

**Analyse der Porenstruktur in Schichtsystemen von
kontrolliert extrahierten Natrium-Borosilikat-Glasplatten
am digital optimierten monoenergetischen
Positronen-Strahl des HZDR**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

(Dr. rer. nat.)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Eric Hirschmann

geb. am 30.01.1991 in Halle (Saale)

Gutachter:

- (1) Prof. Dr. R. Krause-Rehberg (Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg)
- (2) Prof. Dr. D. Enke (Universität Leipzig)
- (3) Prof. Dr. C. P. Hugenschmidt (Technische Universität München)

Verteidigt am 11.01.2021

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit kann nur in seltenen Fällen einer Person zugeschrieben werden. Aus diesem Grund möchte ich an dieser Stelle allen danken, die mich in den vergangenen Jahren bei der Erstellung dieser Dissertation unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg, der mich für die Positronen-Wissenschaften begeisterte und mich bei allen Projekten von Anfang an unterstützt hat. Die familiäre Arbeitsatmosphäre, die Fachgespräche und ein stets offenes Ohr für alle Probleme haben dafür gesorgt, dass ich meine Interessen mit großer Freude verfolgen und vertiefen konnte.

Ich danke Prof. Dr. Dirk Enke für die Möglichkeit, meine Proben in seiner Arbeitsgruppe präparieren zu können und für den Einblick in das Arbeiten in einem interdisziplinären Umfeld. Für seine Unterstützung und sein Vertrauen in mich sowie für sein Engagement während der Präparationsunterbrechung möchte ich mich besonders bedanken.

Ich danke Dr. Andreas Wagner für seine Unterstützung am HZDR. Seine Expertise und seine konstruktiven Kommentare haben mir geholfen, persönliche Schwächen zu erkennen und wissenschaftliche Fragestellungen besser zu strukturieren. Ich danke ihm auch dafür, dass ich die Freiheit hatte, neben meiner Promotion Einblicke in andere Bereiche des wissenschaftlichen Arbeitens gewinnen zu können; dies ist keine Selbstverständlichkeit.

Insbesondere danke ich Dr. Maik Butterling für die Weitergabe seines Wissens über die Analyse und Interpretation von Positronen-Experimenten und für die Beantwortung meiner unzähligen Fragen. Ich schätze ihn sowohl als Freund als auch als kritischen Diskussionspartner, der meinen Blick für das methodische Arbeiten und die systematische Analyse der Messergebnisse geschärft hat.

An dieser Stelle möchte ich ausdrücklich Uwe Hernandez Acosta für seine Mitarbeit bei der Entwicklung des Householder-Ansatzes und den weiterführenden Simulationen zur Optimierung der digitalen Datenerfassung danken. Unsere Gespräche waren ohne Zweifel der Grund für die signifikante Leistungssteigerung des Algorithmus.

Dr. Ahmed Gamal Attalla danke ich für seine Unterstützung bei der Analyse der Messdaten und Dr. Oskar Liedke für die Voruntersuchungen an SPONSOR, sowie für die Gelegenheit, mein Wissen in zahlreichen Gruppen-Gesprächen zu testen und zu erweitern.

Bei Andreas Hartmann, Daniel Stach und Maik Görler möchte ich mich für die stets freundlichen Antworten auf alle meine Fragen zur Mechanik, Elektronik oder zum Vakuumsystem bedanken. Ebenso wie Paul Petring, der immer für eine Diskussion zur Verfügung stand, wenn das Internet nicht die Antwort gab, die ich gesucht habe.

Auch den Kollegen in der Abteilung Elektronische-Messtechnik, Bert Lange und Markus Meyer, möchte ich an dieser Stelle für ihre Hilfe bei technischen Problemen in der Anfangsphase meiner Dissertation danken.

Darüber hinaus möchte ich Bastian Oberleiter, Andrei Barascu, Louisa Eckert und Denise Schneider der Universität Leipzig danken, die mir ihr Fachwissen auf dem Gebiet der Glas-Chemie stets freundschaftlich zur Verfügung gestellt haben und mich mit all ihrer Kraft bei der Vorbereitung der Gläser unterstützten.

Frank Syrowatka, Dr. René Hübner und Elfi Christalle danke ich für die bildgebenden Untersuchungen, da sie als ergänzende Messungen zu den PALS-Ergebnissen unverzichtbar waren.

Da Arbeit und Freizeit immer in einem gesunden Gleichgewicht sein sollten, möchte ich auch allen meinen Freunden und der Wohngemeinschaft am Fetscherplatz für die Ablenkung nach der Arbeit danken, die den Geist für neue Ideen freigab. Besonders danken möchte ich Stephanie Baier für ihre grammatikalischen und orthographischen Korrekturen und für ihre Motivation beim Schreiben dieser Dissertation.

Ich bin Dr. Michael Schaks dankbar, dass er mir vor, während und nach dem Studium immer eine große Hilfe war, sowohl in fachlicher als auch in menschlicher Hinsicht.

Abschließend möchte ich meinen Eltern Kathrin und Matthias von Herzen danken, da sie mich immer unterstützt haben und an der einen oder anderen Stelle den Fokus gekonnt auf meine Promotion zurückführten. Vielen Dank.

“Aristotle said a bunch of stuff that was wrong. Galileo and Newton fixed things up. Then Einstein broke everything again. Now, we've basically got it all worked out, except for small stuff, big stuff, hot stuff, cold stuff, fast stuff, heavy stuff, dark stuff, turbulence, and the concept of time”
Zach Weinersmith

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	VI
1. Einleitung und Zielstellung	1
2. Positronen-Annihilations-Spektroskopie	3
2.1. Positron	3
2.2. Positronium	4
2.3. Positronen-Erzeugung	6
2.3.1. β^+ -Zerfall	6
2.3.2. Paarbildung	7
2.4. Interaktion von Positronen mit Materie	9
2.4.1. Rückstreuung	9
2.4.2. Thermalisierung	11
2.4.3. Diffusion	12
2.4.4. Bildung von Positronium	13
2.4.5. Annihilation	16
2.5. Moderierter Positronen-Strahl	21
2.5.1. Moderation	21
2.5.2. Verhalten in elektrischen und magnetischen Feldern	24
2.5.3. Positronen-Implantationsprofil	24
2.6. Annihilations-Informationen	27
2.6.1. Positronen-Annihilations-Lebensdauer	29
2.6.2. Tao-Eldrup-Modell	32
2.6.3. Erweitertes Tao-Eldrup-Modell	34
2.6.4. Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie	37
2.6.5. 3γ - 2γ -Annihilations-Quotient	38

3.	Poröse Gläser	41
3.1.	Definitionen	41
3.2.	Natrium-Borosilikat-Glas	42
3.2.1.	Phasentrennung	45
3.2.2.	Extraktions-Prozess	48
3.2.3.	Extraktion in schwachen Säuren	50
3.2.4.	Herstellung von NBS-Gläsern	51
3.3.	Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption	53
3.4.	Rasterelektronen-Mikroskopie	57
3.5.	Herstellung von porösen Schichten	59
3.5.1.	Voruntersuchungen	59
3.5.2.	Poröse Glas-Schichten	62
3.5.3.	Poröse Schichten mit Kohlenstoff-Deckschicht	64
4.	Digitale Optimierung der PALS	67
4.1.	Digitalisierung	68
4.2.	Impulsform	72
4.3.	Digitale Optimierung	73
4.3.1.	Impuls-Detektion	74
4.3.2.	Moving-Average-Filter und Digital-Baseline-Stabilisation	75
4.3.3.	Impuls-Zeitstempel	76
4.3.4.	Householder-Verfahren	78
4.3.5.	Multithreading	82
4.3.6.	Super-Single-Filter	85
4.3.7.	Dynamische Energie-Fenster	87
4.3.8.	List-Mode	90
4.3.9.	Konzept: Ein Impuls-Höhen-Flächen-Filter	91

5.	Messanlagen	93
5.1.	Szintillationsdetektor	93
5.2.	CoPS I - quellenbasierte digitale PALS	96
5.2.1.	Konzept: Multidetektor System mit optionaler Triple-Koinzidenz	97
5.3.	MePS-System	99
5.3.1.	ELBE	99
5.3.2.	Gepulster Positronen-Strahl	100
5.3.3.	Linearitäts-Test für analoge und digitale Datenerfassung	108
5.3.4.	Limits der online Datenverarbeitung	110
5.3.5.	Weiterführende Untersuchungen des Householder-Ansatzes	113
5.4.	SPONSOR	119
6.	Systematische Untersuchungen der PALS-Analyse	121
6.1.	Quell-Korrektur	121
6.2.	Segmentierte Messungen	126
6.3.	Energie-Fenster	130
7.	Untersuchungen poröser Glas-Schichten mit Positronen	135
7.1.	Voruntersuchungen an SPONSOR	135
7.1.1.	Kohlenstoff-Deckschicht an SPONSOR	136
7.1.2.	Poröse Glas-Schichten an SPONSOR	137
7.2.	Kohlenstoff-Deckschicht an MePS	138
7.3.	Poröse Glas-Schichten an MePS	142
7.3.1.	Aktivierung der Proben	143
7.3.2.	Sauer extrahierte Platten	143
7.3.3.	Basische Nachbehandlung	149
8.	Zusammenfassung	151
9.	Literaturverzeichnis	155
10.	Abbildungsverzeichnis	175
11.	Tabellenverzeichnis	183

Abkürzungsverzeichnis

PALS	Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie
DPALS	Digitale Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie
Ps	Positronium
pPs	para-Positronium
oPs	ortho-Positronium
DBS	Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie
NBS	Natrium-Borosilikat
CPG	kontrolliert poröse Gläser
CPGL	kontrolliert poröse Glas-Schichten
LN2-Adsorption	Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption
SEM	Rasterelektronen-Mikroskop
ESEM	Umgebungsvariiertes Rasterelektronen-Mikroskop
PMT	Photomultiplier Röhre
ADC	Analog-Digital-Wandler
ENOB	effektive Anzahl an Bits
FPGA	programmierbare elektrische Schaltungen
MePS	monoenergetischen Positronen-Strahl
ELBE	Elektronen-Linearbeschleuniger mit hoher Brillanz und geringer Emittanz
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf

1. Einleitung und Zielstellung

Die Messtechnik hat sich in den letzten Jahren stark verändert. In fast allen Bereichen der Datenerfassung wurde die analoge Messelektronik nach und nach durch digitale Systeme ersetzt. Einzig die Verarbeitung großer Datenmengen mit schneller Wiederholfrequenz blieb eine Herausforderung für digitale Systeme, da sich die Übertragungszeiten zwischen Messwertfassung und -verarbeitung als Flaschenhals für diese Art von Experimenten erwiesen. Moderne Digitizer und vereinfachte Algorithmen sind in der Lage, dieses Problem zu lösen. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, ob die Reduktion der Daten auf die wesentlichen Bereiche, die Anwendung von numerischen Nullstellenverfahren und die Parallelisierung von Verarbeitungsschritten dazu beitragen kann, die Leistungsfähigkeit eines digitalen Systems über die Grenzen der analogen Messelektronik hinaus zu steigern.

Ein Anwendungsfeld für effiziente digitale Messelektronik sind Positronen-Strahl-Systeme. Diese sind in der Lage selbst dünne Schichten von porösen Materialien zu charakterisieren. Dabei werden Positronen in ein Material implantiert, in welchem sie nach einer kurzen Thermalisations- und Diffusionstrecke an Orten mit verringerter Elektronendichte lokalisiert werden. Diese Bereiche sind im Allgemeinen dadurch ausgezeichnet, dass eine Störung der Gitterstruktur vorliegt, beispielsweise das Fehlen eines oder mehrerer Atome. Die Grundlage der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) ist die Messung der Zeitdifferenz zwischen der Erzeugung und Auslöschung eines Positrons und wird im Allgemeinen als Positronen-Lebensdauer bezeichnet. Die direkte Korrelation der Größe des Defekts bzw. einer Pore mit der Positronen-Lebensdauer macht diese Anlagen zu einem effizienten Werkzeug für die Porengrößenbestimmung dünner poröser Schichten. In diesem Zusammenhang soll die Datenerfassung des monoenergetischen Positronen-Strahl-Systems des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf mit einem vollständig digitalen Datenerfassungssystem ausgestattet werden. Im Verlauf dieser Arbeit werden die Schritte erklärt, wie die analoge Messelektronik durch eine leistungsfähige digitale Datenerfassung ersetzt werden kann.

Des Weiteren dient die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie als komplementäre Methode zur Porengrößenbestimmung, da es im Gegensatz zu Messmethoden, wie z. B. der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption oder der Quecksilber-Intrusion nicht auf ein von außen zugängliches Porensystem beschränkt ist, keine Schäden am Material hinterlässt und Porengrößen unter 50 nm mit hoher Präzision auflöst. Insbesondere Positronen-Strahl-Anlagen sind geeignet, Systeme zu untersuchen, die nur wenige hundert Nanometer dick sind. Konventionelle Methoden versagen bei dieser Art von Material, weil das zu untersuchende Volumen klein und die Volumenunterschiede kaum bestimmbar sind. Die Charakterisierung dieser dünnen porösen Schichten als Trägersysteme für Katalysatoren, Filter oder Sensoren

ist von zentraler Bedeutung für industrielle Anwendungen oder die Verfahrens-Optimierung. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden poröse Schichten auf unporösen Glasplatten durch einen kontrollierten Extraktionsprozess hergestellt und schließlich mit verschiedenen Positronen-Strahl-Systemen untersucht bzw. charakterisiert. Die Präparation und Charakterisierung dieser mesoporösen Glas-Membranen und -Schichten diente dazu, ein weiterführendes Verständnis für die Frühstadien des Extraktions-Prozesses zu erlangen, um darauf aufbauend kostengünstige und leicht herstellbare poröse Dünnschicht-Trägermaterialien zu entwickeln und mit Hilfe von PALS optimieren zu können.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Februar 2017 bis August 2020 am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) Institut für Strahlenphysik, der Universität Leipzig Institut für Technische Chemie und der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Institut für Physik.

2. Positronen-Annihilations-Spektroskopie

Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie wird seit den 1950er Jahren zur Charakterisierung von unterschiedlichsten Materialien eingesetzt. Die Stoffklassen, die seither untersucht wurden, reichen von Metallen, Legierungen, Halbleitern über Polymere bis hin zu porösen Substanzen. Seit dieser Zeit entwickelte sich die Aufnahme, die Analyse und die Interpretation der Energie-, Winkel- und Zeitverteilung der Positronen-Annihilations-Prozesse stetig weiter. Über die Positronen-Annihilation, bzw. die Bildung und Zerstrahlung von Positronium, gab es in den letzten Jahrzehnten viele Dissertationen, Publikationen, Reviews und Lehrbücher. In den folgenden Abschnitten werden einige, für diese Arbeit relevante, Erkenntnisse und theoretische Grundlagen aus diesen Veröffentlichungen dargelegt.

2.1. Positron

Kernstück einer jeden wissenschaftlichen Arbeit über die Positronen-Annihilations-Spektroskopie ist das Positron. Das Elementarteilchen wurde erstmals 1928 von Dirac vorhergesagt [1], [2] und gehört zur Klasse der Leptonen. Dirac kombinierte die spezielle Relativitätstheorie und die Quantenmechanik zu einer relativistischen Wellengleichung, die die Bewegungsgleichung für das Elektron löste. Aus dieser Gleichung ergaben sich zwei Energielösungen: eine positive Lösung zur Beschreibung des Teilchens und eine negative Lösung, die später dem Antiteilchen zugeordnet wurde:

$$E^2 = c^2 (\mathbf{p}^2 + m_0^2 c^2) \quad (1)$$

hierbei ist E die Gesamtenergie, p der Impuls, m_0 die Ruhemasse eines Teilchens und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Eine Erklärung der negativen Lösung von Gleichung (1) gibt Dirac mit Hilfe eines Bereiches, in dem alle Zustände mit negativer Energie gefüllt, während die positiven Zustände leer sind. Teilchen, die über genügend Energie verfügen, können in einen positiven Energiezustand aufsteigen. Dadurch würde ein Loch im negativen Energiebereich dem „Dirac-See“ entstehen, welches als positiv geladenes Teilchen erscheint. Dieses Teilchen sollte die gleiche Masse und den gleichen Spin, aber eine entgegengesetzte Ladung im Vergleich zum negativ geladenen Teilchen besitzen.

Die Entdeckung des Positrons wird im Allgemeinen Anderson angerechnet, der 1933 als Erster dieses positiv geladene Teilchen in einem Nebelkammer-Experiment, bei der Beobachtung von Höhenstrahlung, nachwies und dokumentierte [3], [4], siehe Abbildung 1. Für die Entdeckung des ersten Antiteilchens bekam Anderson 1936 den Nobelpreis in Physik, zusammen mit Hess, welcher 1912 die kosmische Strahlung entdeckte [5].

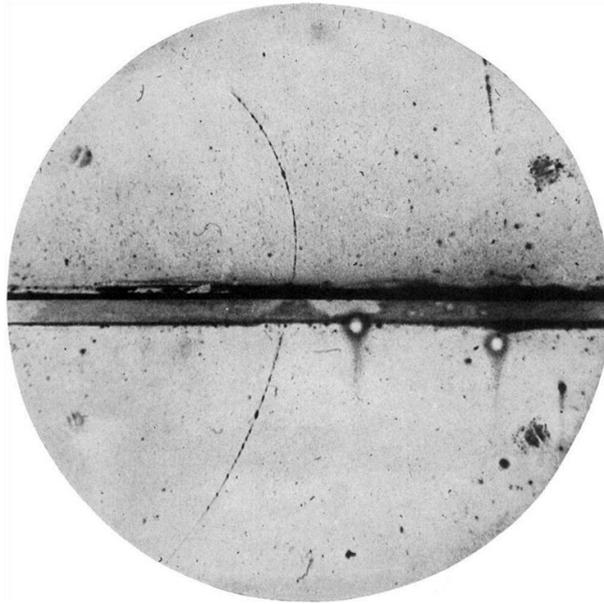


Abbildung 1: Aus „The Positive Electron“ Anderson 1933 [3].
Ein hochenergetisches Positron durchschlägt eine 6 mm dicke Bleiplatte.

Anzumerken sei in diesem Zusammenhang jedoch, dass basierend auf historischen Recherchen ein Nachweis des Positrons dem Physiker Heiting an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bereits vor Anderson gelungen sein soll. Dies ging aus einem Briefwechsel zwischen Heiting und Heisenberg hervor [6], [7].

Vorhergesagt von Dirac und erstmalig dokumentiert von Anderson besitzt das Positron als Antiteilchen des Elektrons nahezu die gleichen physikalischen Eigenschaften. Das Positron hat eine Ruhemasse von $9,109 \times 10^{-31}$ kg, einen Spin $1/2$, eine positive Ladung von $1,602 \times 10^{-19}$ C, ein magnetisches Moment von $-9,284 \times 10^{-24}$ J/T und ist in einem idealen Vakuum stabil; weiterhin zählt es aufgrund des halbzahligen Spins zu den Fermionen [8].

2.2. Positronium

Der gebundene Zustand aus Elektron und Positron wurde erstmals 1934 von Mohorovičić vorhergesagt [9], ein gutes Jahrzehnt später von Ruark als Positronium benannt [10] und 1951 von Deutsch entdeckt während der Bildung von Positronium in Gasen [11]. Das chemische Symbol (Ps) wurde dann 1959 von McGervey und DeBenedetti eingeführt [12].

Quantenmechanisch kann das Positronium in der Schrödinger-Gleichung mit einem Wasserstoffatom verglichen werden, wobei die reduzierte Masse des Wasserstoffatoms durch die Hälfte der Elektronenmasse ersetzt wird [13]. Das Positronium ist somit der leichteste, rein leptonische, elektromagnetisch gebundene Zustand [14]. Aufgrund der reduzierten Masse des Systems ergeben sich die Energieeigenwerte E_n sowie der Bohrsche Radius r_B aus:

$$E_n = -\frac{m_0}{4} \frac{e^4}{n^2 (4\pi)^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (2)$$

$$r_B = \frac{e^2}{E_1 16 \pi \epsilon_0} \quad (3)$$

mit e der Elementarladung, m_0 der Ruhemasse des Elektrons/ Positrons, \hbar dem Planck'schen Wirkungsquantum und ϵ_0 der elektrischen Feldkonstante, ergibt sich eine Ionisationsenergie E_1 von -6,803 eV [15]. Die Energie, die benötigt wird, um das Positronium in den nächsten Energie-Zustand anzuregen beträgt 5,1 eV, was zur Folge hat, dass ein freies Positronium bei Raumtemperatur immer im Grundzustand vorhanden ist. Der Durchmesser des Positroniums berechnet sich folglich aus $2 r_B = 0,106$ nm.

Basierend auf den Eigenschaften beider Leptonen als Fermionen, kann das Positronium in zwei Spin-Summen existieren. Es ergibt sich ein Singulett-Zustand 1S_0 ($S = 0$, $m_S = 0$) mit einer antiparallelen Spin-Ausrichtung und ein Triplett-Zustand 3S_1 ($S = 1$, $m_S = 0, \pm 1$) mit einer parallelen Spin-Ausrichtung. Folgend werden die Zustände $S = 0$ als para-Positronium (pPs) und $S = 1$ als ortho-Positronium (oPs) bezeichnet. Die Bildungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Zustände ist aufgrund des Entartungsfaktors für pPs 1/4 und für oPs 3/4. Eine detaillierte Beschreibung zu den Positronium-Bildungsmechanismen findet sich in Abschnitt 2.4.4.

Die theoretische Annihilationsrate λ bzw. die Lebensdauer τ für die beiden häufigsten Zustände des Positroniums kann unter Zuhilfenahme der Quantenelektrodynamik berechnet werden. Nach Kniehl et al. ergibt sich unter Berücksichtigung einer $\alpha^3 \ln[1/\alpha]$ Korrektur, mit α der Feinstruktur-Konstante nach Sommerfeld, eine theoretische Lebensdauer von 125,16 ps für pPs [16], was in hinreichender Übereinstimmung zum experimentellen Wert von 125,14 ps steht [17]. Des Weiteren sei an dieser Stelle erwähnt, dass das große magnetische Moment des Positrons die magnetische Spin-Spin-Wechselwirkung des Ps vergleichbar mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung macht und die klare Unterscheidung zwischen der Feinstruktur und der Hyperfeinstruktur, die in Wasserstoff beobachtet wird, eliminiert [14].

Der Triplett-Zustand des Positroniums weist eine um mehrere Größenordnungen längere Lebensdauer auf: oPs hat eine theoretische Lebensdauer von 142,05 ns [16], welche auch experimentell bestätigt werden konnte [18]. An dieser Stelle sei anzumerken, dass angeregte Zustände des Positroniums, wie z. B. Rydberg-Positronium [19], in dieser Arbeit nicht näher berücksichtigt werden. Eine ausführlichere Betrachtung der Annihilationsprozesse sowie der Übergänge von oPs zu pPs befinden sich in Abschnitt 2.4.5.

Nachdem in den vergangenen zwei Abschnitten der historische Rahmen und die physikalischen Grundlagen für das Positron und das Positronium gegeben wurden, wird folgend der

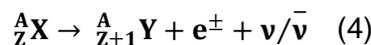
Weg von der Erzeugung bis hin zur Vernichtung sowie die Wechselwirkung mit Materie beschrieben.

2.3. Positronen-Erzeugung

Positronen können im Allgemeinen auf zwei Arten erzeugt werden. Zum einen über den Zerfall radioaktiver Isotope, bei welchem durch einen β^+ -Zerfall ein Positron frei wird und zum anderen über Paarbildungsprozesse. Positronen, welche durch Paarbildung in elektromagnetischen Schauern der Höhenstrahlung bzw. durch den Zerfall von Myonen entstehen, werden in dieser Arbeit nicht weiterführend betrachtet [4].

2.3.1. β^+ -Zerfall

Wenn sich ein Neutron in ein Proton, unter Aussendung eines Elektrons e^- und Anti-Elektron-Neutrino $\bar{\nu}$ umwandelt, spricht man von einem β^- -Zerfall. Wandelt sich ein Proton in ein Neutron, unter Aussendung eines Positrons e^+ und Elektron-Neutrino ν um, wird dies als β^+ -Zerfall bezeichnet. Diese Prozesse der schwachen Wechselwirkung sind jedoch nur möglich, wenn die Energie des Mutterkerns A_ZX größer ist, als die Energie des Tochterkerns ${}^A_{Z\pm 1}Y$ [20]:



Für die Erzeugung von Positronen über den β^+ -Zerfall steht eine Reihe von kurz- und langlebigen Positronen-Emittern zur Verfügung. Eine Übersicht zu den gebräuchlichsten findet sich in [21]. Folgend soll der Positronen-Emitter ${}^{22}\text{Na}$ näher betrachtet werden, da er in Positronen-Laboren am häufigsten verwendet wird.

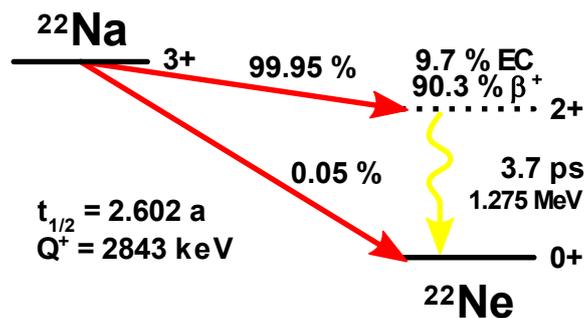
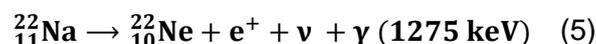


Abbildung 2: Zerfallsschema des radioaktiven Isotops ${}^{22}\text{Na}$.

${}^{22}\text{Na}$ ist ein radioaktives Isotop, das zu 90,3 % über einen β^+ -Zerfall in einen angeregten ${}^{22}\text{Ne}^*$ -Kern übergeht und nach 3,7 ps unter Aussendung eines 1275 keV Photon in den stabilen Zustand von ${}^{22}\text{Ne}$ relaxiert:



Andere Zerfalls-Prozesse sind der direkte Übergang in den ^{22}Ne Grundzustand mit einer Wahrscheinlichkeit 0,05 % oder der Elektroneneinfang (EC) mit 9,7 %. Die Übergänge sind in Abbildung 2 zusammengefasst.

Die Verwendung von ^{22}Na als Positronen-Emitter bietet für den Laborbetrieb einige Vorteile. Neben der langen Halbwertszeit von 2,6 Jahren ist die Ausbeute an Positronen pro Kernzerfall mit über 90 % im Vergleich zu anderen Isotopen sehr hoch. Zusätzlich kann das 1275 keV γ -Quant zur Bestimmung des Entstehungszeitpunktes des Positrons genutzt werden. Die Präparation von Laborquellen aus ^{22}Na erfolgt meist unter Verwendung eines Natriumsalzes, welches als Lösung vorliegt und auf eine dünne Folie, z. B. aus Krypton oder Aluminium, getropft wird. Anschließend verdampft das Lösungsmittel, sodass nur das instabile radioaktive Salz zurückbleibt. Um die Stärke der Quelle einzustellen, wird sowohl die Konzentration der ^{22}Na -Lösung als auch das Volumen und die Anzahl der Tropfen in Abhängigkeit von der Gesamtaktivität definiert. Somit lassen sich Quellen verschiedener Stärken herstellen.

Sehr starke ^{22}Na -Quellen werden über die Anreicherung von Magnesium hergestellt. Für diese Quellen wird ein hochreines Magnesium-Target mit energiereichen Protonen beschossen, um ^{22}Na zu erzeugen [22]. Die typischen Quell-Aktivitäten hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab und reichen von einigen hundert kBq bis zu einigen GBq [23]. Diese starken Quellen finden vor allem Anwendung in Positronen-Strahl-Systemen für die Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie auf die in Abschnitt 2.6.4. und 2.6.5 eingegangen wird.

2.3.2. Paarbildung

Bei der Wechselwirkung von hochenergetischen Photonen im Coulomb-Feld eines Atomkerns kann es zur Erzeugung von Teilchen-Antiteilchen-Paaren kommen [20]. Bedingt durch Energie- und Impulserhaltung wird ein drittes Teilchen benötigt, an welches ein Teil der Energie bzw. des Impulses übertragen werden kann. In die Energiebilanz fließt somit auch der Rückstoß des dritten Teilchens ein, in dessen Feld die Paarbildung abläuft. Die überschüssige Energie kann in Form von kinetischer Energie auf das Teilchen oder das Antiteilchen verteilt werden, siehe Abbildung 3. Dies führt zu einer kontinuierlichen Energieverteilung. Im Allgemeinen bezeichnet man diese Art der Teilchenerzeugung als Paarbildung.

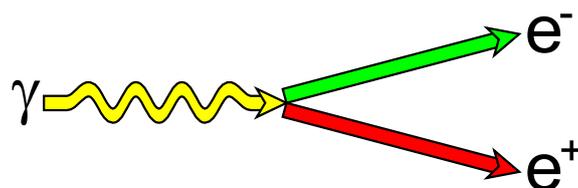


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Paarbildungs-Prozesses [20].

Erstmals wurde dieser Prozess von Joliot und Curie im April 1932 beobachtet, jedoch ohne eine erste Hypothese zu den erzeugten Teilchen-Antiteilchen-Paaren aufzustellen. An ihrer Stelle wurde wenige Monate später Anderson als Entdecker des Positrons bekannt [24].

Grundlage des Paarbildungs-Prozesses ist das von Dirac aufgestellte Modell eines vollständig gefüllten negativen Energiezustandes, dem Dirac-See und die Äquivalenz von Masse und Energie nach Einstein [25]:

$$E = m_0 c^2 \quad (6)$$

Durch die Absorption eines hochenergetischen Photons kann es zu einer Anregung eines Elektrons aus dem vollständig besetzten Bereich der negativen Energiezustände kommen. Es entsteht ein Elektron und ein Loch aus dem Dirac-See. Dieses Loch entspricht dabei einem Positron und kann unter der Aussendung von Energie der Größenordnung $2 m_0 c^2$ wieder mit einem Elektron rekombinieren. Dieser Prozess, auch Annihilation genannt, wird im Abschnitt 2.4.5 ausführlicher behandelt.

Man unterscheidet zwei Formen der Paarbildung: die Wechselwirkung von Photonen im Feld eines Atomkerns und jene im elektrischen Feld eines Elektrons. Die Schwellenenergie, die für diesen Prozess benötigt wird, ergibt sich aus:

$$E_{\gamma, \min} = 2m_0 c^2 \left(1 + \frac{m_0}{M}\right) \quad (7)$$

Dabei ist M die Masse des Wechselwirkungspartners. Für den Fall $M \gg m_0$ lässt sich Gleichung (7) vereinfachen zu $E_{\gamma, \min} = 2 m_0 c^2$ und für $M = m_0$ folgt $E_{\gamma, \min} = 4 m_0 c^2$. Hierbei beschreibt der erste Fall die Wechselwirkung von Photonen mit Atomkernen und der zweite Fall die Paarbildung in der Elektronenhülle eines Atoms [26].

Der Wirkungsquerschnitt des Paarbildungs-Prozesses ist proportional zum Quadrat der Kernladungszahl und der Energie der Photonen [20]:

$$\sigma_p \sim Z^2 \ln[E_\gamma] \quad (8)$$

Anzumerken ist, dass bei niedrigen Photonenenergien ($E_\gamma < 10^6$ eV) Wechselwirkungs-Prozesse wie der Photoeffekt [27] und die Compton-Streuung [28] überwiegen. Die Relevanz der Paarbildung für die Erzeugung von Positronen zeigt sich erst, wenn sehr starke Quellen für die γ -Strahlung zur Verfügung stehen.

Im Allgemeinen werden hierfür zwei Prozesse angewendet. Eine Variante zur Erzeugung von γ -Strahlung ist der Einfang von Neutronen in einem geeigneten Material, wie z. B. Cadmium, die über eine (n, γ) -Reaktion hochenergetische Photonen freisetzen. Dadurch können in Kernreaktoren hohe Photonen- bzw. Positronen-Raten erzeugt und auch nutzbar gemacht werden.

Aus der Kernspaltung gewonnene Positronen werden bspw. an den Anlagen NEPOMUC am Forschungsreaktor München [29], [30], POSH am Forschungsreaktor Delft [31], TIPS am Forschungsreaktor Austin (Texas) [32] oder den Reaktoren ImpulsTAR in North Carolina [33] bzw. KUR in Kyoto [34] verwendet.

Eine andere Variante zur Erzeugung energiereicher Photonen ist das Abbremsen hochenergetischer Elektronen in Materialien mit hoher Kernladungszahl, sogenannten Bremsstrahlungs-Konvertern; für diesen Prozess werden häufig Elektronen-Linearbeschleuniger genutzt [35]. Die während des Abbremsens generierte hochenergetische Bremsstrahlung liegt je nach Energie der Elektronen weit über dem Schwellwert von $2 m_0 c^2$. Unter der Voraussetzung, dass die Energie des primären Elektronenstrahls hoch genug ist, führt dies zu einer hohen Generationsrate von Elektron-Positron-Paaren. Anlagen, welche auf Basis dieses Effektes arbeiten, sind z. B. die Gamma-Induzierte Positronen-Quelle GiPS [36] und der monoenergetische Positronen-Strahl (MePS) [37] am HZDR, die Positronen-Strahl-Anlage der Lawrence Livermore National Laboratory [38], der Mikro-Strahl des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [39] oder die Positronen-Strahl-Anlage der High Energy Accelerator Research Organization (KEK) in Tsukuba [40]. Die Systeme am HZDR nutzen den supraleitenden Elektronen-Linearbeschleuniger mit hoher Brillanz und geringer Emittanz (ELBE) [41] als Quelle für die Positronen-Annihilations-Spektroskopie [42]. Im Abschnitt 5.3 wird auf die Arbeitsweise der Positronen-Quelle MePS und den Linearbeschleuniger ELBE näher eingegangen.

2.4. Interaktion von Positronen mit Materie

In den folgenden Abschnitten wird eine Übersicht gegeben, wie die Positronen-Wechselwirkungen im Festkörper und der Oberfläche ablaufen, wobei diese chrononumerisch gegliedert sind.

2.4.1. Rückstreuung

Die erste Interaktion des Positrons mit der Oberfläche einer Probe ist, ähnlich wie bei α -Teilchen oder Elektronen, durch elastische Streuprozesse geprägt. Abhängig von der Energie der ankommenden Positronen und vom Probenmaterial, gibt es unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen wie: die Ionisation von Atomen, das Lösen von Sekundär-Elektronen, das durchqueren der Probe oder die Streuung bzw. Rückstreuung an der Probe [43], [44], siehe Abbildung 4.

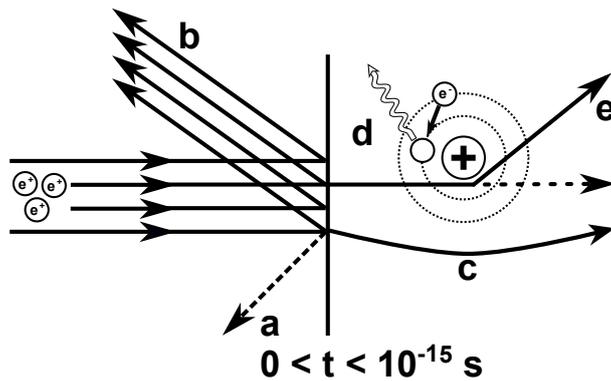


Abbildung 4: Schematische Darstellung der ersten Phasen der Positronen-Interaktion [35]:
 a) Sekundär-Elektronen, b) Positronen-Beugung und -Rückstreuung, c) Positronen-Channeling,
 d) Kernanregung, e) unelastische Streuung.

Der größte Unterschied zwischen Elektronen und Positronen ist, dass der Wirkungsquerschnitt für Elektronen und die Wahrscheinlichkeit der Weitwinkelstreuungen für Elektronen größer ist als für Positronen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Interaktion der Elektronen mit einem Kern anziehend ist, während sie für Positronen abstoßend wirken [13]. Zudem führt eine hohe Ordnungszahl der Probe zu einem deutlich größeren Anteil an rückgestreuten Positronen.

Besonders bei Experimenten mit energiearmen Positronen-Strahlen, mit Energien bis etwa 50 keV, muss darauf geachtet werden, dass keine Annihilations-Ereignisse von rückgestreuten Positronen aufgezeichnet werden. Diese würden zu Störungen im Annihilations-Spektrum führen, da Positronen außerhalb der Probe vernichtet und dennoch vom Detektor gemessen werden [13]. Daraus ergibt sich eine Überlagerung der Annihilationsereignisse, welche damit verbunden ist, dass sich gewünschte von unerwünschten Ereignissen nicht adäquat trennen lassen. In Abschnitt 5.3.2 wird am Beispiel der MePS-Anlage etwas detaillierter auf den störenden Einfluss von reflektierten Positronen eingegangen und wie dieser eingeschränkt werden kann.

2.4.2. Thermalisierung

Dringt ein Positron in die Probe ein und wird nicht von dieser zurückgestreut, beginnt die Thermalisierung. Dabei wird über unterschiedliche Mechanismen die kinetische Energie des Positrons im Festkörper sehr schnell abgebaut oder in Form anderer Positronen-Zustände, wie z. B. ionisiertem Positronium, Positronium oder als Positron wieder reemittiert, siehe Abbildung 5.

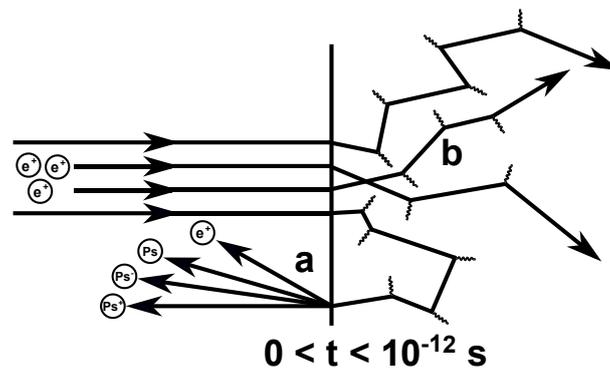


Abbildung 5: Schematische Darstellung von Thermalisierungs-Prozessen [35]:
a) Nicht-Thermalisierte-Positronen-Zustände, b) Plasmonen- bzw. Phononen-Anregung

Es dominieren je nach Energie der Positronen und der Art des Materials verschiedene Mechanismen. Für hohe Energien verliert das Positron seine Energie durch Bremsstrahlung [45], unelastische Stöße und beim Zusammenstoß mit Elektronen durch Ionisation [46]. Somit kann sich eine Spur von freien Elektronen während der Thermalisierung ausbilden. Diese Spur-Elektronen spielen eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Positronium [47]. Im Abschnitt 2.4.4 wird dieser Vorgang ausführlicher erläutert. Bei Energien über der Fermi-Energie dominiert die Anregung von Plasmonen¹ [48], darunter die Anregung von Leitungsbandelektronen in Metallen oder die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren in Halbleitern [13]. Sobald die Positronen-Energie auf einen Bruchteil eines eV abgebaut ist, dominiert die Streuung an Phononen² [46]. Schließlich erreichen die Positronen ein thermisches Gleichgewicht mit dem Probenkörper, wobei das Gleichgewicht durch Phononenemission und -absorption aufrechterhalten wird [49]. Die Distanz, die während dieser Prozesse zurückgelegt wird, kann über Implantationsprofile beschrieben werden [35]. Diese werden in Abschnitt 2.5.3 ausführlicher vorgestellt.

¹ quantisierte Schwankungen der Ladungsträgerdichte

² elementare Anregungen der Gitterschwingungen

2.4.3. Diffusion

Nach dem Abkühlen bzw. dem Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustandes beginnt die Diffusion der Positronen durch den Probenkörper, siehe Abbildung 6.

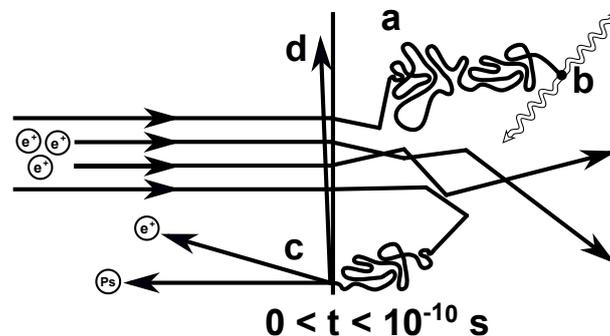


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Diffusions-Prozessen [35]:
a) Positron-Diffusion, b) Freie-Annihilation/ Bulk-Annihilation, c) Thermalisierte und reemittierte Positronen-Zustände, d) oberflächennahe Positronen.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der positiv geladenen Teilchen ist für Zwischengitterräume am größten, da dort das abstoßende Potential der Atomkerne am geringsten ist. Die Diffusion der Positronen kann, ähnlich wie für Elektronen für Temperaturen über 20 K, durch einen dreidimensionalen Random-Walk mit einer isotropen Streuung an Phononen beschrieben werden [45]. Dabei ist die mittlere zurückgelegte Wegstrecke abhängig von der Temperatur T und der effektiven Masse des Positrons m^* . Die effektive Masse eines Positrons entspricht, aufgrund der Wechselwirkung mit Phononen und der selektiven Abschirmung der Leitungselektronen, dem 1,3- bis 1,7-fachen seiner Ruhemasse [35]. Die Diffusionsweglänge L_+ und die Diffusionskonstante D_+ ergeben sich in defektfreien Materialien zu:

$$L_+ = \sqrt{2d \tau_b D_+} \quad (9)$$

$$D_+ = \tau_r \frac{k_B T}{m^*} \quad (10)$$

Dabei beschreibt d die Dimension der Diffusionsbewegung, τ_b die Positronen-Lebensdauer im defektfreien Kristallgitter und τ_r die Relaxationszeit für den dominanten Streumechanismus [13]. L_+ liegt je nach Material und Defektbeschaffenheit in der Größenordnung von einigen hundert Nanometern, was 10^6 bis 10^7 Gitterpositionen entspricht.

An dieser Stelle ist zu berücksichtigen, dass die vereinfachten Annahmen auf einem perfekten bzw. defektfreien Kristallgitter beruhen. Sobald Leerstellen, Versetzungen, Ausscheidungen oder andere Defekte mit negativem Potential vorhanden sind, werden diese als attraktiv vom Positron wahrgenommen. Ein Positron, welches sich im Wirkungsbereich dieses anziehenden Potentials befindet, kann dort bis zu seiner Zerstrahlung lokalisiert werden [50]. Dieser Vorgang wird auch Positronen-Einfang oder Positronen-Trapping genannt und ist bei niedrigen

Temperaturen verstärkt zu berücksichtigen. Ausgenommen sind bei dieser Betrachtung Defekte, die eine positive Ladung aufweisen, wie sie z. B. in Halbleitern vorkommen können. Eine Übersicht zum Einfang-Verhalten von Positronen findet sich in [51] sowie in detaillierter Form in [13].

Die erhöhte Empfindlichkeit der Positronen-Annihilations-Spektroskopie in Bezug auf die Defekterkennung resultiert aus der Kombination aus attraktivem Potential von Defekten und 10^6 bis 10^7 passierten Gitterpositionen während der Diffusion. Am Beispiel von Silizium mit 5×10^{22} Atomen pro cm^3 ergibt sich eine Empfindlichkeitsgrenze von ca. 5×10^{14} Defekten pro cm^3 ; demnach kann ein Defekt unter 100 Mio. Atomen detektiert werden.

Für eine ausführliche Berechnung von Thermalisierungs- und Diffusionsprozessen kann die zeitabhängige Positronen-Verteilungsfunktion $n_+(\vec{r}, t)$ herangezogen werden [13]. Diese schließt auch Drift-Effekte, aufgrund der Verteilungsgradienten möglicher externer Felder sowie die Effekte der verschiedenen Arten der Streuung mit ein [49]. Es ergibt sich eine allgemeine Beschreibung der Diffusionsbewegung der Positronen aus:

$$\partial_t n_+(\vec{r}, t) = D_+ \nabla^2 n_+(\vec{r}, t) - \nabla \cdot (v_d n_+(\vec{r}, t)) - \left(\frac{1}{\tau_b} + \kappa[\vec{r}] \right) n_+(\vec{r}, t) \quad (11)$$

mit v_d der Positronen-Drift-Geschwindigkeit und $\kappa[\vec{r}]$ der Positronen-Einfangrate. Dabei ist κ proportional zur Defektkonzentration im Material.

Die Diffusion eines Positroniums beschränkt sich auf die Beobachtungen, bei welchem dieses knapp unter der Oberfläche gebildet wird und aus dieser austritt. Ereignisse bei denen ein bereits gebildetes Positronium durch Hohlraumwände diffundiert oder durch diese tunnelt, wurden noch nicht beobachtet bzw. sind sehr unwahrscheinlich [52]–[54].

2.4.4. Bildung von Positronium

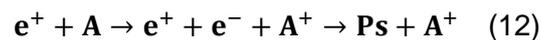
Treffen ein Positron und ein Elektron aufeinander, kann es zur Bildung eines gebundenen wasserstoffähnlichen Teilchens kommen. Wie bereits in Abschnitt 2.2 eingeführt, handelt es sich dabei um ein Positronium. Basierend auf den möglichen Spin-Einstellungen kann ein Positronium in zwei Grundzuständen vorliegen, dem pPs und oPs. Aufgrund der statistischen Verteilung dieser Zustände ist die Bildungswahrscheinlichkeit für oPs dreimal so groß wie die von pPs. Dies ist unabhängig vom Bildungsprozess.

Der Verbund aus Elektron und Positron tritt verstärkt in Gasen, organischen und anorganischen Flüssigkeiten, Polymeren, Ionenkristallen, Oxiden oder Gläsern auf. In leitenden Materialien wie Metallen, Halbleitern oder Graphit ist die Entstehung aufgrund der elektronischen Struktur unterdrückt [55]. Die Bildung von Positronium wird in vielen leitenden Festkörpern nicht begünstigt, da die Anziehung durch die hohe Elektronendichte abgeschirmt wird.

Ein gebundenes Positron-Elektron-Paar in einem Elektronengas würde das Medium polarisieren, was wiederum die Positron-Elektron-Wechselwirkung abschirmt [35]. In einigen Fällen kann das Positronium jedoch an der Oberfläche und den Innenflächen von Hohlräumen, aufgrund des Einfangs von Elektronen während des Thermalisierungs-Prozesses, gebildet werden [56], [57]. Dies wird jedoch schon nach vergleichsweise wenigen Wandstößen aufgrund der hohen Anzahl freier Elektronen wieder in pPs umgewandelt und zerstrahlt.

In diesem Abschnitt werden zwei Theorien zur Positronium-Bildung betrachtet. Zum einen das Ore-Modell nach Ore [58] und zum anderen das Spur-Modell nach Mogensen [59]. Das Bubble-Modell nach Ferrell [60] für die Erzeugung von Positronium in Flüssigkeiten wird in dieser Arbeit nicht betrachtet.

Nach dem Ore-Modell kann sich das Positronium während der Endphase des Thermalisierungs-Prozesses bilden. Durch das Zusammenstoßen des Positrons mit einem Atom oder Molekül wird dieses ionisiert. Das freiwerdende Elektron dient als Reaktionspartner für die Bildung von Positronium:



Dabei existiert im Energiebereich zwischen E_{Ion} , der niedrigsten Ionisationsenergie und $E_{Ion} - 6,8 \text{ eV}$, mit $6,8 \text{ eV}$ der Bindungsenergie des Positroniums, das sogenannte „Ore gap“. Innerhalb dieser Energielücke ist eine Verbindung von Elektronen und Positronen energetisch erlaubt:

$$E_{Ion} - 6,8 \text{ eV} < E_{Ore} < E_{Ion} \quad (13)$$

Oberhalb der Energie E_{Ion} ist nicht mit der Bildung von einem stabilen Positronium zu rechnen, da ein Ps-Atom, das durch ein Positron mit einer Energie oberhalb von E_{Ion} gebildet wurde, wieder aufgespalten werden kann. Für Energien unter $E_{Ion} - 6,8 \text{ eV}$ ist die Positronium-Bildung energetisch nicht möglich, da keine stabile Bindung von Elektron und Positron ausgebildet werden kann. Abbildung 7 zeigt schematisch die unterschiedlichen Abschnitte der Ps-Bildung nach Ore und einige Annihilations-Prozesse, die in Abschnitt 2.4.5 erläutert werden.

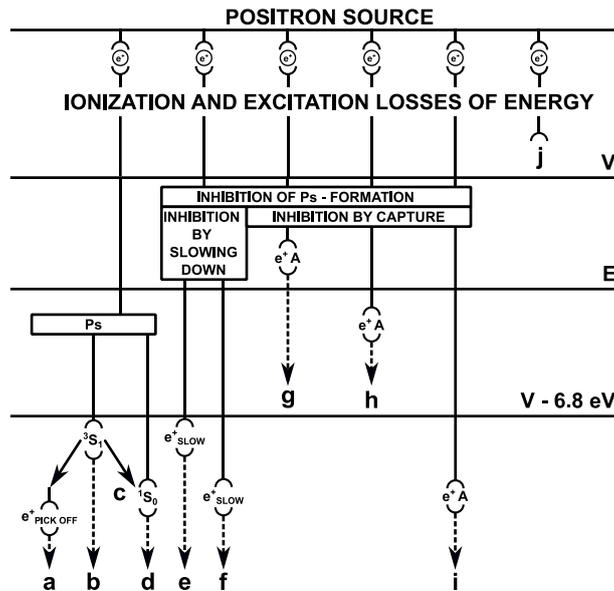


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Annihilations- und Bildungsprozesse nach Ore [61]: V ist das Ionisationspotential der Moleküle des Mediums, E die Anregungsenergie der Moleküle, a) Pick-Off-Annihilation, b) oPs-Annihilation, c) Umwandlung oPs in pPs, d) pPs-Annihilation, e), f) und j) freie Annihilation, g - i) Annihilation an ionisierten Atomen.

Das Ore-Modell genügt jedoch nicht, um alle Bildungsprozesse in Flüssigkeiten oder mehratomigen Gasen zu erklären und ist im Allgemeinen nur für einfache Gase oder auf Festkörper anwendbar [62].

Eine weiterführende Beschreibung der Positronium-Bildungsprozesse bietet das Spur-Modell. Die Grundlage dieses Modells ist die Wechselwirkung eines sich abkühlenden Positrons (30 - 100 eV) und eines Elektrons, welches innerhalb der Ionisationsspur des Positrons angeregt wurde. Die Ionisationsspur besteht neben dem Positron aus reaktiven Teilchen, wie z. B. Elektronen, Ionen oder freien Radikalen, siehe Abbildung 8. Nach der Thermalisierung dieser Teilchen kann sich das Positron mit einem freien Elektron der Spur zu einem Positronium verbinden [53].

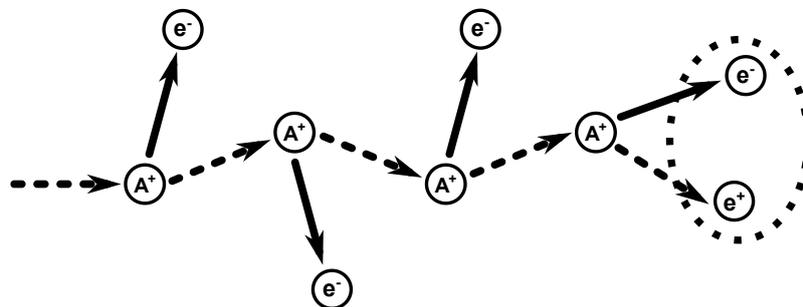


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ps-Bildungs-Prozess nach Mogensen [62].

Das Positronium wird gebildet, wenn sich ein thermalisiertes Positron unter der elektrostatischen Anziehung eines Elektrons der Spur befindet, sodass sie sich gemeinsam bewegen. Der Anteil der Positronium-Bildung P wird durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass Positronen dem Einfangen durch Elektronen nicht entkommen können. Wenn r_t der Abstand

zwischen einem thermalisierten Positron und einem thermalisierten Elektron in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ ist, so kann die Wahrscheinlichkeit, dass sie der Kombination entkommen, auf der Grundlage der Onsager-Gleichung ermittelt werden [62]:

$$P = 1 - \text{Exp}\left[-\frac{e^2}{\epsilon k_B T r_t}\right] \quad (14)$$

Dabei ist e die Elementarladung, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Das thermalisierte Positron reagiert hierbei mit dem erzeugten Sekundärelektron, bevor dieses mit einem anderen Atom rekombiniert. Die Zeit, die es zur Verfügung hat, um ein Positronium zu bilden, beträgt weniger als 10 ps. Anschließend kann das neu gebildete Positronium noch mit den anderen Radikalen reagieren, welche in der Spur des Positrons entstanden sind. Nur ein Bruchteil des oPs entkommt dem Bereich der Spur und besitzt eine lange Lebensdauer. Somit ist die Positronium-Bildung stark von den schnellen Reaktionen in der Spur während der ersten 100 ps abhängig [62].

Sofern das Ore-Modell weitergefasst formuliert wird, kann argumentiert werden, dass Spur-Prozesse davon eingeschlossen werden. Im Ore-Modell spielen die obere und untere Energiegrenze die entscheidende Rolle, während im Modell der Spur-Reaktionen das Ps-Atom durch thermische Teilchen als Ergebnis einer Konkurrenz zwischen mehreren Prozessen gebildet wird, die alle aus energetischen Gründen erlaubt sind. Bei der Erzeugung der Teilchen in der Positronen-Spur ist die Ionisationsenergie wahrscheinlich einer der wichtigen Parameter und nicht die untere Grenze der Ore-Lücke. Offensichtlich schließt das Spur-Reaktionsmodell nicht aus, dass das Ore-Modell gültig ist. Das Positron in der Spur kann prinzipiell auch Ps mit gebundenen Elektronen bilden, wenn seine Energie über $E_{\text{Ion}} - 6,8 \text{ eV}$ liegt [59].

2.4.5. Annihilation

Die letzte Phase der Elektron-Positron-Wechselwirkung stellt die Annihilation oder auch Paarvernichtung dar. Dies ist der Übergang vom Teilchen-Antiteilchen-Paar in elektromagnetische Strahlung oder andere elementare Teilchen. Da in dieser Arbeit jedoch ausschließlich Elektron-Positron-Annihilationen betrachtet werden, ist nur der Zerfall in elektromagnetische Strahlung möglich. Dies resultiert aus der geringen Masse der Teilchen.

In Abhängigkeit von den Randbedingungen ergibt sich für das Positron bzw. das Positronium ein anderer Annihilationsprozess. Die Auswahlregeln, welche die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Arten der Vernichtung von Positron-Elektron-Paaren bestimmen, werden in grundlegenden Texten zur Quantenelektrodynamik [63] diskutiert. Im Folgenden werden einige dieser Ergebnisse zusammengefasst [64].

Grundlage für alle Annihilationsvorgänge ist die von Einstein formulierte Äquivalenz von Masse und Energie, siehe Gleichung (6). Demzufolge muss die Masse des Positrons und Elektrons vollständig in eine Energie von 1022 keV umgewandelt werden. Im Allgemeinen erfolgt diese Transformation unter der Aussendung von energiereichen Photonen bzw. γ -Quanten.

Die freie Annihilation eines thermalisierten Positrons durch ein ruhendes Elektron ist ein relativistischer Prozess und erfolgt in den meisten Fällen durch die Aussendung von zwei, in einigen seltenen Fällen drei, γ -Quanten [65], siehe Abbildung 9. Eine Ein-Quanten- oder Quantenlose-Annihilation erfordert die Mitwirkung eines dritten Teilchens, die Wahrscheinlichkeit dessen ist jedoch vernachlässigbar gering [61].

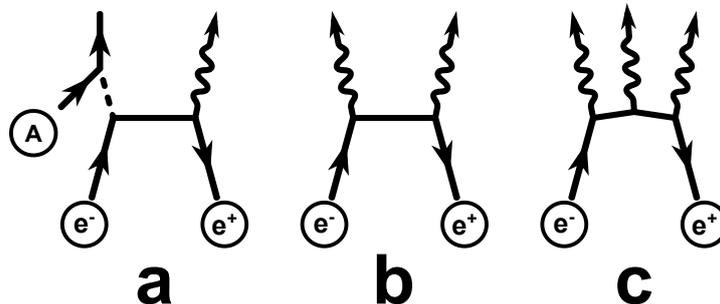


Abbildung 9: Feynman-Diagramm der Annihilation von Positron und Elektron [64]:
a) Ein-Photon-, b) Zwei-Photon- und c) Drei-Photon-Annihilation.

Der Wirkungsquerschnitt für Positronen-Geschwindigkeiten $v \ll c$ für die Zwei-Photonen-Vernichtung ergibt sich aus [15]:

$$\sigma_2 = \pi r_0^2 \frac{c}{v} \quad (15)$$

mit r_0 dem Elektronen-Radius und v der Geschwindigkeit des Positrons in Richtung des ruhenden Elektrons. Das Verzweigungsverhältnis für eine drei γ -Quanten-Annihilation ist unter Berücksichtigung der Feinstruktur-Konstante auf $1/373$ abzuschätzen [61]. Basierend auf Gleichung (15) kann nun die Zerfalls- bzw. Annihilationsrate λ mit der Elektronendichte n_- in Verbindung gebracht werden:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} \sim \sigma_2 n_- v \sim \pi r_0^2 c n_- \quad (16)$$

Somit ist das Positron als Sonde für die Untersuchung der Elektronendichte im Material geeignet, da die Annihilationsrate λ bzw. Lebensdauer τ mit der Dichte der Elektronen in der Annihilationsumgebung korreliert. Beim Vorhandensein atomarer Defekte mit offenem Volumen, wie z. B. Versetzungen oder Ein- und Mehrfachleerstellen, ist die Elektronendichte geringer als im defektfreien Material, dem sogenannten Bulk, was nach Gleichung (16) zu einer Änderung der messbaren Positronen-Lebensdauer führt [23]. Der Zusammenhang von

Elektronen-Dichte und Positronen-Lebensdauer wird in Abschnitt 2.6.1 erläutert. Abbildung 10 zeigt schematisch einige Annihilations-Prozesse in Festkörpern.

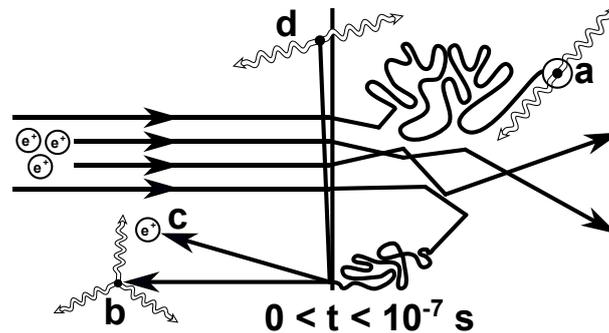


Abbildung 10: Schematische Darstellung von Annihilations-Prozessen [35]:
a) Annihilation in Defekt, b) Freie Annihilation von oPs, c) Emission von Positronen,
d) Annihilation an Oberfläche.

