



Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

---

## Masterarbeit

Erarbeitung eines Anregungsschemas zum  
Strontiumnachweis mittels resonanter Laser-SNMS

---

Vorgelegt von: Hauke Bosco

Matrikelnummer: 2780770

13. Dezember 2016

**Erstprüfer:** Prof. Dr. Clemens Walther

**Zweitprüfer:** Prof. Dr. Uwe Morgner



# Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutze und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Hannover, den 13. Dezember 2016.

Hauke Bosco



# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnisse</b>	<b>vii</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>xv</b>
<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>1. Atomphysik</b>	<b>7</b>
1.1. Das Wasserstoffatom . . . . .	7
1.2. Äußere Einflüsse und Wechselwirkungen . . . . .	9
1.3. Der Laser . . . . .	10
1.4. Titan:Saphir . . . . .	12
<b>2. Resonanzionisationsspektroskopie</b>	<b>15</b>
2.1. Laserspektroskopie und Resonanzionisation . . . . .	15
2.2. Ionisationsschritte . . . . .	16
2.2.1. Nicht resonante Anregung . . . . .	17
2.2.2. Rydbergzustände und Feldionisation . . . . .	18
2.2.3. Autoionisationszustände . . . . .	18
<b>3. Sekundärionenmassenspektrometrie</b>	<b>19</b>
3.1. Sekundärionisation . . . . .	20
3.2. Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	21
3.3. Resonante Laser-SNMS . . . . .	22
<b>4. Strontium</b>	<b>25</b>

<b>III. Experimenteller Aufbau</b>	<b>27</b>
<b>5. Lasersysteme</b>	<b>29</b>
5.1. Ti:Sa-Resonator-Design . . . . .	29
5.2. Ti:Sa-Lasersystem IRS . . . . .	31
5.3. RIS-System Mainz . . . . .	33
<b>6. Spektroskopie und Massenspektrometer</b>	<b>35</b>
6.1. Atomstrahlquellen . . . . .	35
6.1.1. Referenzzelle . . . . .	35
6.1.2. MABU . . . . .	37
6.2. IONTOF ToF-SIMS 5 . . . . .	39
6.2.1. Primärionenquelle und Sputterprozess . . . . .	40
6.2.2. Massenseparation und Ionendetektion . . . . .	41
6.2.3. Gesamtsystem . . . . .	42
6.3. rL-SNMS-System IRS . . . . .	42
<b>IV. Messungen und Resultate</b>	<b>45</b>
<b>7. Schemaentwicklung</b>	<b>47</b>
7.1. Dreistufige Anregung in der Referenzzelle . . . . .	48
7.2. Zweistufige Anregung in der MABU . . . . .	50
7.3. Dreistufige Anregung in der MABU . . . . .	52
7.4. Ermittelte mögliche Ionisationsschritte . . . . .	54
<b>8. Resonante Laser-SNMS an Strontium</b>	<b>55</b>
8.1. Vergleich der verschiedenen Schemata . . . . .	57
8.1.1. Zweistufige Anregung . . . . .	57
8.1.2. Dreistufige Anregung . . . . .	58
8.2. Charakterisierungsmessungen . . . . .	60
8.2.1. Sättigungsverhalten und Lasereinfluss . . . . .	60
8.2.2. Nachweis der Resonanzionisation . . . . .	61
8.2.3. Verdünnungsreihe . . . . .	62
8.3. Messungen an einem $^{90}\text{Sr}$ -Standard . . . . .	65
8.3.1. SIMS und SNMS . . . . .	65
8.3.2. Unterdrückung von Isobaren . . . . .	69
8.4. Umweltproben . . . . .	71
<b>9. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>77</b>

<b>V. Anhang</b>	<b>79</b>
<b>A. Spektroskopie und Massenspektrometrie</b>	<b>81</b>
A.1. Referenzzelle . . . . .	81
A.2. MABU . . . . .	85
A.3. SIMS und SNMS . . . . .	89
A.3.1. Probenvorbereitung . . . . .	89
A.3.2. Graphen von Messungen und Spektren . . . . .	90



# Verzeichnisse

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AI</b>	Autoionisationszustand
<b>BBO</b>	Beta-Barium-Borat
<b>CAD</b>	Computer Aided Design
<b>DSC</b>	Dual Source Column
<b>FES</b>	First Excited State
<b>GCIB</b>	Gas Cluster Ion Beam
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma-MS
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy
<b>IP</b>	Ionisationspotential
<b>IRS</b>	Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
<b>Laser</b>	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
<b>LMIG</b>	Liquid Metal Ion Gun
<b>LSC</b>	Liquid Szintillation Counting
<b>MABU</b>	Mainz Atomic Beam Unit

*Verzeichnisse*

<b>MALDI</b>	Matrix assistierte Laser Desorption/Ionisation
<b>MCP</b>	Multichannel Plate
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>PSW</b>	Polarisationsstrahlteilerwürfel
<b>PTB</b>	Physikalisch Technische Bundesanstalt
<b>REMPI</b>	Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation
<b>RIS</b>	Resonanzionisationsspektroskopie
<b>RISIKO</b>	Resonanz-Ionisations-Spektroskopie in kollinearer Geometrie
<b>rL-SNMS</b>	Resonante Laser-SNMS
<b>RZ</b>	Rydbergzustand
<b>SES</b>	Second Excited State
<b>SEV</b>	Sekundärelektronenvervielfacher
<b>SHG</b>	Second Harmonic Generation
<b>SI</b>	Sekundärion
<b>SIMS</b>	Sekundärionen-Massenspektrometrie
<b>SNMS</b>	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie
<b>TES</b>	Third Excited State
<b>Ti:Sa</b>	Mit Titan dotierter Saphir-Kristall
<b>ToF</b>	Time of Flight

## Einheitenverzeichnis

Symbol	Einheit
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl, inverse Zentimeter
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonen
	<b>Einheiten Massenanteile:</b>
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
ppt	parts per trillion

Für alle weiteren Einheiten wird das SI-System zugrunde gelegt.



# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Levelschema . . . . .	11
1.2.	Laserschema . . . . .	12
1.3.	Ti:Sa-Levelschema . . . . .	13
2.1.	Übersicht Ionisationsschritte . . . . .	17
3.1.	Sputtervorgang . . . . .	20
3.2.	Isotopenselektion . . . . .	23
5.1.	Ti:Sa-Design . . . . .	30
5.2.	Lasersystem IRS Universität Hannover . . . . .	32
5.3.	RIS-Lasersystem Mainz . . . . .	33
6.1.	Skizze der Referenzzelle . . . . .	35
6.2.	Schema der Referenzzelle . . . . .	36
6.3.	CAD-Zeichnung MABU . . . . .	38
6.4.	Quellregion MABU . . . . .	39
6.5.	Schema des SIMS-Ablaufs . . . . .	40
6.6.	Extraktionsvorgang . . . . .	43
7.1.	Spektroskopieschema Strontium . . . . .	47
7.2.	Spektrum Referenzzelle . . . . .	49
7.3.	Spektrum zweistufig . . . . .	50
7.4.	Spektrum zweistufig unterhalb des IP . . . . .	51
7.5.	Spektrum dreistufig . . . . .	52
7.6.	Spektrum dreistufig unterhalb des IP . . . . .	53
7.7.	Übersicht der gefundenen Übergänge . . . . .	54
8.1.	Vergleich zweistufige Schemata . . . . .	58
8.2.	Vergleich dreistufige Schemata . . . . .	59
8.3.	Signal zu Untergrund Probe einer 1 ppb Lösung . . . . .	61
8.4.	Massenspektrum Probe einer 1 ppm Lösung . . . . .	63
8.5.	Massenspektrum Probe einer 200 ppt Lösung . . . . .	65

## Abbildungsverzeichnis

8.6. Massenspektrum Sr-90-Standard . . . . .	66
8.7. Signal-zu-Untergrund-Verhältnis Sr-90-Standard . . . . .	67
8.8. SIMS-Spektrum Sr-90-Standard . . . . .	68
8.9. SNMS-Spektrum Sr-90-Standard . . . . .	69
8.10. Isobarenunterdrückung . . . . .	70
8.11. Massenspektrum Gewässerprobe Wietze . . . . .	72
8.12. Signal zu Untergrund Gewässerprobe Wietze . . . . .	73
8.13. SI-Bilder der Gewässerprobe Wietze . . . . .	75
A.1. Sättigungskurve FES Referenzzelle . . . . .	82
A.2. Linienscan FES Referenzzelle . . . . .	82
A.3. Sättigungskurve SES Referenzzelle . . . . .	83
A.4. Linienscan SES Referenzzelle . . . . .	83
A.5. Probenvorbereitung Referenzzelle . . . . .	84
A.6. Massenspektrum MABU Strontium . . . . .	85
A.7. Spektrum MABU Autoionisationszustand . . . . .	86
A.8. Sättigungsverhalten FES MABU . . . . .	87
A.9. Sättigungsverhalten SES MABU . . . . .	88
A.10. Bilder der SIMS-Probenhalter . . . . .	89
A.11. Lasereinfluss bei der rL-SNMS . . . . .	90
A.12. Sättigungskurve FES SNMS zweistufig . . . . .	91
A.13. Sättigungskurve SES SNMS zweistufig . . . . .	92
A.14. Sättigungskurve FES SNMS dreistufig . . . . .	92
A.15. Sättigungskurve SES SNMS dreistufig . . . . .	93
A.16. Sättigungskurve TES SNMS dreistufig . . . . .	94
A.17. Isobarenunterdrückung Ausschnitte . . . . .	95

# Tabellenverzeichnis

8.1. Verwendete Anregungswellenlängen . . . . .	56
8.2. Sättigungsleistungen für die SNMS . . . . .	61
8.3. Zählraten Signal zu Untergrund . . . . .	62
8.4. Isotopenverhältnisse . . . . .	63
8.5. Daten Verdünnungsreihe . . . . .	64
8.6. Isotopenverhältnisse SIMS und SNMS Sr-90-Standard . . . . .	67
8.7. Zählraten Isobarenunterdrückung . . . . .	71
8.8. Elementgehalt Gewässerprobe Wietze . . . . .	72
8.9. Isotopenverhältnisse Gewässerprobe Wietze . . . . .	74
A.1. Messparameter SIMS . . . . .	96



# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Anregungsschemata für die orts aufgelöste resonante Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (rL-SNMS) zu einer Ultrapurenanalyse an Strontium-90 entwickelt und miteinander verglichen. Dazu wird auf früheren Arbeiten aufbauend [MHK<sup>+</sup>93, BN00, Tra95] Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) in der Mainzer Atomstrahlquelle MABU an Strontium durchgeführt und die daraus entwickelten Schemata in einem Sekundärionen-Flugzeitmassenspektrometer (ToF-SIMS) mit einem gekoppelten Resonanzionisationslasersystem untersucht und miteinander verglichen. Darüber hinaus wird eine Anwendbarkeit auf Umweltproben überprüft.



**Teil I.**

**Einleitung**



In der Umwelt ist eine große Bandbreite an Radionukliden zu finden. Diese werden nach ihren Quellen in kosmogene, primordiale, radiogene und anthropogene, durch den Menschen freigesetzte, Nuklide unterteilt. Insbesondere die Anthropogenen können beispielsweise nach Unfällen in hoher Konzentration in die Umwelt gelangen und aufgrund ihrer Radioaktivität große Gefahren bergen [Sie96, HM86].

Eines dieser für den Menschen radiotoxischen Nuklide, das durch seine gute Verfügbarkeit nach Freisetzungen leicht in den Nahrungskreislauf gelangt, ist Strontium-90. Da es nach Inkorporation im Körper sehr gut aufgenommen und vor allem in Knochen eingebaut werden kann, ist eine genaue Kenntnis freigesetzter Mengen und deren Migrationspfade in der Umwelt von enormer Bedeutung [PV84, DK94].

Zu einer Bestimmung von freigesetzten Mengen eignen sich mehrere Methoden, unter anderem die Flüssig-Szintillationszählung (englisch Liquid Scintillation Counting (LSC)), Gasionisation oder die Massenspektrometrie (MS). Hierbei nutzen die beiden erstgenannten Methoden die Radioaktivität, also die vom Kernausgehende ionisierende Strahlung, der zu untersuchenden Proben. Die letztgenannte Detektionsmethode hingegen selektiert die unterschiedlichen Nuklide nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis.

Alle Methoden haben dabei spezifische Vor- und Nachteile. So liegt die Nachweisgrenze von Strontium-90 für die LSC im Bereich von 1-10 mBq pro Liter untersuchter Proben [VK10], jedoch ist die Probenaufbereitung sehr zeitintensiv und für schnell verfügbare Daten über freigesetzte Mengen radioaktiven Strontiums daher wenig geeignet.

Massenspektrometrische Verfahren sind im Vergleich zu radiometrischen Methoden weit weniger zeitaufwändig. Jedoch bedingt das stabile Zerfallsprodukt Zirkonium-90, dass isobare Interferenzen durch eine physikalische oder chemische Aufbereitung von Proben unterdrückt werden müssen [SSS<sup>+</sup>15]. Alternativ kann eine genügend hohe Auflösung über eine Separation der beiden Isotope erreicht [TFKS14] werden. Ersteres ist dabei mit einem hohen Zeit- letzteres mit einem hohen technischen Aufwand verbunden.

Allen genannten Methoden ist dabei gemein, dass Messpräparate einer chemischen Aufbereitung von Proben unterzogen werden müssen. Somit gehen Informationen über die ursprünglichen chemischen Eigenschaften und die Lokalisation auf oder in der Probe verloren.

Eine andere Herangehensweise bietet hier die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Durch Sputtern einer Oberfläche mit fein fokussierten Primärionenpulsen kann ortsaufgelöst eine massenspektrometrische Analyse aller auf der Oberfläche befindlichen Elemente erfolgen. In Kombination mit einer elementselektiven Resonanzionisation von während des Sputterns erzeugten Neutralteilchen kann eine Isobarenunterdrückung unter Beibehaltung der durch die SIMS gewonnenen Ortsauflösung ermöglicht werden.

Durch die beschriebene Vereinigung der Vorteile von SIMS und Resonanzionisation ist innerhalb von kurzen Zeitfenstern eine Isotopenanalyse eines Zielelements möglich. Die hierzu benötigten Probenmengen sind sehr klein und der zeitliche Aufwand ist durch die

nahezu entfallende Probenpräparation gering. Um die Vorteile der resonanten Laser-SNMS (rL-SNMS) gegenüber anderen Methoden auch für Strontium nutzen zu können, soll im Rahmen dieser Arbeit ein Anregungsschema zur Resonanzionisation von Strontium in einer SIMS-Apparatur entwickelt und getestet werden.

Zur Findung geeigneter Übergänge für eine resonante Anregung wird zwei- und dreistufige Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) an Strontium in mehreren Atomstrahlquellen vorgenommen. Aus den Daten werden Resonanzen ermittelt, die sich für effiziente Anregungsschemata eignen, verschiedene Resonanzen ausgewählt und an dem rL-SNMS-System des IRS auf ihre Eigenschaften, wie Ionenausbeute und Massenauflösung, hin getestet.

Des Weiteren erfolgen rL-SNMS-Messungen an natürlichen und auch an radioaktiven Proben. Hierbei soll eine Anwendbarkeit der Methode unter realen Bedingungen getestet und Auswirkungen des Vorhandenseins verschiedener chemischer Substanzen auf das erzeugte Signal sowie eine Unterdrückung von Isobaren untersucht werden.

**Teil II.**

# **Theoretische Grundlagen**



# 1. Atomphysik

Die rL-SNMS nutzt bei der stufenweisen Absorption von Photonen die elektronische Struktur der Atome aus, die für jedes Element einzigartig und somit charakteristisch ist. Sie zu beschreiben und Wechselwirkungen mit anderer Materie oder elektromagnetischer Strahlung zu erklären ist Inhalt der Atomphysik. Daher soll im folgenden eine kurze Einführung anhand einer quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffatoms erfolgen. Weiter wird kurz auf die Wechselwirkung von Elektronen mit elektromagnetischer Strahlung eingegangen und das Konzept des Lasers besprochen. Anschließend wird das Lasermedium Titan:Saphir beschrieben, das in den abstimmbaren Lasern des verwendeten Systems genutzt wird.

## 1.1. Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom stellt aufgrund seiner geringen Größe von etwa einem zehntel Nanometer ein quantenmechanisches System dar und muss zu einer der Realität entsprechenden Beschreibung, wie alle anderen Atome auch, als solches behandelt werden. Aufgrund der Tatsache, dass das Wasserstoffatom ein Zweikörperproblem darstellt, ist eine analytische Lösung allein nur für dieses atomare System möglich. Alle anderen können nur noch iterativ und unter hohem Rechenaufwand oder unter Annahme von Vereinfachungen gelöst werden. Daher wird die Bewegung des Elektrons um den Wasserstoffatomkern nun beispielhaft beschrieben.

Die elektrisch geladenen Teilchen, das Elektron und der Kern, bewegen sich umeinander und besitzen somit kinetische Energie, wenn das System ohne Störung und in Ruhe betrachtet wird. Als Ansatz für eine Betrachtung wird daher die stationäre Schrödingergleichung für das System aufgestellt.

$$E |\psi\rangle = H |\psi\rangle = \left( \frac{P^2}{2m} - V \right) |\psi\rangle \quad (1.1)$$

$$= \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_k|} \right) |\psi\rangle \quad (1.2)$$

## 1. Atomphysik

Die Gleichung kann nach Transformation in das Schwerpunktsystem mit reduzierter Masse  $\mu$  und Relativabstand  $\vec{r}$  vereinfacht werden. Da das Problem eine Rotationssymmetrie aufweist, ist eine Transformation in Kugelkoordinaten sinnvoll, da nun der Ansatz in einen Radial- und Winkelanteil separiert werden kann, wobei  $r$  den Abstand zum Ursprung,  $\theta$  und  $\phi$  den Polar- beziehungsweise Azimutalwinkel beschreiben.

$$E\Psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(\vec{r}) \quad (1.3)$$

$$= \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \rho}\right)\Psi(\rho)Y_m^l(\theta, \phi) \quad (1.4)$$

Lösungen der Differentialgleichungen für den radialen Anteil sind durch die Laguerre-Polynome und für den Winkelanteil durch die zugeordneten Legendre-Polynome zu finden.

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \quad (1.5)$$

$$= R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

$$= \sqrt{\frac{\rho^3}{2r^3} \frac{(n-l-1)!}{n(n+l)!}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l,m} e^{im\phi} \quad (1.7)$$

$$\text{mit } \rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0: \text{Bohrscher Radius} \quad (1.8)$$

Hierbei kann sich das Elektron im Grundzustand mit der geringst möglichen Energie oder in einem angeregten Zustand befinden, wobei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $\langle \Psi | \Psi \rangle = |\Psi|^2$  errechenbar ist. Für eine detailliertere Ausführung sei auf Fachliteratur verwiesen [CT07, Dem10]. Der Zustand, in dem sich ein Elektron befindet, wird durch mehrere Quantenzahlen charakterisiert, die Hauptquantenzahl  $n$ , die Drehimpulsquantenzahl  $l$ , die magnetische Quantenzahl  $m_l$  sowie dem Spin  $s$  des Elektrons selbst. Die energetische Lage des betrachteten Niveaus hängt dabei hauptsächlich von der Hauptquantenzahl ab. Für mögliche Übergänge zwischen Niveaus sind wiederum alle Quantenzahlen entscheidend, da sich mehrere Elektronen nicht im gleichen Zustand befinden dürfen, was durch ihre Zugehörigkeit zu den Fermionen bedingt ist. Weiter müssen Energie- und Impulserhaltung bei den Übergängen beachtet werden.

Aus dem Gesamtelektronenspin  $\mathbf{S}$ , dem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$  ergibt sich mit der Multiplizität  $2S+1$  eine einfache Notation für die Bezeichnung eines Elektronenzustands im Gesamtsystem, wobei dies auch für Mehr-elektronensysteme gilt. Dazu werden die drei Quantenzahlen in einem Symbol  $^{2S+1}L_J$  zusammengefasst. Hierdurch ergibt sich eine übersichtliche Notation für die Beschreibung von Zuständen. So kann beispielsweise der Grundzustand des Heliumatoms durch das Symbol  $^1S_0$  ausgedrückt werden [Dem10].

Atome, bei denen die Hülle aus mehr als einem Elektron besteht, lassen sich aufgrund der

Tatsache, dass es sich um ein Mehrkörperproblem handelt, wie eingangs erwähnt nicht analytisch lösen. Allerdings sind unter Ausnutzung von Spinpaarung und Schalenabschlüssen, die durch das Pauliprinzip beschrieben werden, die Systeme oft soweit zu vereinfachen und auf bekannte Probleme näherungsweise rückführbar, dass eine numerische Lösung hinreichend präzise Ergebnisse liefert [Dem10].

## 1.2. Äußere Einflüsse und Wechselwirkungen

Ohne äußere Störungen oder Wechselwirkungen würden die Elektronen in ihrem anfänglichen Zustand verweilen. Tritt das Elektron jedoch in Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld, so kann das Elektron von einem Zustand  $|1\rangle$  im Atom in einen anderen Zustand  $|2\rangle$  wechseln. Dabei kann es Energie aufnehmen, was der Absorption eines Photons aus dem Feld entspricht, oder Energie abgeben, was eine Photonenemission bedeutet. Bei einer Energieaufnahme oder -Abgabe muss das eingestrahlte Photon genau die Energie inne haben, welche der Differenz der Energien der betrachteten Niveaus entspricht.

$$|E_i - E_k| = \hbar \omega \quad \hbar : \text{reduzierte Planckkonstante, } \omega : \text{Kreisfrequenz} \quad (1.9)$$

Neben der vorangegangenen Absorption ist eine Emission von Photonen möglich. Diese Abläufe hat Albert Einstein durch Ratengleichungen der Besetzungen der Zustände  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  in einem Zweiniveau-System mit den nachfolgenden Termen dargestellt.

- **stimulierte Absorption** von Photonen  $B_{12} \cdot N_1 \cdot \rho$   
Ein Photon wird aus dem umgebenden elektromagnetischen Feld absorbiert, wobei das Elektron von einem energetisch niedrigeren aus in einen energetisch höher gelegenen Zustand übergeht.
- **stimulierte Emission** von Photonen  $B_{21} \cdot N_2 \cdot \rho$   
Durch Wechselwirkung eines angeregten Elektrons mit einem einlaufenden Photon geht das Elektron in einen energetisch niedrigeren Zustand über und es wird ein Photon gleicher Propagationsrichtung, Polarisation und Energie emittiert.
- **spontane Emission** von Photonen  $A_{21} \cdot N_2$   
Ein angeregtes Elektron geht spontan, einem exponentiellen Zerfall der Zustandspopulation folgend, von einem angeregten in einen energetisch ärmeren Zustand über. Dabei wird ein Photon emittiert, dass weder eine Vorzugsrichtung der Propagation, noch der Polarisation besitzt.

## 1. Atomphysik

Dabei stellt  $\rho(\nu)$  die spektrale Energiedichte des Strahlungsfeldes dar,  $N_i$  ist die Anzahl der Atome im jeweiligen Zustand und  $A_{ik}$ ,  $B_{ik}$  sind die sogenannten Einsteinkoeffizienten. Befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht, ist die Änderung des unteren gleich der des oberen Zustands, siehe Gleichung 1.10. Durch Einsetzen der Terme für die Besetzung beider Zustände ergibt sich Gleichung 1.12.

$$\frac{d}{dt}N_1(t) = -\frac{d}{dt}N_2(t) \quad (1.10)$$

$$\frac{d}{dt}N_1(t) = -B_{12}N_1\rho + B_{21}N_2\rho + A_{21}N_2 \quad (1.11)$$

$$\frac{d}{dt}N_1(t) = 0 \Rightarrow \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot \rho}{A_{21} + B_{21} \cdot \rho} \quad (1.12)$$

Da sich das System im thermischen Gleichgewicht befinden soll, folgt die Besetzung der Zustände  $N_i$  der Boltzmann-Verteilung und es gilt mit der Entartung des Zustands  $g_i$ , der Zustandsenergie  $E_i$ , der Zustandssumme  $Z$  und der Gesamtteilchenzahl  $N$

$$N_i = \frac{g_i N}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1.13)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 1.12 und Umstellen nach  $\rho(\nu)$  folgt schließlich

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{(g_1/g_2)(B_{12}/B_{21})e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1.14)$$

Für elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts kann aus Gleichung 1.14 gefolgert werden, dass die spontane Emission die stimulierte bei Raumtemperatur um viele Größenordnungen überwiegt [Dem07]. Soll ein Überwiegen der stimulierten Emission in einem System erreicht werden, sind daher mehr als zwei beteiligte Zustände nötig.

## 1.3. Der Laser

Laser ist ein Akronym und steht für Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung (englisch Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Laser)). Eine solche Verstärkung kann in einem Zustandssystem erfolgen, wenn sich mehr Elektronen eines Systems im angeregten Zustand befinden als im abgeregten, eine sogenannte Inversion. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, kann in einem Zweiniveausystem keine Inversion erzeugt werden, weshalb mehr als zwei Zustände für eine Lichtverstärkung erforderlich sind. Wird einem System aus zwei Zuständen jedoch ein dritter hinzugefügt, so kann daraus ein laserfähiges System entwickelt werden.

Durch stimulierte Absorption werden Elektronen aus ihrem anfänglichen Zustand  $|1\rangle$  in einen energetisch höheren  $|2\rangle$  angeregt. Zerfallen die Elektronen von hier aus nicht direkt in den Ausgangszustand  $|1\rangle$ , sondern nehmen einen schnellen, strahlungslosen Übergang in einen langlebigen Zwischenzustand  $|3\rangle$ , so nimmt die Besetzungszahl von  $|3\rangle$  bei stetigem Anregen von Elektronen aus dem Zustand  $|1\rangle$  zu. Dieser Vorgang wird Pumpen genannt. Ist die Lebensdauer von  $|3\rangle$  groß genug, so kann in dem System eine Besetzungsinversion hervorgerufen werden. Ein Elektron im metastabilen Zustand kann dann unter direkter Emission eines Photons oder unter Wechselwirkung mit einem vorher spontan emittierten Photon durch stimulierte Emission in den Grundzustand übergehen, wobei ein weiteres identisches Photon entsteht.

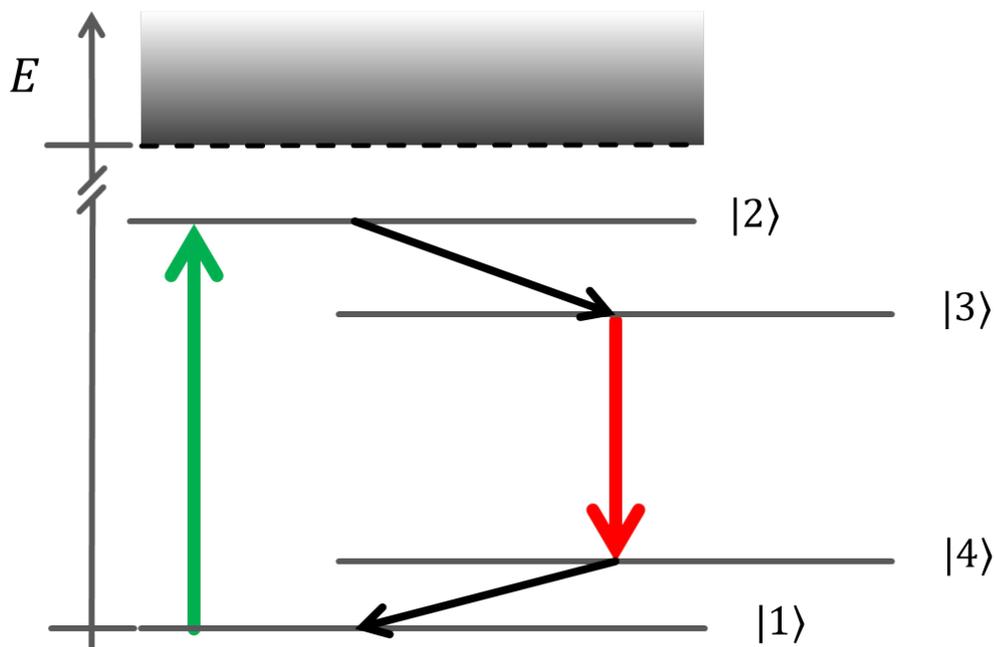


Abbildung 1.1.: Niveausystem eines Lasers

In dem Levelschema ist die prinzipielle Konfiguration eines Lasers gezeigt. Die Absorption und Emission sichtbaren Lichts ist durch die farbigen Pfeile dargestellt, schnelle strahlungslose Übergänge werden durch schwarze Pfeile symbolisiert. Die gestrichelte Linie, oberhalb derer ein Graustufenverlauf beginnt, steht für den Beginn des Kontinuums außerhalb des Atoms.

In Abbildung 1.1 ist ein solches System aus Zuständen dargestellt. Hier ist zusätzlich zu den drei angesprochenen ein vierter Zustand eingezeichnet, der für ein Lasersystem nicht zwingend erforderlich ist. Jedoch bietet ein Vierniveausystem den Vorteil, dass praktisch bereits ab dem ersten Elektron, was in den metastabilen Zustand  $|3\rangle$  gelangt, eine Inversion herrscht und eine Verstärkung möglich ist. Dazu muss der Zustand  $|4\rangle$  eine sehr

## 1. Atomphysik

kurze Lebensdauer besitzen, dass Elektronen, die in ihn übergehen, sofort in einen weiteren Zustand wechseln können und in den Grundzustand gelangen, aus dem sie für den Verstärkungsprozess erneut zur Verfügung stehen.

In den vorangegangenen Erklärungen sind einige für einen Laser wichtige Bestandteile bereits erwähnt worden. Grundsätzlich wird ein Medium benötigt, in dem das Niveausystem existiert, wie zum Beispiel ein Gas, Farbstoff oder Kristall. Des Weiteren wird ein Anregungsmechanismus, die sogenannte Pumpe, benötigt, welche die erforderliche Energie bereitstellt. Meist ist zu einer erfolgreichen Verstärkung zusätzlich ein Resonator erforderlich, der das entstandene Laserlicht mehrfach über Spiegel durch das Medium laufen lässt. Diese Resonatoren können eine lineare Geometrie haben, wie es in Abbildung 1.2 gezeigt ist. Daneben sind auch eine Reihe weiterer Geometrien möglich, wobei die Geometrie den geforderten Anforderungen angepasst wird [Dem10, Dem07].

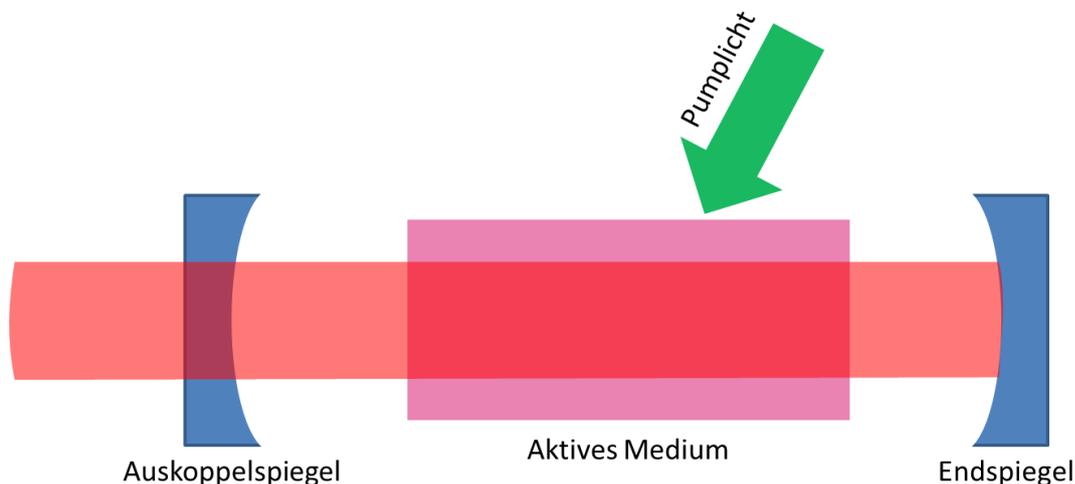


Abbildung 1.2.: **Schematische Darstellung eines Lasers**

Gezeigt sind die wichtigsten Bauteile eines Lasers bestehend aus dem verstärkenden Medium, dem Resonator aus zwei Spiegeln und der angedeuteten Energiezufuhr in Form von Pumplicht.

### 1.4. Titan:Saphir

Ein Vierniveau-System, wie es im vorangegangenen Abschnitt besprochen worden ist, kann durch einen, mit Titan dotiertem, Saphir-Kristall, kurz auch einfach Ti:Sa, realisiert werden. Als Saphir, oder allgemeiner Korund, werden hochreine Kristalle von Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezeichnet. In dem transparenten Kristall sind ein Teil der Aluminium- durch  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen ersetzt, die an das Kristallgitter koppeln und einen Laserprozess ermöglichen. Das

Material besitzt eine Niveaustuktur ähnlich der, wie sie in Abbildung 1.3 gezeigt ist. Durch Kopplung der Titanionen an das Korundkristallgitter über Vibrationsmoden weisen die Zustände starke Verbreiterungen auf. Weiter ist durch Phononenaustausch ein strahlungsloser Übergang der angeregten Elektronen in niedrigere Zustände am unteren Ende des Bandenkopfes möglich, welcher eine hohe Lebensdauer besitzt. Durch die Gitterschwingungsmoden existieren extrem breite Absorptionsbanden für Licht. Auf die gleiche Weise ist das untere Niveau durch Kopplung an das Kristallgitter in eine breite Bande erweitert, sodass über einen Bereich von 690-960 nm ein Laserbetrieb mit diesem Verstärkungsmedium möglich ist. Ausführlichere Beschreibungen finden sich in der Literatur [Mou82, Mou85, Dem07, Nau14].

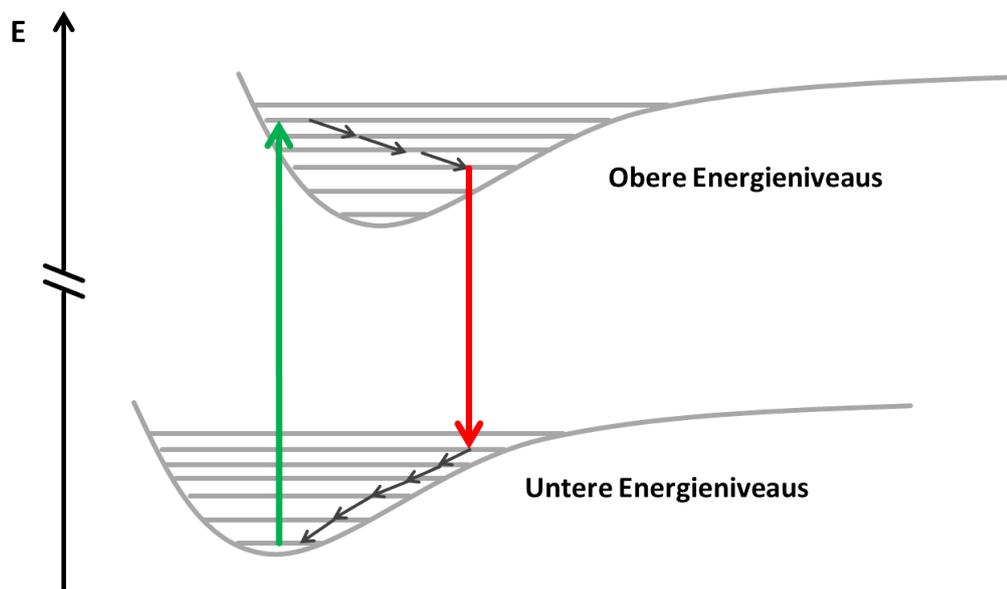


Abbildung 1.3.: **Schema der Energieniveaus im Titan:Saphir-Kristall**

Das Schema zeigt die zahlreichen Energieniveaus, die durch die Kopplung der Titanionen an das Kristallgitter entstehen. Durch die verbreiterten Niveaus ist bei nahezu jeder Wellenlänge in einem Bereich von 690 bis 960 nm ein Übergang erreichbar und ein Laserbetrieb daher möglich.



