strahlführung über das Glasfaserkabel vom Lasertisch in die TOF-SIMS.	42
3.11	Strahlprofil des Lasers über dem Podesthalter, nicht maßstabsgetreue Darstellung.	43
4.1	Schematische Darstellung des Elektrolyseaufbaus, aus [33].	47
4.2	α -Spektren von ^{240}Pu -Standardlösung sowie Fila- α 1–3 - die roten Linien markieren den Integrationsbereich.	54
4.3	Fila- α 1 und Fila- α 2, α -Spektren vor und nach dem Sputtern - die grüne Linie markiert die Lage der Linie.	56
4.4	Probenhalter mit Fila- α 3.	57
4.5	Fila- α 1 und Fila- α 2, RIMS-Spektren und Anpassungen.	58
4.6	Bodenprobe BP43096_14_1, Auswertung und Anpassung mit RIMS-TOOLS (links) oder der Matlab-Routine (rechts).	60
4.7	Bodenprobe BP43096_14_1, Ergebnis der Peaksuche und Fits der einzelnen Peaks.	61
4.8	SPUTTERALT, XPS-Übersichtsspektrum.	65
4.9	<i>SputterAlt</i> , XPS-Detailscans Cu-Regionen.	66
4.10	SPUTTERALT, XPS-Detailscan, C 1s.	68
4.11	Durchgeführte Modifikationen am Targethalter der Sputteranlage und Auswirkungen auf das Ar-Plasma.	69
4.12	Einfluss des Ar-Plasmas auf den Targethalter der Sputteranlage.	71
4.13	SPUTTERNEU, XPS-Übersichtsspektrum.	71
4.14	<i>SputterNeu</i> , XPS-Detailscans Ti- und Cu-Regionen.	73
4.15	Fila- α 4 vor und nach dem Sputtern - die grüne Linie markiert die Lage der Linie.	75
4.16	Probenhalter der RIMS-Apparatur (Stand 2014).	79
4.17	Spektren und Fit der RIMS-Messungen für die Proben Tc 97/99-1 & -2.	83
4.18	γ -Spektrum von 100 μl der ^{97}Tc -Stammlösung, Messzeit 257 516,6 s.	85
4.19	Massenspektrum der ^{97}Tc -Tracerlösung.	87
4.20	Massenspektren der Messungen für Mischlösung 1 und 2 mittels RIMS (links) und ICP-MS (rechts).	89
4.21	Massenspektrum der Bodenprobe, das Signal für ^{98}Tc und ^{99}Tc wurde zur besseren Darstellung der Daten mit fünf multipliziert.	93

5.1	Ablauf eines SIMS-Messzyklus, die gestrichelte Linie im Zeitdiagramm markiert den dargestellten Zeitpunkt.	96
5.2	Massenspektren und SI-Bilder eines Cu A-Grids im BUNCHED und IMAGE MODE, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 2 Scans.	99
5.3	TA-NP, Massenspektrum und Gesamtionenbild, 0–1145 m/Z und auf einem Foto der Probe gekennzeichnete Messposition.	103
5.4	TA-NP, Massenspektren und SI-Bilder Np, NpO, NpO ₂ , SIMS ⁺	105
5.5	TA-NP, Massenspektren und SI-Bilder Ta, TaO, TaO ₂ , SIMS ⁺	106
5.6	Verlauf der Ta- und Np-Signale für die Messungen TA-NP, TA-NP-SPUT-1–3.	109
5.7	SI-Bilder C, CH, CH ₂ , CH ₃ , Ta, TaO, TaO ₂ , SIMS ⁺	110
5.8	Massenspektren und SI-Bilder Np, NpO, NpO ₂ , SIMS ⁺	111
5.9	Probenpräparation von Diffusionsproben.	113
5.10	Zusammensetzung von Opalinuston, aus [5]. In Klammern sind die jeweiligen Hauptelemente der Bestandteile gegeben.	114
5.11	Massenspektren der der Pyritprobe.	116
5.12	Massenspektren der Referenzproben der Schichtsilikate.	117
5.13	Untersuchte Position auf Probe OPA-NP, der Pfeil markiert die Diffusionsrichtung von Primär- zu Sekundärseite.	118
5.14	OPA-NP, Massenspektren Schichtsilikate und Np.	119
5.15	OPA-NP, SI-Bilder Mg, Al, Si, K, Ca, Fe.	121
5.16	OPA-NP, SI-Bilder Summe S, SH, SO und Summe O, OH.	122
5.17	OPA-NP, SI-Bilder Mg, Al, Si, K, Ca, Fe.	123
6.1	Massenspektren und SI-Bilder eines Cu A-Grids im CROSSOVER MODE (2,5 mm Abstand) und IMAGE MODE (1,5 mm Abstand), $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 30 Scans.	126
6.2	Ablauf eines SNMS-Messzyklus, die gestrichelte Linie im Zeitdiagramm markiert den dargestellten Zeitpunkt.	130
6.3	Sekundärionensignal im Massenbereich m/Z 230–280 bei verschiedenen BI-AS-Spannungen.	132
6.4	Massenspektren einer $2 \cdot 10^{11}$ Atome ²³⁹ Pu Elektrolyseprobe, m/Z 230–280, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, SIMS ⁺	133
6.5	Zeitliche synchronisation von SIMS und Lasersystem	134
6.6	Ionenbilder eines Cu A-Grids, befestigt auf Gd-Folie. CROSSOVER MODE und SNMS, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, 30 Scans.	139
6.7	Massenspektren eines Cu A-Grids, befestigt auf Gd-Folie. CROSSOVER MODE und SNMS, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, 30 Scans.	139
6.8	Entstehungsorte und Extraktion von Sekundär- bzw. Laserionen, vereinfachte Darstellung.	141
6.9	SNMS-Signalintensität in Abhängigkeit der Laserposition unter dem Extraktor.	142
6.10	Scan der Analysator-Parameter, REFLECTOR 5 V. Die Intensität der einzelnen Felder entspricht der Summe aller Isotope von Gd und GdO.	144
6.11	Abnahme des SI Signals für Gd und über das gesamte Massenspektrum (Total).	145

6.12	S/N-Verhältnisse für verschiedene EXTRACTION DELAYS und Lasertimings. im Folgenden näher untersuchte Kombinationen der Timings sind rot umkreist.	147
6.13	Massenspektren Gd für ein EXTRACTION DELAY von 1,650 μs für verschiedene Lasertimings. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 10 s.	148
6.14	Einfluss auf Messsignal und Untergrund für verschiedene EXTRACTION DELAYS und PI-Pulsbreiten.	150
6.15	Vergleich der Auflösung der Massenspektren Gd und GdO für ein EXTRACTION DELAY von 1,650 μs nach Einstellung des optimalen Laser Delays. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 30 s.	152
6.16	Einfluss der einzelnen Laser auf das SNMS-Signal für Gd und GdO, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 30 s.	156
6.17	Einfluss der einzelnen Laser auf das SNMS-Signal gegenüber dem resonanten Gd-Signal, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 30 s.	157
6.18	Sättigungskurven für Gd, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 10 s pro Datenpunkt.	159
6.19	Vergleich der Massenspektren einer Gd-Folie SIMS und SNMS, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Messdauer: 300 s.	161
7.1	Aufgenommenes UV-Vis Spektrum von SIMS239STAMM.	169
7.2	Pu(VI)-Linie bei 830 nm im Spektrum von SIMS239STAMM.	169
7.3	UV-Vis Spektrum von SIMS239STAMM und Referenzspektren für verschiedene Säurestärken aus [204].	170
7.4	DR239_E16, XPS-Detailscan, Pu 4f, $E_{pass} = 30 \text{ eV}$, 20 Scans.	176
7.5	DR239_E16, XPS-Detailscan, Pu 4d, $E_{pass} = 30 \text{ eV}$, 20 Scans.	177
7.6	DR239_E16, XPS-Detailscan, Pu 5d, $E_{pass} = 30 \text{ eV}$, 20 Scans.	178
7.7	Sättigungskurven für ^{239}Pu , $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, 10 Scans pro Datenpunkt.	180
7.8	Verlauf des ^{239}Pu -Signals über Messung E11_EFF_1. Jeweils 50 Scans wurden zu einem Datenpunkt zusammengefasst.	186
7.9	Massenspektren der Effizienz- und Untergrundmessungen an Probe DR239_E11.	189
7.10	Massenspektren der Effizienzmessungen an Probe DR239_E11.	190
7.11	Signalverlauf des PuO-Signals für verschiedene Messvarianten und Atombelegungen. Es wurden jeweils 50 Scans zu einem Datenpunkt zusammengefasst.	191
7.12	Massenspektren der Effizienzmessungen an Probe DR239_E11.	194
8.1	Untersuchte Pyrit-Partikel auf dem SIMS-Podesthalter, Markierung analog zu Tab. 8.1.	198
8.2	Untersuchte Pyrit-Partikel auf dem SIMS-Podesthalter, SE-Bild. Markierung analog zu Tab. 8.1.	200
8.3	REM-Aufnahmen, Partikel 1.	201
8.4	Gesamtionenbilder, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.	202
8.5	EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, Partikel 1.	203
8.6	SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.	204