Annihiliert ein ruhendes Positron mit einem ruhenden Elektron, so werden zum überwiegenden Teil zwei γ -Quanten mit einer Energie von 511 keV in einem Winkel von 180° zueinander ausgesendet. Veränderungen der Elektronenstruktur bzw. der physikalischen Eigenschaften zum Annihilationszeitpunkt führen zu einer Abweichung von diesen Werten. Die Doppler-Verbreiterungs- und die Winkel-Korrelations-Spektroskopie ermöglichen eine Bestimmung dieser Abweichungen, um Aussagen über die physikalischen oder chemischen Eigenschaften von Materialien zu treffen. In Abschnitt 2.6 wird näher auf Informationen, die durch den Annihilationsprozess gewonnen werden, eingegangen.

Im Gegensatz zur freien Annihilation des Positrons mit einem Elektron muss bei der Zerstrahlung von Positronium auch die Ladungskonjugation bzw. C-Parität des Elektron-Positron-Paares berücksichtigt werden. Dabei gilt für ein n -Photonensystem $C = (-1)^n$ und für ein Teilchen-Antiteilchen System $C = (-1)^{L+S}$. Es folgt:

$$(-1)^n = (-1)^{L+S} \quad (17)$$

mit n der Anzahl an freiwerdenden Photonen, L dem Bahndrehimpuls und S der Summe aller Spins. Da das Positronium im Grundzustand einen Bahndrehimpuls $L = 0$ besitzt, ergeben sich für seinen Singulett- und Triplett-Zustand eine unterschiedliche Anzahl von freiwerdenden Photonen. Dementsprechend kann im Singulett-Zustand nur eine gerade Anzahl und im Triplett-Zustand nur eine ungerade Anzahl an Photonen freigesetzt werden [58]. In den meisten Fällen beschränkt sich die pPs-Annihilation auf einen Zwei-Photonen-Prozess und die des oPs auf eine Drei-Photonen-Emission. Zerfälle mit mehr als drei Photonen sind möglich, jedoch aufgrund der Auswahlregeln unterdrückt [66].

Zusammenfassend wird festgehalten, dass bei der Annihilation des pPs, aufgrund von Energie-, Impulse- und Spin-Erhaltung, meist zwei γ -Quanten mit einer Energie von 511 keV

und unter einem Winkel von 180° frei werden und das oPs in drei γ -Quanten zerstrahlt. Dabei verteilen sich Energie und Impuls des oPs zufällig auf alle Photonen, was zu einer kontinuierlichen Energieverteilung führt, siehe Abbildung 11 [67].

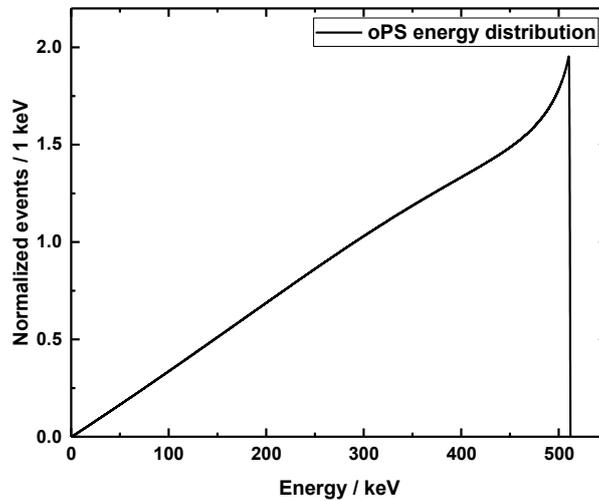


Abbildung 11: Energieverteilung der Drei-Photonen-Annihilation eines oPs [67].

Die intrinsische Lebensdauer des pPs und oPs wurde in Abschnitt 2.2 bereits diskutiert, jedoch kann es, aufgrund von Wechselwirkungsprozessen zwischen dem Positronium und umliegenden Elektronen zu einer Veränderung dieser intrinsischen Lebensdauer kommen. Diese Vorgänge werden im Allgemeinen als Positronium-Quenching bezeichnet [47].

Da die ungestörte Lebensdauer des pPs mit 125 ps sehr kurz für die meisten chemischen oder physikalischen Prozesse ist, gibt es nur ein kleines Zeitfenster, in welchem dieses Teilchenpaar mit der Umgebung interagieren kann. In den meisten Fällen zerstrahlt es ohne die Berücksichtigung von Quenching-Mechanismen. Demgegenüber steht der langlebige Triplett-Zustand des Positroniums, welcher aufgrund seiner sehr langen Lebenszeit empfindlich auf Veränderungen der Umgebung oder generell chemische Prozesse reagiert. Abbildung 12 zeigt die gängigsten Zerfallsprozesse von Positronium.

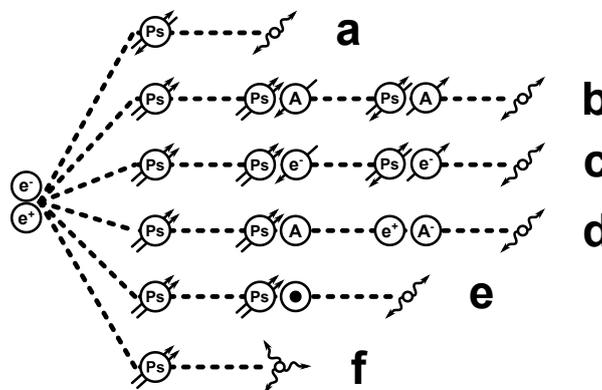


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Zerfallsprozesse des Positroniums:
a) pPs-Annihilation, b) Konversion von oPs in pPs, c) Pick-Off-Annihilation, d) chemisches Quenching, e) magnetisches Quenching, f) oPs-Annihilation.

Der am häufigsten vorkommende Zerfallsprozess des Positroniums ist die sogenannte Pick-Off-Annihilation [68]. Grundlage dieses Mechanismus ist die Wechselwirkung der Positron-Wellenfunktion über die Grenzen des Positroniums hinaus. Sobald im Festkörper die Wellenfunktion eines Elektrons mit antiparallelem Spin mit der Wellenfunktion des Positrons im Positronium überlappt, kann es zum Austausch bzw. Abgreifen dieses Elektrons kommen. Dieser Austausch entspricht einer Umwandlung von oPs zu pPs mit deutlich kürzerer intrinsischer Lebensdauer [13]. Es folgt eine vergleichsweise instantane Zerstrahlung in zwei γ -Quanten, wodurch der Gesamtanteil an 3- γ -Zerfällen reduziert wird. Da dieser Vorgang theoretisch bei jeder Kollision des Positroniums mit einer Oberfläche möglich ist, steigt die Wahrscheinlichkeit einer Pick-Off-Annihilation für höhere Kollisionsraten an. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein oPs durch eine Pick-Off-Annihilation vernichtet wird, hängt von der Umgebung ab: je höher die Elektronendichte, desto kürzer ist die Lebensdauer des oPs und der Anteil an 3- γ -Zerfällen. Aus diesem Grund kann dieser Mechanismus zur Bestimmung der Porengröße poröser Materialien verwendet werden [23]. In Abschnitt 2.6.3 werden verschiedene Modelle zur Porengrößenbestimmung mit Positronium vorgestellt.

Im Gegensatz zur Pick-Off-Annihilation sind andere Mechanismen stärker von der chemischen Umgebung abhängig. Die Spin-Konversion von Positronium ist ein Effekt der an paramagnetischen Gas-Molekülen mit ungepaarten Elektronen, wie Sauerstoff, oder während der Spin-Orbit-Wechselwirkung mit schweren Gas-Atomen wie Xenon auftritt. Hierbei wird im Gegensatz zum Pick-Off kein Elektron ausgetauscht, jedoch der Spin des gebundenen Elektrons invertiert. Somit findet auch hier eine Umwandlung von oPs in pPs statt bzw. umgekehrt. Da die effektive Lebensdauer von pPs im Vergleich zu oPs sehr kurz ist, wird der Umwandlungsmechanismus von pPs in oPs erneut vernachlässigt [69], [70].

Darüber hinaus kann es bei der Wechselwirkung von oPs mit Molekülen oder funktionellen Gruppen auch zur „Ionisierung“ des Positroniums bzw. des Partners kommen. Die Quenching-Wahrscheinlichkeit ist dabei abhängig von der Reaktivität des Partner-Atoms/ -Moleküls und dessen Konzentration. Dieser Vorgang wird auch als chemisches Quenching bezeichnet und wird vor allem in der Positronen-Chemie von Flüssigkeiten und Gasen beobachtet [71]–[73].

Ein weiterer Annihilations-Mechanismus von oPs muss berücksichtigt werden, wenn das Positronium in ein starkes äußeres Magnetfeld gebracht wird. In dieser Umgebung können sich die Ortho- und Para-Zustände vermischen. Dies führt zu möglichen Zwei-Photonen-Annihilationen von oPs und damit zu einer Verminderung der beobachteten 3- γ -Koinzidenzen. Dabei ist nur der (1, 0)-Zustand des oPs beteiligt, welcher mit der verschwindenden Komponente seines Drehimpulses, in Bezug auf die Richtung des Magnetfeldes, sich mit dem pPs-Zustand mischen kann [74].

2.5. Moderierter Positronen-Strahl

Schon sehr früh in der Geschichte der Positronen-Spektroskopie wurde erkannt, dass die Möglichkeiten der Materialcharakterisierung mit einer radioaktiven Quelle und der damit verbundenen kontinuierlichen Energieverteilung, begrenzt waren [35]. Die durch den radioaktiven Zerfall von ^{22}Na gewonnenen Positronen besitzen eine kontinuierliche Energieverteilung mit einer mittleren kinetischen Energie von 216 keV und einer maximalen Energie von 545 keV [75]. Daraus resultiert eine mittlere Eindringtiefe abhängig von der Dichte des Materials von 0,1 bis 2 mm in Festkörpern. Demnach war es damit nicht möglich, dünnere Schichten oder sogar Schichtsysteme mit Positronen zu charakterisieren.

Madansky und Rasetti waren die Ersten, die 1950 versuchten, energie-selektierte Positronen, auch moderierte Positronen genannt, zu erzeugen [76]. Dies, gelang erst einige Jahre später, als die Prozesse der Thermalisierung und Diffusion der Positronen in Materie hinreichend verstanden wurden. Daraus folgend ließ sich das Verhalten an der Metall-Vakuum-Grenzfläche besser vorhersagen [77]. Ende der 1970er Jahre konnten die ersten moderierten Positronen mit einer hohen Emissions- bzw. Reemissions-Rate beobachtet werden [78]. Anlagen, welche moderierte Positronen mit Hilfe eines Linearbeschleunigers auf die Probe beschleunigen, werden auch als Langsame-Positronen-Strahlen (engl. Slow-Positron-Beams) bezeichnet. „Langsam“ bezieht sich hierbei auf die kinetische Energie mit üblicherweise maximal 50 keV. Dies ist im Vergleich zur Energieverteilung einer ^{22}Na -Quelle sehr gering. Erst die Etablierung der energieabhängigen Positronen-Annihilations-Spektroskopie (engl. variable energy positron annihilation spectroscopy, VEPAS) ermöglichte, über eine Energiemodulation von langsamen Positronen, Tiefenprofile von dünnen Schichten oder Materialsystemen aufzunehmen. In den folgenden Abschnitten sollen die wichtigsten Eigenschaften eines moderierten Positronen-Strahls aus der Übersicht von Schulz und Lynn zusammenfassend dargestellt werden [35].

2.5.1. Moderation

Die Oberfläche einer Probe stellt für Positronen den ersten oder letzten Kontaktpunkt dar. Wie aus Abschnitt 2.4.1 bekannt, können Positronen bei genügend hoher Energie von dieser reflektiert werden. Auch die Thermalisierung der Positronen ist ein energieabhängiger Prozess und kann dafür sorgen, dass Positronen die Oberfläche wieder verlassen, je nachdem mit welcher Energie sie in das Material eindringen. Beispielsweise sind Positronen die mit wenigen keV in die Probe implantiert werden in der Lage, wieder an die Oberfläche zu diffundieren [13].

Gelingt es einem Positron den Übergangsbereich von Materie und Vakuum zu erreichen, kann es in bestimmten Materialien dazu kommen, dass es spontan aus dem Material ins Vakuum

emittiert wird. Dieser Effekt wird Moderation genannt und ist über die Austrittsarbeit der Positronen definiert [79]:

$$\Phi_+ \approx \Delta\phi - \mu_+ + 0 \left[\frac{N_+}{N_-} \right] \quad (18)$$

mit N_+ Anzahl der Positronen, N_- Anzahl der Elektronen. Das chemische Potential der Positronen μ_+ ist als die Differenz zwischen dem Energiezustand und der Nullpunkts-Energie definiert, analog zum absoluten Fermi-Level. $\Delta\phi$ ist das elektrostatische Potential an der Oberfläche, welches positiv für Elektronen und negativ für Positronen ist; es wird ebenfalls in Relation zur Nullpunktsenergie gemessen, was dazu führt, dass Φ_+ nahe Null liegt und in einigen Fällen sogar negativ werden kann [35]. Positronen, die von der Oberfläche ausgestoßen werden, haben eine kinetische Energie entsprechend der Austrittsarbeit zuzüglich einer Energieverbreiterung basierend auf thermodynamischen Prozessen [80]. Zum Beispiel liegt beim Positronen-Moderator Wolfram diese Energie bei 3 eV bei einer Verbreiterung von 0,7 eV.

Um die Effizienz, also die Anzahl der moderierten Positronen im Verhältnis zu allen eingebrachten Positronen, des Moderator-Materials zu erhöhen, wird ein defektfreies Material empfohlen [81]. Dieses bietet dem Positron aufgrund des ungestörten Kristallgitters einen möglichst langen Diffusionsweg und wenige Punkte, an denen es lokalisiert werden kann. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass auch Positronen, welche tiefer im Material thermalisieren, wieder an die Oberfläche diffundieren und damit als moderierte Positronen emittiert werden können, höher.

In den meisten Positronen-Strahl-Anlagen werden einkristalline Platin- oder Wolfram-Moderatoren verwendet. Diese werden in Form von Folien oder Netzen vor die Positronen-Quelle angebracht. Ein großer Teil der Positronen durchquert dabei die sehr dünnen Folien in noch nicht vollständig thermalisiertem Zustand, da die mittlere Eindringtiefe meist größer ist als die Dicke der Folie selbst, siehe Abbildung 13. Diese unmoderierten Positronen werden als schnelle Positronen bezeichnet. Da die verwendeten Metalle meist eine hohe Kernladung besitzen, können Positronen von der Folie reflektiert werden. Auch Annihilations-Prozesse im Moderator-Material sind nicht ausgeschlossen. Daraus resultiert, dass nur ein sehr geringer Anteil der Positronen (< 1 %) im Moderator, nahe der Oberfläche, thermalisiert und bis zu dieser diffundiert [13].

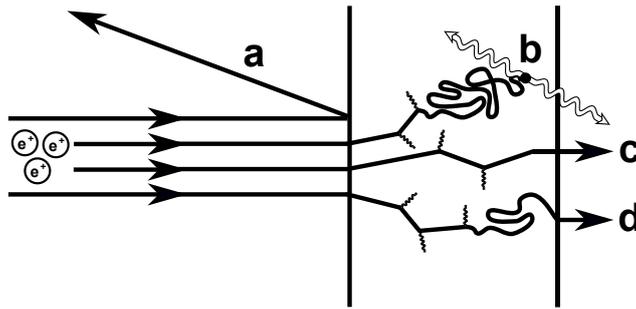


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Prozesse für Positronen-Moderatoren:
a) Reflexion, b) Annihilation, c) schnelle Positronen, d) moderierte Positronen.

Aufgrund der sehr geringen Ausbeute an moderierten Positronen werden für die Anwendung des Moderations-Mechanismus eine sehr starke Positronen-Quelle und ein Hoch-Vakuum ($< 10^{-7}$ Pa) benötigt. Positronen aus radioaktiven Quellen im GBq-Bereich, Forschungsreaktoren oder Linearbeschleunigern bieten sich für die Weiterverwendung von moderierten Positronen an.

Demgegenüber können sich Materialien die eine moderierende Wirkung haben, wie z. B. GaN [82], auch negativ auf die Qualität der erhaltenen Annihilations-Spektren auswirken. Die Ursache ist, dass Positronen von der Probenoberfläche emittiert und an Teilen der Probenkammer annihilieren können. Die entstehende Störung im Spektrum zeichnet sich in Lebensdauer-Experimenten durch eine teppichartige Struktur aus, die deutlich über dem normalen Untergrund-Niveau liegt, siehe Abbildung 14. Abhilfe kann eine Deckschicht mit einem nicht moderierenden Material schaffen, welches die moderierten Positronen an der Grenzschicht abfängt. An dieser Stelle wird zum Zwecke der Veranschaulichung der teppichartigen Struktur ein Positronen-Lebensdauer-Spektrum dargestellt, auf welches in Abschnitt 2.6.1 ausführlicher eingegangen wird.

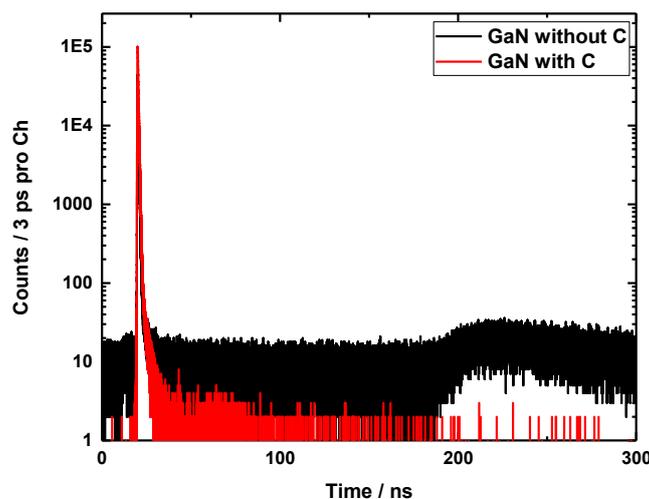


Abbildung 14: Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrum einer GaN-Probe gemessen an MePS mit und ohne Kohlenstoff-Deckschicht.

2.5.2. Verhalten in elektrischen und magnetischen Feldern

Um einen moderierten Positronen-Strahl für Tiefenprofile und Materialcharakterisierung nutzbar zu machen, müssen die moderierten Positronen von den unmoderierten getrennt und auf die gewünschte Energie beschleunigt bzw. abgebremst werden. Zu diesem Zweck werden die grundlegenden Eigenschaften des Positrons als geladenes Teilchen ausgenutzt. Das Positron verhält sich in magnetischen oder elektrischen Feldern wie ein Elektron mit positiver Ladung. Um den energiewahlgewählten Anteil der Positronen abzutrennen, werden entweder ExB-Filter [83] oder externe Magnetfelder senkrecht zur Strahlrichtung verwendet [84].

Eine andere, relativ einfach umzusetzende, Variante ist das Anbringen eines magnetisch geführten Rohrbogens [85]. Die Kraft, die auf ein geladenes Teilchen im elektro-magnetischen Feld wirkt ist gegeben durch die Lorentz-Kraft:

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (19)$$

Dabei ist q die elektrische Ladung und \vec{v} der Geschwindigkeits-Vektor. \vec{E} und \vec{B} sind die elektrischen und magnetischen Feldvektoren der Lorentzkraft. Dabei ist zu beachten, dass auf Teilchen, welche sich parallel zum magnetischen Feld bewegen, keine Kraft ausgeübt wird. Folglich können bei entsprechend eingestelltem Magnetfeld nur die Positronen den Bogen durchqueren, welche die passende kinetische Energie aufweisen. Darüber hinaus kann ein solcher Rohrbogen auch zur Abschirmung des Positronen-Linearbeschleunigers genutzt werden, um reflektierte Positronen daran zu hindern, zurück zur Probe beschleunigt zu werden, da sie im Rohrbogen annihilieren. In Abschnitt 5.3 wird näher auf die Verwendung eines solchen Rohrbogens am Beispiel der MePS-Anlage eingegangen.

2.5.3. Positronen-Implantationsprofil

Wie bereits thematisiert wurde, verlieren Positronen durch unterschiedliche Prozesse mit Atomkernen, Plasmonen und Phononen auf dem Weg in das Material ihre kinetische Energie. Um die Eindringtiefe bzw. das Implantationsprofil dieser Prozesse für quellenbasierte Experimente beschreiben zu können, wurde auf Basis von empirischen Versuchen an Elektronen ein Implantations-Modell für Positronen aus Radioisotopen übertragen [86]. Die Wahrscheinlichkeit, emittierte Positronen von β^+ -Strahlern der Energie E in der Tiefe z zu finden lässt sich darstellen als:

$$P_+[z, E] = \text{Exp}[-\alpha[E] z] \quad \text{mit} \quad \alpha[E] = \frac{C_+ Z^\beta \rho}{E^\gamma} \quad (20)$$

mit Z der Kernladungszahl der Probe, ρ der Dichte der Probe in g/cm^3 , E der maximalen Positronen-Energie in MeV. C_+ , β und γ sind empirische Parameter, mit $C_+ = 12,6$, $\beta = 0,17$

und $\gamma = 1,28$ [87]. Demzufolge ist der Thermalisierungs-Vorgang sowohl von der Dichte als auch der Kernladung des zu untersuchenden Materials abhängig.

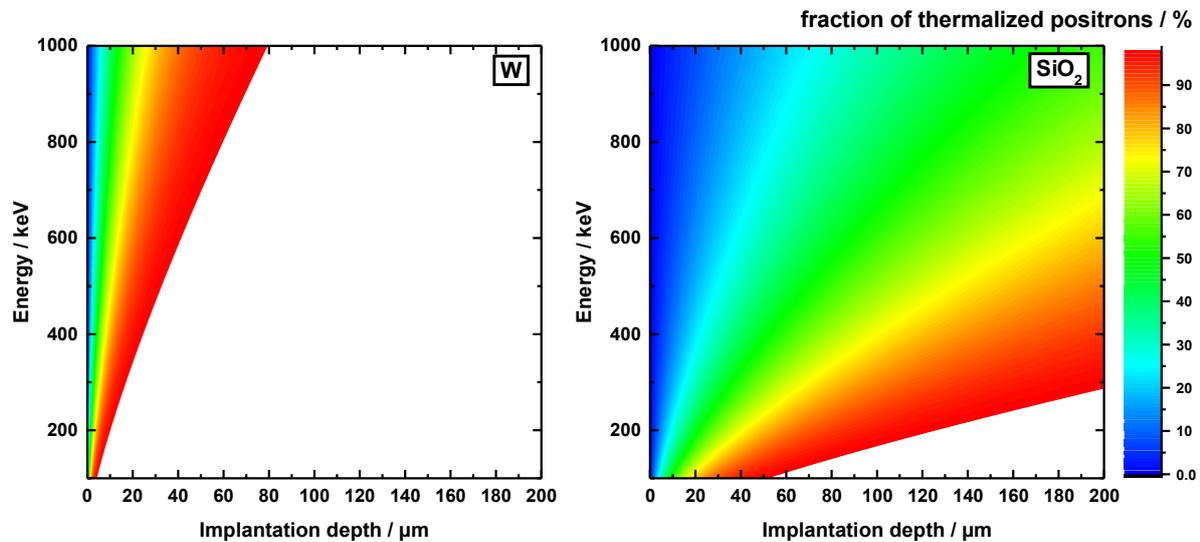


Abbildung 15: Wahrscheinlichkeit von Positronen in Wolfram (links) und SiO₂ (rechts) in einer Tiefe für bestimmte Implantations-Energien zu thermalisieren.

Wie aus Abbildung 15 deutlich wird, thermalisieren Positronen mit hohen Energien erst in einer Tiefe von mehreren Mikrometern. Der weiße Bereich wird von Positronen der entsprechenden Energie nicht erreicht, da sie zuvor thermalisieren und höchstens über Diffusions-Mechanismen weiter in das Material eindringen können. Daher ist die Untersuchung von Bereichen unter 1 μm mit Positronen-Quellen aus Radioisotopen nahezu unmöglich. Dazu kommt die breite Energieverteilung radioaktiver Quellen, welche bis über 500 keV reicht und daher keine definierte Tiefeninformation zulässt. Aus diesem Grund sind quellenbasierte Positronen-Lebensdauer-Spektrometer vor allem für die Untersuchung von Strukturen zwischen 0,1 bis 2 mm Materialtiefe in Festkörpern geeignet [88]. Je nach Anwendung kann diese Unempfindlichkeit auf oberflächennahe Bereiche bis etwa 5 μm auch ein Vorteil sein bspw., wenn die Oberfläche oxidiert, leicht beschädigt oder generell nicht von Interesse ist.

Demgegenüber stehen moderierte Positronen-Strahl-Systeme, welche die Positronen-Energie über einen Bereich von wenigen eV, bis hin zu einigen zehn keV variieren können und nur eine minimale Energieverbreiterung aufweisen. Diese werden auch als monoenergetische Positronen-Strahlen bezeichnet und können die ersten Atomschichten einer Probe charakterisieren sowie mit Hilfe der Energiemodulation Defekt-Tiefenprofile erstellen oder die Struktur poröser Materialien analysieren. [13].

Die Kenntnis über das Positronen-Implantationsprofil ist somit ein ausschlaggebender Faktor für die Zuordnung der Materialeigenschaft zur Eindringtiefe, wie z. B. der Defektart, der Defektkonzentration, der Porengröße oder der Porengrößenverteilung. Eine Erweiterung des

Implantations- oder Eindringprofils $P[z, E]$ für monoenergetische Positronen in der Materialtiefe z ist gegeben durch:

$$P[z, E] = \frac{m z^{m-1}}{z_0[E]^m} \text{Exp}\left[-\left(\frac{z}{z_0[E]}\right)^m\right] \quad \text{mit} \quad z_0[E] = \frac{A E^n}{\rho \Gamma\left[1+\frac{1}{m}\right]} \quad (21)$$

mit E der Implantations-Energie der Positronen in keV, ρ der Dichte in g/cm^3 und $\Gamma[x]$ der Gammafunktion. Diese Erweiterung basiert auf dem 1961 von Makhov erstellten Implantationsprofil für Elektronen [89]–[91], welches für Positronen angepasst wurde, siehe Abbildung 16. Die Parameter A , m und n sind material- und energieabhängige Anpassungsgrößen, die teils aus Experimenten [92], [93] und teils aus Simulationen [94], [95] erhalten wurden. Die Grenzen der Defekt-Tiefenprofilierung für hohe Positronen-Energien ergeben sich durch eine Verschmierung der Implantationsprofile für Defektstrukturen, die relativ tief in der Probe liegen [13].

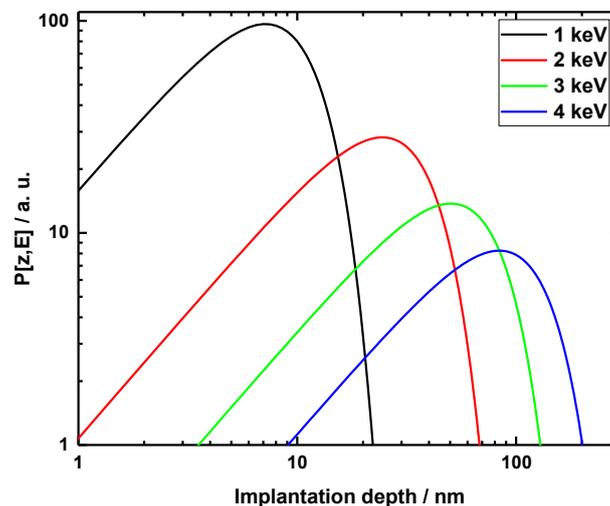


Abbildung 16: Implantationsprofile nach Makhov für SiO_2 -Quarz [94].

Die mittlere Eindringtiefe \bar{z} ist gegeben durch:

$$\bar{z} = \frac{A E^n}{\rho} \quad (22)$$

Gleichwohl ist das Implantationsprofil nicht gleichzusetzen mit dem Annihilationsprofil. Wie bereits erwähnt wurde, können Positronen nach der Thermalisierung noch über einen gewissen Bereich hinweg diffundieren oder ein Positronium bilden, welches sich innerhalb der Hohlräume und durch die Reflexion an diesen bewegen kann. Das Implantationsprofil nach Makhov ist somit ein erster Anhaltspunkt, um durch die Anpassung der Parameter A , m und n an ein bekanntes oder vergleichbares Material Tiefeninformationen für verschiedenste Materialsysteme zu erhalten.

Basierend auf der Publikation von Vehanen et al. [93] können mit diesen Implantationsprofilen auch Schichtsysteme und deren Ausdehnung angenähert werden. Dabei gilt:

$$\Omega[\mathbf{E}, \mathbf{z}] = \sum_{i=1}^n \eta_i[\mathbf{E}, \mathbf{z}] \Omega_i \quad \text{mit} \quad \eta_i[\mathbf{E}, \mathbf{z}] = \int_{a_i}^{b_i} P_i[\mathbf{z}, \mathbf{E}] \, d\mathbf{z} \quad (23)$$

mit $\Omega[\mathbf{E}, \mathbf{z}]$ bzw. Ω_i der Annihilations-Information im gesamten Tiefenprofil bzw. der einzelnen Schicht sowie $\eta_i[\mathbf{E}, \mathbf{z}]$ einem auf den Implantationsprofilen basierter Wichtungsfaktor. Die analytische Integration der Implantationsprofile nach Makhov kann genutzt werden, um den relativen Anteil an annihilierten Positronen in einer Schicht der Dicke $d = b_i - a_i$, abzuschätzen. Die Bestimmung der Schichtdicke d einer einzelnen Schicht auf einem Substrat ergibt sich aus:

$$\Omega[\mathbf{E}, \mathbf{z}] = \eta_1[\mathbf{E}, \mathbf{z}] \Omega_1 \quad \text{mit} \quad \eta_1[\mathbf{E}, \mathbf{z}] = \int_0^d P_1[\mathbf{z}, \mathbf{E}] \, d\mathbf{z} \quad (24)$$

Diese Gleichung kann mit Hilfe der Parameter aus $P[\mathbf{z}, \mathbf{E}]$ an $\Omega[\mathbf{E}, \mathbf{z}]$ angepasst werden, um d zu bestimmen. Hierfür bietet sich ein Referenz-System bekannter Dicke an, welches als Orientierungspunkt genutzt werden kann.

Für Schicht-Systeme ($n > 1$) muss gewährleistet sein, dass die Transmission durch die Zwischenschichten stetig verläuft $T[\mathbf{z}] = 1 - \int_0^z P[\tilde{\mathbf{z}}, \mathbf{E}] \, d\tilde{\mathbf{z}}$. Aus diesem Grund wurde für Mehrschichtsysteme der Korrekturfaktor δz_i eingeführt. Es folgt eine Anpassung der Implantationsprofile $P_i[\mathbf{z}, \mathbf{E}]$ durch:

$$P_i[\mathbf{z}, \mathbf{E}] = \frac{m\mathbf{z}^{m-1}}{z_0[\mathbf{E}]^m} \text{Exp}\left[-\left(\frac{\mathbf{z} - \delta z_i}{z_0[\mathbf{E}]}\right)^m\right] \quad (25)$$

mit

$$\delta z_i = \begin{cases} x_i - z_0[\mathbf{E}] \left(-\ln\left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} T[\mathbf{z}]\right]\right)^{\frac{1}{m}} & i > 1 \\ 0 & i = 1 \end{cases} \quad (26)$$

und x_i dem Abstand der i -ten Schicht zur Oberfläche [96]. Eine Erweiterung dieses Modells bieten die Programme POSTRAP [97], VEPFIT [98] oder ROYPROF [99]. Diese berücksichtigen weitere Einflussgrößen, wie Positronen-Diffusion oder Reflexion an den Grenzflächen, um Schichtsysteme zu charakterisieren.

2.6. Annihilations-Informationen

Bereits seit den 1940er Jahren werden die Wechselwirkungen von Positronen mit Materie, oder spezieller mit Elektronen, untersucht [100]. Es zeigte sich schon früh, dass die Energie-

und Impulserhaltung während des Vernichtungsprozesses zur Charakterisierung von Festkörpern genutzt werden kann [101]–[103]. In den 1950er Jahren gelang es zudem, die Zeit zwischen Entstehung und Annihilation des Positrons mit der Elektronenstruktur bzw. der Elektronendichte der Probe in Beziehung zu bringen [104]–[106].

Auf Basis der Positronen-Annihilations-Spektroskopie, können materialabhängige Parameter des Annihilations-Prozesses wie Zeit, Energie und Emissions-Winkel der Annihilations-Photonen oder deren Kombinationen gewonnen werden, siehe Abbildung 17. Sie lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen. Zum einen jene, die sich durch die Empfindlichkeit der Positronen auf die Elektronendichte auszeichnet und zum anderen jene, die auf die Elektronen-Impulsverteilung in der Probe reagieren [13].

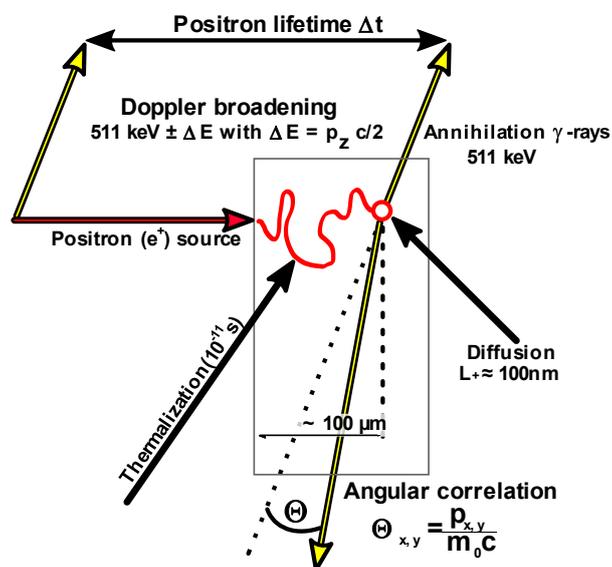


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Messgrößen [13]: Positronen-Annihilations-Lebensdauer, Doppler-Verbreiterung und Winkel-Abweichung.

Die Positronen-Annihilations-Lebensdauer ist definiert als die Zeitdifferenz zwischen der Positronen-Erzeugung und der -Vernichtung. In der Material-Forschung wird die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) angewendet, um die Art, Größe und Verteilung von atomaren Defekten zu identifizieren oder offene bzw. geschlossene Poren zu charakterisieren.

Die Abweichungen der Photonenenergie von 511 keV ist begründet in der Impulsübertragung des Elektrons auf das Photon während der Annihilation $\Delta E = \frac{1}{2} p_z c$. Hierbei kann der Impuls des Positrons nach dessen Thermalisierung vernachlässigt werden. Die Energieverbreiterung $E_{511} \pm \Delta E$ der Annihilationslinie ist Gegenstand der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie. Bei der Annihilation in Festkörpern können diese Informationen Aussagen über die elektronische und damit elementare Umgebung am Annihilationsort liefern.

Ähnlich der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie, führt der Impulsübertrag des Elektrons auch zu einer Abweichung von der Ko-Linearität zwischen den beiden emittierten Photonen. Da diese für typische Elektronenenergien sehr gering ist, wird sie in der Regel mit positionsauflosungsempfindlichen Detektoren gemessen, die in großer Entfernung zur Probe stehen. Diese Winkel-Korrelations-Spektroskopie (engl. angular correlation of annihilation radiation, ACAR) führt zu einer zweidimensionalen Projektion der Elektronendichte im reziproken Raum und ermöglicht, bei einer Rotation des Probenkörpers, eine Rekonstruktion der Fermi-Flächen. Die Zeit-Impuls-Korrelation (engl. age momentum correlation, AMOC) nutzt die Information beider Annihilationsphotonen und liefert durch die gekoppelte Messung der Positronen-Lebensdauer und der Doppler-Verschiebung für dasselbe Annihilationsereignis zusätzliche Informationen zum Annihilationsprozess. Dieses Verfahren findet, aufgrund seiner Empfindlichkeit für zeitkritische Prozesse, vor allem in der Positronium-Chemie Anwendung.

2.6.1. Positronen-Annihilations-Lebensdauer

Die Positronen-Lebensdauer ist, wie in Abschnitt 2.4.5 beschrieben, eine von der Elektronendichte abhängige Messgröße. Basierend auf Gleichung (16) ergibt sich die Positronen-Lebensdauer als Überlapp der Elektronen-Dichtefunktion $n_-[\vec{r}]$ mit der Positronen-Dichtefunktion $n_+[\vec{r}] = |\Psi_+[\vec{r}]|^2$ [13]:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\Psi_+[\vec{r}]|^2 n_-[\vec{r}] \gamma d\vec{r} \quad (27)$$

mit $\gamma = \gamma[n_-[\vec{r}]] = 1 + \frac{\Delta n_-}{n_-}$ einer Korrelationsfunktion, welche die Veränderung der Elektronendichte Δn_- aufgrund der Coulomb-Anziehung zwischen einem Positron und einem Elektron beschreibt. Es wird deutlich, dass eine Abnahme der Elektronendichte mit einer Zunahme der Positronen-Lebensdauer korreliert.

Das Positronen-Zerfallsspektrum kann im Falle diskreter Lebensdauern über eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden, welche für $t < 0$ gleich Null ist und für $t > 0$ gilt:

$$D[t] = \sum_{i=1}^{K_P} I_i^P \text{Exp}\left[-\frac{t}{\tau_i}\right] \quad (28)$$

mit τ_i der Positronen-Lebensdauer der i-ten Komponente, seiner Intensität I_i^P und K_P der Anzahl der Lebensdauer-Komponenten des Materials [13].

Im Versuchsaufbau werden die gemessenen Zeitdifferenzen in einem Histogramm gespeichert. Es ergibt sich für die absoluten Werte der zeitlichen Ableitung, das Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrum $N[t]$:

$$N[t] = \sum_{i=1}^{K_P} \frac{I_i^P}{\tau_i} \text{Exp}\left[-\frac{t}{\tau_i}\right] \quad (29)$$

Jede Komponente entspricht dabei einem bestimmten Positronen-Zustand in der Probe. Somit ist die Zerlegung des Positronen-Lebensdauer-Spektrums in einzelne Komponenten entscheidend für die Identifizierung, der in der Probe vorhandenen Defekte [107], siehe Abbildung 18.

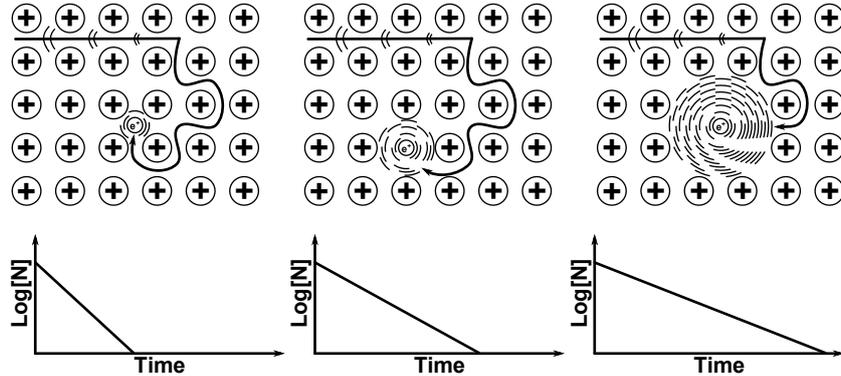


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Positronen-Lebensdauer und Defekt- oder Porengröße [108].

Die experimentell aufgenommene Zeitverteilung ist, aufgrund der Fehlergrößen der Messgeräte, mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers gefaltet und muss zusätzlich vom unkorrelierten Untergrund korrigiert werden. Das Histogramm, wie in Abbildung 14 oder Abbildung 19, kann somit beschrieben werden durch:

$$N[t] = \mathbf{b} + N_{\text{tot}} \sum_{i=1}^{K_P} \frac{I_i^P}{\tau_i} \text{Exp}\left[-\frac{t-t_0}{\tau_i}\right] \otimes R[t-t_0] \quad (30)$$

Dabei ist die Summe über alle Lebensdauer-Intensitäten I_i^P auf 1 normiert, N_{tot} die Gesamtstatistik des Histogramms, \mathbf{b} der Untergrund und t_0 die zeitliche Verschiebung des Spektrums aufgrund von Signaltransportzeiten. $R[t]$ ist die Auflösungsfunktion der Messapparatur, welche im Allgemeinen als Summe von Gauß-Funktionen angenähert wird:

$$R[t] = \sum_{j=1}^{K_G} \frac{I_j^G}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \text{Exp}\left[-\frac{(t-\mu_j)^2}{2\sigma_j^2}\right] \quad (31)$$

Hierbei ist ebenfalls die Summe über alle Intensitäten der Gauß-Funktionen I_j^G auf 1 normiert, μ_j der Erwartungswert bzw. die zeitliche Verschiebung der Gauß-Funktion, σ_j die Standardabweichung oder auch das Auflösungsvermögen des Systems und K_G die Anzahl der Gauß-Funktionen, welche die Auflösungsfunktion der Messapparatur widerspiegeln. Es gilt $\mu_1 = t_0$.

Ein häufig verwendeter Wert um die Auflösungsfunktion verschiedener Systeme miteinander zu vergleichen ist die Halbwertsbreite (engl full width at half maximum, FWHM) mit:

$$\text{FWHM}_j = 2\sqrt{\ln[2]} \sigma_j \quad (32)$$

Für den Fall diskreter Positronen-Lebensdauern τ_i können die Gleichungen (30) und (31) zusammengefasst werden zu [107]:

$$N[t] = \mathbf{b} + N_{\text{tot}} \sum_{i=1}^{K_P} \sum_{j=1}^{K_G} I_i^P I_j^G C_{i,j}[t] \quad (33)$$

mit

$$C_{i,j}[t] = \frac{1}{2\tau_i} \text{Exp}\left[\frac{\sigma_j^2}{2\tau_i^2} - \frac{t - t_0 + \mu_j}{\tau_i}\right] \times \left(1 - \text{Erf}\left[\frac{\sigma_j^2}{\sqrt{2}\sigma_j\tau_i} - \frac{t - t_0 + \mu_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right]\right) \quad (34)$$

Die verbreitetsten Programme zur diskreten Auswertung von Lebensdauer-Komponenten sind LT10 [109] oder PALSfit3 [110], [111]. Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren auch alternative Programme vorgestellt, welche effizienter arbeiteten, einen Ansatz mit maschinellem Lernen verfolgten oder bestimmte Störungen im Spektrum besser in die Analyse integrierten [107], [112], [113].

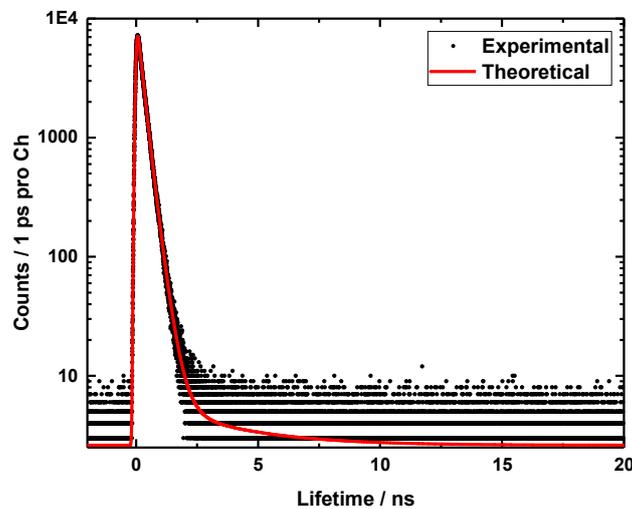


Abbildung 19: Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrum von Silizium
1 ps Kanalbreite und 115 ps FWHM Auflösungsvermögen.

Im Gegensatz zur diskreten Lebensdauer-Analyse, mit einer vorgegebenen Anzahl an Komponenten, gibt es auch Ansätze, die von einer kontinuierlichen Verteilung der Positronen-Lebensdauer ausgehen. Dies ist vor allem dann von Vorteil, wenn es sich um eine breite Verteilung der Positronen-Lebensdauern handeln könnte, wie z. B. bei der Charakterisierung von Porengrößen-Verteilungen.

Beim kontinuierlichen Ansatz wird die Summe in Gleichung (29) durch ein Integral über alle möglichen Lebensdauern ersetzt. Es ergibt sich:

$$N[t] = \int_0^{\infty} \frac{I_i^P}{\tau} \text{Exp}\left[-\frac{t}{\tau}\right] d\tau \quad (35)$$

Programme, welche die Lebensdauer-Spektren auf Basis dieses Ansatzes lösen, sind CONTIN [114], [115] oder MELT [116], [117].

Wie aus den aufgeführten Gleichungen ersichtlich wird, ist der Raum an Anpassungs-Parametern für die PALS sehr groß. Dies kann unter Umständen zu signifikanten Schwankungen der Resultate beitragen. Eine weiterführende Betrachtung zum Vorgehen und der Bestimmung der Positronen-Lebensdauer aus Experimenten, sowie den damit verbundenen Fehlerquellen, findet sich in Abschnitt 6.

2.6.2. Tao-Eldrup-Modell

Im vergangenen Abschnitt wurde die Korrelation der Positronen-Lebensdauer bzw. der Positronen-Zerfallsrate mit der Elektronendichte am Annihilations-Ort in Verbindung gebracht. Die Positronen-Lebensdauer steigt mit sinkender Elektronendichte an, vgl. Gleichung (16). Ein ähnliches Verhalten weist die Pick-Off-Annihilationsrate des oPs auf. Wie in Abschnitt 2.4.5 angeführt, kommt es mit wachsender Anzahl an oPs-Wandstößen zu einer Erhöhung der Pick-Off-Wahrscheinlichkeit. Somit kann die Hohlraumgröße mit der Verringerung der intrinsischen oPs-Lebensdauer korreliert werden. Die erste theoretische Beschreibung dieses Mechanismus erfolgte durch Brandt [118] und Tao [119] und wurde später von Eldrup und Jean experimentell in Referenzmessungen bestätigt [120], [121].

Grundlage des Tao-Eldrup-Modells ist die analytische Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für das Positronium im Grundzustand, in einem sphärischen Potentialtopf mit unendlich hohen Potentialwänden:

$$\Psi[r] = -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{2}{r} \partial_r + \partial_r^2 \right) \Psi[r] \quad (36)$$

Damit ergibt sich die normierte Wellenfunktion innerhalb eines Potentialtopfes mit dem Radius R_0 zu [96]:

$$\Psi[r] = \frac{1}{\sqrt{2\pi R_0}} \frac{1}{r} \sin\left[\frac{\pi r}{R_0}\right] \quad (37)$$

Ausgehend von einer Elektronendichte nahe Null, im Radius R und einer konstanten Elektronendichte im Bereich ΔR , kann R_0 durch $R + \Delta R$ ersetzt werden, siehe Abbildung 20.

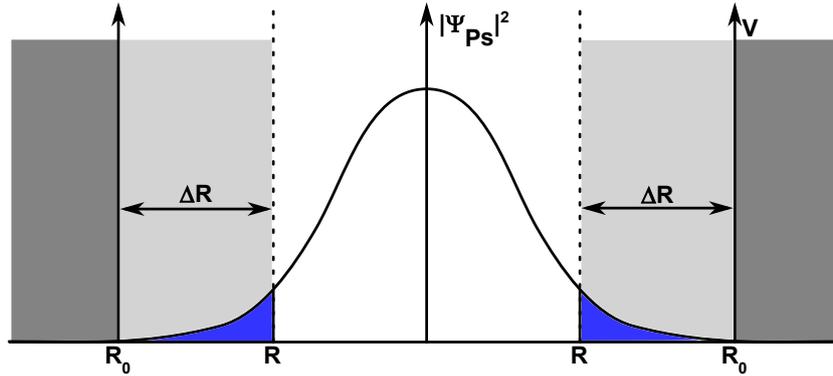


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Ps-Aufenthalts-Wahrscheinlichkeitsdichte mit R_0 dem Radius des Potentialtopfes, R dem Hohlraum-Durchmesser und ΔR dem Überlapp-Bereich [122].

Die Wahrscheinlichkeit $P[R]$, ein Positronium im Bereich zwischen R und $R + \Delta R$ anzutreffen, ist gegeben durch:

$$P[R] = 1 - \frac{\int_0^R \Psi[r]^2 r^2 dr}{\int_0^{R+\Delta R} \Psi[r]^2 r^2 dr} \quad (38)$$

Berücksichtigt man die unterschiedlichen Bildungswahrscheinlichkeiten und intrinsischen Lebensdauern für die Positronium-Zustände pPs und oPs , so erhält man eine mittlere Zerfallsrate für das Positronium über:

$$\lambda_{Ps} = \frac{3}{4} \lambda_{oPs} + \frac{1}{4} \lambda_{pPs} \approx 2ns^{-1} \quad (39)$$

Setzt man Gleichung (37) in Gleichung (38) ein und integriert dies, folgt mit der Wichtung aus Gleichung (39), die Zerfallsrate des Positroniums im Inneren eines Hohlraumes der Ausdehnung R über:

$$\lambda = \lambda_{Ps} P[R] = 2ns^{-1} \left(\frac{\Delta R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left[\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right] \right) \quad (40)$$

Dieser direkte Zusammenhang zwischen Porengröße und Positronen-Lebensdauer ist in Abbildung 21 grafisch dargestellt. In der Regel wird die Elektronenschicht, in welcher die Pick-Off-Annihilation stattfinden kann, mit 0,16 - 0,17 nm angenommen. Dieser Wert ist experimentell gemittelt und für Materialien bekannter Porengröße validiert worden [121].

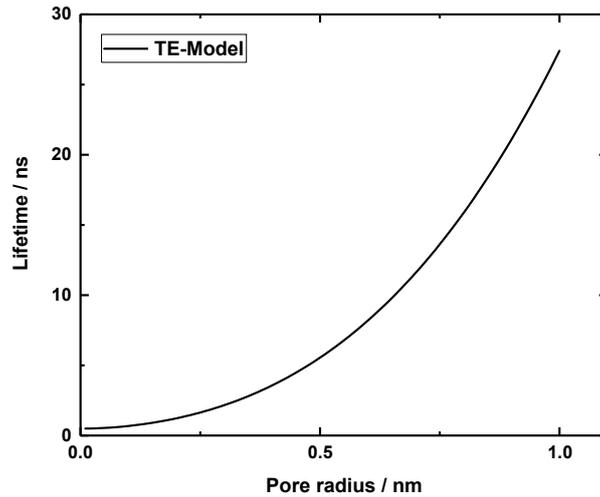


Abbildung 21: Verlauf der Positronen-Lebensdauer gegen verschiedene Poren-Radii nach dem Tao-Eldrup-Modell, Gleichung (40).

Hierbei beschränkt sich das Modell auf sphärische Poren mit Radien unter 1 nm und Temperaturen, in denen nur der Grundzustand des Positroniums berücksichtigt wird und keine angeregten Zustände im Überlappbereich vorhanden sind [123]. Eine Erweiterung des Tao-Eldrup-Modells wird im Folgenden beschrieben.

2.6.3. Erweitertes Tao-Eldrup-Modell

Auf Grundlage des Tao-Eldrup Modells wurden zahlreiche Modifikationen vorgenommen, welche das Modell für Poren größer 1 nm, Temperaturabhängigkeiten oder um den Einfluss der 3- γ -Annihilation erweiterten.

So kann z. B. der geringe Beitrag der 3- γ -Annihilation über das sogenannte Tokyo-Modell berücksichtigt werden [124]:

$$\lambda = \lambda_{Ps} P[R] + \lambda_{oPs} = 2ns^{-1} \left(\frac{\Delta R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left[\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right] \right) + \frac{1}{142} ns^{-1} \quad (41)$$

Dieses Modell bezieht den Umstand mit ein, dass sich bei größeren Poren die Wellenfunktion nicht mehr als stehendes Wellenpaket beschreiben lässt, sondern als gaußförmiges Wellenpaket [124]. Darüber hinaus trennen Ito et al. zwischen dem Bereich im Inneren der Pore, wo vermehrt eine freie Annihilation des oPs stattfindet und einem Bereich am Rand der Pore, in welchem vorrangig Pick-Off-Annihilation vorkommt. Leider versagten die meisten Modelle bei der Korrelation von Temperatur und Porengröße für bestimmte Positronen-Lebensdauern.

Das verbreitetste Modell zur Beschreibung von Porengrößen über 1 nm ist das erweiterte Tao-Eldrup-Modell (ETE-Modell) von Goworek et al. [125], [126]. Dabei wird berücksichtigt, dass im Inneren des Hohlraums kaum bzw. keine Elektronen vorhanden sind und somit der Anteil der 3- γ -Annihilation berücksichtigt werden muss. Wie beim Tokyo-Modell wird das Positronium auch hier als Wellenpaket betrachtet, welches an den Wänden der Pore reflektiert bzw.

gestreut wird. Hinzukommt, dass für große Poren die Energie-Niveaus enger beieinanderliegen, also auch bei Raumtemperatur höhere Zustände besetzt werden können. Dies führt dazu, dass bei steigender Temperatur und in Folge höher besetzter Energieniveaus die Positronen-Lebensdauer reduziert wird.

Das ETE-Modell beschreibt das Verhalten des Positroniums in zylindrischen und sphärischen Poren indem es höhere Ordnungen der Bessel-Funktionen löst und somit auch angeregte Zustände berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Positronium einen bestimmten Energiezustand einnimmt, wird mit der Boltzmann-Statistik beschrieben. Die erweiterte Annihilationsrate ergibt sich aus:

$$\lambda_{ETE}[\mathbf{R}, T] = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M \lambda_{nm}[\mathbf{R}] g_m \text{Exp}\left[-\frac{E_{nm}[\mathbf{R}]}{k_B T}\right]}{\sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M g_m \text{Exp}\left[-\frac{E_{nm}[\mathbf{R}]}{k_B T}\right]} \quad (42)$$

mit $\lambda_{nm}[\mathbf{R}]$, $E_{nm}[\mathbf{R}]$ und g_m der spezifischen Annihilationsrate, der Energie und einem statistischen Gewicht für den entsprechenden Zustand [127]. g_i ist dabei auch von der Geometrie der Pore abhängig, mit $g_m = 2m + 1$ für sphärische und $g_0 = 1$ und $g_{m \neq 0} = 2$ für zylindrische Geometrien. Allgemein gilt:

$$\lambda_{nm}[\mathbf{R}] = \lambda_{Ps} P_{nm}[\mathbf{R}] + \lambda_{oPs} (1 - P_{nm}[\mathbf{R}]) \quad (43)$$

wobei $P_{nm}[\mathbf{R}]$ und $E_{nm}[\mathbf{R}]$ für eine zylindrische Poren-Geometrie die folgende Form haben:

$$P_{nm}^{zyl}[\mathbf{R}] = N_{nm}^{zyl} \int_{\frac{Z_{nm}}{R_0}}^{\frac{Z_{nm}}{R}} J_m[r]^2 r \, dr \quad \text{mit} \quad N_{nm}^{zyl} = \int_0^{\frac{Z_{nm}}{R_0}} J_m[r]^2 r \, dr \quad (44)$$

und

$$E_{nm}^{zyl}[\mathbf{R}] = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{Z_{nm}}{R_0}\right)^2 + E_0 \quad (45)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$ und $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ und E_0 der auf die axiale Bewegung des Teilchens bezogene Energie [126].

Für sphärische Poren gilt:

$$P_{nm}^{sph}[\mathbf{R}] = N_{nm}^{sph} \int_{\frac{X_{nm}}{R_0}}^{\frac{X_{nm}}{R}} j_m[r]^2 r^2 \, dr \quad \text{mit} \quad N_{nm}^{sph} = \int_0^{\frac{X_{nm}}{R_0}} j_m[r]^2 r^2 \, dr \quad (46)$$

sowie

$$E_{nm}^{\text{sph}}[R] = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{X_{nm}}{R_0} \right)^2 \quad (47)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$ und $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

Dabei sind Z_{nm} bzw. X_{nm} die Knotenpunkte der Bessel-Funktionen J_m bzw. j_m , $R_0 = R + \Delta R$ die Ausdehnung des Potentialtopfes, analog zum Tao-Eldrup-Modell und ΔR einem experimentellen Anpassungsparameter $\Delta R \approx 0,16 - 0,19$ [122], [128]. Eine Übersicht über die Effekte von Geometrie und Umgebungstemperatur ist in Abbildung 22 dargestellt.

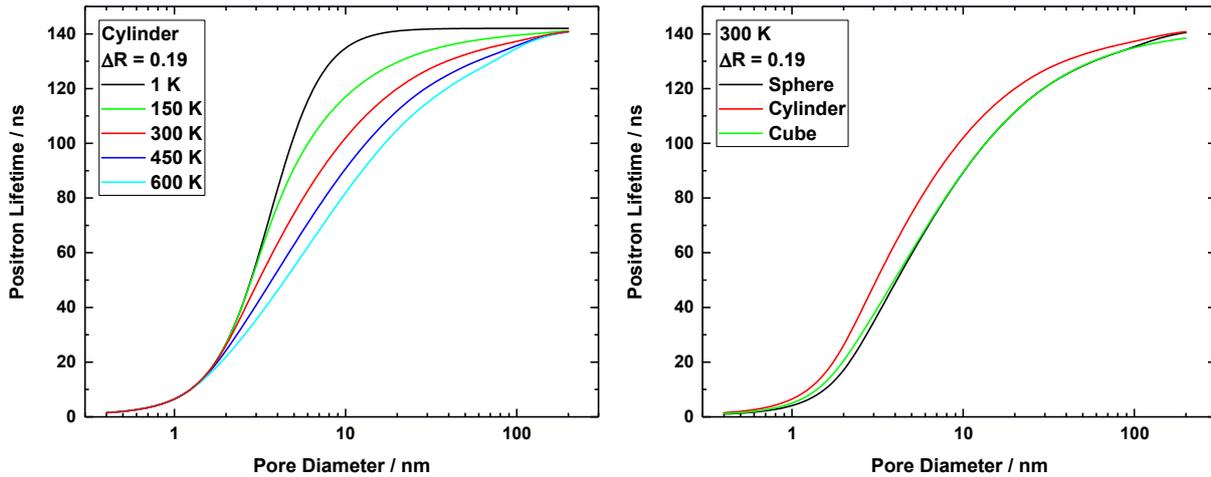


Abbildung 22: Verlauf der Positronen-Lebensdauer gegen Poren-Durchmesser nach dem ETE-Modell [127]: zylindrische Geometrien bei verschiedenen Temperaturen (links) verschiedene Geometrien bei gleicher Temperatur (rechts).

Darüber hinaus wurden auch Modelle aufgestellt, welche den Ansatz von Goworek vereinfachen, indem rechteckige Potential-Geometrien verwendet werden [129] oder ein rein empirischer Ansatz verfolgt wird [130]. Jedoch wird in dieser Arbeit ausschließlich das ETE-Modell nach Goworek für sphärische Poren-Geometrien verwendet.