## 2. Resonanzionisationsspektroskopie

Atomspektroskopie bezeichnet unter anderem die Untersuchung von absorbiertem oder emittierter elektromagnetischer Strahlung durch Materie. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Schema zur resonanten Anregung und Ionisation von Atomen durch präzise abgestimmte Laser entwickelt und auf seine Ionisationseffizienz hin überprüft werden. Daher wird an dem Zielelement Strontium Spektroskopie vorgenommen. Im folgenden Abschnitt wird die verwendete Form der Spektroskopie eingeführt und erklärt.

### 2.1. Laserspektroskopie und Resonanzionisation

Zu einer Spektroskopie von Atomen werden fein abstimmbare Lichtquellen benötigt, deren Eigenschaften wie Wellenlänge, Polarisation und Schmalbandigkeit des erzeugten Lichts bekannt und variierbar sind. Zu diesem Zweck eignen sich Laser aufgrund ihrer im Abschnitt 1.3 beschriebenen Eigenschaften als spektroskopische Lichtquellen sehr gut. Je nach Bauart kann die emittierte Laserstrahlung in ihrer zentralen Wellenlänge, Emissionsbandbreite, Polarisation und räumlicher Ausdehnung in einem weiten Bereich abgestimmt werden, sodass für die jeweiligen Anwendungen passendes Licht erzeugbar ist.

Eine Form der Laserspektroskopie ist RIS. Das Ziel von RIS ist es, Elektronen eines Elements anhand charakteristischer Übergänge durch Absorption elektromagnetischer Strahlung so viel Energie zuzuführen, dass das zu untersuchende Atom ionisiert. Die hierzu benötigte Energie, das sogenannte Ionisationspotential (IP) eines Elements, liegt dabei in einem Bereich von etwa 5 bis 9 Elektronvolt (eV), was für die meisten Elemente des Periodensystems gilt, wenn von Halogenen und Edelgasen abgesehen wird [BJWRC04].

Sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 400 - 750 nm hat gemäß  $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$  jedoch nur eine Energie von 1,5 - 3 eV, sodass ein einzelnes Photon nicht ausreichend ist, um ein Atom aus dem Grundzustand heraus zu ionisieren. Daher werden mehrere Photonen benötigt, um das Elektron resonant anhand von Übergängen in der Atomhülle in hochgelegene Zustände anzuregen, bis ein Hüllenelektron dem IP sehr nahe oder sogar darüber hinaus gelangt, weshalb dieser Prozess als Resonanzionisation bezeichnet wird. Alternativ können Elek-

## 2. Resonanzionisationsspektroskopie

tronen auch nicht resonant in das Kontinuum angeregt werden. Hier sei als Beispiel die an dieser Stelle nicht vertiefte Methode der Resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (englisch Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation (REMPI)) verwiesen [BKST72]. Aus vorangegangenen Arbeiten sind effiziente Übergänge in der Atomhülle von Strontium bekannt, die hohe Wirkungsquerschnitte für elektromagnetische Strahlung besitzen [PRT76, Sul38]. Ausgehend von den bekannten Übergängen kann RIS zur Findung effizienter Übergänge in das Kontinuum vorgenommen werden. Eine Auflistung der prinzipiell bestehenden Möglichkeiten für Übergänge in das Kontinuum findet sich im folgenden Abschnitt 2.2.

Für RIS wird Laserlicht in einen atomaren Dampf des zu untersuchenden Elements eingestrahlt. Dabei werden Hüllenelektronen der Atome durch das abgestimmte Licht aus den anfänglichen in höhere Zustände angeregt. Von diesen können sie durch weitere, auf den nächsten Übergang abgestimmte, Photonen in noch höhere Zustände gelangen, bis sie sich nahe dem IP oder darüber befinden. Die dabei erzeugten Ionen können als Strom gemessen werden, über welchen in einem gewissen Rahmen die Effizienz der Ionisation durch verschiedene Übergänge verglichen werden kann, siehe hierzu Kapitel 7.

### 2.2. Ionisationsschritte

Es gibt verschiedene Mechanismen, über die eine Ionisation der Atome aus dem letzten Anregungsschritt erfolgen kann. Je nach verwendeter Atomquelle und gewähltem Element, führen diese Mechanismen zu teils stark variierenden Ionisationseffizienzen. Neben der Möglichkeit einer nicht-resonanten Anregung ins Kontinuum besteht je nach Element die Möglichkeit einer resonanten Anregung von über dem IP gelegenen Autoionisationszuständen (AI) oder eines knapp unter dem IP gelegenen Rydbergzustandes. Im Folgenden wird der erste angeregte Zustand als FES (von englisch First Excited State), der zweite als SES (von englisch Second Excited State) und ein dritte als TES (von englisch Third Excited State) bezeichnet.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die drei genannten möglichen Ionisationsschritte einer Resonanzionisation näher beschrieben und auf Vor- und Nachteile dieser bezüglich der Ionisationseffizienz eingegangen. In Abbildung 2.1 findet sich ein Schema, anhand dessen ein Überblick der Lage von möglichen Zuständen in Strontium gewonnen werden kann. Weiter sind die Lagen der beschriebenen Zustände in der Grafik verzeichnet und benannt.

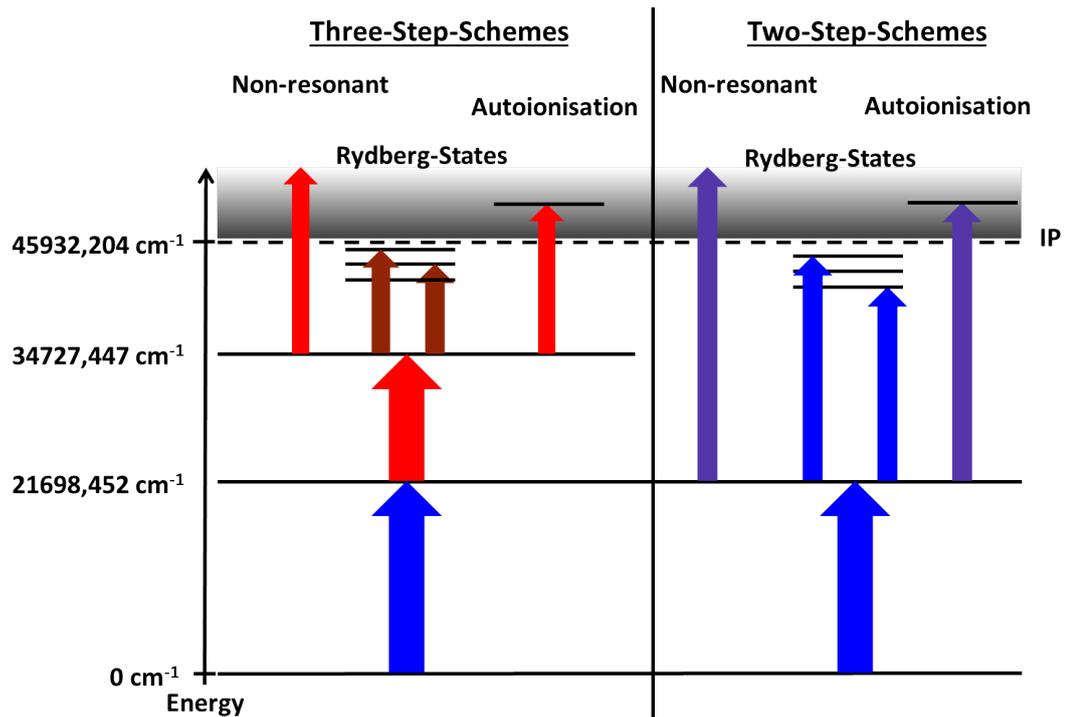


Abbildung 2.1.: Übersicht über verschiedene Anregungsschemata

Bei gewähltem FES und gegebenenfalls SES existieren verschiedene mögliche Ionisationsschritte, hier für beide Paritäten dargestellt. Neben einer nicht resonanten Ionisation ist eine Anregung von Rydberg- oder Autoionisationszuständen möglich. Die zu den jeweiligen Zuständen gehörigen Wellenzahlen beziehen sich auf Strontium.

### 2.2.1. Nicht resonante Anregung

Bei einer nicht resonanten Anregung wird der Laser für den Ionisationsschritt auf eine Wellenlänge eingestellt, bei der die in Summe eingestrahlte Energie der verschiedenen Photonen größer als die erste Ionisierungsenergie ist. Die Außenelektronen der Zielatome werden dadurch in das Kontinuum angeregt. Jedoch ist der Wirkungsquerschnitt für eine solche Anregung im Vergleich zu den anderen möglichen Ionisationsschritten gering. Als Vor- und Nachteil zugleich ist zu nennen, dass eine nicht resonante Anregung, von Halogenen und Edelgasen abgesehen, bei jedem Element möglich ist und mit zunehmender Energie der Photonen größer wird. Ist also kein geeigneter Übergang vorhanden, so bleibt letztendlich immer die Möglichkeit der nicht resonanten Ionisation.

### 2.2.2. Rydbergzustände und Feldionisation

Wird ein Hüllenelektron in einen hoch angeregten Zustand gebracht, dann befindet es sich in einem Rydbergzustand (RZ) (englisch Rydberg State (RS)). Diese zeichnen sich durch eine große Hauptquantenzahl und daraus resultierend durch einen großen Atomradius und lange Lebensdauern der Zustände aus [Dem07]. Bedingt durch ihre Nähe zum Ionisationspotential fehlen den Elektronen nur noch Bruchteile eines Elektronvolts, um in das Kontinuum überzugehen.

Bedingt durch die hohe Anregungsenergie besitzt das Elektron eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit fern ab des Kerns und kann durch elektrische Felder leicht von diesem separiert werden. Hierfür sind bei großen Hauptquantenzahlen von  $n \approx 50$  bereits Felder mit einer Stärke von  $< 50 \frac{V}{cm}$  ausreichend. Dadurch ist der Wirkungsquerschnitt gegenüber einer nicht resonanten Ionisation wesentlich erhöht und ein Signalgewinn ist zu beobachten.

Prinzipiell existiert diese Form von Zuständen für jedes Element und ist daher ebenso verwendbar, wie die zuvor besprochene nicht resonante Anregung in das Kontinuum. Rydbergzustände bieten hier den Vorteil, dass sie, wie die anderen niederenergetischen Zustände auch, charakteristisch für ein Element sind. Somit bleibt eine Selektivität gegenüber anderen Elementen erhalten.

### 2.2.3. Autoionisationszustände

Als dritte Möglichkeit besteht die Anregung von Elektronen in einen AI. Hierbei wird nicht ein einziges, sondern mehrere Hüllenelektronen des Atoms angeregt, wobei sie in Summe eine größere Energie als das Ionisationspotential besitzen. Die angeregten Elektronen übertragen ihre Anregungsenergie auf ein Einzelnes, sodass dieses in das Kontinuum gebracht wird und die restlichen Elektronen des entstandenen Ions in einen energetisch niedrigeren Zustand fallen.

Eine solche Anregung erfolgt höchst effizient und ist daher für die meisten Anwendungen von Vorteil. Jedoch sind solche Zustände nicht bei allen Elementen vorhanden oder aber nicht mit den verwendeten Lichtquellen zugänglich. Daher kann sich eine Spektroskopie des zu ionisierenden Elements lohnen, um solche, möglicherweise existierende, Zustände zu finden.

### 3. Sekundärionenmassenspektrometrie

Die Massenspektrometrie befasst sich mit der Analyse der Bestandteile von Materie bezüglich deren Masse. Dazu wird die zu untersuchende Materie ionisiert, nach ihrem jeweiligen Masse-zu-Ladungsverhältnis in Fraktionen separiert und anschließend detektiert. Diese drei einem jeden Massenspektrometer zu eigenen Schritte können auf vielfältige Art und Weise realisiert sein. So gibt es als Beispiele für Ionenquellen die Elektrospray-Ionisation für große Biomoleküle, thermische und induktiv gekoppelte Plasma-Ionisation zur Elementanalyse, die Elektronenstoßionisation für Gase oder zu Oberflächen- und Tiefenanalysen die Sputter-Ionisation. Die Art der Ionenquelle wird dabei nach dem jeweilig zu untersuchenden Analyten gewählt.

Auf die Ionisation folgt ein Massenseparator, mit dessen Hilfe die unterschiedlich schweren Ionen separiert werden. Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers ist dabei definiert als

$$R = \frac{m}{\Delta m}, \quad m: \text{Masse}, \quad \Delta m: \text{Peakbreite der Masse } m \quad (3.1)$$

Je nach gewünschtem Auflösungsvermögen existieren auch hier verschiedene Varianten, die auf statischen elektrischen oder magnetischen Feldern und Kombinationen aus diesen basieren, wie das Magnetsektorfeld- oder das Flugzeitmassenspektrometer. Des weiteren eignen sich auch Wechselfelder, wie sie im Quadrupolmassenseparator oder der Orbitrap-MS eingesetzt werden. Alle Separatoren basieren dabei auf dem unterschiedlichen, vom Masse-zu-Ladungsverhältnis abhängigen, Verhalten der Ionen während des Separationsprozesses. Anschließend folgt als letzter Schritt die Detektion, wobei die einzelnen Ionen entweder in Strom- oder Lichtpulse gewandelt oder als kontinuierlicher Strom gemessen werden.

Abgesehen von der Sekundärionisation mit anschließender Massenanalyse ist eine ortsauflöste Analyse bei allen genannten Methoden nicht gegeben, sodass eine Beschreibung an dieser Stelle ausgelassen wird. Daneben kann eine Ortsauflösung auch durch Techniken wie der Laser-Ablation mit angeschlossener Inductively Coupled Plasma-MS (ICP-MS) oder über Matrix assistierte Laser Desorption/Ionisation (MALDI) erreicht werden, jedoch soll hier auf diese Techniken ebenfalls nicht weiter eingegangen werden. Erklärungen zu den einzelnen abseits dieser Arbeit genutzten Verfahren finden sich in den jeweils zu diesem Thema angefertigten Arbeiten [Fra13, SSS<sup>+</sup>15, TFKS14] und in Fachliteratur [Gro12]. In

### 3. Sekundärionenmassenspektrometrie

den folgenden Abschnitten werden die bei der ToF-SIMS-Apparatur verwendeten Techniken zum besseren Verständnis genauer beschrieben. Dazu wird auf die Methode der Sekundärionisation, der Flugzeitmassenspektrometrie und auf die resonante Laser-SNMS eingegangen.

#### 3.1. Sekundärionisation

Zur Ionisation während einer SIMS-Analyse wird ein geformter und fokussierter Strahl aus Primärionen auf das zu untersuchende Material gerichtet. Wenn der Primärionenstrahl auf die Probenoberfläche trifft, treten die Ionen in Wechselwirkung mit der Oberfläche. Die Behandlung von Materie mit beschleunigten Ionen wird allgemein als Sputtern (aus dem Englischen für Zerstäuben) bezeichnet. Die Primärionen schlagen aus der Oberfläche Sekundärteilchen heraus. Dabei ionisiert eine Fraktion der von der Oberfläche gelösten Teilchen und es entstehen die sogenannten Sekundärionen (SI).

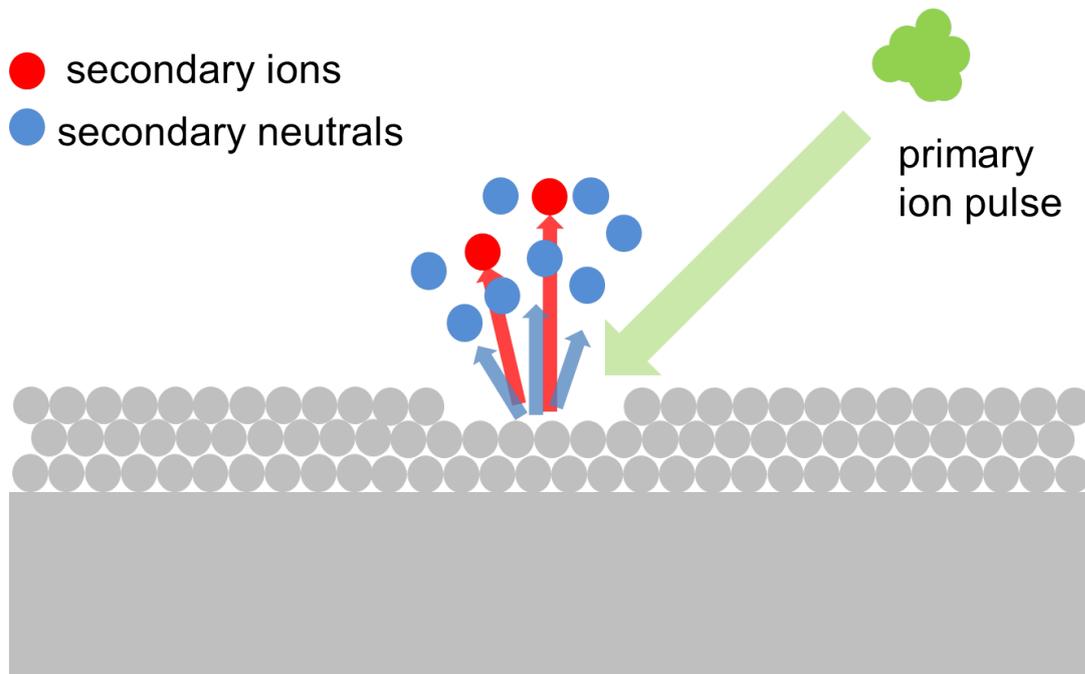


Abbildung 3.1.: **Schematische Darstellung des Sputtervorgangs**

Dargestellt ist das Sputtern der Oberfläche durch einen Primärionenpuls und das Entstehen der Sekundärteilchen, die sowohl geladen, als auch ungeladen vorliegen können.

Neben den Sekundärionen wird auf die gleiche Weise eine Fraktion neutraler Teilchen erzeugt, die bei der am Ende dieses Abschnitts besprochenen Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) von Bedeutung sein wird. Nach dem Sputterprozess breiten sich alle von der Oberfläche gelösten Teilchen zu einer Wolke aus und driften in das die Probe umgebende Vakuum.

Es gibt für die Sekundärionisation zwei verschiedene Möglichkeiten, die Ionenquelle zu betreiben. Zum einen kann der Primärionenstrahl kontinuierlich auf die Probe geleitet werden, sodass ein konstanter Strom an Sekundärteilchen erzeugt wird. Dabei handelt es sich um die sogenannte dynamische SIMS, bei der die Massenseparation beispielsweise über Quadrupol- oder Sektorfeld-MS konstant erfolgen muss. Soll die hohe Massenauflösung einer ToF- oder Orbitrap-MS genutzt werden, so kann die Ionenerzeugung hingegen prinzipbedingt nur gepulst erfolgen, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird. Speziell ergibt sich in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer (englisch Time of Flight (ToF)-MS) der Vorteil, dass nach jedem Primärionenpuls ein vollständiges Massenspektrum des Auftreffortes entsteht, was zu Spurenanalysezwecken von Vorteil sein kann. Auch können aus den Daten Ionenbilder der Oberfläche gewonnen werden, indem die detektierten Ionen nach ihrem Entstehungsort kartiert und für Teilbereiche aufsummiert werden, wodurch Strukturen auf Oberflächen und in gewissem Umfang auch Tiefenprofile von Elementen aufgenommen werden können.

## 3.2. Flugzeitmassenspektrometrie

Zur Separation der geputterten Teilchen kommt ein Flugzeit-Massenspektrometer zum Einsatz, weshalb an dieser Stelle das zugrunde liegende Prinzip einer feldfreien Driftstrecke, auf der die Sekundärionen expandieren und, durch unterschiedliche Flugzeiten verschieden schwerer Ionen, separieren, beschrieben werden soll.

Nachdem die Sekundärionen durch den Sputterprozess erzeugt worden sind, werden sie durch ein elektrisches Feld aus der expandierenden Sekundärteilchenwolke extrahiert. Dabei wird den Ionen aufgrund ihres gleichen Entstehungsortes, und damit einer gleichlangen Flugstrecke bis zum Ende des Extraktors, näherungsweise eine Bewegungsenergie gemäß folgender Gleichung zugeführt

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = U \cdot q \quad (3.2)$$

Dabei ist  $U$  die Beschleunigungsspannung,  $E_{kin}$  die nicht-relativistische kinetische Energie und  $q$  die Ladung der Teilchen. Aus der Gleichung folgt für die Flugzeit eines Teilchens

$$t_{flug} \sim \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3.3)$$

### 3. Sekundärionenmassenspektrometrie

Die Proportionalität der Flugzeit zur Wurzel des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses ermöglicht eine Trennung von Ionen unterschiedlicher Masse. Hierzu werden die Sekundärionen gleicher kinetischer Energie nach der Extraktion auf eine feldfreie Strecke gelenkt. Hier driften die Ionen und teilen sich nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis in einen langgezogenen Ionenschweif. Da die Ionen eine gewisse Zeit für die Drift benötigen, ohne dass neue Ionen auf die Driftstrecke geschickt werden können, muss eine ToF-Massenanalyse in einem gepulsten Betrieb erfolgen. Aufgrund des geringeren Durchsatzes an Probenmaterial, nimmt eine vollständige Analyse von Proben während einer statischen SIMS daher eine wesentlich größere Zeitspanne in Anspruch als bei einem dynamischen Prozess.

Bedingt durch die anfängliche, durch den Sputterprozess bedingte, Energieverteilung der beschleunigten Ionen gleicher Masse ist das erreichbare Auflösungsvermögen limitiert. Jedoch ist es möglich, durch ein sogenanntes Reflektron, ein Spiegel für Ionen, diese Verteilung zu verringern, beziehungsweise das Auflösungsvermögen zu erhöhen [Ali57, MKSZ73, Uph02]. Hierzu werden die Ionen während der Drift in ein statisches elektrisches Feld geleitet, sodass die Ionen abgebremst und schließlich in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden. Dabei dringen Ionen mit einer leicht erhöhten Energie tiefer in das Feld ein, sodass sich ihre Flugstrecke gegenüber Ionen mit leicht geringerer Energie genau so weit verlängert, dass Ionen gleicher Masse zur gleichen Zeit detektiert werden können.

### 3.3. Resonante Laser-SNMS

Wie eingangs beschrieben, können durch den Sputterprozess der SIMS nicht alle Teilchen ionisiert werden. Somit expandiert neben den Ionen eine Fraktion an Neutralteilchen in das Vakuum hinein, die alle in der Probe enthaltenen Elemente aufweist. Damit die Wolke allein aus Neutralteilchen besteht, werden die Sekundärionen durch Anlegen eines Unterdrückungsfeldes aus der Teilchenwolke entfernt, sodass nur die Neutralteilchen verbleiben. Für die resonante Laser-SNMS kommen nun präzise abgestimmte Laser zum Einsatz. Nachdem die Wolke aus Neutralteilchen zu einem größeren Ionisationsvolumen expandiert ist, werden die Atome des zu analysierenden Elements durch in die Wolke fokussierte Laser, je nach Anregungsschema, nahezu vollständig resonant ionisiert. Zusätzlich werden andere Teilchen durch die eingestrahlte Laserleistung nicht resonant ionisiert. Anschließend erfolgt eine zur SIMS analoge Massenanalyse.

Durch die Resonanzionisation kann der unerwünschte Untergrund im Vergleich zur SIMS um mehrere Größenordnungen herabgesetzt werden, was ebenso für isobare Interferenzen gilt. Aufgrund der auf die Resonanzionisation folgenden Massenspektrometrie können daher Isotopenverhältnisse von kleinsten Spuren angefertigt werden, siehe hierzu auch Schema 3.2.

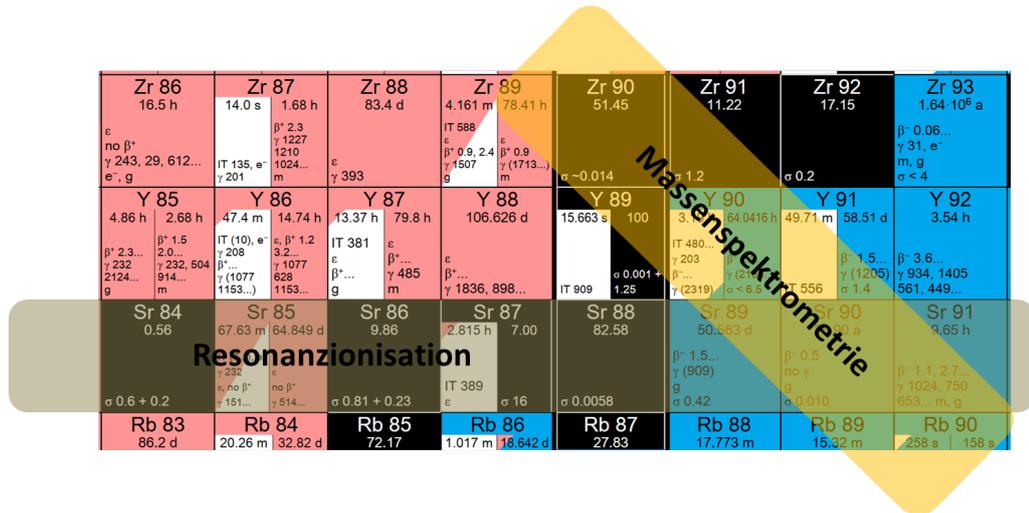


Abbildung 3.2.: **Isotopenuntersuchung durch Resonanzionisation**

Gezeigt ist ein Ausschnitt der Karlsruher Nuklidkarte [MPDS15], bei dem die Elementselektion (bräunliches Band) durch die Resonanzionisation und die Isotopenselektion (oranges Band) durch MS hervorgehoben ist.

Bedingt durch das um ein Vielfaches größere Volumen, aus dem bei der SNMS heraus die Ionen gebildet werden, weisen diese eine größere Verteilung an Energien auf. Dies wird durch die unterschiedlich langen Strecken bis zum Erreichen der feldfreien Driftstrecke erzeugt, da Teilchen nahe der Oberfläche eine wesentlich höhere kinetische Energie aufnehmen als solche, die sich in der Nähe des Extraktors befinden. Auch spielt eine Rolle, dass die Teilchen eine horizontale Geschwindigkeitskomponente besitzen können, was die Energieverteilung ebenfalls verbreitert.

Aufgrund der beschriebenen Prozesse wird die mögliche Massenauflösung des ToF-MS von  $\frac{m}{\Delta m} \approx 12000$  auf etwa 2000 herabgesetzt, was jedoch immer noch ausreichend ist, um einzelne Isotope eines Elements zu separieren und zu analysieren.



## 4. Strontium

Als Element der Ordnungszahl 38 ist Strontium ein Teil der zweiten Hauptgruppe, den Erdalkalimetallen. Durch seine Homologie zu Calcium wird es vom menschlichen Körper aufgenommen, obwohl es für ihn nicht essenziell ist. Es wird in Knochen und Zähnen eingebaut, wodurch es, einmal inkorporiert, für lange Zeit im menschlichen Körper gebunden ist. Das Vorkommen von Strontium im Erdmantel ist mit 140 ppm relativ groß, wodurch es ähnlich häufig wie beispielsweise Nickel oder Zink ist [HWW95]. Als Erdalkalimetall ist es ein reaktives Metall und in der Natur nur als zweifach geladenes Ion präsent, sodass es niemals gediegen vorkommt [BJWRC04].

Von Strontium existieren vier stabile Isotope,  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}$ . Von radiologischer Bedeutung ist weiterhin das in der Natur vorkommende radioaktive Isotop Strontium-90. Es ist anthropogenen Ursprungs und wird beim Spalten schwerer Kerne wie Uran und Plutonium in Reaktoren erzeugt und bei Unfällen, Leckagen oder Explosionen nuklearer Waffen freigesetzt. Strontium-90 hat eine Halbwertszeit von 28,6 Jahren und ist ein reiner Betastrahler mit einer Endpunktenergie von 0,5 MeV [MPDS15]. Es zerfällt über seine Tochter Yttrium-90, mit dem es im säkularen Gleichgewicht steht, zu Zirkonium-90. Weitere Radioisotope von Strontium kommen aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeit in der Natur normal nicht vor, allenfalls noch das Isotop Strontium-89. Es hat eine Halbwertszeit von 50,5 Tagen und ist dadurch im Verhältnis zu Strontium-90 kurzlebig, wodurch es nur kurz nach Freisetzungen aus beispielsweise Spaltungsquellen auftritt [HWW95].

Prinzipiell kann Strontium-90 durch seinen Betazerfall nachgewiesen werden. Jedoch erschwert das im Gleichgewicht vorhandene Yttrium-90 mit seiner wesentlich höheren Endpunktenergie von 2,3 MeV eine radiometrische Messung, sodass Strontium hierzu von Yttrium getrennt werden muss, um eine reine Messung für Strontium zu erhalten. Eine massenspektrometrische Untersuchung wird ebenfalls durch die Töchter Yttrium-90 und Zirkonium-90 erschwert, da diese eine annähernd gleiche Masse wie Strontium-90 haben. Daher müssen die Isobaren entweder durch eine ausreichend hohe Massenauflösung auf physikalischem Wege oder durch chemische Trennung von einander separiert werden. Eine Alternative der Separation auf physikalischem Wege stellt die im vorigen Abschnitt beschriebene rL-SNMS dar. Zur orts aufgelösten Ultraspurenanalyse wird daher auf vorangegangenen Arbeiten [MHK<sup>+</sup>93, BN00] aufbauend ein Anregungsschema erarbeitet.



**Teil III.**

## **Experimenteller Aufbau**



## 5. Lasersysteme

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den verwendeten Systemen und Geräten, wobei die Eigenschaften der jeweiligen Apparaturen erläutert werden. Zum einen wird das in Mainz befindliche Lasersystem beschrieben, das für die vorgenommene RIS eingesetzt wird, zum anderen das vom Prinzip her ähnliche System in Hannover, mit dessen Hilfe sowohl weniger umfangreiche Spektroskopie, als auch die Laser-SNMS selbst, erfolgen. Die Ähnlichkeit der Systeme liegt darin begründet, dass das Hannoversche ausgehend vom Mainzer System entwickelt worden ist.

### 5.1. Ti:Sa-Resonator-Design

Um mit möglichst wenigen Lasern viele Frequenzen abdecken zu können, ist es für die RIS sinnvoll und wichtig, weit abstimmbare Laser zu nutzen. Hierzu eignen sich zum einen Farbstofflaser, die hier aber nicht weiter besprochen werden sollen, da auf eine Verwendung aufgrund des höheren Wartungsaufwandes verzichtet wurde. Zum anderen können Ti:Sa-Laser aufgrund der im Abschnitt 1.3 beschriebenen Eigenschaften zu diesem Zweck verwendet werden.

Das Design des Resonators ist eine Entwicklung der Universität Mainz, siehe beispielsweise [Hor03]. Es ermöglicht einen schnellen und modularen Wechsel der Spiegelsätze, sowie das Erreichen der benötigten spektralen Breite des erzeugten Laserlichts.

Der Ti:Sa-Kristall ist im Brewster-Winkel geschnitten, sodass der erzeugte Strahl aufgrund der Verluste für s-polarisiertes Licht p-polarisiert ist. Weiter ist der Kristall zur kontrollierten Abfuhr von überschüssiger Wärme mit Indiumfolie in einen Kupferblock gefasst, der von Kühlwasser durchströmt wird. Die Fortführung der Wärme verhindert das Ausbilden einer thermischen Linse im Kristall. Die im Folgenden als Standard-Ti:Sa bezeichneten Laser basieren auf einem Resonator in Z-Form und haben an der geschlossenen Seite einen hochreflektiven Spiegel. Als Alternative kann hier ein Gitter angebracht werden, um eine einfache Durchstimbarkeit durch gezieltes Verkippen des Gitters zu ermöglichen. Für Details zum Gitter-Ti:Sa sei auf [Nau14] verwiesen. Die Selektion der

## 5. Lasersysteme

zentralen Laserwellenlänge erfolgt im Standard-Ti:Sa-Design über mehrere Elemente, wie in Abbildung 5.1 dargestellt. Der spektrale Emissionsbereich des Ti:Sa-Kristalls wird von seinem vollen Spektrum beschränkt, indem der für den Resonator verwendete Spiegelsatz bestehend aus zwei Hohlspiegeln, einem End- und Auskoppelspiegel nur in einem Teilbereich des Spektrums eine resonante Leistungsüberhöhung zulässt.

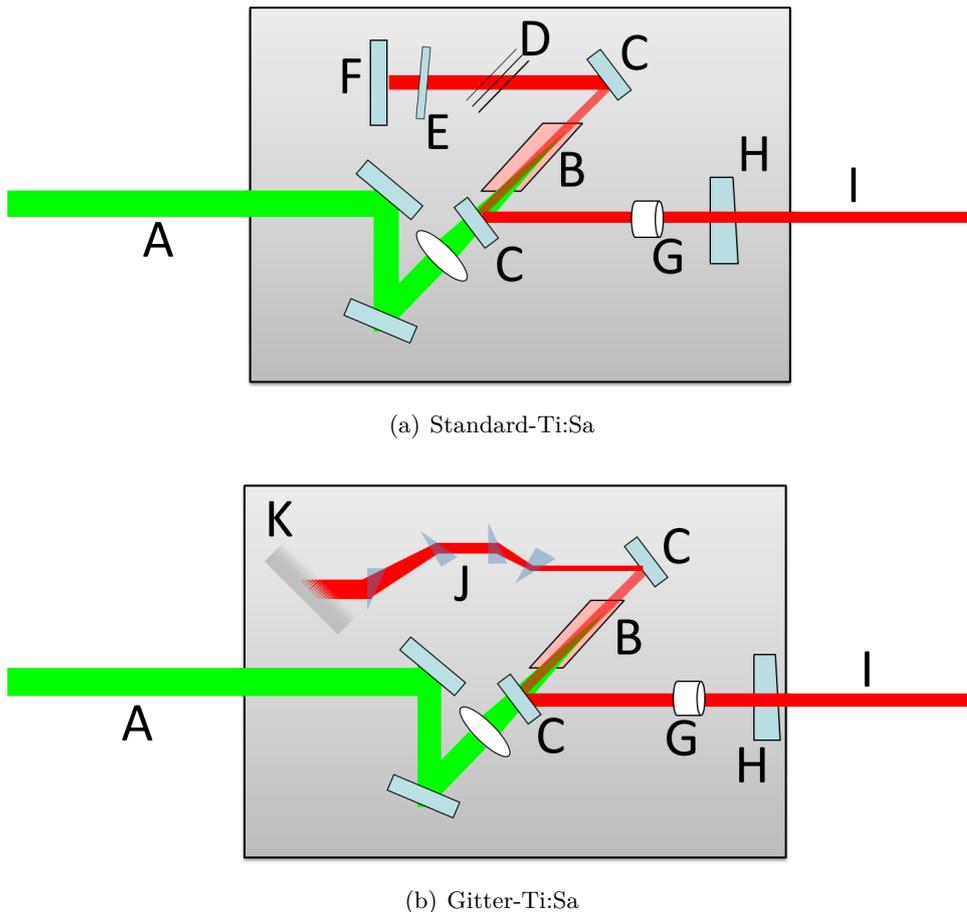


Abbildung 5.1.: **Skizzen der verschiedenen Ti:Sa-Resonatoren**

Die Abbildungen zeigen zwei verschiedene Ti:Sa-Laserdesigns, wie sie im Experiment verwendet werden.