8.7	SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 1.	205
8.8	REM-Aufnahmen, Partikel 2.	207
8.9	SI-Bilder, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.	207
8.10	EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, Partikel 2.	208
8.11	SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.	209
8.12	SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $256 \times 256 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Partikel 2.	210
8.13	ROI Partikel 2 (grün markiert), BSE.	211
8.14	REM-Aufnahmen, ROI Partikel 2.	211
8.15	EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, ROI Partikel 2.	212
8.16	SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $107 \times 107 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 2.	213
8.17	SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $107 \times 107 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 2.	214
8.18	REM-Aufnahmen, Partikel 3.	215
8.19	SE-Bilder der Substrukturen in starker Vergrößerung, Partikel 3.	216
8.20	SI-Bilder, CROSSOVER MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.	216
8.21	SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.	217
8.22	SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, Partikel 3.	218
8.23	ROI Partikel 3 (grün markiert), SE.	219
8.24	REM-Aufnahmen, ROI Partikel 3.	219
8.25	EDX-Aufnahmen der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, ROI Partikel 3.	220
8.26	SI-Bilder der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, ROI Partikel 3.	221
8.27	SI- und SN-Bilder, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, Partikel 3.	222
B.1	Massenspektren der RIMS-Messung von BP_3174_15_2.	234
B.2	Massenspektren der RIMS-Messung von BP_3165_15_1.	235
B.3	Massenspektren der RIMS-Messung von BPU_3107_16_1.	236
C.1	SPUTTERALT, XPS-Detailscan, O 1s.	237
C.2	SPUTTERNEU, XPS-Detailscans C- und O-Regionen.	238
D.1	Zertifikat der ^{99}Tc -Stammlösung, Source No.: 1577-95-2, 2012.	239
D.2	RIMS-Messung von Proben Tc 97/99 1 (links) und 2 (rechts), einzelne Fits der Tc-Peaks.	240
D.3	RIMS-Messung von Mischlösung 1 (links) und 2 (rechts), einzelne Fits der Tc-Peaks.	241

D.4	Energie- und Effizienzkalibrationskurven des Gamma-Detektors mittels des QCYA48-Standards, 2014.	242
D.5	Zertifikat des QCYA48-Standards, 2014.	243
D.6	Massenspektrum der mit ⁹⁹ Tc kontaminierten Bodenprobe mit Fits der einzelnen Peaks.	244
E.1	A-Grid im CROSSOVER-MODE, GdO (Summe über alle Isotope, Integration über kompletten Bereich) SIMS ⁺ , Counts: 128258.	245
E.2	Scan der Analysator-Parameter für verschiedene Spannungen am REFLECTOR, die Intensität der einzelnen Felder entspricht der Summe aller Isotope von Gd und GdO.	245
E.3	Untergrundkorrigierte Zählrate für verschiedene EXTRACTION DELAYS und Lassertimings.	246
E.4	Anpassung der Gd-Peaks im SNMS-Massenspektrum.	246
F.1	α -Spektrum von Probe DR239_E11 - die roten Linien markieren den Integrationsbereich, Messdauer: 73 980 s.	247
F.2	DR239_E16, XPS-Detailscans der C-, O- und Pt-Regionen.	248
F.3	E11_EFF_1, m/Z 235–260, der integrierte Bereich ist grün markiert.	249
G.1	Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, 256 × 256 μm^2 , 256 × 256 Pixel, Partikel 1.	251
G.2	Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE bzw. SNMS MODE, 256 × 256 μm^2 , 256 × 256 Pixel, Partikel 1.	251
G.3	Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, 256 × 256 μm^2 , 256 × 256 Pixel, Partikel 2.	252
G.4	Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, 256 × 256 μm^2 , 256 × 256 Pixel, Partikel 2.	252
G.5	Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, 107 × 107 μm^2 , 128 × 128 Pixel, ROI Partikel 2.	252
G.6	Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, 107 × 107 μm^2 , 128 × 128 Pixel, ROI Partikel 2.	253
G.7	Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, 400 × 400 μm^2 , 512 × 512 Pixel, Partikel 3.	253
G.8	Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, 400 × 400 μm^2 , 512 × 512 Pixel, Partikel 3.	253
G.9	Massenspektren der Elementverteilung für Fe, S, Ca und O, CROSSOVER MODE, 100 × 100 μm^2 , 128 × 128 Pixel, ROI Partikel 3.	254
G.10	Massenspektren der Pu-Verteilung, CROSSOVER MODE, SNMS MODE, 100 × 100 μm^2 , 128 × 128 Pixel, ROI Partikel 3.	254

Tabellenverzeichnis

4.1	Anregungsschemata der Pu-Isotope und typische Laserleistungen für die RIMS-Analyse von Pu, aus [21].	49
4.2	Ergebnisse der α -Messung von 20 μl ^{240}Pu -Standardlösung sowie Fila- α 1–3. .	53
4.3	Linienverschiebung und Schichtdicken für Fila- α 1–3, der Zusatz Ti bezeichnet die Probe <i>nach</i> dem Sputtern mit Titan.	55
4.4	Auswertung der RIMS-Messungen für Fila- α 1 und Fila- α 2.	57
4.5	Auswertung der RIMS-Messung von BP43096_14_1 mit der Matlab-Routine sowie "RIMS-Tools" & Fityk.	59
4.6	Entwicklung der RIMS-Effizienzen der Pu-Analyse anhand der Messung von Bodenproben über mehrere Messkampagnen hinweg.	62
4.7	SPUTTERALT, Ergebnisse der Anpassungen.	68
4.8	SPUTTERNEU, Ergebnisse der Anpassungen.	72
4.9	Linienverschiebung und Schichtdicken für Fila- α 1,2 & 4, der Zusatz Ti bezeichnet die Probe <i>nach</i> dem Sputtern mit Titan.	75
4.10	Entwicklung der RIMS-Effizienzen der Pu-Analyse anhand der Messung von Bodenproben über mehrere Messkampagnen hinweg.	76
4.11	Anregungsschema und typische Laserleistungen für die RIMS-Analyse von Tc, aus [32].	80
4.12	LSC-Messung der ^{99}Tc -Stammlösung.	82
4.13	Ergebnisse der RIMS-Messungen der Proben Tc 97/99-1 und -2.	84
4.14	Ergebnisse der Gamma-Messung von 100 μl der ^{97}Tc -Stammlösung, Messzeit 257 516,6 s.	86
4.15	Ergebnisse der RIMS-Messung der reinen ^{97}Tc -Tracerlösung.	87
4.16	Isotopenverhältnisse der Tc-Mischlösungen 1 und 2.	89
4.17	Messparameter der RIMS-Messungen von Tc-Mischlösung 1 und 2.	91
4.18	Messergebnisse und Atomzahlen der Tc-Mischlösungen 1 und 2.	91
4.19	Zusammensetzung der ^{97}Tc -Stammlösung.	92
4.20	Ergebnisse der RIMS-Messung der Bodenprobe.	93
5.1	Settings der Ga-LMIG für TOF-SIMS Messungen.	100
5.2	Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für TOF-SIMS Messungen.	101
5.3	Settings des Analysators für TOF-SIMS Messungen.	101
5.4	Messparameter TA-NP.	102
5.5	Messparameter TA-NP-SPUT-1, TA-NP-SPUT-2, TA-NP-SPUT-3.	107