Wie bei den anderen Modellen ist auch dieses Modell nicht für alle Varianten allgemeingültig. Eine Schwäche des ETE-Modells sowie der anderen Modelle ist die Verwendung des empirisch bestimmten Parameters ΔR , welcher, unter Verwendung einer komplementären Porengrößenbestimmung, an das untersuchte System angepasst werden muss. Auch kommt es bei Temperaturen fern der Raumtemperatur zu einer Unter- bzw. Überskalierung im Vergleich zu Referenzmessungen [131]. Als komplementäre Methoden eignen sich die Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption oder die Elektronenmikroskopie [132], welche in Abschnitt 3.3 und 3.4 vorgestellt werden.

Aussagen über die Porosität einer Probe lassen sich mit diesen Modellen nicht direkt herleiten. Für bestimmte Systeme kann sie jedoch relativ zu einem Bezugssystem abgeschätzt werden. Die Intensität der oPs-Lebensdauer dient dabei als Referenzwert der Porositätsmessung. Es lassen sich somit relative Verläufe für eine spezielle Materialgruppe darstellen. Da sich jedoch

die Positroniums-Bildungs-Wahrscheinlichkeiten und Pick-Off-Annihilationsrate von material- und strukturbedingten Eigenschaften beeinflussen lassen, ist die oPs-Intensität kein hinreichender Parameter für die Porosität.

2.6.4. Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie

Die Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie (engl. doppler broadening spectroscopy, DBS) basiert auf der Energieverbreiterung der Annihilationslinie. Die Impulsverteilung des Elektron-Positron-Paares wird in den freiwerdenden γ -Quanten konserviert. Der Fokus liegt hierbei auf Annihilations-Prozessen, welche nur zwei γ -Quanten abgeben. Mehrere Millionen Annihilations-Ereignisse werden, in einem energiedispersiven Spektrometer, als ein Doppler-Verbreiterungs-Spektrum der 511 keV Annihilationslinie zusammengefasst [13]. Dabei ist die Energie $E_{511} \pm \Delta E$, um die Impulskomponente $\Delta E = \frac{1}{2} p_z c$ in Ausbreitungsrichtung der γ -Quanten, verschoben [13].

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass der Hauptteil des Impulsübertrages vom Elektron stammt, da der Impulsbeitrag eines thermalisierten Positrons signifikant kleiner ist, als der des Elektrons. Folgend kann die Impulsverbreiterung genutzt werden, um Informationen über die Gitterfehlerdichte und die chemische Umgebung am Annihilations-Ort im Festkörper zu erhalten [21]. Hierfür verwendet man die sogenannten Linienformparameter, S- (engl. shape, S) und W-Parameter (engl. wing, W) zur Materialcharakterisierung.

Dabei ist der S-Parameter, eingeführt von MacKenzie, definiert über den Quotienten aus der Fläche in der Mitte des Annihilations-Peaks A_S und der Gesamtfläche A [133]:

$$S = \frac{A_S}{A} \quad \text{mit} \quad A_S = \int_{E_0 - E_s}^{E_0 + E_s} N[E] dE \quad (48)$$

mit E_0 der 511 keV Peak-Position und E_s einem vordefinierten Abstand zu diesem. Der S-Parameter liefert vorrangig Informationen über den Anteil an Annihilationen mit Elektronen, welche nur einen kleinen Impulsbeitrag liefern. Dies können z. B. Valenzelektronen oder Elektronen an der Oberflächengrenzschicht sein.

Der W-Parameter, eingeführt von Hood, ist definiert über die Fläche des Randes des Annihilations-Peaks A_W und der Gesamtfläche A [134].

$$W = \frac{A_W}{A} \quad \text{mit} \quad A_W = \int_{E_1}^{E_2} N[E] dE + \int_{E_3}^{E_4} N[E] dE \quad (49)$$

Er wird genutzt, um Aussagen über die chemische Umgebung am Annihilationsort zu treffen, da hierbei Elektronen berücksichtigt werden, welche einen hohen Impulsbeitrag liefern. Dies betrifft vor allem kernnahe Elektronen. Dabei ist $[E_1, E_2]$ der linke Flügel und $[E_3, E_4]$ der rechte

Flügel des Annihilations-Peaks. In einem perfekten System sind die beiden Flügelseiten identisch und müssen nicht getrennt betrachtet werden. Jedoch kann es, aufgrund einer inkorrekten Untergrundkorrektur, zu Abweichungen der ohnehin geringen Statistik des W-Parameters kommen.

Die Positionierung des S-Parameter- bzw. W-Parameter-Bereiches ist nicht allgemein festgelegt und kann von Wissenschaftler zu Wissenschaftler unterschiedlich interpretiert werden. Probleme bei der Interpretation dieser Parameter liegen zum Teil in der Überlagerung mehrerer Annihilations-Mechanismen. So ist eine defekt-spezifische Einteilung der Parameter analog der Positronen-Lebensdauer nicht möglich. Aussagen bedürfen immer der Berücksichtigung eines Referenzwertes.

Allgemein kann jedoch gesagt werden, dass der Annihilations-Peak schmaler wird, je mehr Annihilationen mit impulsarmen Elektronen stattfinden und für die Annihilation mit kernnahen Elektronen breiter wird, siehe Abbildung 23.

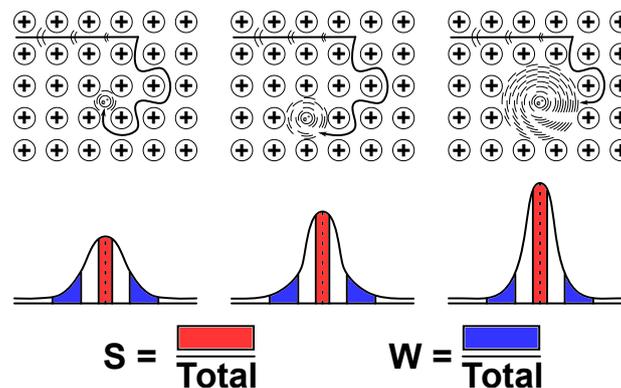


Abbildung 23: Schematische Darstellung des S- und W-Parameters [108].

2.6.5. 3 γ -2 γ -Annihilations-Quotient

Erweitert man den betrachteten Bereich des Annihilations-Energie-Spektrums, ergibt sich ein zusätzlicher Parameter. Das Verhältnis von 3 γ -zu 2 γ -Annihilationen $R_{3/2}$ ist im Allgemeinen ein Maß für die Zu- oder Abnahme von freien oPs-Zerfällen in einem Material.

$$R_{3/2} = \frac{N_{3\gamma}}{N_{2\gamma}} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} N[E] dE}{\int_{E_2}^{E_3} N[E] dE} \quad (50)$$

mit $E_1 = 340$ keV, $E_2 = 490$ keV und $E_3 = 540$ keV [135]. Steigt $R_{3/2}$ ist dies ein Indiz für eine Zunahme von Poren, deren Größe oder eine erhöhte Ps-Bildungsrate. Dies kann z. B. für den Verlauf von der Oberfläche eines Materials bis hin zu tieferen Schichten festgestellt werden. In Positronen-Strahl-Anlagen wird häufig beobachtet, dass bei niedrigen Implantations-Energien der Anteil an freien oPs-Zerfällen größer ist als bei höheren. Dies ist begründet in der erhöhten Ps-Bildung in der Nähe von Materialoberflächen, im Vergleich zum Inneren des

Probenkörpers. Einen anderen Verlauf zeigen abgeschlossene poröse Strukturen, welche z. B. mit einer Schicht versiegelt wurden. In diesem Fall ist die Ps-Bildung in der Deckschicht unterdrückt und steigt im porösen System wieder an, siehe Abbildung 24.

Der Verlauf von $R_{3/2}$ liefert jedoch keine spezifische Aussage über die einzelnen Mechanismen, da die Ursachen für die Veränderung sich in $R_{3/2}$ mitteln. Folgend kann das 3γ - 2γ -Verhältnis nur zu Voruntersuchung von Oberflächen oder porösen Schichten im Positronenstrahlengang genutzt werden. Detaillierte Aussagen über die Porengröße oder -verteilung bedürfen einer Positronen-Lebensdauer-Messung.

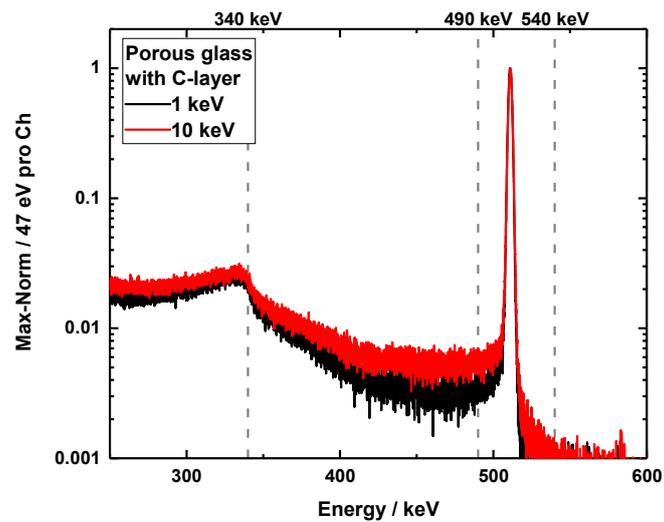


Abbildung 24: Positronen-Annihilations-Energie-Spektrum an SPONSOR für ein kohlenstoffbedampftes poröses Glas.

3. Poröse Gläser

Es ist allgemein bekannt, dass physikalische Eigenschaften wie Dichte, Wärmeleitfähigkeit und mechanische Stabilität von der Porenstruktur eines Festkörpers abhängen und die Kontrolle der Porosität von großer industrieller Bedeutung ist. Beispiele finden sich in der Entwicklung von Katalysatoren, industriellen Adsorbentien, Membranen oder Keramiken. Ferner ist die Porosität einer der Faktoren, welche die chemische Reaktivität und die physikalische Wechselwirkung von Festkörpern mit Gasen und Flüssigkeiten beeinflussen [136]. Im Folgenden werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Herstellungsmechanismen der in diesem Forschungsprojekt verwendeten oxidischen Gläser näher erläutert. Dies bildet die Grundlage für die in Kapitel 7 vorgestellten Messergebnisse der Positronen-Untersuchungen.

3.1. Definitionen

Um in den folgenden Abschnitten einen einheitlichen Terminus in Bezug auf Porengrößen und Porenstruktur zu verwenden, werden fortan die Empfehlungen der Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) verwendet. Die IUPAC teilt die Porengrößen in Abhängigkeit ihrer Porendurchmesser d_p in drei Klassen ein: Mikroporen mit $d_p < 2$ nm, Mesoporen mit d_p zwischen 2 - 50 nm und Makroporen mit $d_p > 50$ nm [136].

Darüber hinaus kann der Bereich der Mikroporen auf Supermikroporen mit d_p zwischen 1 - 2 nm und Ultramikroporen mit $d_p < 1$ nm erweitert werden [137]. Hierbei ist zu beachten, dass die Porengröße im Forschungsbereich der Chemie primär mit dem Durchmesser beschrieben wird, wohingegen diese im Bereich der Positronen-Forschung oft in Radien oder Å^3 beschrieben werden.

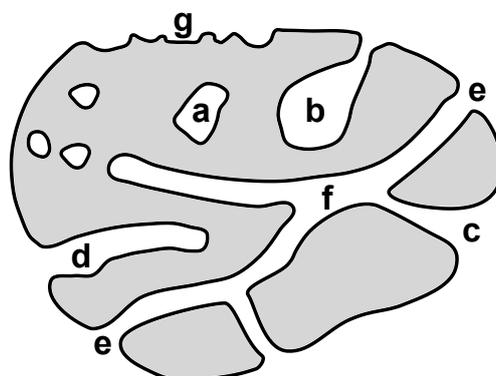


Abbildung 25: Schematische Darstellung eines porösen Festkörpers und einiger Porenarten [136]:
a) geschlossenen Poren und Variationen von, b) flaschenförmigen, c) trichterförmigen,
d) schlitzförmigen, e) durchgängigen und f) vernetzten offenen Poren.

Poren können in vielen verschiedenen Formen vorkommen. In Abbildung 25 sind einige der häufigsten Porenformen schematisch dargestellt. Darüber hinaus kann die Porenstruktur durch die Begriffe Morphologie und Topologie beschrieben werden. Die Morphologie der Pore fasst die Parameter der Porenform, d. h. Durchmesser und Länge sowie die Struktur der Porenoberfläche zusammen. Die Topologie hingegen beschreibt den Verzweigungsgrad der Pore, die Netzwerkeffekte oder die Tortuosität. Unter Tortuosität versteht man die Abweichung der Porenstruktur vom idealisierten Modell der parallelen zylindrischen Poren mit gleichmäßigem Durchmesser und zufälliger räumlicher Verteilung [132].

Der Begriff Dichte wird für poröse Materialien erweitert. Da sich das Material aus dem Gerüst und den Poren zusammensetzt, wird zwischen wahrer Dichte, scheinbarer Dichte und Gerüst-dichte unterschieden. Dabei gibt es jeweils Unterschiede, welche und ob Poren berücksichtigt werden [136].

Angesichts der Weiterentwicklung der Herstellungsverfahren und der zunehmenden Spezialisierung der Materialien wird immer häufiger der Begriff der Nanoporosität oder auch nanoporöse Materialien verwendet. Darunter fallen alle Materialien mit einer Porengröße zwischen 0,1 und 100 nm [137]. Nanoporöse Gläser sind folglich amorphe Substanzen ohne Fernordnung mit Porengrößen unter 100 nm.

Die Glaschemie ist ein Spezialgebiet der Chemie, das sich mit einer Vielzahl von organischen und anorganischen Ausgangsstoffen und deren Eigenschaften im Glaszustand befasst. Es wird unterteilt in oxidische, metallische und organische Gläser [138]. Unter den oxidischen Gläsern wird das in diesem Forschungsprojekt charakterisierte Natrium-Borosilikat-Glas (NBS) als Alkali-Borosilikatglas klassifiziert. Die Komponenten dieser Systeme werden unterteilt in Netzbildner, -wandler und Zwischenoxide [139]. Für das verwendete $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sind die Netzbildner SiO_2 und B_2O_3 , der Netzwandler Na_2O .

In den folgenden Abschnitten wird auf die Eigenschaften und die Herstellung von porösen Natrium-Borosilikat-Gläsern eingegangen. Dabei wird in Glas-Membranen, welche vollständig in den porösen Zustand überführt wurden und Glasplatten mit einer dünnen porösen Schicht auf der Oberfläche unterschieden.

3.2. Natrium-Borosilikat-Glas

Die verminderte chemische Beständigkeit borhaltiger Gläser ist seit 1926 bekannt [140]. Sie resultiert aus einer Einteilung der Komponenten in Phasen mit unterschiedlicher chemischer Stabilität oder Löslichkeit infolge einer thermischen Behandlung, die die Gläser durchlaufen haben [141]. Die Verbindung von Na_2O , B_2O_3 und SiO_2 für die Herstellung von porösen Gläsern ist seit Ende der 1930er Jahre bekannt. Hood und Nordberg erkannten, dass bei

bestimmten Verhältnissen von leicht schmelzbaren Alkali-Borosilikat-Gläsern und einer entsprechenden thermischen Behandlung eine mehr oder weniger vollständige Trennung in zwei verschiedene Phasen erfolgt. Die Komponenten wurden in eine Phase aus B_2O_3 und dem entsprechenden Alkalioxid und einer zweiten Phase aus SiO_2 unterteilt. Weiterhin wurde erkannt, dass die alkalireiche Boratphase mit Säuren aus dem Material herausgelöst werden kann, während die Silikatphase als starre, poröse und glasartige Struktur erhalten blieb [142], [143]. Damit war der Grundstein für den so genannten VYCOR®-Prozess gelegt. Zunächst nur als Zwischenprodukt betrachtet, das den thermischen Aufwand zur Herstellung von Gläsern mit quarzähnlichen Eigenschaften von 2000 °C auf 1200 °C reduzierte [132], stellte sich später heraus, dass die besonderen Eigenschaften in einer Vielzahl von Anwendungen genutzt werden konnten.

Basierend auf dem VYCOR®-Verfahren und den weiterführenden Arbeiten von Zhdanov [144] und Vogel [145] entwickelte Haller [146] die Grundlage für die Herstellung von kontrolliert porösen Gläsern (engl. controlled pore glass, CPG). Der Materialgehalt des Ausgangsglases kann im Bereich von 50 - 70 Gew. -% SiO_2 , 15 - 40 Gew. -% B_2O_3 und 3 - 10 Gew. -% Alkalioxid variiert werden. Bei der Herstellung von porösem Glas muss jedoch sichergestellt werden, dass sich das System innerhalb der Mischungslücke bewegt, siehe Abbildung 26. In der Folge können Gläser mit definierten Porengrößen zwischen 4 und 400 nm hergestellt werden, die heute für industrielle Prozesse und als Referenzmaterialien, wie z. B. bei PALS [147], eingesetzt werden können [132].

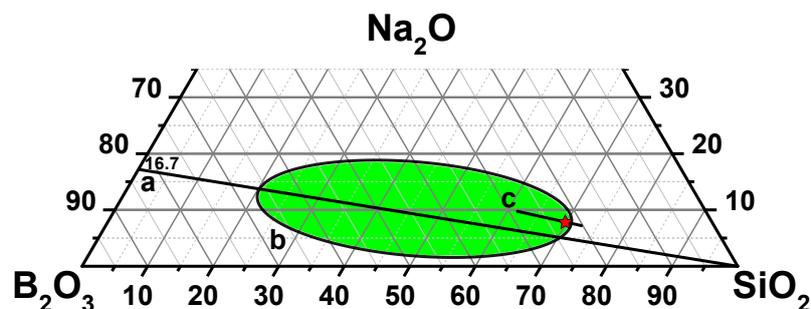


Abbildung 26: Schematische Darstellung eines Phasendiagramms des ternären Systems für die NBS-Gläser. Die Angaben der Verhältnisse sind in Gew.-% [132]: a) Anomalie-Gerade nach Vogel [145], b) VYCOR®-Glas-Bereich, c) optimale Linie der Entmischung nach Hood und Nordberg [143], (roter Stern) Massenverhältnis des Referenz-Glases.

Diese Modellsysteme, die eine einstellbare Porengröße und -verteilung aufweisen, bilden seit langem die Grundlage für die Optimierung von Katalysatoren [148], Filtern [149] oder das Ausgangsmaterial für chemische [150] bzw. optische [151] Sensoren. Die gewünschten Struktureigenschaften von porösen Gläsern werden durch die Ausgangsglas-Zusammensetzung, die Wärmebehandlungs-Parameter (Temperatur, Zeit) und die Extraktions-Bedingungen (Temperatur, Zeit, pH-Wert) bestimmt [152]. In Abbildung 27 sind die Abläufe schematisch dargestellt. Das gewonnene Glas besteht zu 96 - 98 % aus einem nanoporösen

schwammartigen SiO_2 -Gerüst [152]. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von SiO_2 in sauren Medien verbleibt, in Abhängigkeit von den Bedingungen der Thermobehandlung in Bezug auf die Phasentrennung, nach der sauren Extraktion ein feindisperses SiO_2 -Gel in den Hohlräumen des Hauptgerüsts, welches die Porenstruktur beeinflusst, siehe Abbildung 31. Die kolloidalen Ablagerungen können durch Behandlung mit einer verdünnten alkalischen Lösung teilweise oder vollständig entfernt werden [152]. Es wird zwischen mikroporösen Gläsern mit und meso-/makroporösen Gläsern ohne das feindisperse Siliziumdioxid unterschieden. Die Porenform der mikroporösen Gläser wird als zylindrisch beschrieben, die Meso- und Makroporen sind flaschenhalsförmig. Durch Ausspülen bzw. Auflösen der gelartigen Rückstände kann die Porosität dieser Gläser von ca. 30 % auf 70 % erhöht werden [153].

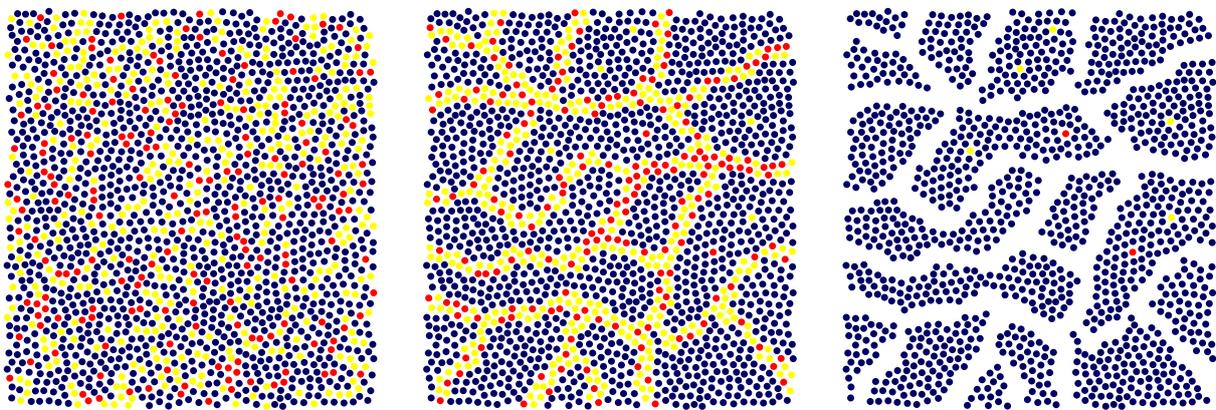


Abbildung 27: Schematische Darstellung des VYCOR®-Verfahrens, mit blauen Kreisen SiO_2 , gelben Kreisen B_2O_3 und roten Kreisen einem Alkalioxid: unbehandeltes Ausgangsglas (links), wärmebehandeltes Ausgangsglas (mittig), sauer und basisch extrahiertes poröses Glas (rechts).

Die Eigenschaften solcher Gläser reichen von spezifischen Oberflächen von 20 - 500 m^2/g bis zu Porenvolumina von 2 cm^3/g [153]. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch eine besonders hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität aus; sie sind widerstandsfähig gegen radioaktive Strahlung und in Abhängigkeit von der Porengröße teilweise optisch transparent [132]. Das poröse Glas kann in Form von Pulvern, Hohlkugeln, Membranen oder Zylindern für verschiedene Anwendungen hergestellt werden, da die Form des Glases durch den Herstellungsprozess frei gewählt werden kann. Des Weiteren können in hierarchisch strukturierten Gläsern, also Gläsern mit mehr als einer Porengröße, die Diffusions-Eigenschaften und die Wechselwirkung mit dem Absorbat³ bzw. Absorbens⁴ eingestellt werden. Dies wird z. B. durch eine Kombination von Sinter- und Phasentrennungsverfahren erreicht [154]. Die Zugänglichkeit der Poren kann anschließend über die Eigenschaften der Makroporen und die Ausdehnung der inneren Oberfläche über die Eigenschaften der Mikro- oder Mesoporen gesteuert

³ das aufgenommene Material

⁴ das aufnehmende Material

werden [153]. Ferner kann durch die Wahl geeigneter Extraktionsparameter die Porengröße, -anzahl oder -form des porösen Glases angepasst werden. Die Lage der optimalen Reaktionsgeschwindigkeit wird in primärer Weise durch den Durchmesser der Mikro- oder Mesoporen beeinflusst. Die Selektivität und der Transport hängen wiederum von der Topologie und Morphologie ab [132].

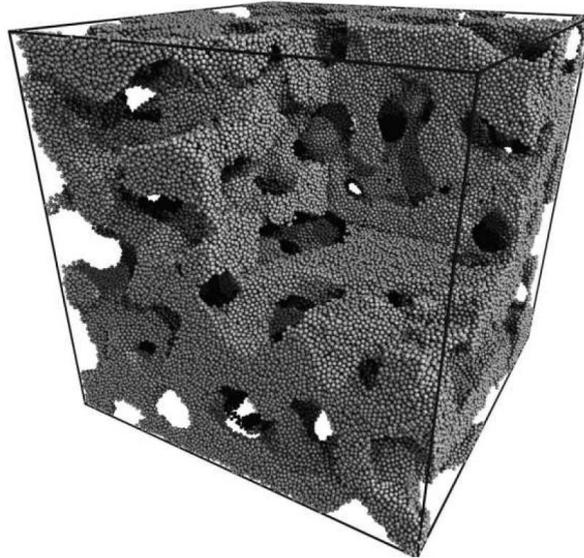


Abbildung 28: Modell eines CPG mit 47 % Porosität, 3.23 nm mittlerer Porendurchmesser [132], [155].

Die in diesem Forschungsprojekt verwendeten Gläser wurden als Platten bzw. Plättchen hergestellt und über definierte Zeiträume in stark verdünnten Säurelösungen extrahiert, wodurch sich dünne poröse Schichten an der Oberfläche erzeugen ließen. Die Einzelheiten des Herstellungsverfahrens werden in Abschnitt 3.5 beschrieben.

Die reproduzierbare Herstellung dieser Gläser basiert auf der Kenntnis der strukturbestimmenden und strukturlenkenden Parametern. Die Zusammensetzung des Ausgangsglases wird als strukturbestimmend und die Zeit oder Temperatur während der thermischen Behandlung bzw. des Extraktionsprozesses als strukturlenkend bezeichnet [141]. Im Folgenden werden die Grundlagen dieser Prozesse näher betrachtet.

3.2.1. Phasentrennung

Eine Glasschmelze neigt zur Entmischung, wenn ihre Zusammensetzung zwischen zwei stabilen Verbindungen liegt. Im Allgemeinen ist die Phase mit dem größeren Volumenanteil die Matrix, in welche die zweite Phase eingebaut wird. Die überschüssige Phase kann, je nach Zusammensetzung des Glases, in Form von Tropfen oder einer Durchdringungsstruktur vorliegen [156].

Die thermodynamische Voraussetzung für die Phasentrennung von Glasgemischen ist eine positive freie Mischungsenthalpie ΔG_M . Diese setzt sich aus der Mischungsentropie S_M und Enthalpie H zusammen:

$$\Delta G_M = \Delta H - T \Delta S_M \quad (51)$$

Allgemein kann H auch durch das Bindungsverhältnis und S_M durch den Ordnungszustand des Systems beschrieben werden.

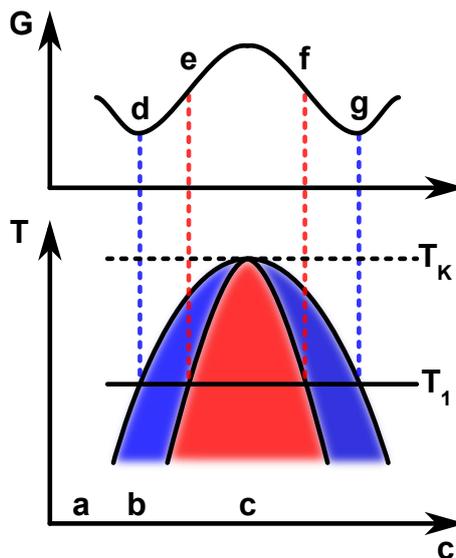


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Mischungslücke für die Zusammensetzung c , die Temperatur T und der freien Enthalpie G für T_1 [153]: a) stabiler Bereich, b) metastabiler Bereich, c) instabiler Bereich, d-g) Grenzen der metastabilen Entmischung und T_K kritische Temperatur.

Der obere Teil von Abbildung 29 zeigt die Abhängigkeit der freien Energie von der Zusammensetzung. Diese ist je nach der aktuellen Temperatur unterschiedlich geformt. Die Phasentrennung tritt unterhalb der kritischen Temperatur T_K und im metastabilen Bereich der Mischungslücke zwischen d und g ein.

Im Allgemeinen werden zwei Prozesse der Phasentrennung diskutiert. Zum einen der Keimbildungs- und Wachstums-Mechanismus nach Haller [146], auch binodale Entmischung genannt und zum anderen die spinodale Entmischung nach Cahn [157].

Die Bereiche der Zusammensetzung zwischen d - e und f - g in Abbildung 29 werden als metastabile Bereiche bezeichnet. Den Ausgangspunkt für die Phasentrennung bilden nach Haller sogenannte Keime, deren Anzahl und Volumenanteil den Prozess beeinflussen. Diese sind von Beginn an als disperse Phasen vorhanden, deren Zusammensetzung sich während der Phasentrennung praktisch nicht ändert. Die Phasentrennung wird durch eine kontinuierliche Verarmung der Matrixphase erreicht, da sich die abzuscheidenden Komponenten an die Keime anlagern. Dieser Vorgang wird auch als Bergab-Diffusion bezeichnet, siehe Abbildung 30 a. Darauf aufbauend bilden sich im System Mikrophasen aus, die die

gewünschte Durchdringungsstruktur besitzen und abhängig von der Keimbildungsdichte sowie den Volumenanteilen dieser Phasen sind. Dieser Vorgang wird vor allem beobachtet, wenn das System eine hohe Keimdicke aufweist. Mit Hilfe von elektronen-mikroskopischen Aufnahmen von Barium- und Natrium-Borosilikat-Gläsern konnte Vogel diese Form der Entmischung nachweisen [158].

Der zweite Ansatz nach Cahn geht davon aus, dass sich das System von Anfang an in einer instabilen, spinodalen Region der Mischungslücke befindet, siehe Abbildung 29 Bereich c. Durch Abkühlung des Systems in den instabilen Bereich wird die Phasentrennung begünstigt. Anschließend reichen infinitesimale zufällige Konzentrationsschwankungen aus, um die Phasentrennung zu beginnen, wobei die langwelligen Fluktuationen der Konzentration den Ausgangspunkt bilden. Die Amplituden der Inhomogenitäten werden immer größer ohne sich auszudehnen. Zu Beginn der Entmischung bilden sich die Konzentrationsunterschiede zunächst nur langsam aus, mit fortschreitender Entmischung manifestieren sie sich aber immer mehr, bis schließlich die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht ist und sich scharfe Grenzflächen zwischen den Phasen bilden. Dieser Vorgang wird auch als Bergauf-Diffusion bezeichnet, siehe Abbildung 30 b. Die entstehenden Strukturen können als schwammartig beschrieben werden. Der Nachweis dieses Mechanismus wurde durch die Beobachtung der ersten Entmischungsphasen während der Abkühlung erbracht [159].

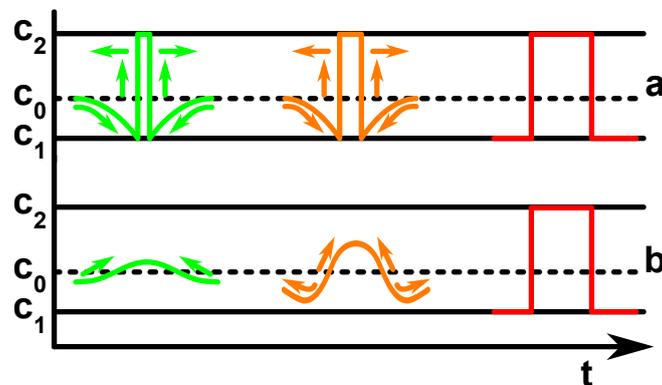


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile über die Zeit, während der Phasentrennung: a) binodale Entmischung, b) spinodale Entmischung.

Für ein binäres System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Mischungslücke gegen alle infinitesimalen Fluktuationen der Konzentration stabil, wenn:

$$(\partial_c G)_{p,T} = 0 \quad \text{und} \quad (\partial_c^2 G)_{p,T} > 0 \quad (52)$$

bzw. eine Phasentrennung liegt vor, wenn:

$$(\partial_c G)_{p,T} = 0 \quad \text{und} \quad (\partial_c^2 G)_{p,T} < 0 \quad (53)$$

Sofern sich das System im metastabilen Bereich der Mischungslücke befindet, erfolgt unter Abgabe von Energie die Phasentrennung [157].

Die Porengröße des Glases ergibt sich aus der thermischen Behandlung, auch Tempern genannt. Die Temperaturen und Zeiten während dieses Prozesses sind als strukturlenkende Parameter die wichtigsten Einflussfaktoren. Die Porenstruktur wird durch schnelles Abkühlen des Glases und "Einfrieren" des entmischten Zustandes gebildet. Der Grad der Entmischung wird von der Abkühlgeschwindigkeit dominiert und damit auch die minimal zu erreichende Porengröße [132]. Ab einer Temperatur von über 580 °C beginnt sich SiO₂ in der Boratphase zu lösen. Dieses verbleibt nach dem Abschrecken als feindisperser Niederschlag im Glasphasengemisch [141].

Im Folgenden werden die Möglichkeiten vorgestellt, das phasenseparierte Natrium-Borosilikat-Glas durch verschiedene Extraktionsverfahren in ein poröses SiO₂-Glas zu überführen.

3.2.2. Extraktions-Prozess

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt bekannt, trennt sich das NBS-Glas während einer thermischen Behandlung über spinodale Entmischungsprozesse in eine natriumreiche Boratphase und eine silikatreiche Phase. Die "abgeschreckte" Durchdringungsstruktur wird durch die Zusammensetzung des Glases bestimmt und durch die Temperatur bzw. die Zeit in der thermischen Behandlung gelenkt. Anschließend kann die schwammartige Struktur der Silica-Matrix von der eingebetteten natriumreichen Boratphase befreit werden. Abbildung 31 zeigt schematisch den Aufbau des porösen Glases nach der sauren Extraktion.

Der Extraktionsprozess der natriumreichen Boratphase kann mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt werden; geeignete Lösungsmittel sind Mineralsäuren, organische Säuren, anorganische Salzlösungen, Alkohol bzw. Alkohol/Wasser-Gemische oder Wasser [132]. Die verbleibende Silica-Matrix wird von einem dreidimensionalen offenen Porensystem durchzogen.

Die Extraktion lässt sich in zwei Prozessschritte unterteilen, die jeweils von der Dauer der Extraktion sowie der Temperatur und dem pH-Wert des Extraktionsmittels abhängen und ebenso wichtig sind wie die thermische Vorbehandlung des Glases [156].

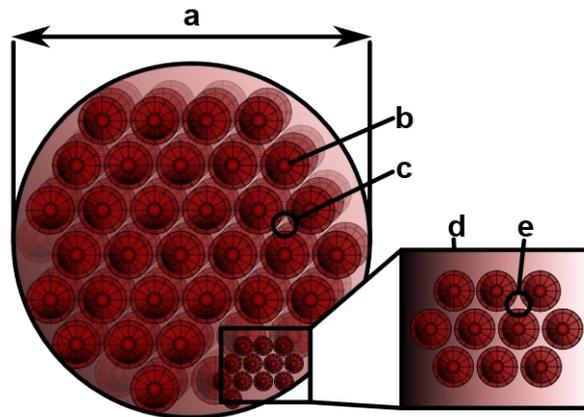


Abbildung 31: Modell einer Makropore des SiO_2 mit feindispersen Ablagerungen [160]:
 a) Makropore, b) Sekundär-Partikel, c) Mesopore, d) Primär-Partikel, e) Mikropore.

Die erste Stufe der Extraktion wird oft in einem sauren Medium durchgeführt, um die isolierte natriumreiche Boratphase herauszulösen. Da sich jedoch auch fein dispergiertes Siliziumdioxid zwischen und in der natriumreichen Boratphase befindet, verbleibt es vorerst im Porennetzwerk, siehe Abbildung 31 b und d. Dies kann die Pore blockieren und maskiert die tatsächliche Porengröße [161]. Es bildet sich ein Netzwerk aus Mikro- und Mesoporen.

Im zweiten Verfahrensschritt wird das feindisperse Silica mit Hilfe von alkalischen Lösungen entfernt. Dadurch wird die Grundstruktur aus der Phasentrennung sichtbar. Üblicherweise werden KOH- oder NaOH-Basen mit Konzentrationen von etwa 0,5 Mol/l eingesetzt. Dabei sind die gleichen Extraktionsparameter wie bei der sauren Extraktion zu beachten, jedoch findet neben dem Auswaschen des Silica-Gels auch eine Reaktion mit den Porenwänden statt. Diese führt zu einer Ausdehnung der Pore oder zur Auflösung feiner Trennwände, was die mechanische Stabilität des Glases herabsetzen kann. Das poröse Glas besteht abschließend zu etwa 96 % aus SiO_2 [152] und kann je nach Prozessschritt eine Porosität von 30 % mit oder 70 % ohne feindisperse Ablagerungen aufweisen [153].

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass jeder Extraktionsmechanismus diffusionskontrolliert ist. So kann es unter bestimmten Umständen zu einem kontinuierlichen Porenverlauf kommen, da sich die pH-Werte der Lösungsmittel lokal verändern. Als Konsequenz sollten neben Temperatur und Zeit im Extraktionsmittel auch die Glasoberfläche, die Zugänglichkeit der Poren, die Tortuosität und die Rührgeschwindigkeit nicht vernachlässigt werden.

Da im Rahmen dieses Forschungsprojektes hauptsächlich stark verdünnte Säuren und Basen verwendet wurden, um die Glasplatten kontrolliert zu extrahieren, wird im folgenden Abschnitt das Verhalten von NBS-Gläsern in sauren Lösungen erläutert.

3.2.3. Extraktion in schwachen Säuren

Bereits Ende der 1950er Jahre untersuchten Douglas et al. die Abhängigkeit zwischen der Masse an extrahiertem Material und der Zeit für dessen Extraktion von Kalk-Natron-Gläsern [162]. Dabei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der extrahierten Alkalimenge und der Quadratwurzel der Zeit hergestellt. Dies deutete darauf hin, dass der Prozess diffusionskontrolliert war. Nachfolgende Experimente zeigten, dass die Extraktionsgeschwindigkeit für Gläser in der frühen Phase der Reaktion eine lineare Beziehung zwischen der extrahierten Alkalimenge und der Quadratwurzel der Zeit aufweist, aber bei längeren Extraktionszeiten in eine direkte Proportionalität der Zeit übergeht [163]. Aus den Experimenten konnten die folgenden empirischen Ausdrücke abgeleitet werden:

$$Q = Kt^\alpha \quad \text{bzw.} \quad Q = a\sqrt{t} + bt \quad (54)$$

mit Q der Menge des extrahierten Alkalis, t der Zeit und K , α , a bzw. b den Anpassungs-Parametern. Zudem kann der Extraktionsprozess nicht klassisch durch eine vom Ursprung ausgehende Gerade im Q - \sqrt{t} -Koordinatensystem approximiert werden [164]. Es lässt sich eine Verschiebung um die Verzögerungszeit t_d beobachten [165].

Die Beschreibung der Extraktion erfolgt oftmals mit empirischen Parametern, da die saure Extraktion von zweiphasigen Natrium-Borosilikat-Gläsern in mehreren Stufen erfolgt, die meist parallel in der ausgelaugten Schicht ablaufen. So muss z. B. die Diffusion von austauschbaren Ionen, die Bildung von Zwischenfällungen schwerlöslicher borhaltiger Produkte und deren anschließende Auflösung oder die Bildung einer feindispersen porösen Struktur im Modell berücksichtigt werden. Diffusionsmodelle, die auf der Fick-Gleichung basieren, beinhalten oft verschiedene Modifikationen mit komplexen Randbedingungen oder Modelle in denen die Interdiffusionskoeffizienten als Funktionen der Konzentration der austauschbaren Ionen empirisch angepasst werden [164].

Ein anderes Modell wurde von Sirenek und Antropova entwickelt. Ihre Beschreibung des physikalisch-chemischen Mechanismus und die Berechnung der Korrosionskinetik in NBS-Gläsern in wässrigen Lösungen, unter Berücksichtigung der Verzögerung von Diffusionsströmungen, basiert auf einem Wellendiffusionsmodell [166].

Dabei wird das Problem der Anfangsphase als ein Problem der Diffusionsextraktion eines Materials aus einer eindimensionalen, halbgeschlossenen Probe angesehen. Die hyperbolische Wellendiffusionsgleichung kann wie folgt formuliert werden [164]:

$$D^* \frac{\partial^2 C[x, t]}{\partial x^2} = \tau \frac{\partial^2 C[x, t]}{\partial t^2} + \frac{\partial C[x, t]}{\partial t} \quad (55)$$

mit den Randbedingungen: $C[x, 0] = C_{\text{init}}$, $\partial_t C[x, 0] = 0$ und $C[0, t] = C_b$. Dabei ist $C[x, t]$ die aktuelle Konzentration, C_{init} die initiale Konzentration, C_b die Grenzflächen-Konzentration, τ die Konzentrationsfeld-Relaxationszeit und D^* die Wellendiffusions-Konstante. Die Gleichung (55) geht für $\tau = 0$ in das 2. Ficksche Gesetz über [166].

Die Wachstumskinetik der resultierenden Schicht ist gegeben durch das Integral [166]:

$$\mathbf{h}[t] = \int_0^\infty \mathbf{1} - \mathbf{Z}[x, t] \, dx \quad \text{mit} \quad \mathbf{Z}[x, t] = \frac{C[x, t] - C_b}{C_{\text{init}} - C_b} \quad (56)$$

daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von (55) die Hyperbolische-, Parabolische- und Wellendiffusions-Lösung:

$$\mathbf{h}_H[t] = \sqrt{\frac{D^*}{\tau} t} \text{Exp} \left[-\frac{t}{2\tau} \right] \left(I_0 \left[\frac{t}{2\tau} \right] + I_1 \left[\frac{t}{2\tau} \right] \right) \quad (57)$$

$$\mathbf{h}_P[t] = \sqrt{4 D^* / \pi} \sqrt{t} \quad (58)$$

$$\mathbf{h}_W[t] = \sqrt{D^* / \tau} t \quad (59)$$

mit I_0 und I_1 in Ausdruck (57) den modifizierten Bessel-Funktionen erster Ordnung [167]. Auf diese Weise konnte die Extraktionskinetik für NBS-Gläser aus der hyperbolischen Stofftransportgleichung im Rahmen des Wellendiffusionsmodells hergeleitet werden. Unter Berücksichtigung der effektiven Diffusionskoeffizienten und der Relaxationszeiten können die modellkinetischen Abhängigkeiten an experimentelle Daten angepasst werden.

3.2.4. Herstellung von NBS-Gläsern

Die physikalischen Grundlagen für die Herstellung von nanoporösen Gläsern wurden in den vorangegangenen Abschnitten erläutert. Das untersuchte Probensystem aus Natrium-Borosilikat-Glas wurde an der Universität Leipzig am Institut für Technische Chemie entwickelt. Im Folgenden werden die spezifischen Arbeitsschritte und die angewandten Prozessparameter vorgestellt.

Im ersten Prozessschritt wird ein Gemenge mit den stöchiometrischen Verhältnissen eines 70-23-7 NBS-Glases hergestellt. Zu diesem Zweck werden Siliziumdioxid, Bortrioxid und Natriumcarbonat entsprechend der angestrebten Stöchiometrie eingewogen und eine geringe Menge Bortrioxid zusätzlich hinzugegeben, da ein Teil aufgrund des hohen Dampfdrucks während des Schmelzprozesses verloren geht.

Die Komponenten werden vermischt und der erste Schmelzvorgang durchgeführt. Hierfür wurde ein Teil der Mischung in einen Platin/Rhodium-Tiegel ($\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{20}$) gefüllt und anschließend 20 Minuten bei 1400 °C erschmolzen. Während dieser Zeit wurde das verbleibende

Edukt-Gemisch in den Tiegel gegeben, bis dieser fast vollständig mit dem geschmolzenen Glas gefüllt war. Der Tiegel wurde dann 30 Minuten bei 1550 °C temperiert.

Das geschmolzene Glas wurde dann in eine Form auf eine ungekühlte Messingplatte gegossen, die von vier kleineren Messingblöcken eingerahmt wurde. Da die Schmelze im ersten Durchgang keine ideale Verteilung der Komponenten bildete, wurde der erste Glasblock wieder aufgebrochen. Die Homogenisierung erfolgte mit Hilfe einer Planeten-Kugelmühle bei 450 U/min für ca. 3 min. Das gewonnene Granulat wurde mit Hilfe von Prüfsieben in verschiedene Korngrößen aufgeteilt und so lange weiter zermahlen, bis alle Partikel auf weniger als 200 µm zerkleinert wurden. Anschließend wurde dem homogenisierten Glaspulver 1,5 Gew.-% NaCl zugesetzt, um die Blasenbildung während der zweiten Schmelze zu reduzieren.

Die neue Glasmischung wurde im Tiegel bei 1400 °C für 20 Minuten geschmolzen und auf die gleiche Weise wie beim ersten Durchlauf aufgefüllt. Der fast vollständig gefüllte Tiegel wurde dann für 40 min bei 1600 °C temperiert.

In der Zwischenzeit wurden die Messingplatte und -blöcke vorgewärmt und so angeordnet, dass aus dem entstandenen Glasblock Platten von 20 x 20 mm hergestellt werden konnten. Das geschmolzene Glas konnte in den vorgewärmten Messingrahmen eingegossen werden. Um sicherzustellen, dass die Abkühlung nicht zu schnell erfolgte, wurde die Messingplatte anschließend über Nacht in einen vorgeheizten Muffelofen gelegt, um auf Raumtemperatur abzukühlen. Bei zu schnellem Abkühlen können im Glas Spannungen auftreten, die zu Rissen oder im schlimmsten Fall zur Zerstörung des Glases führen, da der Temperaturgradient zwischen Außen- und Innenseite des Glases zu groß ist.

Der Glasblock wurde nach dem Abkühlen mit einer Heiz-Rate von 10 °C/min von Raumtemperatur auf 540 °C erwärmt und dort für 24 Stunden gehalten. Ziel dieses Temperns war es, Poren mit einem Porendurchmesser von 10 nm zu erzeugen.

Da die Feineinstellung der Porengröße für den kleinen Porengrößenbereich sehr stark von den strukturlenkenden Parametern abhängt und sowohl die Temperaturänderungen als auch das Abkühlverhalten nicht exakt gesteuert werden konnten, bestand die Möglichkeit, dass der Porengrößenbereich um ca. 2 nm von der angestrebten Größe abweicht.

Nach der Temperaturbehandlung konnten die Glasplatten in eine Dicke von 200 bis 500 µm gesägt werden. Dabei kamen verschiedene Glassägen zum Einsatz. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Probenpräparation aufgrund unvorhergesehener Probleme über 1,5 Jahre gestaffelt erfolgte. Infolgedessen wurden einige Voruntersuchungen mit Glasplatten durchgeführt, die auf die gleiche Weise hergestellt, aber einer anderen Charge zugeordnet werden mussten. Abschnitt 3.5 beschreibt die Schritte, die zu den einzelnen Proben-

Ensemble der Positronen-Untersuchungen geführt haben. Die dazu verwendeten Voruntersuchungen wurden mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption und Rasterelektronen-Mikroskopie durchgeführt. Im Folgenden sollen diese beiden Techniken vorgestellt werden, da sie eine wesentliche Ergänzung zur PALS darstellen.

3.3. Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption

Die Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption (engl. liquid nitrogen adsorption, LN2-Adsorption) ist eine der gängigsten Methoden zur Analyse mesoporöser Materialien. Sie gehört zur Kategorie der Physisorptions-Messungen und wird oftmals zur Charakterisierung poröser Gläser eingesetzt [132].

Diese Methode basiert auf der Adsorption bzw. Desorption eines Adsorptivs an bzw. von der Oberfläche eines porösen Festkörpers. Zu diesem Zweck wird das Adsorptiv in die Nähe seines Siedepunktes, $-195,8\text{ °C}$ für Stickstoff, abgekühlt und anschließend die Menge des adsorbierten bzw. desorbierten Materials gemessen. Während der Messung wird der Absolutdruck p vom Vakuum bis zum Sättigungsdampfdruck p_0 bei konstanter Temperatur erhöht. Im Anschluss wird das Adsorptiv-Volumen V_{Ads} gegen das Verhältnis p/p_0 aufgetragen. Die resultierende Kurve wird Adsorptions-Isotherme genannt. Die durch Van-der-Waals-Kräfte hervorgerufene Adsorption von Stickstoff an der Probenoberfläche ermöglicht es, Informationen über die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengröße in Abhängigkeit vom relativen Druck zu erhalten [168].

Der gegenläufige Vorgang wird als Desorptions-Isotherme bezeichnet und beschreibt den Verlauf des Adsorptiv-Volumens vom Sättigungsdampfdruck zurück zum Vakuum. Für Systeme, in denen nur Sorptionsvorgänge oder gleichgewichtsnahen Zustände ablaufen, ist die Adsorptions-Isotherme gleich der Desorptions-Isotherme [132]. Nach Sing et al. wird der Verlauf der Isothermen in sechs Physisorptions-Isothermen und vier Hysterese-Schleifen unterteilt, siehe Abbildung 32 [169].

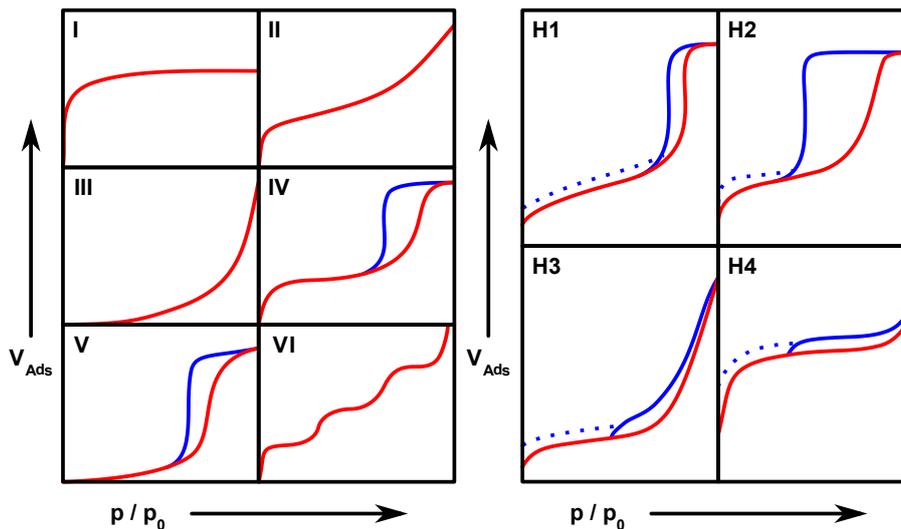


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Stickstoffisothermen (links) und Hysterese (rechts) [169].

- Typ I: mikroporöse Materialien mit relativ kleinen äußeren Oberflächen, bei denen die Aufnahmebeschränkung durch das zugängliche Mikroporenvolumen und nicht durch die innere Oberfläche bestimmt wird. Sehr steiler Anstieg bei niedrigem Druck. Reversibel.
- Typ II: makroporöse Materialien, oft mit einer uneingeschränkten Mono- oder Mehrfachschicht des Adsorptionsmittels. In der Folge geringes adsorbiertes Volumen und nur leichter Anstieg. Die Monoschicht ist im Bereich von 0,05 - 0,3 p/p_0 erreicht. Reversibel.
- Typ III: zeigt ein konvexes Verhalten über den gesamten Bereich. Tritt bei nichtporösen Materialien auf, bei denen die Adsorbat-Adsorptiv-Wechselwirkung sehr gering ist (z. B. Stickstoff auf Polyethylen). Reversibel.
- Typ IV: Isotherme mit Hysterese-Schleife durch Kapillarkondensation in Mesoporen. Adsorption analog zu Typ II. Monoschicht bis 0,3 p/p_0 gefolgt von Kapillarkondensation. Nicht reversibel.
- Typ V: seltene Isotherme mit Hysterese-Schleife ähnlich Typ III. Tritt nur für bestimmte Adsorbat-Adsorptiv-Wechselwirkungen auf. Nicht reversibel.
- Typ VI: stufenweise Mehrschicht-Adsorption auf einer gleichmäßigen, nicht porösen Oberfläche. Stufenhöhe proportional zur Monoschichtkapazität. Reversibel.

Die Hysterese-Schleifen, die bei Isothermen auftreten, sind im Allgemeinen mit Kapillarkondensation in mesoporösen Strukturen verbunden. Darüber hinaus können sie auch durch energetische Abweichungen der Adsorptions- und Desorptionsprozesse, Kavitations- oder Pore-Blocking-Effekte verursacht werden. Die Ursache von Kavitations- oder Pore-Blocking-

Effekten liegt in der Verjüngung von Poreneingängen kleinerer Meso- oder Mikroporen, die erst bei entsprechendem Druck schlagartig überwunden werden [141].

Die Hysterese-Schleifen erscheinen in vielen verschiedenen Formen. Die in Abbildung 32 rechts dargestellten Hysterese-Schleifen H1 und H4 stellen die beiden Extreme dar. Im ersten sind die beiden Zweige nahezu vertikal und über einen weiten Bereich der Gasabsorption parallel, während sie im zweiten nahezu horizontal und über einen weiten Bereich des Relativdrucks parallel verlaufen. Die Typen H2 und H3 können in gewisser Weise als Übergangsbereiche dieser beiden Extreme betrachtet werden. Die Formen der Hysterese-Schleifen eignen sich zur Identifizierung spezifischer Porenstrukturen [169].

Typ H1: Poröse Materialien, die aus Agglomeraten oder kompakten Systemen bestehen; aufgebaut aus gleichmäßigen Kugeln und in regelmäßiger Anordnung. Auch bei zylindrischen Poren mit flaschenhalsförmigen Öffnungen vorzufinden. Es ist eine enge Verteilung der Porengröße zu erwarten.

Typ H2: Die Verteilung der Porengröße und -form ist nicht genau definiert, bspw. bei anorganischen Oxidgelen oder porösen Gläsern. Schwierig zu interpretieren, da Netzwerkeffekte berücksichtigt werden müssen.

Typ H3: Ansammlung plättchenförmiger Partikel, die zu schlitzförmigen Poren führen. Keine zusätzliche Adsorption bei hohen Relativdrücken.

Typ H4: In Analogie zu H3 schmale schlitzförmige Poren, jedoch mit der Indikation zur Mikroporosität

Die Analyse der Isothermen erfolgt unter der Annahme, dass eine mehrlagige Schicht von Stickstoffmolekülen mit einem bekannten Flächenbedarf (0,162 nm² pro Molekül) physisorbiert. Es wurden verschiedene Ansätze zur Berechnung der Porenoberfläche und -verteilung entwickelt, jedoch muss für die Anwendbarkeit der einzelnen Methoden auch die Form der Isotherme berücksichtigt werden [132].

Die physikalische Grundlage für fast alle Methoden bildet das Phänomen der Kapillarkondensation und die damit verbundene Kelvin-Gleichung [170]:

$$\ln\left[\frac{p}{p_0}\right] = \frac{2 \gamma V_l \cos[\theta]}{R T r_k} \quad (60)$$

mit γ der Oberflächenspannung, V_l dem Molvolumen der kondensierten Flüssigkeit, θ dem Kontaktwinkel, r_k dem Krümmungsradius, R der Gaskonstante und T der Temperatur.

Die gegenwärtig am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung der Porenverteilung ist die von Barrett, Joyner und Halenda entwickelte BJH-Methode [171]. Dabei wird

angenommen, dass das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der adsorbierten Phase während der Desorption primär nur von zwei Mechanismen bestimmt wird. Zum einen die physikalische Adsorption an den Porenwänden und zum anderen die Kapillarkondensation im Kapillarvolumen [171]. Betrachtet man ein System von offenen, zylindrischen Poren mit gleichen Radien, die auf Änderungen des Relativdrucks in gleicher Weise reagieren, so kann für die Reduktion des Relativdrucks p/p_0 angenommen werden, dass die physikalisch adsorbierten Schichten in der Kapillare mit infinitesimalen Änderungen verdampft werden können. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass alle Poren gefüllt sind $p/p_0 > 99,5 \%$, bevor die Desorption beginnt. Wenn anschließend der Partialdruck schrittweise reduziert wird, werden die Poren entsprechend ihrer Radien nacheinander entleert. Das Volumeninkrement pro Druckinkrement setzt sich aus einem Teil des desorbierten Stickstoffs und einem Teil der abnehmenden Adsorptiv-Schichten der Oberflächen zusammen.

Da die BJH-Methode auf der Kelvin-Gleichung beruht, gelten auch für diesen Ansatz verschiedene Randbedingungen. Diese umfassen eine statische Porenform, keine Porenblockierung und die allgemeine Anwendbarkeit der Kelvin-Gleichung. Weiterhin beeinflussen nur die Porengröße und Porenform den Flüssigkeitsmeniskus, d. h. das Verhalten der Adsorptionsprozesse erfolgt analog zu Referenzmaterialien. Darüber hinaus ist als untere Grenze der Methode eine Porengröße von 2 nm zu berücksichtigen, da bei kleineren Poren nicht mehr davon ausgegangen werden kann, dass sich ein Flüssigkeitsmeniskus bildet [132].

3.4. Rasterelektronen-Mikroskopie

Eine weitere Methode zur Untersuchung der Hohlraumstruktur von porösen Festkörpern ist, neben der PALS oder der LN2-Adsorption, die Rasterelektronen-Mikroskopie (engl. scanning electron microscope, SEM). Bei diesem Verfahren wird ein fokussierter Elektronenstrahl mit Hilfe von Steuer-Spulen über die Probenoberfläche gerastert, siehe Abbildung 33.

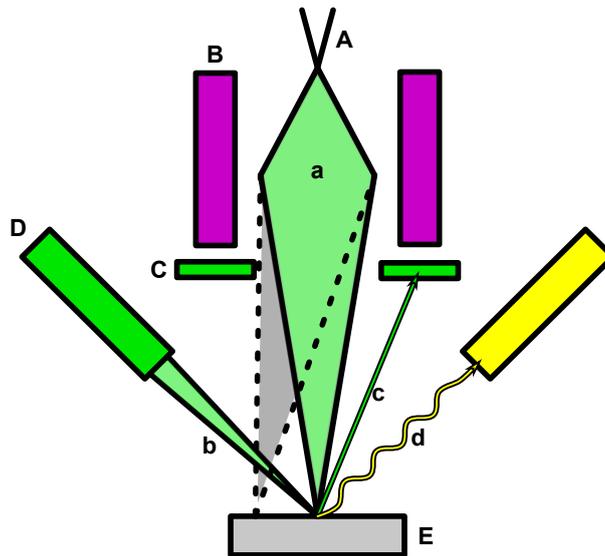


Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Rasterelektronen-Mikroskops [122].
a) Primär-Elektronen, b) Sekundär-Elektronen (SE), c) Rückstreu-Elektronen (BSE),
d) Röntgenstrahlung, A) Elektronenquelle, B) Lenk-Spulen, C) BSE-Detektor,
D) SE-Detektor, E) Probe

Die hochenergetischen Elektronen erzeugen im Wesentlichen drei verschiedene Arten von Signalen, die zur Probencharakterisierung verwendet werden. Die rückgestreuten (engl. backscattered electrons, BSE) und die sekundären Elektronen (SE) des Hauptstrahls dienen als kontrastgebende Signale. Die Orientierung der Probenoberfläche führt zu einer mehr oder weniger starken Zählrate in den entsprechenden Detektoren. Oberflächen, die parallel zum Detektor verlaufen, erscheinen im rekonstruierten Bild heller, während andere Orientierungen dunkler dargestellt werden. Da alle Signalgrößen empfindlich auf unterschiedliche Kernladungszahlen reagieren, können auch Aussagen über die Zusammensetzung der Materialien getroffen werden. Dies führt zu einem zusätzlichen Kontrast an Materialübergängen mit unterschiedlichen Kernladungszahlen. Während die Sekundär-Elektronen primär aus dem oberflächennahen Bereich stammen, liefern die rückgestreuten Elektronen Informationen aus tieferen Schichten der Probe [172].