(a) Gezeigt ist der Standard-Ti:Sa, der auf einem Lyotfilter D und einem Etalon E zur Frequenzselektion basiert. Durch die Spiegel C, F und G wird der Strahlgang gefaltet. Sie bilden den Z-Resonator. Der Strahlabgriff am Pickup H dient der Strahlanalyse.

(b) Gezeigt ist der Gitter-Ti:Sa, bei dem der Strahl mit Prismen J aufgeweitet und am Ende mit einem Gitter K in den Resonator zurück reflektiert wird. Die restlichen Komponenten des Resonators sind identisch zum Standard-Ti:Sa.

Das durch die Wahl des Spiegelsatzes auf einige 10 nm begrenzte Spektrum wird durch einen sogenannten Lyotfilter weiter eingeschränkt. Dieser Filter besteht aus drei Quarzplatten, die durch ihre Doppelbrechung in Kombination mit den Brewsterflächen des Ti:Sa-Kristalls zu einer Reduktion der spektralen Breite auf etwa 100 GHz führen. Weiterhin ist ein Etalon im Resonator verbaut, was zusammen mit allen anderen frequenzselektiven Elementen das emittierte Laserlicht auf eine spektrale Breite von etwa 5 GHz beschränkt. Das Spektrum noch weiter zu verschmälern wäre in diesem Fall kontraproduktiv, da unterhalb der angestrebten Breite die Resonanzlinien der verschiedenen Isotope durch Isotopieverschiebungen unterschiedlich stark angesprochen würden und somit Isotopenverhältnisse aufwändiger bestimmt werden müssten.

Bei dem ebenfalls verwendeten Gitter-Ti:Sa erfolgt die Frequenzselektion statt durch Lyot-Filter und Etalon über den Einsatz eines Reflexionsgitters. Der in sich gefaltete Laserstrahl wird im Resonator durch anamorphe Prismenpaare aufgeweitet, um zum einen die auf das Gitter treffende Leistungsdichte zu reduzieren und zum anderen möglichst viele Striche des Gitters auszuleuchten.

Das Gitter steht in einem Winkel zur Strahlachse, sodass die erste Beugungsordnung in den Resonator gefaltet wird. Durch Ändern des Kippwinkels ist es möglich, über nahezu den gesamten Emissionsbereich des Ti:Sa-Kristalls zu scannen, wobei der Laser selbst eine spektrale Breite von etwa 3 GHz inne hat. Eine tiefer gehende Beschreibung ist in [Mat10] zu finden.

## 5.2. Ti:Sa-Lasersystem IRS

Für das Experiment kommen zwei unterschiedliche Systeme zum Einsatz. Für die Spektroskopie in der Referenzzelle und die Laser-SNMS-Messungen wird das am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) befindliche System verwendet, was in Abbildung 5.2 skizziert ist. Als Pumplaser für die Ti:Sa-Laser kommen drei Laser des Typs DM60-532 von Photonics Industries zum Einsatz. Bei einer Ausgangsleistung von 60 W, Repititionsrate von 10 kHz und Pulslängen  $< 200$  ns emittieren sie Licht der Wellenlänge 532 nm.

Die erzeugten Ti:Sa-Pulse werden durch ein Fenster (englisch Pick Up) kurz hinter dem Resonator geleitet, sodass ein kleiner Anteil des Lichts als Reflex analysiert werden kann. Der zeitliche Intensitätsverlauf wird durch Photodioden und ein Oszilloskop PicoScope 6403C überwacht, eine spektrale Analyse des Lichts erfolgt durch ein Wavelength Meter WS-6 von Highfinesse.

Die zeitliche Überlagerung der Ti:Sa-Pulse wird durch das Triggern der Pumplaser mit einem Delaygenerator DG645 von Stanford Research Systems erzeugt, wobei die Pumpulse so verzögert werden, dass die Ti:Sa-Pulse zeitgleich gemessen werden.

## 5. Lasersysteme

Weiter erfolgt eine räumliche Überlagerung der einzelnen Laserstrahlen. Dazu kann je nach zu überlagernden Wellenlängen Polarisations- oder dichroitische Optik verwendet werden. Bei einer Überlagerung durch Polarisationsoptik wird einer der Strahlen durch ein  $\lambda/2$ -Plättchen von p nach s gedreht und zwei verschieden polarisierte Laserstrahlen an einem Polarisationsstrahlteilerwürfel (PSW) überlagert. Ein PSW besteht aus zwei Prismen, von denen eines mit einer aktiven Schicht belegt ist. An dieser wird Licht einer Polarisation reflektiert, das senkrecht dazu polarisierte hingegen transmittiert. Somit können Strahlen entweder geteilt oder auch kombiniert werden.

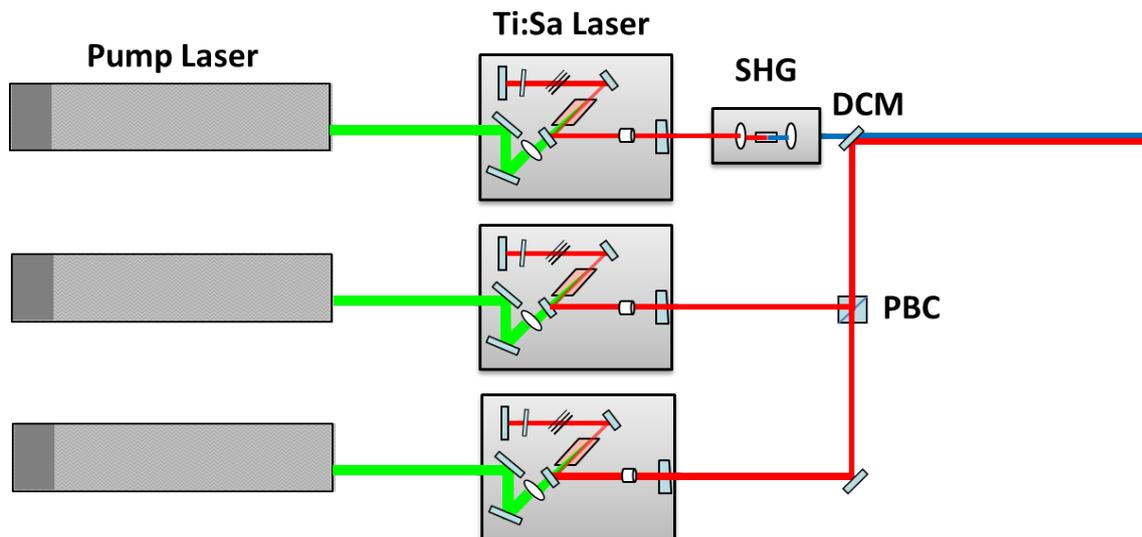


Abbildung 5.2.: **Schema des Lasersystems in Hannover**

Der Aufbau des Systems gliedert sich in drei Schritte. Das erzeugte Pumplicht wird in die Resonatoren eingekoppelt. Das dort erzeugte Laserlicht wird anschließend mit Polarisations- und dichroitischer Optik überlagert. Danach wird es in die jeweilige Apparatur gelenkt.

Eine Überlagerung durch einen dichroitischen Spiegel erfolgt durch seine Eigenschaft, dass er für einen bestimmten Wellenlängenbereich idealerweise hochreflektiv, für einen anderen nahezu voll transmittierend wirkt. So können unterschiedliche Wellenlängenbereiche an der aktiven Schicht überlagert werden. Bevor die Laser in die SIMS geleitet werden, erfolgt eine Überlagerung auf einer Referenzstrecke mit einem Beam Profiler von Ophir. Danach wird das Strahlenbündel über Spiegel in die jeweilige Apparatur geleitet.

Für die am IRS Hannover durchgeführte Spektroskopie wird einer der Standard-Ti:Sa-Laser aus Schema 5.2 durch einen Gitter-Ti:Sa der Universität Mainz ersetzt, sodass eine weite Durchstimbarkeit des Lasers, mit dem das Spektrum erstellt werden soll, gegeben ist.

### 5.3. RIS-System Universität Mainz

Für die Spektroskopie an der Mainz Atomic Beam Unit (MABU) in Mainz kommt ein dort vorhandenes RIS-Lasersystem zum Einsatz. An dem System wird das Pumplicht aller drei Ti:Sa von dem gleichen Pumplaser erzeugt. Im Gegensatz zum Lasersystem in Hannover kann daher eine zeitliche Überlagerung der Ti:Sa-Pulse nicht durch eine Variation der Pumppulse erfolgen. Aus diesem Grund werden Pockelszellen als Güteschalter innerhalb der Resonatoren eingebaut, die auf dem gleichnamigen Pockels-Effekt beruhen. Doppelbrechende Kristalle, mit deren Hilfe der Effekt nutzbar gemacht werden kann, zeigen eine Abhängigkeit des Brechungsindex ihrer jeweiligen Kristallachse von einer an den Kristall angelegten Spannung, der sogenannte lineare elektro-optische Effekt [Dem07]. Die Polarisationsrichtung des Lichts kann im Kristall durch die Doppelbrechung eingestellt und somit der Resonator in seiner Güte durch Verluste s-polarisierten Lichts variiert werden. Durch schnelles Schalten der am Kristall angelegten Spannung können die Ti:Sa-Pulse somit gegeneinander verschoben werden. Zu beachten ist hierbei, dass die Verschiebung der Pulse nicht beliebig, sondern nur in einem der Lebensdauer im obere Laserniveau entsprechenden Zeitraum möglich ist.

Der Rest des Systems ist ähnlich zu dem in Hannover aufgebaut. Wie Abbildung 5.3 zu entnehmen ist, besteht es aus zwei Standard- und einem Gitter-Ti:Sa. Die Überlagerung der erzeugten Strahlen erfolgt analog zu dem System in Hannover durch Polarisationsoptik, die im Falle der Dreischritt-Spektroskopie um einen dichroitischen Spiegel ergänzt ist. Weiter können die Ti:Sa-Laser mit Hilfe eines Beam Profilers anhand ihrer Intensitätsmaxima überlagert werden.

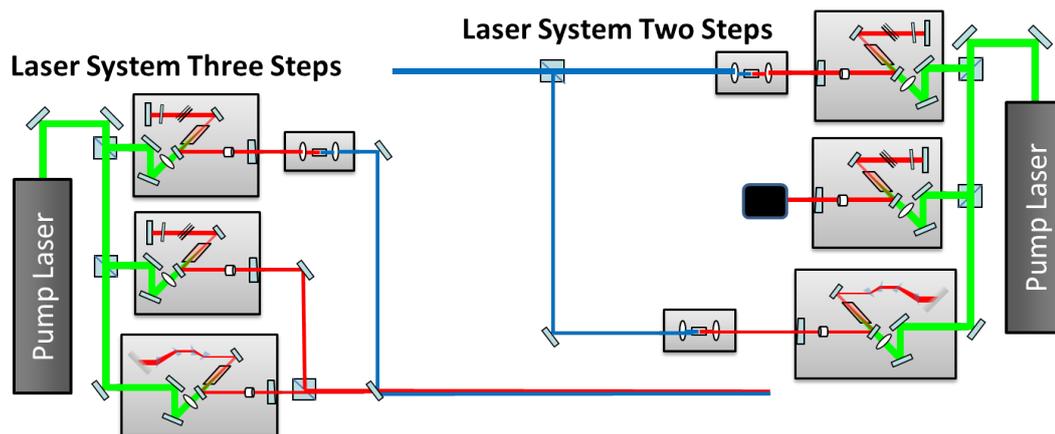


Abbildung 5.3.: **Schema des Lasersystems in Mainz**

Gezeigt wird zum einen der Aufbau mit Gitter-Ti:Sa für die Dreischritt-Anregung und zum anderen das System mit zwei blauen Lasern für die Zweischritt-Anregung. Weiter ist gezeigt, wie die Überlagerung der Strahlen erfolgt. Eine genauere Beschriftung ist Grafik 5.2 zu entnehmen.



## 6. Spektroskopie und Massenspektrometer

### 6.1. Atomstrahlquellen

#### 6.1.1. Referenzzelle

Die für erste Versuche und einen groben Überblick verwendete, sogenannte Referenzzelle ist eine Entwicklung der Universität Mainz. Sie dient der Erzeugung eines Atomstrahls und ist dabei einfach bedienbar und wenig stör anfällig gehalten. Sie ist primär zur Überprüfung und Optimierung der Laserwellenlängen und Überlagerung der Foki von Laserstrahlen anderer Resonanzionisationsapparaturen gebaut worden [Kro11].

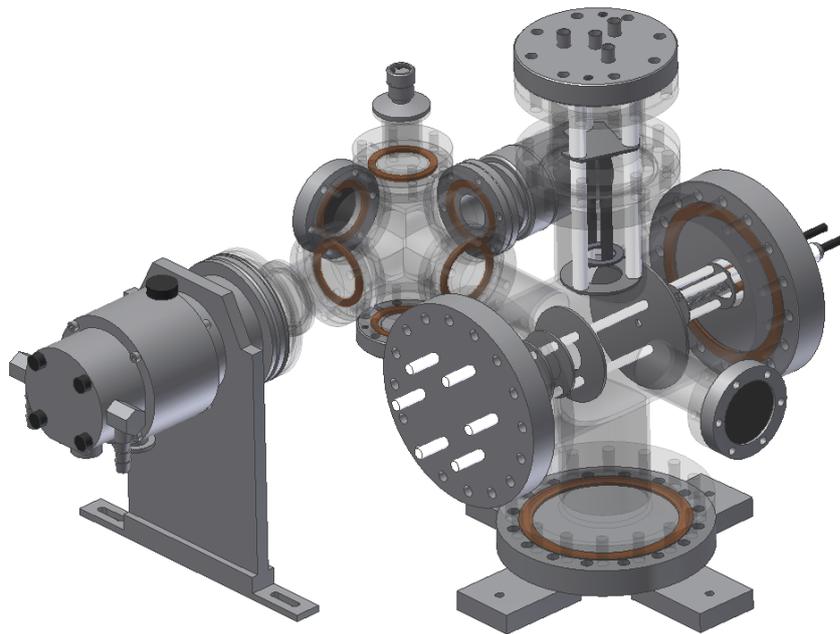


Abbildung 6.1.: CAD-Skizze der Referenzzelle

In der halb durchlässigen Skizze ist das Innere der Zelle sichtbar. Der SEV, sowie der Ofen und das Eintrittsfenster befinden sich im vorderen rechten Teil, die Erzeugung des Vakuums findet im hinteren Teil statt. Die Grafik ist aus [Kro11] entnommen.

## 6. Spektroskopie und Massenspektrometer

Die Referenzzelle kann in einem gewissen Umfang auch für spektroskopische Zwecke genutzt werden. Zu beachten ist im Fall der Referenzzelle, dass nicht zwingend alle Arten von Zuständen untersuchbar sind. Beispielsweise ist eine Ermittlung von Rydbergresonanzen oftmals erschwert, da hier die Atome zwar hoch angeregt sind, aber nicht durch den Zustand an sich Ionen bilden können. Für eine Ionisation von Rydbergatomen werden daher elektrische Felder oder andere Mechanismen benötigt, um den Rydbergatomen die fehlende Energie zum Ionisieren zukommen zu lassen, vergleiche hierzu Abschnitt 2.2. Die vorhandenen elektrischen Felder sind in der Referenzzelle jedoch sehr schwach ausgeprägt und eignen sich daher nicht für eine effiziente Feldionisation.

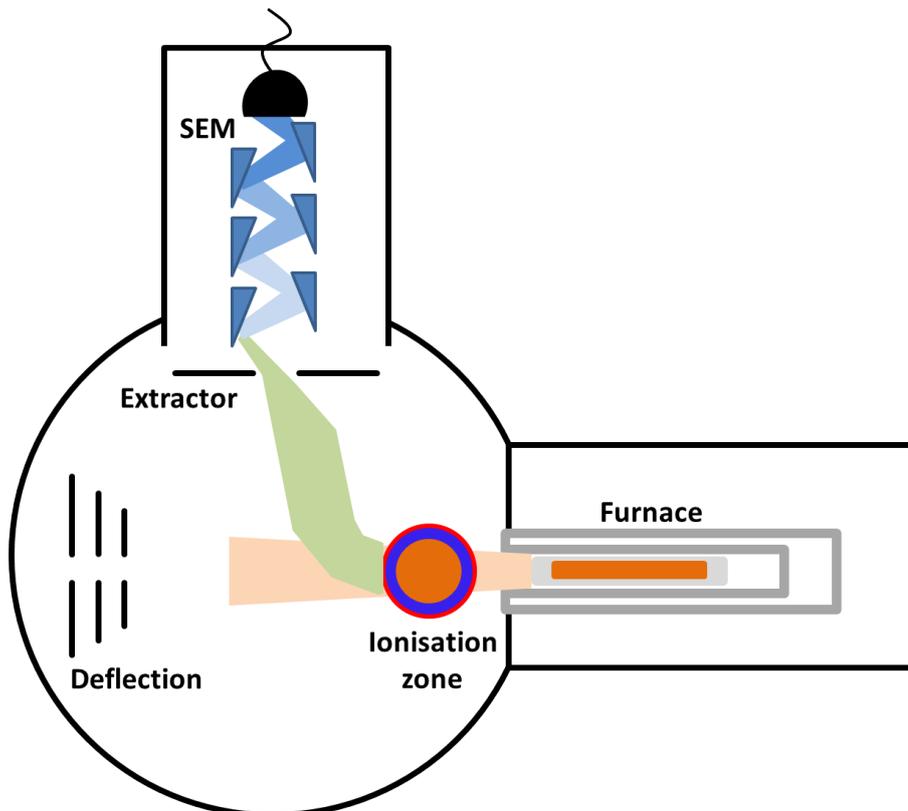


Abbildung 6.2.: **Querschnitt durch die Referenzzelle**

Gezeigt ist ein Schema der Funktionsweise. Die aus dem Ofen austretende Neutralteilchenwolke ist in blasser rot, die resonanten Laserionen in hellgrün dargestellt. Die blauen Teilchen symbolisieren die Elektronenkaskade im SEV.

Die Konstruktion der Referenzzelle basiert auf einem Drei-Wege-Kreuz aus Edelstahl, in das auf einer Achse die überlagerten Laserstrahlen durch Fenster ein- und wieder austreten. Auf der zweiten Achse senkrecht zur ersten befindet sich auf Höhe der Laserstrahlen ein indirekt heizbarer Ofen. Dieser besteht aus einem Graphitröhrchen, das von einer Tan-

talspule und einem Hitzeschild umwickelt ist. Der Ofen wird mit der stromdurchflossenen Spule indirekt geheizt, wobei der Spulenstrom über ein Netzteil regelbar ist. Ein Schnitt durch die Apparatur mit den wichtigsten Elementen zeigt Abbildung 6.2. Wichtige Bestandteile sind in der Grafik beschriftet. Die senkrechte Anordnung des Ofens zu den überlagerten Strahlen verhindert eine starke Doppler-Verbreiterung der zu untersuchenden Übergänge, wie sie bei einer kollinearen Geometrie auftreten können.

Auf der dritten Achse senkrecht zur Strahlebene ist ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) (englisch SEM für Secondary Electron Multiplier) angebracht. An diesem werden Ionen in einen Strompuls umgewandelt, indem das Ion aus einer Dynode Elektronen schlägt und diese in einer Dynodenkaskade verstärkt werden. Die resonant ionisierten Teilchen werden nach ihrer Entstehung durch Elektroden in den SEV abgelenkt. In der Schnittskizze 6.2 sind die Ionenablenkung (Deflection) und der Extraktor, die zur Ionenführung genutzt werden, eingezeichnet. Die Ablenkelektroden sind dabei alle auf gleiches Potential gelegt.

Die verwendete Probe (braun), aus der die Atome für die Spektroskopie stammen, ist aus einem Salz des zu untersuchenden Elements hergestellt. Sie ist in einer Reduktionsfolie verpackt, sodass das Salz beim Verdampfen durch die reduzierende Umgebung diffundieren muss und ein Atomdampf entsteht. Von dort gelangt die Atomwolke zur Ionisationszone, angedeutet durch die farbigen Kreise, welche die überlagerten Laser darstellen.

Damit die Atomwolke keine chemischen Reaktionen mit Restgasen eingeht und der SEV ebenfalls nicht vom Restgas gestört, beziehungsweise zerstört wird, ist die Apparatur auf Hochvakuum gehalten. Zu diesem Zweck ist eine Turbomolekularpumpe mit einer Vorpumpe an der hinteren Achse mit dem Austrittsfenster angebracht. Sie sitzt an dem zweiten, kleinen Kreuz. Mit Hilfe der Turbomolekularpumpe kann die Apparatur auf einen Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar evakuiert werden. Eine Gesamtansicht mit allen verbauten Teilen findet sich in Abbildung 6.1.

### 6.1.2. MABU

Da die zuvor beschriebene Referenzzelle für die vorgenommene Spektroskopie nur eingeschränkt nutzbar ist, wird eine weitere Atomstrahlquelle benötigt. Es handelt sich bei der verwendeten Quelle um die MABU. Sie ist eine Apparatur zur kollinearen RIS und bietet mehr Möglichkeiten zur Spektroskopie an Elementen als die Referenzzelle. Bedingt durch die kompliziertere Konstruktion und Größe ist es notwendig, die an ihr durchgeführte Spektroskopie in Mainz vorzunehmen. Auch ist das Lasersystem in Mainz für diese Zwecke ausgelegt und vorbereitet.

Die Atomquelle der MABU ist wie in der Referenzzelle ein Graphitofen. In ihm erfolgt die Atomisierung von Probenmaterial, wobei die Proben selbst analog zur Referenzzelle

## 6. Spektroskopie und Massenspektrometer

hergestellt werden, siehe hierzu A.5. Der Ofen ist im Gegensatz zur Referenzzelle resistiv geheizt. Durch einen angelegten Strom, der durch den Graphit fließt, wird dieses samt der Probe im Inneren aufgeheizt. Die Temperatur des Ofens wird über die Stromstärke geregelt. Ein Bild der Quellregion ist in Abbildung 6.4 gegeben, wobei die Apparatur zum Probenwechsel geöffnet ist. An den Ofen schließt sich für die Ionenführung und Fokussierung ein Verbund aus vier Elektroden an, von denen drei eine Einzellinse bilden. Mit der vierten Elektrode ergibt sich so ein Ionenteleskop. Eine Skizze der Ionenoptik und der weiteren relevanten Teile ist in der Computer gestützten Skizze (englisch Computer Aided Design (CAD)) 6.3 gezeigt. Hier ist gut zu erkennen, dass sich an das Ionenteleskop ein Umlenker für die Ionen anschließt, sodass Neutralteilchen und Ionen voneinander getrennt werden können.

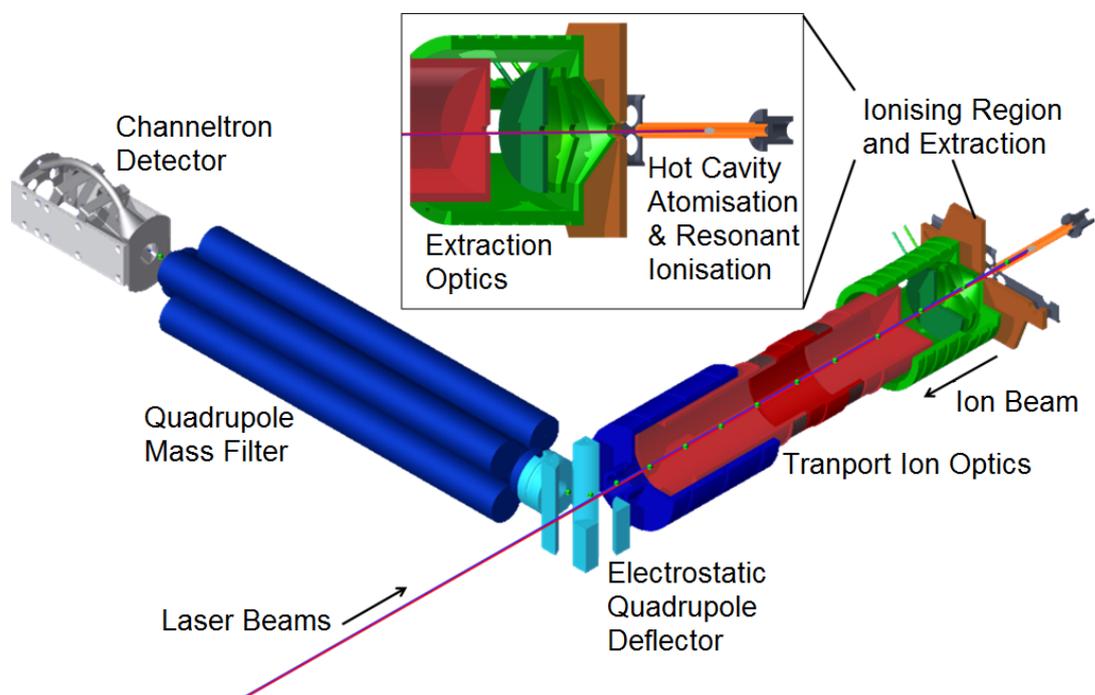


Abbildung 6.3.: CAD-Zeichnung des Inneren der MABU

Gezeigt ist die Ofenregion, in der sich der stromdurchflossene Graphit mit der Probe befindet. Die überlagerten Laserstrahlen führen durch ein vor dem Umlenker befindliches Fenster durch die Ionenoptik bis in den Ofen selbst. Die Ionen werden am Umlenker von den verbliebenen Atomen getrennt und durch den Massenseparator in den Kanalelektronenvervielfacher geleitet. Entnommen aus [Fra13]

Zur Separation der Isotope des ionisierten Elements werden die Ionen durch einen Quadrupolmassenseparator voneinander getrennt und weiter zum Detektor geleitet. Hierbei handelt es sich um einen Kanalelektronenvervielfacher, wobei die Funktionsweise ähnlich zum SEV ist. Aufschlagende Ionen lösen eine Kaskade von Elektronen aus und erzeugen

gen einen detektierbaren Strompuls. Um Spektroskopie betreiben zu können, ist auf der Achse des Ofens und der Ionenoptik vor dem Umlenker ein Fenster angebracht, durch das die überlagerten Laserstrahlen direkt in den Ofen fokussiert werden. Somit ist die Strahlsymmetrie im Gegensatz zur Referenzzelle kollinear. Für detailliertere Informationen wie Charakterisierungsmessungen zu einigen Elementen und das Temperaturverhalten der Ionisationszone sei auf [Fra13] verwiesen.

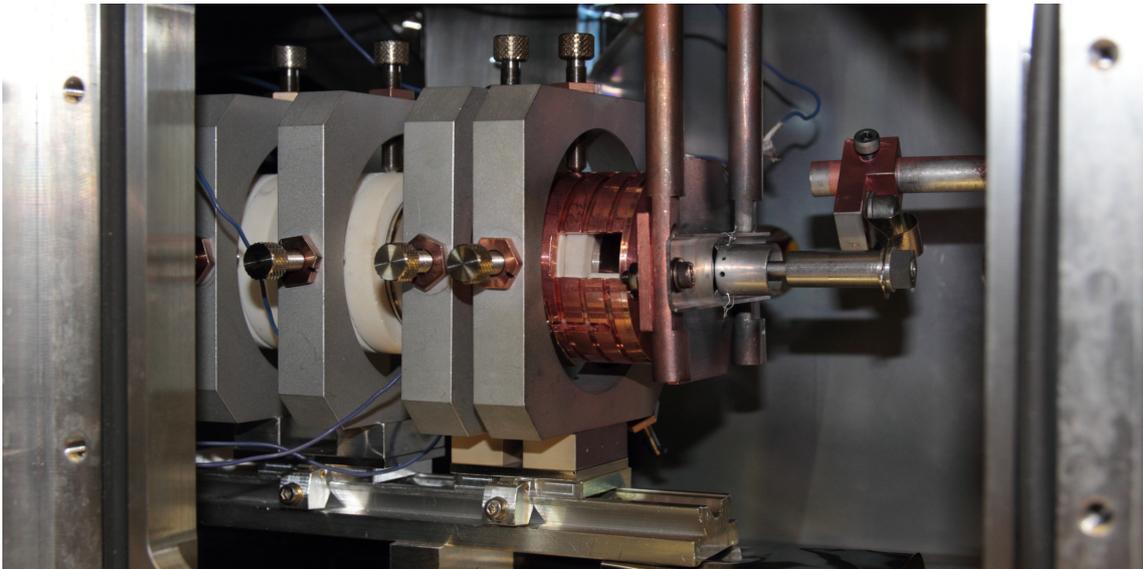


Abbildung 6.4.: **Abbildung der Quellregion der MABU**

Gezeigt ist der Ofen mit der Stromzu- und -abführung. Weiter ist ein Teil der sich an den Ofen anschließenden Ionenoptik zu erkennen.

## 6.2. IONTOF ToF-SIMS 5

Grundsätzlich ist die SIMS ein Analyseverfahren, das zur Untersuchung von festen Proben entwickelt wurde. Es basiert darauf, dass bei einem Sputtervorgang Sekundärionen erzeugt und analysiert werden. Bei der hier beschriebenen Technik handelt es sich um statische SIMS, was bedeutet, dass Probenmaterialien durch Primärionenstrahlen einer Intensität von  $< 10^{12}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$  und Sekunde untersucht werden [Gro12]. Des Weiteren existiert die dynamische SIMS, bei der Proben durch einen kontinuierlichen Ionenstrahl mit wesentlich höheren Intensitäten des Primärionenstrahls von etwa  $10^{17}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$  und Sekunde zur Gänze analysiert werden können. Diese Methode wird hier nicht weiter besprochen, da sie nicht zum Einsatz kommt und das Massenspektrometer für einen solchen Betrieb der kontinuierlichen Analyse nicht konzipiert ist. Bei dem verwendeten Messsystem handelt es sich um eine ToF-SIMS 5 des Herstellers IONTOF. In den folgenden Abschnitten sollen die

## 6. Spektroskopie und Massenspektrometer

einzelnen Bauteile der verwendeten Apparatur erklärt werden, um einen Einblick in das komplexe System gewinnen zu können. Es werden die wichtigsten Komponenten genauer erklärt und anschließend das Gesamtsystem beschrieben. Im letzten Abschnitt der SNMS wird die Kopplung mit dem zugehörigen Lasersystem beschrieben.

### 6.2.1. Primärionenquelle und Sputterprozess

Da SIMS auf einem Sputterprozess basiert, werden hierfür geeignete Primärionenquellen benötigt. Diese müssen gewisse Eigenschaften erfüllen, um für den Analyseprozess geeignet zu sein. Zum einen muss der Ionenstrahl fein fokussierbar sein, um eine gute laterale Auflösung zu gewährleisten. Zum anderen muss die Quelle in der Lage sein, den Ionenstrahl in kleine Pakete zu unterteilen, sogenannte Ionenbunches. Das wiederum ist für den gewählten Massenanalysator unerlässlich, näheres folgt dazu im nächsten Abschnitt.

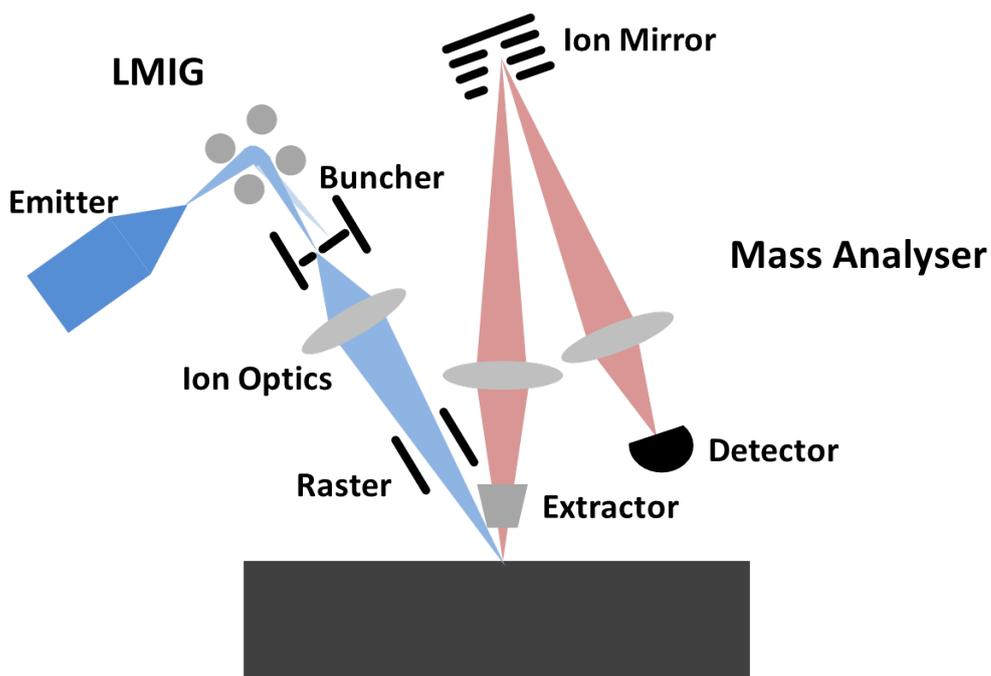


Abbildung 6.5.: **Schema der Primärionenquelle und des Massenanalysators**

Dargestellt ist die LMIG als Analysequelle und der Ionenstrom innerhalb der Apparatur. Die Massenanalyse und Detektion der erzeugten Sekundärionen ist ebenfalls eingezeichnet.

Die verwendete Analysequelle basiert auf einem Bismutionenemitter, in dem vorhandenes Bismut aufgeheizt und durch elektrische Felder zu einer Spitze geformt wird, sodass von dieser ein feiner Ionenstrahl extrahiert werden kann, weshalb die Quelle als Flüssigmetall-

Ionenquelle (englisch Liquid Metal Ion Gun (LMIG)) bezeichnet wird. Der kontinuierliche Strahl wird durch einen Ablenker in Pakete zerteilt, welche durch weitere Felder geformt und auf die Probenoberfläche hin fokussiert und beschleunigt werden. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 6.5 gegeben. Die erzeugten Ionenpakete können auf maximale Ausbeute an Sekundärionen für Spektren mit hoher Massen- oder auf maximale laterale Auflösung optimiert werden. Prinzip bedingt sind alle drei Extreme nicht gleichzeitig realisierbar, da für eine gute Ortsauflösung der Primärionenpuls auf wenige Ionen mit einer möglichst geringen Breite in der Energieverteilung reduziert werden muss. Dadurch ist die Ortsauflösung hoch, jedoch die Ausbeute an Sekundärionen gering, sodass es länger dauert, ein Spektrum zu gewinnen. Für eine hohe Massenauflösung wird der genau umgekehrte Weg gewählt.