5.6	Herstellungsbedingungen der Probe OPA-NP, aus [8].	113
5.7	Referenzproben der wichtigsten OPA-Bestandteile. Die Summenformeln sind gemittelte Werte aus [190].	115
5.8	Messparameter der Pyrit-Probe.	115
5.9	Messparameter der Proben Kaolinit Kga-1b, Montmorillonit STx-1 und Illit du Puy.	115
5.10	Messparameter der Messungen OPA-NP.	118
6.1	Settings der Ga-LMIG für den CROSSOVER MODE.	127
6.2	Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für den CROSSOVER MODE.	127
6.3	Settings des Analysators für den CROSSOVER MODE.	128
6.4	Allgemeine Messparameter zur Demonstration des Effektes des BIAS auf das Messsignal.	132
6.5	Anregungsschema für Gd und typische Laserleistungen für die Laser-SNMS Messungen, aus [117, 195].	136
6.6	Messparameter des Scans der Laserposition.	142
6.7	Untersuchte Parameterbereiche des Analysators zur Signaloptimierung an Gd.	143
6.8	Messparameter des Scans der Analysator-Parameter.	143
6.9	Messparameter des Scans der Timings für Laserpulse und EXTRACTION DELAY.	146
6.10	Untersuchte Parameterbereiche des Analysators zur Signaloptimierung an Gd.	146
6.11	Messparameter des Scans der PI-Pulsbreiten.	149
6.12	Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.	153
6.13	Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.	153
6.14	Settings des Analysators für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.	153
6.15	Timings für den SNMS MODE nach Optimierung mit Gd.	154
6.16	Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für Gd.	158
6.17	Vergleich der Massenauflösungen und Signalanteile von SIMS und SNMS an einer Gd-Folie.	161
6.18	Mittels SIMS und SNMS bestimmte Isotopenverhältnisse für Gd.	163
6.19	Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für Gd, aus [117].	165
7.1	Ergebnisse der Gamma-Messung von 50 µl aus SIMS239STAMM, Messzeit 14 872,4 s.	168
7.2	Aus der UV-Vis Messung von SIMS239STAMM bestimmte Konzentrationen für verschiedene Säurestärken.	171
7.3	Verdünnungsreihe von SIMS239STAMM für die Präparation von Laser-SNMS Proben.	172
7.4	Ergebnisse der α-Messung von Probe DR239_E11.	173
7.5	Elektrolyseproben für die Laser-SNMS, Atomzahlen und Flächenbelegungen an ²³⁹ Pu.	174
7.6	DR239_E16, Ergebnisse der Anpassungen der Pu-Linien.	175
7.7	Anregungsschema für ²³⁹ Pu und maximal verfügbare Laserleistungen für die Laser-SNMS Messungen, aus [21].	179

7.8	Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für ^{239}Pu	181
7.9	Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte für ^{244}Pu , aus [117].	181
7.10	Typisch verwendete Laserleistungen der einzelnen Anregungsschritte für die Laser-SNMS an ^{239}Pu	181
7.11	Untersuchte Parameterbereiche zur Signaloptimierung an Pu.	182
7.12	Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.	183
7.13	Vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.	183
7.14	Settings des Analysators für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.	183
7.15	Timings für den SNMS MODE nach Optimierung mit Pu.	184
7.16	Elektrolyseproben für Effizienzmessungen der Laser-SNMS an ^{239}Pu	185
7.17	Messparameter der Laser-SNMS Effizienzmessungen. Die grau unterlegten Messungen mit Suffix <code>_BG</code> dienen jeweils der Untergrundbestimmung der zugehörigen Effizienzmessungen.	185
7.18	Ergebnisse der Laser-SNMS Effizienzmessungen an Pu.	187
7.19	PuO-Signale der Messungen an den Proben DR239_E11 und DR239_E15.	190
7.20	Messparameter der Messungen an DR239_E11 zum Vergleich von Laser-SNMS und SIMS.	193
8.1	Morphologie und Größe der untersuchten Pyrit-Partikel, nach [9].	199
8.2	Veränderte Einstellungen gegenüber dem CROSSOVER MODE für vom Extraktorpotential abhängige Settings der Ga-LMIG.	200
B.1	Auswertung der RIMS-Messung von BP_3174_15_2.	233
B.2	Auswertung der RIMS-Messung von BP_3165_15_1.	233
B.3	Auswertung der RIMS-Messung von BPU_3107_16_1.	234
C.1	SPUTTERALT, Ergebnisse der Anpassung der O 1s-Linie.	237
C.2	SPUTTERNEU, Ergebnisse der Anpassung der C 1s- und O 1s-Linie.	237
F.1	DR239_E16, Ergebnisse der Anpassungen neben Pu und Literaturwerte zur Zuordnung der Linien. Mit einem Stern markierte Linien bezeichnen Peaks, die keiner speziellen Verbindung, aber eindeutig dem Element zugeordnet werden können. Die hier gezeigten Messungen sind mit einer Passenergie von 13 eV über jeweils 10 Scans durchgeführt worden.	248
F.2	Ergebnisse der Untergrundmessungen zu den Laser-SNMS Effizienzmessungen an Pu.	249

Literatur

- [1] Bergel'son, B. R.; Gerasimov, A. S.; Zaritskaya, T. S.; Kiselev, G. V.; Myrtsyymova, L. A. Radiotoxicity and Residual Energy Release of Actinides and Fission Products of Spent VVER Fuel in Long-Term Storage. *Atomic Energy* **2000**, *89*, 729–735.
- [2] Gompper, *Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide*; Radioaktivität und Kernenergie; Forschungszentrum Karlsruhe: 2001, S. 153–168.
- [3] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe *Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland - Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen*; Techn. Ber.; Hannover/Berlin: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2007.
- [4] Amayri, S.; Fröhlich Daniel, R.; Kaplan, U.; Trautmann, N.; Reich, T. Distribution coefficients for the sorption of Th, U, Np, Pu, and Am on Opalinus Clay, 2019.
- [5] Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle *Projekt Opalinuston: Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse - Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle*; Technischer Bericht 02-03; Wettingen, Schweiz: Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, 2002.
- [6] Wang, H. A. O.; Grolimund, D.; Van Loon, L. R.; Barmettler, K.; Borca, C. N.; Aeschlimann, B.; Günther, D. Quantitative Chemical Imaging of Element Diffusion into Heterogeneous Media Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Synchrotron Micro-X-ray Fluorescence, and Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 6259–6266.
- [7] Fröhlich, D. R.; Amayri, S.; Drebert, J.; Grolimund, D.; Huth, J.; Kaplan, U.; Krause, J.; Reich, T. Speciation of Np(V) uptake by Opalinus Clay using synchrotron microbeam techniques. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404*, 2151–2162.
- [8] Börner, P. J. B. Sorption and diffusion of Neptunium in Opalinus Clay, Diss., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2017**.
- [9] Breckheimer, M. Sorption von Np und Pu an aus Tongestein isolierem Pyrit, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2018.
- [10] Kaplan, U.; Amayri, S.; Drebert, J.; Rossberg, A.; Grolimund, D.; Reich, T. Geochemical Interactions of Plutonium with Opalinus Clay Studied by Spatially Resolved Synchrotron Radiation Techniques. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 7892–7902.