Die Auflösungsgrenze moderner SEM-Systeme liegt bei etwa 5 nm. Aufgrund von Aufladungseffekten können jedoch nicht alle Proben mit dieser Auflösung untersucht werden. Isolierende Materialien werden während der Messung lokal statisch aufgeladen und verändern dadurch

den Fokus und die Position des Strahls. Dies führt bei der Bildrekonstruktion zu zeitlich veränderlichen Intensitätsschwankungen, die das Bild unscharf erscheinen lassen.

Eine Möglichkeit, dieses Phänomen zu verhindern, besteht darin, die isolierenden Proben mit einem leitfähigen Film aus Gold, Chrom oder Kohlenstoff zu bedampfen. Dies kann die Aufladungseffekte stark reduzieren, sorgt andererseits aber auch dafür, dass kleinere Poren im System geschlossen und damit unsichtbar werden [122]. Die Abbildung 34 und Abbildung 35 zeigen poröse Glaskörper, zum einen mit goldbedampfte Mikroglasskugeln und zum anderen mit chrombedampfte Glasplatten mit einer dünnen porösen Schicht. Die schwammartige Struktur der extrahierten Bereiche ist zu erkennen. Die Glaskugel in Abbildung 34 wurde vollständig extrahiert, während die Platte in Abbildung 35 nur einer sauren Extraktion unterzogen wurde.

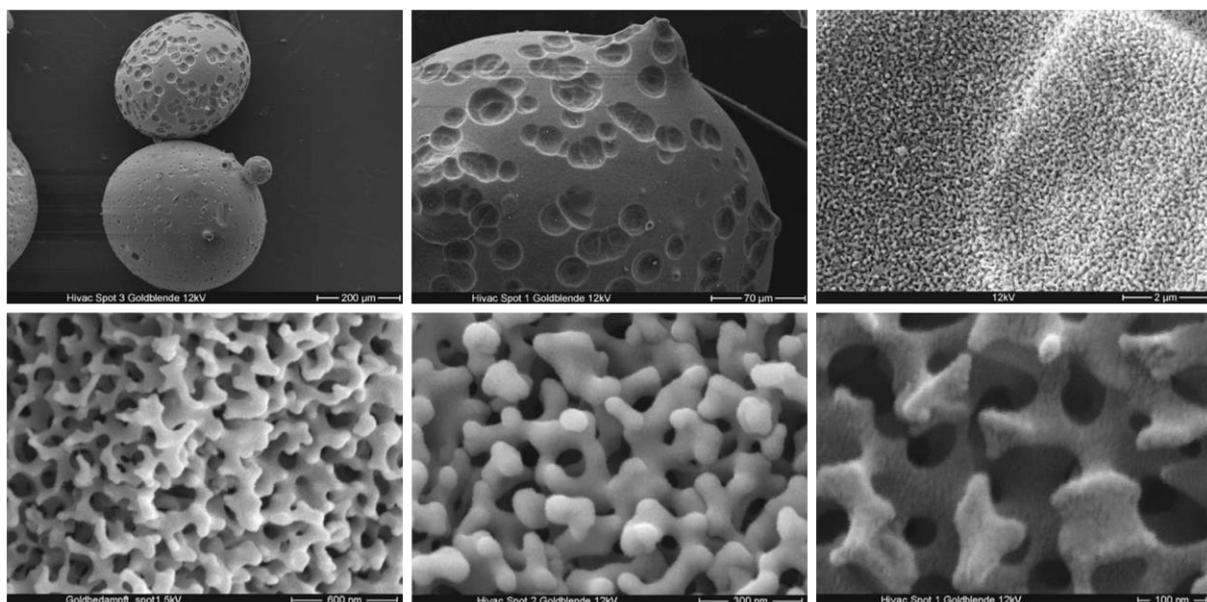


Abbildung 34: SEM Aufnahmen gold-bedampfter poröser Mikroglasskugeln [132].

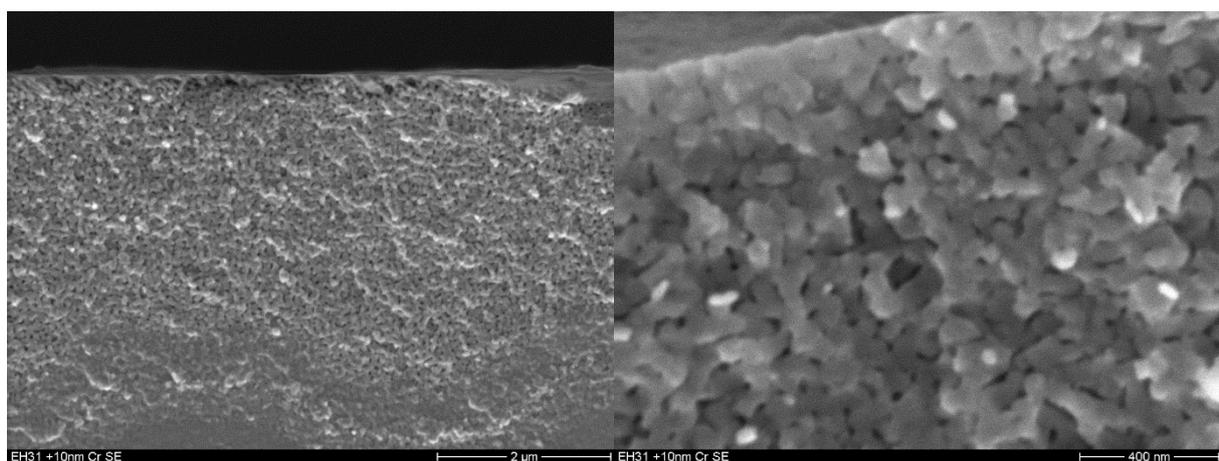


Abbildung 35: SEM Aufnahmen chrom-bedampfter poröser Glas-Schicht.

Eine Erweiterung des SEM ist die Untersuchung von isolierenden Proben in einer spezifischen Umgebung (engl. environment). Das sogenannte ESEM (engl. environmental scanning

electron microscope) verwendet verschiedene Gase, wie Wasserdampf, Stickstoff oder Luft, bei unterschiedlichen Gasdrücken von 13 bis 1300 Pa [173]. Diese Gase sind in der Lage, die geladene Probe gleichmäßig zu entladen. Allerdings hat dieser Ansatz den Nachteil, dass durch die schlechteren Vakuumbedingungen auch die Strahlführung negativ beeinflusst wird, sodass es zu einer Verschiebung der unteren Auflösungsgrenze kommt. In Abbildung 36 ist ein Beispiel für ein ESEM-Bild aufgeführt.

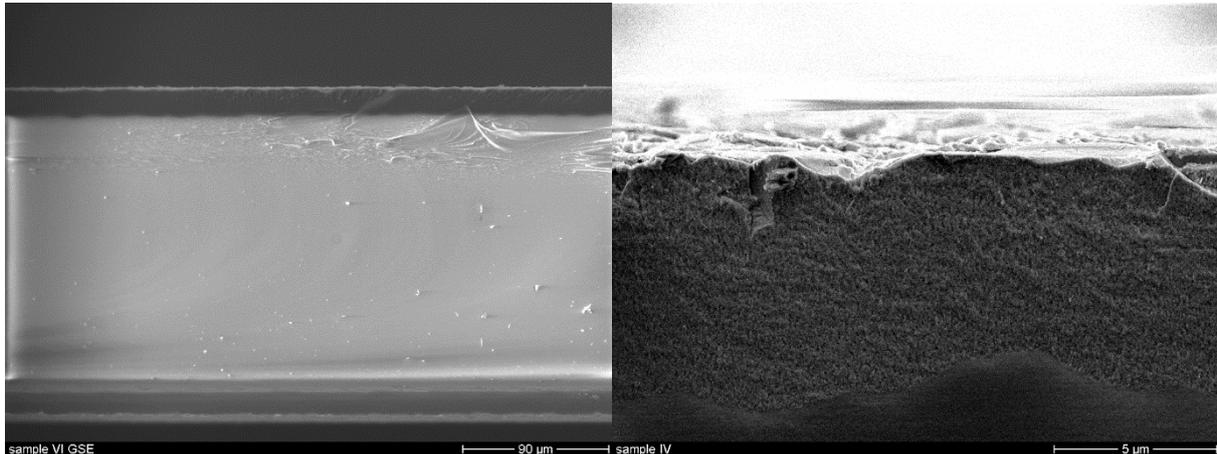


Abbildung 36: ESEM Aufnahmen gebrochener poröser Glasplatte mit dünner poröser Schicht und nicht porösem Mittelteil.

3.5. Herstellung von porösen Schichten

Eine Zielstellung des Forschungsprojektes war die Erzeugung einer sehr dünnen porösen Glas-Schicht durch selektive Extraktion einer NBS-Glasplatte unter kontrollierten Bedingungen. Anschließend soll diese Schicht mit einer Positronen-Strahl-Anlage charakterisiert werden. Da den Tiefenprofilen von Positronen-Strahl-Anlagen gewisse Grenzen gesetzt sind, müssen die Schichten dünner als 1 µm gefertigt werden, um sie untersuchen zu können. Die Voruntersuchungen bis zu den ersten sehr dünnen porösen Glas-Schichten und die hergestellten Proben-Ensemble werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.5.1. Voruntersuchungen

Das unporöse Ausgangsglas wurde wie in den oberen Abschnitten beschrieben thermisch behandelt und in 0,2 mm dicke Platten gesägt. Um die Extraktionsrate besser abschätzen zu können, wurden diese Platten unter normalen Extraktionsbedingungen, jedoch für vergleichsweise kurze Zeiträume, einer Säure- oder Basenbehandlung ausgesetzt. Die Platten werden in der Regel über mehrere Stunden extrahiert, um sicherzustellen, dass die natriumreiche Boratphase vollständig entfernt wurde. In diesem Fall wurde die Extraktion jedoch nur für wenige Sekunden durchgeführt. Die Proben mit den porösen Glas-Schichten werden folgend über CPGL (engl. controlled pore glass layer) abgekürzt.

Name	Säure-Konz. in mol/l	Zeit in Säure in s	Basen-Konz. in mol/l	Zeit in Base in s
*CPGL-1-1	1	5	0,5	300
CPGL-1-2	1	10	0,5	300
CPGL-1-3	1	20	0,5	300
CPGL-1-4	1	40	0,5	300
CPGL-1-5	1	80	0,5	300
CPGL-1-6	1	160	0,5	300
*CPGL-1-7	1	320	0,5	300
*CPGL-1-8	1	640	0,5	300

Tabelle 1: CPGL Proben-Ensemble 1, *Rissbildung

Die Platten wurden für die vorgegebenen Zeiträume einer 1-molaren Salzsäure ausgesetzt und manuell in der Lösung geschwenkt. Im Anschluss wurde die Reaktion in destilliertem Wasser gestoppt. Die Proben CPGL-1-1, -6 und -7 zeigten, dass eine zu schnelle Verdampfung des destillierten Wassers, verursacht durch eine Heizplatte, zu einer spinnennetzartigen Rissbildung führt. Dies hatte zur Folge, dass die Proben für weitere Messungen nicht mehr nutzbar waren. Um die Reaktion zu stoppen und die Wahrscheinlichkeit einer Rissbildung zu verringern, wurden alle nachfolgenden Platten anstelle mit einer Heizplatte mit einem Tuch getrocknet und anschließend für 2 Stunden in einem Trockenschrank gelagert. Die getrockneten Proben konnten nun 5 Minuten lang mit 0,5-molarer Natronlauge weiter extrahiert werden, um die in Abschnitt 3.2.2 erwähnte feindisperse Phase zu lösen. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden ESEM-Messungen durchgeführt, siehe Abbildung 37.

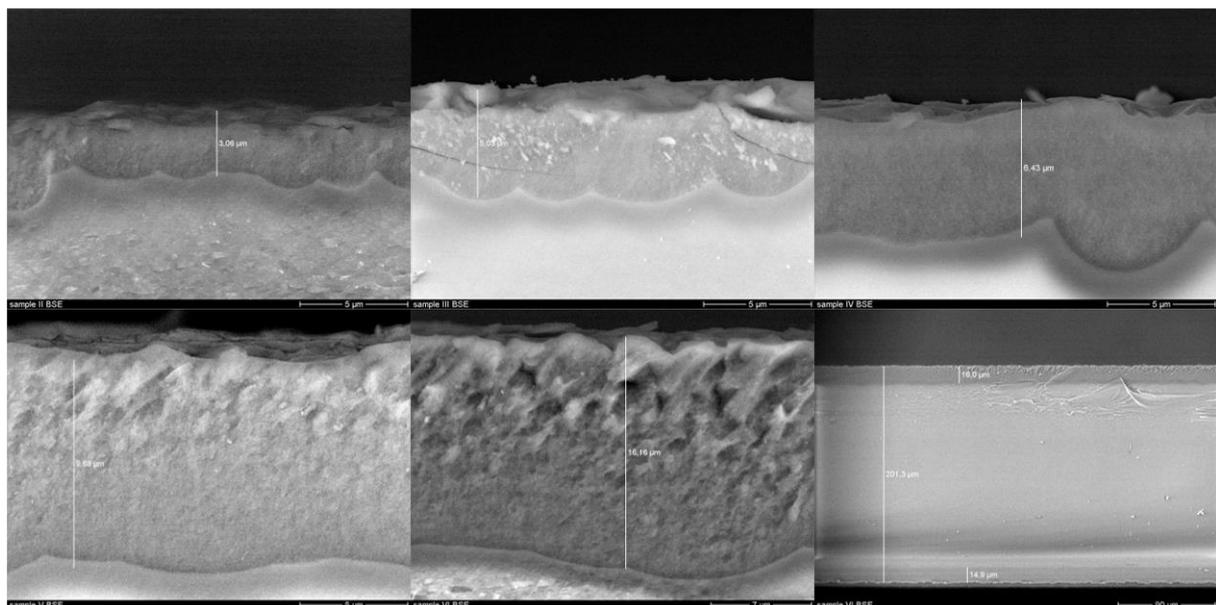


Abbildung 37: ESEM-Aufnahmen Proben CPGL-1-2 bis -6 und ein Gesamt-Querschnitt einer CPGL-Platte: CPGL-1-2 3 µm, CPGL-1-3 5 µm, CPGL-1-4 7 µm, CPGL-1-5 10 µm, CPGL-1-6 16 µm.

Die Schichtdicken konnten daraufhin gegen die Zeit in der Säure aufgetragen werden, siehe Abbildung 38. Dabei ist der Verlauf der zeitlichen Abhängigkeit vergleichbar mit Gleichung (54). Der Offset von etwa 1,2 μm lässt sich auf die beginnende Extraktion während des Sägeprozesses zurückführen. Das Kühlwasser des Sägeblattes wird in den Spalt und damit an die Oberfläche der Platte transportiert, wo es die wasserlösliche, natriumreiche Boratphase über die gesamte Sägezeit extrahiert. Um dieses Phänomen zu unterdrücken müssten die Platten vor der Phasentrennung gesägt und anschließend thermisch behandelt werden. Die gemessenen Schichtdicken zeigen deutlich, dass die Schichtstärke selbst bei drastischer Zeitverkürzung den gewünschten Bereich weit überschreitet.

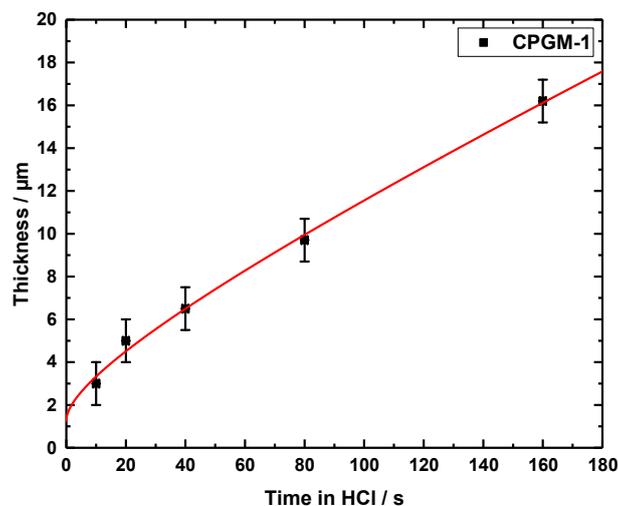


Abbildung 38: Verlauf der Schichtdicke gegen die Zeit in der Säure.

Name	Säure-Konz. in mol/l	Zeit in Säure in s	Basen-Konz. in mol/l	Zeit in Base in s
CPGL-2-1	0,1	300	0,5	0
CPGL-2-2	0,1	600	0,5	0
CPGL-2-3	0,1	900	0,5	0
CPGL-2-4	0,1	1800	0,5	0
CPGL-2-5	0,1	3600	0,5	0
CPGL-2-6	0,1	5400	0,5	0
CPGL-2-7	0,01	300	0,5	0
CPGL-2-8	0,01	600	0,5	0
CPGL-2-9	0,01	900	0,5	0
CPGL-2-10	0,01	1800	0,5	0

Tabelle 2: CPGL Proben-Ensemble 2

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde die Salzsäurekonzentration im zweiten Ensemble auf 10 % bzw. 1 % des Ausgangswertes reduziert und die Zeiten für die Schichtbildung erhöht. Eine basische Extraktion wurde für diese Proben nicht durchgeführt, um den Einfluss dieses Parameters auszuschließen.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte in gleicher Weise wie beim ersten Proben-Ensemble, wobei vorerst nur die Proben CPGL-2-7 bis -10 untersucht wurden. Dabei wurde festgestellt, dass selbst bei einer um den Faktor 100 reduzierten Säurekonzentration die Extraktionsgeschwindigkeit so groß war, dass die ersten hundert Nanometer der porösen Schicht innerhalb der ersten Sekunden aus dem Material herausgelöst wurden, siehe Abbildung 39.

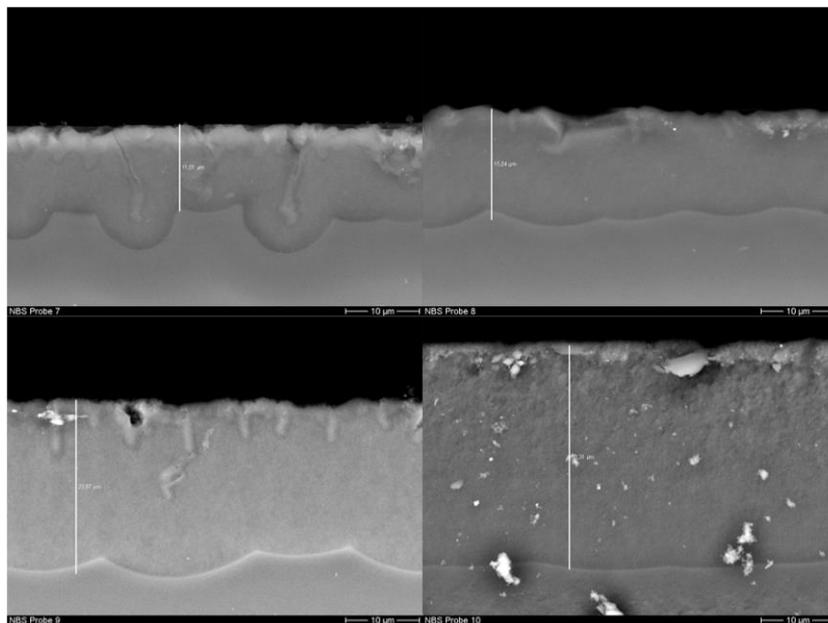


Abbildung 39: ESEM-Aufnahmen der Proben CPGL-2-7 bis -10: CPGL-2-7 12 μm , CPGL-2-8 15 μm , CPGL-2-9 24 μm , CPGL-2-10 30 μm .

3.5.2. Poröse Glas-Schichten

Zur Vorbereitung der Positronen-Experimente wurde ein drittes und viertes Proben-Ensemble hergestellt. Basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde dieses an die prognostizierte Extraktionsrate angepasst. Zudem wurden alle Platten nach dem Sägen von beiden Seiten für 1 min mit 1200 p granuliertem Schleifpapier behandelt und für 2 s in Ethanol gespült. Auf diese Weise sollte die oberste poröse Schicht, die durch den Sägeprozess entstanden war, entfernt werden. Die Zeit der Probe im Ethanolbad ist bei der Fehlerbetrachtung zu berücksichtigen, da die ersten Extraktionsvorgänge auch in einer Ethanollösung eingeleitet werden können.

Name	Säure-Konz. in mol/l	Zeit in Säure in s	Basen-Konz. in mol/l	Zeit in Base in s
CPGL-3-1	0,005	0	0,005	0
CPGL-3-2	0,005	2	0,005	0
CPGL-3-3	0,005	4	0,005	0
CPGL-3-4	0,005	9	0,005	0
CPGL-3-5	0,005	16	0,005	0
CPGL-3-6	0,005	25	0,005	0
CPGL-3-7	0,005	36	0,005	0
CPGL-3-8	0,005	49	0,005	0
CPGL-3-9	0,005	64	0,005	0
CPGL-3-10	0,005	81	0,005	0
CPGL-3-11	0,005	100	0,005	0

Tabelle 3: CPGL Proben-Ensemble 3

Das dritte Proben-Ensemble enthält Platten, die ausschließlich sauer extrahiert wurden. Um sicherzustellen, dass die Schichtdicken im gewünschten Bereich liegen, wurden für die längsten Extraktionszeiten erneut ESEM-Aufnahmen durchgeführt. Die dickste Schicht lag unter 3 μm , somit war dieses Ensemble für die Untersuchung mit Positronen nutzbar.

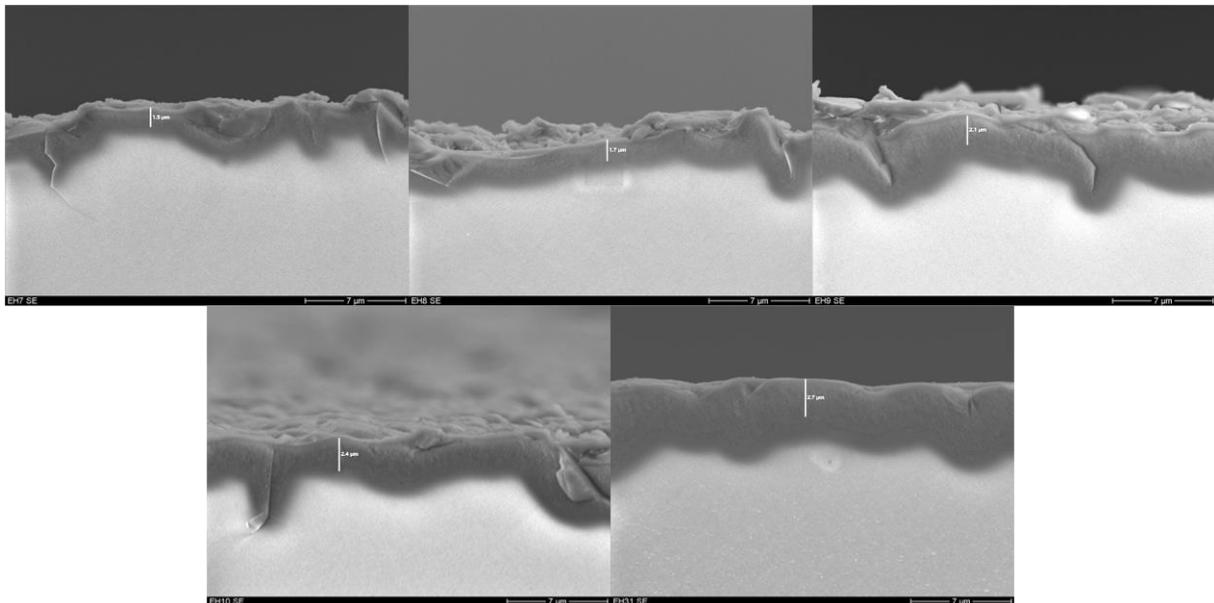


Abbildung 40: ESEM-Aufnahmen Proben CPGL-3-7 bis -11: CPGL-3-7 1,5 μm , CPGL-3-8 1,7 μm , CPGL-3-9 2,1 μm , CPGL-3-10 2,4 μm , CPGL-3-11 2,7 μm .

Es stellte sich heraus, dass die Grenzflächen zwischen porösen und nicht porösen Bereichen aufgrund von Aufladungseffekten schwer zu unterscheiden waren. Auch die Oberflächenrauigkeit machte es schwierig, die genaue Schichtdicke zu bestimmen. Eine Beschichtung mit Chrom hätte die Auflösung erhöht, aber auch die Mikroporen bedecken oder füllen können.

Grundlage des vierten Proben-Ensembles war die längste Säureextraktionsperiode des dritten Ensembles. Zu diesem Zweck wurden acht Platten unter identischen Bedingungen sauer extrahiert und anschließend unterschiedlich lange alkalisch behandelt. Dieses Experiment zielte darauf ab, eine weitere Schicht zu erzeugen, in der das feindisperse SiO₂ ausgespült wurde.

Name	Säure-Konz. in mol/l	Zeit in Säure in s	Basen-Konz. in mol/l	Zeit in Base in s
CPGL-4-1	0,005	100	0,005	0
CPGL-4-2	0,005	100	0,005	2
CPGL-4-3	0,005	100	0,005	4
CPGL-4-4	0,005	100	0,005	9
CPGL-4-5	0,005	100	0,005	16
CPGL-4-6	0,005	100	0,005	25
CPGL-4-7	0,005	100	0,005	36
CPGL-4-8	0,005	100	0,005	49

Tabelle 4: CPGL Proben-Ensemble 4

Für dieses Proben-Ensemble wurden keine weiterführenden ESEM-Messungen durchgeführt, da aus den Untersuchungen der Probe CPGL-3-11 ersichtlich war, dass die Schichtdicken schon über das maximale Implantationsprofil der Positronen-Anlage hinausging. Zusätzlich wäre eine Differenzierung der einzelnen porösen Strukturen, aufgrund der Auflösungsgrenzen des ESEM, äußerst schwierig.

3.5.3. Poröse Schichten mit Kohlenstoff-Deckschicht

Wie aus Abschnitt 2.6.3 bekannt ist, kann ein oPs in offenporigen Systemen das Material durch die Öffnungen wieder verlassen. Um diesen Effekt zu verhindern bzw. um zu überprüfen, ob eine Veränderung der gemessenen Lebensdauer durch das austretende Positronium festgestellt werden kann, wurden vollständig sauer extrahierte Membranen mit einer dünnen Kohlenstoff-Deckschicht versehen. Die Membranen durchliefen eine ähnliche Temperaturbehandlung, wie die CPGL-Proben, und hätten eine Zielporengröße nach vollständig saurer und basischer Behandlung von ca. 10 nm.

Name	Schichtdicke Quarz in nm	Schichtdicke ESEM in nm
EH 1	0	n. u.
EH 2	9	n. u.
EH 3	26	70
EH 5	54	160
EH 4	78	n. u.

EH 8	103	190
EH 6	150	280
EH 7	206	n. u.

Tabelle 5: Kohlenstoff-Proben-Ensemble.

Die Kohlenstoff-Schicht sollte verhindern, dass das oPs das Netzwerk verlässt. Hierzu wurden unterschiedlich dicke Kohlenstoff-Schichten auf das Material aufgebracht. Die Dicke der Schichten wurde während des Beschichtungsprozesses mit einem Quarzschwingkristall bestimmt, dessen Frequenz sich entsprechend der Zunahme der Schichtdicke änderte. Dieser Kristall lieferte jedoch keine zuverlässigen Werte, sodass die Schichtdicke durch ein SEM validiert werden musste.

Es stellte sich heraus, dass die Schichten zum Teil starke Inhomogenitäten aufwiesen, was die Bestimmung der Schichtdicke mit einem SEM extrem schwierig machte. Dieses bildete nur einen kleinen Ausschnitt der gebrochenen Membran ab, wie sie bspw. in Abbildung 41 zu sehen sind.

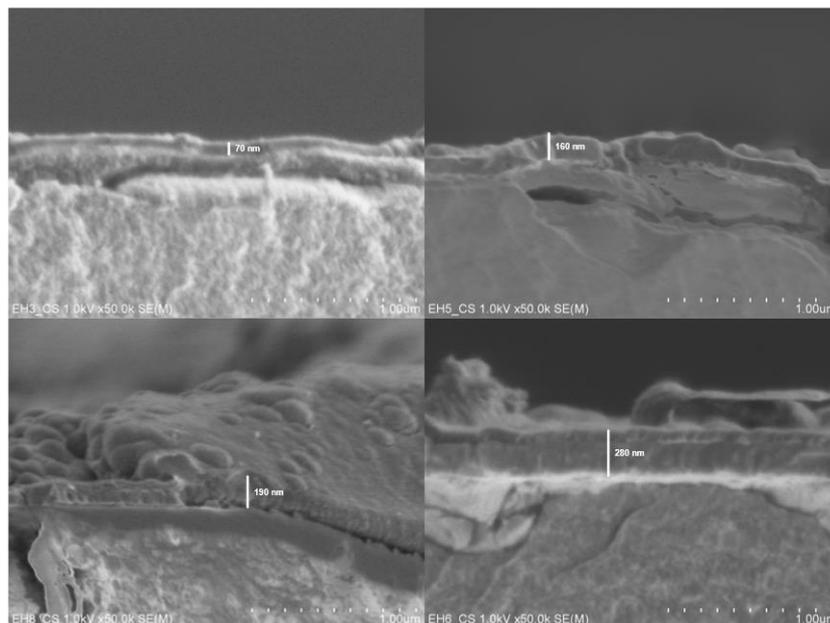


Abbildung 41: SEM-Aufnahmen der Grenzfläche Glas-Membran und Kohlenstoff-Deckschicht.

Weiterhin wurde für eine Probe dieser Charge die Porengröße ohne Deckschicht mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption bestimmt, siehe Abbildung 42. Der ausgeprägte Peak um 3 nm deutet darauf hin, dass sich erwartungsgemäß eine feindisperse Ausscheidung in den Poren befindet. Der Peak bei 10 nm weist auf ungefüllte Poren der Zielporengröße hin, die theoretisch erst nach der alkalischen Behandlung sichtbar werden würden.

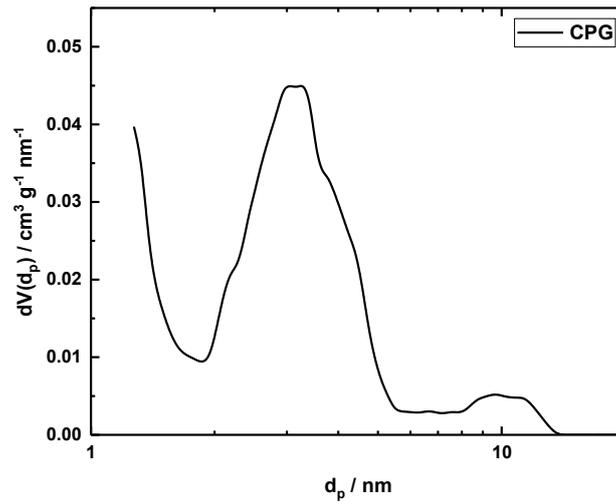


Abbildung 42: Porengrößen-Verteilung einer Glas-Membran aus einer LN2-Adsorbtiions-Messung.

Die Ergebnisse der Positronen-Untersuchungen dieser Membranen werden in Abschnitt 7.2 ausführlich, einschließlich einer Möglichkeit die Schichtdicke inhomogener Systeme mit Hilfe eines Positronen-Strahl-Systems zu approximieren, beschrieben.

4. Digitale Optimierung der PALS

Bereits 1973 begann die Optimierung von Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrometern mit der Einführung der digitalen Stabilisierung der analogen Zeiterfassung [174]. Es dauerte fast 30 Jahre, bis Positronen-Gruppen in Japan [175], [176] und Finnland [177], [178] die ersten vollständig digitalen Lebensdauer-Spektren aufzeichneten.

In den folgenden Jahren gab es in vielen anderen Laboren und Ländern [179]–[182] eine weitreichende Umstellung von analoger auf digitale Messtechnik. Die Vorteile der digitalen Datenerfassung wurden immer deutlicher. Die verbesserte Qualität und Auflösung der Lebensdauer-Spektren [183], die einfache Inbetriebnahme eines Messplatzes, die freie Wahl von Zeitfenstern oder Kanaldispersionen, die Implementierung von Filter-Algorithmen [184], die erhöhte Langzeit- und Temperaturstabilität [185] sowie die hohe Funktionalität und Flexibilität sind nach wie vor der Grund dafür, dass immer mehr Gruppen zu einem digitalen Messplatz wechseln oder diesen weiter optimieren. In digitalen Systemen wird ein einmal digitalisierter Impuls immun gegen Verzerrung, elektronisches Rauschen oder andere Betriebsschwankungen. Darüber hinaus können die Rohdaten des Detektorimpulses für die Offline-Analyse archiviert werden, wodurch der Anwender eine bessere Kontrolle über die Analyseparameter erhält [186].

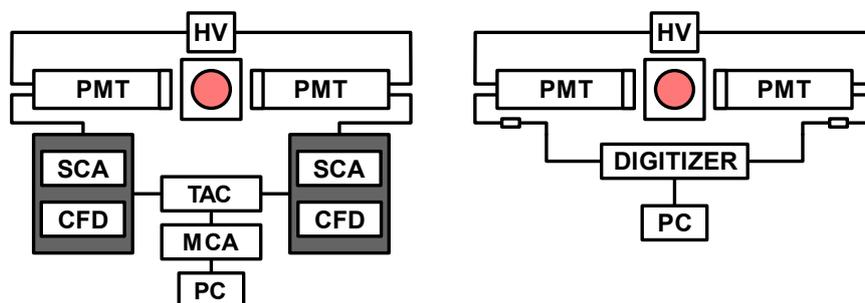


Abbildung 43: Schematische Darstellung eines digitalen (links) und analogen (rechts) PALS-System, Aufbau: Hochspannungs-Versorgung (HV) Photomultiplier Tube (PMT), Digitizer, Personal Computer (PC), Single Channel Analyser (SCA), Constant Fraction Diskriminator (CFD), Time to Amplitude Converter (TAC) und Multi Channel Analyser (MCA).

Grundlage des digitalen PALS (DPALS) ist die Digitalisierung des Spannungsimpulses der Photomultiplier-Röhren (engl. photomultiplier tubes, PMT) mit Hilfe eines Digitizers. Dieser ersetzt das SCA-, CFD-, TAC- und MCA-Modul, welches in analogen Systemen verwendet wird, siehe Abbildung 43. Die Analyse der Impulse und die anschließende Berechnung der Positronen-Lebensdauer erfolgt durch die an den Digitizer gekoppelte Software. Die direkte Beobachtung des PMT-Impulses erlaubt es, präziser auf Schwankungen oder Artefakte des Impulses zu reagieren, als dies mit analogen Komponenten möglich gewesen wäre, da selbst kleinste Unterschiede zu Referenz-Impulsen erkannt werden. Darüber hinaus kann die Impulsverarbeitung sowohl in der Firmware des Digitizers als auch in der Software leicht modifiziert

werden, sodass Verbesserungen oder besondere Funktionen ohne Hardwareänderungen implementiert werden können.

Die digitale Datenerfassung hat ebenfalls Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Experiments, da archivierte Metadaten geladen, Systeme ferngesteuert, netzwerkbasierende Verbindungen implementiert oder eine Selbstkalibrierung ohne spezielle Hardware durchgeführt werden kann. Die Überwachung von Temperatur-Drifts oder der Verlauf der Zählrate sind nur einige Punkte, die einen solchen Messplatz auszeichnen.

Nachteilig ist der finanzielle Aufwand, der mit der Anschaffung eines Digitizers verbunden ist sowie die Entwicklungskosten bzw. -zeiten einer entsprechenden Software. Die Entwicklung von preiswerteren und leistungsfähigeren Digitizern und Prozessoren wird kontinuierlich vorangetrieben. Es gibt derzeit kommerzielle PALS-Systeme [187], doch aufgrund der rasanten Entwicklung im Bereich der digitalen PALS sind diese nebensächlich.

Die Bandbreite sowie die horizontale und vertikale Auflösung des Digitizers zählen zu den wesentlichen Parametern eines DPALS-Systems. Eine Übersicht dieser Parameter und ihrer Auswirkungen auf die Zeitauflösung findet sich in [188]. Im Folgenden werden die Grundlagen für die softwareseitige Leistungs- und Qualitätsoptimierung, der mit diesem Forschungsprojekt verbundenen Datenaufnahme und -verarbeitung, beschrieben.

4.1. Digitalisierung

Die Schlüsselkomponente eines DPALS-Systems ist der Digitizer. Er ist das Bindeglied zwischen dem Photomultiplier und dem Computer. Demzufolge ist der Digitalisierungs-Prozess entscheidend für die Qualität des Impulses bzw. der Datenverarbeitung. Drei Parameter des Digitizers sind dabei besonders zu berücksichtigen: analoge Bandbreite, Abtastrate und vertikale Auflösung.

Im Allgemeinen bezeichnet die Digitalisierung, die Umwandlung eines kontinuierlichen Signals, z. B. der Anodenspannung eines PMT, in diskrete binäre Werte für definierte Zeitintervalle mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers (engl. analog digital converter, ADC). Das analoge Signal $U[t]$ wird in die zeit- und wertediskrete Reihe $N[i]$ überführt und kann dann von einem Computer weiterverarbeitet werden, siehe Abbildung 44. Die Umwandlung eines analogen in ein digitales Signal kann dabei in zwei Abschnitte unterteilt werden: Abtastung und Quantisierung.

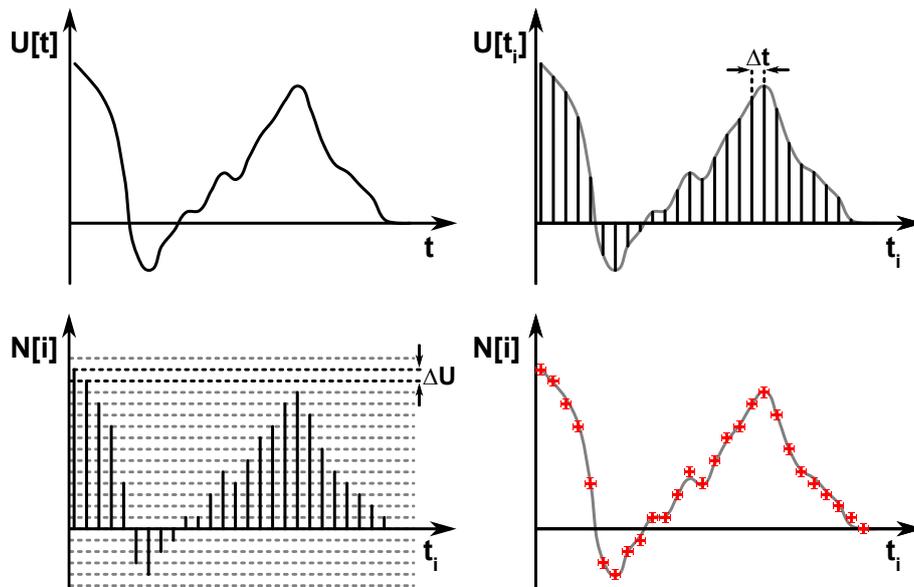


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Digitalisierung eines kontinuierlichen Signals $U[t]$ zu einem diskreten Signal $N[i]$ mit Δt dem Abtastintervall und ΔU der vertikalen Quantisierung.

Die Abtastung wird durch die horizontale Auflösung oder auch Abtastrate des Digitizers bestimmt. Sie beschreibt die Frequenz, mit welcher die Spannung aufgezeichnet und gespeichert wird. Ihr reziproker Wert ist das Abtastintervall Δt , die Zeit, die zwischen zwei Spannungswerten verstreicht, bevor ein neuer Wert aufgezeichnet wird. Folglich hat die Abtastrate einen direkten Einfluss auf die gespeicherte Impulsform. Beispielsweise zeichnet ein Digitizer mit einer Abtastrate von 4 GS/s⁵ alle 250 ps einen Messpunkt auf. Treten Schwankungen innerhalb des Abtastintervalls auf, wirkt sich dies negativ auf alle nachfolgenden Berechnungen aus, da diese in der Regel auf äquidistanten Abtastpunkten, auch Stützstellen genannt, basieren. Da der ADC jedoch mit einem hochpräzisen Schwingquarz synchronisiert ist, beträgt dieser Fehler nur wenige Femtosekunden und kann für die meisten Anwendungen vernachlässigt werden.

Die Begrenzung der Abtastrate ist eine grundlegende Frage der Digitalisierung eines Signals. Es liegt nahe, dass bei zu geringer Abtastrate schnelle Schwankungen des Signals nicht erkannt werden, oder bei unverhältnismäßig schneller Abtastung eine zu große Anzahl von Stützstellen übertragen, gespeichert und verarbeitet werden müssen [186]. Die untere Grenze der Abtastfrequenz für eine definierte Impulsform ist durch das Nyquist-Shannon-Theorem gegeben [189]. Demnach ergibt sich die Abtastfrequenz aus dem Doppelten der Grenzfrequenz des Impulses. Es folgt aus dieser Überlegung, dass ein Abtastintervall von 500 ps für einen Impuls mit einer Anstiegszeit von 2 ns ausreicht, um einen Interpolations-Algorithmus anzuwenden.

⁵ Giga-Samples pro Sekunde

Im nächsten Schritt, der so genannten Quantisierung, werden die kontinuierlichen Werte des abgetasteten Signals in diskrete Werte umgewandelt. Die Umrechnung der analogen Spannungswerte $U[t_i]$ in einen diskreten numerischen Wert $N[i]$ ist durch die Zuordnung der Spannungswerte zu definierten Intervallen mit bekannter Breite gegeben. Die vertikale Auflösung beschreibt die maximale Anzahl der vom ADC vorgegebenen Intervalle innerhalb des dynamischen Bereichs⁶. Im Allgemeinen werden die Intervalle in 2er-Potenzen dargestellt:

$$\Delta U = \frac{U_{\text{Max}}}{2^v} \quad (61)$$

mit ΔU dem Quantisierungsintervall, U_{Max} dem Eingangsspannungsbereich und v der Anzahl der Bits des ADC.

Damit ergeben sich für einen 10-Bit-Digitizer mit 1 V Eingangsspannungsbereich 1024 Einzelpegel von jeweils 976,6 μV . In Analogie zur horizontalen Auflösung hat dieser Parameter auch einen direkten Einfluss auf die gespeicherte Impulsform. So können, wie in Abbildung 44 zu sehen ist, bestimmte Werte über- oder unterrepräsentiert werden. Es zeigt sich, dass eine Digitalisierung mit mehr als 10 Bits zu einer signifikanten Verbesserung der Zeitauflösung in PALS-Systemen beiträgt [188], da das quantisierte Signal mit zunehmender Anzahl an Bits sich den ursprünglichen Werten des kontinuierlichen Signals annähert. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die Herstellerangabe der vertikalen Auflösung nicht der tatsächlichen Genauigkeit bzw. Leistungsfähigkeit des ADC entspricht. Die effektive Anzahl an Bits (engl. effective number of bits, ENOB) ist ein Kennwert des ADC, welcher die tatsächliche Auflösung angibt. Durch Einbeziehung der Auswirkungen aller Rausch- und Verzerrungsquellen in den Parameter SINAD (Signal-to-noise and distortion ratio) wird der ENOB berechnet als [186]:

$$\text{ENOB} = \frac{\text{SINAD}_{\text{dB}} - 1,76}{6,02} \quad (62)$$

Wobei der Parameter SINAD das Signal-Rausch-Verhältnis und die gesamte harmonische Verzerrung kombiniert. Der ENOB-Wert kann gemessen werden, durch Einspeisung eines Sinussignals bei vollem Pegel in den Wandler und anschließender Berechnung der tatsächlichen Auflösung anhand der Abweichung vom Sollwert.

Während der Takt der Digitalisierung durch die Abtastfrequenz gegeben ist, beschreibt die Bandbreite des Digitizers die Sinuswelle mit der höchsten Frequenz, die noch mit minimaler Dämpfung digitalisiert werden kann. Sie wird auch als die analoge Auflösung des Digitizers bezeichnet. Sobald das sinusförmige Eingangssignal auf 70,7 % seines ursprünglichen

⁶ Bereich zwischen oberer und unterer Grenze der Eigenspannung eines Digitizers

Wertes reduziert worden ist, wird seine Frequenz als analoge Bandbreite definiert. Diese Schwelle wird auch als -3-dB-Grenze bezeichnet. Tests haben gezeigt, dass eine zu kleine analoge Bandbreite die Impulsform zu stark verschmiert und folglich die Zeitauflösung verschlechtert. Da jedoch hochauflösende ADC in der Regel mit hinreichend großer Analogbandbreite hergestellt werden, ist dieser Kennwert bei der Auswahl geeigneter Digitizer für PALS-Messsysteme von untergeordneter Bedeutung.

In den letzten Jahren wurden neben den Formgebungsparametern Abtastrate, Bandbreite und vertikaler Auflösung zunehmend auch Verarbeitungs- und Analyseverfahren in den Digitizer integriert. Mit dem Aufkommen moderner programmierbarer elektrischer Schaltungen (engl. field programmable gate arrays, FPGA) ist es möglich, in Echtzeit einen hohen Datendurchsatz mit einer konfigurierbaren Impulsverarbeitung zu koppeln.

In Analogie zur menschlichen Bildverarbeitung symbolisiert der ADC das Auge, in dem ein unbrauchbares Signal in ein verwertbares Signal umgewandelt wird, der FPGA ähnelt dem primären visuellen Kortex unseres Gehirns, der die ersten Bilder der Netzhaut vorverarbeitet und eine Vorauswahl, eine Unterteilung in relevante und irrelevante Informationen, trifft. Der Algorithmus, der diese Daten interpretiert und Impulsenergien oder Zeitpunkte errechnet bzw. ihnen eine Bedeutung zuweist, entspricht in dieser Analogie dem sekundären visuellen Kortex, der die Assoziation des Gesehenen übernimmt [190], siehe Abbildung 45.

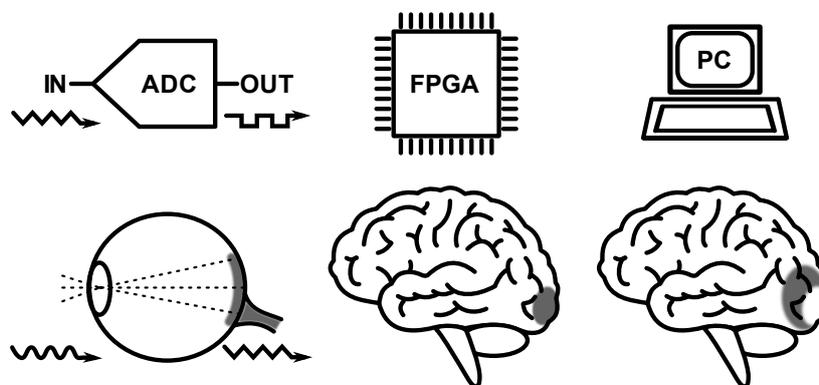


Abbildung 45: Schematische Darstellung des Digitalisierungs-Prozesses in Analogie zur menschlichen Bildverarbeitung.

Mit Hilfe des FPGA ist es möglich, die permanent aufgezeichneten Datenströme des ADC vorzuselektieren oder aufzubereiten. Der Digitizer von Teledyne SPDevices, der in diesem Forschungsprojekt hauptsächlich verwendet wurde, hatte mehrere dieser Optionen. Einige Funktionen des FPGA und des verwendeten Digitizers werden in Abschnitt 4.3 vorgestellt.

4.2. Impulsform

Im Interesse einer einheitlichen Nutzung der Nomenklatur der verschiedenen Bereiche eines Impulses werden diese folgend definiert. Die Eigenschaften des Spannungsimpulses können verschiedene Informationen wie Energie, Zeit, Ursprung oder Art des Teilchens enthalten. Am Beispiel der quellenbasierten PALS können die Impulse aufgrund der unterschiedlichen Energien bzw. Impulshöhen von Start- bzw. Stopp-Signalen dem entsprechenden Ereignis zugeordnet werden.

Ein Spannungsimpuls besteht in der Regel aus zwei Teilen, dem Teil vor Erreichen des Maximums und dem Teil danach. Man spricht von der steigenden oder fallenden Flanke. Die Impulsanstiegszeit t_r ist die Zeit, die der Impuls benötigt, um von 10 % auf 90 % seines Maximalwertes anzusteigen und die Abklingzeit t_f ist die Zeit, die die fallende Flanke benötigt, um von 90 % auf 10 % abzufallen, siehe Abbildung 46 e und f.

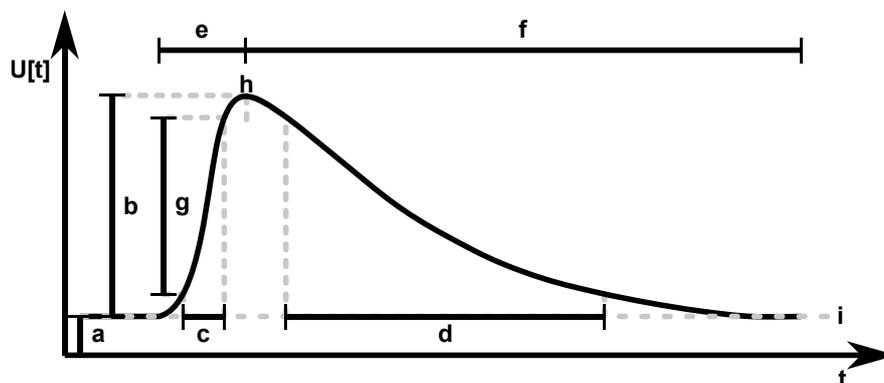


Abbildung 46: Schematische Darstellung eines Detektorimpulses [186]:

a) Offset, b) Amplitude, c) Anstiegszeit, d) Abklingzeit, e) ansteigende Flanke, f) abklingende Flanke, g) 10-90 % Bereich, h) Peak-Position, i) Grundlinie.

Die Grundlinie eines Impulses bezieht sich auf den Spannungspegel, bei dem der Impuls beginnt und endet. Während die Grundlinie in der Regel Null ist, ist es möglich, dass dieser Kennwert aus verschiedenen Gründen, wie z. B. der Überlagerung mit einer konstanten Gleichspannung oder eines konstanten Gleichstroms, Schwankungen in der Impulsform oder der Zählrate, auf einen Wert ungleich Null wächst bzw. sinkt. Die Verschiebung dieser Linie von Null oder einem erwarteten Wert wird als Grundlinien-Verschiebung oder Offset bezeichnet [186], siehe Abbildung 46 a bzw. i.

Die Amplitude eines Impulses ist gleich der Differenz zwischen der Grundlinie und dem Maximalwert, siehe Abbildung 46 b. Dieser Kennwert des Impulses ist für Verfahren wie dem digitalen Constant Fraction von besonderer Bedeutung. Dieses wird in Abschnitt 4.3.3 beschrieben und beruht auf einer genauen Bestimmung des Maximums, um den Startzeitpunkt des Impulses zu berechnen [186]. Folglich sind eine stabile Grundlinie und eine akkurate Berechnung der Amplitude für diese Art von Zeitpunktsbestimmung unverzichtbar.

4.3. Digitale Optimierung

Einer der Schwerpunkte dieses Forschungsprojektes war die Entwicklung eines Programms, das sowohl die Randbedingungen der Großanlage MePS des HZDR als auch kleinerer quellenbasierter PALS-Anlagen erfüllen konnte. Dazu gehören:

- (4) variable Koinzidenz-Zeitfenster von 50 bis 3000 ns
- (5) flexible Kanaldispersionen von 1 bis 50 ps
- (6) Netzwerk-Kommunikation
- (7) List-Mode-Datenerfassung
- (8) optionaler Transfer des Algorithmus auf einen FPGA
- (9) Verarbeitungsgeschwindigkeiten von über 5×10^6 Impulsen pro Sekunde
- (10) Mehrkanal-Analyse für Multi-Detektor-Systeme
- (11) zeit- bzw. energiebasierte Filter
- (12) Speicherung von Metadaten sowie persistente Systemparameter
- (13) intuitive und nutzerfreundliche graphische Oberfläche
- (14) flexible Programmabläufe für Erweiterungen der Messroutine

Wenngleich ein großer Teil der Forderungen durch die Wahl von C++ als Programmierhochsprache und dem Qt-Creator als Plattform für die grafische Benutzeroberfläche erfüllt werden konnte, war die Leistungsfähigkeit des Systems stark an den verwendeten Algorithmus gebunden. Bei jedem Anpassungsschritt mussten die für die Bewertung des Algorithmus qualitätsbestimmenden Parameter, wie z. B. die Verarbeitungsgeschwindigkeit, die resultierende Zeitauflösung, Störungen im Lebensdauer-Spektrum oder die Implementierbarkeit, für verschiedene Arten von Systemen verifiziert werden.

Die Geschwindigkeit der Messung eines PALS-Systems ist durch die Anzahl der Impulse pro Zeitintervall gegeben, wobei der Zählrate von koinzidenten Ereignissen besondere Bedeutung beigemessen wird. Die Zeitauflösung des Systems wird mit Hilfe von Gleichung (32) berechnet und anschließend evaluiert. Als Störungen im Spektrum werden ferner Artefakte, Sprünge oder andere vom theoretischen Verlauf abweichende Ausprägungen definiert. Schließlich ist die Anwendbarkeit bei verschiedenen Systemen durch eine Variabilität der verwendeten PMTs, Szintillatoren oder allgemein der Start oder Stopp erzeugenden Signale zu berücksichtigen. So können die Impulsformen von Anlage zu Anlage variieren. Dies setzt eine gewisse Flexibilität des Algorithmus voraus.

Wie bereits erwähnt, ist der ADC die Schnittstelle für die Umwandlung der kontinuierlichen elektrischen Signale in diskrete Signale, ähnlich wie beim Auge, das über elektrochemische Prozesse aus Photonen ein Signal erzeugt, das vom Gehirn weiterverarbeitet werden kann. In den folgenden Abschnitten werden einige der implementierten Optimierungen, im meta-

phorischen Gehirn des Systems, erläutert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Prozessen im FPGA sowie im PC. Die Ergebnisse der Optimierung für die MePS-Anlage werden in Abschnitt 5.3.4 erläutert.

4.3.1. Impuls-Detektion

Die Auswahl von impulsartigen Ereignissen ist eine der wichtigsten Optionen, die ein digitaler Trigger heute ermöglicht. Der FPGA kann die Grenzen eines impulsartigen Ereignisses auf der Grundlage voreingestellter Parameter definieren und reduziert den gespeicherten Bereich von diesem.

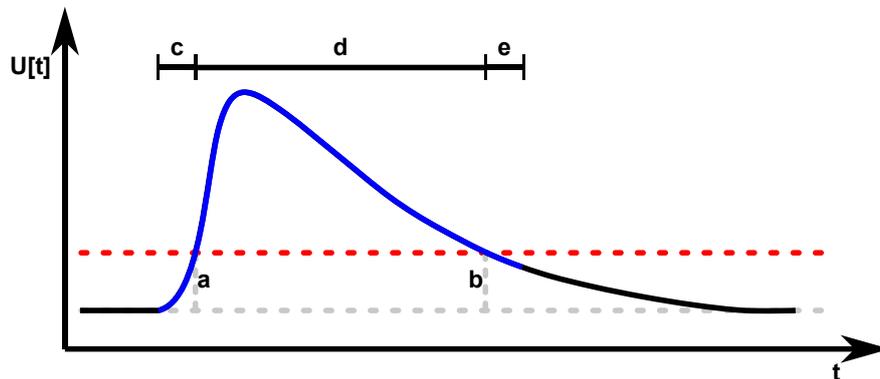


Abbildung 47: Schematische Darstellung eines Detektor-Impulses:
a) Trigger-Schwelle, b) Reset-Schwelle, c) Pre-Puls-Region, d) Region von Interesse, e) Post-Puls-Region.

Wie in Abbildung 47 zu sehen ist, wird der Impuls von einem Trigger- und einem Reset-Schwellwert eingerahmt. Ferner können die Bereiche sowohl vor als auch nach diesem Bereich erweitert werden. Dadurch ist es möglich, die Einstellungen der Trigger-Logik an die gesuchten Impulse anzupassen und auf das Wesentliche zu reduzieren. Daraus folgt, dass nur der Datensatz des Impulses und einige Metadaten, wie z. B. der Zeitstempel des ersten Datenpunktes, übertragen werden müssen. Dieser Trigger-Mechanismus bietet zudem den Vorteil, dass die Eingangskanäle des Digitizers individuell getriggert werden können. Auf diese Weise enthält jeder Datensatz, der den Digitizer verlässt, nur einen Impuls und die dazugehörigen Metadaten, aber keine überflüssigen oder leeren Datenpakete. Dies reduziert den anfallenden Datenverkehr zwischen PC und Digitizer erheblich und führt zu einer effizienteren Datenerfassung.

Demgegenüber treten auch falsch-positive Ereignisse auf, so sind z. B. Pile-Up-Ereignisse⁷, die direkt auf den Impuls folgen, aber nach dem Zurücksetzen auftreten, auszuwerten und als Einzelimpuls zu übertragen, siehe Abbildung 48. Dieses Problem kann entweder durch eine

⁷ zwei Detektorimpulse die sich im gleichen Zeitraum ereignen und ganz oder teilweise überlappen

angepasste Trigger-Schwelle oder durch eine softwarebasierte Pile-Up-Kontrolle gelöst werden.

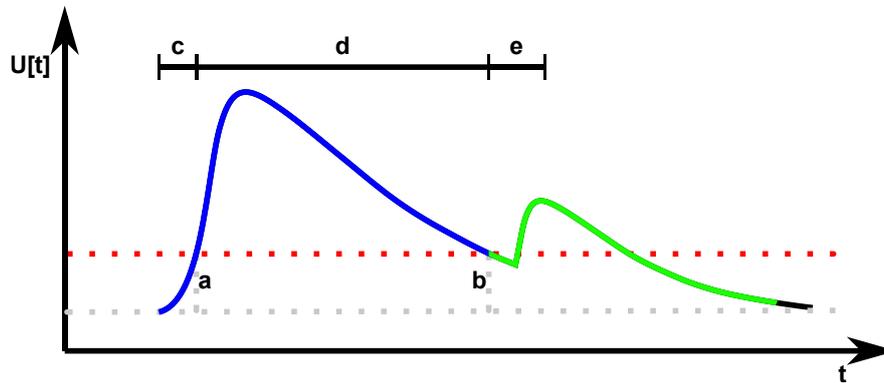


Abbildung 48: Schematische Darstellung eines Pile-Up-Ereignisses: Haupt-Impuls (blau) und Pile-Up-Impuls (grün).

Da sich der, für PALS-Messungen relevante, Spannungsbereich fast über den gesamten dynamischen Bereich des Digitizers erstreckt, wurde eine software-basierte Pile-Up-Kontrolle gewählt. Zu diesem Zweck wurden die ersten Punkte jedes Impulses auf mögliche Abweichungen von der Grundlinie überprüft und pathologische Impulse aussortiert.