Nachdem der Primärionenpuls auf die Oberfläche der Probe getroffen ist, werden aus dieser Sekundärteilchen herausgeschlagen. Die dabei betroffene Fläche hängt von der Größe des Fokus ab und variiert zwischen zehn Mikrometer und etwa 70 Nanometer [Ada08]. Zum Teil ionisieren die Partikel durch den Sputterprozess, ein anderer Anteil bleibt jedoch neutral. Wie groß die ionisierte und die neutrale Fraktion der Teilchen ist, hängt von der jeweiligen Analysespezies, der Primärionenenergie und der Probe selbst ab, sodass eine allgemeine Aussage zu den Verhältnissen nicht getroffen werden kann [Gro12]. Die entstandenen Sekundärteilchen driften als Fragmente der Oberfläche in das umliegende Hochvakuum. Die entstehende Wolke besteht aus Ionen, Atomen und kleineren Molekülen wie Oxiden und Bruchstücken größerer organischer Moleküle.

### 6.2.2. Massenseparation und Ionendetektion

Die beim Sputtern erzeugten Sekundärionen werden durch ein zwischen der Probe und dem Analysator angelegtes Extraktionsfeld zum Massenanalysator hin beschleunigt. Das Ziel ist es, die Ionen nach ihrer Masse zu sortieren, um sie einzeln detektieren zu können. Hierzu wird ein ToF-Massenspektrometer eingesetzt, wobei die Methode in Abschnitt 3.2 beschrieben ist.

Nach der im ToF-MS erfolgten Separation der unterschiedlichen Spezies werden sie in den Detektor geleitet. Hier werden die Ionen in einem weiteren Feld auf einen Kanalelektronenvervielfacher (englisch Multichannel Plate (MCP)) hin beschleunigt, in dem die einzelnen Ionen in einen Elektronenpuls gewandelt und dadurch verstärkt werden. Der Elektronenpuls erzeugt in einem hinter dem MCP befindlichen Szintillationskristall einen Lichtpuls, der mit Photodioden detektiert und mit Hilfe einer Zählkarte registriert wird. Durch diesen Aufbau ist es möglich, jedes auf das MCP treffende Ion zu detektieren und über die bekannte Flugzeit einer bestimmten Masse zuzuordnen.

### 6.2.3. Gesamtsystem

Neben der Analysequelle und dem Massenseparator sind an der Hochvakuumkammer noch weitere Quellen verbaut. Zur Reinigung von Oberflächen und für Tiefenprofilierungen von Proben gibt es Sputterquellen, die ähnlich zur LMIG Primärionen auf die Oberfläche beschleunigen, jedoch softwarebedingt derzeit nicht zum Analysieren eingesetzt werden können. Zum einen gibt es eine Argon-Gasclusterquelle (englisch Gas Cluster Ion Beam (GCIB)) zur Reinigung und schonenden Behandlung der Oberfläche, zum anderen die zweiteilige Quelle (englisch Dual Source Column (DSC)). Sie besteht zum einen aus einer Cäsium- und zum anderen aus einer Sauerstoffionenquelle. Beide können zum schnellen Abtragen von Atomlagen eingesetzt werden, sodass eine Tiefenprofilierung wesentlich schneller erfolgen kann, als mit der LMIG allein.

Für alle in dieser Arbeit angefertigten Messungen kam allein die GCIB zum Reinigen von Oberflächen der zu untersuchenden Proben zum Einsatz. Wichtig ist ein solches Vorgehen, da die Proben an Atmosphäre hergestellt werden. Hierdurch kommt es zu einer Ablagerung von organischen Molekülen auf der Probe, sodass eine Analyse nicht ohne Entfernung der obersten Schichten erfolgen kann. Mit der LMIG allein würde dieser Prozess zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Eine Oberflächenreinigung durch eine der restlichen Quellen könnte hingegen zu stärkeren Veränderung der Proben führen, da immer ein Teil des Sputtermaterials in die Proben eingetragen wird. Die in der GCIB erzeugten Argoncluster hingegen besitzen eine sehr geringe Eindringtiefe. Hinzu kommt, dass sowohl Sauerstoff als auch Cäsium eine chemische Veränderung der Probe verursachen könnten, was bei Verwendung des Edelgases Argon nicht zu erwarten ist.

### 6.3. rL-SNMS-System IRS

Wie im Abschnitt vorher beschrieben, können durch SIMS nicht alle Teilchen, die von Interesse sind, analysiert werden. Durch die unvollständige Ionisation beim Sputtervorgang verbleibt eine Fraktion der Teilchen ungeladen und kann somit nicht massenspektrometrisch analysiert werden. An diesem Punkt setzt die resonante Laser-SNMS an, bei der die beim Sputtern erzeugten Neutralteilchen mit Lasern resonant angeregt und ionisiert werden.

Da die Sekundärionen ebenfalls in der expandierenden Sputterwolke vorliegen, müssen sie entfernt werden. Durch ein angelegtes Feld zwischen Probe und Extraktor werden die Sekundärionen auf die Probenoberfläche zurückgedrückt. Die verbliebenen Neutralteilchen expandieren weiter, wodurch sich das Volumen der Wolke stark vergrößert. Abbildung 6.6 zeigt den Unterdrückungs- und Extraktionsprozess.

In die Wolke werden die zeitlich und räumlich überlagerten Laser durch ein Seitenfenster der Hochvakuumkammer geleitet, sodass die Atome des gewünschten Elements resonant ionisiert werden können, was im dritten Schritt von Abbildung 6.6 gezeigt ist. Die entstandenen Ionen können nun extrahiert und analysiert werden, sodass sich eine Auftrennung der Isotope des resonant ionisierten Elements ergibt. Hierdurch ist es möglich, Isobare in einem weiten Bereich zu unterdrücken.

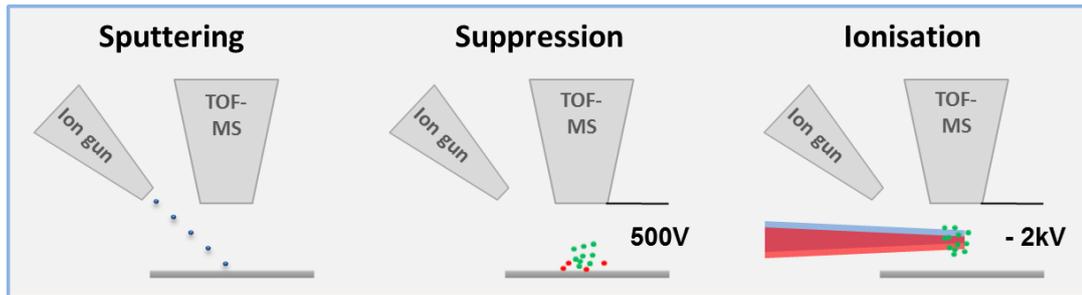


Abbildung 6.6.: **Schematische Darstellung des Extraktionsvorgangs**

Gezeigt ist der Ablauf des Sputter- und Resonanzionisationsvorgangs anhand eines Schemas. Nachdem die Sekundärteilchen von der Oberfläche gesputtert sind, werden die Ionen durch ein Feld entfernt. Die verbliebenen Neutralteilchen des Zielelements werden mit den überlagerten Lasern resonant ionisiert und extrahiert.

Durch die Ionisation des bei der SNMS weitaus größeren Volumens wird die Massenauflösung im Vergleich zur SIMS reduziert, da die Ionen bei ihrer Extraktion eine größere Geschwindigkeitsverteilung und Ortsunschärfe aufweisen. Die vergrößerte Verteilung ist bedingt durch die stärker variierenden Abstände der Atome beim Ionisieren zum Analysator, was zu verbreiterten Peaks im Massenspektrum führt, vergleiche hierzu Abbildung 8.7 als Beispiel für die SNMS und Abbildung 8.8 für SIMS. Da die resultierende Massenauflösung in einem Bereich  $M/\Delta M$  von 100 - 1000 liegt, ist eine Unterscheidung der Isotope trotz einer Verbreiterung der Peaks weiterhin möglich, sodass der reduzierte Untergrund und die Unterdrückung von Isobaren klare Vorteile gegenüber der SIMS bieten können.



## **Teil IV.**

# **Messungen und Resultate**



## 7. Schemaentwicklung

Für die Findung effizienter Übergänge in der Elektronenhülle wird in zwei Durchgängen RIS an Strontium vorgenommen. Dabei kommt im ersten Durchgang die in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Referenzzelle zum Einsatz. Die Spektroskopie erfolgt mit einem Gitter-Ti:Sa-Laser der Universität Mainz als durchstimmbare Laserlichtquelle, der einen der drei Standard-Ti:Sas des hannoverschen Systems ersetzt, wobei der Gitter-Laser anstelle des Lasers für den TES eingebaut wird.

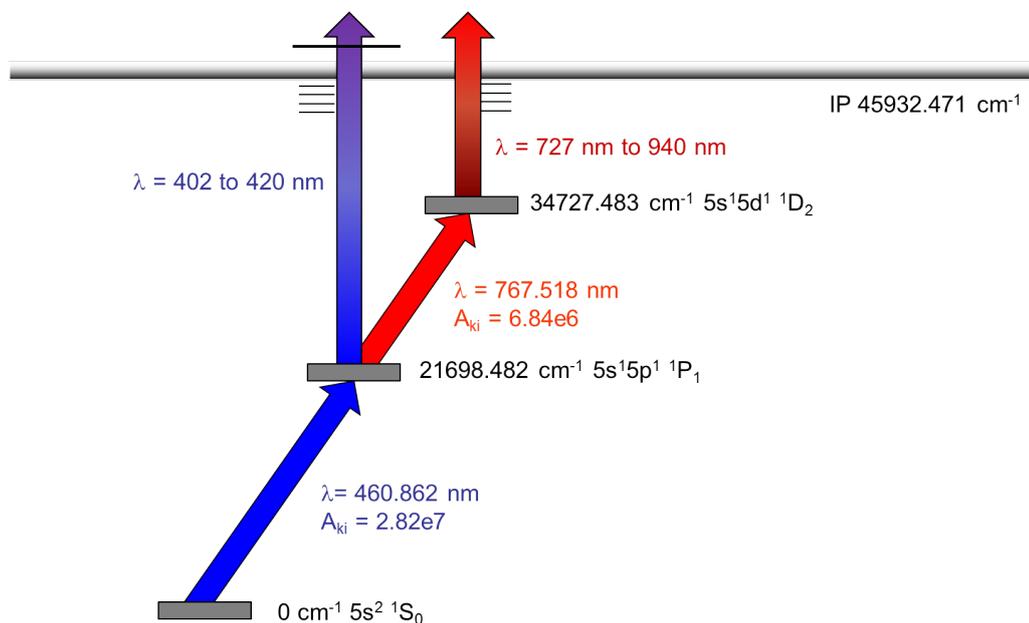


Abbildung 7.1.: **Schema verwendeter Übergänge von Strontium**

Eingezeichnet sind die bereits bekannten Übergänge und deren genaue spektroskopische Daten sowie die vermutete Lage der Rydberg- und Autoionisationszustände, die durch schwarze Balken gekennzeichnet sind.

## 7. Schemaentwicklung

In Abbildung 7.1 sind die durchgeführten spektroskopischen Scans dargestellt. In der Referenzzelle wird ausschließlich der dritte Anregungsschritt eines möglichen Dreischritt-Schemas untersucht. Dieser Scan wird anschließend in der MABU wiederholt und zusätzlich der zweite Anregungsschritt frequenzverdoppelt spektroskopiert.

Die gescannten Bereiche des optischen Spektrums sind in der Abbildung anhand der farblichen Verläufe der Pfeile kenntlich gemacht. Die in der Wellenlänge festen Laser für den gewählten FES, beziehungsweise SES, werden durch einfarbige Pfeile und der zugewiesenen Wellenlängen dargestellt. Die Wahl des FES und SES gehen auf mehrere Veröffentlichungen [Sul38, PRT76, BN00] zurück und sind hinreichend vermessen worden, sodass nur Charakterisierungsmessungen zur Linienbreite und Sättigung der Übergänge vorgenommen werden. Diese Messungen sind im Anhang in den Abbildungen A.1 und Folgenden zu finden.

### 7.1. Dreistufige Anregung in der Referenzzelle

Einleitend wird an der Referenzzelle das Verhalten der beiden bekannten Übergänge auf Sättigung und spektrale Breite durch Verstärken und stufenweises Abschwächen des FES und SES untersucht. Weiter wird der Einfluss von Laser Eins und Zwei auf das Ionensignal durch Ausblenden der Strahlen ermittelt. Anschließend wird der Gitter-Ti:Sa spektral verstimmmt und das erhaltene Ionensignal ausgewertet.

Zu einer Bestimmung der Sättigungsleistung des ersten angeregten Zustands wird der Laser für den FES schrittweise abgeschwächt und das resultierende Ionensignal gemessen. Die gewonnenen Daten sind in Abbildung A.1 mit einer gefitteten Sättigungsfunktion dargestellt. Das Signal zeigt anfänglich ein starkes Ansteigen mit der eingestrahelten Leistung des Lasers. Nachdem die Sättigungsleistung bei etwa 2 mW erreicht ist, wächst die Zählrate weit weniger stark, was bedeutet, dass der betrachtete Übergang gesättigt ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt das erzeugte Ionensignal bei Verändern der Leistung des SES, sodass auch dieser gesättigt ist. Hier liegt die Sättigungsleistung bei etwa 15 mW.

Um auch Übergänge mit einem geringen Wirkungsquerschnitt in der Atomhülle von Strontium finden zu können, wird der SES daher durch einen Neutraldichtefilter auf etwa 5 mW abgeschwächt, da die Leistung des zweiten Lasers weit oberhalb der Sättigungsleistung liegt und ein Einfluss des Gitter-Ti:Sa damit überdeckt würde. Ein Abschwächen des ersten Lasers ist hierfür nicht geeignet, da die Verbreiterung des zweiten Zustands hierdurch nicht umgangen werden kann.

Die Linienscans des FES und SES sind im Anhang unter A.2 und A.4 zu finden. Der FES weist mit  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  eine größere spektrale Breite und vor allem eine andere Linienform auf als der SES mit  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  Halbwertsbreite. Dies liegt darin begründet, dass der SES

für diese Scans bereits von etwa 2 W auf 5 mW abgeschwächt ist und somit nahezu keine Sättigungsverbreiterung aufweist. Weiter kann bei Verstimmen der Laser um  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  oder Ausblenden jeweils einer der Laser beobachtet werden, dass das Signal auf nahezu 0 Counts/s zurückgeht. Dies liegt unter anderem darin begründet, dass zwei Photonen des ersten Übergangs zusammen nicht die erste Ionisierungsenergie von Strontium aufbringen können. Ebenso reicht auch die Leistung des zweiten Lasers nicht aus, über Multiphotonenabsorption Strontiumatome zu ionisieren und somit das Signal durch Rauschen herab zu setzen.

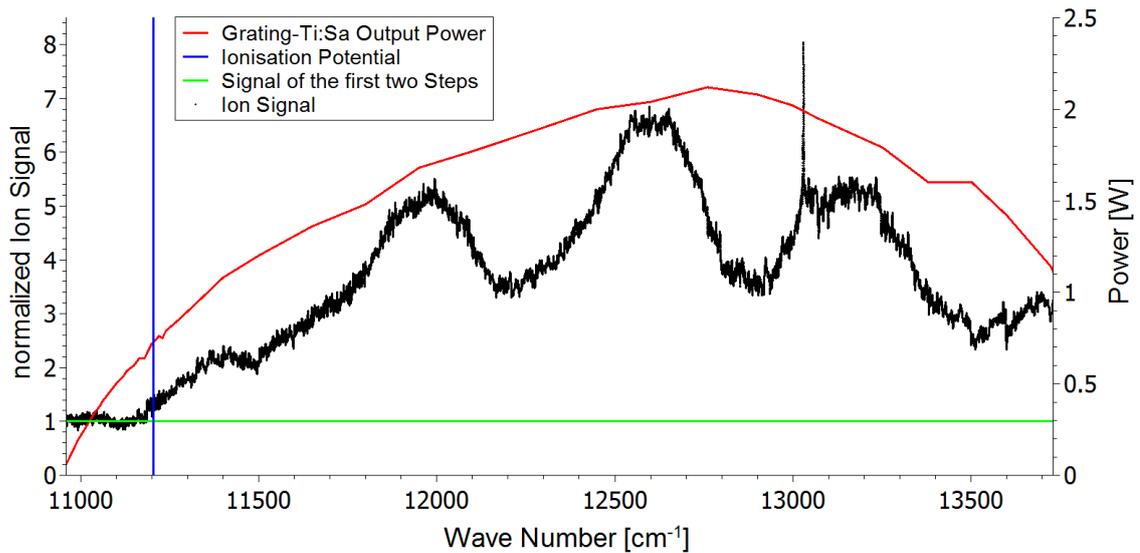


Abbildung 7.2.: **Spektrum von Strontium in der Referenzzelle**

Eingezeichnet sind in blau die Lage des IPs von Strontium sowie in grün das gemittelte Ionensignal, welches durch den ersten und zweiten Laser zusammen erzeugt wird. Die Leistung des verwendeten Gitter-Ti:Sa ist als rote Kurve über das Spektrum gelegt.

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wird der Gitter-Ti:Sa über einen möglichst großen Bereich verfahren. Der theoretisch zugängliche Verstärkungsbereich des Kristalls, siehe Abschnitt 1.4, kann mit dem verwendeten Laser nahezu vollständig abgedeckt werden, sodass ein Spektrum von  $10960 \text{ cm}^{-1}$  bis  $13750 \text{ cm}^{-1}$  gewonnen wird. Somit stehen Informationen über den größten Teil des zugänglichen Spektrums über die Struktur der Atomhülle von Strontium zur Verfügung und können ausgewertet werden.

In Abbildung 7.2 ist das aufgenommene Spektrum gezeigt. Zu erkennen ist, dass abgesehen von einem scharfen Peak bei  $13029 \text{ cm}^{-1}$  und einer überlagerten Wellenstruktur, die einem freien Spektralbereich (FSB) (englisch Free Spectral Range (FSR)) von etwa  $750 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, das Ionensignal weitestgehend der Leistung des Gitter-Ti:Sa folgt. Der Peak beschreibt eine Überhöhung der Leistung für den abgeschwächten SES. Hieraus

## 7. Schemaentwicklung

wird geschlossen, dass bei Strontium keine verwendbaren Autoionisationsresonanzen für eine dreistufige Anregung mit Ti:Sa-Lasern verfügbar sind. Weiter sind Rydbergresonanzen, die sich unterhalb des Ionisationspotentials befinden würden, nicht sichtbar, sodass auch über diese keine Aussage zur Lage getroffen werden kann. Eine mögliche Ursache für die wellenförmigen Struktur konnte nicht ermittelt werden, jedoch entspricht diese einem optischen Etalon von einigen Mikrometern, sodass eine optische Beschichtung die Ursache sein kann.

### 7.2. Zweistufige Anregung in der MABU

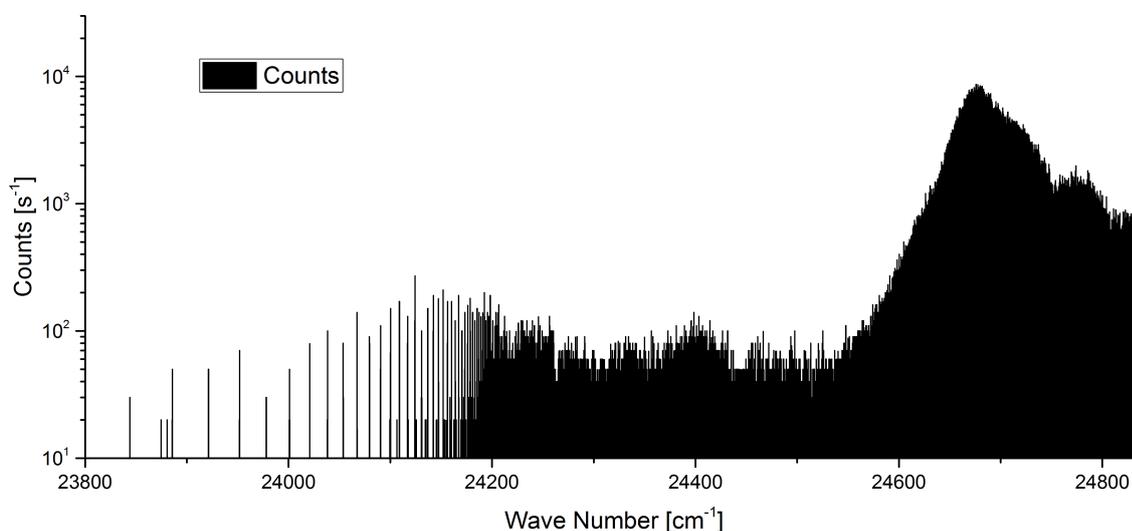


Abbildung 7.3.: **Spektrum der Spektroskopie an Strontium mit zwei Lasern**

Das dargestellte Spektrum zeigt den AI bei 24684 cm<sup>-1</sup>. Zu kleineren Wellenzahlen hin folgt das Ionisationspotential, was bei etwa 24234 cm<sup>-1</sup> liegt. Unterhalb des IP zeigen sich die Rydbergzustände von Strontium, die mit zweistufiger Anregung erreichbar sind.

Nachdem in der Referenzzelle keine geeigneten Resonanzen für ein effizientes Anregungsschema gefunden worden sind, werden in einer anderen Atomstrahlquelle, der MABU, durch Verstimmen eines Gitter-Ti:Sa's optische Spektren von Strontium aufgenommen und ausgewertet. Aufgrund der in Mainz vorhandenen Ausstattung ist hier auch Spektroskopie mit SHG-Ti:Sa-Licht möglich, sodass hier ein weiterer Bereich des Spektrums erschlossen werden kann.

Zu einer Erreichung der vom Hersteller angegebenen Genauigkeit des zur Wellenlängenbestimmung eingesetzten Messgeräts WS6 von Highfinesse wird es mit einem frequenzstabilisierten Helium-Neon-Laser SL 03 von SIOS kalibriert. Anschließend werden wie schon in

der Referenzzelle Sättigungsleistungen ermittelt und Linienscans der verwendeten Übergänge aufgenommen. Auch im Fall der MABU sind die energetisch niedrig liegenden Übergänge der resonanten Anregung stark gesättigt, was aus den Graphen A.8 und A.9 ersichtlich ist. Daher werden die Laser in ihrer Leistung abgeschwächt. Der frequenzverdoppelte Laser des FES ist für alle Scans auf 1 mW, der des SES für die Dreischritt-Spektroskopie auf 50 mW abgeschwächt. Der Heizstrom des Ofens wird jeweils so angepasst, dass ein günstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis besteht.

Aus einer Veröffentlichung von 1995 ist bekannt, dass für Strontium ein AI existiert, der mit zwei frequenzverdoppelten Ti:Sa-Lasern erreichbar ist [WMK95]. Bei Verwendung des für diese Arbeit benutzten Übergangs mit  $21698,482 \text{ cm}^{-1}$  liegt der zweite Schritt bei  $24684 \text{ cm}^{-1}$ . Zum besseren Verständnis der Breite und des spektroskopischen Verhaltens des Übergangs wird er für eine mögliche Verwendung zur resonanten Ionisation vermessen. Daher werden die Laser zuerst für die Zweischritt-Spektroskopie vorbereitet.

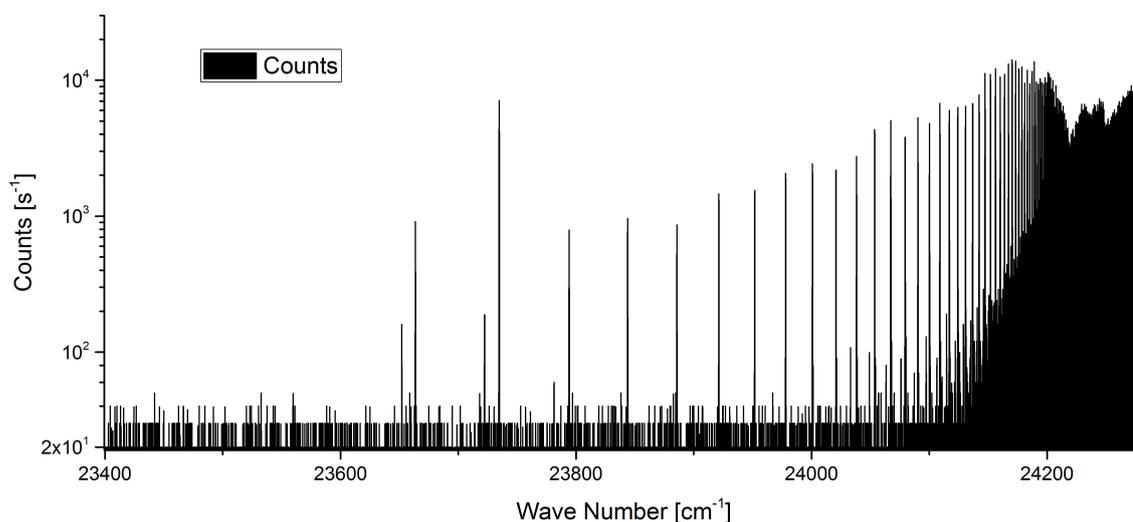


Abbildung 7.4.: **Spektrum unterhalb des IP bei zweistufiger Anregung**

Das Spektrum zeigt einen Scan beginnend am Ionisationspotential, was bei etwa  $24234 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Unterhalb des IP zeigen sich die Rydbergzustände von Strontium, die mit zwei Photonen anregbar sind. Hierbei sticht bei  $23734 \text{ cm}^{-1}$  ein Übergang mit einer hohen Zählrate heraus. Neben diesem sind für die SNMS die Zustände mit der höchsten Zählrate untersucht worden.

Ausgehend vom AI wird zu niedrigeren Energien hin gescannt. Ein ausführlicher Scan über den AI selbst ist in Abbildung A.7 gezeigt. Das Maximum des Ionensignals liegt bei einer Wellenzahl von  $24684 \text{ cm}^{-1}$ , weshalb diese Frequenz in den späteren SNMS-Messungen für den AI genutzt wird.

Nachdem die AI-Resonanz vermessen ist, wird der Gitter-Ti:Sa zu niedrigeren Wellenzah-

## 7. Schemaentwicklung

len verstimmt. Da Atome, die über einen AI angeregt werden, in der MABU sehr effizient ionisieren, wird abseits der Resonanz ein erheblich schwächeres Signal gewonnen. Daher muss für den Scan unterhalb des IP der Heizstrom von 29,5 A auf 30,5 A erhöht werden, damit durch die erhöhte Temperatur des Ofens mehr Neutralteilchen entstehen, um ein ähnlich starkes Signal wie auf der AI-Resonanz zu erhalten. Der gesamte Scan mit dem AI und einem Bereich unterhalb des IP ist als Übersicht in Abbildung 7.3 gegeben. Für eine höhere Auflösung ist in Abbildung 7.4 ein Spektrum unterhalb des IP gezeigt, welches nach Erhöhung des Heizstroms aufgenommen worden ist. Aus diesem Spektrum sind die für spätere rL-SNMS-Messungen verwendeten Übergänge ermittelt worden.

Gut zu erkennen ist, dass mit der Annäherung an das IP die Zählraten bei den Übergängen steigen. Dies ist bedingt durch die geringer werdende fehlende Energie zum Ionisieren. Auch ist deutlich zu erkennen, dass der Abstand zwischen den einzelnen Resonanzen kleiner wird, je näher das Ionisationspotential rückt. Durch die Erhöhung der Ofentemperatur ist es möglich, mehr Rydbergresonanzen zu vermessen als bei niedrigeren Temperaturen, da eine höhere Zahl an ionisierbaren Neutralteilchen zur Verfügung steht. Daher sind nicht alle Resonanzen aus Abbildung 7.4 auch in Abbildung 7.3 sichtbar.

### 7.3. Dreistufige Anregung in der MABU

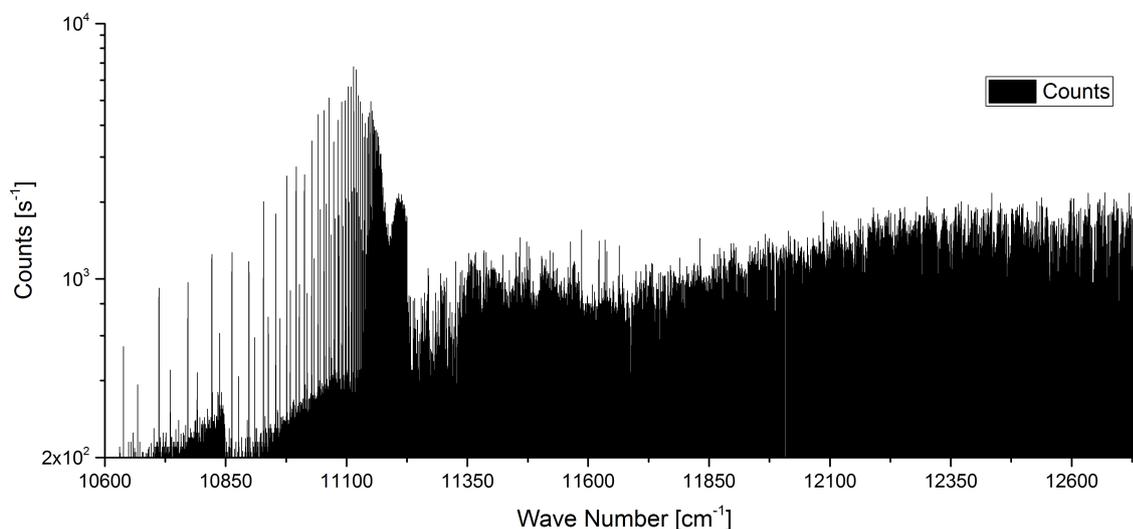


Abbildung 7.5.: **Spektrum der Spektroskopie an Strontium mit drei Lasern**

Das gezeigte Spektrum ist aus zwei Scans zusammengesetzt, weshalb das Ionensignal bei  $11225 \text{ cm}^{-1}$  einen Bruch zeigt. Oberhalb des IP zeigt sich ein mit der Leistung des Gitter-Ti:Sas steigendes Ionensignal. Die übergeordnete Struktur, wie sie sich in der Referenzzelle zeigt, ist nicht zu sehen. Unterhalb des IP sind Rydberg-Resonanzen zu erkennen.

Im Anschluss an die Zweischnitt-Spektroskopie an Strontium wird die Spektroskopie mit fundamentalem Ti:Sa-Laserlicht vorgenommen. Es wird oberhalb des IPs begonnen, zu höheren Wellenzahlen zu scannen. Dabei soll herausgefunden werden, ob die Resultate der Messungen in der Referenzzelle validierbar sind und demnach oberhalb des Ionisationspotentials keine Resonanzen existieren.

Das Spektrum von Abbildung 7.5 endet bei  $12750\text{ cm}^{-1}$ , da ein stabiler Betrieb des abstimmbaren Lasers darüber hinaus ohne einen Umbau nicht möglich ist. Oberhalb des IP zeigen sich, wie schon in der Referenzzelle, keine Resonanzen, vergleiche Abbildung 7.5. Die Signalstärke folgt während des Scannens der Leistung des Gitter-Lasers. Allerdings zeigt sich im Gegensatz zur Referenzzelle keine übergeordnete Struktur in dem Ionen-signal, was darauf hindeutet, dass die beobachtete Struktur, wie sie sich in der Referenzzelle zeigt, eine Eigenart selbiger ist und nicht zu dem Spektrum von Strontium gehört.

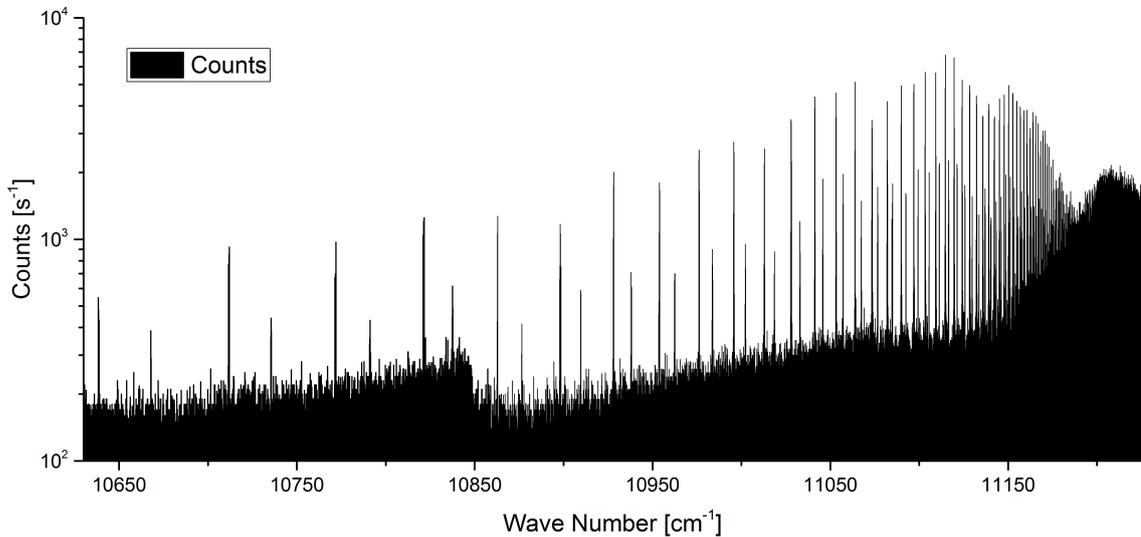


Abbildung 7.6.: **Spektrum unterhalb des IP bei dreistufiger Anregung**

Der Scan zeigt das mit dem Ti:Sa-Laser zugängliche Spektrum von Strontium. Unterhalb von  $10630\text{ cm}^{-1}$  ist das weitere Spektrum von Strontium mit den verwendeten Lasern nicht zugänglich. Zu erkennen sind die Resonanzen aufgrund der Rydbergzustände.

Da das Verhalten des Ionensignals dem in der Referenzzelle gleicht, wird der Scan unterhalb des IP fortgesetzt. Anders als in der Referenzzelle zeigen sich hier die Rydbergresonanzen von Strontium deutlich und es ist möglich, den Gitter-Laser zu niedrigeren Wellenzahlen zu verfahren, als es während der Spektroskopie am IRS-Lasersystem möglich ist. Durch den weiteren Verfahrbereich des Gitterlasers lassen sich Zustände bis hinab zu einer Hauptquantenzahl von  $n = 15$  nachweisen. Die gefundenen Resonanzen gehören dabei zu mehreren Serien von Rydbergzuständen. Diese sind, bedingt durch die Absorption von drei Photonen, die P- und die F-Serie, welche im Spektrum 7.6 gut an den unter-

## 7. Schemaentwicklung

schiedlich hohen Peaks, die dicht aufeinander folgen, zu erkennen sind. Die Konvergenz der Rydbergzustände gegen das Ionisationspotential ist ebenfalls ersichtlich.

### 7.4. Ermittelte mögliche Ionisationsschritte

Anhand der erfolgten RIS sind mehrere potentielle Übergänge für eine effiziente Ionisation von Strontium gefunden worden. So stehen sowohl für eine zweistufige Anregung aus dem FES bei  $21698,48 \text{ cm}^{-1}$ , als auch für eine dreistufige Anregung ausgehend von den bekannten FES bei  $21698,48 \text{ cm}^{-1}$  und SES mit  $13029,01 \text{ cm}^{-1}$  zur Verfügung.

Neben der aus [WMK95] bekannten Resonanz ist die Lage einer Vielzahl von Rydbergresonanzen ermittelt worden, sodass die einzelnen Übergänge auf ihre Verwendbarkeit für eine effiziente Ionisation von Strontium zur orts aufgelösten rL-SNMS getestet werden können. Eine Übersicht vielversprechender Resonanzen ist in Abbildung 7.7 gegeben.