- [11] Vickerman, J. C.; Winograd, N. SIMS—A precursor and partner to contemporary mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *377*, 568–579.
- [12] Mathieu, H. J.; Leonard, D. Use of Post-Ionisation Techniques to Complement SIMS Analysis. A Review With Practical Aspects, 1998.
- [13] Veryovkin, I. V.; Calaway, W. F.; Tripa, C. E.; Pellin, M. J. Mass spectrometry on the nanoscale with ion sputtering based techniques: What is feasible. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2007**, *261*, 508–511.
- [14] Franzmann, M.; Bosco, H.; Hamann, L.; Walther, C.; Wendt, K. Resonant laser-SNMS for spatially resolved and element selective ultra-trace analysis of radionuclides. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, *33*, 730–737.
- [15] Rimke, H.; Herrmann, G.; Mang, M.; Mühleck, C.; Riegel, J.; Sattelberger, P.; Trautmann, N.; Ames, F.; Kluge, H.-J.; Otten, E.-W.; Rehklau, D.; Ruster, W.; Scheerer, F. Principle and analytical applications of resonance ionization mass spectrometry. *Microchim. Acta* **1989**, *99*, 10.1007/BF01244676, 223–230.
- [16] Ames, F.; Brumm, T.; Jaeger, K.; Kluge, H. -.-J.; Suri, B. M.; Rimke, H.; Trautmann, N.; Kirchner, R. A high-temperature laser ion source for trace analysis and other applications. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **1990**, *51*, 10.1007/BF00405739, 200–206.
- [17] Trautmann, N. Ultratrace Analysis of Technetium. *Radiochim. Acta* **1993**, *63*, 37–43.
- [18] Urban, F.-J. Resonanzionisations-Massenspektrometrie an Plutonium mit einem Reflextron-Flugzeitmassenspektrometer, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1994**.
- [19] Wendt, K.; Passler, G.; Trautmann, N. Trace detection of radiotoxic isotopes by resonance ionization mass spectrometry. *Phys. Scr.* **1995**, *1995*, 104.
- [20] Passler, G.; Erdmann, N.; Hasse, H.-U.; Hermann, G.; Huber, G.; Köhler, S.; Kratz, J.; Mansel, A.; Nunnemann, M.; Trautmann, N.; Waldek, A. Application of laser mass spectrometry for trace analysis of plutonium and technetium. *Kerntechnik* **1997**, *62*, 2–3.
- [21] Grüning, C.; Huber, G.; Klopp, P.; Kratz, J.; Kunz, P.; Passler, G.; Trautmann, N.; Waldek, A.; Wendt, K. Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system. *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *235*, 171–178.
- [22] Kunz, P.; Huber, G.; Passler, G.; Trautmann, N. Efficient three-step, two-color ionization of plutonium using a resonance enhanced 2-photon transition into an autoionizing state. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **2004**, *29*, 183–188.
- [23] Trautmann, N.; Passler, G.; Wendt, K. Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 348–355.
- [24] Wendt, K.; Trautmann, N. Recent developments in isotope ratio measurements by resonance ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *242*, 161–168.

-
- [25] Wendt, K. D. A.; Blaum, K.; Geppert, C.; Müller, P.; Nörtershäuser, W.; Schmitt, A.; Schumann, P.; Trautmann, N.; Bushaw, B. A. Laser Based Techniques for Ultra Trace Isotope Production, Spectroscopy and Detection. *Hyperfine Interact.* **2005**, *162*, 147–157.
- [26] Mattolat, C. Spektroskopische Untersuchungen an Technetium und Silizium - Ein Festkörperlasersystem für die Resonanzionisationsspektroskopie, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2010.
- [27] Wendt, K.; Geppert, C.; Mattolat, C.; Passler, G.; Raeder, S.; Schwellnus, F.; Wies, K.; Trautmann, N. Progress of ultra trace determination of technetium using laser resonance ionization mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404*, 2173–2176.
- [28] Schönberg, P. Ultraspurenanalyse von Technetium mit der Resonanzionisations-Massenspektrometrie, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2012**.
- [29] Stöbener, N. Elementspeziation von Neptunium im Ultraspurenbereich, Diss., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [30] Kratz, J. V. Ultratrace analysis of long-lived radionuclides by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2015**, *303*, 1361–1366.
- [31] Schönenbach, D. Optimierung des Filamenthalters für die Ultraspurenanalyse von Pu und Tc mittels RIMS, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2016**.
- [32] Raeder, S.; Kron, T.; Heinke, R.; Henares, J. L.; Lecesne, N.; Schönberg, P.; Trümper, M.; Wendt, K. High resolution spectroscopy of the hyperfine structure splitting in $^{97,99}\text{Tc}$. *Hyperfine Interact.* **2017**, *238*, 15.
- [33] Schönberg, P.; Mokry, C.; Runke, J.; Schönenbach, D.; Stöbener, N.; Thörle-Pospiech, P.; Trautmann, N.; Reich, T. Application of Resonance Ionization Mass Spectrometry for Ultratrace Analysis of Technetium. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 9077–9082.
- [34] Raeder, S.; Kneip, N.; Reich, T.; Studer, D.; Trautmann, N.; Wendt, K. Recent developments in resonance ionization mass spectrometry for ultra-trace analysis of actinide elements. *Radiochimica Acta* **2019**, *107*, 645.
- [35] Carter, S.; Clough, R.; Fisher, A.; Gibson, B.; Russell, B.; Waack, J. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, *33*, 1802–1848.
- [36] Krey, P. W.; Hardy, E. P.; Pachucki, C.; Rourke, E.; Coluzza, J.; Benson, W. K., *Mass isotopic composition of global fall-out plutonium in soil*; IAEA: International Atomic Energy Agency (IAEA), 1976.
- [37] Kelley, J.; Bond, L.; Beasley, T. Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np . *Sci. Total Environ.* **1999**, *237-238*, 483–500.

- [38] Hain, K.; Faestermann, T.; Fimiani, L.; Golser, R.; Gómez-Guzmán, J. M.; Korschinek, G.; Kortmann, F.; Lierse von Gostomski, C.; Ludwig, P.; Steier, P.; Tazoe, H.; Yamada, M. Plutonium Isotopes (^{239}Pu – ^{241}Pu) Dissolved in Pacific Ocean Waters Detected by Accelerator Mass Spectrometry: No Effects of the Fukushima Accident Observed. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 2031–2037.
- [39] Muramatsu, Y.; Rühm, W.; Yoshida, S.; Tagami, K.; Uchida, S.; Wirth, E. Concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and Their Isotopic Ratios Determined by ICP-MS in Soils Collected from the Chernobyl 30-km Zone. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2913–2917.
- [40] Karcher, M.; Gerland, S.; Harms, I. H.; Iosjpe, M.; Heldal, H. E.; Kershaw, P. J.; Sickel, M. The dispersion of ^{99}Tc in the Nordic Seas and the Arctic Ocean: a comparison of model results and observations. *J. Environ. Radioact.* **2004**, *74*, 185–198.
- [41] Shi, K.; Hou, X.; Roos, P.; Wu, W. Determination of technetium-99 in environmental samples: A review. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *709*, 1–20.
- [42] Goeringer, D. E.; Christie, W. H.; Valiga, R. E. Investigation of matrix effects on the neutral fractions ejected from ion-bombarded, uranium-containing solids using resonance ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 345–349.
- [43] Benninghoven, A. Surface analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). *Surf. Sci.* **1994**, *299-300*, 246–260.
- [44] Hagenhoff, B. High Resolution Surface Analysis by TOF-SIMS. *Microchim. Acta* **2000**, *132*, 259–271.
- [45] Winograd, N.; Baxter, J.; Kimock, F. Multiphoton resonance ionization of sputtered neutrals: a novel approach to materials characterization. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 581–584.
- [46] Kollmer, E.; Bourdos, N.; Kamischke, R.; Benninghoven, A. Nonresonant Laser-SNMS and TOF-SIMS analysis of sub- μm structures. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *203-204*, 238–243.
- [47] *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, 2. Aufl.; Vickerman, J. C., Briggs, D., Hrsg.; IM Publications LLP und SurfaceSpectra Limited: 2013.
- [48] Van der Heide, P., *Secondary Ion Mass Spectrometry*; John Wiley & Sons, Inc.: 2014.
- [49] Benninghoven, A. Untersuchungen zum Spektrum und den Anfangsenergien negativer Sekundärionen. *Zeitschrift für Physik* **1967**, *199*, 141–156.
- [50] Thompson, M. W. II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **1968**, *18*, 377–414.
- [51] Benninghoven, A. Analysis of Submonolayers on Silver by Negative Secondary Ion Emission. *physica status solidi (b)* **1969**, *34*, K169–K171.
- [52] Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.* **1969**, *184*, 383–416.