4.3.2. Moving-Average-Filter und Digital-Baseline-Stabilisation

Eine optionale Erweiterung des FPGA ist die Verwendung eines Filters für den gleitenden Mittelwert (engl. moving average filter, MAF). Dabei werden die Datenpunkte des Impulses mit ihren nächsten Nachbarn gemittelt und eine Glättung der Kurve erzeugt. Dies kann z. B. dazu verwendet werden, um die Grundlinie des Impulses besser zu bestimmen oder kurzfristige Schwankungen abzumildern. Trotz seiner Schlichtheit ist der gleitende Mittelwert sehr effektiv bei der Reduzierung von zufälligem weißem Rauschen unter Beibehaltung scharfer Stufenantworten. Dieser Typ eines nichtrekursiven Filters wird auch als digitaler Tiefpassfilter bezeichnet. Man unterscheidet zwischen einem symmetrisch oder asymmetrisch gleitenden Mittelwert, je nachdem, ob die Gruppe an Punkten, um einen Mittelpunkt auf einer Seite oder von zwei gleich gewichteten Seiten aufgebaut ist. Der Filter kann wie folgt dargestellt werden:

$$y[n] = \frac{1}{M} \sum_{k=A}^B x[n+k] \quad (63)$$

mit $A = 0$ bzw. $A = -\frac{M-1}{2}$ und $B = M - 1$ bzw. $B = \frac{M-1}{2}$, M der Anzahl an Punkten die im Filter integriert sind, $x[n]$ dem original Wert und $y[n]$ dem Wert nach der Glättung.

Es ist zu beachten, dass je mehr Punkte im Filter berücksichtigt werden, desto stärker werden die Anstiegszeiten verlängert. Entsprechendes gilt auch, wenn weniger Punkte in der Anstiegsflanke vorhanden sind. Aus diesem Grund ist dieser Filter für eine energieempfindliche

Impulsverarbeitung nützlich, jedoch für zeitkritische Berechnungen nicht zu empfehlen. Tests an PALS-Systemen zeigten eine negative Auswirkung auf die Zeitauflösungsfunktion, sowohl für analoge als auch digitale Tiefpassfilter.

Im Gegensatz zum Moving-Average-Filter ist die Digitale-Grundlinien-Stabilisierung (engl. digital baseline stabilisation, DBS) ein Filter-Mechanismus, der nur lokal vor dem Impuls ausgeführt wird. Ziel ist es, die Grundlinie gegen schlechte Pol-Nullpunkt-Kompensation, thermische Drifts, Detektor-Leckströme, Netzstörungen oder Brummen zu stabilisieren [186].

Die Grundlinie wird im Wesentlichen auf der Grundlage der vor oder nach dem Impuls verfügbaren Informationen berechnet und dann subtrahiert. Dabei wird angenommen, dass die Grundlinie nahezu konstant ist. Störungen wie eine Überlagerung der Grundlinie mit der abklingenden Flanke eines früheren Impulses können die Berechnung verzerren [191]. Es ist daher sicherzustellen, dass der betrachtete Grundlinien-Bereich nicht zu viele Punkte enthält und sich in einem möglichst geringen zeitlichen Abstand zum Impuls befindet.

4.3.3. Impuls-Zeitstempel

Die analoge Zeitbestimmung erfolgt in der Regel durch das Auslösen eines Start- oder Stoppsignals, welches über einen zuvor definierten Schwellwert ansteigt. Diese sogenannten Schwellwert-Trigger haben den Nachteil, dass sie bei variablen Impulshöhen einen Fehler in der Zeitbestimmung hervorrufen. Dieser Fehler kann beim Wechsel zu einem variablen Schwellwert in Abhängigkeit von der Amplitude des Impulses reduziert werden. Nach Gedcke und McDonald [192] wird dies als Constant-Fraction-Verfahren oder Constant-Fraction-Discrimination (CFD) bezeichnet. Die Optimierung der Berechnungsmethoden des Zeitstempels eines Impulses wird seit Beginn der Digitalisierung untersucht. Es kommen hauptsächlich digitale CFD-Verfahren zum Einsatz, die sich im Wesentlichen in drei Ansätze gliedern.

Der erste Ansatz basiert auf der analogen CFD. Hierbei wird der Impuls in zwei gleichlaufende Signale aufgeteilt. Während ein Signalteil um einen festen Betrag f_p gedämpft und invertiert wird, wird der zweite Teil um eine definierte Zeit t_p verzögert. Anschließend werden die beiden Teile wieder zusammengeführt. Der Nulldurchgang definiert folglich den Zeitstempel des Impulses. Anschließend können sowohl der Jitter⁸ als auch der Time-Walk⁹ des Signals durch Optimierung der Parameter f_p und t_p reduziert werden [186].

⁸ Zeitunsicherheit, durch Rauschen und durch statistische Schwankungen [186]

⁹ zeitliche Bewegung des logischen Ausgangsimpulses relativ zum Eingangsimpuls [186]

Eine andere Variante der digitalen CFD reduziert die Zeitbestimmung ausschließlich auf einen Anteil der Amplitude. Die vereinfachte digitale CFD basiert auf einem definierten Maximum und einer Rekonstruktion des Schwellwertdurchgangs. Der Zeitstempel wird hier als der Punkt definiert, an dem der Impuls diesen CF-Pegel passiert, siehe Abbildung 49.

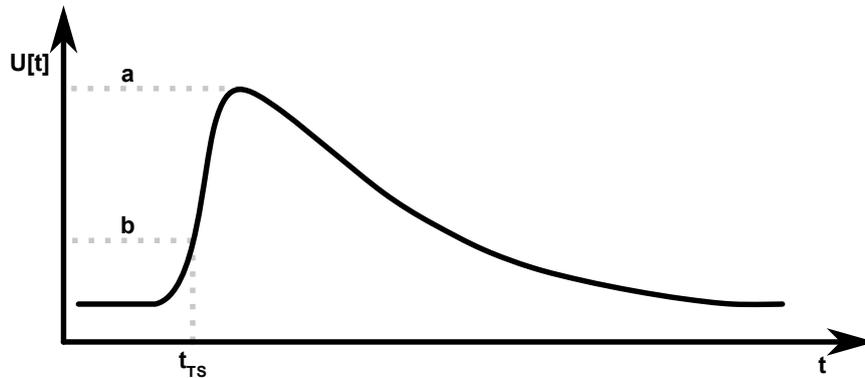


Abbildung 49: Schematische Darstellung des vereinfachten digitalen CFD:
a) Impuls-Maximum, b) CF-Level und der Zeitstempel t_{TS} .

Da es während der Digitalisierung des Impulses häufig zu Schwankungen sowohl des Maximums als auch der ansteigenden Flanke kommen kann, wird bei der dritten Variante der digitalen CFD, statt des Maximums, das Integral des Impulses zur Bestimmung des Zeitstempels verwendet. Dabei wird der gesamte Impuls numerisch oder analytisch integriert, um den Punkt des Integrals zu bestimmen, an dem die Zeitauflösung des Systems ihr Minimum erreicht. Dieser ist der Zeitpunkt des Impulses an dem die Fläche den optimalen Flächen-Wert durchläuft.

Der Vorteil der dritten Variante ist, dass der Impuls weniger anfällig für Rauschen oder kurzzeitige Störungen ist. Allerdings können Pile-Up-Effekte dazu führen, dass die berechneten Werte später auf diese überprüft werden müssen. Der integrierte Bereich muss sich zudem vom Anfang bis zum Ende des Impulses erstrecken, was bei Szintillatoren mit langen Abklingzeiten zu einem deutlichen Anstieg des Rechenaufwandes und zur Vergrößerung der Datenpakete pro Impuls führt.

Unabhängig von der angewandten Zeitbestimmungsmethode ist eine Optimierung der CFD-Parameter indiziert, da die Zeitauflösung des Systems direkt mit den Schwankungen des Zeitstempels zusammenhängt, siehe Abbildung 50.

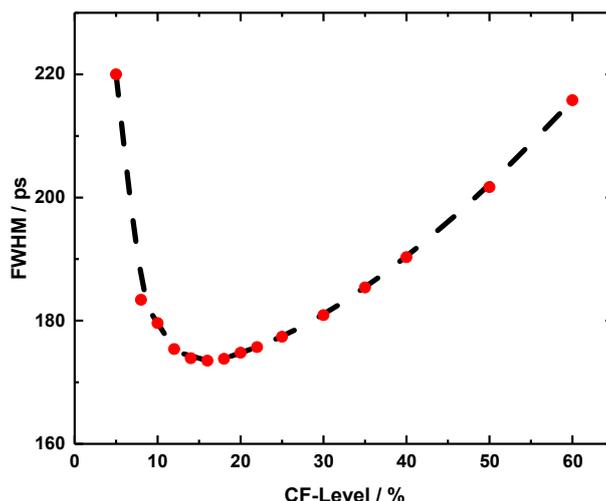


Abbildung 50: Zeitauflösung für unterschiedliche CF-Level eines vereinfachten digitalen CFD für ein quellenbasiertes PALS-System [188].

4.3.4. Householder-Verfahren

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, gibt es verschiedene Ansätze zur Berechnung des Impuls-Zeitstempels; in den meisten Fällen sind jedoch die Datenpunkte des Impulses, auch Stützstellen genannt, nicht präzise genug. Die Abtastintervalle konventioneller Digitizer von PALS-Systemen liegen im Bereich von 200 bis 500 ps. Aus diesem Grund ist es üblich, den Bereich zwischen den Stützpunkten mathematisch aufzufüllen, um die Zeitauflösung des Systems über die Grenzen des Digitizers hinaus zu erhöhen. Diese Rekonstruktion kann entweder durch eine Ausgleichsrechnung oder eine Interpolation erfolgen. In der Literatur werden verschiedene Ansätze diskutiert, von polynominellen Anpassungen unterschiedlicher Ordnungen, über Gauß-Funktionen bis hin zu kubischen Splines [182]. Bei fast allen Methoden liegt der Fokus jedoch auf dem Bereich des Maximums und der ansteigenden Flanke, da hier die für die PALS relevanten Informationen abgeleitet werden.

Wie bereits in Abschnitt 4.3 angekündigt, liegt ein Schwerpunkt dieses Forschungsprojektes auf einer hocheffizienten Datenauswertung für Systeme mit hohen Zählraten, was dazu führte, dass viele bereits getestete Ansätze unter einem veränderten Blickwinkel betrachtet werden mussten. Bei quellenbasierten Systemen ist die maximale Zählrate an die Intensität der Positronen-Quelle gebunden, allerdings mit dem Nachteil, dass zu starke Quellen auch den Untergrund und eine falsche Zuordnung von Start-Stopp-Ereignissen im Lebensdauer-Spektrum erhöhen. Systeme, die auf einer getakteten Paarbildung basieren, unterliegen theoretisch nicht solchen Einschränkungen. Bei diesen Systemen muss lediglich sichergestellt werden, dass möglichst nur ein Ereignis pro Zeitintervall stattfindet bzw. vom Detektor registriert wird. Basierend auf diesem Ansatz sind bei einem System mit einem Impuls-Intervall von 77 ns, Raten von 13 MHz vorstellbar, vorausgesetzt, dass sich die Impulse nicht überlappen.

Für PALS-Systeme gelten aufgrund von statistischen Schwankungen und materialabhängigen Positronen-Lebensdauern unterschiedliche Grenzwerte. Üblicherweise betragen die zu berücksichtigenden Zeitfenster etwa 200 ns für nichtporöse Materialien wie Metalle, Legierungen oder Halbleiter und bis zu 3 μ s für poröse Materialien, die auch den oPs-Zerfall enthalten. Dementsprechend sollte ein zählratenoptimiertes PALS-System in der Lage sein, bis zu 5 MHz zu verarbeiten und auch bei niedrigeren Raten zuverlässige Ergebnisse liefern.

Diese neuen Grenzwerte haben zur Folge, dass viele Algorithmen, die mit anspruchsvollen Rechenoperationen verbunden sind, nicht mehr berücksichtigt werden können. Dazu gehören z. B. Wurzel-, Potenz-, Exponential- oder rekursive Funktionen. Zudem muss darauf geachtet werden, unnötig große Speicherbereiche zu vermeiden oder die Genauigkeit des Variablentyps an das jeweilige Problem anzupassen. Eine weitere Grenze ist durch die Optimierung des Messsystems selbst gegeben; wird der Algorithmus zu stark vereinfacht, kommt es zu einer Verschlechterung der Zeitauflösung, zu Störungen im Spektrum oder zu Artefakten durch systematische und statistische Fehler in der Berechnung. Daraus ergibt sich eine Gratwanderung zwischen hohem Durchsatz bei ausreichender Anpassungsqualität.

Die Lösung der Problemstellung, einen schnellen und dennoch präzisen Anpassungsalgorithmus zu finden, wurde durch die Unterteilung der Impulsverarbeitung in zwei Abschnitte vorangetrieben. Zum einen in die Berechnung des Impuls-Maximums und zum anderen in die Berechnung des Impuls-Zeitstempels. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, konnte das Datenpaket durch die Impulserkennung des FPGA stark reduziert werden. Dies führte zu einer signifikanten Geschwindigkeitssteigerung im Vergleich zu anderen Systemen, welche auf Oszilloskopen oder vergleichbaren Digitizern basieren.

In einem ersten Schritt des Algorithmus wird die Position des höchsten Datenpunktes bestimmt und als zentraler Punkt markiert. Von diesem Punkt aus werden das Maximum und der Zeitstempel berechnet. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass alle Berechnungen auf einer Polynom-Interpolation basieren, was eine, im Vergleich zu den Ergebnissen der Literatur, etwas schlechtere Zeitauflösung prognostiziert, jedoch in den ersten Versuchsreihen wesentlich einfacher zu optimieren und implementieren war, als andere Algorithmen.

Die Polynome haben die Form:

$$y[x] = \sum_{i=0}^N a_i x^i \quad (64)$$

mit N dem Grad des Polynoms und a_i den entsprechenden Koeffizienten.

Die Berechnung des Impuls-Maximums erfolgt über eine Polynom-Interpolation 2. Ordnung in drei Punkten. Der kritische Punkt des Maximums wird zusammen mit seinen nächsten

Nachbarn erster Ordnung in eine quadratische Gleichung überführt und es ergibt sich die Vandermonde-Matrix:

$$\begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 1 & x_2 & x_2^2 \\ 1 & x_3 & x_3^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} \quad (65)$$

Es folgt

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2t_{SI}^2} \begin{pmatrix} (y_1 + t_{SI}y_2) \\ 2(t_{SI}^2y_3 - y_1) \\ (y_1 - t_{SI}y_2) \end{pmatrix} \quad \text{unter der Annahme} \quad \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -t_{SI} \\ 0 \\ +t_{SI} \end{pmatrix} \quad (66)$$

mit t_{SI} dem Abtast-Intervall des Digitizers und $x_2 = x_{MaxRaw}$.

Das Maximum und die zeitliche Koordinate in Bezug auf den kritischen Punkt ergeben sich aus der ersten Ableitung der nach unten geöffneten Parabel:

$$x_{Max} = -\frac{a_1}{2a_2} = \frac{y_1 - t_{SI}^2y_3}{y_1 - t_{SI}y_2} \quad (67)$$

und

$$y_{Max} = a_0 - \frac{a_1^2}{4a_2} = -\frac{y_2^2 + y_3(t_{SI}^2y_3 - 2y_1)}{2(y_1 + t_{SI}y_2)} \quad (68)$$

Die Berechnung des Maximums setzt sich, wie bereits hier zu sehen ist, nur aus wenigen Komponenten zusammen und besteht aus relativ einfachen arithmetischen Operatoren.

Ausgehend vom Maximalwert des Impulses erfolgt die Bestimmung des Impuls-Zeitstempels über das vereinfachte digitale CFD-Verfahren, vgl. Abschnitt 4.3.3. Der CF-Pegel ergibt sich aus:

$$y_{CFD} = f_{CFD} y_{Max} \quad (69)$$

mit f_{CFD} dem prozentualen Anteil des Impuls-Maximums, welche anlagenspezifisch optimiert werden kann. Ausgehend von der Position des Maximums x_{MaxRaw} wird der Punkt der ansteigenden Flanke gesucht, welcher den geringsten Abstand zu y_{CFD} hat.

Sobald x_{CFD} und y_{CFDRaw} gefunden sind, kann die Berechnung des Zeitstempels ausgehend von dieser Stützstelle beginnen. Entsprechend der Berechnung des Maximalwertes werden die nächsten Nachbarn erster und zweiter Ordnung für eine Polynom-Interpolation vierter Ordnung in fünf Punkten verwendet. Daraus ergibt sich in analoger Weise die Vandermonde-Matrix:

$$\begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & x_1^3 & x_1^4 \\ 1 & x_2 & x_2^2 & x_2^3 & x_2^4 \\ 1 & x_3 & x_3^2 & x_3^3 & x_3^4 \\ 1 & x_4 & x_4^2 & x_4^3 & x_4^4 \\ 1 & x_5 & x_5^2 & x_5^3 & x_5^4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \end{pmatrix} \quad (70)$$

mit

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2t_{SI} \\ -t_{SI} \\ 0 \\ t_{SI} \\ 2t_{SI} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad y_3 = y_{CFDRaw} \quad (71)$$

Die Koeffizienten sind folgend:

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{24t_{SI}^4} \begin{pmatrix} 24t_{SI}^4 y_3 \\ 2t_{SI}^3 (y_1 - 8y_2 + 8y_4 - y_5) \\ -t_{SI}^2 (y_1 - 16y_2 + 30y_3 - 16y_4 + y_5) \\ 2t_{SI} (-y_1 + 2y_2 - 2y_4 + y_5) \\ y_1 - 4y_2 + 6y_3 - 4y_4 + y_5 \end{pmatrix} \quad (72)$$

und das Polynom 4. Ordnung:

$$y[x] = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 \quad (73)$$

kann analytisch gelöst werden, jedoch nicht unter den zuvor definierten Randbedingungen, insbesondere der Vermeidung komplexer Rechenoperationen. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle auf ein numerisches Nullstellenverfahren zurückgegriffen.

Die nach Householder benannte Householder-Methode kann für die iterative Berechnung von numerischen Nullstellen von skalaren reellen Funktionen verwendet werden [193]. Die Ordnung der Methode wird durch den Parameter α angegeben und kann auf alle Funktionen angewendet werden, die eine stetige Ableitung der Ordnung $\alpha + 1$ ausbilden. Sie wird allgemein formuliert durch:

$$x_{n+1} = x_n + \alpha \frac{\frac{\partial^{\alpha-1}}{\partial x^{\alpha-1}} \left(\frac{1}{f[x_n]} \right)}{\frac{\partial^\alpha}{\partial x^\alpha} \left(\frac{1}{f[x_n]} \right)} \quad (74)$$

mit x_0 dem Startwert der Nullstellen-Iteration, der bestenfalls in der Nähe des gesuchten Nullpunktes liegt. Das Verfahren hat eine Konvergenzordnung von $\alpha + 1$ und ist analog dem Newton-Verfahren für $\alpha = 1$ oder dem Halley-Verfahren für $\alpha = 2$.

Um diese Methode auf das Problem des Zeitstempels anwenden zu können, wird das Polynom aus Gleichung (73) in einem ersten Schritt um den Betrag y_{CFD} so verschoben, dass der Schnittpunkt mit der Abszisse auf der Höhe des CF-Niveaus liegt.

$$\mathbf{a}_0^* = \mathbf{a}_0 - y_{CFD} \quad (75)$$

Unter den Voraussetzungen (71), (72) und (75) ergibt sich für die erste Iteration des Householder-Verfahrens der Ordnung $\alpha = 4$ und dem Startwert $x_0 = 0$:

$$\mathbf{x}_1 = \frac{\mathbf{a}_0^*(2 \mathbf{a}_0^* \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_0^{*2} \mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_1^3)}{\mathbf{a}_1^4 - 3 \mathbf{a}_0^* \mathbf{a}_1^2 \mathbf{a}_2 + 2 \mathbf{a}_0^{*2} \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_0^{*2} (\mathbf{a}_2^2 - \mathbf{a}_0^* \mathbf{a}_4)} \quad (76)$$

Der Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass eine hinreichende Präzision für die Zeitstempel-Bestimmung bereits in der ersten Iteration erreicht werden kann, da die Konvergenzordnung von 5 ausreicht, um den Nullpunkt im ersten Iterationsschritt auf vier Dezimalstellen abzuschätzen. Erwartungsgemäß besteht der Term fast ausschließlich aus einfachen arithmetischen Operationen und kann unabhängig davon flexibel auf verschiedene Abtastintervalle, vertikale Auflösungen oder Impulsformen angewendet werden. Darüber hinaus kann er relativ einfach auf einem FPGA implementiert werden, um den Zeitstempel direkt im Digitizer zu berechnen.

Dieser Wert steht jedoch immer noch in Relation zu x_{CFD} , dem Ausgangspunkt der Rekursion. Mit Hilfe der Metadaten, welche der FPGA zum Impuls mitliefert, erhält man einen absoluten Zeitstempel in Relation zum integrierten Takt des Digitizers:

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_{FPGA} + \mathbf{i}_{CFD} \mathbf{t}_{SI} + \mathbf{x}_1 \quad (77)$$

mit \mathbf{t}_{FPGA} dem Zeitstempel des Impulses vom FPGA, \mathbf{i}_{CFD} der Position des Startwertes der Iteration, \mathbf{t}_{SI} dem Abtast-Intervall und \mathbf{x}_1 der ersten Iteration des Householder-Verfahrens.

4.3.5. Multithreading

Die Vereinfachung des Algorithmus in eine an das Problem angepasste Form ist eine Möglichkeit die Geschwindigkeit der Datenverarbeitung zu erhöhen. Eine andere Möglichkeit besteht in der bestmöglichen Auslastung des Prozessors durch parallelisierte Verarbeitungsprozesse oder sogenanntes Multi-Threading. Ein Thread ist dabei definiert als ein separierter Programmabschnitt, z. B. eine Funktion.

Eine Multithread-Anwendung besteht in ihrer einfachsten Form aus einem einzigen Prozess mit zwei oder mehr Threads. Diese Threads können auf verschiedene Weise verwendet werden, z. B. um einem Prozess zu ermöglichen, asynchron auf Ereignisse zu reagieren, indem ein Thread pro eingehendem Ereignis verwendet wird, oder um die Verarbeitung von

Daten zu beschleunigen, indem die Arbeit auf mehrere Threads verteilt wird. Beispiele für asynchrone Reaktionen auf Ereignisse sind die Verarbeitung der grafischen Benutzeroberfläche (engl. graphical user interface, GUI) oder Netzwerkevents, sodass kein Ereignistyp auf den anderen warten muss oder eine prompte Reaktion blockieren kann. Im Allgemeinen führt ein und derselbe Thread eine einzelne Aufgabe aus, z. B. die Verarbeitung von Ereignissen oder die Bearbeitung von Daten [194].

Echte Parallelverarbeitung liegt vor, wenn es mehr CPU-Kerne als Threads gibt, ansonsten spricht man von quasi-paralleler Verarbeitung [195]. Dabei sollte beachtet werden, dass die erforderliche Laufzeit für die Erstellung und den Start eines Threads geringer ist als die erforderliche Zeit für die Bearbeitung des Programmabschnitts. Auf diese Weise ergibt sich ein Optimum für die Anzahl der Threads und den Grad der Unterteilung der durchzuführenden Aufgabe.

Die Erzeugung eines Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrums kann bspw. in drei Hauptprozesse unterteilt werden: Datenerfassung, Impulsverarbeitung und -zuweisung. Da diese Punkte nacheinander ablaufen und aufeinander aufbauen, lässt sich eine wasserfallartige Parallelisierung realisieren, siehe Abbildung 51. Vor dem Start des Threads sorgt eine Schleuse dafür, dass alle notwendigen Pakete für die nachfolgende Berechnung zur Verfügung stehen. Die Schleuse stellt jedoch den Schwachpunkt dar, an dem der Arbeitsprozess blockiert werden könnte. Um dies zu verhindern, sollte die Verarbeitung der Impulse schneller sein als die Aufzeichnung bzw. die Übertragung neuer Daten zum PC.

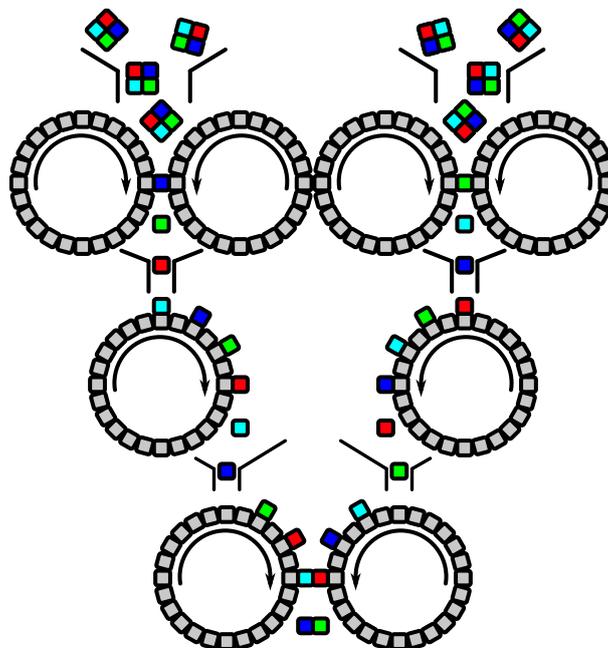


Abbildung 51: Schematische Darstellung des Multi-Threading-Prozesses für einen Digitizer mit vier Eingängen.

Da die Datenerfassung durch den Digitizer erfolgt, kann der interne Speicher zur Pufferung von mehreren tausend Impulsen verwendet werden; abhängig davon, wie viele Datenpunkte pro Impuls vorliegen. Sobald dieser Puffer vollständig gefüllt ist, wird ein Satz von Impulsen an den PC transferiert. Um die Messung während der Übertragung nicht zu unterbrechen, ist der interne Speicher des Digitizers geteilt, damit immer ein Teil gesendet und der andere Teil beschrieben werden kann. Dieser Ringpuffer reduziert die Totzeit, die durch den Datentransfer verursacht wird, erheblich.

Unmittelbar nachdem der erste Datensatz im Speicher des PC angekommen ist, beginnt die Impulsverarbeitung und eine neue Datenerfassung wird gestartet, sodass Digitizer und PC parallel arbeiten. Zunächst wird der empfangene Datensatz in einem ersten Schritt in die entsprechenden Eingangskanäle getrennt. Die Auswertung der Kanäle erfolgt in einzelnen Threads. Für jeden gemessenen Impuls werden die Impulshöhe und der Impuls-Zeitstempel, analog zu Abschnitt 4.3.3 und 4.3.4, bestimmt. Auf diese Weise erhält jeder Impuls eine Impulshöhe entsprechend seiner Energie und einen Zeitstempel. Darüber hinaus werden falsch-positiv getriggerte Impulse, wie unter 4.3.1 erwähnt, gefiltert.

Die Impulszuweisung erfolgt auf der Grundlage dieser Werte im Anschluss an die Impulsverarbeitung. Wie bereits erwähnt, erfordert eine Positronen-Lebensdauer-Messung sowohl ein Start- als auch ein Stopp-Ereignis. Diese werden normalerweise durch eine unterscheidbare Impulshöhe definiert und von mindestens zwei verschiedenen Detektoren aufgezeichnet. Da diese jedoch statistisch verteilt sein können, wie bei quellenbasierten Messungen, oder es wesentlich mehr Start- als Stopp-Ereignisse gibt, wie im MePS-System, siehe Abschnitt 5.3.4, ist es notwendig, die Energien und Zeiten der Impulse miteinander zu vergleichen und die entsprechenden Paare einander zuzuordnen. Dieser Schritt wird in einem separaten Thread durchgeführt, damit parallel dazu die Datenerhebung und Impulsverarbeitung mit neuen Datensätzen fortgesetzt werden kann.

Im Gegensatz zur Impulsverarbeitung erfordert die Impulszuweisung zwei verschiedene Kanäle oder Datensätze, die im gleichen Zeitraum aufgezeichnet wurden. Entscheidend ist dabei die chronologische Abfolge der Impulsverarbeitung, damit die Impulse auch in dem gesuchten Zeitfenster gefunden werden können. Kommt es zu einem zeitlichen Sprung zwischen zwei Datensätzen, werden Impulse aus verschiedenen Messintervallen verglichen, was eine Zuordnung unmöglich macht.

Unter der Voraussetzung, dass die zu vergleichenden Datensätze im gleichen Zeitraum liegen, werden sie dupliziert und entsprechend der gewählten Energie-Fenster in einen Startimpuls- und einen Stoppimpuls-Datensatz getrennt. Anschließend können die Zeiten der Start- und Stopp-Ereignisse verglichen werden.

Wenn sich ein Start- und ein Stoppimpuls im gleichen Zeitfenster befinden, können sie als Positronen-Lebensdauer-Ereignis miteinander kombiniert werden. Ihre Zeitstempel werden subtrahiert und die Positronen-Lebensdauer in das entsprechende Histogramm einsortiert. Es können sich bis zu $n \cdot (n - 1)$ Positronen-Lebensdauer-Spektren für quellenbasierte Systeme ergeben, wobei n die Anzahl der verwendeten Detektoren ist. Ein Konzept eines Multidetektorsystems wird in Abschnitt 5.2.1 vorgestellt.

Nach Abschluss der Impulszuweisung ist der erste Datensatz vollständig verarbeitet, allerdings führt die Kopplung von Datenerfassung, -verarbeitung und -zuweisung zu einem kontinuierlichen Arbeitsfluss. Dies gewährleistet, dass ständig neue Datensätze geliefert und die durch die Berechnung verursachten Totzeiten stark reduziert werden. Die Erhöhung der Verarbeitungsgeschwindigkeit, als Folge der Optimierungskonzepte, wird in Abschnitt 5.3.4 vorgestellt.

4.3.6. Super-Single-Filter

Der Zufallscharakter von Kernreaktionen oder allgemein das Auftreten hoher Positronen-Raten führt unweigerlich zu schnell folgenden Ereignissen in einem Detektor. Diese Art von Pile-Up- bzw. Untergrund-Störungen unterscheidet sich von anderen dadurch, dass es keine Überlagerung von Impulsen gibt, sondern die Impulse aufgrund ihres kurzen zeitlichen Abstands nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Dies führt zu Doppel-Paarungen mit mehreren Starts oder Stopps in einem Zeitfenster, siehe Abbildung 52 unten.

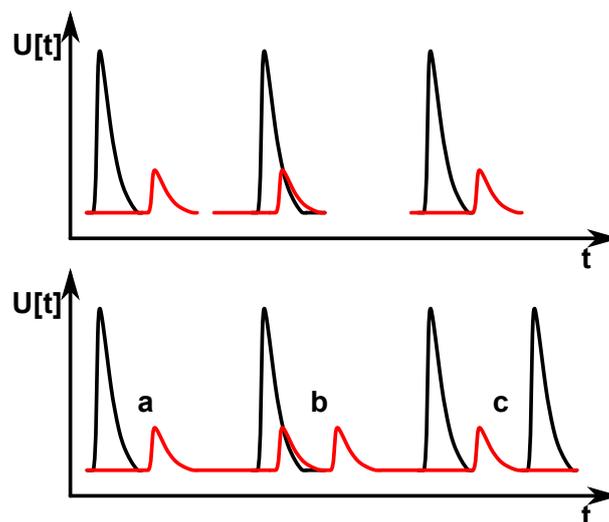


Abbildung 52: Schematische Darstellung eines Pile-Up-Ereignisses mit einem scheinbaren (oben) und realen Bild (unten): a) Eindeutige Start-Stopp-Zuordnung, b) Stopp-Stopp-Fehler, c) Start-Start-Fehler.

Die Digitalisierung der PALS und die Möglichkeit, jeden Impuls einzeln zunächst mit dem FPGA zu triggern und dann einen eigenen Zeitstempel zu vergeben, ermöglicht es dem Anwender, neue Filter zu berücksichtigen. Bei älteren digitalen PALS-Systemen erfolgt die Auswahl der Impulse entweder durch einen Schwellwert-Trigger auf einem Kanal oder durch eine

externe Trigger-Logik, die für koinzidente Signale ausgelegt ist. Diese Systeme haben jedoch in der Regel den Nachteil, dass die Umgebung der Impulse nicht ausreichend berücksichtigt wird. So können z. B. starke Positronen-Quellen zu einem Anstieg der Start- oder Stopp-Signale innerhalb eines bestimmten Zeitfensters führen. Diese Häufung bleibt bei diesen Systemen jedoch unbemerkt, da ein Teil der Impulse nach dem Trigger-Ereignis nicht mehr aufgezeichnet wird, siehe Abbildung 52 oben. Der erste Startimpuls wird dem ersten Stopp-Impuls zugeordnet. Dies führt zu einer falschen Wichtung von langen Positronen-Lebensdauern, wie z. B. der freien Annihilation von oPs. Daraus ergibt sich ein erhöhter Anteil von kurzen Lebensdauern aufgrund einer falschen Umgebungskontrolle.

Der in Abschnitt 4.3.1 erwähnte FPGA-basierte Trigger ist die Voraussetzung für die Reduzierung dieses Fehlers. Jeder gemessene Impuls kann einzeln betrachtet und somit die Umgebung, sowohl vor als auch nach dem Ereignis, berücksichtigt werden.

Um diese Art von Artefakten zu unterdrücken, wurde der Super-Single-Filter implementiert. Dieser Filter prüft bei jedem Ereignis die nächsten Impulse, unabhängig von Impulshöhe oder Eingangskanal. Sobald im ausgewählten Zeitfenster mehr als zwei Impulse gemessen werden, ist eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich und die Impulse werden ausgeblendet.

Es zeigt sich, dass durch die Einführung dieses Filters, insbesondere bei großen Zeitfenstern, die falsche Zuordnung von Impulsen unterdrückt werden konnte. Dieser Fehler könnte im ungünstigsten Fall dazu führen, dass bei der Auswertung von Positronen-Lebensdauer-Spektren eine fälschlicherweise erhöhte bzw. verminderte Intensität für kurze bzw. lange Lebensdauern berechnet, der Untergrund des Spektrums verzerrt oder sogar eine imaginäre Lebensdauer suggeriert wird.

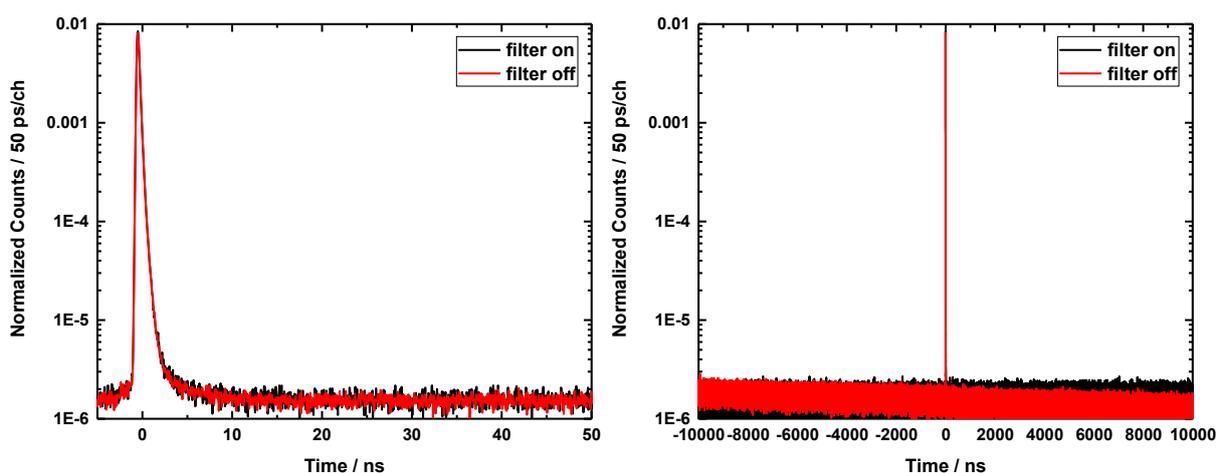


Abbildung 53: normiertes Positronen-Lebensdauer-Spektrum mit und ohne Super-Single-Filter
 kleines Zeitfenster (links) und großes Zeitfenster (rechts).

In Abbildung 53 ist zu erkennen, welche Auswirkungen eine unzureichende Umgebungskontrolle bei der Impulszuordnung haben kann. Der Effekt wird umso gravierender, wenn die beobachteten Zeitfenster größer gewählt werden.

4.3.7. Dynamische Energie-Fenster

Wie in den vorhergehenden Abschnitten erwähnt, erfolgt die Zuordnung des Start- und Stopp-Ereignisses der Positronen-Lebensdauer-Messung durch die Berechnung der entsprechenden Photonen-Energie. Die Impulse können anschließend anhand ihrer Spannungswerte in zuvor definierte Fenster eingeordnet werden, um zu entscheiden, ob es sich um ein Start- oder Stopp-Signal handelte. Man geht davon aus, dass die Ausgangsspannung des PMT mit der Energie korreliert und sich von Messung zu Messung nicht signifikant ändert.

Ein typisches Energie-Spektrum für PALS-Messungen ist in Abbildung 54 dargestellt. Die charakteristischen Linien sind: die 511 keV Annihilations-Linie der Positronen, die dazugehörige Compton-Kante bei 341 keV, die 1022 keV Linie für simultane Pile-Up-Ereignisse und die Linie bei 1275 keV des ^{22}Na -Zerfalls-Events. Die einzelnen Linien sind aufgrund der Energieauflösung des verwendeten Szintillators verschmiert oder wie bei Plastik-Szintillatoren kaum oder gar nicht mehr nachweisbar [196]. Die Beschreibung zur Umwandlung von hochenergetischer Strahlung in ein elektrisches Signal und der Aufbau eines PMT erfolgt in Abschnitt 5.1.

Die Energie-Fenster einer quellenbasierten PALS-Messung sind jeweils um den 511 keV- und den 1275 keV-Peak zu wählen. Üblicherweise wird das Startfenster auf etwa 1000 - 1500 keV und das Stoppfenster auf etwa 340 - 600 keV eingestellt [197]. Es gibt jedoch keine standardisierte Vorschrift, wie die Fenster genau einzustellen sind. Diese werden von Wissenschaftler zu Wissenschaftler unterschiedlich gehandhabt und meist auf Basis von Erfahrungen eingerichtet. Eine nähere Betrachtung der Energie-Fenster und ihrer Auswirkungen auf die Messung der Positronen-Lebensdauer wird in Abschnitt 6.3 vorgenommen.

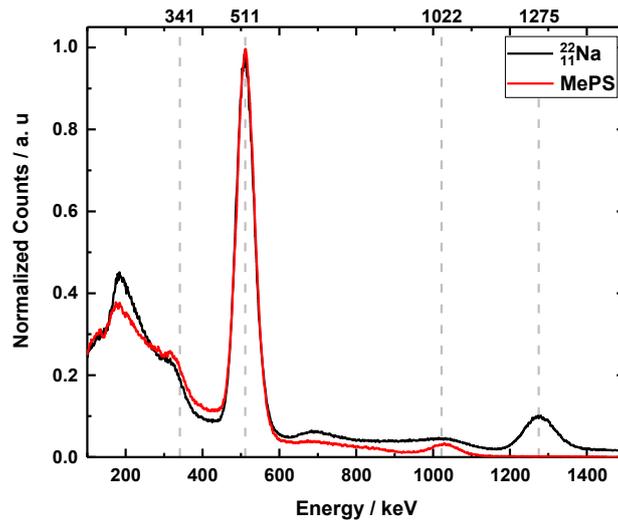


Abbildung 54: Energie-Spektrum aufgenommen mit einem CeBr_3 -Scintillator [198].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Schwerpunkt dieses Abschnitts auf den Energie-Fenstern des MePS-Systems liegt. Dieses wird in Abschnitt 5.3 näher vorgestellt und erhält sein Start-Signal über einen getakteten Paarbildungs-Prozess, hervorgerufen durch den ELBE-Linearbeschleuniger und das Stopp-Signal durch die Positronen-Annihilation in der Probe. Bei der digitalen Optimierung dieses Systems und der entwicklungsbedingten Erhöhung der Zählrate wurde festgestellt, dass sich die Ausgangsspannung des PMT mit zunehmender Zählrate ändert. So steigt die Anodenspannung bei gleicher Photonenenergie mit zunehmender Zählrate, siehe Abbildung 55.

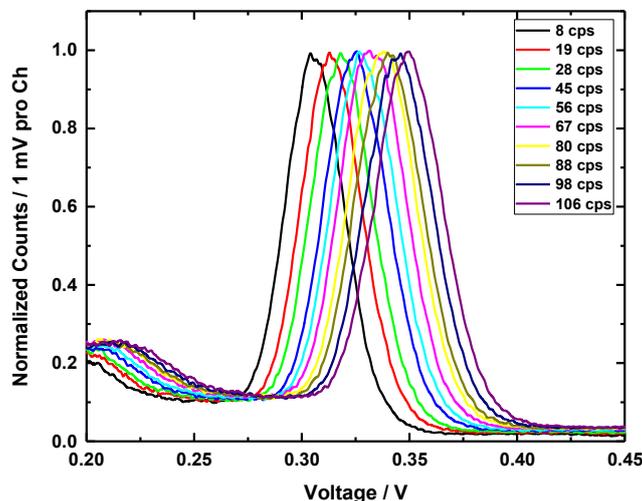


Abbildung 55: PHS des Annihilations-Ereignis an MePS für verschiedene Zählraten.

Ein solches Verhalten wird auch als Linearitätsfehler bezeichnet. Es gibt eine Reihe von Ursachen für Linearitätsfehler eines PMT. Sie lassen sich in interne und externe Einflussgrößen unterteilen. Interne Effekte sind z. B. Raumladungseffekte, die die Flugbahnen der Elektronen beeinflussen oder bei hohen Strömen sogar dazu führen können, dass Elektronen an die Oberfläche zurückkehren, aus der sie entstanden sind. Auch lokale Photo-Kathoden-

Widerstände können eine Änderung der Linearität verursachen, insbesondere wenn nur kleine Bereiche der Kathode beleuchtet werden. Diese führen zu einer dynamischen Schwankung der Lichtverstärkung in Abhängigkeit vom Kathodenstrom [199].

Externe Fehlerquellen sind z. B. magnetische Felder in der Nähe des PMT oder Schwankungen bzw. Driften der Spannungsversorgung des PMT. Letzteres zeigt sich auch bei hohen Zählratenunterschieden, wie sie bei MePS auftreten können. Wenn die Elektrodenspannung von einem ohmschen Teiler über eine stabilisierte Stromversorgung zugeführt wird, führt der Anodenstrom zu einer Verzögerungszeit, um das Potential zwischen der letzten Dynode und der Anode zu verringern. Dies stört die Spannungsverteilung im gesamten Teiler und führt zu einem Anstieg der Verstärkung, der vergleichbar ist mit dem Beitrag, der durch eine Erhöhung der Hochspannung verursacht werden würde [199].

Als Konsequenz ergeben sich Probleme, wenn die meist spannungsdefinierten Fenster der Impulszuweisung auf einen festen Wert gesetzt werden, während die Zählrate aufgrund von Veränderungen des Raumwinkels, der Strahlführung oder der Probengröße variiert. Dies führt im schlimmsten Fall zu einer fast vollständigen Verschiebung des Annihilations-Peaks aus den festgelegten Spannungsgrenzen heraus, siehe Abbildung 56.

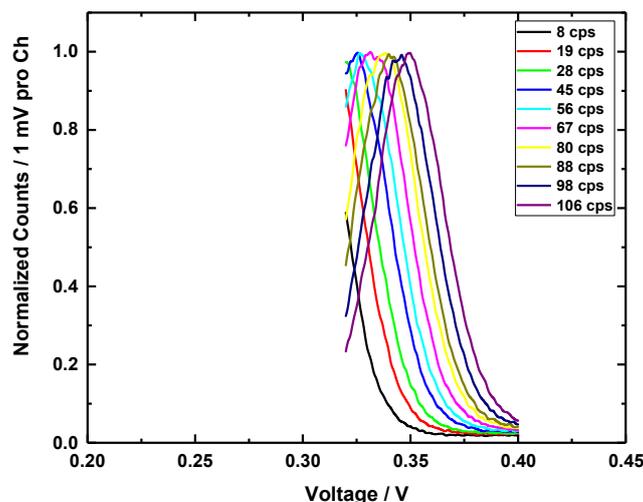


Abbildung 56: Impuls-Höhen-Spektrum des Annihilations-Ereignis an MePS ohne dynamisches Fenster.

Um den Fokus wieder neu auszurichten, wurde ein dynamisches Fenster implementiert. Dieses legt die Fenstergrenzen nicht mehr auf der Grundlage der Spannungswerte fest, sondern führt vor jeder neuen Messung eine vereinfachte Energieskalierung durch. Dies ermöglicht es dem Benutzer, Energiegrenzen zu definieren, die vom Programm automatisch in die entsprechenden Spannungsfenster umgerechnet werden. Dabei wird in einem ersten Schritt die Spannung des ausgeprägten Annihilationspeaks von 511 keV bestimmt und gleich seiner Energie gesetzt. Verschiebt man alle Spektren in diesen Peak hinein, verhalten sich die Impuls-Höhenspektren wieder unabhängig von der Zählrate, siehe Abbildung 57.

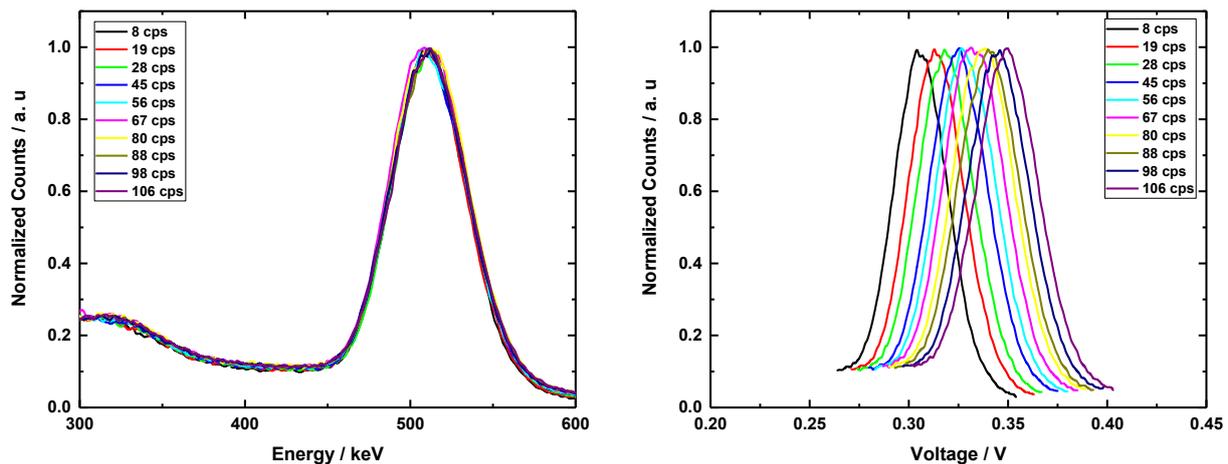


Abbildung 57: Verschiebung der PHS auf Annihilations-Peak (links) dynamische Fensteranpassung der Spannungswerte (rechts).

Auf diese Weise werden die Spannungsfenster an die Schwankungen der Ausgangsspannung angepasst und die Messung erfolgt unter Berücksichtigung der stabilisierten Energie-Fenster. Die Auswirkungen, die ein sich änderndes Energie-Fenster auf die Messung der Positronen-Lebensdauer hat, sind in Abschnitt 6.3 systematisch untersucht worden.

4.3.8. List-Mode

Die Grundlage für systematische Untersuchung, wie z. B. der Energie-Fenster, ist die Sammlung von Daten im List-Mode. Diese Datenerfassung beschreibt ein Verfahren, bei dem anstelle der online berechneten Daten, die Rohdaten der Impulse oder die Impulsform gespeichert werden. Da dieses Verfahren extrem speicherintensiv ist und der Speicherprozess selbst viele Ressourcen des Prozessors, Arbeitsspeichers und Festplatte beansprucht, ist es nur für eine erweiterte Fehlersuche oder Grundlagenuntersuchungen zu empfehlen.

Eine Sammlung von Impulsformen kann z. B. zur Überprüfung und Optimierung von Impulsfiltern, Zeitstempel- oder Impulshöhen-Berechnungs-Algorithmen verwendet werden. Darüber hinaus gewinnen Ansätze für maschinelles Lernen auf der Basis künstlicher Intelligenz für PALS-Experimente zunehmend an Bedeutung. Diese benötigen jedoch für ihr Training einen hinreichend großen Pool an ungestörten und gestörten Impulsen.

Die Sammlung vorverarbeiteter Metadaten, wie z. B. der Impulshöhe, der Impulsfläche, der Anstiegs- bzw. Abklingzeit, dem Zeitstempel oder dem Offset des Impulses, kann auch zur Entwicklung von Filtern oder zur systematischen Analyse dieser Einflussfaktoren genutzt werden. Abschnitt 6.3 präsentiert die Ergebnisse einer solchen Untersuchung. Hier wurden die nach Abschnitt 4.3.4 berechneten Impulshöhen und Zeitstempel unter verschiedenen Kriterien rekombiniert und Positronen-Lebensdauer-Spektren erzeugt.

4.3.9. Konzept: Ein Impuls-Höhen-Flächen-Filter

Auf Grund hoher Zählraten können, wie bereits in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, Pile-Up-Effekte auftreten. Diese sind durch eine Überlagerung von einem oder mehreren Impulsen innerhalb eines Zeitfensters gekennzeichnet. Ist dieses Zeitfenster kleiner als die Ausdehnung des Impulses, sei es im ansteigenden oder im abfallenden Teil, überlagern sich die Impulse und der Detektor erzeugt ein gestörtes Signal. Infolgedessen werden sowohl die Höhe als auch die Fläche des Impulses verfälscht.

Um zu verhindern, dass solche Ereignisse eine Messung stören, kann ein Impuls-Höhen-Flächen-Filter eingesetzt werden. Bei dieser Art von Filter müssen vorab für jeden Impuls die jeweiligen Eigenschaften bestimmt werden. Ein Testaufbau wurde an einem digitalen DBS-System realisiert, bei dem als Signalquelle der unipolare Ausgang des Hauptverstärkers verwendet wurde. Die Impulshöhe wurde anschließend über einen Parabelfit angepasst und die Fläche über das Trapezverfahren integriert. Das Verhältnis von Impulsfläche zu Impulshöhe ist in Abbildung 58 dargestellt.

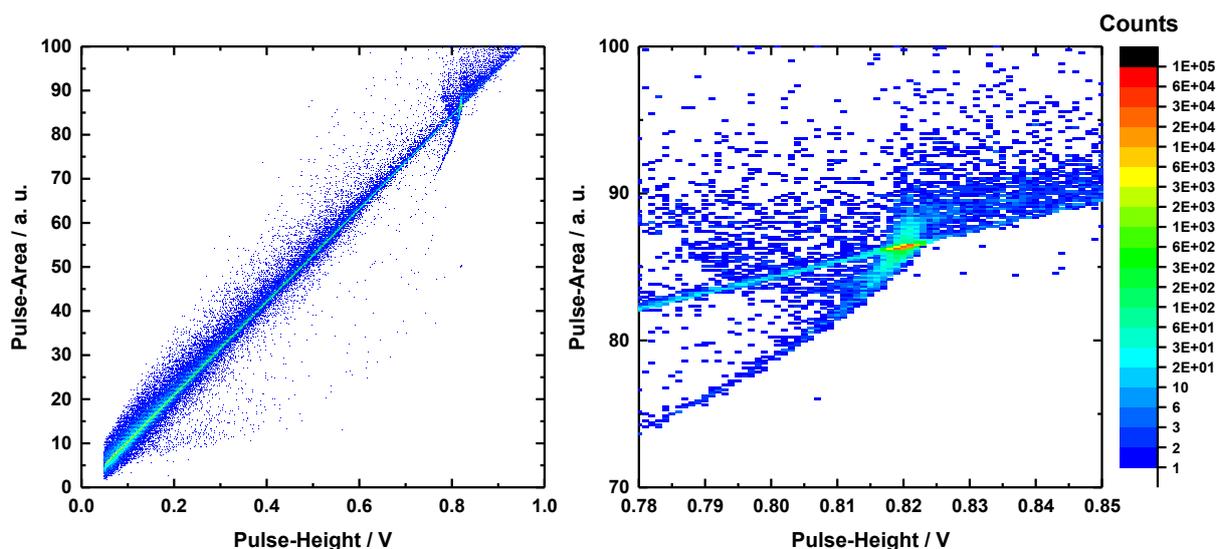


Abbildung 58: Impuls-Fläche gegen Impuls-Höhe: kompletter Spannungsbereich des Digitizer (links), Vergrößerung des 511 keV-Bereiches (rechts).

Um vermeintlich gestörte Impulse herauszufiltern, wurde eine lineare Funktion an den Verlauf der Impuls-Höhen-Flächen-Verteilung angepasst. Alle Impulse außerhalb dieser Geraden wurden mit Hilfe einer ε -Umgebung gefiltert. Die Abnahme der Impulsfläche bei konstanter Höhe lässt sich durch einen unvollständigen Energietransfer oder eine nicht abgeschlossene Flächenberechnung erklären. Wohingegen die Zunahme mit Pile-Up-Ereignissen korreliert. Beide Phänomene führen zu einer Qualitätsminderung des erzeugten Energie-Spektrums und sollten vermieden bzw. gefiltert werden.

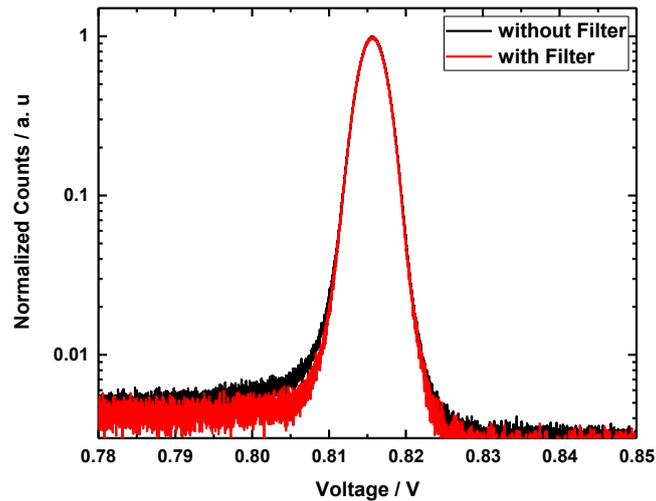


Abbildung 59: Annihilations-Peak mit und ohne Impuls-Höhen-Flächen-Filter, 2,6 keV FWHM.

Es konnte gezeigt werden, dass der Filter keinen signifikanten Einfluss auf die Energieauflösung des Systems hat, aber die äußeren Bereiche des Peaks beeinflusst, siehe Abbildung 59. Die Voruntersuchungen zeigten, dass es, insbesondere Auswirkungen für den W-Parameter der DBS gibt, die durch Pile-Up-Ereignisse oder unvollständige Photonen-Detektion die Stabilität der Messung beeinflussen können. In analoger Weise kann dieser Filter auch für Positronen-Lebensdauer-Messungen verwendet werden. Eine eingehende Analyse der Phänomene ist nicht Teil dieser Arbeit, es wird jedoch empfohlen, diese weiter zu untersuchen, um vermeidbare Artefakte bei DBS- oder PALS-Messungen zu reduzieren.

5. Messanlagen

Die Messanlagen, welche zur Erstellung dieser Arbeit verwendet wurden, befinden sich fast vollständig auf dem Gelände des HZDR. Diese Forschungseinrichtung verfügt über einen großen Pool an Geräten zur Materialcharakterisierung mit Positronen. Darunter mehrere Positronen-Strahl-Anlagen wie: SPONSOR [200], AIDA I [42], AIDA II und MePS [37], eine innovative Anlage zur Erzeugung von Positronen direkt im Probenkörper GiPS [36] sowie zwei Messplätze für die quellenbasierte PALS: CoPS I und CoPS II. Folgend sollen die Komponenten und ihre Funktionsweisen der Anlagen CoPS I, MePS und SPONSOR vorgestellt werden.

5.1. Szintillationsdetektor

Der Szintillationsdetektor soll als zentrales Element der zeitauflösenden und zählratenbestimmenden Eigenschaften, der Beschreibung der Messanlagen, vorangestellt werden. Er besteht aus zwei Komponenten, dem Szintillator, einer Substanz, die Licht aussendet, wenn sie von einem ionisierenden Teilchen oder ionisierender Strahlung getroffen wird und einem Photodetektor, der dieses Licht in ein elektrisches Signal umwandelt [186].

Die Haupteigenschaften eines Szintillators sind die Szintillationseffizienz, die Lichtausbeute, das Emissionsspektrum und die Abklingzeit des Szintillationslichts. Die Szintillationseffizienz ist definiert als das Verhältnis der Energie der emittierten Photonen zur gesamten absorbierten Energie. Die Lichtausbeute ist die Anzahl der Photonen pro MeV absorbierter Energie [186].

Der zeitliche Verlauf der Lichtemission bzw. die Form des Licht-Impulses wird durch die Wahrscheinlichkeits-Verteilungsfunktion der Emission von Szintillations-Photonen im Verlauf einer Szintillations-Reaktion beschrieben. Die reale Kurve unterscheidet sich von der theoretisch glatten Kurve durch Schwankungen, hervorgerufen durch die endliche Anzahl von Photonen, was zu statistischen Fluktuationen des elektrischen Signals führt. Die mittlere zeitliche Entwicklung des Lichtemissionsprozesses kann als exponentieller Zerfall beschrieben werden. Die Intensität der Lichtemission steigt bis zu einem Maximalwert an und nimmt dann exponentiell ab. Die Abkling- und Anstiegszeitkonstante des Szintillators wird verwendet, um die Form des Licht-Impulses und damit die Zeitauflösung abzuschätzen. Abhängig vom Szintillations- bzw. Umwandlungsmechanismus der hochenergetischen in niederenergetische Photonen kann die Abklingzeitkonstante in mehrere Komponenten aufgeteilt werden. Für viele Szintillatoren reichen zwei Abklingzeitkonstanten aus, um die Form der Licht-Impulse zu beschreiben. Im Allgemeinen ist eine Zeitkonstante schneller als die andere; sie werden als prompte und verzögerte Komponente bezeichnet. Es ist zu beachten, dass die Form des Licht-Impulses durch die Geometrie des Szintillators, spezifische Beschichtungen oder Re-Emissionsprozesse beeinflusst werden kann [186].