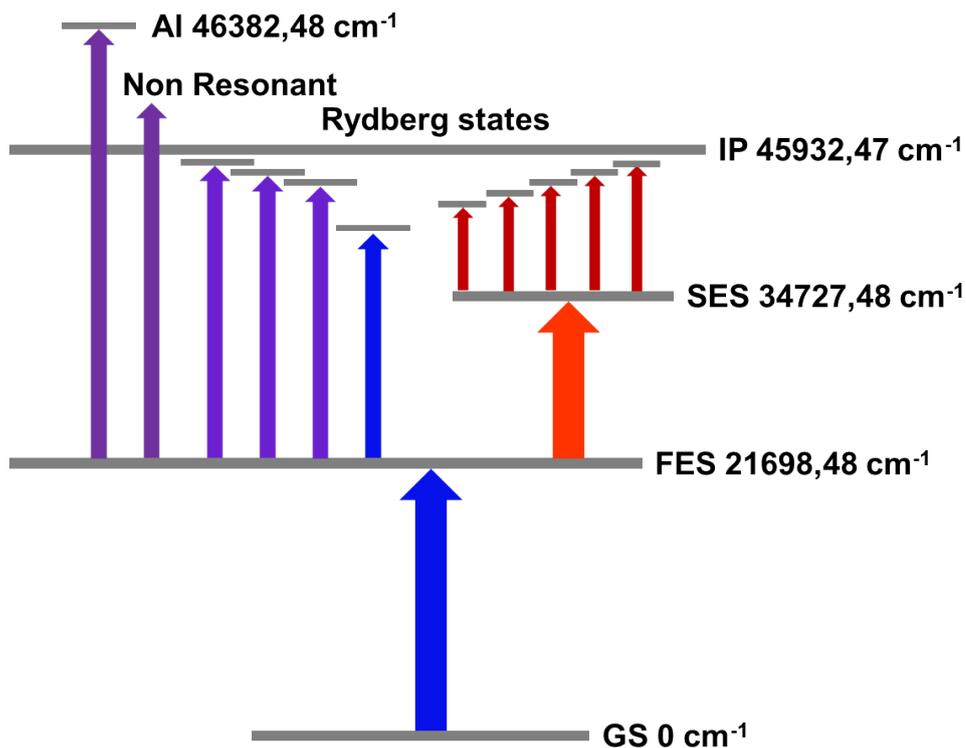


Abbildung 7.7.: Übersicht gefundener Zustände von Strontium

Im dargestellten Schema sind die gefundenen Übergänge eingezeichnet und teilweise benannt. Energien der zugehörigen ausgewählten Rydbergzustände finden sich dabei in Tabelle 8.1, wobei hier die Wellenzahl des für den jeweiligen Übergang eingestrahlt Lasers angegeben ist.

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

Nachdem durch die Spektroskopie geeignete Übergänge gefunden worden sind, werden die jeweiligen letzten Anregungsschritte anhand ihrer Ionenausbeute bei rL-SNMS-Messungen verglichen. Dazu werden die Ti:Sa-Laser des hannoverschen Lasersystems für die jeweiligen Wellenlängen umgebaut. Zu Beginn wird die Anregung von Strontium durch verschiedene Zweischritt-Schemata untersucht. Danach wird das Verhalten bei einer Anregung durch Dreischritt-Schemata ermittelt.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Messungen erfolgen für eine gute Vergleichbarkeit an Proben, die aus in Reinstwasser gelöstem Strontiumnitrat des Reinheitsgrades pro analysi (p.a.) hergestellt werden. Diese Proben sind nachfolgend als Strontium-Standard oder stabiles Strontium in Kombination mit dem jeweiligen Strontiumgehalt der verwendeten Lösung bezeichnet. Für den stabilen Standard wird eine Stammlösung aus dem Strontiumnitrat hergestellt. Es wird in MilliQ-Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 18,2 M $\Omega$ -cm gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Die Säure wirkt dabei einer Adsorption von Strontiumionen an den Gefäßwänden entgegen. Die genauen Angaben zu den hergestellten Proben sind im Anhang im Abschnitt A.3.1 zu finden. Der ebenfalls verwendete radioaktive Strontium-90-Standard ist als solcher gesondert beschrieben.

Das verwendete Lasersystem ist das gleiche, wie es für die Spektroskopie in der Referenzzelle eingesetzt wird. Während der Zweischritt-Anregung erfolgt die Frequenzverdopplung (englisch Second Harmonic Generation (SHG)) des Lasers für den FES durch einen Beta-Barium-Borat (BBO)-Kristall außerhalb des Resonators, weshalb dieser Aufbau *Extracavity*-Verdopplung genannt wird. Bei dem für den SES verwendeten Ti:Sa befindet sich ein solcher BBO-Kristall innerhalb des Resonators. Es handelt sich daher um sogenannte *Intracavity*-Frequenzverdopplung. Diese bringt den Vorteil mit sich, dass bei ihr höhere Leistungen an SHG-Licht erreichbar sind, was für den SES als letzten Anregungsschritt von Vorteil ist. Auch weist der erzeugte Strahl eine geringere Divergenz auf, wodurch ein Transport einfacher und die Fokussierung des Strahls feiner abstimbar ist.

Tabelle 8.1.: Auflistung aller verwendeten Zustände für die resonante Laser-SNMS

Schema	Zahl der Anregungsstufen	Art des Zustands	Wellenzahl energetisch höchster Übergang	Breite der Resonanz	Zählrate $^{88}\text{Sr}$ (Fehler)	Massenauflösung
A	Zwei	Autoionisationszustand	24684,00 $\text{cm}^{-1}$	178 $\text{cm}^{-1}$	85,2(4)	192
B	Zwei	Nicht resonant	24584,00 $\text{cm}^{-1}$	-	16,8(2)	215
C	Zwei	Rydbergzustand	24117,02 $\text{cm}^{-1}$	0,054 $\text{cm}^{-1}$	27,0(2)	151
D	Zwei	Rydbergzustand	23734,78 $\text{cm}^{-1}$	0,069 $\text{cm}^{-1}$	11,3(1)	213
E	Zwei	Rydbergzustand	24151,94 $\text{cm}^{-1}$	0,065 $\text{cm}^{-1}$	45,3(3)	251
F	Drei	Rydbergzustand	11116,54 $\text{cm}^{-1}$	0,098 $\text{cm}^{-1}$	51,2(3)	222
G	Drei	Rydbergzustand	11119,65 $\text{cm}^{-1}$	0,092 $\text{cm}^{-1}$	50,6(3)	228

## 8.1. Vergleich der verschiedenen Schemata

Aus der an Strontium durchgeführten RIS ist die Anregungsenergie einer Vielzahl von Rydbergzuständen und die eines Autoionisationszustandes ermittelt worden. Im folgenden Abschnitt wird herausgearbeitet, welcher der gefundenen Zustände im Gesamtsystem die geeignetsten Eigenschaften bezüglich Massenauflösung und Ionenausbeute für die rL-SNMS hat. Dazu wird das IRS-Lasersystem auf die Wellenlängen der gefundenen Übergänge eingestellt und anhand vergleichbarer Messungen die Anregungsschemata auf ihre Eigenschaften untersucht.

Zu Beginn werden verschiedene zweistufige Anregungen ausgehend von dem in Gleichung 7.1 beschriebenen FES mit verschiedenen SES eingestellt. Die verwendeten Übergänge zu den unterschiedlichen SES sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Die Schemata sind anhand der ihnen zugeordneten Buchstaben benannt, sodass eine Zuordnung von Schemata über diese erfolgt. Die Übergänge wurden aus den Spektren der RIS aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Zählraten ausgewählt. Für die dreistufigen Schemata wurden geeignete TES auf die gleiche Weise ermittelt, welche ebenfalls in der Tabelle zu finden sind.

Für die Dreischritt-Anregung werden insgesamt nur zwei Übergänge untersucht, da ein möglicher Einfluss des dritten Lasers auf die Ausbeute an Ionen entweder nicht vorhanden oder sehr gering ist, wie in Abschnitt 8.2.1 beschrieben wird. Auf den Erkenntnissen der zweistufigen Anregung aufbauend, werden daher nur die beiden Übergänge mit der höchsten Ionenausbeute verglichen.

### 8.1.1. Zweistufige Anregung

Allgemein kann bei Untersuchung des Verhaltens verschiedener SES bei zweistufiger Anregung festgestellt werden, dass die Rydbergzustände mit zunehmender Energie und damit Nähe zum Ionisationspotential an Signalintensität gewinnen. Dies geht aus den in Tabelle 8.1 verzeichneten Intensitäten des Signals der Masse 88 bei den Schemata C, D und E hervor. Zusätzlich zeigt sich, dass eine Anregung über einen nicht-resonanten SES im Vergleich zur Verwendung eines Rydberg- oder Autoionisationszustandes weniger Signal erzeugt.

Nach Optimierung der Laser auf den Rydbergzustand bei  $45850,42 \text{ cm}^{-1}$  und anschließend auf den AI bei  $46382,48 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand werden bei den Messungen die beiden in Abbildung 8.1 gezeigten Spektren gewonnen. Durch die Überlagerung der Signale beider Zustände kann ein Vergleich der verschiedenen Anregungsschemata vorgenommen werden. Hierbei zeigt sich, dass der Autoionisationszustand eine höhere Zählrate liefert. Allerdings ist die Massenauflösung bei Verwendung des AI im Vergleich zum Rydbergzu-

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

stand wesentlich geringer, was sich an der beobachteten Flankenbildung der Peaks zeigt. Durch diese überdeckt das Signal der Masse 88 einen Massenbereich bis hin zur Masse 90. Die Signale der Isotope bei Verwendung des Rydbergzustands hingegen bringen weniger Signal, jedoch eine höhere Massenauflösung, sodass die wichtigen Massen 89 und vor allem 90 nicht von resonantem Signal überdeckt werden.

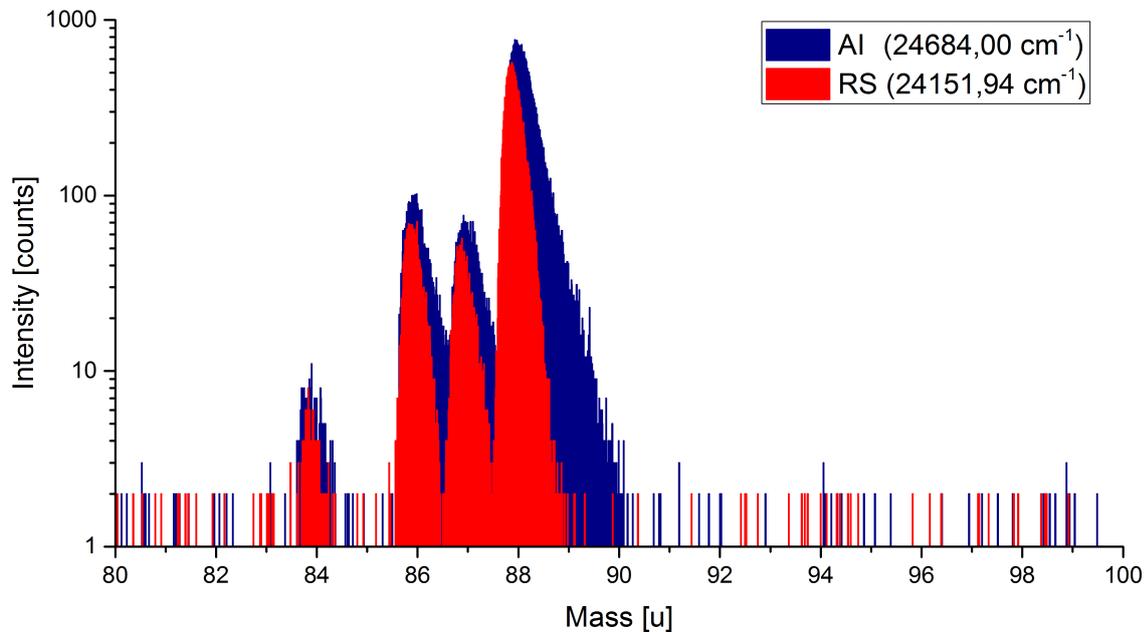


Abbildung 8.1.: **Spektren verschiedener SES - Zweischrittschema**

Gezeigt sind Spektren verschiedener SES aufgenommen auf derselben Probe. In dem Spektrum sind die Signale von Anregungsschema A (rot) und -Schema E (blau) übereinander gelegt zu sehen.

Die Ausbildung der Flanken bei Schema A könnte hierbei durch die Breite der Resonanz des verwendeten AI hervorgerufen werden. Durch die vergleichsweise hohe Breite der Resonanz wird die Geschwindigkeitsverteilung der Resonanzionen verbreitert, indem auch Strontiumatome mit größerer Transversalkomponente durch Dopplerverbreiterung anhand der Resonanz erfassbar sind, als es beispielsweise bei Schema E der Fall ist. Aufgrund der breiteren Verteilung der Geschwindigkeiten ist die Streuung der Energien der Ionen während der Flugzeitanalyse größer, sodass die Massenpeaks verbreitert werden könnten.

### 8.1.2. Dreistufige Anregung

Die Massenspektren der dreistufigen Anregungsschemata F und G sind in Abbildung 8.2 gezeigt. Wie schon für die zweistufigen Schemata sind auch hier die Spektren übereinander

gelegt. Ein Vergleich mit einem Autoionisationszustand ist nicht möglich, da im mit dem Ti:Sa-Kristall erreichbaren spektralen Bereich keine AI-Resonanz gefunden werden konnte. Aus den in Abschnitt 8.2.1 besprochenen Sättigungsmessungen geht hervor, dass ein möglicher Einfluss des letzten Schrittes auf die Ionenausbeute sehr gering ausfällt, sofern er vorhanden ist. Es zeigt sich, dass schon der FES und SES allein zu einer Sättigung des Signals führen. Diesem Verhalten folgen auch die Ergebnisse des Vergleichs verschiedener Rydbergresonanzen als mögliche Ionisationsschritte, da die aus den Massenspektren entnommenen und überlagerten Signale nahezu vollständig überlappen. Differenzen zwischen den verschiedenen Spektren liegen dabei im Rahmen der Fehler.

Das beobachtete Verhalten könnte dadurch erklärt werden, dass Photonen des SES zu einer nicht resonanten Ionisation führen, da die Energie der Photonen des SES hierzu ausreichend ist. Durch die weit oberhalb der Sättigung befindliche Leistung von etwa einem Watt sind hierfür mehr als ausreichend Photonen vorhanden.

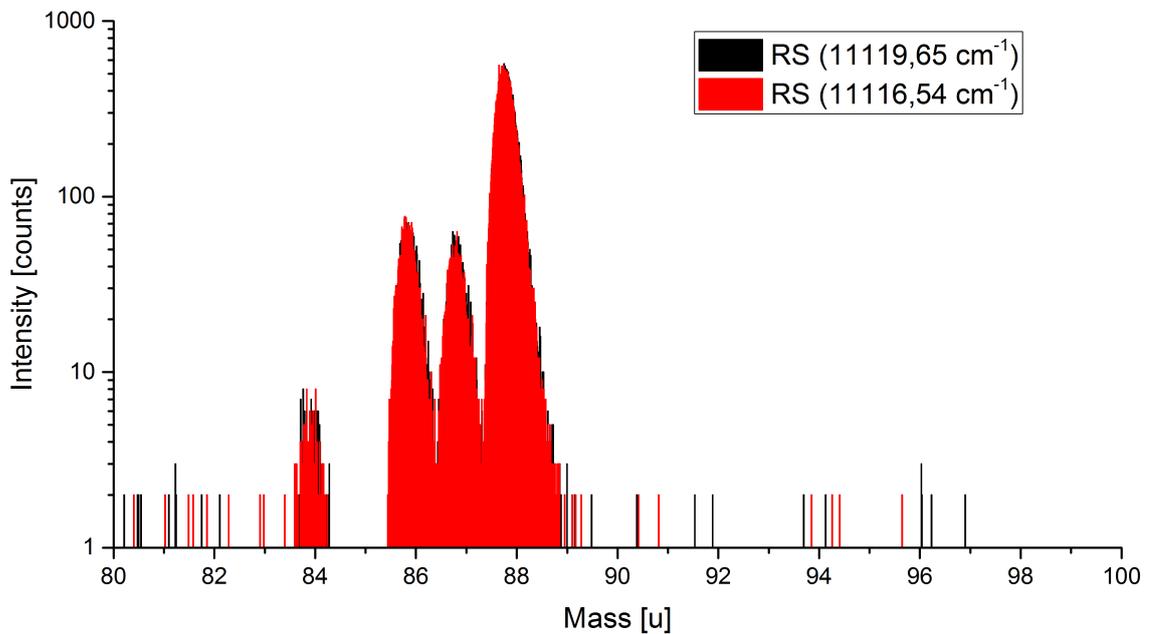


Abbildung 8.2.: **Spektren verschiedener TES - Dreistrittschema**

Das Massenspektrum zeigt die Signale der dreistufigen Anregungsschemata F in schwarz und G in rot. Der große Überlapp der beiden Signale ist deutlich zu erkennen.

Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass sowohl bei zweistufiger, als auch bei dreistufiger Anregung ein hohes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis für alle Strontiumisotope erreicht werden kann. Hierdurch ist auch bei vergleichsweise kurzen Messzeiten ein Verhältnis aller Isotope zueinander bestimmbar. Aus dem Vergleich verschiedener Schemata ergeben sich je nach Anwendungszweck verschiedene letzte Anregungsschritte, die zum Ziel führen

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

können. Eine resonante Anregung mit dem AI als zweiten Schritt erzeugt die im Vergleich höchste Zählrate und eignet sich daher für Proben mit sehr geringem Strontiumgehalt. Müssen jedoch gezielt Isotope getrennt werden, so ist eine Anregung über Rydbergzustände die geeignetere Wahl, da hier die bei Verwendung des AI beobachtete Flankenbildung weit weniger stark ausgeprägt ist. Für die meisten Anwendungen sollte daher eine Rydbergresonanz gewählt werden, da sie in beiden Fällen zwar ein leicht reduziertes Signal ergibt, jedoch eine Trennung der einzelnen Isotope erfolgen kann, was insbesondere für einen Nachweis von Strontium-90 wichtig ist.

### 8.2. Charakterisierungsmessungen

Zur Charakterisierung des Systems wird ermittelt, welche Sättigungsleistungen und Einflüsse auf das Signal die Übergänge der gefundenen Schemata bei einer Resonanzionisation in der SIMS-Apparatur inne haben. Wie auch bei der Spektroskopie werden hierzu für die verwendeten Schemata Sättigungsmessungen vorgenommen, nachdem für den jeweiligen Anregungspfad (zweistufig und dreistufig) ein Übergang mit hoher Zählrate gefunden worden ist. Die Graphen der Sättigungsmessungen finden sich im Anhang in den Abbildungen A.12 bis A.16, sowie der Einfluss der jeweiligen Laser auf das Signal in Abbildung A.11. Auch wird ermittelt, bis zu welchen Konzentrationen Strontium in Proben nachweisbar ist. Dazu wird eine Verdünnungsreihe vermessen, anhand der bestimmt werden kann, bis zu welcher Konzentration hinab sich noch ein aussagekräftiges Isotopenverhältnis nach einer angemessenen Zeit gewinnen lässt.

#### 8.2.1. Sättigungsverhalten und Lasereinfluss

Zur Ermittlung der Sättigungsleistungen der verwendeten Übergänge für die resonante Anregung wird, wie bei den Messungen an den beiden Atomstrahlquellen auch, die Leistung der zu den Übergängen gehörigen Laser stufenweise abgeschwächt und das resultierende Signal gemessen. Die zu den Messungen gehörigen Graphen finden sich im Anhang in den Abbildungen A.12 bis A.16. Die durch Fitten der Datenpunkte ermittelten Sättigungsleistungen sind in Tabelle 8.2 mit dem zugehörigen Schema aufgelistet. Eine Darstellung der Lasereinflüsse ist in Abbildung A.11 gegeben, wobei das bei Fokussieren der jeweiligen Laser in die Neutralteilchenwolke resultierende Signal gezeigt ist. Aus den Messungen geht hervor, dass die Übergänge zum FES und SES des dreistufigen Anregungsschemas F gesättigt sind. Der SES von Schema A ist ebenfalls gesättigt, jedoch wird ein Sättigungsverhalten bei diesem erst ab vergleichsweise hohen Leistungen beobachtet. Daher ist

bei einer zweistufigen Anregung darauf zu achten, dass der für den Übergang verwendete frequenzverdoppelte Laser mit einer möglichst hohen Leistung betrieben wird. Der Einfluss des dritten Lasers auf das Ionensignal bei einer dreistufigen Anregung ist hingegen nicht ermittelbar, da keine Leistungsabhängigkeit des erzeugten Signals beobachtet werden konnte.

Tabelle 8.2.: Ermittelte Sättigungsleistungen der Übergänge

Anregungsschema	A	A	F	F	F
Zustand	FES	SES	FES	SES	TES
Leistung (Fehler)	1,0(3) mW	85(15) mW	1,2(4) mW	2,7(5) mW	-

### 8.2.2. Nachweis der Resonanzionisation

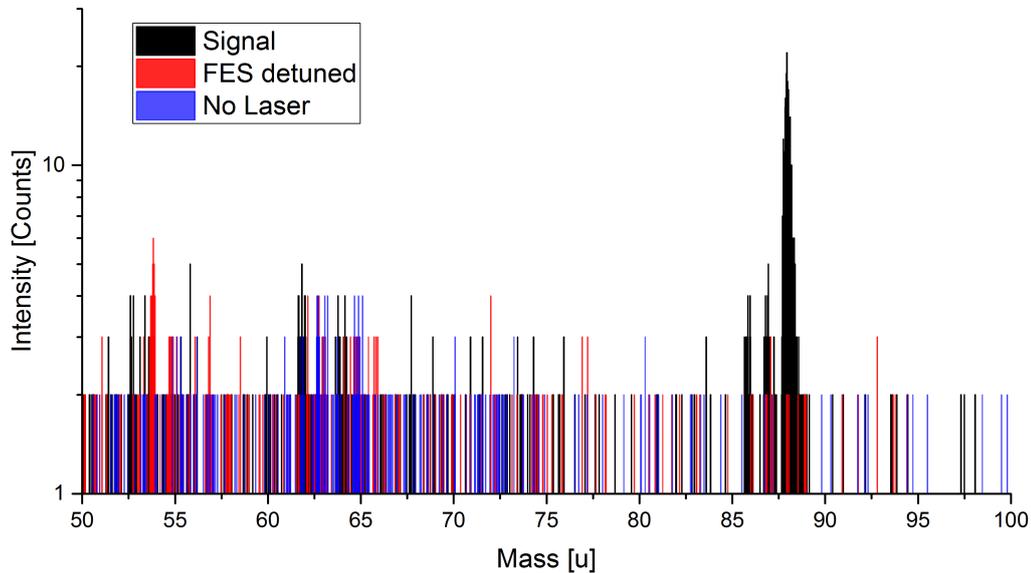


Abbildung 8.3.: Signal- zu Untergrundverhalten einer Strontiumprobe

Die überlagerten Massenspektren sind von einer Probe gewonnen worden, deren ursprünglicher Strontiumgehalt der Lösung bei 1 ppb liegt. Das resonant erzeugte Signal ist in schwarz dargestellt. Das nicht resonante Signal ist in roter Farbe und der Untergrund in blau gezeigt.

Aus der Untersuchung des Sättigungsverhaltens ist bekannt, dass das Signal auf den Massen von Strontium verschwindet, sobald entweder der FES oder der SES geblockt werden. Dieses Verhalten gilt für beide Anregungspfade. Jedoch fehlt zum Nachweis der Ionisation durch resonante Anregung noch, dass das Signal auch dann nicht erzeugt wird, wenn zwar alle Laser in die Atomwolke fokussiert werden, aber einer der Laser sich nicht auf

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

der Resonanz befindet, da auch eine nicht-resonante Ionisation andere Elemente oder Moleküle ähnlicher Masse wie Strontium anhand der fokussierten Laserleistung möglich ist. Um eine nicht-resonante Ionisation von Atomen oder Molekülen auszuschließen, werden von derselben Probe mehrere Spektren erstellt. Bei der ersten Messung sind alle Laser auf Resonanz gestellt. Für die nächste wird einer der Laser von der Resonanz verstimmt. Die dritte Messung erfolgt ohne die Laser. Das letzte Spektrum stellt hierbei den Untergrund der Apparatur dar, der durch die vom vorangegangenen Sputterprozess verbliebenen Fragmente, sowie der Dunkelzählrate des Detektors verursacht wird. Eine solche Gegenüberstellung von resonantem Signal und Untergrund ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Das Signal von Strontium hebt sich dabei vom Untergrund deutlich ab. Somit ist eine nicht resonante Erzeugung des Signals auszuschließen.

Tabelle 8.3.: **Gemessene Signale zu Spektrum 8.3**

Als Anhaltspunkt für den Untergrund ist die Zählrate auf der Masse 85 angegeben.

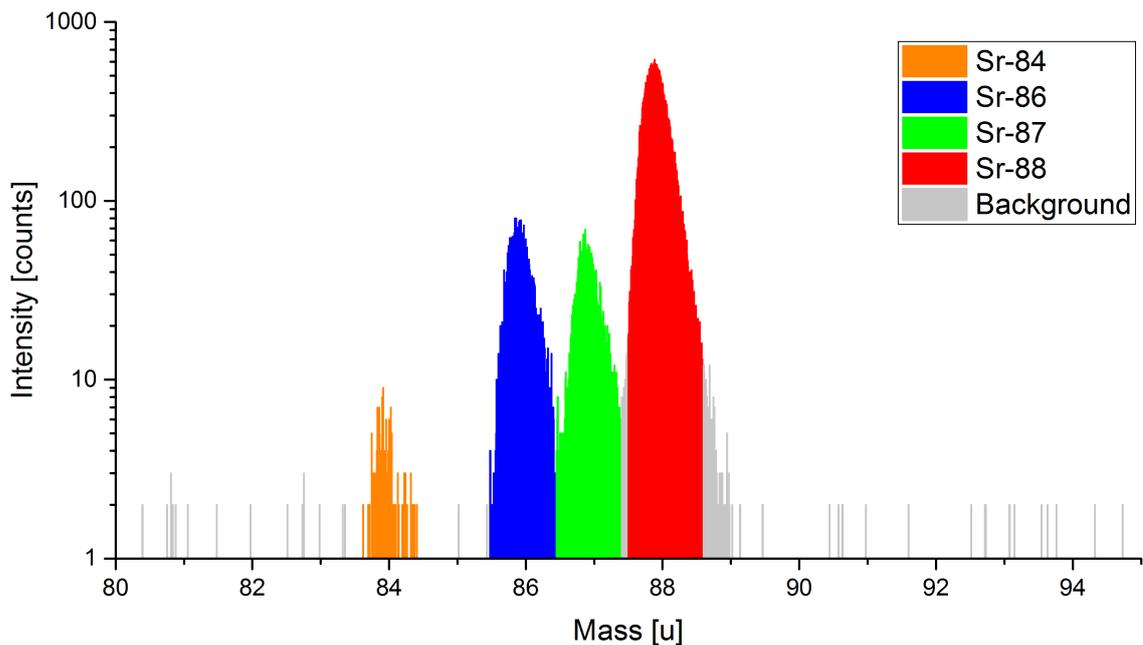
Isotop	<sup>84</sup> Sr	Masse 85	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Sr
<b>Ionen resonant (Fehler)</b>	21(5)	13(4)	88(9)	95(10)	772(28)
<b>Ionen nicht resonant (Fehler)</b>	14(4)	16(4)	11(3)	39(6)	35(6)
<b>Untergrund (Fehler)</b>	16(4)	13(4)	12(4)	10(3)	13(4)

### 8.2.3. Verdünnungsreihe

Zu einer Abschätzung der Nachweisgrenze wird eine Verdünnungsreihe hergestellt und Proben der Lösungen gemessen. Die verwendete Verdünnungsreihe wird aus einer Stammlösung mit einem Massenanteil von 1000 ppm an Strontium hergestellt. Die Stammlösung wird dazu um einen Faktor von 1000 und anschließend jeweils einen Faktor von 10 verdünnt, sodass Lösungen mit einem Gehalt an Strontium von 1 ppm, 100 ppb, 10 ppb, 1 ppb und 200 ppt erhalten werden.

Die Proben werden mit dem zweistufigen Anregungsschema A vermessen. Bei der Analyse der aufgenommenen Massenspektren wird das Ionensignal des Massenpeaks von Strontium-86 mit dem Untergrundsignal gleicher Kanalbreite auf Masse 85 verglichen, da in diesem Bereich kein resonantes Ionensignal erwartet wird.

Die Messdaten zu den Proben aus der Verdünnungsreihe sind in Tabelle 8.5 aufgelistet, wobei aus den Signalen der Massen 85 und 86 ein Signal zu Untergrund Verhältnis ermittelt worden ist. Aus der Messzeit und den absolut gezählten Ionen ergibt sich eine Zählrate der jeweiligen Messung, die erwartungsgemäß zu niedrigeren Konzentrationen hin abnimmt. Daher wird die Messzeit zum Erreichen eines ausreichend hohen Signals angepasst.

Abbildung 8.4.: **Spektrum einer Probe aus 1-ppm-Standardlösung**

Das Spektrum zeigt die vier farblich hervorgehobenen stabilen Isotope von Strontium. Die restlichen gemessenen Ionen sind ausgegraut. Die Probe wurde aus einer Lösung mit einem Gehalt von 1 ppm an Strontium hergestellt. Dies entspricht etwa  $10^{12}$  Strontiumatomen als Gesamtprobe.

Tabelle 8.4.: **Aus den Messungen ermittelte relative Isotopenverhältnisse**

In der Tabelle sind die aus den Messungen ermittelten Verhältnisse der natürlich vorkommenden Isotope von Strontium verzeichnet. Angegeben ist jeweils der relative Anteil in Prozent der gesamt gezählten Strontiumionen.

Probe	$^{84}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$
Natürliches Isotopenverhältnis	0,56	9,86	7,00	82,58
200 ppt	0,66(7)	9,96(25)	7,32(22)	82,04(74)
1 ppm	0,55(4)	9,81(15)	7,15(13)	82,49(44)

Das ermittelte Signal zu Untergrund Verhältnis nimmt zu den niedriger konzentrierten Lösungsproben hin ab, da durch den geringeren Probengehalt das Signal naturgemäß an Intensität verliert. Aus dem Massenanteil der Lösungen lässt sich die auf den Probenträger aufgetropfte Anzahl an Strontiumatomen ermitteln. Da alle Lösungen näherungsweise eine Dichte von  $1 \text{ g/cm}^3$  haben, errechnet sich die Zahl der Atome in der Probe der 1-ppm-Lösung nach Gleichung A.1 zu etwa  $10^{12}$  Atomen Strontium. Durch die bekannten Verdünnungsfaktoren lässt sich die Anzahl an Atomen aller Proben, wie in Tabelle 8.5 angegeben, abschätzen. In Abbildung 8.4 ist das Signal einer Strontiumprobe dargestellt.

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

Die einzelnen Isotope sind deutlich zu erkennen. Die ermittelten Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 8.4 verzeichnet und liegen im Rahmen der Fehler im Bereich des natürlichen Verhältnisses für Strontiumisotope. Die Isotope heben sich vom Untergrund ab, sodass die Messzeit von 11 Minuten für eine Bestimmung der Verhältnisse ausreichend ist. Dies gilt auch für das zu einem Bruchteil enthaltene Isotop 84 mit einem Massenanteil von ca. 5 ppb in der verwendeten Lösung.

Ein ähnliches Verhalten zu der vorherig besprochenen Messung ergibt sich für die Proben der 100-, 10- und 1-ppb-Lösungen. Daher wird nun die Messung der niedrigst konzentrierten Probe diskutiert. Das erhaltene Massenspektrum ist in Abbildung 8.5 gezeigt.

Tabelle 8.5.: Messdaten zum Isotop  $^{86}\text{Sr}$  der Proben der Verdünnungsreihe

Konzentration Sr in Lösung (Fehler)	99(10) ppb	9,9(1) ppb	1(0,1) ppb	98(13) ppt	20(2) ppt
Anzahl Atome auf Probe	1,3(1) .10 <sup>12</sup>	1,3(1) .10 <sup>11</sup>	1,3(2) .10 <sup>10</sup>	1,3(2) .10 <sup>9</sup>	2,6(3) .10 <sup>8</sup>
Messzeit (s)	655	328	328	655	3277
Untergrund (cts)	53 (7)	12 (3)	17 (4)	16 (4)	117 (11)
Signal Sr-86 (cts)	4178 (65)	284 (17)	170 (13)	91 (10)	1585 (40)
Massenauflösung	218	117	181	235	165
Zählrate (Counts/s)	6,38	0,87	0,52	0,14	0,48
Signal zu Unter- grund-Verhältnis	78,83	23,67	10,00	5,69	13,55

Bei der Messung ist das Untergrundrauschen bedingt durch die längere Messzeit stärker ausgeprägt. Weiter heben sich die drei Hauptisotope vom Untergrund ab, im Falle von Strontium-86 stellt das erhaltene Signal etwa den 13-fachen Untergrund dar. Eine direkte Bestimmung des Verhältnisses für die anderen Isotope ist nicht möglich. Wird hierzu ebenfalls das Bezugsintervall zwischen den Isotopen 84 und 86 herangezogen, so ist das Verhältnis für das Isotop 88 bedingt durch seinen hohen Anteil am Gesamtstrontium noch höher.

Da die Lösung, aus der die Probe hergestellt worden ist, einen Massenanteil an Strontium von 200 ppt hat, liegt das Isotop der Masse 86 durch seinen Relativanteil von etwa 10% zu 20 ppt vor. Da ein Nachweis des Isotops erbracht ist, kann eine Erkennungsgrenze für Strontium mit diesem Verfahren nach oben hin auf etwa 20 ppt abgeschätzt werden.

Weiter kann aus der Anzahl der Strontiumatome in der Probe eine untere Grenze für die Gesamteffizienz einer rL-SNMS für Strontium abgeschätzt werden. In Summe können

während der Messung  $1,5 \cdot 10^4$  Ionen detektiert werden. Die vermessene Probe besteht dabei aus etwa  $2 \cdot 10^8$  Atomen, womit die Effizienz größer als  $5,8 \cdot 10^{-5}$  ist. Dass die Gesamteffizienz des Prozesses höher liegen dürfte, lässt sich damit begründen, dass die Signale der Strontiumisotope während der Messung annähernd konstant geblieben sind. Somit ist die Probe nicht vollständig analysiert worden, sodass die tatsächliche Effizienz über dem ermittelten Wert liegt. Auf eine genauere Bestimmung der Effizienz wird im Ausblick 9 eingegangen.