-
- [53] Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.* **1969**, *187*, 768–768.
- [54] Benninghoven, A. Beobachtung von oberflächenreaktionen mit der statischen methode der sekundärionen-massenspektroskopie. I die methode. *Surface Science* **1971**, *28*, 541–562.
- [55] Benninghoven, A. Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS). *Surface Science* **1973**, *35*, 427–457.
- [56] Werner, H. The use of secondary ion mass spectrometry in surface analysis. *Surface Science* **1975**, *47*, Proceedings of the Third Symposium on Surface Physics University of Utrecht, The Netherlands 26-28 June 1974, 301–323.
- [57] Surman, D. J.; van den Berg, J. A.; Vickerman, J. C. Fast atom bombardment mass spectrometry for applied surface analysis. *Surface and Interface Analysis* **1982**, *4*, 160–167.
- [58] Vickerman, J. Static sims — A technique for surface chemical characterisation in basic and applied surface science. *Surface Science* **1987**, *189-190*, 7–14.
- [59] Pellin M., J.; Burnett J., W. Depth of origin of sputtered atoms (Technical Report), 1993.
- [60] Smentkowski, V. S. Trends in sputtering. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *64*, 1–58.
- [61] Vickerman, J. C. Molecular SIMS – A journey from single crystal to biological surface studies. *Surface Science* **2009**, *603*, 1926–1936.
- [62] Seah, M. P.; Nunney, T. S. Sputtering yields of compounds using argon ions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 253001.
- [63] Wittmaack, K. Unravelling the secrets of Cs controlled secondary ion formation: Evidence of the dominance of site specific surface chemistry, alloying and ionic bonding. *Surface Science Reports* **2013**, *68*, 108–230.
- [64] Drozdov, M. N.; Drozdov, Y. N.; Novikov, A. V.; Yunin, P. A.; Yurasov, D. V. A New Limitation of the Depth Resolution in TOF-SIMS Elemental Profiling: the Influence of a Probing Ion Beam. *Technical Physics Letters* **2018**, *44*, 320–323.
- [65] Fu, T.; Della-Negra, S.; Touboul, D.; Brunelle, A. Internal Energy Distribution of Secondary Ions Under Argon and Bismuth Cluster Bombardments: “Soft” Versus “Hard” Desorption–Ionization Process. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* **2019**, *30*, 321–328.
- [66] Agüi-Gonzalez, P.; Jähne, S.; Phan, N. T. N. SIMS imaging in neurobiology and cell biology. *J. Anal. At. Spectrom.* **2019**, *34*, 1355–1368.
- [67] Sigmund, P. in *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*, Behrisch, R., Hrsg.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1981, S. 9–71.
- [68] Mark Bradley, R.; Hofsässs, H. A modification to the Sigmund model of ion sputtering. *Journal of Applied Physics* **2014**, *116*, 234304.

- [69] Ziegler, J. F.; Ziegler, M.; Biersack, J. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2010**, *268*, 19th International Conference on Ion Beam Analysis, 1818–1823.
- [70] Andersen, H. H.; Stenum, B.; Sørensen, T.; Whitlow, H. J. Angular distribution of particles sputtered from Cu, Pt and Ge targets by keV Ar⁺ ion bombardment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1985**, *6*, 459–465.
- [71] Pachuta, S. J.; Cooks, R. G. Mechanisms in molecular SIMS. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 647–669.
- [72] Brown, A.; Vickerman, J. C. A comparison of positive and negative ion static SIMS spectra of polymer surfaces. *Surface and Interface Analysis* **1986**, *8*, 75–81.
- [73] Guo, X. Q.; Short, R. T. Measurement of Insulator Surface Potential Using Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 372–376.
- [74] Wittmaack, K. Primary-ion charge compensation in SIMS analysis of insulators. *Journal of Applied Physics* **1979**, *50*, 493–497.
- [75] Rangarajan, S.; Tyler, B. J. Topography in secondary ion mass spectroscopy images. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2006**, *24*, 1730–1736.
- [76] Lee, J. L. S.; Gilmore, I. S.; Seah, M. P.; Fletcher, I. W. Topography and Field Effects in Secondary Ion Mass Spectrometry – Part I: Conducting Samples. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* **2011**, *22*, 1718.
- [77] Lee, J. L. S.; Gilmore, I. S.; Seah, M. P.; Levick, A. P.; Shard, A. G. Topography and field effects in secondary ion mass spectrometry Part II: insulating samples. *Surface and Interface Analysis* **2012**, *44*, 238–245.
- [78] Benninghoven, A.; Mueller, A. Secondary ion yields near 1 for some chemical compounds. *Physics Letters A* **1972**, *40*, 169–170.
- [79] Deline, V. R.; Katz, W.; Evans, C. A.; Williams, P. Mechanism of the SIMS matrix effect. *Applied Physics Letters* **1978**, *33*, 832–835.
- [80] Busch, K. L.; Hsu, B. H.; Xie, Y. X.; Cooks, R. G. Matrix effects in secondary ion mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1157–1160.
- [81] Gillen, G.; Phelps, J. M.; Nelson, R. W.; Williams, P.; Hues, S. M. Secondary ion yield matrix effects in SIMS depth profiles of Si/Ge multilayers. *Surf. Interface Anal.* **1989**, *14*, 771–780.
- [82] Migeon, H.-N.; Saldi, F.; Gao, Y.; Schuhmacher, M. Ion microscope and ion microprobe analysis under oxygen, cesium and gallium bombardment. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *143*, 51–63.
- [83] Schnieders, A.; Möllers, R.; Benninghoven, A. Molecular secondary particle emission from molecular overlayers under 10 keV Ar⁺ primary ion bombardment. *Surf. Sci.* **2001**, *471*, 170–184.

-
- [84] Frache, G.; Adib, B. E.; Audinot, J.-N.; Migeon, H.-N. Evaluation of ionization yields under gallium bombardment. *Surf. Interface Anal.* **2011**, *43*, 639–642.
- [85] Becker, N.; Wirtz, T. Reduction of Matrix Effects in Polystyrene/Poly(methylene methacrylate) Blends by Metal-Assisted Secondary Ion Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 5920–5924.
- [86] Savina, M. R.; Isselhardt, B. H.; Kucher, A.; Trappitsch, R.; King, B. V.; Ruddle, D.; Gopal, R.; Hutcheon, I. High Useful Yield and Isotopic Analysis of Uranium by Resonance Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, PMID: 28485963, 6224–6231.
- [87] Gelb, L. D.; Walker, A. V. Toward understanding weak matrix effects in TOF SIMS. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2018**, *36*, 03F127.
- [88] Benninghoven, A. Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies. *Surface Science* **1975**, *53*, 596–625.
- [89] München, J.; Lipinsky, D.; Arlinghaus, H. F. Signals of secondary ions and resonantly and nonresonantly ionized neutrals sputtered from binary alloys as a function of oxygen exposure. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *45*, 117–121.
- [90] Holzer, S.; Krivec, S.; Kayser, S.; Zakel, J.; Hutter, H. Large O₂ Cluster Ions as Sputter Beam for ToF-SIMS Depth Profiling of Alkali Metals in Thin SiO₂ Films. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, PMID: 28192950, 2377–2382.
- [91] Inoue, M.; Murase, A. Reduction of matrix effects in TOF-SIMS analysis by metal-assisted SIMS (Meta-SIMS). *Surface and Interface Analysis* **2005**, *37*, 1111–1114.
- [92] Young, C.; Pellin, M.; Calaway, W.; Jørgensen, B.; Schweitzer, E.; Gruen, D. Laser-based secondary neutral mass spectroscopy: Useful yield and sensitivity. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1987**, *27*, 119–129.
- [93] Hutchinson, J.; Inn, K.; Parks, J.; Beekman, D.; Spaar, M.; Fairbank, W. Investigation of matrix effects and isotope dilution in SIMS measurement of uranium in soils. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1987**, *26*, 578–584.
- [94] Homolka, P.; Husinsky, W.; Nicolussi, G.; Betz, G.; Li, X. Matrix effects of secondary neutrals: Laser postionization investigations of particles sputtered from clean and oxidized metals. *PRB* **1995**, *51*, 4665–4667.
- [95] Bransden, B. H.; Joachain, C. J., *Physics of atoms and molecules*, 2. ed., [repr.]; Prentice Hall: Harlow ; Munich [u.a.], 2007.
- [96] Gerry, C.; Knight, P. L., *Introductory Quantum Optics*; Cambridge University Press: 2006.
- [97] Saleh, B. E.; Teich, M. C., *Grundlagen der Photonik*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; Bd. 1.
- [98] Cohen-Tannoudji, C., *Atom-photon interactions : basic processes and applications*; Wiley: Weinheim, 2004.
-