Szintillator-Materialien werden in zwei Hauptgruppen unterteilt, organische oder anorganische Szintillatoren. Erstere setzen sich in der Regel aus Elementen mit einer niedrigen Ordnungszahl zusammen. Die Lichtemission dieser Materialien wird durch die Relaxation angeregter Schwingungszustände von Molekülen zurück in den Grundzustand dominiert. Dieser Prozess der Lichtemission wird als Fluoreszenz- oder Prompt-Anteil des Szintillationslichts bezeichnet. In den meisten organischen Szintillatoren, wie z. B. den Eljen EJ232Q [201], liegt die Abklingzeitkonstante in der Größenordnung von wenigen Nanosekunden, daher sind diese vor allem für schnelle und zeitkritische Detektoren geeignet. Sie können im Allgemeinen mit nur einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Der Vorteil organischer Szintillatoren liegt zudem in der Transparenz gegenüber der ausgesendeten Szintillations-Strahlung, was sie resistenter gegenüber Pile-Up-Effekten macht. Jedoch ist die Nachweiswahrscheinlichkeit für energiereiche Photonen aufgrund ihrer geringen Dichte gering [186].

Im Gegensatz zu organischen haben anorganische Szintillatoren einen großen Anteil an Atomen mit hoher Ordnungszahl und sind daher besser für den Nachweis von γ -Strahlung geeignet. Ihr Szintillationsmechanismus wird in erster Linie durch die Struktur des Kristallgitters bestimmt. Bei der Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit einem anorganischen Szintillationskristall entstehen zahlreiche Elektron-Loch-Paare. Dieser Prozess wird in den meisten Szintillatoren durch die Zugabe von Fremdatomen, sogenannten Aktivatoren, unterstützt. Diese haben ein niedrigeres Anregungspotential als die Atome des Hauptkristalls, was die Bildung von Elektron-Loch-Paaren fördert. Durch die Absorption der eingebrachten Energie können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden, wobei ein Loch im Valenzband zurückbleibt [186]. Die Relaxation eines Elektrons in das Valenzband führt zur Emission eines Anregungsphotons. Typische Vertreter für anorganische Szintillatoren sind BaF_2 , LaBr_3 [202] oder CeBr_3 [198]. Letzterer wurde für die Detektion der Annihilations-Strahlung am MePS-System verwendet. Abbildung 54 zeigt ein Energie-Spektrum eines solchen Szintillators.

Da die Dichte von anorganischen Szintillatoren in der Regel viel höher ist als die von organischen Szintillatoren, hat dies sowohl Vor- als auch Nachteile. Die Vorteile sind eine verbesserte Nachweisempfindlichkeit und eine gute Energieauflösung, was aber oft mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von Reflexions- oder Streu-Prozessen der eindringenden Photonen einhergeht. Aus diesem Grund können Pile-Up-Ereignisse in PALS-Systemen zunehmen, wenn zwei solcher Szintillationsdetektoren in einer 180° -Orientierung aufgestellt werden. Folglich müssen die Detektoren gegeneinander abgeschirmt werden, um die erzeugten Spektren nicht durch die störenden Ereignisse zu verfälschen.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Systemen mit zwei Detektoren benötigt das MePS-System zur Messung der Annihilations-Ereignisse nur einen Detektor. Dies führte dazu, dass durch

den Einsatz eines an das System angepassten CeBr_3 -Szintillator die Zählrate des Systems um fast das Doppelte gesteigert werden konnte, im Vergleich zu einem BaF_2 bzw. das Zehnfache im Vergleich zu einem Plastik-Szintillator.

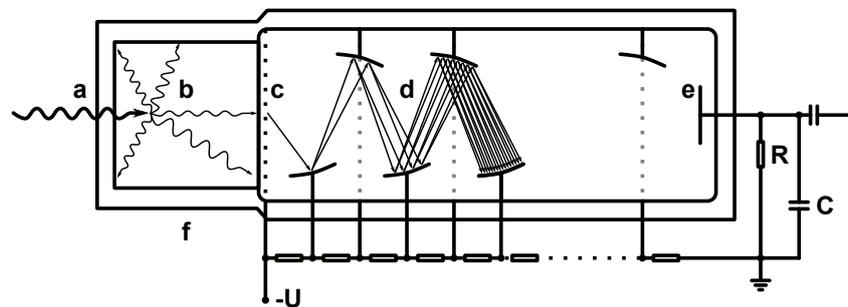


Abbildung 60: Schematische Darstellung eines Photomultiplier mit Szintillator:
a) ionisierende Strahlung, b) Szintillations-Photonen, c) Photo-Kathode,
d) Dynoden, e) Anode, f) Hülle.

Die zweite Komponente eines Szintillationsdetektors ist der PMT oder Sekundärelektronen-Vervielfacher. Dieser wandelt die Szintillationslicht-Impulse in ein elektrisches Signal um. Der schematische Aufbau eines PMT ist in Abbildung 60 dargestellt. Wenn Photonen auf die Photo-Kathode treffen, werden durch den photoelektrischen Effekt Elektronen von der Oberfläche freigesetzt. Die Elektronen werden durch ein elektrisches Feld in Richtung der ersten Dynode beschleunigt und dort werden durch Sekundäremission neue Elektronen erzeugt. Es folgt ein kaskadenartiger Prozess von der ersten bis zur letzten Dynode, welcher die Anzahl der Elektronen auf bis zu 10^9 erhöht. Die exponentiell vervielfachten Elektronen erreichen am Ende der Dynoden-Kette die Anode und akkumulieren sich zu einem scharfen Stromimpuls. Der an der Anode induzierte Impuls ist folglich negativ.

Wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, kann dieses Ausgangssignal durch eine Vielzahl von Effekten gestört werden, weshalb die meisten PMTs gegen äußere Magnetfelder abgeschirmt werden müssen und die Kaskade der Elektronenvervielfachung in einem evakuierten Behälter stattfindet. PMTs zeichnen sich durch ein niedriges Rauschen, eine große Bandbreite, nahezu keinen Offset sowie eine niedrige und konstante Ausgangsimpedanz aus [186].

Die kritischen Parameter für die Auswahl eines PMT für zeitsensitive Systeme sind: die Anoden-Puls-Anstiegszeit, die Elektronen-Durchlaufzeit (engl. transition time) und die Durchlaufzeit-Verbreiterung (engl. transition time spread). Letztere beschreibt das Verschmieren der Ankunftszeiten der Elektronen an der Anode, bedingt durch minimale Abweichungen der einzelnen Trajektorien der Elektronen während der Vervielfachung.

Für die Positronen-Lebensdauer-Messungen dieses Forschungsprojektes kamen verschiedene PMTs und Szintillator-Materialien zum Einsatz: darunter die PMTs Ortec Model 265, Hamamatsu H3378-50, H6610, R13478 und R13089 sowie die Szintillatoren Eljen EJ232Q und CeBr_3 in verschiedenen Dimensionen. Die Auswertung dieser Versuche ist nicht Teil

dieser Arbeit, jedoch zeigen andere Veröffentlichungen deutlich, dass die Wahl des Detektors und des Szintillator-Materials, angepasst an die Versuchsanordnung, einen entscheidenden Einfluss auf die Auflösung und die Zählrate hat [203], [204]. So konnte z. B. für die Kombination aus zwei Hamamatsu H6610 mit einem EJ232Q 0.5 Szintillator, der Zylindermaße $h = 15 \text{ mm}$ und $d = 18 \text{ mm}$, eine Zeitauflösung von 115 ps FWHM erreicht werden, siehe Abbildung 19.

5.2. CoPS I - quellenbasierte digitale PALS

Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Positronen-Lebensdauer in Materialien ist die quellenbasierte PALS, auch konventionelle PALS genannt.

Sie basiert auf der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Bildung von Positronen über einen β^+ -Zerfall. Als Emitter wird das Radioisotop ^{22}Na zwischen zwei möglichst identischen Proben platziert, siehe Abbildung 61. Das Start-Signal der Messung liefert das 1275 keV γ -Quant, welches beim Zerfall des ^{22}Na in ^{22}Ne frei wird und das Stopp-Signal ist gegeben über die Annihilations-Strahlung. Die konventionelle Sandwich-Anordnung hat den Vorteil, dass die emittierten Positronen sofort in die Probe eindringen und aufgrund der breiten Positronen-Energieverteilung von bis zu 540 keV eine relativ hohe maximale Eindringtiefe haben [13]. So können insbesondere Festkörper wie Metalle, Halbleiter, Polymere oder poröse Materialien untersucht werden, ohne dass die Messung durch Effekte auf der Probenoberfläche gestört wird.

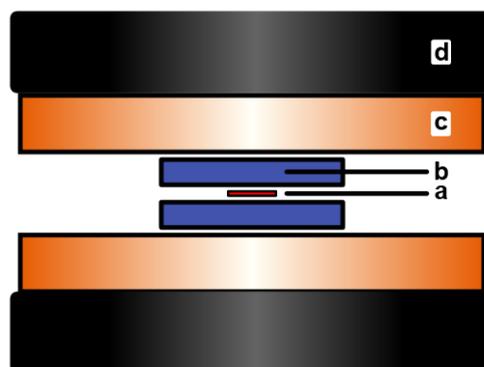


Abbildung 61: Schematische Darstellung des Probe-Quellen-Sandwichs:
a) Positronen-Quelle, b) Probe, c) Szintillator, d) PMT.

In quellenbasierten PALS-Systemen kommen hauptsächlich ^{22}Na mit einer Aktivität unter der Freigrenze von 1 MBq nach der StrlSchV¹⁰ [205] zum Einsatz. Dabei ist, bei der Untersuchung von porösen Materialien, wie z. B. porösem Glas wie in Kapitel 3, darauf zu achten, dass die Quellstärke diesen Wert nicht überschreitet. Die Korrelation zwischen dem Untergrund des Lebensdauerspektrums und der Aktivität der Quelle kann die Analyse der einzelnen

¹⁰ Strahlenschutzverordnung

Lebensdauerkomponenten, insbesondere der langen Komponente mit geringer Intensität, erschweren [206]. Um das Laborpersonal vor Kontamination zu schützen, sind die Positronen-Quellen in der Regel in dünne Metall- oder Polymerfolie eingeschlossen, was die Handhabung der Quellen vereinfacht, siehe Abbildung 62 links. Bei der Analyse der quellenbasierten Positronen-Spektren müssen jedoch die Positronen, die in dieser Folie annihilieren, berücksichtigt werden. Eine ausführliche Diskussion der sogenannten Quell-Korrektur folgt in Abschnitt 6.1.

Um möglichst viele Start- und Stopp-Ereignisse zu detektieren, werden zwei PMTs mit passenden Szintillatoren um das Proben-Quellen-Sandwich herum angeordnet, siehe Abbildung 62 rechts. Der Abstand der Detektoren zum Sandwich bzw. zur Quelle, die Kernladung bzw. Dichte des Szintillators und seine Ausdehnung bestimmen, wie viele Ereignisse aufgezeichnet werden.

Die Impulse werden anschließend von einem Digitizer, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, digitalisiert und der Zeitstempel analog zu Abschnitt 4.3.4 berechnet. Danach wird die Positronen-Lebensdauer ermittelt und in einem Histogramm abgespeichert. Der Digitizer des CoPS I Messplatzes des HZDR ist ein Teledyne SPDevices ADQ14-DC-2X-MTCA, mit 14 Bit vertikaler Auflösung (ca. 11 Bit ENOB), 2 GS/s Abtastrate und einer Impuls-Detektions-Firmware in einem μ TCA Gestell NATIVE-R5.



Abbildung 62: $^{22}_{11}\text{Na}$ -Positronen-Quelle mit $7,5\ \mu\text{m}$ Kapton-Schutz-Folie (links) und CoPS I mit Polycarbonat (PC) Proben und Positronen-Quelle in Sandwich-Anordnung (rechts).

5.2.1. Konzept: Multidetektor System mit optionaler Triple-Koinzidenz

Im Allgemeinen werden nur zwei Detektoren benötigt, um ein Positronen-Lebensdauer-Spektrum zu erfassen, einer für das Start-Signal und der zweite für das Stopp-Signal. Bei Systemen mit zusätzlichen Komponenten, wie z. B. einer Vakuumkammer, einer Temperatur- oder einer Druckregelung, führt dies jedoch zu einer deutlichen Reduzierung des von den Detektoren abgedeckten Raumwinkels. Als Folge davon wird die Zählrate des Systems stark reduziert. Um eine größere Fläche bei dieser Art von Probenkammern abdecken zu können, wurde ein System entwickelt, das mit mehr als zwei Detektoren arbeitet. Ein erstes System

mit vier PMTs wurde an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg aufgebaut [188]. Die Vorteile einer solchen Anlage sind die Synergie aus kleinen Szintillatoren mit ausgezeichneter Zeitauflösung und einem weit abgedeckten Raumwinkel.

In diesem Abschnitt soll ein neues Konzept vorgestellt werden, das auf der oben erwähnten digitalen Optimierung der Impulserfassung und Datenverarbeitung basiert.

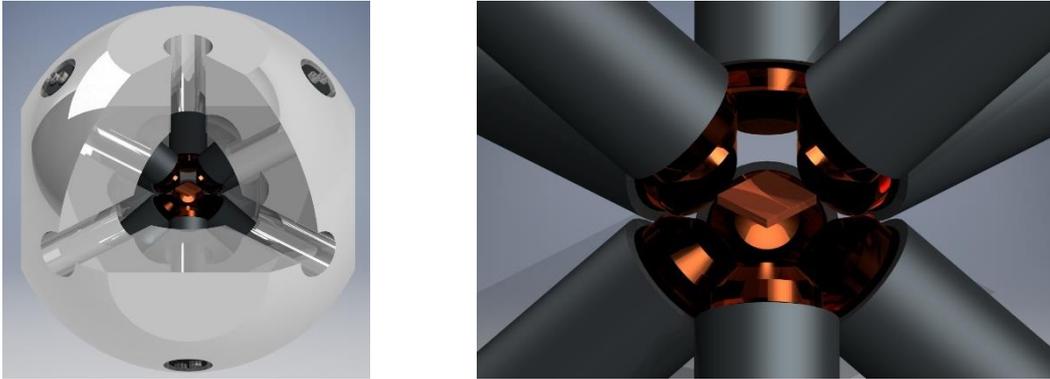


Abbildung 63: Konzept eines 12-fach PALS-System.

Die neue Anordnung unterstützt die Messung mit 12 Detektoren und nutzt die Ecken eines Würfels sowie vier von sechs Seiten als Grundlage der Symmetrie. Die verbleibenden zwei Seiten des Würfels können zur Probenmanipulation oder zum Probenwechsel verwendet werden, siehe Abbildung 63. Da aufgrund der softwareunterstützten Impulszuweisung keine externe Trigger-Logik erforderlich ist, können 121 Positronen-Lebensdauer-Spektren gleichzeitig aufgenommen werden.

Darüber hinaus ist es möglich, eine Dreifach-Koinzidenz-Triggerung zu implementieren. Dieser Ansatz basiert darauf, dass anstelle von nur einem Annihilations- γ -Quant beide zur Verfügung stehenden Quanten für die Positronen-Lebensdauer-Bestimmung verwendet werden. Dadurch kann die Zeitauflösung des Systems und das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis verbessert werden, um die Qualität der erzeugten Positronen-Lebensdauer-Spektren weiter zu steigern. Eine Umsetzung der Dreifach-Koinzidenz war bisher nur vereinzelt realisiert, jedoch aufgrund der drastisch reduzierten Zählrate und des komplexen analogen Aufbaus nicht weiterführend ausgebaut [175], [207].

Diese Hürden könnten durch die digitale Datenerfassung stark vereinfacht werden und bieten zudem die Möglichkeit, die Dreifach-Koinzidenz-Spektren parallel zu den 121 Zweifach-Koinzidenz-Spektren aufzuzeichnen. Die in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Algorithmen können ohne Probleme auf dieses System angepasst werden, was dazu führt, dass es nur noch eine Frage der Zeit und Ressourcen ist, bis ein 12-fach Messplatz realisiert werden kann.

5.3. MePS-System

Das Positronen-Strahl-System MePS startete 2004 im Rahmen des EPOS-Projekts (ELBE-Positron-Source) und wird seither kontinuierlich erweitert und optimiert. EPOS ist eine Kooperation des HZDR und der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Das MePS-System zählt derzeit zu den leistungsstärksten Positronen-Lebensdauer-Systemen weltweit. Im Folgenden sollen die einzelnen Komponenten dieses Systems und deren Eigenschaften näher betrachtet werden. Eine Übersicht der Anlage ist in Abbildung 64 dargestellt.

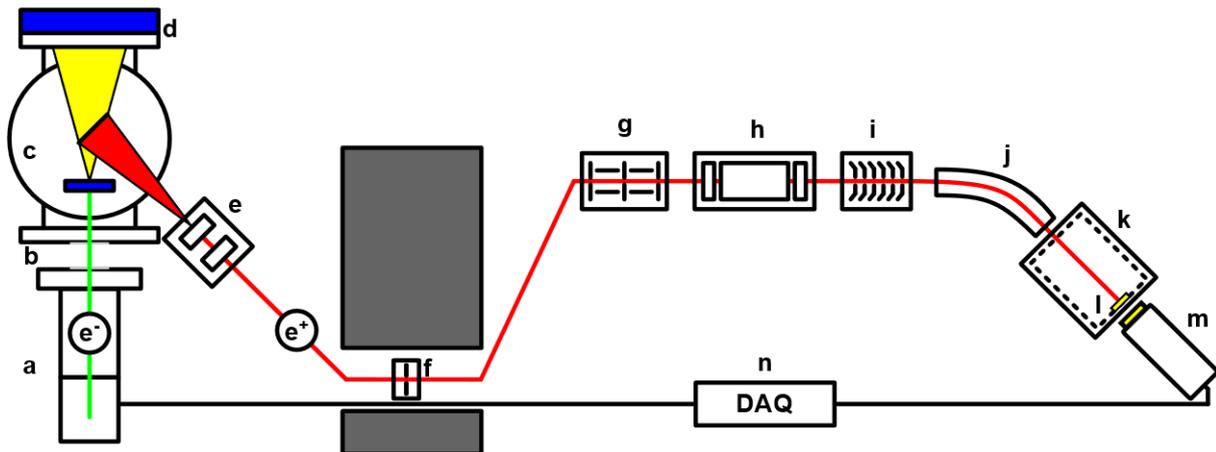


Abbildung 64: Schematische Darstellung des MePS-Systems [37]:

- a) Elektronen-Quelle ELBE, b) Beryllium-Fenster, c) Konverter und Moderator, d) Aluminium-Block, e) Extraktions-Linse, f) Blendenwagen, g) Chopper, h) Buncher, i) Beschleuniger, j) Rohrbogen, k) Proben-Kammer mit Faraday-Käfig, l) Probe, m) Szintillationsdetektor, n) digitale Datenaufnahme.

5.3.1. ELBE

Wie in Abschnitt 2.3.2 bereits erwähnt, können Linearbeschleuniger als Quelle für Positronen-Strahl-Systeme dienen. Für MePS ist dies der supraleitende Linearbeschleuniger ELBE, der seit 2001 am HZDR nahezu ununterbrochen im Betrieb ist [41].

Der ELBE-Beschleuniger erzeugt mit Hilfe einer thermischen Elektronenquelle einen gepulsten Elektronenstrahl. Über eine Glühkathode werden freie Elektronen erzeugt, die als Elektronenpakete über ein elektronisch gepulstes Streugitter in den Strahlengang geleitet werden. Zu diesem Zeitpunkt haben die Pakete eine zeitliche Ausdehnung von etwa 1 ns. Um dies zu verringern, werden sie durch ein elektrostatisches Feld beschleunigt und zu einem Buncher transportiert.

Der Buncher bewirkt eine Verdichtung der Elektronenpakete, bei der langsame Elektronen beschleunigt und schnelle abgebremst werden. Einzelne Elektronen mit verschiedenen Energien werden so zu einem gepulsten Elektronenstrahl umgeformt. Nach dem Buncher ist das Elektronenpaket auf eine Ausdehnung von wenigen Pikosekunden komprimiert. Dies hat einen positiven Effekt auf die zeitliche Struktur des Bunches, jedoch einen negativen Einfluss auf die Energieauflösung. An dieser Stelle sei anzumerken, dass die Synchronisierung der

Elektronenquelle und der Buncher essentiell für die Zeitstruktur sind, kleinste Abweichungen vom Zeitpunkt der Elektronenerzeugung führen zu einer erheblichen zeitlichen Verschmierung der Elektronenpakete.

Der homogene Bunch kann anschließend mit Hilfe von zwei supraleitenden Kavitäten¹¹ auf eine Energie von bis zu 35 MeV beschleunigt werden. Dazu wird der Resonator auf 1,8 K abgekühlt und eine stehende elektromagnetische Welle eingekoppelt. Die supraleitenden Beschleunigerstufen ermöglichen eine nahezu verlustfreie Übertragung der eingekoppelten Hochfrequenzleistung. Folgend kann der ELBE-Beschleuniger im Dauerbetrieb bzw. im CW-Modus (engl. continuous wave mode) genutzt werden, da keine Kühlpausen wie bei normalleitenden Beschleunigern notwendig sind.

Der gepulste Elektronenstrahl kann mit einer maximalen Frequenz von 13 MHz, einem mittleren Strahlstrom von bis zu 1,6 mA und einer Bunch-Ladung von bis zu 120 pC (ca. $7,5 \times 10^8$ Elektronen) betrieben werden. Der ELBE dient hierbei als Ausgangspunkt mehrerer Elektromagnetischer- oder Teilchenstrahlen, wie bspw. Röntgen-Strahlung, kohärenter Infrarot-Strahlung, THz-Strahlung, Neutronen und natürlich Positronen [42], wobei jeder Sekundärstrahl individuelle Anforderungen an die Struktur des Primärstrahls der Elektronen stellt. Diese können durch die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des ELBE weitgehend abgedeckt werden. So ist es bspw. möglich, die Frequenz des Beschleunigers an das jeweilige Experiment anzupassen und auf 13 / 2ⁿ MHz zu reduzieren. Die typischen ELBE-Parameter für ein MePS-Experiment sind: 1,625 MHz (615 ns) Elektronen-Bunch-Frequenz (-Intervall) bei einer Energie von 35 MeV und 100 μ A mittlerem Strahlstrom. Dies entspricht einer Strahlleistung von 3,5 kW.

5.3.2. Gepulster Positronen-Strahl

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, kann der ELBE ein hochenergetisches Elektronenpaket mit hoher Zeitauflösung erzeugen. Dieser Bunch kann nun mit Hilfe des in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Paarbildungs-Mechanismus in einen gepulsten Positronen-Strahl umgewandelt werden.

Im ersten Teil des MePS-Systems, der sogenannten Konverter-Kammer, wird das Vakuum des ELBE durch ein wassergekühltes Berylliumfenster von dem der Konverter-Kammer getrennt, um das Vakuum der einzelnen Bereiche vor einer fehlerhaften Belüftung zu schützen, siehe Abbildung 64 b [81].

¹¹ Hohlraumresonatoren

Im Inneren der Konverter-Kammer treffen die Elektronen zunächst auf einen wassergekühlten Konverter. Dort werden die Elektronen durch Bremsstrahlungseffekte in hochenergetische Photonen konvertiert. Die γ -Quanten treffen anschließend auf einen Moderator, in dem sie über Paarbildung, Elektron-Positron-Paare erzeugen, siehe Abbildung 65.

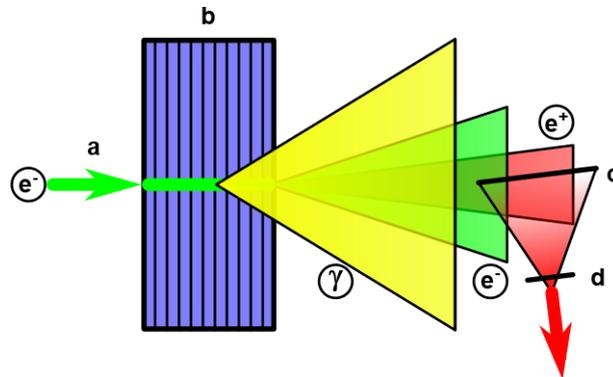


Abbildung 65: Schematische Darstellung des MePS-Konverter und Moderator:
a) Elektronen-Bunch, b) Wolfram-Konverter, c) Wolfram-Moderator, d) elektrostatische Linse.

An MePS wird ein Magazin aus 50 Wolfram-Plättchen mit einer Dicke von $100\ \mu\text{m}$ und einem Abstand von $100\ \mu\text{m}$ als Elektronen-Konverter verwendet, siehe Abbildung 66 links. Um die Energie, die über die Elektronen in den Konverter eingebracht wird, abzuführen und ihn vor dem Schmelzen zu schützen, muss der Konverter wassergekühlt werden [81]. Simulationen zeigen, dass von 1×10^6 Elektronen, ca. 83×10^3 den Konverter direkt durchdringen, etwa 19×10^3 Positronen und annähernd $2,5 \times 10^6$ γ -Quanten vom Konverter gebildet werden [208].

Der Großteil der Positronen wird, aufgrund der zahlreichen γ -Quanten direkt im Moderator gebildet und anschließend moderiert freigegeben. Der Moderator besteht aus einer $100\ \mu\text{m}$ dicken Wolframfolie, welche ungekühlt, in einem Abstand von $16\ \text{mm}$ und in einem Winkel von 7° direkt über einer elektrostatischen Linse angebracht ist, siehe Abbildung 66 rechts. Darüber hinaus zeigten Simulationen, dass ein Bunch von 1×10^6 Elektronen etwa 6 moderierte Positronen erzeugt, die aufgrund von Diffusions-, Moderations- und Emissionswinkel-Effekten eine Zeitverteilung von etwa $70\ \text{ps}$ haben.

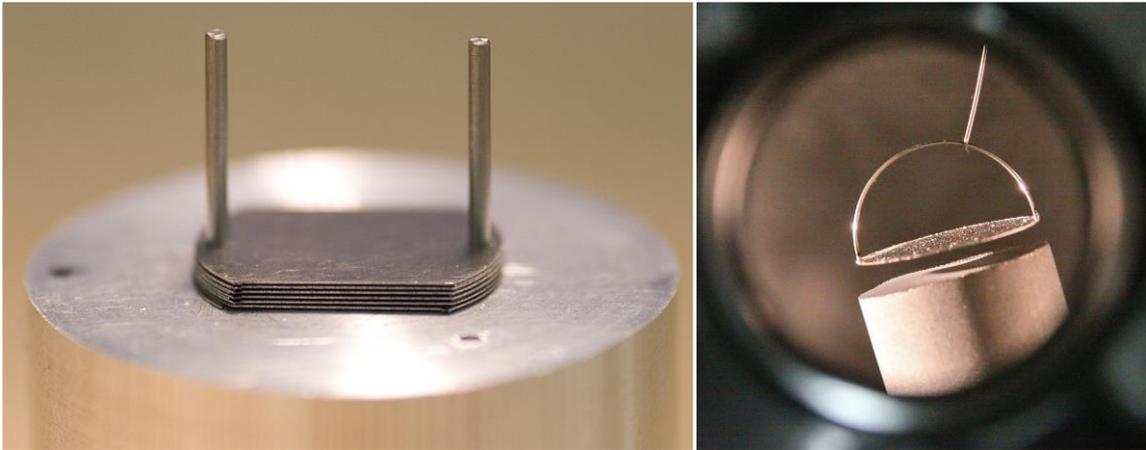


Abbildung 66: Fotografie des MePS Konverter (links) und Wolfram-Moderator (rechts).

Der massive Beschuss des Moderators mit hochenergetischen Teilchen lässt vermuten, dass sich zahlreiche atomare Defekte im Material bilden. Diese werden jedoch durch die eingebrachte Energie wieder ausgeheilt. Folglich ist die Diffusionsweglänge der Positronen im Moderator-Material über den Zeitraum eines Experiments konstant. Die meisten der Teilchen, die nicht in moderierte Positronen umgewandelt wurden, werden in einem wassergekühlten Aluminiumblock gestoppt, siehe Abbildung 64 d. Dies dient dem Schutz vor zusätzlicher Aktivierung durch photonukleare Reaktionen. Somit kann innerhalb der Konverter-Kammer ein gepulster Elektronen-Strahl mittels Bremsstrahlungs- und Paarbildungs-Mechanismen in einen moderierten und gepulsten Positronen-Strahl umgewandelt werden.

Um so viele Positronen wie möglich in den magnetisch geführten Strahlengang zu fokussieren, wurde der Moderator auf ein positives Potential von 2 kV gelegt. Parallel zu diesem befindet sich ein Gitter, welches an der ersten Elektrode einer elektrostatischen Einzel-Linse angebracht ist [81]. Über elektrische Felder können die moderierten Positronen direkt vom Moderator „abgesaugt“ und auf den Anfang des magnetischen Führungsfeldes fokussiert werden, siehe Abbildung 64 e. Die Transportenergie der Positronen liegt bei 2 keV.

Die elektrischen Felder der Extraktionslinse haben einen entscheidenden Einfluss auf die Anzahl der Positronen pro Elektronen-Bunch und damit direkt auf die Zählrate des Systems. Es stellte sich heraus, dass vereinzelt Magnetfelder in den Wirkungsbereich der Extraktions-Linse hineinragen, was zu einer massiven Störung des fokussierenden Effekts führt. Tritt der Positronen-Strahl schräg oder verfrüht in das magnetische Führungsfeld ein, wird ein Teil der longitudinalen Energiekomponente in eine transversale umgewandelt, was zu einer Gyration¹² des Strahls führt. Im Verlauf dieses Forschungsprojektes führten zahlreiche Optimierungen

¹² kreisförmigen Bewegung entlang einer Flugrichtung ähnlich einer Spirale

am Übergang vom elektrischen zum magnetischen Feld zu einer signifikanten Erhöhung der Zählrate.

Im Anschluss an die elektrostatische Linse wird der gepulste und fokussierte Positronen-Strahl magnetisch in das Versuchslabor und weiter zur Probe geführt. Dies geschieht über ein etwa 8 mT starkes magnetisches Führungsfeld. Zu diesem Zweck wurden Spulen direkt auf oder um das Vakuumsystem der Strahlführung angebracht. Steuer-Spulen entlang des Hauptfeldes können genutzt werden, um das Erdmagnetfeld zu kompensieren und den Positronen-Strahl in die Mitte des Strahlengangs auszurichten [81].

Aufgrund der äußerst starken Positronen-Quelle müssen die Operateure durch eine 3,2 m dicke Betonwand vor der hochenergetischen Strahlung und den ionisierenden Teilchen geschützt werden. Um diese zu umgehen, passiert der Positronen-Strahl eine U-förmige Schikane in einem Tunnel unterhalb der Betonwand. In diesem ersten Abschnitt befindet sich ein Blendenwagen, der alle unfokussierten Positronen blockiert, siehe Abbildung 64 f. Der Strahldurchmesser nach dem Blendenwagen beträgt maximal 6 mm. Dennoch kann ein geringer Teil an Positronen höherer oder niedrigerer Energie in den Strahlengang gelangen und den Blendenwagen passieren. Wenn diese Positronen die Probe erreichen würden, würde sich ein Untergrund bilden, der mit dem Takt des Linearbeschleunigers korreliert ist. Um diesen Untergrund zu verhindern, folgt im Anschluss an die Schikane ein elektrostatischer Chopper, siehe Abbildung 67 oder Abbildung 64 g.

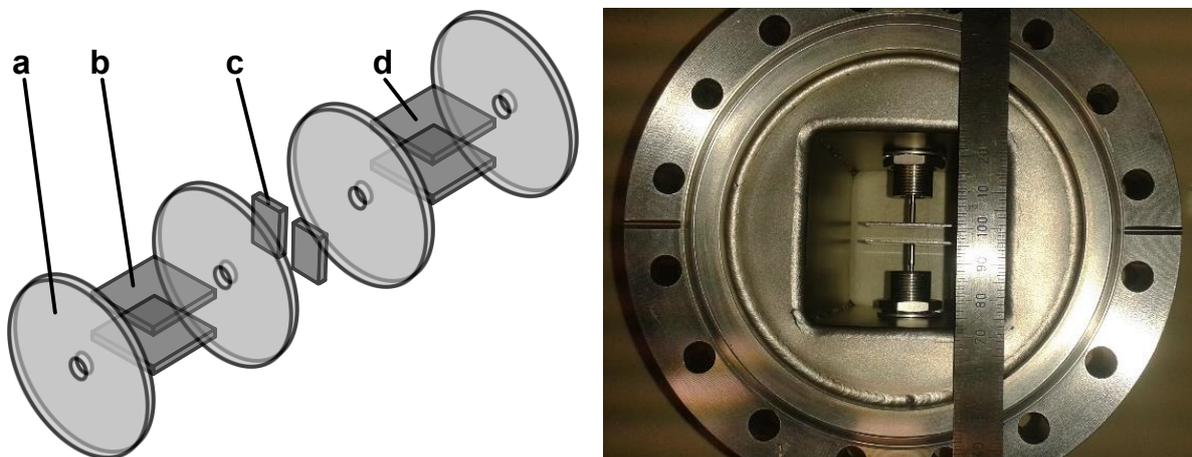


Abbildung 67: Schematische Darstellung (links) und Fotografie (rechts) des Choppers:
a) Abschirm-Blende, b) 1. Chopper-Platten-Paar, c) Schlitz-Blende, d) 2. Chopper-Platten-Paar.

Der Chopper ist ein zeitgesteuerter Plattenkondensator, dessen Feld zwischen den beiden Platten mit dem Takt des Linearbeschleunigers gekoppelt ist. Dadurch ergibt sich ein Zeitfenster von 5 ns, in dem der Positronen-Bunch den Chopper passieren kann. Alle Positronen oder Elektronen, die sich bis zu diesem Punkt der Strahlführung verirrt haben, werden folglich an den Chopper-Platten oder den Blenden gestoppt. Der Energieeintrag des ersten Plattenpaares

wird durch das zweite Plattenpaar aufgehoben, in dem dieses mit einer entgegengesetzten Polarität und einer leichten Phasenverschiebung betrieben wird.

Die Phase der Chopper-Impulse gegenüber dem ELBE-Takt muss vor jeder Strahlzeit eingestellt werden, da minimale Unterschiede in der Strahlführung des Elektronen- oder Positronen-Strahls die Ankunftszeit des Positronen-Bunches am Chopper verändern. Die Phasen der Chopper-Plattenpaare untereinander können jedoch nach einer einmaligen Einstellung von Strahlzeit zu Strahlzeit festgehalten werden, da die Unterschiede in der Laufzeit zwischen den Plattenpaaren vernachlässigbar sind.

Nachdem der Positronen-Bunch auf 5 ns zugeschnitten wurde, muss er ähnlich wie der Elektronen-Bunch zeitlich refokussiert werden, da er durch den großen Abstand zwischen Moderator und Probe sowie Abweichungen in der kinetischen Energie, räumlich und zeitlich aufgeweitet wird. Während die räumliche Ausdehnung durch das magnetische Führungsfeld und die Aperturen begrenzt ist, kann die zeitliche Ausdehnung mit Hilfe eines Doppelschlitz-Bunchers nachgeregelt werden, siehe Abbildung 64 h. Zu diesem Zweck werden drei Rohrelektroden verwendet. Die beiden äußeren Rohrelektroden sind mit der Masse verbunden und die mittlere Rohrelektrode erhält eine Sinusspannung, die phasensynchronisiert und auf den ELBE-Takt abgestimmt ist. Das Funktionsprinzip ist vergleichbar zu den HF-Bunchern des Elektronen-Strahls. Alle Positronen die sich schneller als der Normpuls bewegen, werden abgebremst und die übrigen beschleunigt, siehe Abbildung 68.

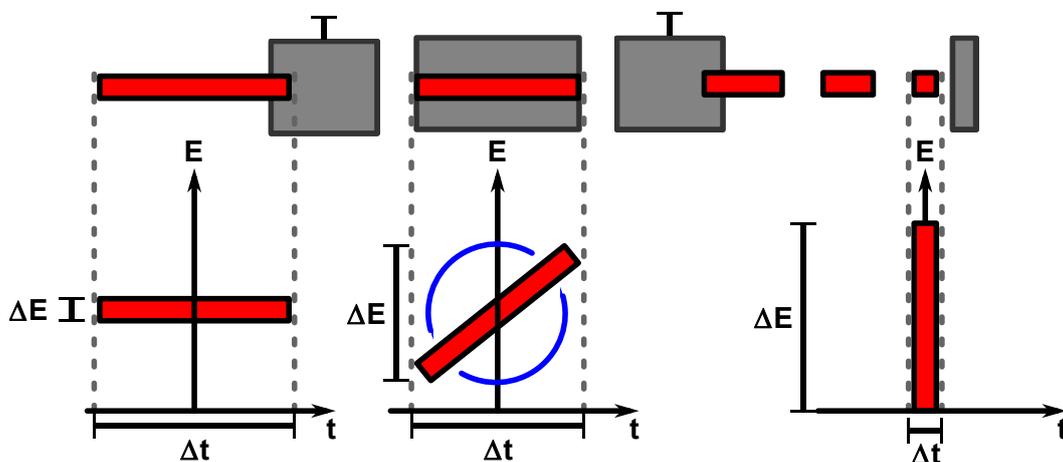


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Doppel-Schlitz-Buncher.

An dieser Stelle wird deutlich, warum das Chopper-Zeitfenster angepasst werden muss. Sobald die Chopper-Phase verschoben oder fehlerhaft konfiguriert ist, wird auch der Untergrund stimuliert und zeitlich komprimiert.

Die Phase des Bunchers muss so eingestellt werden, dass der Hauptteil der Positronen den Buncher passieren, während dieser einen Nulldurchgang der Sinus-Schwingung durchläuft. Aus diesem Grund ist der Buncher auch auf eine stabile Transportenergie mit einer minimalen

Energieverteilung angewiesen, um optimal arbeiten zu können. Der Buncher des MePS-Systems ist für Positronen mit 2 keV Transportenergie optimiert. Abweichungen davon würden sich negativ auf die Funktionsweise auswirken.

Die Buncherphase und -amplitude werden so eingestellt, dass eine optimale Zeitauflösung des Positronen-Lebensdauer-Spektrums erreicht und der Zeitfokus des Positronen-Strahl auf die Position der Probe angepasst wird. Der Buncher arbeitet derzeit bei einer Frequenz von 78 MHz; die Buncher-Phase muss an die Laufzeit des Positronen-Bunches und die Buncher-Amplitude an die gewünschte Implantations-Energie angepasst werden.

Die Parameter Phase und Amplitude sind jedoch stark von der Energie der Positronen abhängig und müssen idealerweise für alle Implantationsenergien individuell eingestellt werden. Um diesen Aufwand etwas zu reduzieren, soll der Strahl für zukünftige Messungen erst kurz vor der Probe und nach dem Buncher auf die gewünschte Energie abgebremst werden. Die Idee besteht darin, den Strahl bei einer konstanten Energie von 10 keV zu optimieren und die Implantationsenergie an der Probenposition mittels eines zweiten elektrischen Feldes zu variieren.

Zu diesem Zeitpunkt wird die Energie der Positronen jedoch im Anschluss an den Buncher über einen 6-stufigen Linearbeschleuniger auf Energien von bis zu 10 keV beschleunigt, siehe Abbildung 64 i. Um den Bediener zu schützen und die Außenseite der Anlage auf Masse betreiben zu können, wird das elektrische Feld vom Beschleuniger bis zur Probe über einen Faraday-Käfig im Inneren des Hochvakuumsystems abgeschirmt, siehe Abbildung 64 k.

Ein Rohrbogen mit einem Winkel von 45° ist direkt mit dem Beschleuniger verbunden, siehe Abbildung 64 j. Für energiemodulierte Positronen-Strahl-Systeme gilt, dass reflektierte Positronen am Wiedereintritt in den Beschleuniger gehindert werden müssen. Einige der rückgestreuten Positronen können die Beschleunigerstufe erreichen und wieder auf die Probe beschleunigt werden. Dieser Effekt kann durch den Rohrbogen, im Anschluss an den Beschleuniger, vermindert werden [81].

Es stellte sich heraus, dass ein kleiner Anteil Positronen zuerst von der Probe reflektiert und dann an der Proben-Kammer annihiliert oder von dieser zurück zur Probe reflektiert werden kann. Diese Positronen können im schlimmsten Fall einen energieabhängigen, materialabhängigen und zeitlich verschmierten Untergrundteppich erzeugen und die Auswertung des Positronen-Lebensdauer-Spektrums erschweren. In der Regel haben diese Störungen keine signifikanten Auswirkungen auf die Auswertung von langen Positronen-Annihilations-Lebensdauern und sind nur bei der Auswertung von kürzeren Lebensdauern (< 500 ps) zu berücksichtigen.

Eine Variante zur Lösung dieses Problems wäre eine deutlich vergrößerte Probenkammer, gefolgt von einem Rohrbogen mit größerem Innendurchmesser, zu verwenden. Dies könnte die reflektierten Positronen weiter vom Zentrum der Magnetführung weggleiten und ihre Rückkehr in die Strahlführung einschränken bzw. durch den erweiterten Raumwinkel den Einfluss im Spektrum reduzieren.

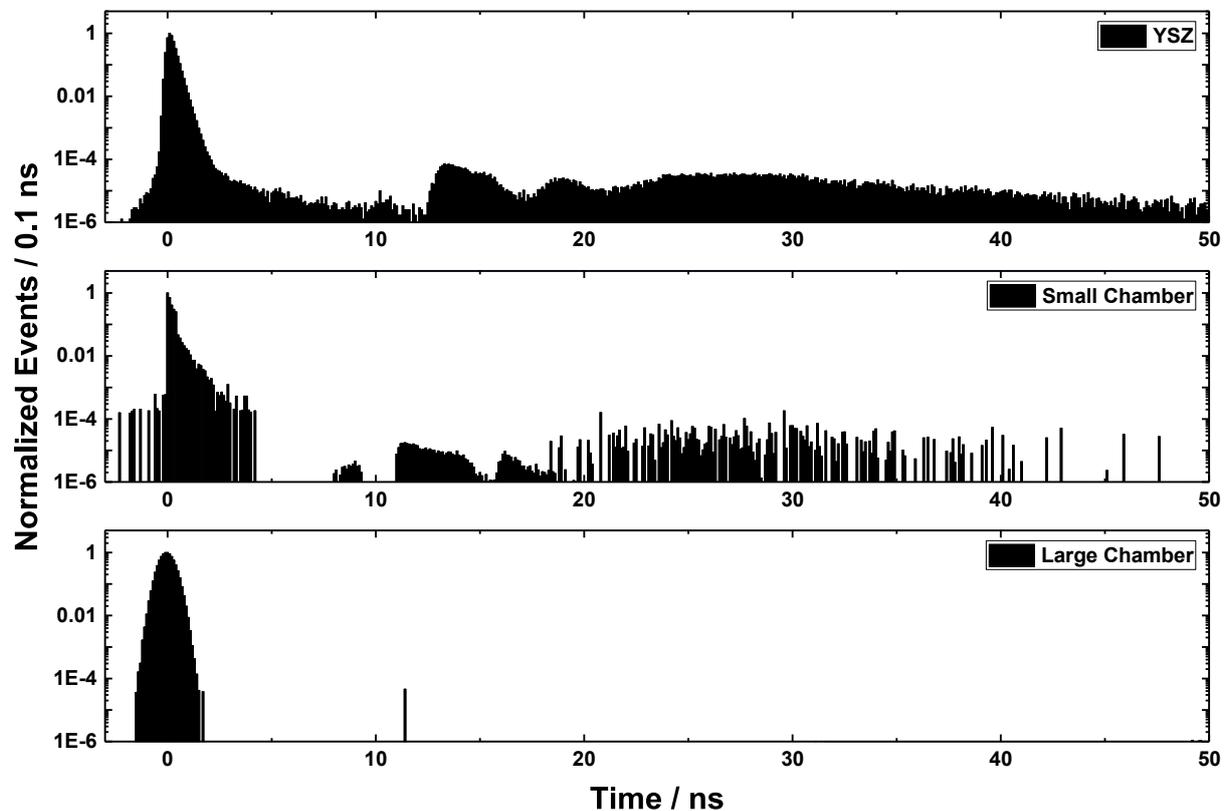


Abbildung 69: Geant4Beamline [209], [210] Simulationen eines Positronen-Lebensdauer-Spektrum des MePS-Systems: reales Vergleichs-Spektrum von YSZ (oben), kleine Probenkammer (mittig) und große Probenkammer (unten) [208].

Wie in Abbildung 69 zu erkennen ist, lassen sich die störenden Strukturen im simulierten Zeit-Histogramm durch den Einsatz einer genügend großen Probenkammer für kurze Zeitskalen minimieren bzw. ganz vermeiden [13].

Eine andere Strategie zur Reduzierung von Reflektierten Positronen ist, die Beschleuniger-Blende mit einem Material zu beschichten, das eine geringe atomare Masse bzw. Kernladungszahl hat, z. B. Kohlenstoff. Durch die geringere Ordnungszahl würde die Wahrscheinlichkeit der Reflexion verringert und der störende Untergrund ebenfalls reduziert werden.

Unabhängig von reflektierten Positronen gibt es auch andere Ursachen, welche die Qualität eines Positronen-Lebensdauer-Spektrums beeinflussen, wie z. B. gestreute Photonen oder Photonen aus Kernzerfällen umliegender Messstationen. Diese sind jedoch in der Regel zu vernachlässigen und können durch das Abschirmen des Detektors unterdrückt werden [180].

Die Aufnahme der Annihilations- γ -Quanten in Koinzidenz kann den gemessenen Untergrund und eine Vielzahl an Störungen im Spektrum reduzieren. Jedoch werden solche koinzidenten Ereignisse sehr selten beobachtet, da sie aufgrund der Detektor-Effizienz oder des Raumwinkels schwer zu detektieren sind. Folglich ist die Koinzidenz-Positronen-Spektroskopie mit einer stark erhöhten Messdauer verbunden.

Obwohl die Untersuchung von Defekttiefenprofilen nach wie vor eines der Hauptanwendungsgebiete von MePS ist, gibt es die Möglichkeit, Proben mit einem angepassten Probenhalter zu heizen. Zurzeit können Temperaturen von 25 °C bis 250 °C erreicht werden. Die Probenheizung ist auf der Rückseite eines Standardprobenhalters montiert und besteht aus einer Widerstandsheizung und einem Thermoelement, die mit einem Hochtemperatur-Klebstoff fixiert sind. Die Heizung wird in erster Linie zur Aktivierung poröser Materialien, wie z. B. porösen Gläsern verwendet, d. h. zur Entfernung von Wasserrückständen, die nicht durch das Vakuum entweichen sind.

Schließlich befinden sich am Ende der Probenkammer ein Szintillationsdetektor und ein Germaniumdetektor. Diese werden zur Aufnahme der DB-Spektren und des zeitaufgelösten Signals der Positronen-Annihilation genutzt. Das Annihilationssignal wird dann mit dem Takt des ELBE-Beschleunigers korreliert, um die Lebensdauer der Positronen zu bestimmen.

Der zeitlich und örtlich fokussierte Positronen-Bunch kann als Grundlage sowohl für die DBS als auch die PALS dienen. Während die DBS derzeit über eine analoge Messelektronik erfasst wird, erfolgt die PALS-Messung digital. Wie bereits in Abschnitt 4.3 erwähnt, ist eine Zielstellung dieses Forschungsprojektes die digitale Optimierung der Datenerfassung des MePS-Systems. Dieses Projekt wurde bereits 2008 von Krille et al. gestartet [181], aber aufgrund der hohen technischen Anforderungen des Systems hinsichtlich der digitalen Datenerfassung eingestellt. Etwa zehn Jahre später gelang es, die Ziele aus Abschnitts 4.3 mittels moderner Datenerfassung umzusetzen und die analoge Technik vollständig durch eine digitale zu ersetzen.

Wie bereits erwähnt, zeichnet sich das MePS-System durch die Variabilität der einzustellenden Zeitfenster aus, wodurch es möglich ist, lange Zerfallszeiten von Positronen-Lebensdauern, wie sie in Polymeren oder porösen Materialien bzw. im speziellen porösen Gläsern auftreten, zu beobachten. Die Optimierung der Strahlführung, der elektrostatischen Linse, der Detektor- und Szintillator-Komponenten sowie der digitalen Datenerfassung führte kürzlich zu einer Zählrate von mehr als 220 k detektierbaren Ereignissen pro Sekunde. Damit ist das MePS-System in der Lage, in Zukunft moderate kinetische Untersuchungen der Defektbildung oder chemischer Prozesse zu realisieren. Darüber hinaus können Proben auch bei

unterschiedlichen Temperaturen von Raumtemperatur bis 250 °C ohne Unterbrechung der Messung untersucht werden.

Dementsprechend bestand die größte Herausforderung der Digitalisierung darin, die in Abschnitt 5.3.1 erwähnten Betriebsparameter des ELBE-Beschleunigers von mindestens 1,6 MHz Takt-Rate verarbeiten zu können. Zu diesem Zweck wurden das, in Abschnitt 4.3 erwähnte, Verfahren in die Datenerfassung des MePS-Systems implementiert. Darüber hinaus wurden sowohl die Abtastrate als auch das abgetastete Zeitfenster so weit reduziert, dass nur die steigende Flanke, das Maximum und ein kleiner Bereich davor und danach vom Digitizer zum PC übertragen werden musste. Voruntersuchungen zeigten, dass eine Abtastrate von 2 GS/s ausreicht, um einen Impuls mit einer Anstiegszeit von etwa 2 ns zu verarbeiten [188]. Weiterhin konnte das Zeitfenster durch die Impulserkennungsoption des FPGA auf 24 ns reduziert werden; dies entspricht 48 Abtastpunkten pro Impuls. In Abschnitt 5.3.4 werden die Grenzen der implementierten Software vorgestellt.

5.3.3. Linearitäts-Test für analoge und digitale Datenerfassung

Die Qualität des Digitizers und des verwendeten Algorithmus ist häufig mit einem störungsfreien Linearitätsverhalten verbunden. Aus diesem Grund wurde in einem ersten Test das digitale System mit dem analogen System verglichen.

Um ein zufälliges Signal aufzuzeichnen, wurde eine radioaktive Quelle direkt an den PMT angebracht. Das zweite Signal war die ELBE-Taktfrequenz. Die zeitliche Verteilung dieser unkorrelierten Signale sollte idealerweise gleichförmig verteilt sein; also eine Horizontale über das gesamte Zeitfenster ausbilden.

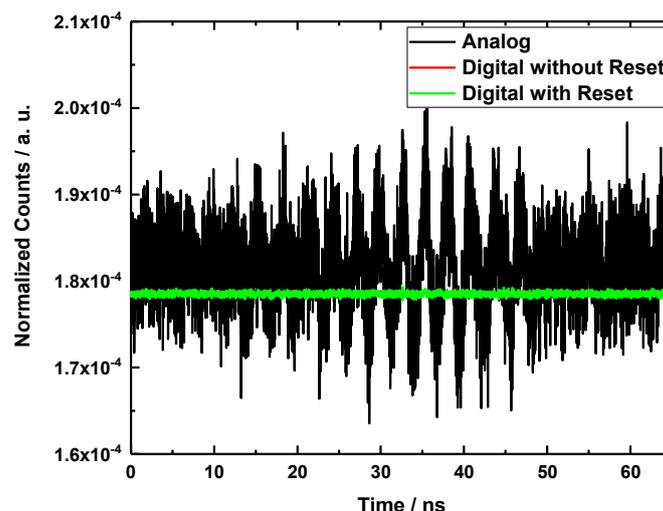


Abbildung 70: Linearitäts-Tests der Zeit-Differenzen-Verteilung des ELBE-Takts gegen ein zufälliges Signal.

Wie in Abbildung 70 zu sehen ist, sind die elektronischen Schwankungen der analogen Datenerfassung um ein Vielfaches größer als die des Digitizers. Infolge der Skalierung wird

das Bild jedoch etwas verzerrt dargestellt. Selbst wenn die Fluktuationen der analogen Technik groß erscheinen, sind PALS-Messungen immer noch möglich.

Darüber hinaus stellte sich in den nachfolgenden Untersuchungen heraus, dass die Digitale-Grundlinien-Stabilisierung des verwendeten Digitizers nicht für die hohen Taktraten des ELBE ausgelegt war. Aus diesem Grund musste vor dem Start des Gerätes das Signalkabel des ELBE-Taktes entfernt und nach der Kalibrierung wieder angeschlossen werden. Eine FFT-Analyse¹³ der Linearitäts-Messungen zeigt die Auswirkungen etwas deutlicher.

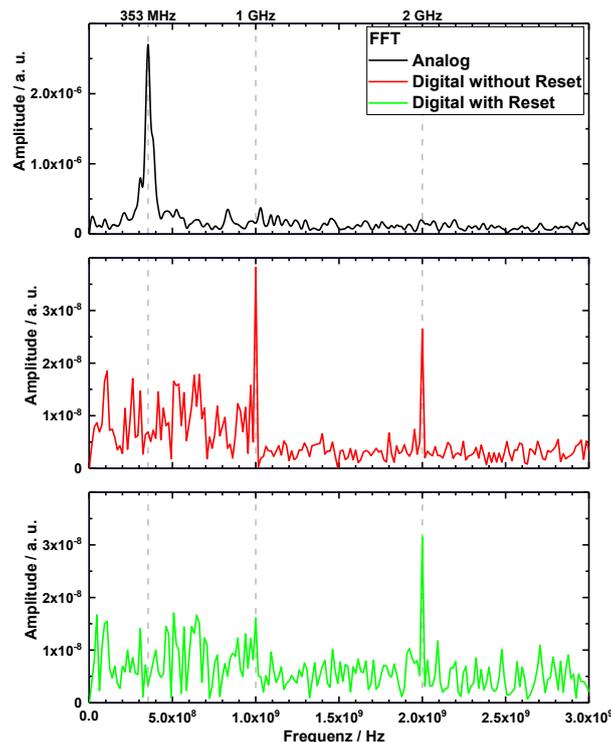


Abbildung 71: FFT-Analyse der Linearitäts-Tests von Abbildung 70: analoge Messelektronik (oben), digitale Messelektronik ohne Reset (mittig), digitale Messelektronik mit Reset (unten).

Während die Störfrequenzen der Elektronik des analogen Systems in der Linearitäts-Messung deutlich sichtbar sind, kann durch eine FFT-Analyse der digitalen Kurven das Vorhandensein von Störquellen näher untersucht werden, siehe Abbildung 71.

Der Peak des analogen Systems bei 353 MHz kann aus einer Differenziellen-Nichtlinearität des ADC abgeleitet werden. Im Gegensatz dazu lassen sich die Peaks bei 1 GHz und 2 GHz des digitalen Systems durch die Abtastraten des hier verwendeten ADC erklären. Die Abtastrate des Digitizers setzt sich aus zwei gekoppelten ADC mit 1 GS/s zusammen. Kommt es zu einer Verschiebung oder einer fehlerhaften Abstimmung dieser ADC, tritt eine zusätzliche Frequenzspitze bei 1 GHz auf. Dies entspricht der Abtastfrequenz eines einzelnen ADC. Wenn

¹³ Fast-Fourier-Transformations-Analyse

die oben erwähnte Kalibrierung des Digitizers und die damit verbundene Synchronität des ADC gewährleistet werden kann, ergibt sich eine phasensynchronisierte Abtastfrequenz von 2 GS/s. Um diesen Fehler zu unterdrücken, muss daher die Kalibrierung der ADC ohne ein Hochfrequenzsignal durchgeführt werden. Allerdings wird auch bei einem kalibrierten Digitizer ein geringer Anteil der eigenen Abtastfrequenz sichtbar.

Dieses Experiment zeigte, wie die Qualität der Datenerhebung durch die Verwendung digitaler Messelektronik gesteigert werden kann, jedoch darf nicht zwangsläufig von einem fehlerfreien System ausgegangen werden. Linearitätstests zählen zu den einfachsten Möglichkeiten neue Systeme auf Artefakte oder systematische Fehler zu überprüfen.

5.3.4. Limits der online Datenverarbeitung

Der in Abschnitt 4.3.4 vorgestellte reduzierte Ansatz zur Bestimmung der Impulshöhe und des Impuls-Zeitstempels wurde mit den Ansätzen aus [188] verglichen. Um dies zu erreichen, wurde das Signal eines Frequenzgenerators so angepasst, dass es in Ausdehnung, Höhe und Anstiegszeit einem Szintillations-Peak ähnelt. Anschließend wurde das Signal mit einem 6 dB-Teiler geteilt und an die Signaleingänge des Digitizers angeschlossen. Die Zeit-Differenzen-Verteilung wurde auf ähnliche Weise wie bei einer Lebensdauer-Messung aufgenommen, siehe Abbildung 72, mit einer Zeitauflösung von 9 ps FWHM.

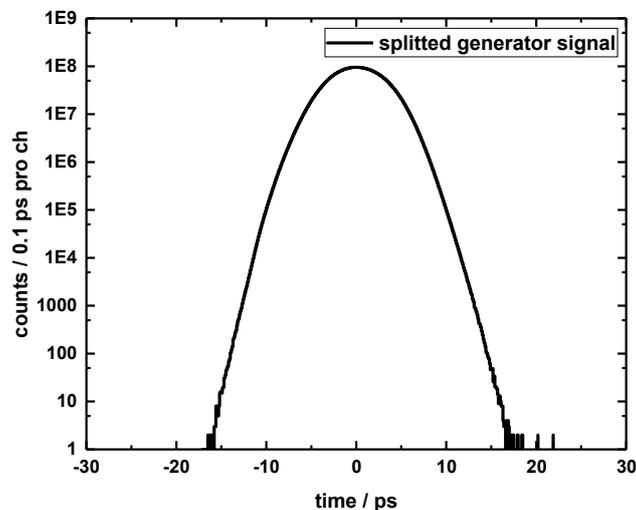


Abbildung 72: Zeit-Differenzen-Verteilung eines geteilten Frequenz-Generator-Signals.

Um die Verarbeitungsgeschwindigkeiten verschiedener Ansätze zu vergleichen, wurde die Generator-Frequenz schrittweise erhöht, bis eine Sättigung der verarbeitungsfähigen Impulse erreicht war. Wie in Abbildung 73 zu sehen ist, hat die Optimierung des Algorithmus einen massiven Einfluss auf die Verarbeitungsgeschwindigkeit. Die erste Referenzlinie bei 5 k cps¹⁴

¹⁴ Counts per Second

stammt aus dem Jahr 2015, einer der ersten digitalen PALS-Messungen am MePS-System. Zu dieser Zeit wurde die Datenverarbeitung noch mit einem Digitizer vom Typ Aquiris DC210 (2 GS/s, 12 Bit) und einem externen Trigger durchgeführt. Die Datenpakete pro Impuls betragen 1400 Punkte bei einem Zeitfenster von 700 ns. Für jedes Ereignis mussten somit mindestens zwei Kanäle ausgelesen werden, was 2800 Stützstellen entsprach, die zwischen PC und Digitizer ausgetauscht werden mussten.