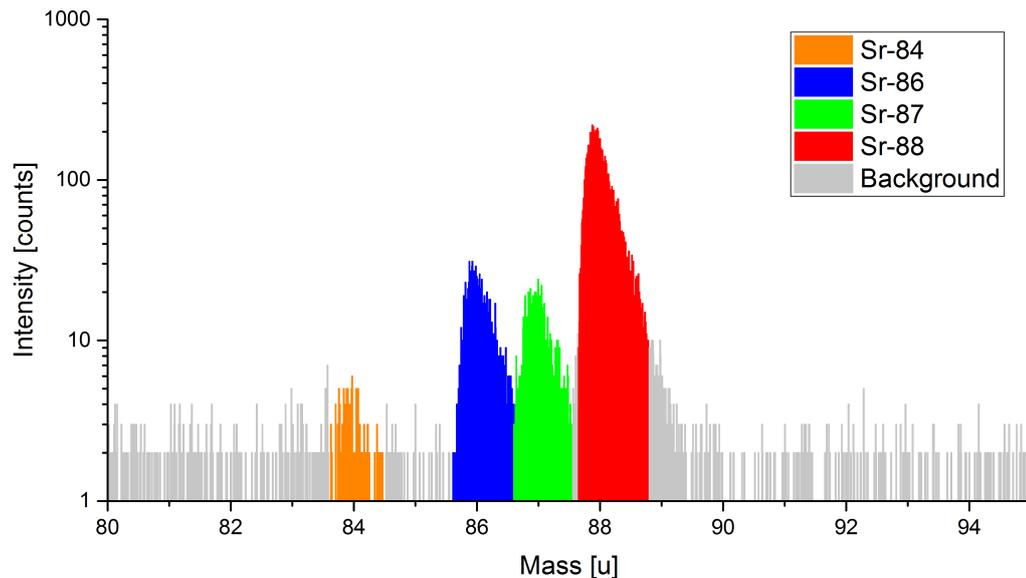


Abbildung 8.5.: **Spektrum einer Strontiumprobe**

Das Spektrum zeigt die vier farblich hervorgehobenen stabilen Isotope von Strontium. Die restlichen gemessenen Ionen sind ausgegraut. Die Probe wurde aus einer Lösung mit einem Gehalt von 200 ppt an Strontium hergestellt. Dies entspricht etwa  $2 \cdot 10^8$  Strontiumatomen als Gesamtprobe.

## 8.3. Messungen an einem $^{90}\text{Sr}$ -Standard

### 8.3.1. SIMS und SNMS

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Detektierbarkeit von Strontium-90 mittels rL-SNMS auf Oberflächen nachzuweisen. Als einzige vorhandene Quelle für radioaktives Strontium kann derzeit ein Standard der physikalisch technischen Bundesanstalt (PTB) eingesetzt werden, da keine andere Probe einen bekannten und ausreichend hohen Gehalt an radioaktivem Strontium für ein aussagekräftiges Verhalten der Probe im Massenspektrometer aufweist. Informationen zu den Eigenschaften des Standards und zur Präparation der Proben finden

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

sich im Anhang in Abschnitt A.3.1. Nach Herstellung der Probenlösung liegt der ungefähre Massenanteil an Strontium-90 bei  $5 \pm 1$  ppb der Gesamtlösungsmenge, wobei eine genauere Angabe aufgrund des beschriebenen Herstellungsprozesses nicht möglich ist. Es wird, wie für die anderen Messungen auch, ein Tropfen von 200 nL auf einem Aluminiumträger abgeschieden. Der Träger wird nach Verdampfen des Lösungsmittels in das Massenspektrometer eingeschleust. Zum Erreichen einer genügend hohen Zählrate nimmt die Messung der Probe einen Zeitraum von 110 Minuten ein. Das Massenspektrum der Probe ist in Abbildung 8.6 gezeigt, wobei die einzelnen Strontiumisotope farblich markiert und das nicht zu Strontium gehörige Signal ausgegraut ist.

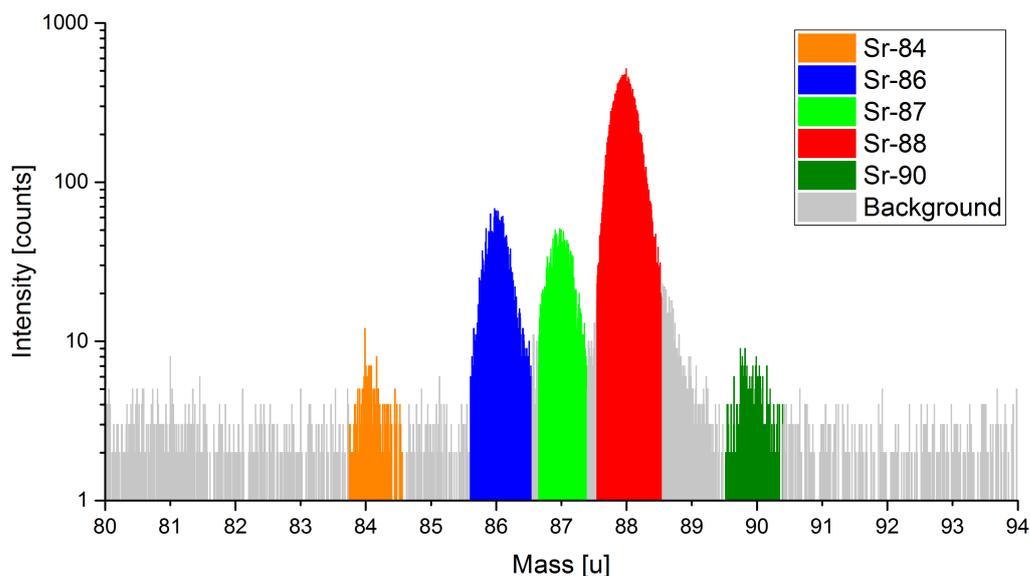


Abbildung 8.6.: **Massenspektrum des Strontium-90-Standards**

Im Massenspektrum sind die Peaks der vorhandenen Strontiumisotope eingefärbt, sodass sie sich besser vom Untergrund in grau abheben. Für Zählraten und Isotopenverhältnisse siehe Tabelle 8.6

In dem erhaltenen Spektrum sind die drei Hauptisotope von Strontium deutlich zu erkennen. Aufgrund des wesentlich geringeren Gehalts an  $^{84,90}\text{Sr}$  ist die Bildung eines Peaks auf den zugehörigen Massen weit weniger stark ausgeprägt, sodass sich diese nur wenig vom Untergrund abheben. Die absoluten Zählraten der im Spektrum in Abbildung 8.6 markierten Massen sind in Tabelle 8.7 aufgelistet. Wird als Abschätzung des nicht resonanten Untergrunds das Massenintervall von 82 bis 83 u mit einer Zählrate von 160 detektierten Ionen herangezogen, so entspricht die Signalstärke der Peaks von Masse 84 und 90 dem doppelten Untergrundsignal. Für einen Nachweis der Resonanzionisation wird daher das erhaltene Signal mit dem Nicht-resonanten und dem Untergrund verglichen, indem hierzu gleich lange Messungen mit verstimmtten und anschließend geblockten Lasern angefertigt werden, wie es in Abschnitt 8.2.2 beschrieben ist. Die überlagerten Spektren finden sich in

Abbildung 8.7. In dem Massenspektrum zeigt sich deutlich, dass die Peaks auf den Strontiummassen resonant erzeugtes Signal darstellen, da bei Verstimmen oder Ausblenden der Laser kein über dem Untergrund erhöhtes Signal gemessen wird. Somit ist eine prinzipielle Detektierbarkeit von Strontium-90 durch resonante Laser-SNMS gezeigt.

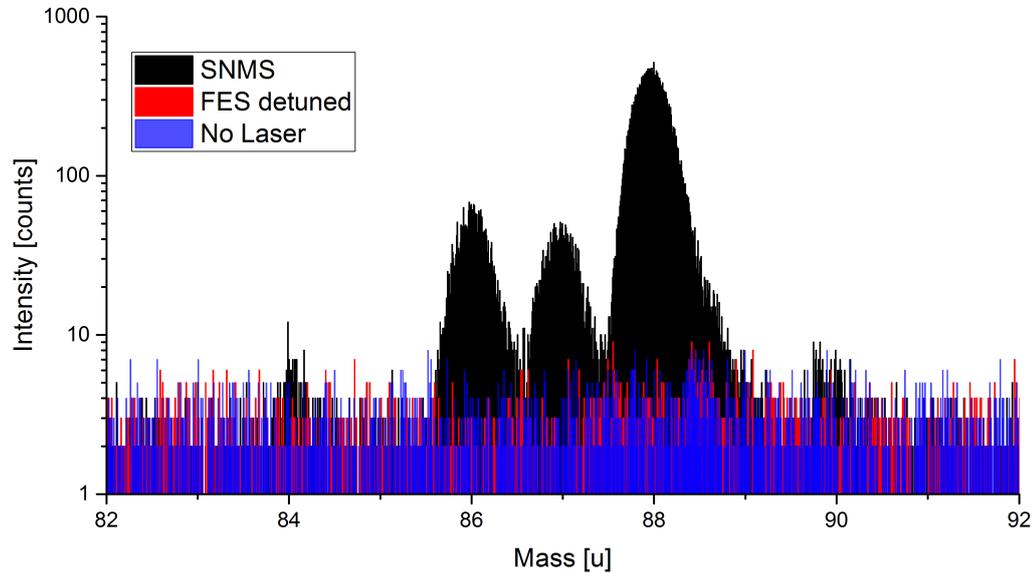


Abbildung 8.7.: **Signal zu Untergrund der Strontium-90-Probe**

Das resonant erzeugte Signal von Strontium ist mit dem nicht resonant erzeugten Signal der SIMS und dem Untergrund überlagert dargestellt. In Schwarz ist das resonante, in rot das nicht resonante und in blau der Untergrund gezeigt.

Tabelle 8.6.: **Aus den Messungen ermittelte relative Isotopenverhältnisse**

In der Tabelle sind die aus den Messungen ermittelten relativen Isotopenverhältnisse der Strontiumisotope verzeichnet. Bei den Angaben zur SNMS ist eine Untergrundkorrektur vorgenommen worden. Die Zählraten und Isotopenverhältnisse der SNMS sind um den Untergrund korrigiert.

Method	$^{84}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$	$^{90}\text{Sr}$
Isotopenverhältnis (berechnet)	0,56	9,82	6,97	82,26	0,38
Counts SIMS	49100 (200)	336500 (600)	627100 (800)	3778000 (2000)	512800 (700)
Isotopenverhältnisse SIMS in %	1,03(1)	7,02(1)	13,09(2)	78,86(4)	9,66(1)
Counts SNMS	180(15)	3600(60)	2750(50)	31200(180)	220(15)
Isotopenverhältnisse SNMS in %	0,48(4)	9,49(16)	7,26(14)	82,20(47)	0,57(4)

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

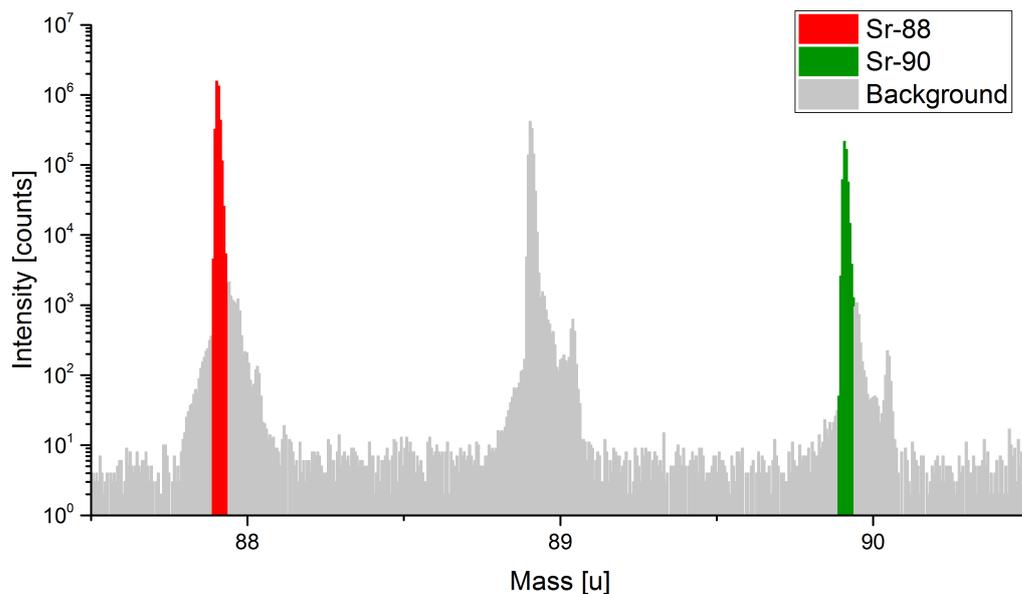
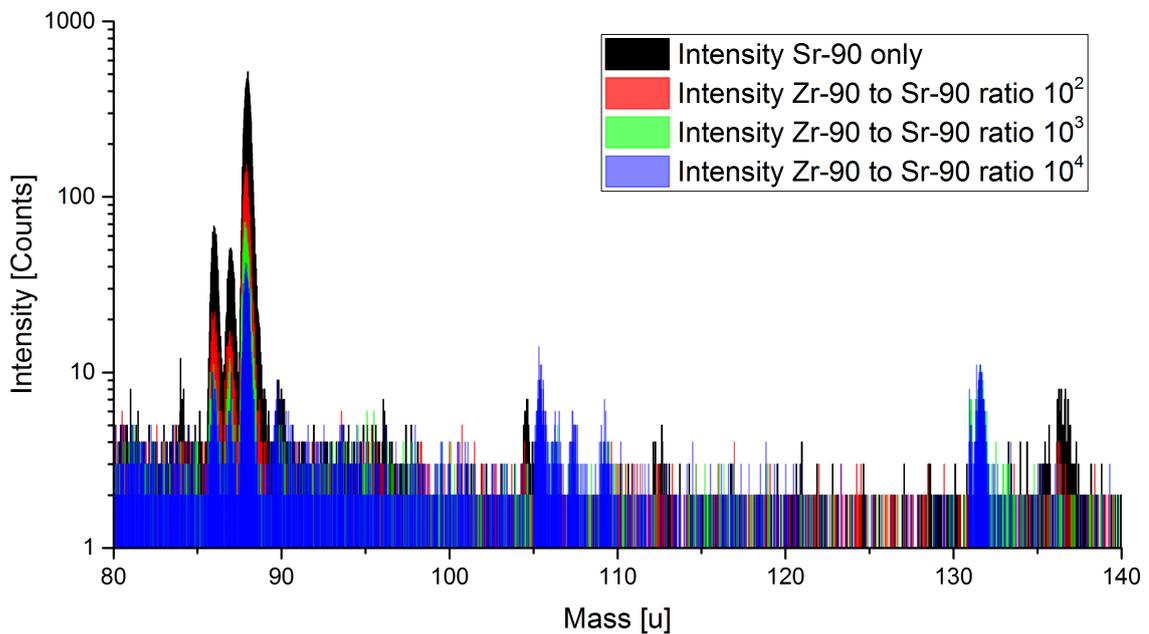


Abbildung 8.8.: **SIMS-Spektrum des Sr-90-Standards**

Das Spektrum zeigt die mit SIMS analysierte Probe des Strontium-90-Standards. Markiert sind Peaks der Isotope Strontium-88 und -90. Für Zählraten und Isotopenverhältnisse siehe Tabelle 8.6

Zu einem Vergleich mit den Resultaten einer ebenfalls angefertigten SIMS-Messung ist das hierbei gemessene Signal in Abbildung 8.8 dargestellt, wobei der Massenbereich für eine bessere Übersichtlichkeit auf die Massen 88 bis 90 eingeschränkt worden ist. Werden die gemessenen Signale aller Strontiummassen ermittelt und hieraus Isotopenverhältnisse berechnet, so zeigt sich, dass eine Identifizierung der Probe allein durch die mit SIMS gemessenen Isotopenverhältnisse schwierig ist. Zwar ist eine Auffindung der Probe mittels SIMS leichter, da, wie aus Tabelle 8.6 hervorgeht, die absoluten Zählraten für die einzelnen Isotope um einiges höher liegen. Allerdings ist auch zu beobachten, dass auf den Massen 87 und 90 im Vergleich zum natürlichen Isotopenverhältnis zu hohe Zählraten gemessen werden und daher die Isotopenverhältnisse insbesondere für Strontium-90 um einen Faktor von etwa 25 überschätzt werden. Dies wird durch isobare Interferenzen verursacht und ist bei den mit rL-SNMS angefertigten Messungen nicht zu beobachten. Hier liegt das ermittelte Verhältnis nur unwesentlich neben dem errechneten Gehalt, wobei das Bezugsdatum für die Berechnung des Massenanteils an Strontium-90 der 26. August 2016, das Datum der Messung, ist.

## 8.3.2. Unterdrückung von Isobaren

Abbildung 8.9.: **Massenspektrum von Masse 80 bis 140**

Die überlagerten Spektren der gemessenen Proben geben eine Übersicht über einen weiten Teil des Massenspektrums von Strontium und der Zirkoniumoxide. Es soll verdeutlichen, wie sich ein Zusatz von Zirkonium zu den Probenlösungen auf das Spektrum auswirkt.

Nachdem gezeigt ist, dass Strontium-90 prinzipiell mit dem verwendeten System detektierbar ist, bleibt zu untersuchen, wie sich das Vorhandensein möglicher Isobaren auf das Strontiumsignal auswirkt. Dazu wird der, für die vorangegangene Messung verwendeten, Lösung von Strontium-90 stabiles Zirkonium zugefügt. Das Element besteht im natürlichen Verhältnis etwa zur Hälfte aus Zirkonium-90 [MPDS15], welches in realen Proben die isobare Kontamination mit der höchsten Relevanz darstellt. Die im säkularen Gleichgewicht vorhandene Tochter Yttrium-90 ist zwar immer in Gegenwart von Strontium-90 vorhanden, jedoch aufgrund der kürzeren Halbwertszeit von ca. 64 Stunden um gut drei Größenordnungen in seinem Massenanteil einer Probe unterdrückt. Auch ist ein Standard mit genügend hohem Massenanteil an Yttrium-90 nicht vorhanden, sodass eine Probenherstellung hier momentan nicht möglich ist. Es werden für die Untersuchung des Signalverhaltens Lösungen hergestellt, die im Verhältnis zu Strontium-90 einen  $10^2$ -,  $10^3$ - und  $10^4$ -fachen Überschuss an Zirkonium-90 enthalten.

Die Spektren der Messungen sind in Abbildung 8.9 übereinandergelegt. Sie zeigt eine Übersicht der relevanten Massen im Bereich der Elemente und Oxide. Anhand des Spektrums zeigt sich eine Abnahme des Strontiumsignals mit größer werdendem Zusatz an Zirkonium.

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

Dieses Verhalten ist bei einer Abnahme der relativen Konzentration an Strontium durch den größer werdenden relativen Anteil an Zirkonium nicht verwunderlich. Bei niedrigem Zirkoniumüberschuss ist weiter im Bereich von  $10^2$  bis  $10^3$  in der ursprünglichen Lösung kein unerwartetes Verhalten auf den Strontiummassen zu beobachten, siehe Abbildung 8.10. Ab einem Überschuss an Zirkonium von  $10^4$  ist eine zu hohe, nicht allein durch Strontium-90 erklärbare, Zählrate im Bereich der Masse 90 beobachtbar, vergleiche Tabelle 8.7. Weiter entstehen ab einem Überschuss von  $10^4$  im Massenbereich von 105 bis 110 u zusätzliche Peaks, vergleiche Abbildung A.17. Aufgrund der Verhältnisse der Peakflächen zueinander könnten diese Peaks durch nicht resonant ionisiertes Zirkoniummonooxid ( $ZrO^+$ ) erzeugt werden. Da eine Störung des Strontiumsignals durch diese zusätzlichen Peaks jedoch nicht gegeben ist, wird hierauf nicht weiter eingegangen.

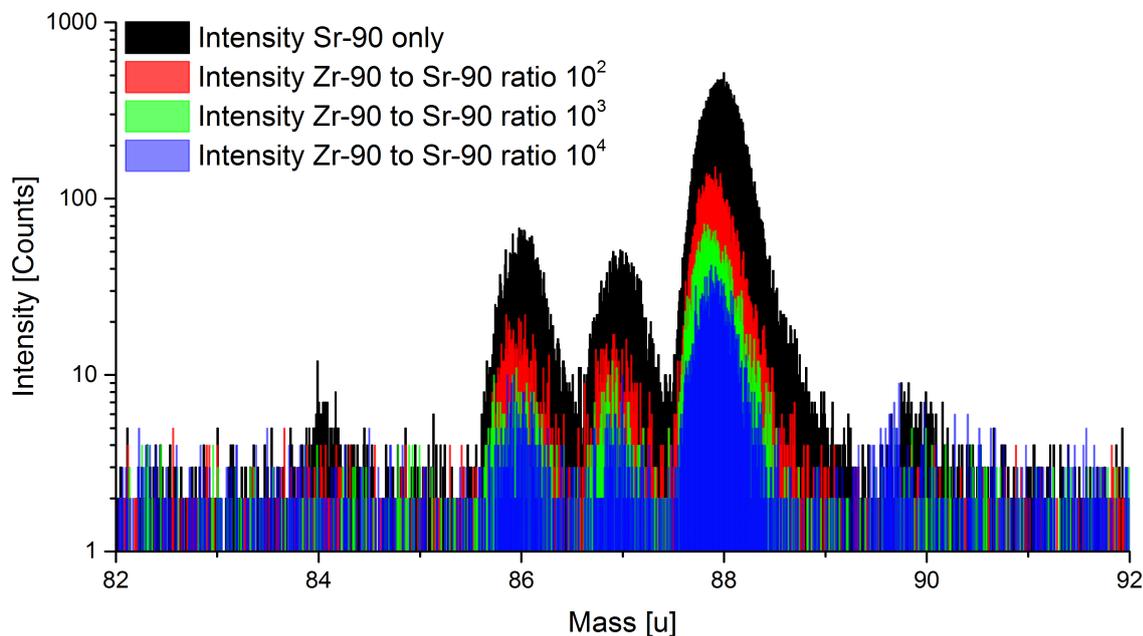


Abbildung 8.10.: **Isobarenunterdrückung: Übersichtsspektrum und Ausschnitt der Strontiumisotope**

Der Ausschnitt zeigt das schwächer werdende Strontiumsignal mit steigendem Zusatz an Zirkonium.

In Tabelle 8.7 sind die, in den zu Strontium gehörigen Massenintervallen, auf den jeweilig gemessenen Proben gezählten Ionen verzeichnet. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass auf den Massen 84 und 90 bis zu einem Überschuss des  $10^3$ -fachen an Zirkonium-90 kein sich aus dem Untergrund abhebbendes Signal gemessen wird. Wie im vorigen Abschnitt besprochen, kann ab einem Zirkonium-90-Überschuss der Probe von  $10^4$  um die Masse 90 herum die Bildung eines Peaks beobachtet werden, der im Verhältnis zu den stabilen Isotopen eine zu hohe Zahl an Ionen aufweist. Von Strontium-90 wären hier durch den

Gehalt von 0,4% am Gesamtstrontium etwa 10 Ionen zu erwarten, sodass hier davon auszugehen ist, dass nicht resonant ionisiertes Zirkonium-90 gemessen wird, da sich das Strontium-90-Signal nicht aus dem Untergrund abheben würde. Bedingt durch das, trotz der verhältnismäßig langen Messzeit von einer Stunde pro Spektrum, geringe Signal und den hohen Untergrund ist eine Aussage bezüglich einer erfolgreichen Unterdrückung von Zirkonium während der Messungen nicht möglich. Hierzu wäre ein weitaus höheres Signal auf den Massen der stabilen Isotope wichtig, welches aus den hier verwendeten Proben nicht gewonnen werden kann. Als wichtige Erkenntnis bleibt daher zu schließen, dass ein möglicher Einfluss der erheblichen, eingestrahlten Laserleistung auf das Zirkonium sehr gering ist. Erst ab einem Verhältnis von Zirkonium- zu Strontium-90 von  $10^4$  kann in den Spektren ein durch Strontium-90 nicht erklärbarer Peak beobachtet werden.

Tabelle 8.7.: **Peakflächen der bei der Isobarenunterdrückung gewonnenen Spektren**

Verhältnis $^{90}\text{Zr}$ zu $^{90}\text{Sr}$	Counts $^{84}\text{Sr}$	Counts $^{86}\text{Sr}$	Counts $^{87}\text{Sr}$	Counts $^{88}\text{Sr}$	Counts Masse 90
0	321(18)	3748(61)	2895(54)	31346(177)	356(19)
$10^2$	159(13)	978(31)	766(28)	8128(90)	142(12)
$10^3$	116(11)	480(22)	415(20)	3963(63)	167(13)
$10^4$	151(12)	372(19)	296(17)	2196(47)	246(16)

## 8.4. Umweltproben

Als letzter Teil des Kapitels Messungen soll die Anwendbarkeit der entwickelten Anregungsschemata zur Untersuchung von realen Proben mit hohen Gehalten an verschiedenen Metallsalzen getestet werden. Viele radiometrische und auch massenspektrometrische Verfahren setzen eine Separation und eventuell auch eine Aufkonzentration des Strontiums aus den ursprünglichen Lösungen voraus, was einen nicht unerheblichen Zeitaufwand von mehreren Tagen bis hin zu Wochen bedeuten kann [VK10]. Insbesondere radiometrische Methoden, die eine Einstellung des säkularen Gleichgewichts zwischen Strontium- und Yttrium-90 voraussetzen, fallen hierunter oder Methoden, die einen geringen Gehalt an weiteren Elementen voraussetzen, um Matrixeffekte zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird eine Oberflächengewässerprobe, die im Rahmen einer Masterarbeit [Fas16] genommen worden ist, für eine rL-SNMS-Analyse vorbereitet und untersucht. Für die Wasserprobe ist zuvor mit der Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)-Methode eine Bestimmung der Massenanteile verschiedener Elemente erfolgt, unter anderem für Strontium. Auf eine Beschreibung der Methode sei an dieser Stelle verzichtet

## 8. Resonante Laser-SNMS an Strontium

und es wird für tiefer gehende Informationen auf die Masterarbeit verwiesen. Aus den ICP-OES-Messungen kann der Massenanteil an Strontium zu etwa einem ppm bei einem etwa 300-fachen Überschuss an Calcium bestimmt werden, vergleiche Tabelle 8.8.

Tabelle 8.8.: Massenanteile, der durch ICP-OES ermittelten, in der Gewässerprobe Wietze 2 enthaltenen Elemente, entnommen aus [Fas16].

Element	Na	Mg	K	Ca	Fe	Sr	Ba	Pb
Gehalt in ppm	233,85	25,54	41,88	318,89	0,942	1,26	0,379	<0,01
Fehler ( $2\sigma$ )	2,54	0,25	0,60	2,22	0,002	0,013	0,003	-

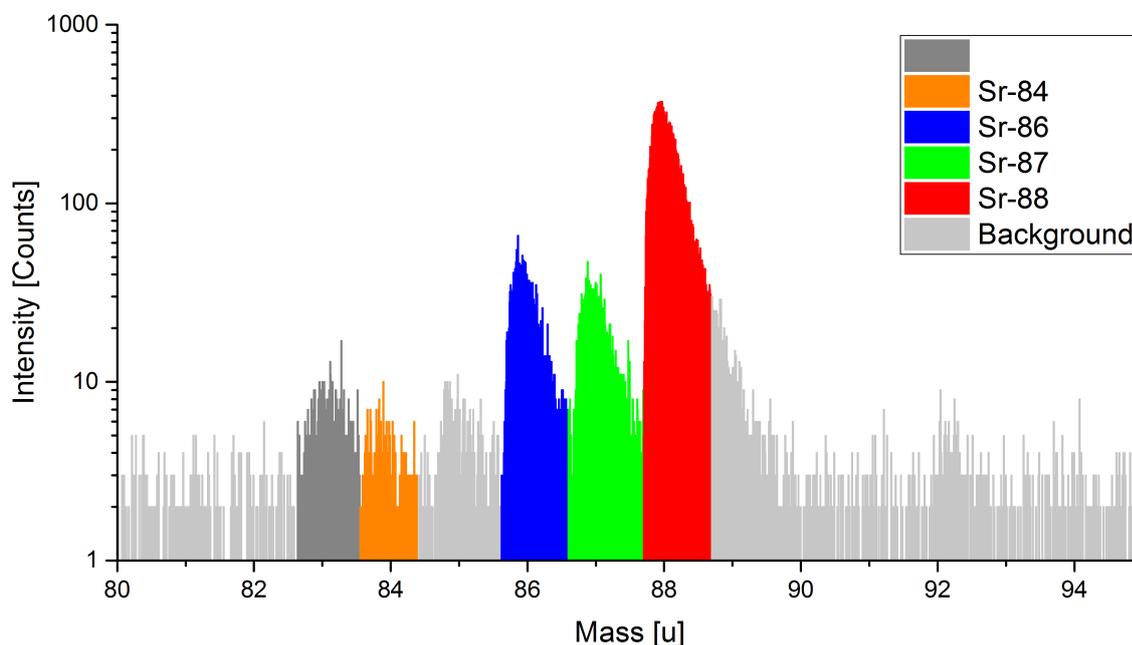


Abbildung 8.11.: **Spektrum einer Gewässerprobe des Oberflächengewässers Wietze**

Die zu Strontium gehörenden Massenpeaks sind eingefärbt dargestellt. Auf den in dunkelgrau hervorgehobenen Massenbereich um Masse 83 wird im Text eingegangen. Die übrigen detektierten Ionen sind ausgegraut.

Bei dem in Abbildung 8.11 gezeigten Massenspektrum soll durch Messen der Probe mit rL-SNMS der Einfluss hoher Gehalte an verschiedenen Elementen auf das Signal von Strontium untersucht werden. Die aus der Lösung hergestellte Probe wird mit Anregungsschema A vermessen, wobei die reine Präparations- und Messzeit mit etwa 30 Minuten im Vergleich zu den vorab angesprochenen radiometrischen Methoden mit bis zu zwei Wochen wesentlich kürzer ausfällt. Im Massenspektrum 8.11 fallen mehrere Dinge auf. So ist das Untergrundrauschen im Vergleich zu den Messungen künstlicher Proben wesentlich er-

hört, was durch den, im Vergleich zu anderen Analyten, niedrigen Gehalt an Strontium erklärt werden kann, siehe Spektrum 8.4. Weiter sind zu dem Peak auf Masse 84 zwei weitere auf den Massen 83 und 85 zu beobachten. Das erhaltene Signal der drei stabilen Hauptisotope zeigt eine weitere Auffälligkeit, wenn das aus den Messungen ermittelte Isotopenverhältnis betrachtet wird, vergleiche Tabelle 8.9. Im Vergleich zu den anderen Isotopen ist Strontium-87 in Bezug auf sein relatives Isotopenverhältnis zu stark vertreten. Dies könnte zum einen in der verhältnismäßig kleinen, absoluten Statistik der Messung begründet liegen. Zum anderen könnte der relativ ungenau bestimmte Untergrund zu einer Fehleinschätzung der tatsächlichen Zahl an Resonanzionen führen. Zur Bestimmung des Untergrundes ist eine Messung ohne Laser vorgenommen und das resonante Signal mit dem Untergrund, wie für die anderen Messungen auch, überlagert und ein mittlerer Untergrund bestimmt worden, was von dem tatsächlichen in einem gewissen Rahmen abweichen kann. Das resultierende Spektrum der Überlagerung von resonantem Signal und Untergrund ist in Abbildung 8.12 zu finden. Wie hier zu sehen ist, kann der Peak auf Masse 85 als dem Untergrund zugehörig identifiziert werden.

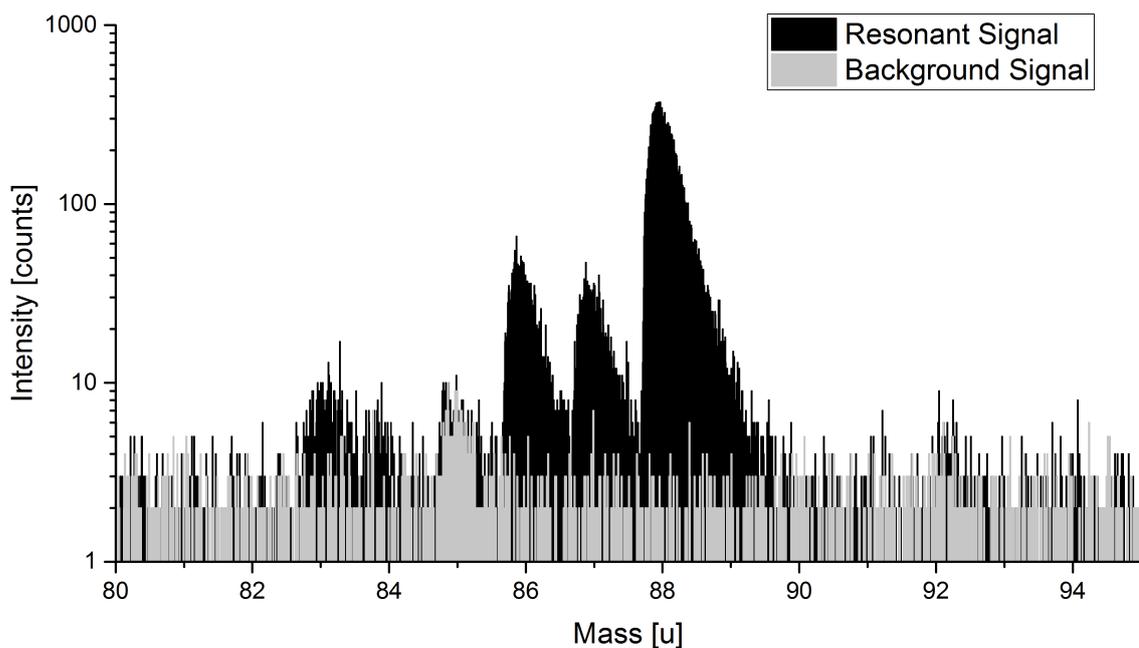


Abbildung 8.12.: **Spektren des resonanten Signals und des Untergrundes der Probe**

Das resonante Signal der Probe ist in Schwarz dargestellt. In Grau ist der ohne Laser erzeugte Untergrund der SIMS über das Spektrum gelegt, um das Dunkelsignal der SIMS zu ermitteln.

Tabelle 8.9.: Aus dem Spektrum 8.11 ermittelte, um den Untergrund korrigierte Zählraten und Isotopenverhältnisse

Methode	Masse 83	$^{84}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$
Nat. Isotopenverhältnis	-	0,56	9,86	7,00	82,58
Counts SNMS	500(25)	150(15)	2630(55)	1990(45)	22550(150)
Isotopenverhältnisse SNMS		0,53(4)	9,62(19)	7,29(16)	82,56(55)

Es zeigt sich anhand von Abbildung 8.12 weiter, dass die auf Masse 83 gezählten Ionen laserabhängig sind. Jedoch kann den SI-Bildern entnommen werden, dass die gemessenen Ionen auf Masse 83 nicht aus der Region des restlichen Strontiums stammen, vergleiche unteres linkes Teilbild in Abbildung 8.13.

Die angesprochenen SI-Bilder werden durch die Information des Auftrefforts der Primärionen auf der Probenoberfläche und den daraus entstandenen Massenspektren berechnet, indem für jeden Bildpunkt alle in einem gewissen Massenintervall detektierten Ionen aufsummiert werden. So entstehen Bilder, welche die Häufigkeit bestimmter Bestandteile von Proben wiedergeben. Mit Hilfe der Software Surface Lab von IONTOF können diese Bilder erzeugt und beliebige Massenintervalle überlagert werden.