- [99] Fox, M., *Quantum Optics. An Introduction*; OXFORD University Press: 2007.
- [100] Demtröder, W., *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken, Grundlagen und Techniken*, 5. Aufl.; Springer: 2007.
- [101] Levine, J.; Savina, M. R.; Stephan, T.; Dauphas, N.; Davis, A. M.; Knight, K. B.; Pellin, M. J. Resonance ionization mass spectrometry for precise measurements of isotope ratios. *International Journal of Mass Spectrometry* **2009**, *288*, 36–43.
- [102] Studer, D.; Dyrauf, P.; Naubereit, P.; Heinke, R.; Wendt, K. Resonance ionization spectroscopy in dysprosium. *Hyperfine Interactions* **2016**, *238*, 8.
- [103] Gadelshin, M. V.; Reinhard, H.; Tom, K.; Tobias, K.; Pascal, N.; Frank, R.; Thierry, S.; Dominik, S.; Klaus, W. Measurement of the laser resonance ionization efficiency for lutetium, 2019.
- [104] Kudryavtsev, Y.; Ferrer, R.; Huyse, M.; Van den Bergh, P.; Van Duppen, P.; Vermeeren, L. Two-step laser ionization schemes for in-gas laser ionization and spectroscopy of radioactive isotopes. *Review of Scientific Instruments* **2014**, *85*, 02B915.
- [105] Gross, J. H., *Massenspektrometrie*; Springer-Verlag GmbH: 2019.
- [106] Erdmann, N.; Herrmann, G.; Huber, G.; Köhler, S.; Kratz, J. V.; Mansel, A.; Nunne-
mann, M.; Passler, G.; Trautmann, N.; Turchin, A.; Waldek, A. Resonance ionization
mass spectroscopy for trace determination of plutonium in environmental samp-
les. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997**, *359*, 378–381.
- [107] Isselhardt, B. H.; Savina, M. R.; Kucher, A.; Gates, S. D.; Knight, K. B.; Hutcheon, I. D. Improved precision and accuracy in quantifying plutonium isotope ratios by RIMS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2016**, *307*, 2487–2494.
- [108] Payne, M. G.; Deng, L.; Thonnard, N. Applications of resonance ionization mass spec-
trometry. *Review of Scientific Instruments* **1994**, *65*, 2433–2459.
- [109] Wendt, K.; Blaum, K.; Geppert, C.; Horn, R.; Passler, G.; Trautmann, N.; Bushaw, B. Laser resonance ionization for efficient and selective ionization of rare species. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2003**, *204*, 14th International Conference on Electromagnetic Isotope Separators and Techniques Related to their Applications, 325–330.
- [110] Kessler, T.; Eronen, T.; Mattolat, C.; Moore, I.; Peräjärvi, K.; Ronkanen, P.; Thörle, P.; Tordoff, B.; Trautmann, N.; Wendt, K.; Wies, K.; Äystö, J. Upgrade to the IGISOL laser ion source towards spectroscopy on Tc. *Hyperfine Interact.* **2006**, *171*, 10.1007/s10751-006-9496-x, 121–126.
- [111] Heinke, R.; Kron, T.; Raeder, S.; Reich, T.; Schönberg, P.; Trümper, M.; Weichhold, C.; Wendt, K. High-resolution in-source laser spectroscopy in perpendicular geometry. *Hyperfine Interact.* **2016**, *238*, 6.

-
- [112] Laatiaoui, M.; Lauth, W.; Backe, H.; Block, M.; Ackermann, D.; Cheal, B.; Chhetri, P.; Düllmann, C. E.; van Duppen, P.; Even, J.; Ferrer, R.; Giacoppo, F.; Götz, S.; Heßberger, F. P.; Huyse, M.; Kaleja, O.; Khuyagbaatar, J.; Kunz, P.; Lautenschläger, F.; Mistry, A. K.; Raeder, S.; Ramirez, E. M.; Walther, T.; Wraith, C.; Yakushev, A. Atom-at-a-time laser resonance ionization spectroscopy of nobelium. *Nature* **2016**, 538, 495–498.
- [113] Raeder, S. et al. Probing Sizes and Shapes of Nobelium Isotopes by Laser Spectroscopy. *PRL* **2018**, 120, 232503.
- [114] Raeder, S.; Block, M.; Chhetri, P.; Ferrer, R.; Kraemer, S.; Kron, T.; Laatiaoui, M.; Nothhelfer, S.; Schneider, F.; Van Duppen, P.; Verlinde, M.; Verstraelen, E.; Walther, T.; Zadvornaya, A. A gas-jet apparatus for high-resolution laser spectroscopy on the heaviest elements at SHIP. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2019**.
- [115] Erdmann, N.; Betti, M.; Kollmer, F.; Benninghoven, A.; Grüning, C.; Philippsen, V.; Lievens, P.; Silverans, R. E.; Vandeweert, E. Resonance and Nonresonant Laser Ionization of Sputtered Uranium Atoms from Thin Films and Single Microparticles: Evaluation of a Combined System for Particle Trace Analysis. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 3175–3181.
- [116] Veryovkin, I. V.; Calaway, W. F.; Moore, J. F.; Pellin, M. J.; Burnett, D. S. A new time-of-flight instrument for quantitative surface analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, 219–220, Proceedings of the Sixteenth International Conference on Ion Beam Analysis, 473–479.
- [117] Erdmann, N.; Kratz, J.-V.; Trautmann, N.; Passler, G. Resonance ionization mass spectrometry of ion beam sputtered neutrals for element- and isotope-selective analysis of plutonium in micro-particles. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 395, 1911.
- [118] Stephan, T.; Trappitsch, R.; Davis, A. M.; Pellin, M. J.; Rost, D.; Savina, M. R.; Yokochi, R.; Liu, N. CHILI – the Chicago Instrument for Laser Ionization – a new tool for isotope measurements in cosmochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry* **2016**, 407, 1–15.
- [119] Klopp, P. Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektroskopie am Plutonium, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1997**.
- [120] CAMECA/ION-TOF GmbH: TOF-SIMS IV – User’s Guide, 1999.
- [121] Taylor, I. G. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1964**, 280, 383–397.
- [122] Nunnemann, M. Bestimmung der Ionisationsenergien von Einsteinium und Uran mittels Resonanzionisationsmassenspektrometrie, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**.
- [123] Buerger, S. Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden, Diss., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2005**.