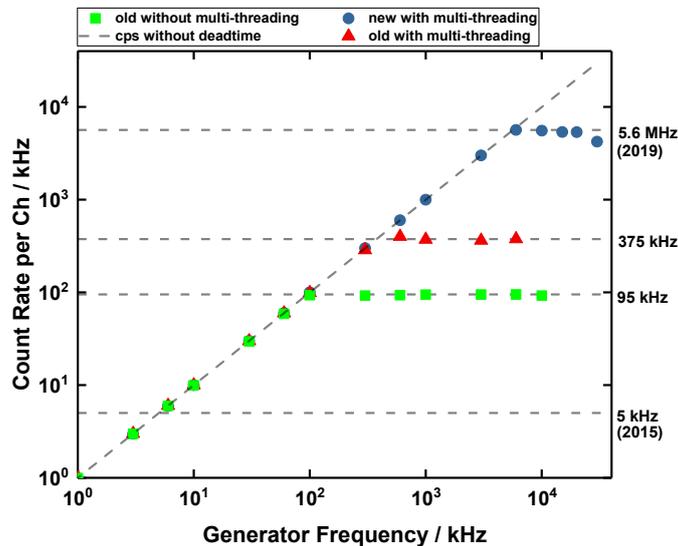


Abbildung 73: Rate der verarbeiteten Impulse gegen die Generator-Frequenz.

Die Umstellung auf FPGA-basierte Digitizer mit Impuls-Detektion reduzierte den Datenverkehr massiv, da nur noch 48 Punkte pro Impuls übertragen wurden. Dies führte zu einer Erhöhung der Daten-Verarbeitung auf 95 kHz, bei vergleichbarem Algorithmus.

Diese Änderung reichte jedoch nicht aus, um die in Abschnitt 4.3 aufgeführten Anforderungen an die Bearbeitungsgeschwindigkeit zu erfüllen. In einem nächsten Schritt wurde der Ansatz mit kubischen Splines durch parallelisierte Verarbeitungsschritte weiter optimiert. Eine Generatorfrequenz von 375 kHz konnte ohne Verluste verarbeitet werden. An dieser Stelle waren jedoch die Möglichkeiten des alten Algorithmus vorerst erschöpft.

Die Implementierung des Householder-Ansatzes reduzierte die Rechenoperationen erheblich, was sich direkt auf die Verarbeitungsrate auswirkte. Mit dem neuen Ansatz konnte eine Generator-Frequenz von 5,6 MHz pro Kanal verarbeitet und in ein Zeitdifferenz-Histogramm umgewandelt werden. Es zeigte sich, dass, durch die Einführung der Datenreduktion, paralleler Verarbeitung und der Optimierung des Algorithmus, die Datenverarbeitungs-Geschwindigkeit, im Vergleich zu den ersten Experimenten, um mehr als drei Größenordnungen gesteigert werden konnte. Allerdings soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Optimierung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Der Algorithmus selbst bietet noch Möglichkeiten zur Verbesserung und auch der Transfer des Algorithmus auf den FPGA zur direkten Impuls-Analyse

im Digitizer sind Optionen, die Zählrate noch weiter zu steigern. Jedoch waren zu diesem Zeitpunkt, mit Erreichen der 5-MHz-Schwelle, vorerst alle Kriterien für einen PALS-Messplatz mit hoher Zählrate erfüllt.

Im nächsten Schritt der Optimierung soll, sowohl der Zeitstempel als auch die Impulshöhe direkt auf dem FPGA berechnet werden, um die Anzahl der Datenpunkte auf 2 pro Impuls zu reduzieren. Es wird geschätzt, dass dies die Verarbeitungsgeschwindigkeit um bis zu weitere zwei Größenordnungen erhöhen könnte.

In einem zweiten Experiment wurde die Funktionsweise des neuen Algorithmus bei ungleicher Verteilung bzw. Belastung der Eingangskanäle überprüft. Dies entspricht einem, dem realen Experiment an MePS, vergleichbaren Zustand. Bei einem ELBE-Takt von 1,6 MHz liefert der PMT eine Zählrate, die in etwa einem Zehntel dieser entspricht. Dies kann im schlimmsten Fall dazu führen, dass der interne Speicher des Digitizers mit den ELBE-Signalen geflutet wird, während die Signale des PMT nur sporadisch wahrgenommen werden. Um diesen Zustand künstlich herzustellen, wurde eine radioaktive Quelle vor einem PMT angebracht und das Signal in einen Eingang des Digitizers eingespeist. Ein variables impulsartiges Signal des Frequenz-Generators wurde wiederum mit dem zweiten Eingang verbunden. Zweck dieses Tests war es, festzustellen, ob sich die verarbeitbaren Impulse mit zunehmender Generator-Frequenz zu Seiten des Generators verschieben.

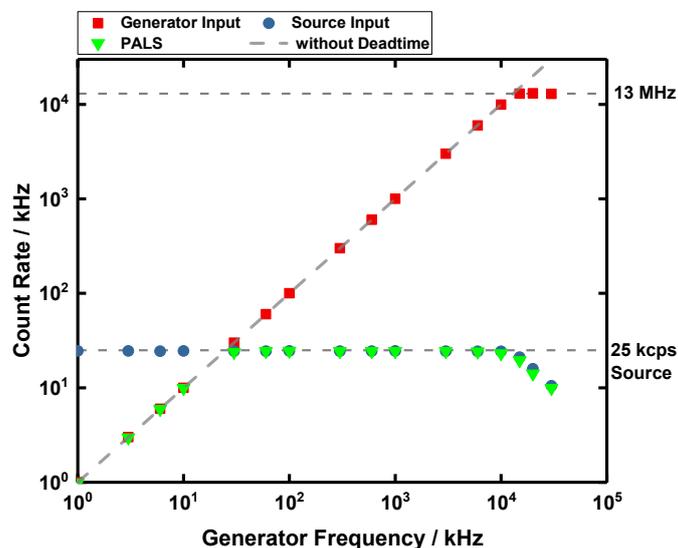


Abbildung 74: Rate der verarbeiteten Impulse gegen die Generator-Frequenz.

Wie in Abbildung 74 zu sehen, werden 25 k cps durch den PMT registriert. Dies ist die Kenngröße der radioaktiven Quelle und wird während der Messung als konstant angenommen. Die grünen Punkte in Abbildung 74 stellen die resultierende Zählrate der Zeitdifferenzen-Messung von Quelle und Frequenz-Generator dar. Im ersten Drittel der Kurve wird diese Zählrate noch durch die Frequenz des Generators bestimmt, was bedeutet, dass jedem Impuls des

Generators pro Zeitfenster mindestens ein Impuls des PMT zugeordnet werden konnte. Erhöht sich nun die Frequenz des Generators, konnte jedem Impuls des PMT in einem Zeitfenster ein Generatorimpuls zugeordnet werden. Da die Aktivität der Quelle jedoch konstant ist, sollte sich die Zählrate der Zeit-Differenzen-Verteilung nicht über diese hinausbewegen. Die Zählrate wird durch die Quelle begrenzt. Dieser Zustand konnte für einen weiten Frequenz-Bereich des Generators aufrechterhalten werden. Der Verarbeitungsprozess brach erst bei einer Frequenz von etwa 13 MHz zusammen. Von diesem Zeitpunkt an war die Rate des Generators, wie vorhergesagt, zu hoch. Damit war eine Grenze erreicht, bei der die Impulse des PMT nicht mehr mit den Impulsen des Generators konkurrieren konnten. Der Rückgang der verarbeiteten PMT-Impulse in Kombination mit der Verringerung der Gesamtzählrate lässt vermuten, dass die Impulse des PMT ab diesem Punkt übersehen werden und keine Zuordnung garantiert werden kann. Gleichwohl ist eine Obergrenze von 13 MHz auf einem Kanal ein guter Ausgangspunkt für Hochgeschwindigkeits-Experimente. Systeme, bei denen die Nachweis-Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis aufgrund großer Raumwinkel gering ist, können mit diesem Ansatz trotzdem mit hohen Erzeugungsraten betrieben werden, ohne die digitale Messelektronik zu überlasten.

Der direkte Vergleich zur analogen Messelektronik, einem Ortec-567 TAC und Ortec-927 ADC, mit jeweils ca. 2 μ s Verarbeitungszeit zeigt, dass die analoge maximale Verarbeitungsrate von ca. 230 kHz überschritten wurde. Daraus folgend ist die digital optimierte Datenerfassung nicht nur flexibler, sondern auch deutlich leistungstärker als die analoge Technik.

5.3.5. Weiterführende Untersuchungen des Householder-Ansatzes

Nachdem der Algorithmus aus Abschnitt 4.3.4 die Leistungsfähigkeit des digitalen MePS-Systems um mehrere Größenordnungen steigern konnte, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Diese hatten zum Ziel, das Verhalten des Algorithmus unter kontrollierten Bedingungen zu beobachten, den systematischen Fehler abzuschätzen und eventuelle Berechnungsartefakte sichtbar zu machen. Aus diesem Grund wurden Szintillationsimpulse nachgebildet, wie sie in Abschnitt 5.1 beschrieben oder in Abbildung 46 zu sehen sind. Ausgangspunkt für die Impulsform ist die in [211] beschriebene Gleichung zur Nachbildung eines Impulses. Der Impuls wird beschrieben über:

$$L[t] = (1 - r) N c_1[t] + r N c_2[t] \quad \text{mit} \quad r = \frac{\tau_2 f}{\tau_2 - \tau_1} \quad (78)$$

und

$$c_i[t] = \frac{1}{\tau_1} \text{Exp} \left[\frac{\sigma^2}{2\tau_1^2} - \frac{t - \mu}{\tau_1} \right] \Phi \left[\frac{t - \mu}{\sigma} - \frac{\sigma}{\tau_1} \right] \quad \text{mit} \quad \Phi[v] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^v \text{Exp} \left[-\frac{x^2}{2} \right] dx \quad (79)$$

Dabei sind τ_1 und τ_2 die kurze und lange Abklingzeit des Impulses, μ die mittlere Transmissions-Zeit, σ die Standardabweichung der Transmissions-Zeit, N der Gesamtlicht-Anteil und F der Anteil der langen Abklingzeit.

Die Funktion $c_i[t]$ ist die exponentiell modifizierte Gauß-Funktion und approximiert eine zufällige Laufzeitvariation der Elektronen im Photomultiplier. Diese ergibt sich aus einer Verzögerung zwischen der Lichtemission aus einem Zerfall im Szintillator und dem Eintreffen des entsprechenden Signalbeitrags an der Anode [211].

Um die Simulationen passend für das MePS-System durchzuführen, wurde ein CeBr_3 -Puls mit Gleichung (78) angepasst und die Anpassungsparameter $\tau_1 = 32,1$ ns, $\tau_2 = 1,4$ ns, $\mu = 14$ ns, $\sigma = 1,1$ ns, $N = 11,4$ und $F = 0,68$ bestimmt, siehe Abbildung 75.

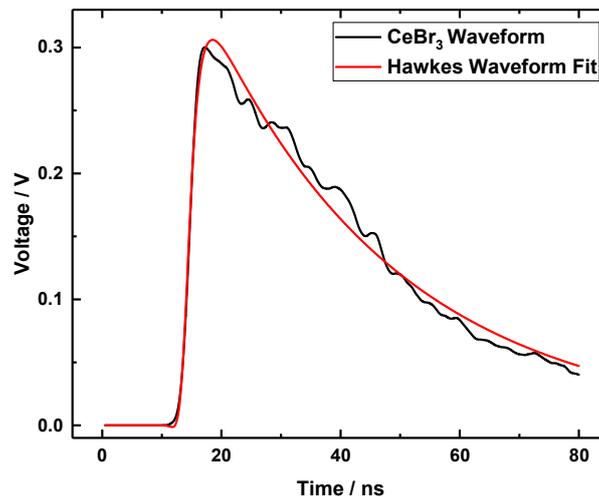


Abbildung 75: CeBr_3 Signal mit Anpassung nach Gleichung (78).

Im Anschluss an die Impulserzeugung über Gleichung (78) wird analog zur Abbildung 44 eine virtuelle Digitalisierung des Impulses durchgeführt. Ein 2D-Raster mit variablem Rasterabstand und definierter Startposition bildet den kontinuierlichen theoretischen Standardimpuls in eine diskretisierte Punktsammlung ab. Der vertikale und horizontale Rasterabstand wurde im Hinblick an die Merkmale konventioneller Digitizer für die vertikale Auflösung und Abtastrate angepasst. Die Position des Gitters im Verhältnis zum Impulsstartwert wurde ebenfalls variiert, da die Phase zwischen Impulseintritt und Digitizer-Takt in der Regel nicht synchronisiert sind. Die Form der einzelnen Impulse wurde über ein uniformes bzw. gaußförmiges Rauschen verändert. Auf diese Weise konnten die Auswirkungen verschiedener Digitizer-Parameter unter kontrollierten Bedingungen untersucht werden. Um die Tests möglichst flexibel zu gestalten, wurden verschiedene Ordnungen der Polynom-Interpolation für die Analyse verwendet und

anschließend sowohl der Impuls-Zeitstempel als auch die Impuls-Höhe mit Hilfe numerischer Verfahren bestimmt.

Für alle Simulationen stand der relative Fehler der Impuls-Höhen bzw. der Impuls-Zeit-Bestimmung im Fokus der Analyse. Im Allgemeinen wird der relative Fehler als Abweichung vom analytischen Wert geteilt durch den analytischen Wert definiert. δ_{Rel} ist für eine verrauschte Größe Q gegeben durch:

$$\delta_{\text{Rel}}[Q] = \frac{Q - Q_{\text{ana}}}{Q_{\text{ana}}} \quad (80)$$

mit Q_{ana} dem analytischen Wert für die Größe Q .

Die Zielstellung des ersten Tests war es, die Abhängigkeit von der Position des zentralen Punktes vor der Anwendung der numerischen Methode zu untersuchen. Da die Lage des zentralen Punktes für das Maximum offensichtlich war, ergaben sich drei Fälle für die Auswahl des zentralen Punktes für die Zeitbestimmung. Darunter der erste Punkt unterhalb des CF-Wertes (LOW), der erste Punkt oberhalb des CF-Wertes (UP) und der Punkt mit dem geringsten Abstand zum CF-Wert (SYM). Für die Tests wurde ein CF-Level von 20 % sowie ein Polynom 2. Grades für das Maximum und 4. Grades für den ansteigenden Bereich angenommen. Die Parameter für die Impulsform wurden übernommen und ein uniformes Rauschen angewendet. Das Digitalisierungs-Raster wurde für 2 GS/s und 14 Bit vertikale Auflösung bei 1 V dynamischem Bereich eingestellt. Die Verteilung des relativen Fehlers für die Berechnung des Maximums ist in Abbildung 76 dargestellt.

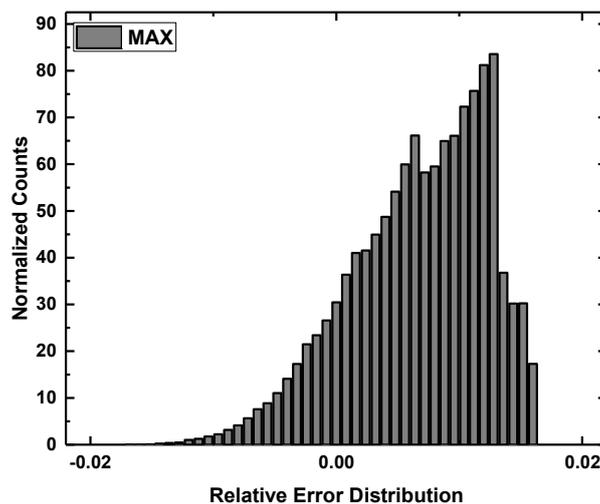


Abbildung 76: Verteilung des relativen Fehlers für die Berechnung des Maximums.

Es ist zu erkennen, dass die Verteilung des relativen Fehlers für die Maximums-Bestimmung einen Bias besitzt. Demzufolge wird das Maximum in der Regel zu hoch abgeschätzt. Begründet ist dies in der Diskretisierung der Impulsformen, da das Rauschen symmetrisch um die Gitter-Punkte und nicht um das analytische Maximum gruppiert wird. Folgend ist das Mittel

des Rauschens nicht beim analytischen Maximum, sondern um den höchsten Punkt des Impuls-Arrays. Dies führt zu einer Verschiebung der Verteilung im Bezug zum analytischen Wert.

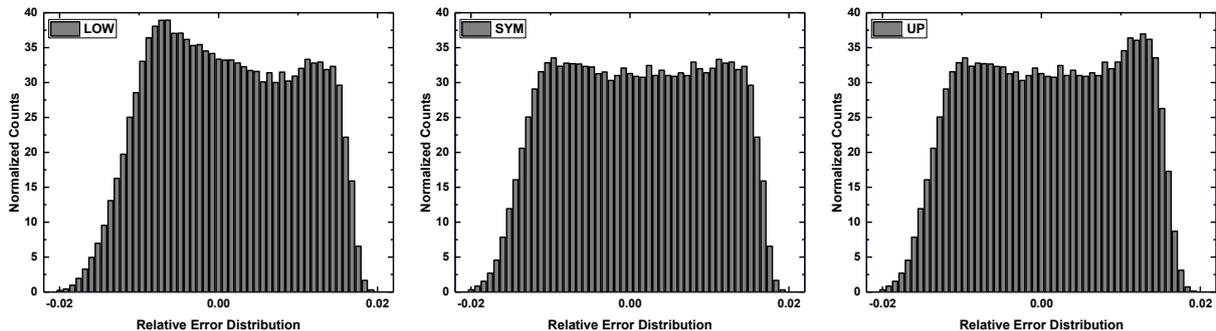


Abbildung 77: Verteilung des relativen Fehlers für die Berechnung des Zeitstempels: LOW (links), SYM (mittig) und UP (rechts).

In Abbildung 77 sind die Fehler-Verteilungen für die Fälle LOW, SYM und UP dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Verschiebung des Maximums zu größeren Werten kaum auf die Berechnung des Zeitstempels auswirkt. Diese Fehlerfortpflanzung wäre an einer Erhöhung der Verteilungen auf der rechten Seite zu erkennen. Ein weiterer Punkt der in Abbildung 77 zu sehen ist, ist die Asymmetrie, die durch die Wahl des zentralen Punktes folgt. Vergleicht man die Auswahlkriterien erkennt man, dass sich für LOW die Verteilung der Zeitstempel nach links neigt und für UP nach rechts. Diese Neigungen heben sich für den Fall SYM statistisch weg. Die weiteren Abweichungen vom uniformen Ausgangsfehler basieren auf den numerischen Fehlern des Algorithmus. Dies ist besonders an den Rändern der einzelnen Verteilungen zu sehen, welche gaußförmige Tendenzen aufweisen.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden vertiefende Untersuchungen an einer realen Testanlage mit einem geteilten Frequenz-Generator-Signal, vgl. Abschnitt 5.3.4, durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf den Auswirkungen kleiner Änderungen in der Impulszeit- und -höhen-Bestimmung auf die Zeitauflösung des Systems. Für den Test wurden vier Zustände gegeneinander getestet: Impulshöhenbestimmung mittels eines parabolischen Ansatzes (PARA) oder ohne Berechnung direkt am höchsten Datenpunkt (RAW) und Impuls-Zeitstempel-Bestimmung basierend auf dem ersten Punkt unterhalb des CF-Levels (LOW) und dem nächsten Punkt am CF-Level (SYM).

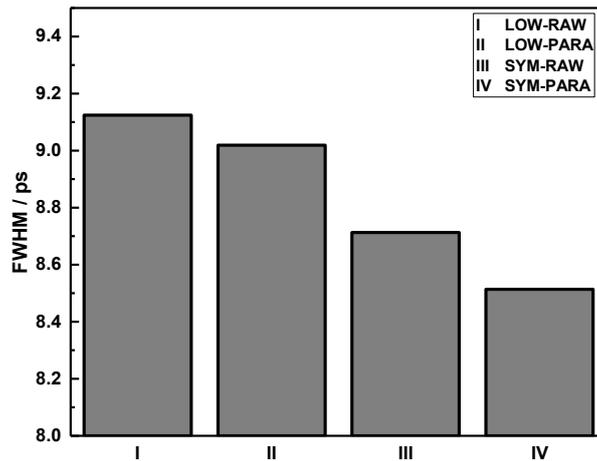


Abbildung 78: Zeitauflösung für verschiedene Variationen der Impuls-Zeitbestimmung.

Abbildung 78 zeigt, dass ein akkurater Impuls-Zeitstempel mit der Impulshöhen-Bestimmung korreliert ist, da Zeitstempel und Impulshöhe über die vereinfachte CFD direkt miteinander verbunden sind. Auch die Wahl des zentralen Punktes der Zeitstempel-Bestimmung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Zeitauflösung, nicht nur, wie in Abbildung 77 zu sehen ist, auf die Asymmetrie des Fehlers, sondern auch direkt auf die Auflösung des Zeit-Differenzen-Histogramms.

Im Anschluss an diese Tests wurden die Konfigurationen des Digitizers horizontale und vertikale Auflösung und die Anzahl der berücksichtigten Punkte um den zentralen Punkt für die einzelnen Berechnungen ausgewertet. Hierfür wurde der Impuls analog zu den ersten Versuchen weiterverwendet, jedoch die Ausgangs-Fehler-Verteilung von einer Gleichverteilung zu einer Gauß-Verteilung verändert. In Abbildung 79 und Abbildung 80 sind die Ergebnisse in Form von Bubble-Plots dargestellt. Die Farbe der Kreise entspricht dabei dem χ^2 -Wert der gaußförmigen Anpassung des relativen Fehlers, wobei graue Kreise nicht gaußförmig angepasst werden konnten. Der Durchmesser der Kreise stellt den Mittelwert des relativen Fehlers dar.

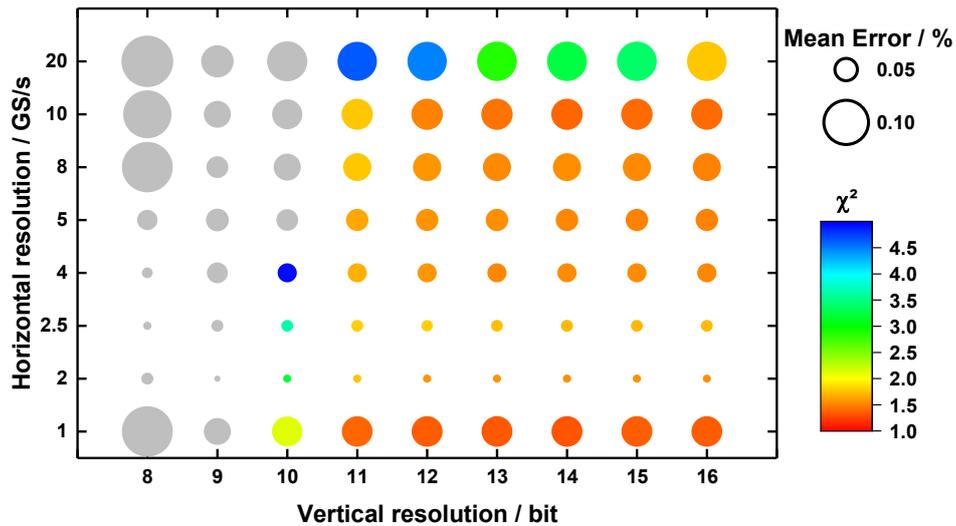


Abbildung 79: horizontale und vertikale Auflösungen eines Digitizers.

In Abbildung 79 ist zu sehen, dass eine Steigerung der Abtastrate nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung des relativen Fehlers führt. Für den hier gewählten Impuls ist die optimale Abtastrate bei 2 GS/s. Anders verhält es sich bei den Auswirkungen der vertikalen Auflösung. Die feineren Intervalle der Diskretisierung führen zu einer Verbesserung des relativen Fehlers, da das Maximum und somit auch der CF-Wert besser definiert werden können. Die Farbkodierung zeigt, dass für alle Verteilungen ab 11 Bit eine gaußförmige Anpassung durchführbar war. Dementsprechend konnte die eingebrachte Fehler-Verteilung wieder abgebildet werden. Eine Ausnahme stellt die höchste verwendete Abtastrate dar. Hier zeigte sich, dass der Algorithmus für das fein abgetastete Maxima zu starken Schwankungen neigt. Demzufolge ist die Anwendung des Householder-Ansatzes bei großen Störungen bzw. hohen Abtastraten vor der Anwendung zu validieren, da diese Art von Fluktuationen sich durch die Anwendung einer Polynom-Interpolation verstärken. Es ist an dieser Stelle abzuwägen, ob eine andere Form der Kurven-Anpassung besser geeignet ist, bspw. ein polynomieneller Fit.

In einem weiteren Versuch wurde die Anzahl an Punkten variiert, die während der Interpolation berücksichtigt werden. Also die Anzahl der nächsten Nachbarn um die zentralen Punkte x_{MaxRaw} und x_{CFD} .

Wie in Abbildung 80 zu sehen ist, ist die Anzahl der berücksichtigten Punkte um den zentralen Punkt von wesentlicher Bedeutung für den Umfang der folgenden Berechnungen bzw. Interpolationen. Dies ist direkt gekoppelt mit einer höheren Belastung des Prozessors und vermehrten Rechenoperationen. Abbildung 80 zeigt einen Bereich, bei dem eine kleinere Anzahl von berücksichtigten Punkten zu einer Verbesserung des relativen Fehlers führt.

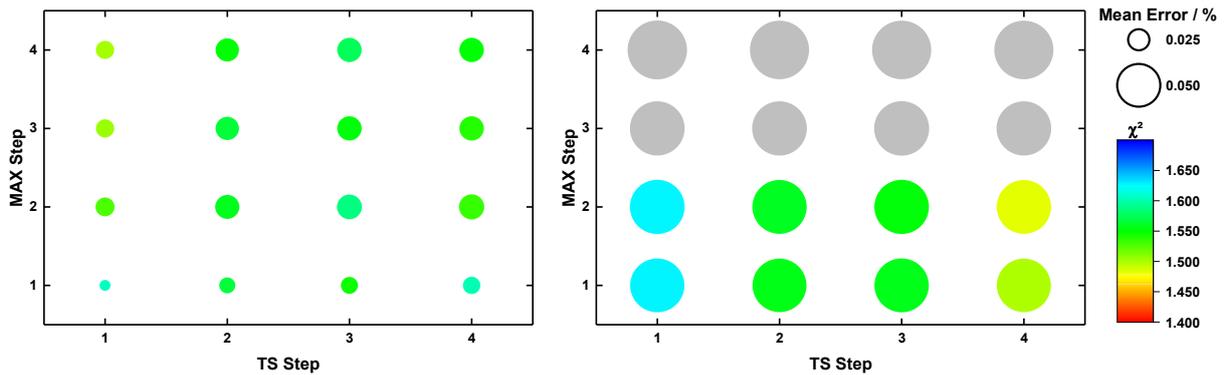


Abbildung 80: Anzahl an Punkten um x_{MaxRaw} und x_{CFD} : 14 Bit 2 GS/s (links), 14 Bit 8 GS/s (rechts).

Dies ist jedoch auch mit den Kennwerten des Digitizers verknüpft. So besitzt ist der angewendete Householder-Ansatz für Abtastraten von 2 GS/s im Vergleich zu 8 GS/s einen kleineren relativen Fehlern. Es lässt sich schlussfolgern, dass für spezifische Kennwerte des Digitizers und angepasste Interpolations-Parameter, ein geringerer Rechenaufwand bei gleichbleibender oder besserer Qualität des approximierten Messwertes erzeugen lässt. Dies legt nahe, dass vor der Einführung neuer Algorithmen, diese Art von Tests zu wiederholen oder zumindest für die verwendeten Impulsformen bzw. Digitizer-Kennwerte zu simulieren sind, um sowohl die Leistung als auch die Auflösung vergleichen oder im besten Fall optimieren zu können.

5.4. SPONSOR

Der SPONSOR¹⁵ ist eine quellenbasierte moderierte Positronen-Strahl-Anlage mit der Möglichkeit, tiefenabhängige DBS- und Koinzidenz-DBS-Messungen durchzuführen. Das System besteht aus drei Hauptteilen. Der erste Teil ist die Quellenkammer mit einem Wolfram-moderator und einer Vorbeschleunigerstufe, die die moderierten Positronen vor dem Eintritt in das Magnetfeld zusammenführt. Danach folgt ein Vakuumsystem mit einem magnetischen Transportfeld, einem gebogenen Rohr für eine zusätzliche Selektion der Energie und dem Hauptbeschleuniger, in dem die monoenergetischen Positronen auf die gewünschte Energie beschleunigt werden. Die letzte Komponente ist die Probenkammer mit Probenhalter, die von zwei HPGe¹⁶-Detektoren im Winkel von 90° zur Strahlführung umgeben ist, siehe Abbildung 81.

¹⁵ Slow Positron System of Rossendorf

¹⁶ High Purity Germanium

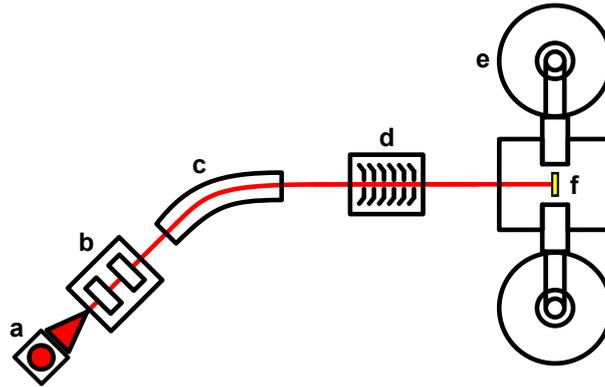


Abbildung 81: Schematische Darstellung des SPONSOR-Systems:
a) Positronen-Quelle, b) Vorbeschleunigerstufe, c) Rohrbogen, d) Hauptbeschleuniger, e) HPGe-Detektor, f) Probe.

Die in Abschnitt 2.6.4 beschriebene Energieverbreiterung des Annihilationspeaks wird mit einem hochauflösenden energiedispersiven Detektor gemessen. Dazu werden mit flüssigem Stickstoff gekühlte hochreine Germaniumkristalle verwendet, welche eine hohe Energieauflösung besitzen. Der Betrieb des Germanium-Detektors ist vergleichbar mit einer in Sperrrichtung geschalteten Diode. Durch die angelegte Spannung von mehreren kV bildet sich zwischen den Kontakten eine n- und p-leitende Schicht aus, die von einer intrinsischen Schicht, der Sperrschicht, getrennt ist. Die Größe dieser Sperrschicht kann durch die Spannung gesteuert werden und umfasst fast das gesamte Volumen des Germanium-Kristalls. Durch die Kühlung des Detektors sind in der intrinsischen Schicht fast keine Ladungsträger vorhanden, wodurch das thermisch bedingte elektrische Rauschen deutlich reduziert werden kann. Wenn nun Energie in Form von Strahlung in diese Sperrschicht eingebracht wird, können sich Elektron-Loch-Paare bilden. Diese Paare werden durch das elektrische Feld abgesaugt. Die erzeugte Ladung ist proportional zu der Energie, die das Photon ganz oder teilweise an das Detektormaterial abgegeben hat. Über einen Vorverstärker wird die gesammelte Ladung in einen elektrischen Impuls umgewandelt und an das analoge Messgerät weitergeleitet, um als Impulshöhen-Histogramm bzw. nach der Energieskalierung als Energie-Spektrum gespeichert zu werden, siehe Abbildung 24. Für ein gut gewartetes und eingerichtetes System beträgt die Energieauflösung etwa 1 keV FWHM bei einem 511 keV-Peak. Die Annihilationsparameter S und W können als Funktion der Implantationsenergie, d. h. als Funktion der Implantationstiefe der Positronen, dargestellt werden.

Ein Vorteil des Systems ist neben der Tiefenempfindlichkeit, dass die Qualität der Dopplerspektren nicht durch den Untergrund der Positronen-Quelle beeinflusst wird, da die γ -Quanten der Quelle abgeschirmt sind. Außerdem ist die bei Folienquellen übliche Quell-Korrektur nicht notwendig. Das SPONSOR-System ist ein ideales Werkzeug zur Durchführung von Voruntersuchungen für anschließende Positronen-Lebensdauer-Messungen an MePS.

6. Systematische Untersuchungen der PALS-Analyse

Dieser Abschnitt stellt den ersten Teil einer systematischen Studie zur Fehlervermeidung in Positronen-Experimenten dar und kann als Ausgangspunkt für eine Standardisierung dieser Methode dienen. Die Informationen einer Positronen-Untersuchung stehen in engem Zusammenhang mit dem Verständnis des Probensystems, der Durchführung und der Analyse. Im Laufe dieses Forschungsprojektes ergaben sich immer wieder Fragestellungen bezüglich der richtigen Vorgehensweise bei der Messung und Analyse von Positronen-Experimenten. Um mögliche Ursachen für Abweichungen zu identifizieren und deren Auswirkungen abzuschätzen, wurden verschiedene Tests durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Einfluss der Quell-Korrektur, den Energie-Fenstern für die Impulszuordnung und der Wahl der Mess-Sequenz. Letztere berücksichtigte die Anzahl der Lebensdauer-Spektren pro Messung bzw. die Ereignisse pro Spektrum fortan Statistik des Lebensdauer-Spektrums genannt. Darüber hinaus wurde ein Ringversuch mit sechs verschiedenen Positronen-Laboren durchgeführt und die individuell ausgewerteten Daten zusammengestellt, um die Vergleichbarkeit von Referenzproben und komplexeren Materialien zu verifizieren.

Die in diesem Kapitel betrachteten systematischen Untersuchungen sollen einen kleinen Eindruck über den Umfang der zu berücksichtigenden Parameter einer PALS-Messung liefern. Es wird gezeigt, dass die Effekte teilweise signifikante Auswirkungen auf die Messergebnisse haben können und bei komplexen Systemen die Unsicherheiten der Ergebnis-Interpretation verstärken können. Die digitale Datenerfassung bietet hierbei den ersten Schritt die Datenerhebung so zu gestalten, dass Abhängigkeiten zu diesen Parametern hergestellt und deren Effekte weitergehend untersucht werden können, um die PALS zu einer leistungsstärkeren Methode für Material-Untersuchungen weiterzuentwickeln.

6.1. Quell-Korrektur

Wie bereits in Abschnitt 2.6.1 erwähnt, gibt es verschiedene Methoden zur Erzeugung von Positronen. Das am häufigsten verwendete Verfahren zur Gewinnung von Positronen für die Materialuntersuchung ist der β^+ -Zerfall des radioaktiven Isotops ^{22}Na . Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erwähnt, werden die Positronen-Quellen mit einer Folie aus Krypton, Mylar oder Aluminium umschlossen. Diese Schutzhülle wird bei jeder quellenbasierten Messung anteilig mit gemessen. Das bedeutet, dass das charakteristische Lebensdauer-Spektrum der Quelle herausgerechnet werden muss.

Für die Bestimmung dieses Quell-Spektrums wird in der Regel ein Spektrum einer fehlerfreien Probe mit nur einer Positronen-Lebensdauer-Komponente analysiert. Die unbekanntenen Quell-Komponenten werden mit Hilfe eines Anpassungs-Algorithmus variiert, um die geringste Varianz der Anpassung zu erhalten [13]. In den meisten Programmen wird die Gleichung (33)

mit Hilfe eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus [212] optimiert und an die experimentellen Daten angepasst.

Die berechnete Quell-Funktion ist je nach Probe mit einem anderen Anteil vom Proben-Spektrum zu subtrahieren. Die Prognose, welchen Anteil die Quell-Korrektur an einer unbekannt Probe hat, wurde in verschiedenen Publikationen diskutiert [213]–[217]. Die Daten reichen von realen Messungen bis hin zu Monte-Carlo Simulationen, jedoch sind die Ergebnisse der einzelnen Studien meist durch ungenannte Metadaten schwer zu vergleichen und die gezogenen Schlussfolgerungen oft empirischer Natur.

Allen Studien ist jedoch gemein, dass der Anteil der Annihilationen in der Quelle nicht allein durch die Quellhülle bestimmt werden kann. Die Kernladung und die Oberflächeneigenschaften der Probe und der Quellhülle beeinflussen den Anteil der rückgestreuten Positronen. Die Dicke und Dichte der Hülle bestimmt, wie viele Positronen in ihr vernichtet werden, bevor sie die Probe erreichen. Mehrfachstreuung zwischen der Probe und der Quellhülle ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen, da die kinetische Energie der Positronen aus radioaktiven Zerfällen vergleichsweise hoch ist. Darüber hinaus gibt es einen geringen Anteil an Positronen, die in der chemischen Verbindung der Quelle oder im Übergangsbereich zwischen Quelle und Probe annihilieren und anschließend eine eigenständige Lebensdauer ausbilden. Diese Parameter einer Quell-Korrektur stellen komplexe Randbedingungen für eine präzise Positronen-Messung und -auswertung dar.

Name	Abk.	Kernladung	Dicke in mm	Maße in mm
Polycarbonate	PC	~6,1	4,1	10x10
Cirlex® Kapton	KAP	~6,35	1	20x15
Aluminium	Al	13	2	Ø 10
Silizium	Si	14	0,7	15x10
Eisen	Fe	26	0,8	15x15
Kobalt	Co	27	1	8x8
Silber	Ag	47	1	Ø 10
Zinn	Sn	50	1	10x10
Gold	Au	79	0,3	8x8

Tabelle 6: Proben-Ensemble des Ringversuches

Um die Herangehensweisen und die Auswirkungen der Quell-Korrektur einzuordnen wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Proben in einem internationalen Ringversuch vermessen. Die am Ringversuch beteiligten Gruppen zeigten einen individuellen Ansatz zur Bestimmung der Quell-Korrektur. Abbildung 82 zeigt die Hauptkomponente τ_1 der Quell-Korrektur, d. h. die Lebensdauer mit der höchsten Intensität in Bezug zur Quelle, gegen die verschiedenen

Referenzproben. Die Reinst-Elemente wurden vor Beginn des Ringversuches ausgeheilt, um sicher zu stellen, dass keine zusätzlichen Defektkomponenten im Material vorhanden sind.

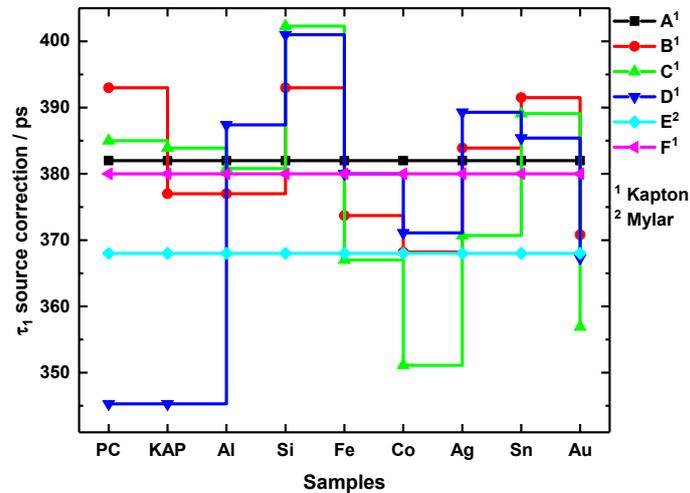


Abbildung 82: Hauptkomponente der Quell-Korrektur für verschiedenen Referenzproben.

Offensichtlich fixieren einige Gruppen die Hauptkomponente auf einen festen Wert, während andere sie für jede Referenzprobe neu ermitteln. Die gängigste Quellhülle ist Kapton, die je nach Herstellungsverfahren eine Positronen-Lebensdauer von 375 bis 385 ps haben kann [214], [217], [218]. Die Frage, die sich bei der individuellen Berechnung der Quell-Komponenten stellt, ist, ob sie sich negativ auf die gesuchte Proben-Lebensdauer auswirkt. Abbildung 83 zeigt sechs der neun Proben für die verschiedenen Laboratorien A bis F und die entsprechenden Lebensdauern.

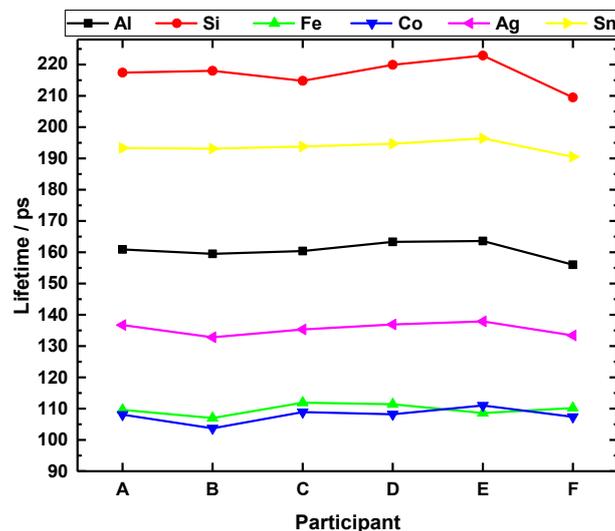


Abbildung 83: Positronen-Lebensdauer für verschiedene Referenzproben für verschiedene Labore A bis F.

Es ist zu erkennen, dass für die Positronen-Lebensdauer von Referenzproben mit nur einer Lebensdauer, die Quell-Korrektur keinen signifikanten Einfluss hat. Bei mehrkomponentigen Spektren zeigt sich dagegen ein anderer Verlauf, siehe Abbildung 84.

Die Polycarbonat-Probe (PC) stellt in diesem Zusammenhang einen Extremfall dar. Einerseits hat das Polymer in der Regel drei verschiedene Lebensdauer-Komponenten und andererseits ist eine dieser Komponenten in der Größenordnung der Kapton- bzw. Mylar-Lebensdauer. Aufgrund der im Allgemeinen recht unterschiedlichen Ansätze führte dies zu einer Variation der ermittelten Positronen-Lebensdauer, siehe Abbildung 84.

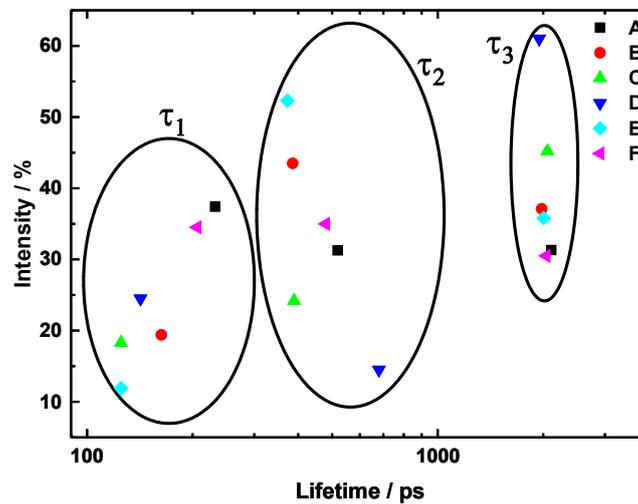


Abbildung 84: Intensität und Lebensdauer der PC-Komponenten für unterschiedliche Labore.

Für diesen Extremfall wird deutlich, dass ein nicht standardisierter Ansatz zur Handhabung der Quell-Korrektur oder allgemein der Positronen-Messung bzw. -Auswertung die möglichen Ergebnisse für ein und dieselbe Probe beeinflussen kann.

Um den Einfluss der Quell-Korrektur unabhängig vom Ringversuch zu untersuchen, wurde der Anteil manuell zwischen 0 und 40 % variiert und beobachtet, wie sich die einzelnen Lebensdauer-Komponenten in Abhängigkeit von diesem Anteil verhalten, siehe Abbildung 85.

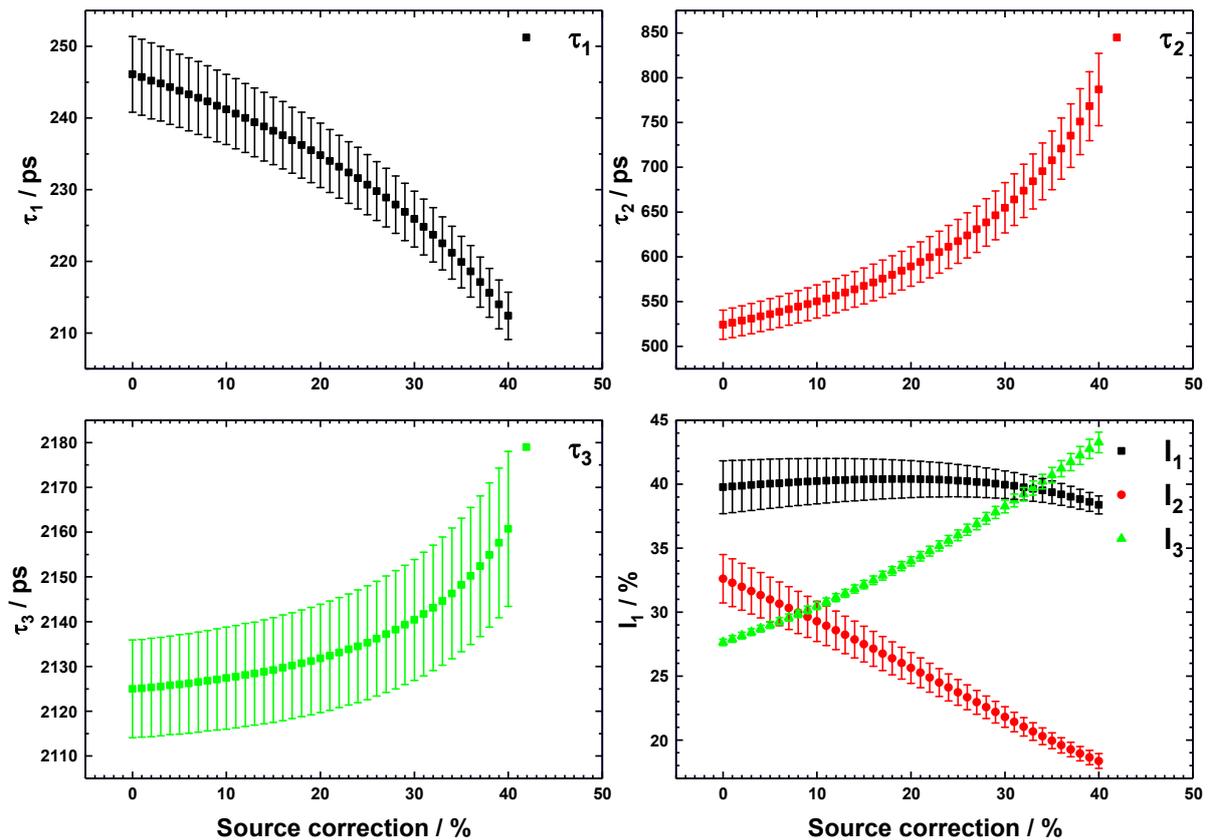


Abbildung 85: Lebensdauer-Komponenten in Abhängigkeit vom Anteil der Quell-Korrektur: τ_1 (links oben), τ_2 (rechts oben), τ_3 (links unten), Positronen-Lebensdauer-Intensitäten (rechts unten).

Es zeigt sich, dass eine Veränderung des Quell-Anteils, sowohl die Lebensdauer der einzelnen Komponenten als auch deren Intensität verändern kann. Keine der Anpassungen zeigte gravierende Veränderungen der Residuen¹⁷, sodass jedes Einzelergebnis als die "beste" Anpassung hätte angesehen werden können. Dies zeigt, wie wichtig die Berechnung des Quell-Anteils für unbekannte oder komplexe Probensysteme ist und welche Auswirkungen eine uneinheitliche Quell-Korrektur im schlimmsten Fall hat.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass diese Fehlerquelle durch die Wahl anderer Quellfolien reduziert werden kann. Sobald sich die Quell- und Probenkomponenten als individuelle Lebensdauer aus dem Spektrum herausheben, erleichtert dies die Auswertung erheblich. Abbildung 86 zeigt schließlich, wie sich der Verlauf aus Abbildung 85 in die Streuung von Abbildung 84 einfügt.

¹⁷ Fehler bzw. Abstand von angepasstem Wert des Modells zum gemessenen Wert

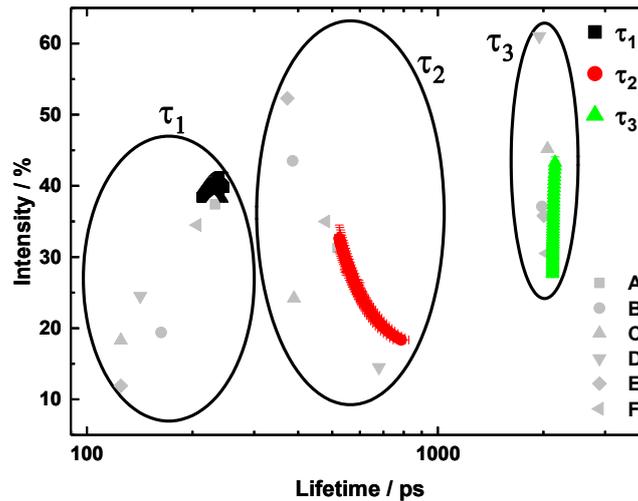


Abbildung 86: Intensität und Lebensdauer der PC-Komponenten für eine Variation des Quell-Anteils.

Es wird deutlich, dass die systematischen Abweichungen des Ringversuches nur Anteilig auf die Berechnung der Quell-Korrektur zurückzuführen sind. Die Auswirkungen auf die Lebensdauer werden umso signifikanter, je näher Quell-Lebensdauer und Proben-Lebensdauer zusammenliegen.

Um dennoch den Anteil der Quell-Komponente in unbekanntem Proben systemen klassifizieren zu können, wurde die semi-empirische Gleichung aus [219] für die Proben dieses Forschungsprojektes angewendet. Dabei wird der Anteil der Quellkomponente F_F berechnet über:

$$F_F = 1 - \frac{(1 - R_F)(1 - R_M)P_F[d]}{(1 - R_F R_M) - R_M(1 - R_F)P_F[2d]} \quad (81)$$

mit R_F und R_M den Reflexions-Koeffizienten der Folie und der Probe, $P_F[d]$ den approximierten Implantationsprofilen aus Gleichung (20) und d der Dicke der Quell-Folie. Für ein NBS-Glas mit einer mittleren Kernladung von etwa 9,2 ist der theoretische Quell-Anteil etwa 12 %, unter Verwendung einer Quelle mit einer 7,5 μm dicken Kapton-Folie.

6.2. Segmentierte Messungen

Die Frage der Mess-Sequenz, d. h. wie viele Messungen einer Probe mit welcher Statistik wiederholt werden, ist nicht trivial. Es wird allgemein angenommen, dass sich die Zuverlässigkeit der angepassten Exponentialkurven mit zunehmender Statistik verbessert [206], [220]. Allerdings sind die meisten dieser Untersuchungen für simulierte Positronen-Spektren nicht vollständig mit der Realität kompatibel. Positronen-Messungen mit hoher Statistik sind immer mit thermischen oder allgemein elektronischen Fluktuationen oder Drifts verbunden. Messungen über Stunden oder sogar Tage können verfälscht werden, ohne dass dies bei der Auswertung deutlich erkennbar ist. Veränderungen in der Zeitauflösung eines Systems wirken sich unmittelbar auf die Messergebnisse aus. Die Zeitauflösung wird in der Regel analog zur Quell-

Korrektur vor der eigentlichen Messung mit einem bekannten System bestimmt und für unbekannte Systeme fixiert, um den Parameterraum für die Anpassungs-Gleichung so klein wie möglich zu halten. Ändert sich dieser Parameter während einer langen Messung führt dies zu einem systematischen Fehler¹⁸ der Messergebnisse.

Zur besseren Identifizierung von Ausreißern und zur Abschwächung statistischer Fehler¹⁹ bei der Anpassung wurden die quellenbasierten Messungen dieses Forschungsprojektes in Segmenten von 25 Spektren mit 2 Millionen Ereignissen pro Spektrum durchgeführt. Dies ist ein Kompromiss zwischen verkürzter Messzeit pro Spektrum, um externe Störquellen zu reduzieren bzw. zu identifizieren und einer Statistik pro Spektrum, die es ermöglicht, die einzelnen Spektren auch innerhalb des numerischen Fehlers bewerten zu können.

Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass systematische Effekte, wie z. B. Drifts oder wiederkehrende Störungen, wie Unterschiede im Tagesverlauf, frühzeitig erkannt werden. Dies können z. B. Schwankungen durch Straßenbahnen, die Klimaanlage oder Versuche in anderen Laboren sein. Darüber hinaus können diese Arten von Störungen auch lange Messungen mit hoher Statistik beeinflussen und den damit verbundenen Effekt auf die Zuverlässigkeit der Ergebnisse reduzieren [206], [220]. Somit lassen sich durch die Unterteilung der Messung statistische Fehler leichter von systematischen Fehlern abgrenzen.

Die Segmente einer Messung werden anschließend in einem ersten Durchgang frei ausgewertet. Basierend auf dem Gesetz der großen Zahlen sollte sich der Mittelwert der Ergebnisse der realen Lebensdauer der Probe annähern. Natürlich werden die einzelnen Auswertungen auch durch eine falsche Zeitauflösung oder Quell-Korrektur beeinflusst, aber dieses Problem tritt nun schneller zutage, wenn bei der Auswertung für mehrere Spektren ein stark abweichendes Verhalten festgestellt werden kann.

Für unbekannte Proben mit mehr als einer zu erwartenden Komponente ist dieses Verfahren zu empfehlen, da es eine rekursive Auswertungsstrategie beinhaltet. Die Komponenten, die die geringsten statistischen Schwankungen aufweisen, können schrittweise fixiert werden. Dies schränkt den Anpassungs-Algorithmus insofern ein, als dass die Lebensdauern bzw. Intensitäten zur Optimierung der Anpassung nicht mehr gegeneinander ausgeglichen werden können. Es zeigte sich, dass nach jeder weiteren Rekursion die Fluktuationen der noch freien Parameter deutlich geringer werden und sich einem zentralen Wert annähern; ohne die Anpassungsparameter wie z. B. den χ^2 -Wert oder die Residuen negativ zu verändern. Dieses

¹⁸ Abweichung eines gemessenen Wertes von seinem wahren Wert, die einseitig gerichtet ist und prinzipiell bestimmbare Ursachen hat [231]

¹⁹ Abweichungen vom Erwartungswert als dem Grenzwert des Mittelwertes nach unendlich vielen Messwerten [231]

Verfahren wurde auch für den Extremfall der PC-Probe durchgeführt, siehe Abbildung 87 bis Abbildung 90.

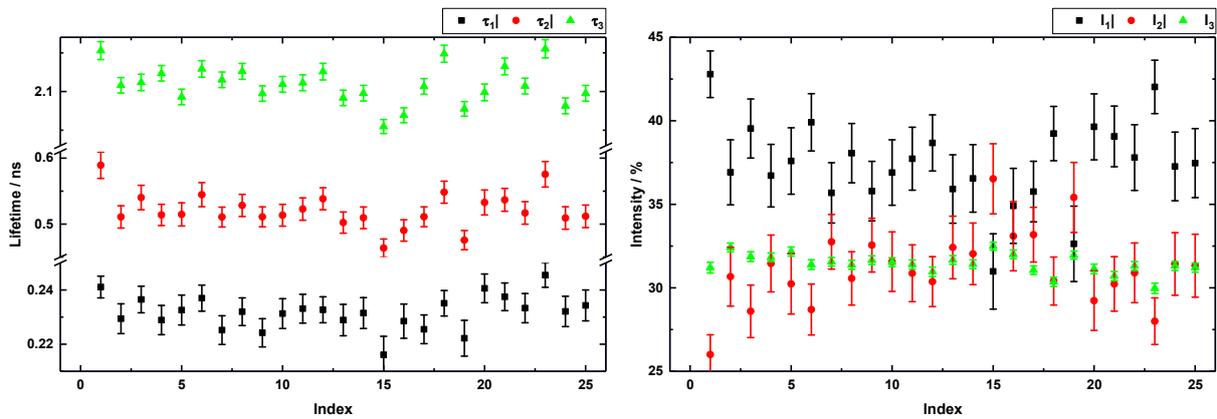


Abbildung 87: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC ohne Fixierung: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).

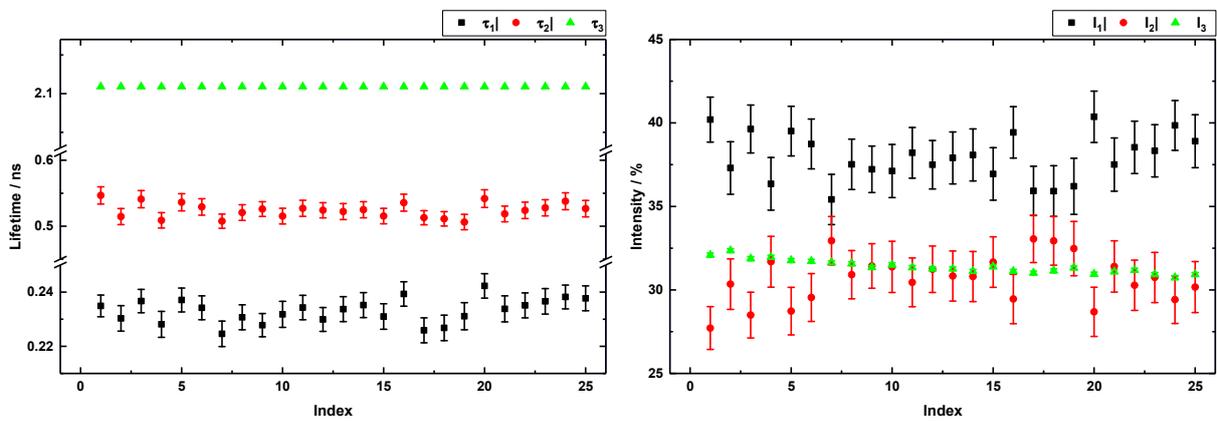


Abbildung 88: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC τ_3 fixiert: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).

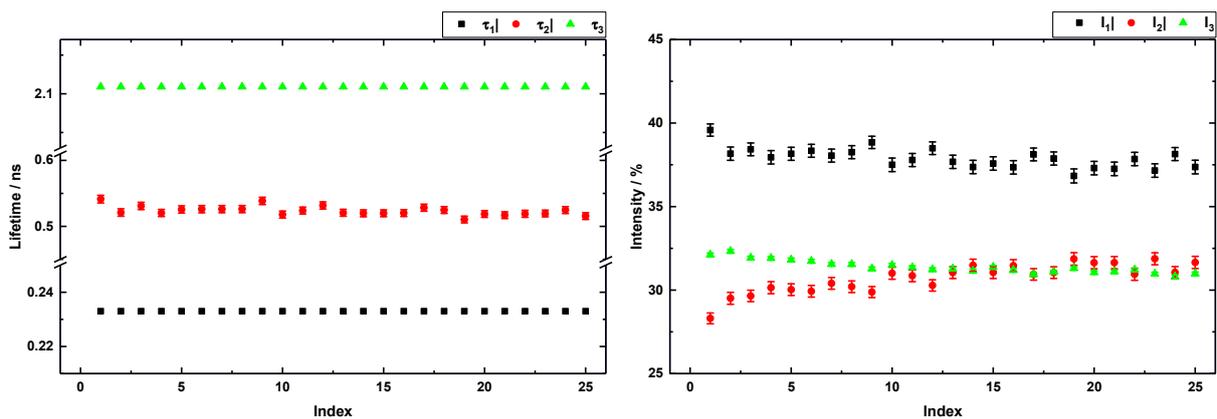


Abbildung 89: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC τ_3 und τ_1 fixiert: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).