Im oberen linken Teilbild von Abbildung 8.13 ist das SI-Bild aller detektierten Ionen gezeigt. Rechts daneben befindet sich ein Bild aller Ionen im Massenbereich der Hauptisotope von Strontium. Darunter sind Bilder von Ionen der Masse 83 (Bild unten links, rot) und Masse 84 (Bild unten rechts, rot) gezeigt, die dem Bild oben rechts überlagert sind (in den unteren Teilbildern grün). Aus den Bildern kann entnommen werden, dass die Ionen der Masse 83 vornehmlich aus Bereichen stammen, in denen wenig Strontium vorhanden ist. Eine Quelle der Ionen konnte abschließend nicht ermittelt werden. Die aus den Ionen der Strontiumisotope ermittelten Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 8.9 verzeichnet und geben das natürliche Verhältnis größtenteils im Rahmen der Fehler wieder. Ein wichtiges Ergebnis der Messung stellt der gleichmäßige Untergrund jenseits der Masse 88 dar, so dass vorhandenes Strontium-90, trotz des in hohem Überschuss vorhandenen Homologen Calcium, detektiert werden kann.

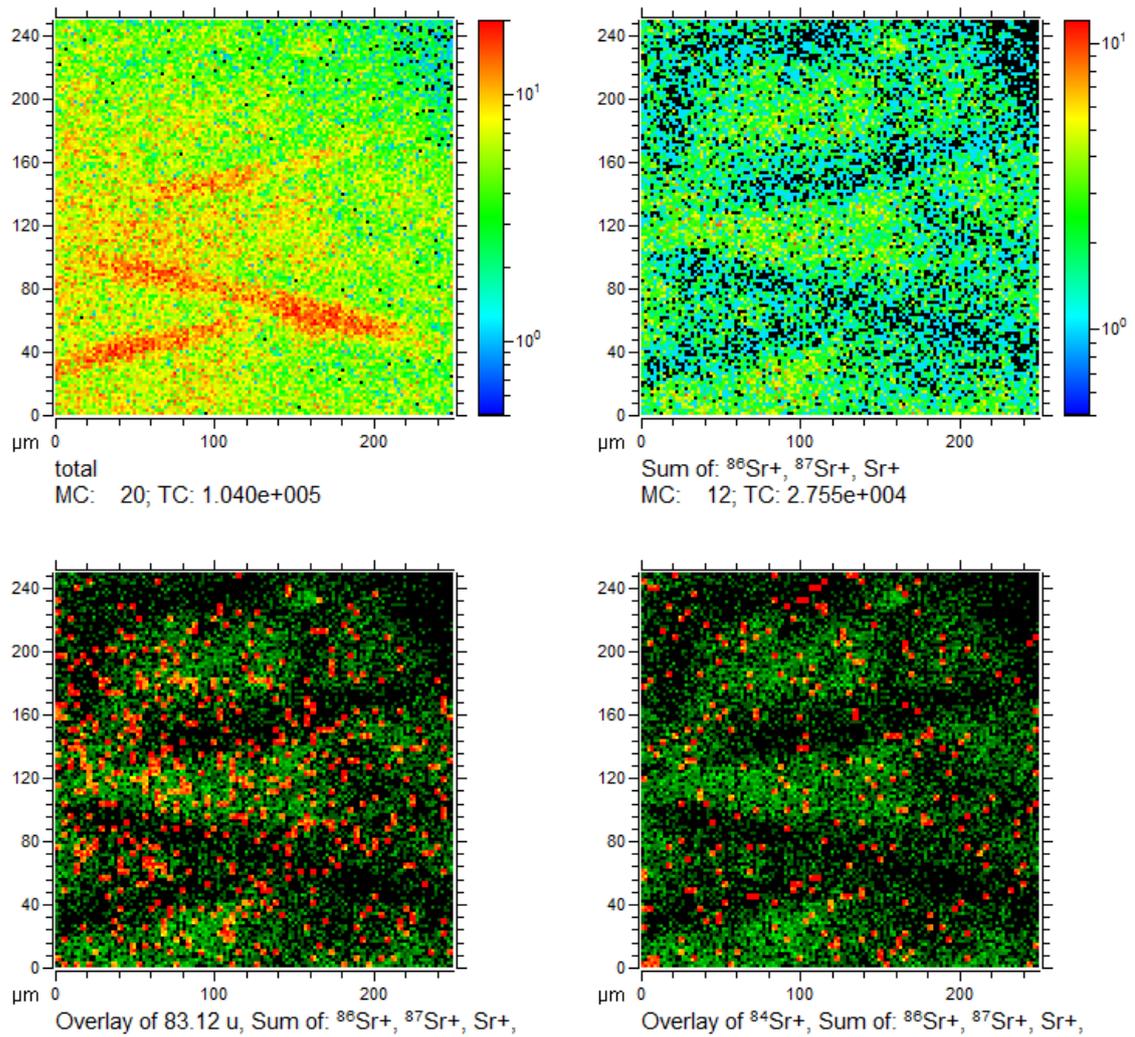


Abbildung 8.13.: **SI-Bilder der Wietze-Gewässerprobe**

Gezeigt sind das gewonnene Totalionenbild, die übereinandergelegten SI-Bilder der Strontiumisotope 86, 87, 88 und die SI-Bilder der Peaks der Massen 83 und 84.



## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Anregungsschema zur Resonanzionisation von Strontium-90 für eine orts aufgelöste Ultrapurenanalyse entwickelt werden. Hierzu wurde RIS an verschiedenen Atomstrahlquellen durchgeführt, um geeignete Resonanzen und deren Energien zu finden und zu bestimmen. Ausgehend von bekannten Resonanzen, wird auf vorangegangenen Arbeiten, insbesondere denen von [WMK95, BN00], aufgebaut. Bei einem ersten Versuch der dreistufigen RIS in der Referenzzelle konnten in einem weiten zugänglichen Spektrum von Strontium keine Resonanzen beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde für einen weiteren Durchgang auf eine andere Atomstrahlquelle, die MABU, zurückgegriffen und ebenfalls dreistufige und zusätzlich zweistufige RIS mit dem Mainzer Lasersystem durchgeführt. Dabei war es möglich, für beide Paritäten eine Vielzahl an Rydbergresonanzen und zusätzlich eine Autoionisationsresonanz bei zweistufiger Anregung von Strontium zu finden und die zugehörige Energie der jeweiligen Zustände zu bestimmen.

Aus den gefundenen Übergängen wurden verschiedene Resonanzen aufgrund ihres vergleichsweise hohen Signals ausgewählt. Aus den Übergängen wurden sowohl zwei- als auch dreistufige Anregungsschemata gebildet und in der ToF-SIMS mit dem IRS-Lasersystem getestet, wobei die Eigenschaften der Schemata bezüglich Ionenausbeute und Massenauflösung untersucht worden sind. Bei einem Vergleich der verschiedenen Schemata zeigte sich, dass der theoretisch wesentlich höhere Wirkungsquerschnitt von AI-Resonanzen zwar anhand seiner höheren Ionenausbeute einen Effekt hat, jedoch durch die ermittelte, herabgesetzte Massenauflösung aufgrund der Resonanzbreite für eine Separation von Strontium-88 und -90 nur bei sehr geringen Konzentrationen von stabilem Strontium geeignet ist. Daher sollte bei einem hohen Überschuss von Strontium-88 aufgrund der beobachteten Flankenbildung bei der AI-Resonanz auf ein Schema mit einem Rydbergzustand als Ionisationsschritt ausgewichen werden.

Neben den zur Charakterisierung des Verhaltens von Strontium eingesetzten künstlichen Lösungen und daraus hergestellten Proben sind auch natürliche Umweltproben vermessen worden, um eine Anwendbarkeit des Ionisationsmechanismus auch für reale Proben überprüfen zu können. Hierbei zeigte sich, dass ein Vorhandensein homologer Elemente in großem Überschuss keinen negativen Einfluss auf das erhaltene Signal bedeutet, wes-

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

halb eine Anwendbarkeit auf Umweltproben bestätigt werden kann. Die Kopplung des ToF-SIMS mit der Resonanzionisation wird aufgrund der Unterdrückung von Isobaren durch den selektiven Ionisationsprozess vorgenommen. Bei der Untersuchung des Unterdrückungsverhaltens bei der Resonanzionisation konnte eine abschließende Klärung des maximalen Unterdrückungsverhältnisses nicht erfolgen, da für ein eindeutiges Ergebnis deutlich mehr Signal auf den Massen von Strontium benötigt werden würde. Somit bleibt dieser Punkt für nachfolgende Arbeiten offen. Es konnte bei den angefertigten Messungen beobachtet werden, dass eine nicht resonante Ionisation von Zirkonium, insbesondere dessen Hauptisotops Zirkonium-90, wenn überhaupt sehr eingeschränkt erfolgt. So könnte eine Unterdrückung sehr effizient erfolgen. Aufgrund des erhöhten Signals bei einem Überschuss von  $10^4$  an Zirkonium-90 könnten hier Messungen mit in der Leistung abgeschwächten Lasern vielversprechende Ergebnisse liefern. Für Isobare zu anderen Elementen sind Unterdrückungen bis in einen Bereich von  $10^5$  [WTB00, RHS<sup>+</sup>12] und teilweise höher berichtet, sodass hier weitere Messungen vorgenommen werden sollten.

Als letzter, bislang noch nicht angesprochener Parameter bleibt eine Bestimmung der Effizienz der Resonanzionisation, bei der bestimmt wird, wie viele aus einer bekannten Probe erzeugten Ionen durch das Massenspektrometer gelangen und detektiert werden können. Die Schwierigkeit liegt hierbei nicht in der Messung an sich begründet, die zwar eine längere Zeitspanne in Anspruch nehmen würde, jedoch prinzipiell möglich ist. Viel mehr stellt eine Präparation einer entsprechenden Probe mit bekanntem Gehalt an Strontium von  $10^{10}$  bis  $10^{15}$  Atomen lokalisiert auf einer Fläche von etwa 50 mal 50 Mikrometern eine viel größere Herausforderung dar. An dieser Stelle könnte eine Präparation durch Sputterimplantation von Strontium in einen hochreinen Probenträger mit dem RISIKO-Massenseparator im Institut für Physik der Universität Mainz eine mögliche Lösung darstellen. Bei Arbeiten zur Implantation von Holmium-163 in Mikrokalorimeter ist eine prinzipielle Machbarkeit demonstriert worden [SCD<sup>+</sup>16]. Durch Überziehen einer implantierten Schicht von Strontium durch Metalle wie Titan könnte eine chemische Veränderung und Abtrag der Probe aus der Implantationszone verhindert werden. Jedoch konnte aufgrund der verfügbaren Zeit eine solche Probe bislang nicht hergestellt werden, sodass ein Test an dieser Stelle aussteht.

Für die Resonanzionisation von Strontium in der ToF-SIMS stehen mit dieser Arbeit mehrere mögliche Anregungsschemata zur Verfügung, die zu einer orts aufgelösten Ultraspurenanalyse von Strontium-90 tauglich sind. Je nach Verhältnis von stabilem zu radioaktivem Strontium sind verschiedene Schemata erarbeitet und sowohl an künstlichen, als auch an natürlichen Proben getestet worden. Hierbei konnte die Verwendbarkeit gezeigt werden, wobei noch zu klären bleibt, innerhalb welcher Verhältnisse Isobare unterdrückt werden können und in welchem Bereich die Effizienz des Prozesses liegt.

**Teil V.**

**Anhang**



# A. Spektroskopie und Massenspektrometrie

In diesem Abschnitt sind Anmerkungen zu den Messungen und zur Probenpräparation für das Experiment aufgelistet. Weiter finden sich in diesem Abschnitt Charakterisierungsmessungen für die einzelnen Apparaturen. Da die Herstellung der Proben für die Spektroskopie gleich verläuft, ist nur die Herstellung der Probe für die Referenzzelle gezeigt.

## A.1. Referenzzelle

Für die Spektroskopie wird eine Probe benötigt, die atomares Strontium freisetzen kann. Eine Darstellung der Präparation findet sich in Abbildung A.5. Zuerst wird Strontiumnitrat in ein Stück Titanfolie eingewickelt. Das entstandene Paket wird in den Graphitofen geschoben. Die verwendete Folie ist dabei so gewählt, dass sie den Temperaturen in der Apparatur standhält und nicht schmilzt. Weiter besitzt sie reduzierende Eigenschaften, sodass aus dem beim Aufheizen der Probe entstehenden Strontiumnitrat-Dampf ein Strom aus Strontiumatomen wird.

In den Abbildungen A.1 bis A.4 sind die Messungen zur Ermittlung von Sättigungsleistungen der verwendeten Übergänge von Strontium in der Referenzzelle gezeigt.

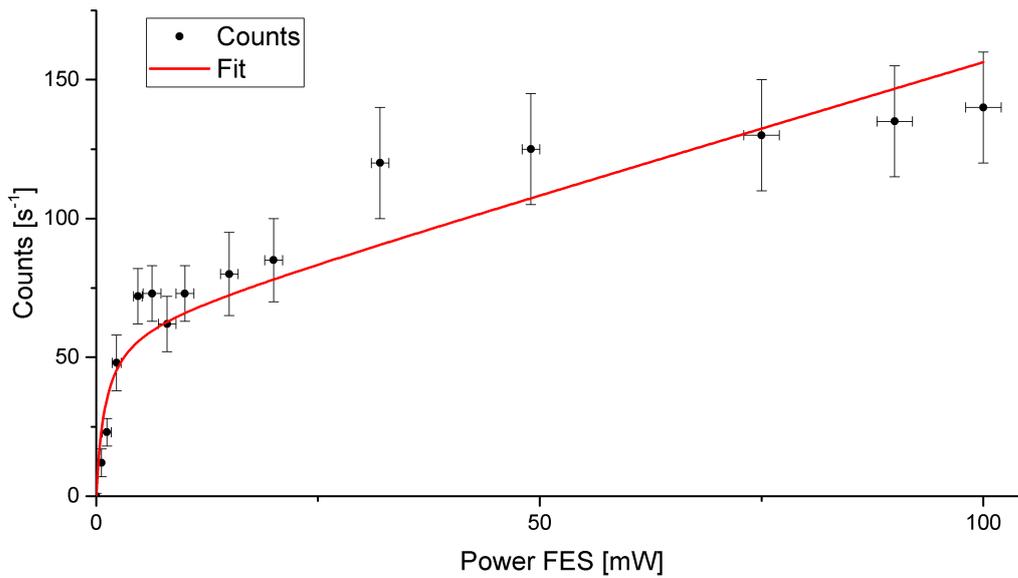


Abbildung A.1.: **Sättigung des FES in der Referenzzelle**

Dargestellt ist ein Fit über die Countraten zu verschiedenen Laserleistungen. Die große Unsicherheit bei den Countraten kommt durch ein starkes Signalschwanken zustande. Trotzdem lässt sich das Sättigungsverhalten erkennen, was anhand der roten Kurve dargestellt ist. Die Sättigungsleistung beträgt 2 mW.

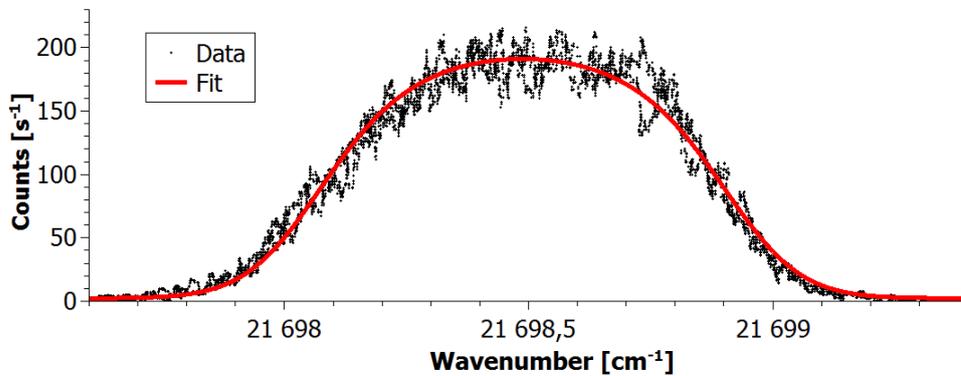


Abbildung A.2.: **Linienscan des FES in der Referenzzelle**

Der als erstes gescannte und hier abgebildete Übergang bei  $21698,48 \text{ cm}^{-1}$  ist durch seine oberhalb der Sättigung befindlichen eingestrahlten Leistung merklich verbreitert, weshalb als Fitfunktion ein sättigungsverbreiteter Gauß gewählt ist. Trotzdem sind die Scans bei der maximalen Leistung angefertigt worden, da sich sonst ein zu geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergeben hätte.

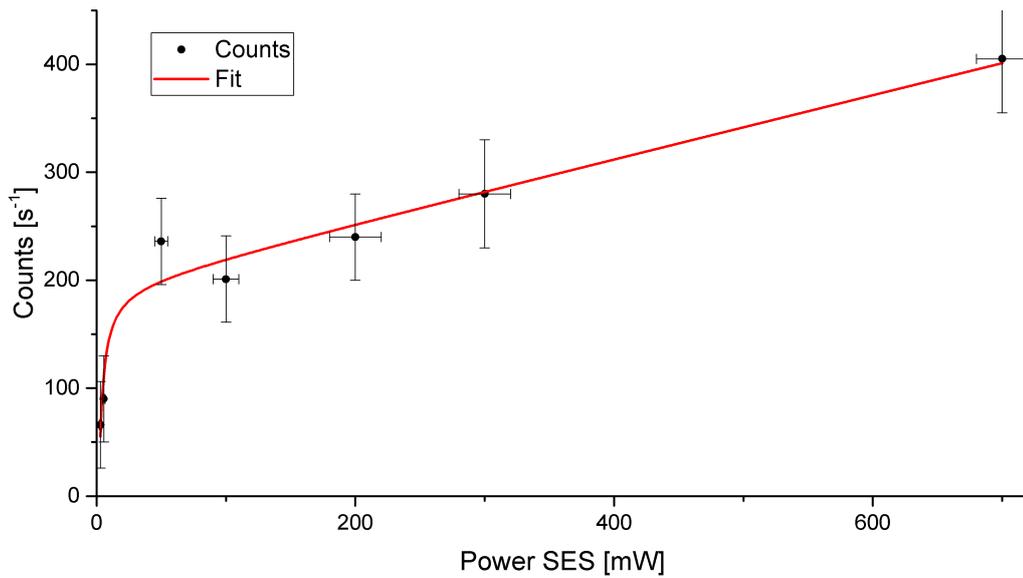


Abbildung A.3.: **Sättigung des SES in der Referenzzelle**

Der Graph zeigt das Verhalten des SES bei verschiedenen Laserleistungen. Deutlich zu erkennen ist wie beim FES auch, dass der Übergang schon mit einer geringen Laserleistung von 15 mW zu sättigen ist. Deshalb ist für alle Messungen der Übergang abgeschwächt betrieben worden, da sonst schwache Strukturen in den Spektren nicht erkennbar sind. Diese würden durch die Sättigung einfach nicht aus dem Signal heraus stechen.

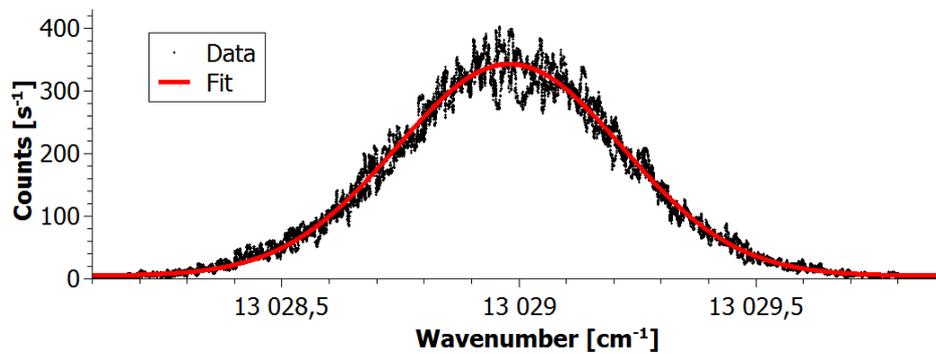


Abbildung A.4.: **Linienscan des SES in der Referenzzelle**

Da die Leistung des zweiten Lasers bereits stark abgeschwächt ist, besitzt das Ionensignal im Maximum kein Plateau, wie es beim Scan über den FES der Fall ist. Gefittet ist ein Gauß, der bei  $13029 \text{ cm}^{-1}$  zentriert ist.

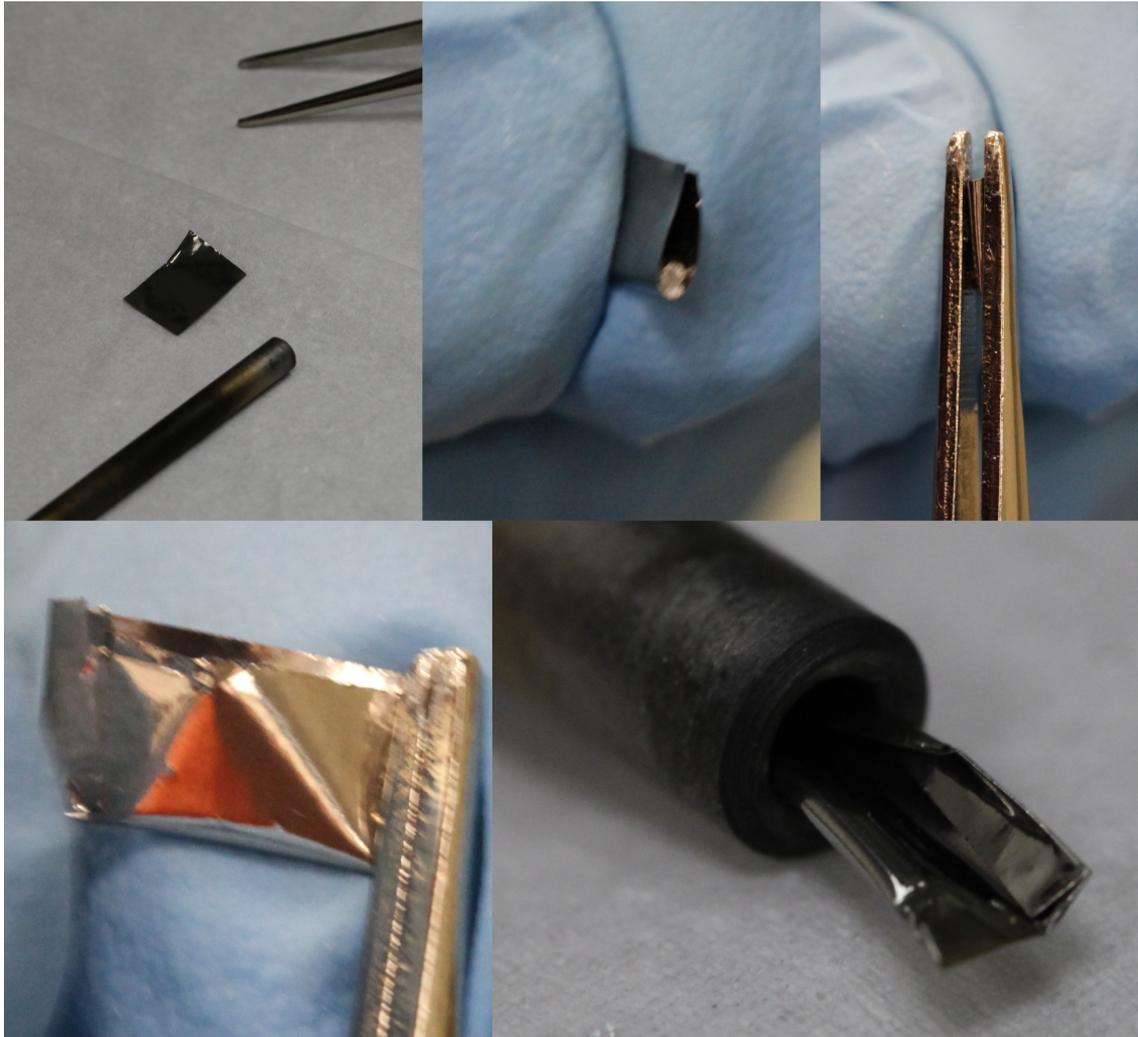


Abbildung A.5.: **Präparation der Strontiumprobe für die Referenzzelle**

Auf ein Stück Titanfolie wird etwas Strontiumnitrat in fester Form gegeben. Danach wird aus der Folie ein Briefchen gefaltet, sodass das Salz vollständig von Folie umschlossen ist. Die Probe wird anschließend in den Graphitofen geschoben, sodass sie gleichmäßig erhitzt werden kann.

## A.2. MABU

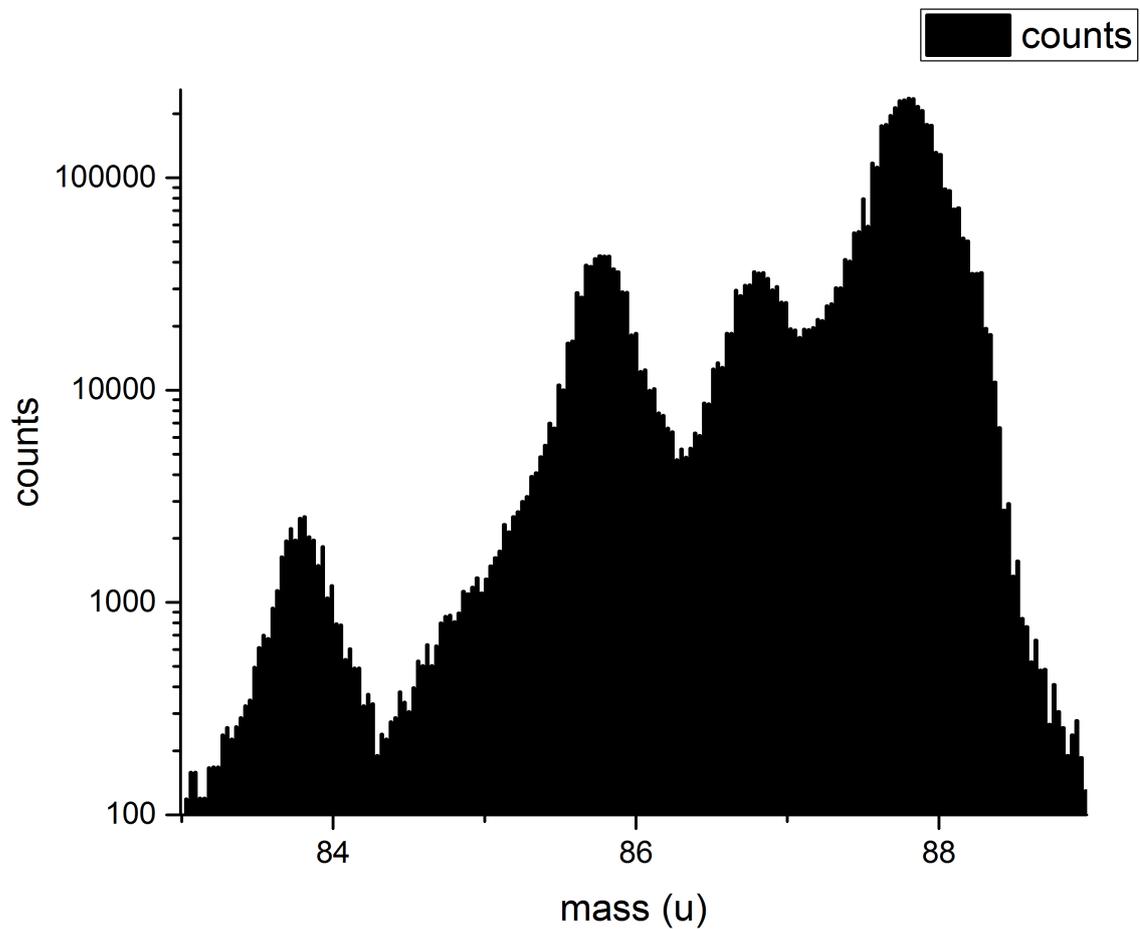


Abbildung A.6.: **Massenspektrum von Strontium in der MABU**

Das Massenspektrum von Strontium wurde bei dem Durchstimmen des Massenseparators der MABU erzeugt und dient der Charakterisierung der MABU bezüglich der Massenseparation von Strontium.

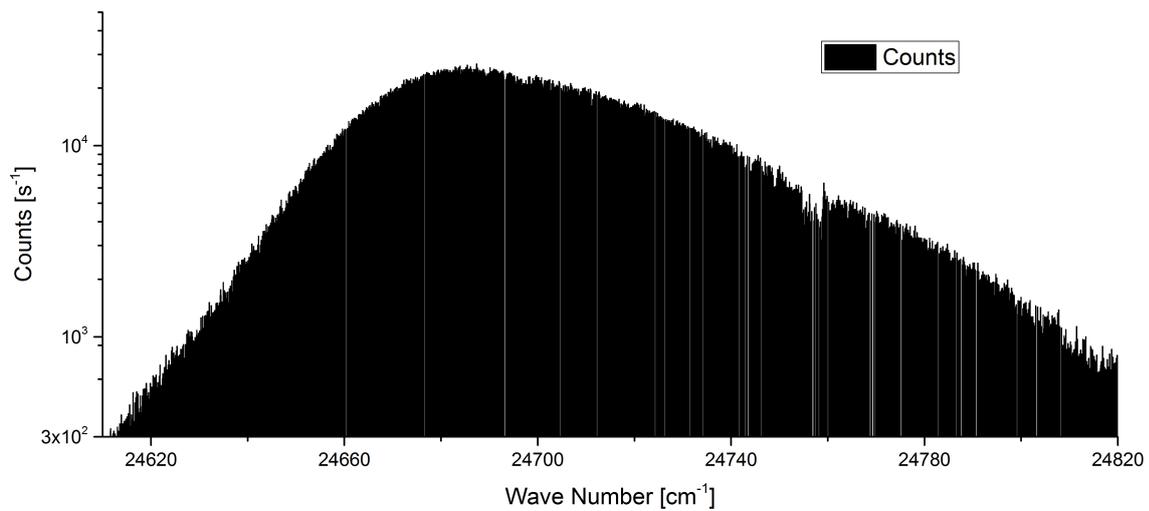
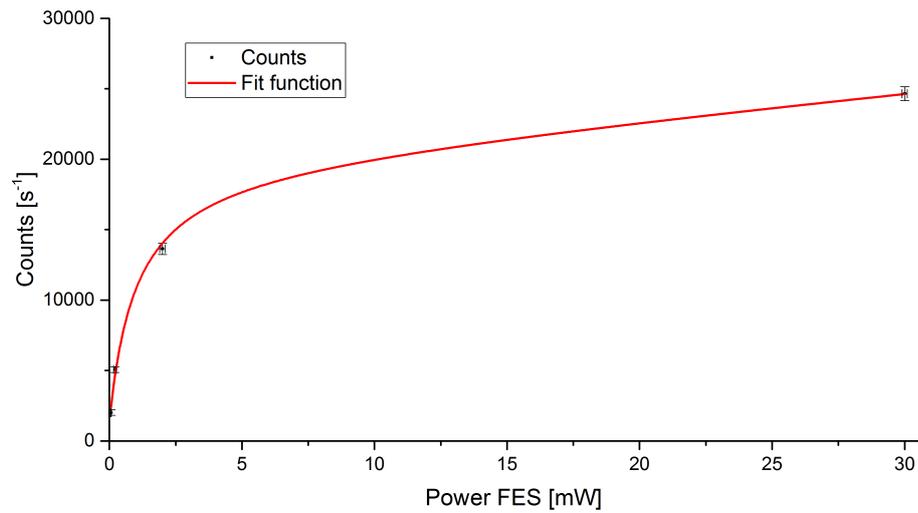
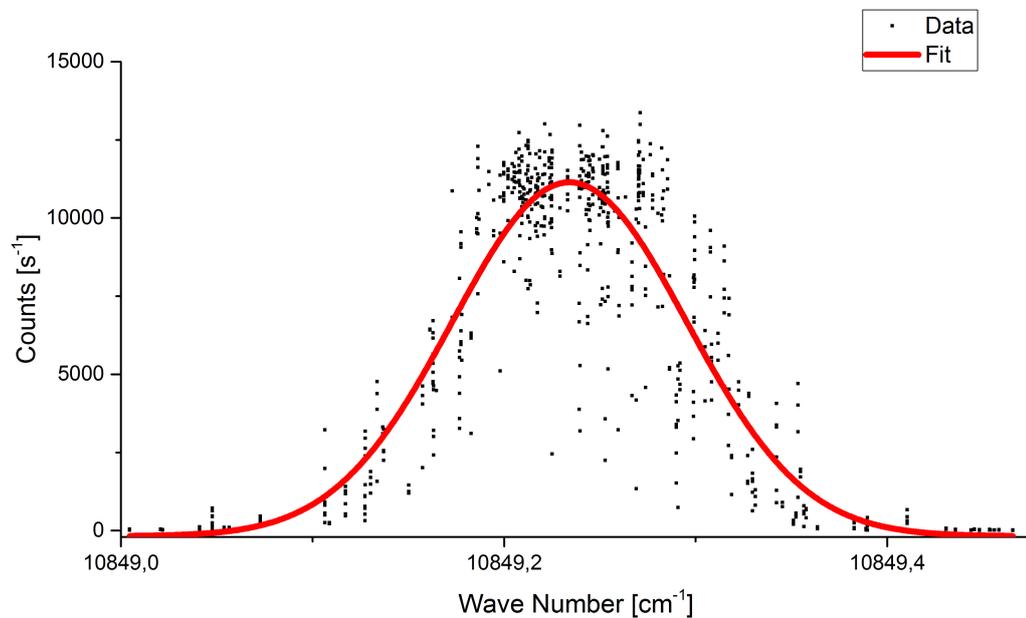


Abbildung A.7.: **Spektrum des Autoionisationszustands von Strontium**

Dargestellt ist ein Scan von etwa  $24600 \text{ cm}^{-1}$  bis  $24800 \text{ cm}^{-1}$ . Zu erkennen ist der starke Signalanstieg bei Annäherung an die Resonanz. Der nicht-resonant ionisierte Untergrund an Strontium-Atomen liegt bei etwa  $300 \text{ Counts/s}$ . Im Maximum der Resonanz steigt die Zählrate auf  $30000 \text{ Counts/s}$  an.