- [124] Wunderlich, T. Abtrennung von Plutonium aus Umweltproben, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- [125] Wallenius, M.; Peerani, P.; Koch, L. Origin Determination of Plutonium Material in Nuclear Forensics. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, *246*, 317–321.
- [126] Lee, M. H.; Clark, S. B. Activities of Pu and Am Isotopes and Isotopic Ratios in a Soil Contaminated by Weapons-Grade Plutonium. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 5512–5516.
- [127] Bu, W.; Zheng, J.; Guo, Q.; Aono, T.; Tazoe, H.; Tagami, K.; Uchida, S.; Yamada, M. A Method of Measurement of ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu in High U Content Marine Sediments by Sector Field ICP–MS and Its Application to Fukushima Sediment Samples. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 534–541.
- [128] Nesaraja, C. Nuclear Data Sheets for $A=244$. *Nucl. Data Sheets* **2017**, *146*, 387–510.
- [129] Eichler, B.; Hübener, S.; Erdmann, N.; Eberhardt, K.; Funk, H.; Herrmann, G.; Köhler, S.; Trautmann, N.; Passler, G.; Urban, F.-J. An Atomic Beam Source for Actinide Elements: Concept and Realization. *Radiochim. Acta* **1997**, *79*, 221–233.
- [130] Engelberger, F. M. Adaption einer kommerziellen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer-Apparatur zur Lasernachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen, Magisterarb., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2006**.
- [131] Grüning, C. Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- [132] Köhler, S.; Deissenberger, R.; Eberhardt, K.; Erdmann, N.; Herrmann, G.; Huber, G.; Kratz, J.; Nunnemann, M.; Passler, G.; Rao, P.; Riegel, J.; Trautmann, N.; Wendt, K. Determination of the first ionization potential of actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, *52*, 717–726.
- [133] Wojdyr, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1126–1128.
- [134] Abel, M. L.; Shimizu, K.; Holliman, M.; Watts, J. F. Peak-fitting of high resolution ToF-SIMS spectra: a preliminary study. *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41*, 265–268.
- [135] Hesse, R.; Chassé, T.; Szargan, R. Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, *365*, 48–54.
- [136] Steier, P.; Hrncsek, E.; Priller, A.; Quinto, F.; Srncik, M.; Wallner, A.; Wallner, G.; Winkler, S. AMS of the Minor Plutonium Isotopes. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2013**, *294*, Proceedings of the Twelfth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Wellington, New Zealand, 20–25 March 2011, 160–164.
- [137] Singh, B.; Browne, E. Nuclear Data Sheets for $A = 240$. *Nucl. Data Sheets* **2008**, *109*, 2439–2499.
- [138] Browne, E.; Tuli, J. Nuclear Data Sheets for $A = 236$. *Nucl. Data Sheets* **2006**, *107*, 2649–2714.

-
- [139] Fairley, N. CasaXPS: Spectrum Processing Software for XPS, AES and SIMS, Version 2.3.15, Casa Software Ltd. Chesire, 2009.
- [140] Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.
- [141] Repoux, M. Comparison of background removal methods for XPS. *Surf. Interface Anal.*, *18*, 567–570.
- [142] Gupta, R. P.; Sen, S. K. Calculation of multiplet structure of core p -vacancy levels. II. *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 15–19.
- [143] Wörsdörfer, T. Oberflächenanalyse von elektrolytischen Abscheidungen für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) mittels der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2017.
- [144] Schön, G. ESCA studies of Cu, Cu₂O and CuO. *Surf. Sci.* **1973**, *35*, 96–108.
- [145] Parmigiani, F.; Pacchioni, G.; Illas, F.; Bagus, P. Studies of the Cu-O bond in cupric oxide by X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio electronic structure models. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1992**, *59*, 255–269.
- [146] Oruç, Ç.; Altındal, A. Structural and dielectric properties of CuO nanoparticles. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 10708–10714.
- [147] Biesinger, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 1325–1334.
- [148] Deroubaix, G.; Marcus, P. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. *Surf. Interface Anal.* **1992**, *18*, 39–46.
- [149] Biesinger, M. C.; Lau, L. W.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898.
- [150] McIntyre, N. S.; Cook, M. G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208–2213.
- [151] Fuggle, J. C.; Mårtensson, N. Core-level binding energies in metals. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *21*, 275–281.
- [152] Ghijsen, J.; Tjeng, L. H.; van Elp, J.; Eskes, H.; Westerink, J.; Sawatzky, G. A.; Czyzyk, M. T. Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 11322–11330.
- [153] Mansour, A. N. Copper Mg K α XPS Spectra from the Physical Electronics Model 5400 Spectrometer. *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 202–210.
- [154] Saied, S.; Sullivan, J.; Choudhury, T.; Pearce, C. A comparison of ion and fast atom beam reduction in TiO₂. *Vacuum* **1988**, *38*, 917–922.
- [155] Milošv, I.; Strehblow, H.-H.; Navinšek, B.; Metikoš-Huković, M. Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS. *Surf. Interface Anal.*, *23*, 529–539.
- [156] Lebugle, A.; Axelsson, U.; Nyholm, R.; Mårtensson, N. Experimental L and M Core Level Binding Energies for the Metals 22 Ti to 30 Zn. *Phys. Scr.* **1981**, *23*, 825.

- [157] Werfel, E.; Brümmer, O. Corundum Structure Oxides Studied by XPS. *Phys. Scr.* **1983**, *28*, 92.
- [158] Poulston, S.; Parlett, P. M.; Stone, P.; Bowker, M. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES. *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 811–820.
- [159] Williams, G. P. X-Ray Data Booklet, 1.1 Electron Binding Energies, Lawrence Berkeley National Laboratory, Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, LBNL/PUB-490 Rev. 3; 2009.
- [160] Naumkin, V. A.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S. W.; Powell, C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (Web Version), Gaithersburg: National Institute of Standards und Technology, 2012.
- [161] Rossbach, H.; Eichler, B. Adsorption von Metallen auf metallische Oberflächen und Möglichkeiten ihrer Nutzung in der Kernchemie, Ermittlung von Adsorptionseenthalpien mit dem Rechenprogramm AMO. *Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf* **1984**, *527*, 12, 14–15.
- [162] Gast, I. Radiochemische Analyse von Technetium in Umweltproben, Magisterarb., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2014.
- [163] *CRC handbook of chemistry and physics, 84th Edition*, 84. Aufl.; Lide, D. R., Hrsg.; CRC Press: 2004; Bd. 126, S. 2616.
- [164] Kaye, J. H.; Merrill, J. A.; Kinnison, R. R.; Rapids, M. S.; Ballou, N. E. Radiochemical determination of technetium-99. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1158–1163.
- [165] Rokop, D. J.; Schroeder, N. C.; Wolfsberg, K. Mass spectrometry of technetium at the subpicogram level. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1271–1274.
- [166] Beals, D. M. Determination of technetium-99 in aqueous samples by isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *204*, 253–263.
- [167] Dmitriev, S.; Buklanov, G.; Starodub, G.; Shishkina, T.; Shishkin, S. Production of high purity ⁹⁷Tc for environmental research. *Czech. J. Phys.* **1999**, *49*, 823–824.
- [168] Uchida, S.; Tagami, K.; Rühm, W.; Steiner, M.; Wirth, E. Separation of Tc-99 in soil and plant samples collected around the Chernobyl reactor using a Tc-selective chromatographic resin and determination of the nuclide by ICP-MS. *Appl. Radiat. Isot.* **2000**, *53*, 69–73.
- [169] Tagami, K. Technetium-99 Behavior in the Terrestrial Environment -Field Observations and Radiotracer Experiments-. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2003**, *4*, A1–A8.
- [170] Povinec, P. P., *Analysis of Environmental Radionuclides*, 1. Aufl.; ELSEVIER SCIENCE & TECHNOLOGY: 2007; 532 S.
- [171] Heumann, K. G. Isotope dilution mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *118-119*, Advances in mass spectrometry, 575–592.
- [172] Wang, L.; Yang, T.; Xiong, Z.; Tang, L.; Yang, Y.; Yang, L. Study on the method of preparation ⁹⁷Tc. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *283*, 111–116.