(a) Sättigungsleistungskurve des FES



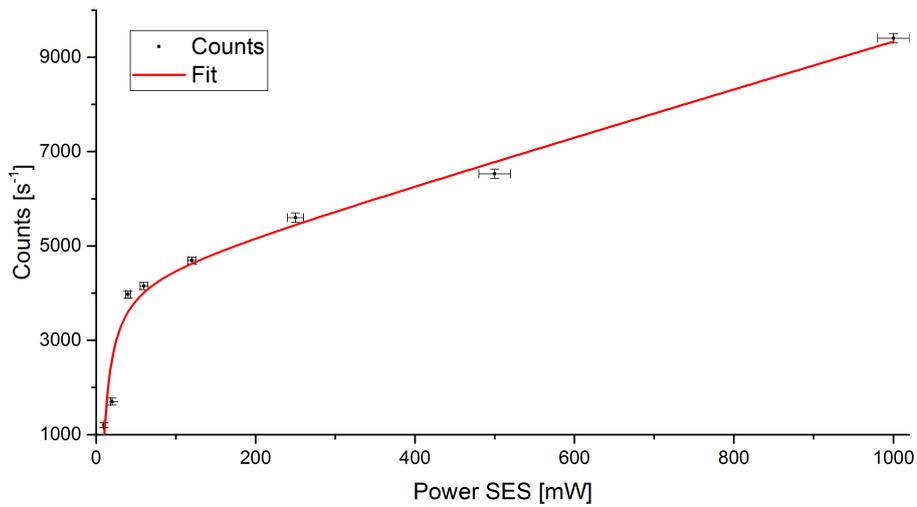
(b) Linienprofil des FES mit Fit durch die Datenpunkte

### Abbildung A.8.: Sättigungsverhalten des FES in der MABU

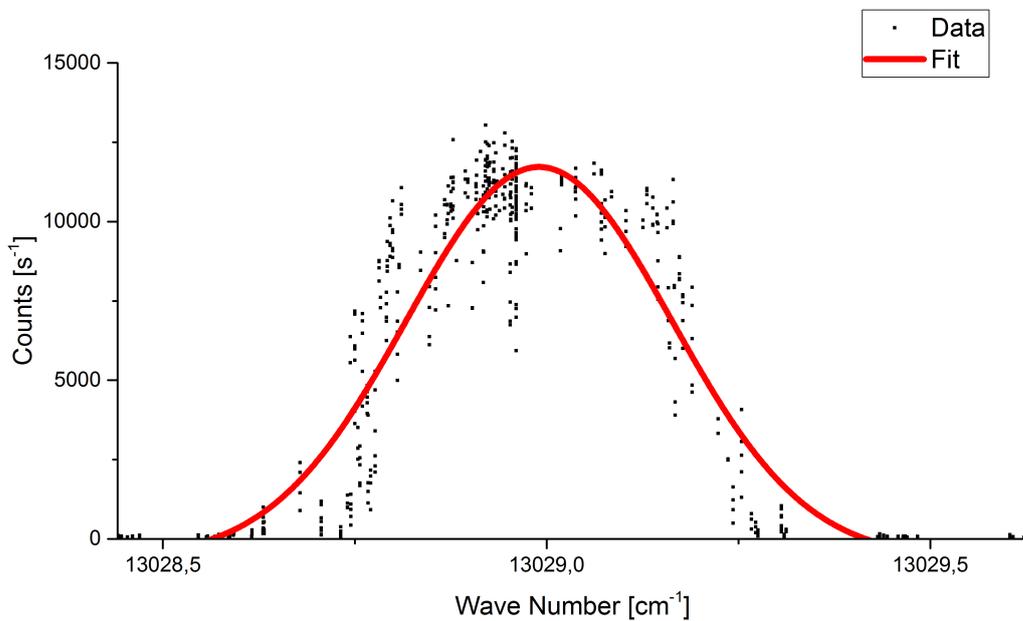
a) Da der erste Laser extern frequenzverdoppelt wird, steht wenig Leistung für die Spektroskopie an Strontium zur Verfügung. Um zu überprüfen, ob diese Leistung ausreichend ist, um die betrachteten Übergänge zu sättigen, wird der Laserstrahl stufenweise abgeschwächt und das Ionensignal bestimmt. Aufgetragen und gefittet ergibt sich eine Sättigungsleistung von 1,5 mW, womit genug Leistung im ersten Anregungsschritt zur Verfügung steht.

b) Das Linienprofil ist bei abgeschwächter Leistung des FES aufgenommen, um die Breite des Übergang zu ermitteln.

## A. Spektroskopie und Massenspektrometrie



(a) Sättigungsleistungskurve des SES



(b) Linienprofil des SES mit Fit durch die Datenpunkte

### Abbildung A.9.: Sättigungsverhalten des SES in der MABU

Die Sättigungsleistung des SES beträgt 30 mW, sodass er ohne Probleme für die Spektroskopie abgeschwächt werden kann und noch immer genügend Signal erzeugt wird. Bei dem SES handelt es sich um den Übergang mit  $13029,01 \text{ cm}^{-1}$  für das Dreischritt-Schema.

## A.3. SIMS und SNMS

### A.3.1. Probenvorbereitung

Die zur resonanten Laser-SNMS verwendeten Proben werden hergestellt, indem ein Träger aus Metall mit der zu untersuchenden Lösung benetzt und das Lösungsmittel verdampft wird. Da Festkörperproben in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht worden sind, wird eine Präparation dieser hier nicht weiter erläutert.

Da bei der rL-SNMS nur kleine Flächen analysiert werden können, ist es erforderlich, die Probe auf einen möglichst kleinen Bereich zu begrenzen, da sonst nicht gewährleistet werden kann, dass der Analyt auffindbar ist. Hier spielen Oberflächeneffekte eine starke Rolle, sodass die Probe in poröse Materialien eindringt oder in mikroskopischen Kratzern zusammenlaufen. Da die Laser auf den Träger oder knapp darüber fokussiert werden, muss dieser der Leistungsdichte ohne Verdampfen oder Verformen standhalten sowie für die Analyse eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen, damit sich die Trägeroberfläche nicht statisch auflädt.

Als Material wird aus den genannten Gründen eine Aluminiumlegierung als Trägermaterial gewählt, da diese leicht zu bearbeiten und günstig im Materialpreis ist. Eine Abbildung eines Trägers mit aufgetragener Probe ist hier A.10 gegeben.



Abbildung A.10.: **Bild von benutzten Probenhaltern**

Gezeigt sind zwei Träger mit Proben, die durch vier Markierungen kenntlich gemacht sind. Die dunkle Farbe der Probe selbst wird durch den vorgenommenen Sputterprozess erzeugt und ist bei der Herstellung der Proben noch nicht zu sehen.

## A. Spektroskopie und Massenspektrometrie

Mit einer Eppendorf-Pipette werden 200 nL der Probenlösung aufgenommen und in einem markierten Bereich auf dem Träger abgeschieden. Das Lösungsmittel, bestehend aus Wasser und geringen Mengen an Salpetersäure, verdampft, sodass in einem kleinen Bereich der feste Rückstand konzentriert ist. Zur besseren Auffindung des Probenflecks, der meist einen Durchmesser von 0,25 - 1 mm hat, wird der Bereich durch Kerben im Trägermaterial markiert.

Der Standard mit Kalibrierzeichen PTB-6.11-2005-1704 ist mit einer spezifischen Aktivität von  $(329 \pm 5)$  kBq/g am 21.07.2015 kalibriert worden. Die aus dem Standard hergestellte Verdünnung muss aufgrund des zu hohen Gehalts an Salzsäure umgelöst werden, sodass der genaue Gehalt an Strontium in der Lösung nicht mehr bekannt ist. Allerdings bleibt die Größenordnung des Gehalts gleich, die Abweichung vom ursprünglichen Gehalt sollte in einem Bereich von  $\pm 10\%$  liegen. Genaue Angaben zur Herstellung der Probe sind im Anhang unter Punkt A.3.1 zu finden.

$$1 \frac{g}{cm^3} \cdot 2 \cdot 10^{-4} cm^3 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{87,62} \frac{mol}{g} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{mol} \approx 1,3 \cdot 10^{12} \quad (A.1)$$

### A.3.2. Graphen von Messungen und Spektren

In den nachfolgend abgebildeten Graphen sind die vorgenommenen Messungen zur Bestimmung der Sättigungsleistungen der für die rL-SNMS verwendeten Übergänge gezeigt. Sofern möglich, ist die ermittelte Sättigungskurve als Fit eingezeichnet. Für den TES des Dreischritt-Schemas ist dies jedoch nicht möglich, da ein Einfluss des Lasers nicht ermittelt werden kann, sodass nur die aufgenommenen Datenpunkte gezeigt sind.

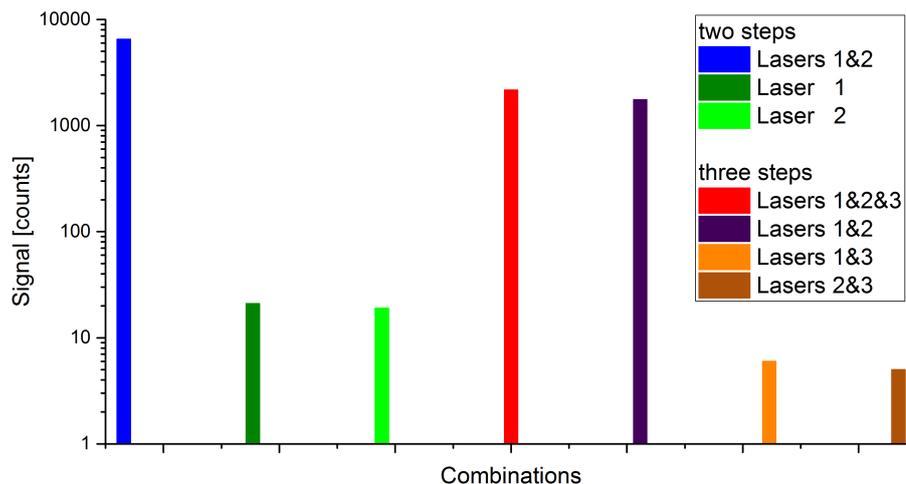


Abbildung A.11.: **Einfluss der Laser auf das Signal bei der rL-SNMS**

Gezeigt ist das erhaltene Signal, wenn die in der Legende aufgeführten Laser in die Neutralteilchenwolke fokussiert werden.

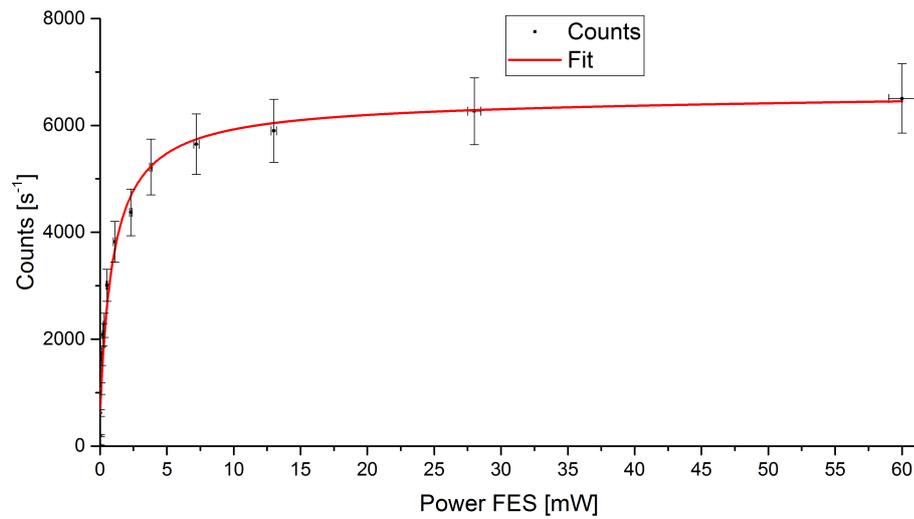


Abbildung A.12.: **Sättigungsverhalten des FES in der SNMS-Apparatur, Zweischritt-Schema**

Der Fit durch die Messpunkte stellt die Sättigungskurve des ersten angeregten Zustands für die SNMS dar. Schon mit einer geringen Leistung von etwa 1 mW ist der Übergang gesättigt, was für ein effizientes Treiben des Übergangs sehr gut ist. So kann der Übergang auch mit einer verhältnismäßig schwachen Ausgangslaserleistung schon betrieben werden und auch ein in der Frequenz leicht schwankender Laser ist kein Problem.

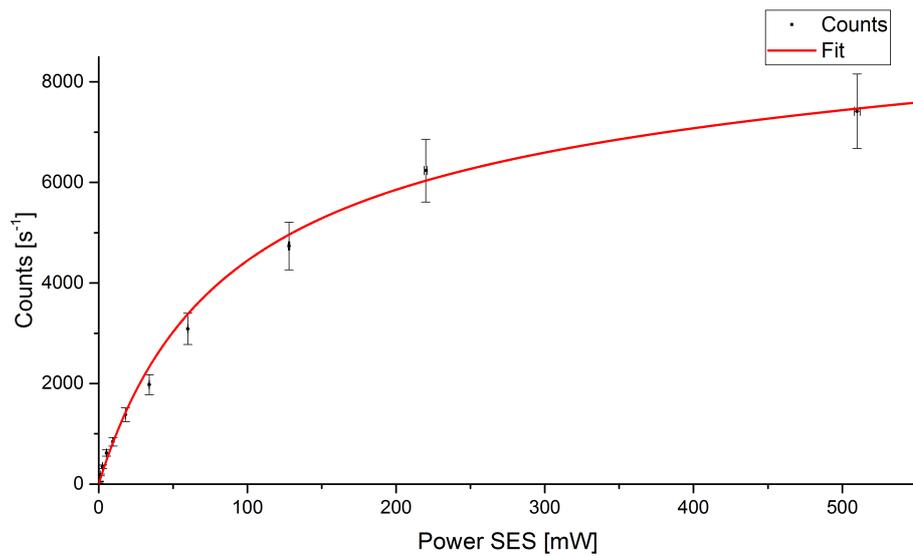


Abbildung A.13.: **Sättigungsverhalten des SES in der SNMS-Apparatur, Zweischritt-Schema**

Das Sättigungsverhalten des Autoionisationszustands ist etwas anders als für den FES. Der Signalzugewinn ist auch bei höheren Leistungen noch gegeben, sodass hier darauf geachtet werden sollte, dass möglichst viel Leistung vorhanden ist, um eine möglichst hohe Ausbeute an Ionen zu haben.

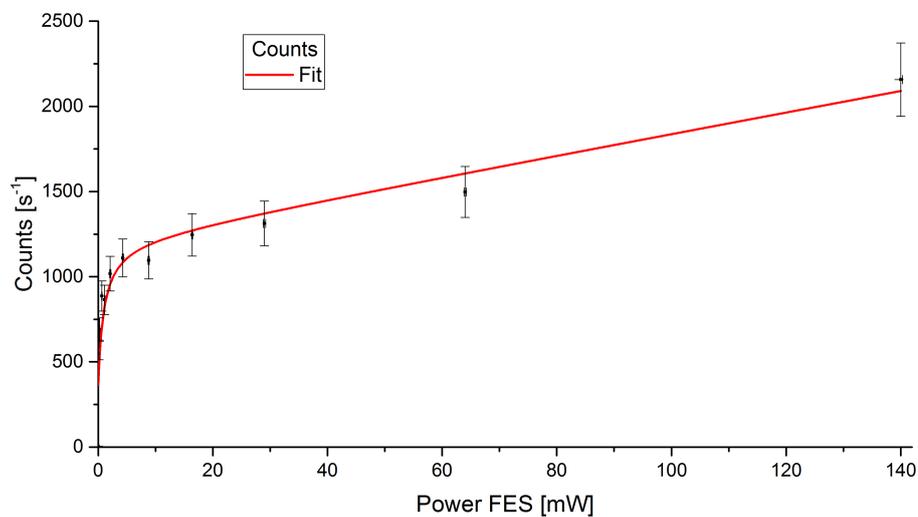


Abbildung A.14.: **Sättigungsverhalten des FES in der SNMS-Apparatur, Dreischritt-Schema**

Die Sättigungskurve für den ersten angeregten Zustand im Dreischritt-Schema hat einen sehr ähnlichen Verlauf wie im Zweischritt-Schema. Ein solches Verhalten ist dadurch zu erklären, dass es sich um denselben Übergang handelt. Lediglich die Ionenausbeute ist aufgrund der weniger effizienten zweiten und dritten Schritte nicht so hoch wie bei dem AI.

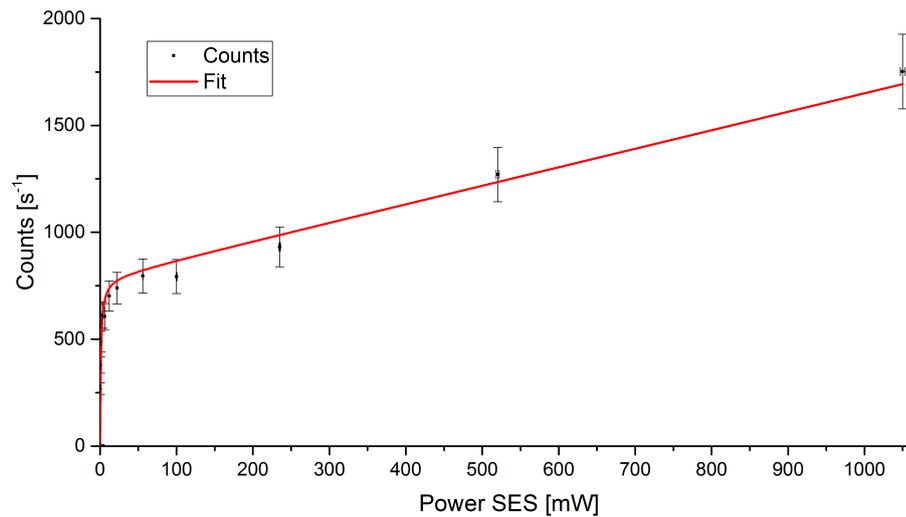


Abbildung A.15.: **Sättigungsverhalten des SES in der SNMS-Apparatur, Dreischritt-Schema**

Wie aus dem Graph zu entnehmen ist, zeigt auch der zweite angeregte Zustand eine Sättigung bei einer vergleichsweise geringen Leistung von etwa 3 mW. Da in der SIMS etwa 1000 mW zur Verfügung stehen, könnte auch für spätere Messungen überlegt werden, den SES abzuschwächen, um nicht allzu viel Laserleistung auf die Probe zu bringen, da diese durch die fokussierte Leistung aufgeheizt werden könnten.

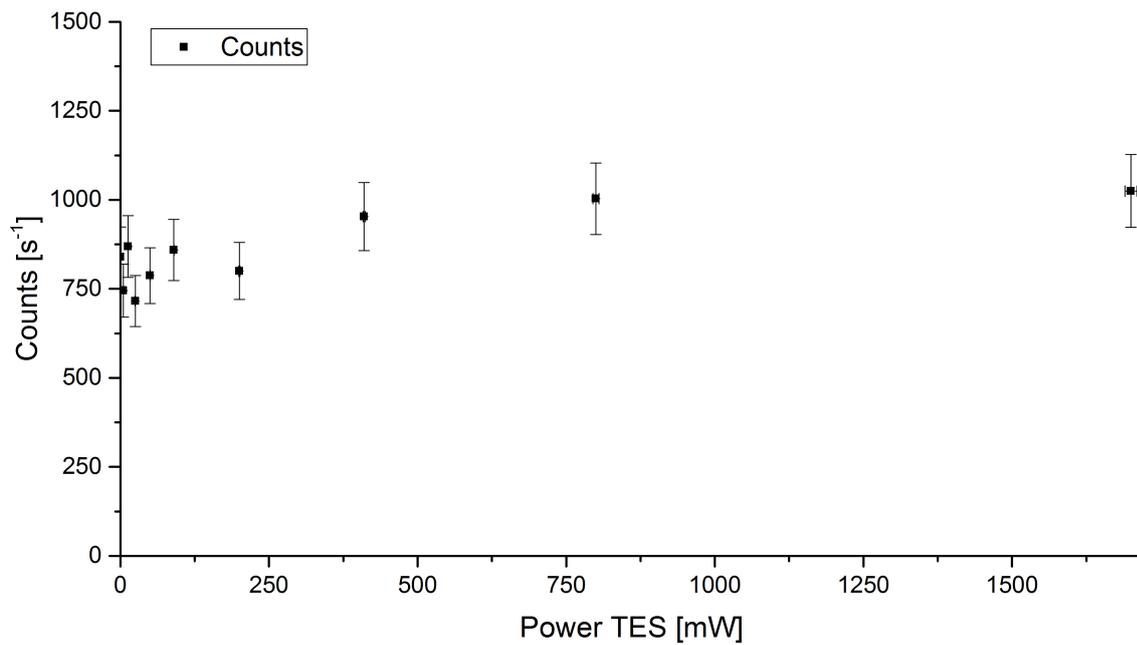
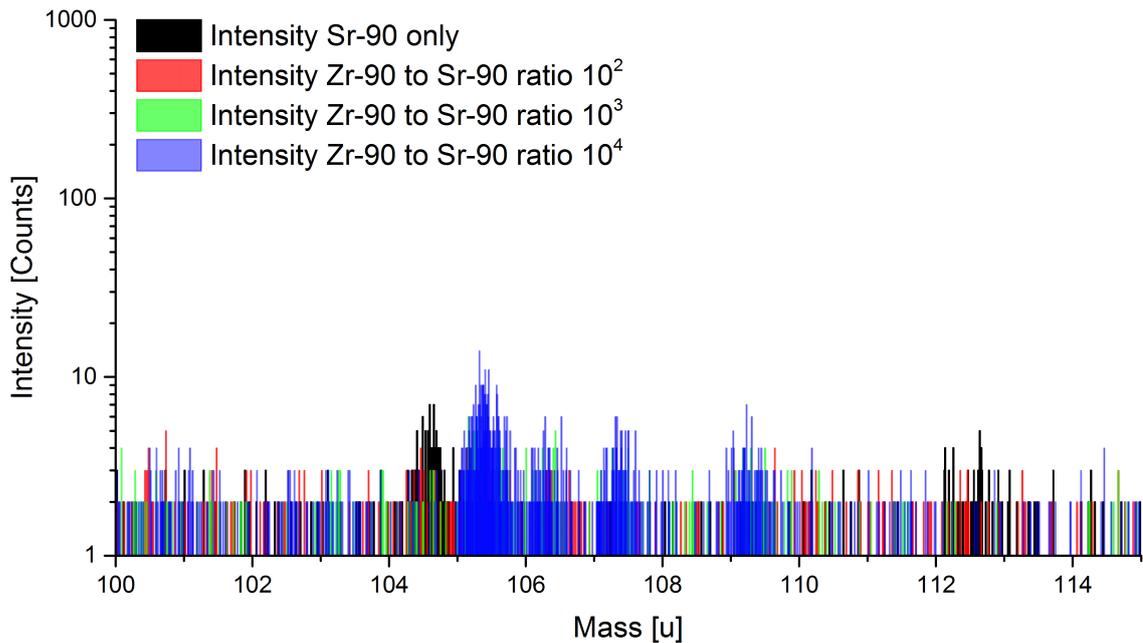
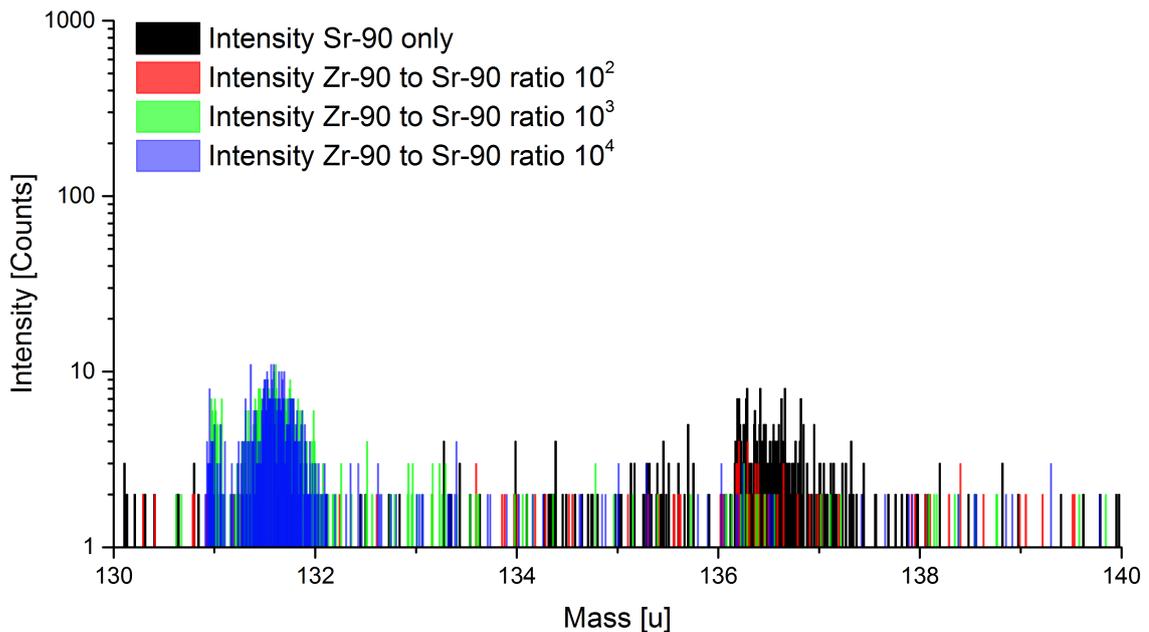


Abbildung A.16.: **Sättigungsverhalten des TES in der SNMS-Apparatur, Dreischritt-Schema**

Die Datenpunkte zeigen, dass der Einfluss des bei  $11119,65 \text{ cm}^{-1}$  dritten Ti:Sa sehr gering ist. Innerhalb der Unsicherheiten ist ein bestehender Einfluss schwer zu beurteilen, weshalb hier kein Fit durch die Datenpunkte gelegt ist.



(a) Ausschnitt der Monoxidmassen 100 bis 115



(b) Ausschnitt der Dioxidmassen 130 bis 115

**Abbildung A.17.: Isobarenunterdrückung: Ausschnitte des Mono- und Dioxidmassenbereichs**

Der Farbcode für die überlagerten Spektren ist der Legende zu entnehmen.

(a) Ersichtlich ist, dass ein starker Unterschied zwischen dem Spektrum ohne und einem Zusatz von 100 ppm Zirkonium besteht.

(b) Die bei der Masse 136-137 aufgetretenen Counts verschwinden bei Zugabe von Zirkonium. Ab einem Gehalt an 10 ppm Zirkonium steigt um die Masse 132 die Zählrate im Vergleich zum Untergrund an und es bildet sich ein Peak.

A. Spektroskopie und Massenspektrometrie

Tabelle A.1.: **Eingestellte Parameter während SIMS- und SNMS-Messungen**

Aufgelistet sind diejenigen Parameter für das ToF-MS, die sich zwischen den Messmodi ändern. Weiter sind für die LMIG und die GCIB allgemeine Angaben zu den Beschleunigungsspannungen angegeben. Sind negative Spannungen möglich, so ist dies durch ein Vorzeichen kenntlich gemacht.

<b>ToF-MS</b>	<b>Einstellung SIMS</b>	<b>Einstellung SNMS</b>
Extraction Delay	0 $\mu s$	1330 $\mu s$
Analyzer Energy	2000 V	1450 V
Extractor Energy	2000 V	3000 V
Analyzer Bias	+20 V	+500 V
Lens Envergy	4899 V	4620 V
VDP	155 V	155 V
Reflectron	20 V	300 V
<b>LMIG</b>		
Energy	30 kV	30 kV
<b>GCIB</b>		
Energy	10 kV	10 kV
Clustersize	2008 atoms	2008 atoms
Rastersize	750 $\mu m$	750 $\mu m$

## Literaturverzeichnis

- [Ada08] F Adams. Analytical atomic spectrometry and imaging: Looking backward from 2020 to 1975. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(7):738–745, 2008.
- [Ali57] SG Alikhanov. A new impulse technique for ion mass measurements. *Soviet Phys. JETP*, 4, 1957.
- [BJWRC04] Michael Binnewies, Manfred Jäckel, Helge Willner, and Geoff Rayner-Canham. *Allgemeine und anorganische Chemie*. Elsevier, 2004.
- [BKST72] J Bakos, A Kiss, L Szabó, and M Tendler. Light intensity dependence of the multiphoton ionization probability in the resonance case. *Physics Letters A*, 41(2):163–164, 1972.
- [BN00] Bruce A Bushaw and W Nörtershäuser. Resonance ionization spectroscopy of stable strontium isotopes and 90 sr via  $5s\ 2\ 1\ s\ 0 \rightarrow 5s5p\ 1\ p\ 1 \rightarrow 5s5d\ 1\ d\ 2 \rightarrow 5s11f\ 1\ f\ 3 \rightarrow sr+$ . *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(11):1679–1692, 2000.
- [CT07] Claude Cohen-Tannoudji. *Claude Cohen-Tannoudji; Bernard Diu; Franck Lalö: Quantenmechanik*, volume 1,2. Walter de Gruyter, 2007.
- [Dem07] Wolfgang Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, 2007.
- [Dem10] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2010.
- [DK94] MO Degteva and VP Kozheurov. Age-dependent model for strontium retention in human bone. *Radiation protection dosimetry*, 53(1-4):229–233, 1994.

## Literaturverzeichnis

- [Fas16] Sebastian Fassbender. Nachweis von radionukliden in norddeutschen trinkwasserreservoirren. Master's thesis, Universität Hannover, 2016.
- [Fra13] Michael Franzmann. Resonanzionisations-massenspektroskopie an aktiniden mit der mainzer atomstrahlquelle mabu. Master's thesis, Universität Mainz, 2013.
- [Gro12] Jürgen H Gross. *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Springer-Verlag, 2012.
- [HM86] Charles H Hobbs and Roger O McClellan. Toxic effects of radiation and radioactive materials. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 3, 1986.
- [Hor03] Roland Erich Horn. *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. PhD thesis, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2003.
- [HWW95] AF Holleman, E Wiberg, and N Wiberg. *Lherbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter, Berlin, 101 edition, 1995.
- [Kro11] Tobias Kron. Konzeption, aufbau und test einer referenzzelle für die resonante laserionisation. Master's thesis, Universität Mainz, 2011.
- [Mat10] Christoph Mattolat. *Spektroskopische Untersuchungen an Technetium und Silizium-Ein Festkörperlasersystem für die Resonanzionisationspektroskopie*. PhD thesis, Ph. D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, 2010.
- [MHK<sup>+</sup>93] L Monz, R Hohmann, H-J Kluge, S Kunze, J Lantzsch, EW Otten, G Passler, P Senne, J Stenner, K Stratmann, et al. Fast, low-level detection of strontium-90 and strontium-89 in environmental samples by collinear resonance ionization spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 48(14):1655–1671, 1993.
- [MKSZ73] BA Mamyrin, VI Karataev, DV Shmikk, and VA Zagulin. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 37:45, 1973.

- [Mou82] Peter Moulton. Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser. *Optics News*, 8(6):9–9, 1982.
- [Mou85] PF Moulton. Tunable paramagnetic-ion lasers. *Laser handbook*, 5:203–288, 1985.
- [MPDS15] Joseph Magill, Gerda Pfennig, R Dreher, and Z Sóti. *Karlsruher Nuklidkarte*. Nucleonica, 2015.
- [Nau14] Pascal Naubereit. Weiterentwicklung eines weitabstimmbaren titan:saphir-lasers und sein einsatz zur spektroskopie hochliegender resonanzen in holmium. Master’s thesis, Universität Mainz, 2014.
- [PRT76] WH Parkinson, EM Reeves, and FS Tomkins. Neutral calcium, strontium and barium: determination of f values of the principal series by the hook method. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(2):157, 1976.
- [PV84] DG Papworth and J Vennart. The uptake and turnover of  $^{90}\text{Sr}$  in the human skeleton. *Physics in medicine and biology*, 29(9):1045, 1984.
- [RHS<sup>+</sup>12] Sebastian Raeder, Amin Hakimi, Nils Stöbener, Norbert Trautmann, and Klaus Wendt. Detection of plutonium isotopes at lowest quantities using in-source resonance ionization mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 404(8):2163–2172, 2012.
- [SCD<sup>+</sup>16] F Schneider, K Chrysalidis, H Dorrer, Ch E Düllmann, K Eberhardt, R Haas, T Kieck, C Mokry, P Naubereit, S Schmidt, et al. Resonance ionization of holmium for ion implantation in microcalorimeters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 376:388–392, 2016.
- [Sie96] A. Siehl. *Umweltradioaktivität*. Geologie und Ökologie im Kontext. Ernst & Sohn, 1996.
- [SSS<sup>+</sup>15] Yukihiro Satou, Keisuke Sueki, Kimikazu Sasa, Tetsuya Matsunaka, Tsutomu Takahashi, Nao Shibayama, Daiki Izumi, Norikazu Kinoshita, and Hiroyuki Matsuzaki. Technological developments for strontium-90 determination using ams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361:233–236, 2015.

*Literaturverzeichnis*

- [Sul38] Francis Sullivan. *Strontium Lines in Arc and Solar Spectra*. PhD thesis, University of Pittsburgh, 1938.
- [TFKS14] Yoshitaka Takagai, Makoto Furukawa, Yutaka Kameo, and Katz Suzuki. Sequential inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometric quantification of radioactive strontium-90 incorporating cascade separation steps for radioactive contamination rapid survey. *Analytical Methods*, 6(2):355–362, 2014.
- [Tra95] N Trautmann. Ultratrace analysis of long-lived radioisotopes in the environment. In *The 7th international symposium: Resonance ionization spectroscopy 1994*, volume 329, pages 243–250. AIP Publishing, 1995.
- [Uph02] Andreas Uphoff. *Planung und Aufbau von Flugzeit Massenspektrometern und Verwendung der Massenspektrometrie zur Konformationsanalyse*. PhD thesis, Christian-Albrechts Universität Kiel, 2002.
- [VK10] Nóra Vajda and Chang-Kyu Kim. Determination of radiostrontium isotopes: a review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(12):2306–2326, 2010.
- [WMK95] K. Bartschatf W. Mende and M. Kock. Near-threshold photoionization from the sr i (5s5p) 1po 1 state. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1995.
- [WTB00] Klaus Wendt, Norbert Trautmann, and Bruce A Bushaw. Resonant laser ionization mass spectrometry: An alternative to ams? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172(1):162–169, 2000.

# Danksagung

Am Ende gilt es zu Danken, denn ganz ohne Ratschläge und helfende Hände, der Mensch hat von Natur aus meistens zwei, ist eine solche Arbeit nicht zu bewerkstelligen. Zuerst möchte ich Clemens danken, dass ich diese Arbeit übernehmen und dabei so viel lernen und erfahren durfte und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Als nächstes möchte ich mich bei dir Michael bedanken, für die großartige Betreuung, die du mir geleistet hast. Mir hat dein Überblick und deine Erfahrung sehr weiter geholfen und die Arbeit im Labor hätte ich nicht besser beigebracht bekommen können. Auch für die guten Ratschläge beim Verfassen dieser Arbeit bin ich dir sehr dankbar, an manchen Stellen hing ich dann doch ziemlich fest.

Weiter möchte ich der LARISSA-Gruppe danken, für den netten Aufenthalt bei der RIS, hier ganz besonders Dominik und Vadim, die mir bei den Messungen erheiternde Gesellschaft und mehrere der besagten Hände liehen.

Den Messungen in Mainz vorangegangen waren diejenigen an der Referenzzelle, bei denen ich Tobias sehr dankbar für die Unterstützung bei den Messungen und vor allem der Justage bin, auch wenn du erst mal alles kaputt machen musstest, bevor du es repariert hast. Weiter möchte ich dir für die Ratschläge und Erfahrungen danken, die du mir weiter gegeben hast.

Ich möchte auch dem Institut danken, all den freundlichen Kollegen, die immer ein offenes Ohr haben und helfen, wenn dann doch mal die Chemie um die Ecke kommt. Hier möchte ich vor allem Martin für die Hilfen bei den Messungen zur SNMS und für die Hilfe bei der Probenpräparation danken und auch Wolfgang. Ich weiß ja nicht, ob mein Experiment so gut ist wie deines. An der SIMS und an den Lasern ist weit weniger Tesafilm verbaut, als an IonLab, muss ich das eventuell noch mal nachholen? Da die Arbeit nun ein Ende hat, sollte der Rat nun öfter zusammen treten, um diese Problematik zu erörtern.

Als letztes möchte ich meiner Familie danken, dass ihr mich wo es ging unterstützt habt und immer für mich da seid, egal was passiert. Und auch dir Carolin, dass du seit so langer Zeit an meiner Seite bist. Ich bin euch allen sehr dankbar.