-
- [173] Lübke, M. Migration von Technetium in natürlichem Tongestein, Diss., Johannes Gutenberg-Universität, 2015.
- [174] Singh, B.; Hu, Z. Nuclear Data Sheets for $A = 98$. *Nucl. Data Sheets* **2003**, *98*, 335–513.
- [175] Stieghorst, C. Neutronenaktivierungsanalyse in Archäometrie und Solargenergieforschung, Diss., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2016.
- [176] Sodhi, R. N. S. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS): - versatility in chemical and imaging surface analysis. *Analyst* **2004**, *129*, 483–487.
- [177] Stephan, T. TOF-SIMS in cosmochemistry. *Planet. Space Sci.* **2001**, *49*, 859–906.
- [178] Adriaens, A.; Ferauge, C.; Adams, F. Quantification of impurities in brass using secondary ion mass spectrometry: a comparison of matrix effects for CsM⁺ clusters and M⁺ ions. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *151*, 63–68.
- [179] Franzreb, K.; Mathieu, H. J.; Landolt, D. Reactive ion sputter depth profiling of tantalum oxides: A comparative study using ToF-SIMS and laser-SNMS. *Surf. Interface Anal.* **1995**, *23*, 641–651.
- [180] Mathieu, H. J.; Landolt, D. AES sputter profiling and angle resolved XPS of in situ grown very thin Tantalum-oxide films. *Surf. Interface Anal.* **1984**, *6*, 82–89.
- [181] Gnaser, H.; Hutcheon, I. D. Preferential emission of lighter isotopes in the initial stage of sputtering. *Surf. Sci.* **1988**, *195*, 499–512.
- [182] Mitchell, D. F.; Sproule, G. I.; Graham, M. J. Sputter reduction of oxides by ion bombardment during Auger depth profile analysis. *Surf. Interface Anal.* **1990**, *15*, 487–497.
- [183] Senanayake, S. D.; Waterhouse, G. I. N.; Chan, A. S. Y.; Madey, T. E.; Mullins, D. R.; Idriss, H. Probing Surface Oxidation of Reduced Uranium Dioxide Thin Film Using Synchrotron Radiation. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7963–7970.
- [184] Willingham, D.; Savina, M. R.; Knight, K. B.; Pellin, M. J.; Hutcheon, I. D. RIMS analysis of ion induced fragmentation of molecules sputtered from an enriched U₃O₈ matrix. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *296*, 407–412.
- [185] Savina, M. R.; Trappitsch, R.; Isselhardt, B. H. Electronic excitation of uranium atoms sputtered from uranium metal and oxides. *Spectrochim. Acta, Part B* **2018**, *149*, 214–221.
- [186] Savina, M. R.; Trappitsch, R.; Kucher, A.; Isselhardt, B. H. New Resonance Ionization Mass Spectrometry Scheme for Improved Uranium Analysis. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, PMID: 30032601, 10551–10558.
- [187] Van Loon, L. R.; Soler, J. M.; Müller, W.; Bradbury, M. H. Anisotropic Diffusion in Layered Argillaceous Rocks: A Case Study with Opalinus Clay. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 5721–5728.
- [188] Van Loon, L. R.; Soler, J. M. Diffusion of HTO, ³⁶Cl⁻, ¹²⁶I⁻ and ²²Na⁺ in Opalinus Clay: Effect of Confining Pressure, Sample Orientation, Sample Depth and Temperature. PSI Bericht, PSI Report, ISSN 1019-0643, Paul Scherrer Institut, CH - 5232 Villigen PSI: Paul Scherrer Institut, 2004.

- [189] *Static SIMS Library, Version 3*, 3. Aufl.; Vickerman, J. C., Briggs, D., Henderson, A., Hrsg.; SurfaceSpectra Ltd.: Manchester, 2002.
- [190] *Tonminerale und Tone, Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*, 1. Aufl.; Jasmund, K., Lagaly, G., Hrsg.; Steinkopff-Verlag Heidelberg: 1993, S. 490.
- [191] Poinssot, C.; Baeyens, B.; Bradbury, M. Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption, PSI Bericht, PSI Report, ISSN 1019-0643, Paul Scherrer Institut, CH - 5232 Villigen PSI: Paul Scherrer Institut, 1999.
- [192] Baeyens, B.; Bradbury, M. H. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* **1997**, *27*, 199–222.
- [193] Glaus, M. A.; Frick, S.; Rossé, R.; Loon, L. R. V. Comparative study of tracer diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and $^{36}\text{Cl}^-$ in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 1999–2010.
- [194] Schmitt, A. Hochauflösende Resonanzionisationsspektroskopie an Samarium und Gadolinium, Diss., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2004**.
- [195] Blaum, K. Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen, Diss., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2000**.
- [196] Trappitsch, R.; Savina, M. R.; Isselhardt, B. H. Resonance ionization of titanium: high useful yield and new autoionizing states. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, *33*, 1962–1969.
- [197] Franzmann, M. A New Tool for Ultra-Trace Analysis of Radionuclides - Setup, Optimization and Characterization of the Resonant Laser-SNMS System for IRS Hannover, Diss., Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2018**.
- [198] Tuli, J. K. Nuclear Wallet Cards, 7. Aufl., Data for the U.S. Nuclear Data Program Supported by Office of Nuclear Physics, Office of Science, US Department of Energy; National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory Upton, New York, USA, 2005.
- [199] Berg, F. Charakterisierung und Anwendung der Laser-SNMS für die Analyse von Plutonium, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2018**.
- [200] Browne, E.; Tuli, J. K. Nuclear Data Sheets for $A = 235$. *Nuclear Data Sheets* **2014**, *122*, 205–292.
- [201] Basunia, M. S. Nuclear Data Sheets for $A = 237$. *Nuclear Data Sheets* **2006**, *107*, 2323–2422.
- [202] Wilson, R. E.; Hu, Y. J.; Nitsche, H. Detection and quantification of Pu(III, IV, V, and VI) using a 10-meter liquid core waveguide. *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 203–206.
- [203] Lee, M. H.; Park, Y. J.; Kim, W. H. Absorption spectroscopic properties for Pu(III, IV and VI) in nitric and hydrochloric acid media. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *273*, 375–382.

- [204] Smith, N. A.; Krebs, J. E.; Hebden, A. S. *UV-Vis Spectroscopy as a Tool for Safeguards; Instrumentation installation and fundamental data collection*; Techn. Ber. ANL/NE-15/7; United States: Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), 2015.
- [205] Lines, A. M.; Adami, S. R.; Sinkov, S. I.; Lumetta, G. J.; Bryan, S. A. Multivariate Analysis for Quantification of Plutonium(IV) in Nitric Acid Based on Absorption Spectra. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 9354–9359.
- [206] Walther, C.; Cho, H. R.; Marquardt, C. M.; Neck, V.; Seibert, A.; Yun, J. I.; Fanghanel, T. Hydrolysis of plutonium(IV) in acidic solutions: no effect of hydrolysis on absorption-spectra of mononuclear hydroxide complexes. *Radiochimica Acta* **2007**, *95*, 7.
- [207] Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Separation of Plutonium Oxide Nanoparticles and Colloids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11234–11237.
- [208] Trautmann, N.; Folger, H. Preparation of actinide targets by electrodeposition. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1989**, *282*, 102–106.
- [209] Ingelbrecht, C.; Moens, A.; Eykens, R.; Dean, A. Improved electrodeposited actinide layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1997**, *397*, 34–38.
- [210] Teterin, Y. A.; Maslakov, K. I.; Teterin, A. Y.; Ivanov, K. E.; Ryzhkov, M. V.; Petrov, V. G.; Enina, D. A.; Kalmykov, S. N. Electronic structure and chemical bonding in PuO₂. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 245108.
- [211] Farr, J.; Schulze, R. K.; Neu, M. P. Surface chemistry of Pu oxides. *J. Nucl. Mater.* **2004**, *328*, 124–136.
- [212] Veal, B. W.; Lam, D. J.; Diamond, H.; Hoekstra, H. R. X-ray photoelectron-spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk, and Cf. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2929–2942.
- [213] Schönenbach, D. N.N. Diss., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, In Vorbereitung.
- [214] Eichler, B.; Hübener, S.; Rossbach, H. Adsorption flüchtiger Metalle auf metallischen Oberflächen und ihre Anwendung in der Kernchemie Berechnung d. Adsorptionsenthalpien d. Actinoide. *Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf* **1985**, 560.
- [215] Peuckert, M.; Coenen, F.; Bonzel, H. XPS study of the electrochemical surface oxidation of Platinum in N H₂SO₄ acid electrolyte. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1305–1314.
- [216] Nyholm, R.; Berndtsson, A.; Martensson, N. Core level binding energies for the elements Hf to Bi (Z=72–83). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1980**, *13*, L1091.
- [217] Mosquera, A.; Horwat, D.; Vazquez, L.; Gutiérrez, A.; Erko, A.; Anders, A.; Andersson, J.; Endrino, J. L. Thermal decomposition and fractal properties of sputter-deposited platinum oxide thin films. *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 829–836.
- [218] Ohlhausen, J. A. GRD Import, Version 00, 2010.

[219] Kearney, K. cptcmap.m: color palette tables (.cpt) for Matlab, <https://github.com/kakearney/cptcmap-pkg>, [Online; abgerufen am 21.12.2018], 2015.