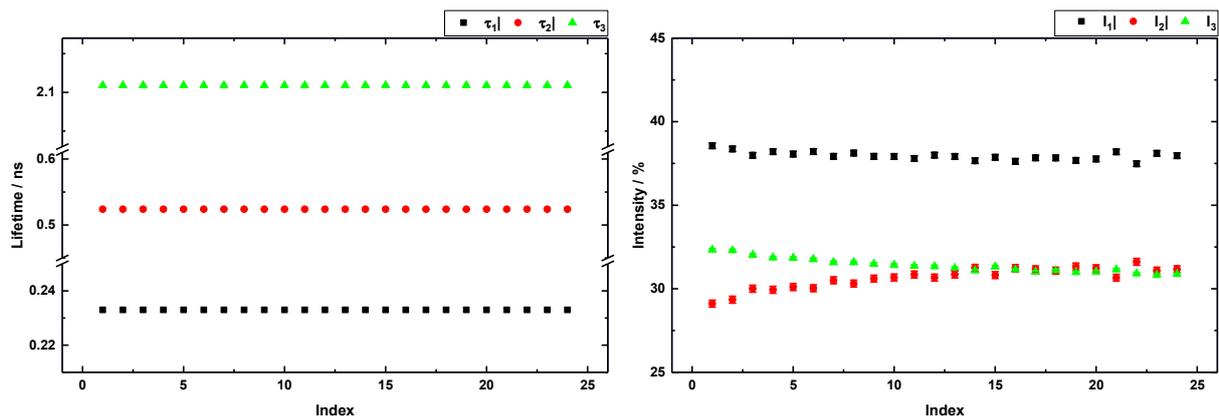


Abbildung 90: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC alle Lebensdauern fixiert: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).

Die schrittweise Fixierung der Lebensdauer-Komponenten mit der geringsten Standardabweichung über alle Segmente führt zur Reduktion der Streuung aller anderen Komponenten. Aufgrund dieser Methode bestand sogar die Möglichkeit, Veränderungen in der atomaren Struktur der Probe über die Messzeit zu beobachten. Da der Index der Segmente chronologisch ist, könnte es sich bei der leichten Veränderung der Intensitäten 2 und 3 um eine Wechselwirkung von PC mit den, bei der Positronen-Messung freigesetzten, hochenergetischen Quanten handeln [221]. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter diskutiert und dient in erster Linie als Beispiel für die Vorteile der segmentierten Messung, da dieser Verlauf in einer „normalen“ Messreihe verborgen geblieben wäre.

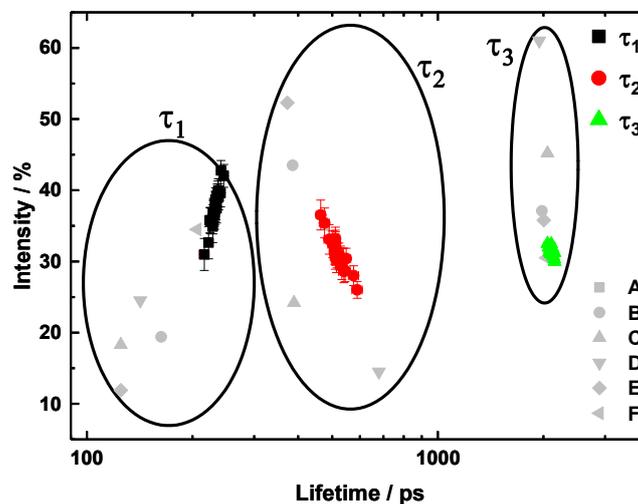


Abbildung 91: Intensität und Lebensdauer der PC-Komponenten für eine segmentierte Auswertung ohne Fixierungen.

Die Schwankungen in Abbildung 87 können in ähnlicher Weise wie in Abbildung 84 dargestellt werden, wobei jeder Punkt die Auswertung eines einzelnen Segments darstellt. Abbildung 91 zeigt, dass die freie Auswertung eines unbekanntes oder komplexen Materialsystems zu einer großen Streuung führen kann, die ohne eine zeitlich segmentierte Messung schwer einzuordnen ist. Der japanische Ringversuch aus dem Jahr 2008 zeigte ein ähnliches Verhalten [222].

Zwar konnten die Lebensdauer-Komponenten für PC bestimmt werden, jedoch gab es signifikante Unterschiede in der ermittelten Intensität zwischen den einzelnen Teilnehmern. Auch für diesen methodischen Ansatz müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die statistischen Schwankungen der Positronen-Lebensdauer-Analyse besser evaluieren zu können.

Zusammenfassend wird empfohlen, mindestens 10 Segmente und eine Mindeststatistik von 2 Millionen Ereignissen pro Segment aufzunehmen, wobei die Messzeit pro Segment 5 Stunden nicht überschreiten sollte. Dies führt zu einer Verringerung der systematischen Einflüsse während der Messung und zu einer besseren Fehleranalyse. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Summierung der Spektren nicht unbedingt zum gleichen Ergebnis führt, da der gewählte Summations-Algorithmus eine numerische Unsicherheit mitbringt, die zu unvorhersehbaren Effekten führt, insbesondere bei der Bestimmung der Zeitauflösung, da alle möglichen Drifts hierdurch mit aufsummiert werden könnten. Folglich ist es vor allem für komplexe bzw. unbekannte Materialsysteme zu empfehlen, quellenbasierte PALS-Messungen in segmentierter Form durchzuführen.

Die Positronen-Lebensdauer des NBS-Glases wurde auf diese Weise an einem quellenbasierten Messplatz bestimmt. Analog zu PC ergaben sich drei Bulk-Lebensdauern, 170 ps, 460 ps und 1,41 ns. Die erste Komponente ist als ein Mittelwert aus pPs und einer Gitterkomponente zu betrachten, die zweite Komponente als eine weitere Gitterkomponente und die dritte Komponente wird dem freien Volumen des Glases zugeordnet, das durch seine amorphe Struktur entsteht. Diese Werte wurden in den nachfolgenden Analysen der Positronen-Strahl-Untersuchungen wiedererkannt und fixiert, um den Verlauf der anderen Parameter besser einordnen zu können. Es ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmung der Positronen-Lebensdauer von NBS-Gläsern bzw. der Hauptkomponente SiO_2 keineswegs trivial ist. Die Anzahl der Komponenten, der Oberflächenzustand und die komplizierte atomare Struktur des Glases, welche je nach Herstellungsprozess andere Spannungen, amorphe Strukturen oder allgemeine Defekte aufweisen kann, führt zu einer weiten Streuung der Positronen-Lebensdauern [223]–[225].

6.3. Energie-Fenster

Wie bereits in Abschnitt 4.3.7 erwähnt, ist eine exakte Zuordnung der Anodenimpulse zu einem Start-, Stopp- oder Untergrund-Ereignis erforderlich, um die Positronen-Lebensdauer berechnen zu können. Bei nicht korrekter Einstellung kann sich die Zeitauflösung des Systems verschlechtern, Pile-Up-Signale falsch zugeordnet oder im schlimmsten Fall Artefakte im Spektrum auftreten. Leider werden die Energie-Fenster-Einstellungen in Positronen-Publikationen selten erwähnt oder untersucht [196], [197]. In den meisten Fällen werden sie auf der

Grundlage der gewonnenen Erfahrungswerte und der Optimierung des Spektrometers für jedes Labor einzeln eingerichtet. Dies ist auf die große Anzahl verschiedener Szintillatoren zurückzuführen, die mit einer Variation der Energieauflösung einhergeht. Organische Szintillatoren bieten beispielsweise eine ausgezeichnete Zeitauflösung, können aber im Energiespektrum primär nur Impulse aus der Compton-Streuung wiedergeben, da sie aufgrund ihrer Dichte und mittleren Ordnungszahl nur eine geringe Absorptions-Wahrscheinlichkeit haben. Anorganische Szintillatoren, wie z. B. CeBr_3 oder BaF_2 haben dagegen eine schlechtere Zeitauflösung, können aber aufgrund ihrer atomaren Struktur die Energie der γ -Quanten fast vollständig aufnehmen, siehe Abschnitt 5.1.

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der verschiedenen Energie-Fenster auf die Positronen-Lebensdauer, deren Intensität und Zeitauflösung vorgestellt. Aufgrund der Komplexität dieser Thematik beschränkten sich die Untersuchungen auf die List-Mode-Daten der MePS-Anlage, da an dieser nur ein einziger Detektor und folglich nur ein Energie-Fenster zu justieren ist. Dies reduziert die Einflussfaktoren von vier möglichen Energie-Fenstern bei quellenbasierten Messungen auf ein einziges, da bei quellenbasierten digitalen Systemen für jeden Detektor ein Start- und ein Stopp-Energie-Fenster zu wählen ist, um die Impulszuordnung durchzuführen. Zudem hat der Szintillationsdetektor des MePS-Systems eine vergleichsweise gute Energieauflösung von 55 keV FWHM für den 511 keV-Annihilationspeak, siehe Abbildung 92. Darüber hinaus kann durch diese Untersuchung auch der Effekt der in Abschnitt 4.3.7 beschriebenen Effekte bei variabler Zählrate weitergehend eingegrenzt werden.

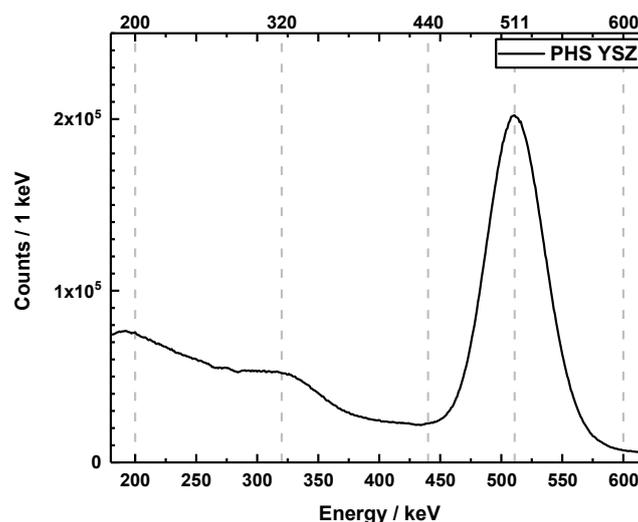


Abbildung 92: Energie-Spektrum eines CeBr_3 -Szintillations-Detektor an MePS.

Das Energie-Spektrum sowie alle Positronen-Lebensdauer-Spektren wurden für eine YSZ-Referenzprobe und einer Probe der porösen Gläser durch Auswertung eines List-Mode-Datensatzes für eine Implantationsenergie von 2 keV erzeugt. Die Auswertung des YSZ-

Referenzspektrums, mit einer Hauptkomponente von 185 ps bei einer Intensität von mehr als 98 % im Lebensdauerspektrum, stellt die erste Stufe der weiterführenden Probenauswertung bei MePS dar. Dabei wird die Zeitauflösungsfunktion des Systems für die verschiedenen Energien bestimmt. Dies ist nötig, da diese aufgrund des Gruppierungs-Prozesses des Bunchers aus Abschnitt 5.3.2 von Energie zu Energie unterschiedlich ist, somit hat eine fehlerhafte Zeitauflösungsfunktion direkten Einfluss auf alle folgenden Ergebnisse.

Die in Abbildung 93 dargestellten Kurven der Zeitauflösung und der Lebensdauer wurden anhand von 318 Einzelspektren bestimmt. Dazu wurden die List-Mode-Paare aus Energie und Zeitdifferenz mit angepassten Zeitfenstern wiederholt in Positronen-Lebensdauer-Spektren mit einer Statistik von 5 Millionen Ereignissen transformiert. Die Obergrenze des Energie-Fensters wurde auf 600 keV festgelegt, während die Untergrenze soweit erhöht wurde, bis das Kriterium von 5 Millionen Ereignissen nicht mehr erfüllt werden konnte. Die Einzelspektren wurden dann unter denselben Startbedingungen ausgewertet.

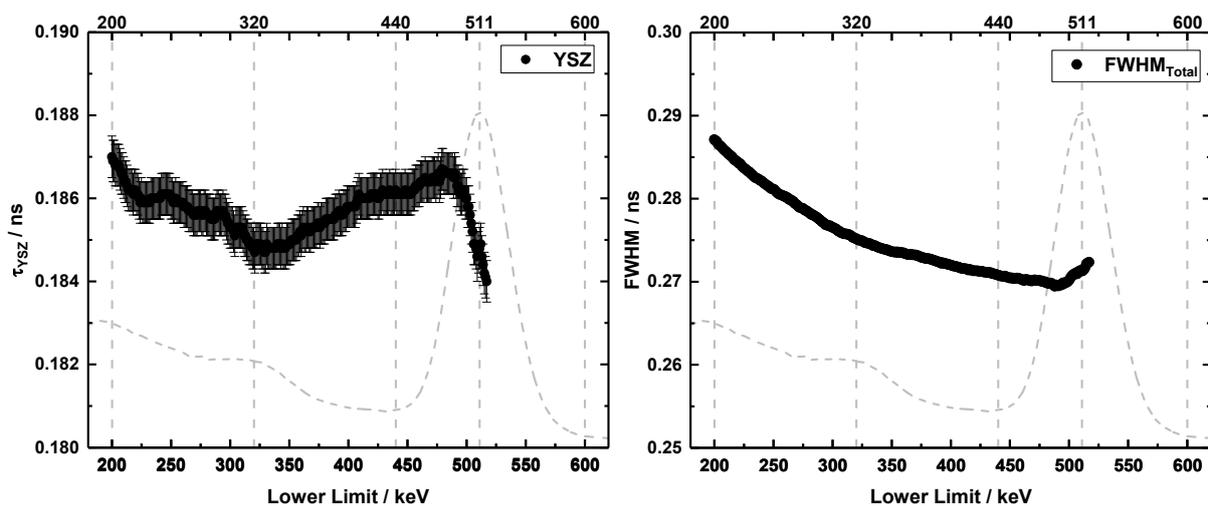


Abbildung 93: Verlauf der Positronen-Lebensdauer von YSZ (links) und Zeitauflösung in FWHM (rechts) an MePS mit fixierter oberer Grenze und variabler unterer Grenze des Energie-Fensters.

Es ist zu erkennen, dass sich die Positronen-Lebensdauer des YSZ nur minimal verändert. Die Schwankungen betragen ca. 2 ps. Dies kann auf die Fit-Toleranzen und den Parameter-raum anzupassender bzw. zu minimierender Koeffizienten zurückgeführt werden.

Der Verlauf der Zeitauflösung ist jedoch schwieriger zu beurteilen. Generell lässt sich sagen, dass die Zeitauflösung für kleinere Fenster verbessert werden kann. Dies ist begründet durch den kleineren Bereich an akzeptierten Impulsen. Der digitale CFD schränkt bei kleineren Energie-Fenstern, Time-Walk und Jitter-Effekte besser ein, wodurch die Zeitauflösung für angepasste Energie-Fenster um ca. 15 ps optimiert werden kann.

Analog zu den YSZ-Untersuchungen wurden List-Mode-Daten für die Probe CPGL-3-10 erhoben, um den Effekt von veränderten Energie-Fenstern auf die oPs-Intensität zu

beobachten. In Abbildung 94 ist zu erkennen, wie sich die längste Positronen-Lebensdauer dieser Probe bei einer Veränderung der Energie-Fenster verhält. Es ist zu sehen, dass sich die Lebensdauer nur geringfügig verändert und im Rahmen der Unsicherheiten über einen weiten Bereich der Energie-Fenster nahezu konstant bleibt. Demgegenüber steht das Verhalten der entsprechenden Lebensdauer-Intensität, welche für ein zunehmend kleiner werdendes Fenster stark reduziert wird. Die Intensität bei „weit offenen“ Fenstern kann durch die Verkleinerung der Energie-Fenster um bis zu 70 % reduziert werden. Dies weist darauf hin, dass bei einem "offeneren" Energie-Fenster mehr Ereignisse erkannt werden, die mit dem Zerfall des oPs in Verbindung gebracht werden können, siehe Abbildung 11. Folglich nimmt die Intensität der langen Komponenten im Spektrum zu und es werden mehr freie Annihilations-Ereignisse des oPs detektiert. Dies erklärt auch den minimalen Anstieg der Lebensdauer, hin zu „offeneren“ Energie-Fenstern, da hier eine Überlagerung von Pick-Off- und Freier-Annihilation gemessen wird.

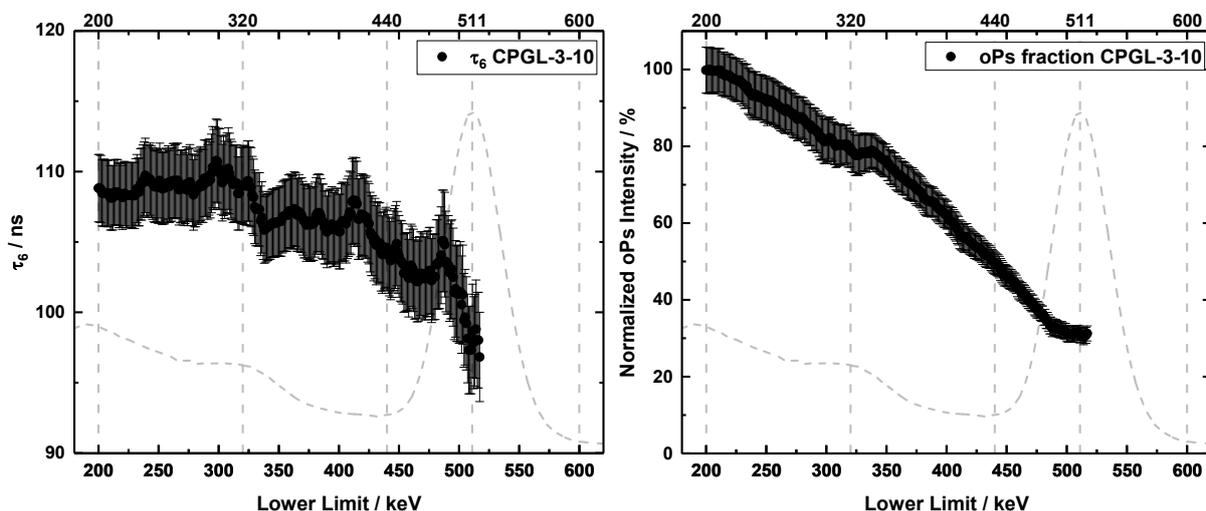


Abbildung 94: Verlauf der Positronen-Lebensdauer der oPs-Komponente für CPGL-3-10 (links) und normierte Intensität der oPs-Komponente (rechts) an MePS mit fixierter oberer Grenze und variabler unterer Grenze.

Folgend ist vor allem bei der Untersuchung und dem Vergleich von porösen Materialien auf akkurate und stabilisierte Energie-Fenster zu achten, um nachträglich Intensitätsverläufe beurteilen zu können. Die Wahl der Energie-Fenster hat nicht nur Einfluss auf die Qualität oder die Ergebnisse der Messung, sondern auch direkt auf die Messzeit. Daher muss ein Kompromiss zwischen Zählrate und Zeitauflösung gefunden werden. Allgemein empfiehlt es sich für Untersuchungen die Energie-Fenster am oberen Ende der Compton-Kante zu platzieren. Dadurch wird die Zählrate nicht zu stark eingegrenzt, der oPs-Anteil ist immer noch auf einem Niveau von ca. 80 % und die Zeitauflösung bewegt sich in einem akzeptablen Bereich.

An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass auch eine Öffnung der Energie-Fenster für die MePS-Anlage berücksichtigt werden kann, da sich die Positronen-Lebensdauern kaum

verändert und die Zeitauflösung nur gering verschlechtert. Dies eröffnet die Option für noch schnellere Messungen, die z. B. zur Beobachtung von dynamischen Prozessen beitragen können. Um zusätzlich sicherzustellen, dass die Ergebnisse nicht durch den Einfluss von Energie-Fenster-Variationen von Probe zu Probe verfälscht werden, sollte das in Abschnitt 4.3.7 vorgestellte dynamische Energie-Fenster verwendet werden. Auf diese Weise wird der Einfluss dieser Effekte reduziert und die Möglichkeit, geschaffen eine variable Zählrate bei festen Grenzen der Energie-Fenster zu verwenden.

7. Untersuchungen poröser Glas-Schichten mit Positronen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Positronen-Untersuchungen an den präparierten Glas-Membranen und porösen Schichten vorgestellt. Insbesondere die Porengrößenbestimmung von dünnen Schichten ist eine Herausforderung für Standardmethoden wie die LN₂-Adsorption, da die Änderung des Adsorptionsvolumens in der Probe sehr gering ist. Zur Lösung dieses Problems wurden die Proben an der Positronen-Strahl-Anlage MePS untersucht. Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie zeichnet sich durch die einzigartigen Möglichkeiten aus, Porengrößen, Porengrößen-Verteilungen, Tiefenprofile und Schichtdicken in einem einzigen System erfassen zu können.

7.1. Voruntersuchungen an SPONSOR

Der SPONSOR ist ein System, das ausschließlich für Doppler- oder Koinzidenz-Doppler-Messungen verwendet wird, siehe Abschnitt 5.4. Im Falle der porösen Glas-Membranen bzw. Schichten diene der SPONSOR als Werkzeug, um die Tiefenprofile, vor der zeitlich begrenzten Strahlzeit am MePS-System, untersuchen zu können. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Voruntersuchung vorgestellt. Das Verhältnis von 3γ - 2γ -Zerfällen lieferte, im Vergleich zum S- und W-Parameter, den besten Kontrast, da die oPs-Bildung direkt mit der Porenstruktur verbunden ist, siehe Abschnitt 2.6.5. Die Ergebnisse der S- und W-Parameter sind in Abbildung 95 und Abbildung 96 dargestellt. Sie zeigen aufgrund des amorphen Charakters sowohl für die Glasproben mit Kohlenstoff-Deckschicht als auch die CPGL-Proben einen vergleichsweise schwächeren Effekt zur Unterscheidung der Schichtübergänge. Die Mittelung der Signale macht es im Nachhinein unmöglich, die Doppler-Verbreiterung des Peaks den verschiedenen Ursachen zuzuordnen. Aus diesem Grund werden diese in der Voruntersuchung der Membranen bzw. Schichten nicht weitergehend diskutiert.

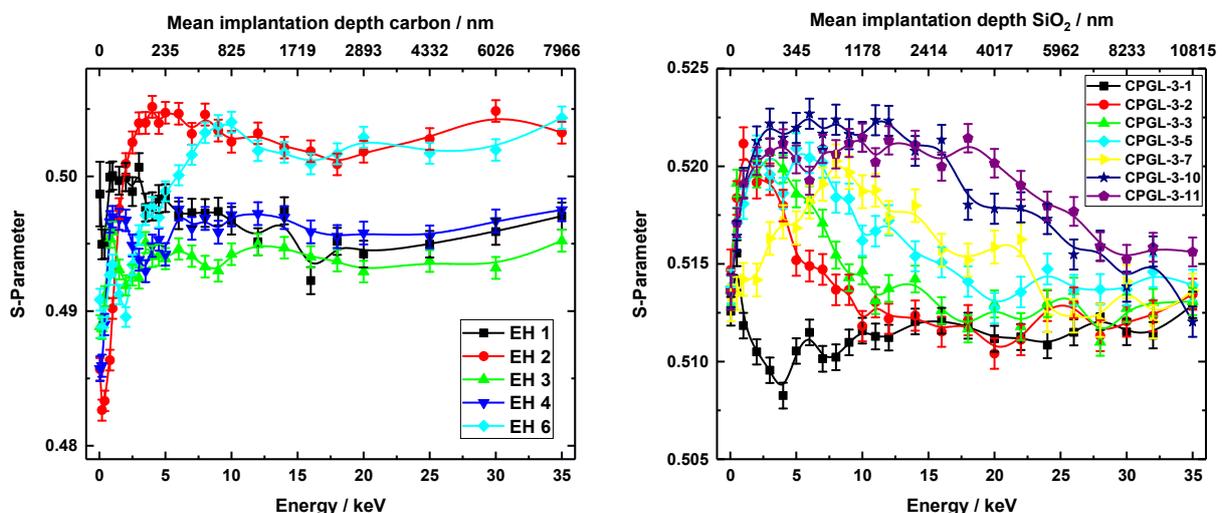


Abbildung 95: S-Parameter für unterschiedliche Implantations-Energien für poröse Gläser mit verschiedenen Kohlenstoff-Deckschichten (links) und unterschiedlichen Ätzezeiten (rechts).

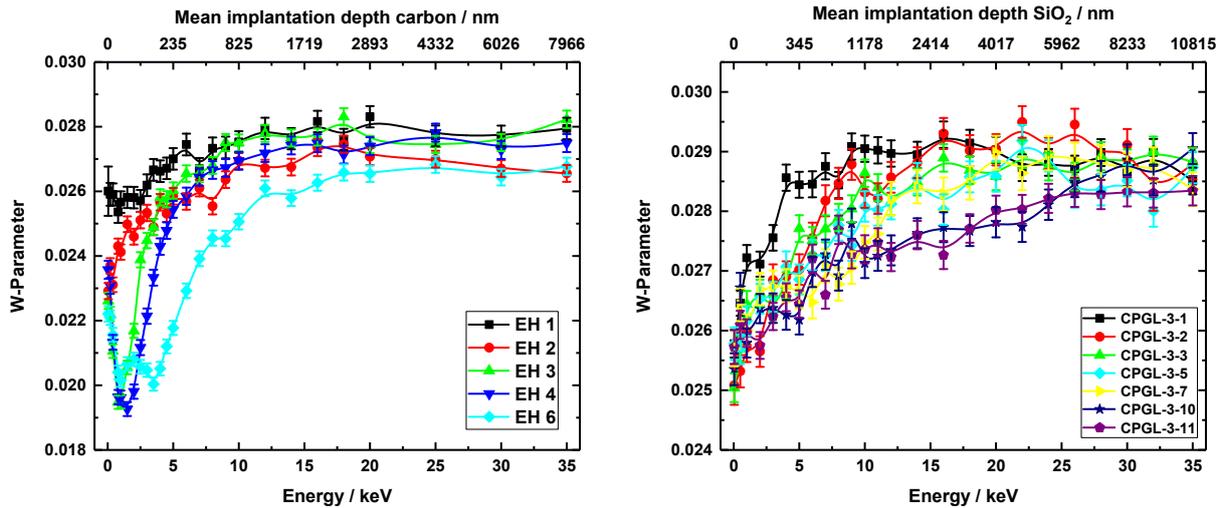


Abbildung 96: W-Parameter für unterschiedliche Implantations-Energien für poröse Gläser mit verschiedenen Kohlenstoff-Deckschichten (links) und unterschiedlichen Ätzezeiten (rechts).

7.1.1. Kohlenstoff-Deckschicht an SPONSOR

Die ersten Voruntersuchungen wurden an den Membranen mit der Kohlenstoff-Deckschicht durchgeführt. Diese sollte verhindern, dass das Positronium die Probe verlässt und die Porengrößenbestimmung verfälscht. Der Kohlenstoff bot zwei Vorteile: zum einen konnte er mit einem Verdampfungssystem in kontrollierbaren Schichtdicken relativ einfach auf die Membranen aufgetragen werden und zum anderen unterdrückt Graphit die Bildung von Positronium auf seiner Oberfläche, ähnlich wie andere leitfähige Materialien wie Halbleiter oder Metalle [226]. Abbildung 97 zeigt die Ergebnisse der fünf Proben, die am SPONSOR untersucht wurden.

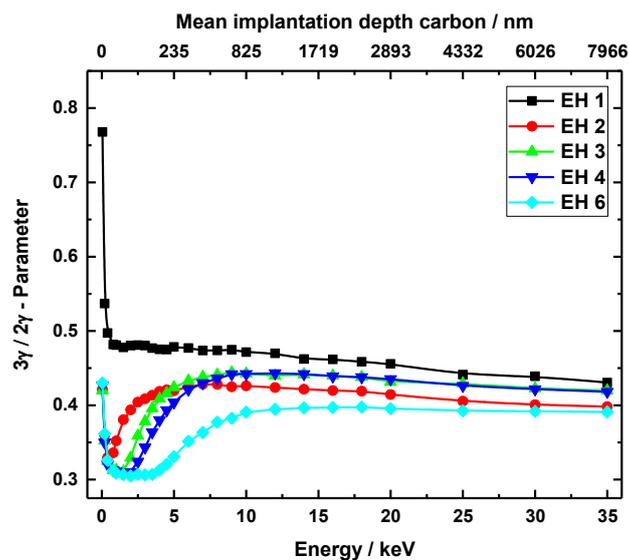


Abbildung 97: 3γ - 2γ -Verhältniss für unterschiedliche Implantations-Energien für Glas-Membranen mit unterschiedlich dicken Kohlenstoff-Deckschichten.

Es ist zu erkennen, dass die Ps-Bildung auf der Glasoberfläche durch das Aufbringen des Kohlenstoffs drastisch reduziert werden kann. Die Probe EH1 ist ohne Kohlenstoff und EH2 ist die Probe mit der dünnsten Kohlenstoff-Schicht. Alle anderen Proben wurden länger bedampft und weisen daher eine dickere Kohlenstoff-Schicht auf. Der Teil der Kurve mit einem relativen oPs-Anteil unterhalb der unbeschichteten Probe, spiegelt die Wirkung des Kohlenstoffs wider. Wie erwartet, normalisiert sich die Ps-Bildung für zunehmende Schichtdicken erst bei höheren Implantationsenergien.

Trotz der Verbreiterung des Implantationsprofils zeigt der Verlauf des linken Teils der Grafik, dass die Ps-Bildung im Material konstant bleibt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Porenstruktur des Materials nicht mehr signifikant verändert. Auch die Werte des 3γ - 2γ -Verhältnisses für niedrige Energien bei unterschiedlichen Schichtdicken weisen, im Vergleich zur unbeschichteten Probe, auf eine abgeschlossene Schicht bzw. kaum entweichendes oPs hin. Diese Kurven dienen vor allem dazu, die Implantationsenergie abzuschätzen, bei welcher der in Abschnitt 3.5.3 beschriebene charakteristische Schichtverlauf beginnt.

7.1.2. Poröse Glas-Schichten an SPONSOR

Im Gegensatz zu den beschichteten Membranen zeigen die extrahierten Schichten ein anderes Verhalten. Es ist zu erkennen, dass die freie Annihilation des oPs mit zunehmender Implantationsenergie abnimmt, da immer weniger oPs die Probe verlässt, gebildet wird oder frei annihiliert. Bei längeren Extraktionszeiten nimmt die Anzahl oder Größe der Poren erst bei höheren Energien ab, dies zeigt sich auch im Verlauf des 3γ - 2γ -Verhältnisses. Es ist jedoch zu beachten, dass es trotz des Nachweises des freien oPs-Zerfalls nicht zwangsläufig möglich ist, die Vakuum-Lebensdauer zu messen. Aufgrund eines geringen Anteils kann dies durch andere Komponenten verdeckt oder vermischt werden.

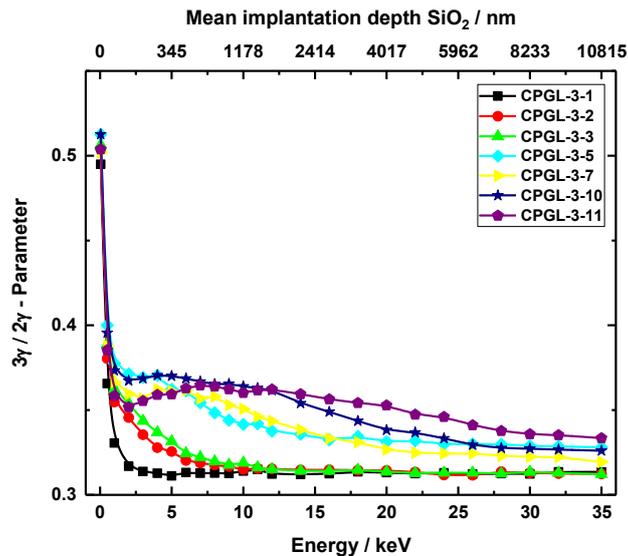


Abbildung 98: 3γ - 2γ -Verhältnis für unterschiedliche Implantations-Energien für Glas-Schichten mit unterschiedlichen Extraktionszeiten.

Allerdings lässt sich zeigen, dass die Implantationsenergie von 11 keV nur für die Platten, mit bis zu 25 s Extraktionszeit in der Säure, ausreicht, um das 3γ - 2γ -Verhältnis an den Bulk-Wert heranzuführen. Folglich sind alle Proben über 25 s in ihrer Extraktion bereits so weit fortgeschritten, dass der Übergang von porösem zu nicht-porösem Glas mit einem Positronen-Strahl dieser Energie nicht mehr untersucht werden kann. Analog zu den Kohlenstoff-Proben kann der Übergangspunkt von poröser zu nicht-poröser Schicht angenähert werden und dient als Ausgangspunkt für tiefen aufgelöste Lebensdauer-Messungen.

7.2. Kohlenstoff-Deckschicht an MePS

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der PALS-Messungen der Glas-Membranen mit der Kohlenstoff-Beschichtung aus Abschnitt 3.5.3 vorgestellt. Die Membranen konnten mit Implantationsenergien von 1 bis 11 keV untersucht werden. Daraus ergaben sich sechs Lebensdauer-Komponenten für alle Glasproben. Zusätzlich zu den aus Abschnitt 6.2 bekannten Bulk-Komponenten sind nun auch langlebige Komponenten identifizierbar, die der porösen Struktur der Proben zugeordnet werden können. Die vierte Komponente τ_4 wies eine Größenordnung von 5 ns auf, was analog zu τ_3 der amorphen Struktur im Glas zuzuordnen ist. Die Komponenten τ_5 und τ_6 mit 45 ns bzw. etwa 90 ns werden der porösen Struktur des sauer extrahierten Glases zugeordnet.

Komp.	Wert in ns	Interpretation
τ_1^*	0,393	Kohlenstoff
τ_1	0,17	Bulk mit pPs
τ_2	0,46	Bulk
τ_3	1,41	amorphe Struktur 1
τ_4	~5	amorphe Struktur 2
τ_5	~45	Mikroporen
τ_6	~90	Mesoporen

Tabelle 7: Lebensdauer-Komponenten der CPGL-Proben

Die Kernfragen dieses Experiments waren: verändert sich durch das Aufbringen einer Kohlenstoff-Schicht die Positronen-Lebensdauer oder die Intensität der beiden langlebigen Komponenten, da ein Entweichen des oPs aus dem Porensystem verhindert wird und gibt es einen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Lebensdauer-Änderung. Abbildung 99 zeigt schematisch den Aufbau und die möglichen Wechselwirkungen für die porösen Membranen mit der Kohlenstoff-Deckschicht.

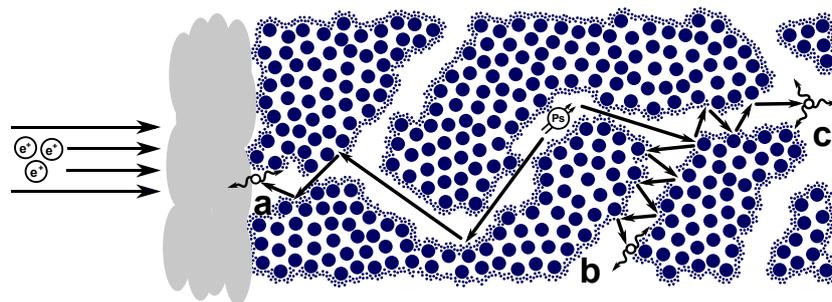


Abbildung 99: schematische Darstellung des Probensystems:
a) Pick-Off-Annihilation an Kohlenstoff-Deckschicht, b) Pick-Off-Annihilation in Poren-Netzwerk,
c) freie Annihilation in Poren-Netzwerk.

Um diese Fragen zu beantworten, wurde zunächst die Dicke der Kohlenstoff-Schicht bestimmt. Die Berechnung einer absoluten Kohlenstoff- oder in diesem Fall Graphit-Lebensdauer ist nicht trivial, da die Vorbehandlung des Kohlenstoffs einen entscheidenden Einfluss auf die innere Struktur und damit auf die Positronen-Lebensdauer hat [227]–[230]. Aus diesem Grund wurde für alle Proben die Lebensdauer-Komponente der Kohlenstoff-Deckschicht frei bestimmt und anschließend auf den Mittelwert fixiert. Es ergab sich eine Lebensdauer-Komponente von 393 ps, welche in hinreichender Übereinstimmung zu den Literaturwerten von 400 ps ist.

Die Intensität dieser Komponente wurde als Ausgangspunkt für die Anpassung der Schichtdicke für ein Einschichtsysteme nach Gleichung (24) verwendet. Die Dichte wurde auf 1,8 g/cm³ festgelegt. Die Parameter A, m und n des Implantationsprofils wurden auf Basis der GEANT4-Simulationen aus [94] angepasst und mit Hilfe der SEM-Aufnahmen der Probe EH6

validiert. Die optimalen Parameter ergaben sich zu $A = 2,3$, $m = 2,83$ und $n = 1,81$. Die ermittelten Schichtdicken waren in hinreichender Übereinstimmung mit den Schichtdicken der SEM-Aufnahmen, siehe Abbildung 101 und Tabelle 8.

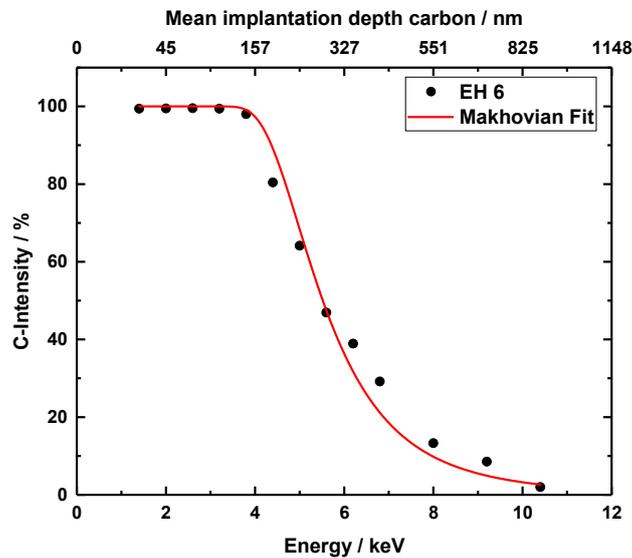


Abbildung 100: Verlauf der Positronen-Lebensdauer-Intensität für die Kohlenstoff-Komponente gegen die Implantations-Energie mit Anpassungsgerade nach Gleichung (24).

Analog zu Abbildung 100 wurden für die übrigen Membranen die Schichtdicken bestimmt und die Ergebnisse anhand der SEM-Bilder evaluiert. Abbildung 101 zeigt deutlich, dass die Anpassung der Kohlenstoff-Komponente mit den Referenzwerten der GEANT4-Simulationen für die Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden kann.

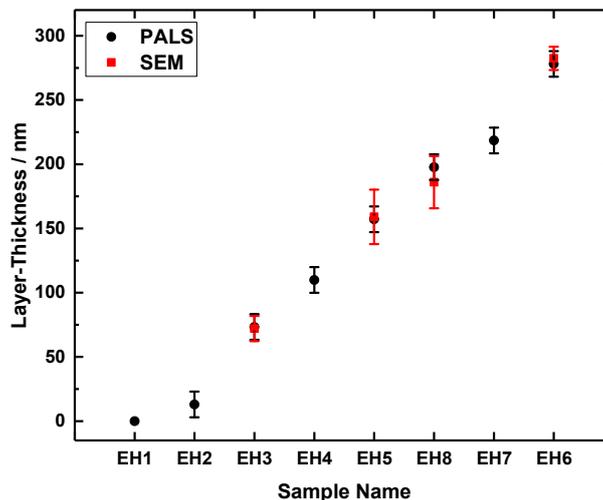


Abbildung 101: Ermittelte Schichtdicken für verschiedene Membranen aus PALS-Messungen und den SEM-Aufnahmen.

Name	Schichtdicke Quarz in nm	Schichtdicke ESEM in nm	Schichtdicke PALS in nm
EH 1	0	n. u.	0
EH 2	9	n. u.	13
EH 3	26	70	73
EH 4	78	n. u.	110
EH 5	54	160	157
EH 8	103	190	198
EH 7	206	n. u.	219
EH 6	150	280	278

Tabelle 8: Ermittelte Schichtdicken für das Kohlenstoff-Proben-Ensemble.

Nachdem die Schichtdicken der einzelnen Membranen bestimmt worden, konnten die Poren charakterisiert werden. Zu diesem Zweck wurden die Porengrößen für ein kugelförmiges Porensystem mit Hilfe der Gleichung (42) berechnet. Unter der Annahme, dass die Auflösung- und Abscheidungsprozesse des SiO₂ im Laufe des Extraktionsprozesses von der Kugelform zu einer Zylinderform übergehen [132], wird für diese Stadien eine kugelförmige Struktur angenommen.

Die Abhängigkeit der beiden langlebigen Komponenten τ_5 und τ_6 und die berechneten Porengrößen sind für verschiedene Schichtdicken in Abbildung 102 dargestellt. Um sicherzustellen, dass die Porengrößenbestimmung nicht durch den Eintrag von Kohlenstoff in die Poren gestört wird, wurden erst die Porengrößenwerte verwendet, die nach dem Verschwinden der Kohlenstoff-Komponente einen stabilen Verlauf zeigten. Der Effekt einer reduzierten Ps-Bildung der Graphitoberfläche kann somit vernachlässigt werden. Vielmehr dient diese nur noch als Blockade für austretendes oPs. Abbildung 102 zeigt keinen verstärkten Einfluss der Kohlenstoff-Schicht auf die Positronen-Lebensdauer oder deren Intensitäten. Die Variation der Lebensdauer und Intensität ist nicht zwangsläufig mit der Beschichtung mit Kohlenstoff korreliert, da diese Art der Fluktuationen auch durch den Herstellungsprozess der Membranen hervorgerufen werden kann.

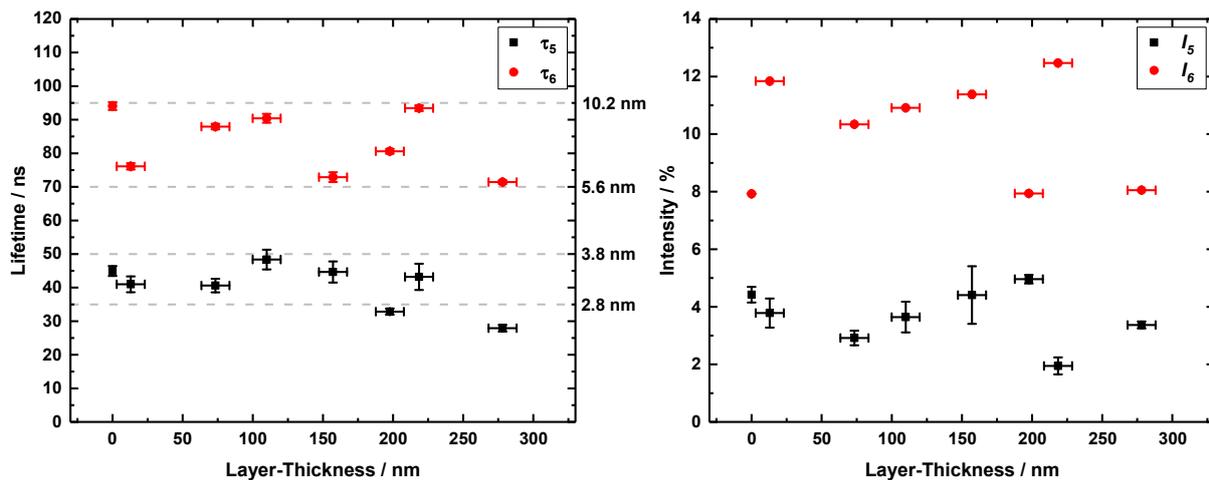


Abbildung 102: Positronen-Lebensdauer (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts) für poröse Glas-Membranen mit unterschiedlicher Kohlenstoff-Deckschicht.

Demzufolge ist entweder die Kohlenstoff-Deckschicht nicht vollständig geschlossen, was dazu führt, dass oPs weiterhin entweichen kann und somit keine Unterschiede zwischen bedampfter und nicht bedampfter Schicht sichtbar werden, oder die Schicht ist dicht und der Einfluss von entweichendem oPs auf die Porengrößenbestimmung ist für die betrachteten Bereiche der Schicht zu vernachlässigen. Da die Kurven der 3γ - 2γ -Verhältnisse der DBS-Messungen jedoch keine Hinweise für eine durchlässige Kohlenstoff-Schicht liefern, ist davon auszugehen, dass die Kohlenstoff-Schicht dicht und der Effekt von entweichendem oPs kaum Auswirkungen auf die Lebensdauerbestimmung dieses Systems hat. Im Gegenteil, der Kohlenstoff verkompliziert das offenporige System zusätzlich und erschwert die Analyse der Lebensdauer-Spektren durch eine zusätzliche schwer zu bestimmende Komponente, die im ungünstigsten Fall in die Pore eindringt und diese verunreinigt. Vor allem die Gefahr vor eindringendem Kohlenstoff oder anderen Beschichtungs-Substanzen führte dazu, dass die folgenden Glasplatten mit sehr dünnen porösen Schichten nicht exponiert wurden.

7.3. Poröse Glas-Schichten an MePS

Nach Abschluss der Voruntersuchungen und der Auswertung der Kohlenstoff-Schicht erfolgt die Charakterisierung der unterschiedlich behandelten Glasplatten. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen standen die Fragen: ob die Proben während der Lagerphase Wasser adsorbiert haben, welches nur thermisch entfernt werden kann, wie sich die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Extraktionszeit verhalten, ob es einen Porengrößenverlauf mit zunehmender Implantationstiefe gibt und ob es möglich ist, durch eine basische Nachbehandlung, eine zweite poröse Schicht zu erzeugen.

7.3.1. Aktivierung der Proben

Um die Schichtdicke zu bestimmen und die Poren zu charakterisieren, musste sichergestellt werden, dass kein Wasser, aufgrund des Probentransfers an Luft, in der Pore vorhanden war. Aus diesem Grund wurde die Probe mit der wahrscheinlich dicksten porösen Schicht in situ bei 200 °C für über eine Stunde aktiviert. Die Veränderungen der Positronen-Lebensdauer ist in Abbildung 103 dargestellt. Wie in Abschnitt 2.6.3 erläutert, lässt sich erkennen, dass die Positronen-Lebensdauer mit steigender Temperatur abnimmt, da das Ps in der gleichen Zeit mehr Wandtreffer und damit Pick-Off-Möglichkeiten hat. Die Berechnung der Porengröße für τ_6 aus Gleichung (42), unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Temperaturen, führt zu identischen Porendurchmessern von etwa 11,2 nm.

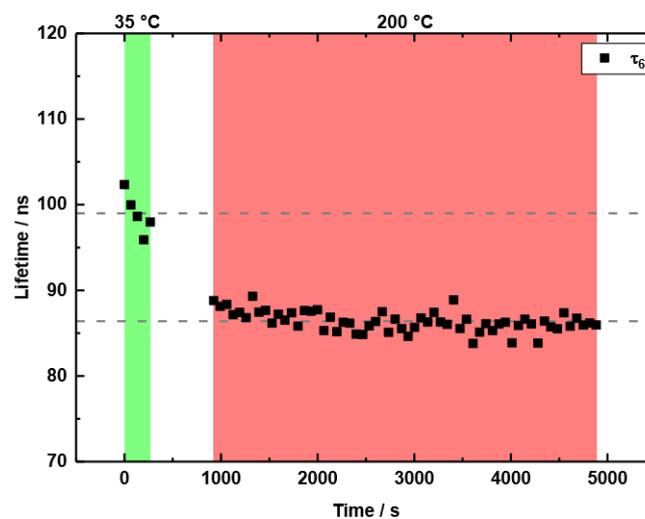


Abbildung 103: Chronologischer Verlauf von τ_6 der Probe CPGL-3-11 für verschiedene Temperaturen.

Basieren auf diesen Ergebnissen war eine Aktivierung der Proben nicht nötig und die vorherrschenden Vakuumbedingungen, in der Größenordnung von 10^{-8} Pa, ausreichend, um das eingebrachte Wasser zu entfernen. Alle folgenden Untersuchungen wurden ohne Temperaturbehandlung durchgeführt.

7.3.2. Sauer extrahierte Platten

Im ersten Schritt der Porencharakterisierung wurde die Porengrößenverteilung der Probe CPGL-3-11 bestimmt. Hierfür wurde eine MELT-Analyse durchgeführt. Die in Abbildung 104 gezeigte Verteilung der Positronen-Lebensdauer ist vergleichbar mit der Verteilung der LN2-Analyse in Abbildung 42. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich bei den Proben, um Glas-Platten aus verschiedenen Ausgangsgläsern bzw. Ausgangsglas-Blöcken handelt und auch die Säureextraktion der Membran aus Abbildung 41 mit einer deutlich stärkeren Säure über einen längeren Zeitraum durchgeführt wurde, um eine vollständige Extraktion zu realisieren. Dennoch wurden beide Ausgangsgläser einer ähnlichen Temperaturbehandlung unterzogen, was sich in den vergleichbaren Porengrößenverteilungen widerspiegelt.

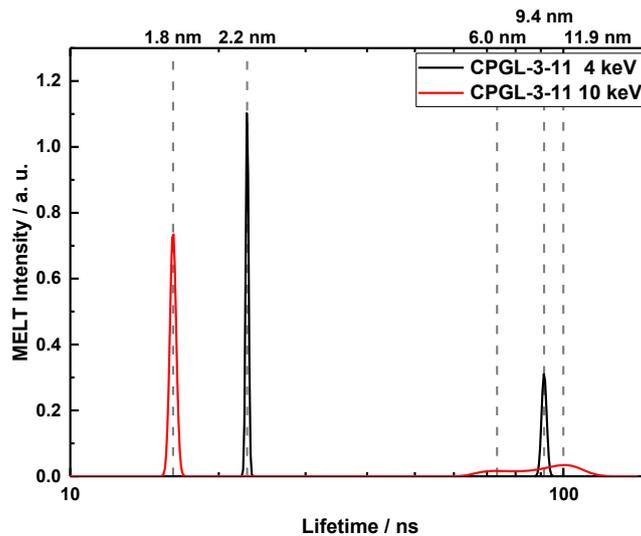


Abbildung 104: Positronen-Lebensdauer-Verteilung der MELT-Auswertung für CPGL-3-11 bei zwei verschiedenen Implantations-Energien.

Es ist zu erkennen, dass die Positronen-Lebensdauern sich für höhere Implantationsenergien aufspalten. Dies ist vergleichbar mit dem breitgezogenen zweiten Peak der LN2-Untersuchung, welcher der Porengröße zugeordnet werden konnte, die durch die Temperaturbehandlung erzielt werden sollte. Die Zwischenwertbildung aus dieser breiten Verteilung für niedrigere Energien, bei 9,4 nm in einem scharfen Peak, kann zwei Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass aufgrund der mathematischen Unsicherheiten der MELT-Analyse die Anpassung in diesem Bereich in einem lokalen Minimum verharrt; zum anderen könnte sich die Porenstruktur der vorderen Bereiche der Schicht von den hinteren Bereichen unterscheiden.

Auf der Grundlage der bisher gesammelten Daten und den Erfahrungen bei der Auswertung von Positronen-Lebensdauer-Spektren wird angenommen, dass das System zwar eine bimodale Porenverteilung vorweisen könnte, diese jedoch für Positronen und im speziellen für die meisten Fitting-Algorithmen schwer zu identifizieren ist. Dies erklärt auch die Unterschiede der Lebensdauern in Abbildung 103 und Abbildung 104. Ersteres wurde über einen konventionellen Levenberg-Marquardt-Algorithmus angepasst, während die Zweite eine Maximum-Entropie-Analyse durchlief. Die Schwierigkeiten einer PALS-Auswertung wurden in Abschnitt 6 aufgeführt. Aus diesem Grund wird folgend die Hauptkomponente dieser Lebensdauer-Verteilung bzw. der stabilere Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet. Auf diese Weise kann der Verlauf der Schichtdickenentwicklung in Abhängigkeit von der Extraktionsrate oder allgemeiner Trends der Lebensdauer besser analysiert werden, da dieser Algorithmus weniger anfällig gegenüber Störungen im Spektrum oder Unsicherheiten in der Zeitauflösungsfunktion ist.

Nachdem die Porengrößenverteilung abgeschätzt wurde, konnten die Intensitäten dieser Lebensdauer-Komponente analog zur Kohlenstoff-Deckschicht verwendet werden, um die Schichtdicke zu bestimmen und gegen die verschiedenen Extraktionszeiten aufzutragen. Die ESEM-Bilder aus Abbildung 40 dienten hierbei als Richtwerte für die Proben, bei denen die Implantations-Energie der Positronen nicht ausreichte, um den Übergang von der porösen zur nicht porösen Schicht zu erreichen. Die normierten Intensitäten wurden mit Gleichung (24) angepasst und die Schichtdicke bestimmt.

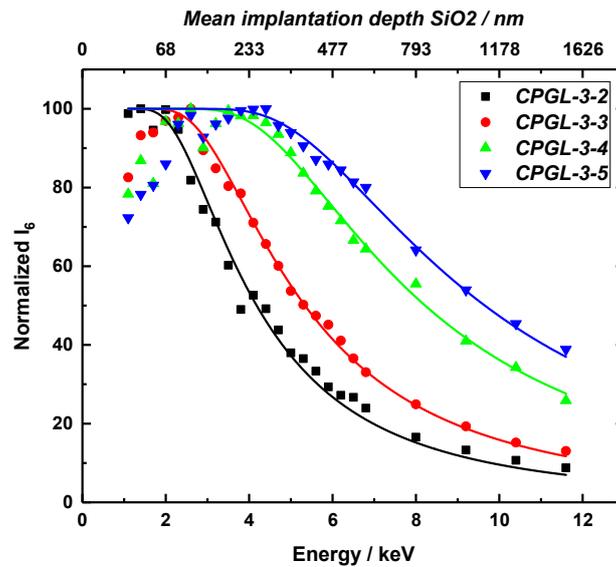


Abbildung 105: Normierte Intensität der Poren-Komponente gegen die Implantations-Energie für verschiedene Extraktionszeiten. Anpassungs-Kurven analog zu Abbildung 100.

Es ist zu erkennen, dass die Intensitäten durch die Variation der Parameter A , m und n angepasst werden können. Die optimalen Parameter ergaben sich zu $A = 4$, $m = 1,25$ und $n = 1,77$ mit einer Dichte von 2 g/cm^3 . Die Abnahme der Dichte von ca. 25 % im Vergleich zur Bulk-Dichte von SiO_2 kann durch den Extraktionsvorgang erklärt werden. Die Parameter A , m und n wurden global, unter Zuhilfenahme der ESEM Bilder, angepasst. Die Verwendung der Parameter aus GEANT4-Simulationen war aufgrund der Komplexität des porösen Systems nicht anwendbar. Die Schichtdicken können zusammen mit den Extraktionszeiten in Abbildung 106 dargestellt werden.

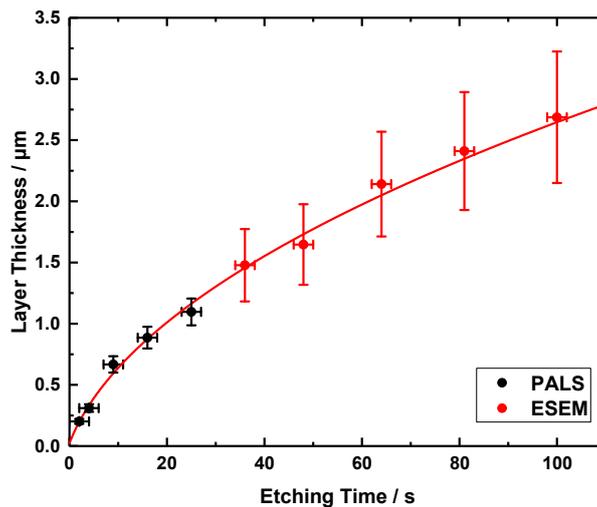


Abbildung 106: Schichtdicke der porösen Schicht der NBS-Glasplatten für verschiedene Extraktionszeiten. Für die ESEM- und PALS-Schichtdicken-Bestimmung.

Der Verlauf der Schichtdicke gegen die Extraktionszeit ist analog zum beobachteten Verlauf in Abbildung 38, welche durch Gleichung (54) angenähert werden kann. Folgend konnte die Wurzel-Abhängigkeit auch für die ersten Sekunden der Extraktion nachgewiesen werden. Des Weiteren zeigte sich, dass die Grenzen des ESEM und die Grenzen der PALS-Messung ineinander übergehen und es somit möglich ist, die Schichtdicke poröser Schichten zu charakterisieren, ohne sie für SEM-Untersuchungen mit einer leitfähigen Deckschicht, welche die Poren ausfüllen könnte, zu exponieren.

Um anschließend den Verlauf der Lebensdauer in Abhängigkeit von der Extraktionszeit, aber unabhängig von der Implantations-Energie auszuwerten, wurden die Lebensdauern für die Bereiche zusammengefasst, für die ein homogener Verlauf ersichtlich war. Diese Bereiche waren ausreichend weit von der Oberfläche entfernt und mit genügend Abstand zum Bulk. In Abbildung 107 ist zu erkennen, dass die Porengröße nicht signifikant durch die Extraktionszeit beeinflusst wird. Lediglich die Probe CPGL-3-11 zeigt ein abweichendes Verhalten, das derzeit nur auf eine Störung während der Herstellung zurückgeführt werden kann.

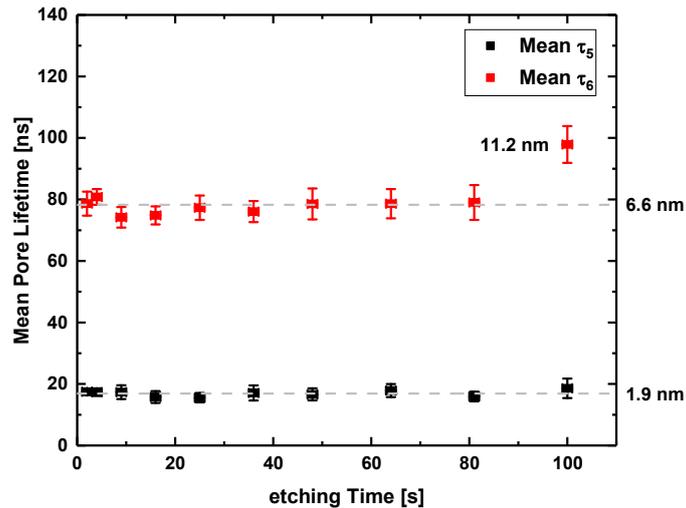


Abbildung 107: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_5 und τ_6 für verschiedene Extraktionszeiten.

Im Hinblick auf die Ergebnisse der Kohlenstoff-Deckschicht-Untersuchungen wurde der Verlauf der Lebensdauer-Intensität der Poren-Komponente näher untersucht. Es stellt sich heraus, dass der Anteil des entweichenden Ps bei den dünnen porösen Schichten, vor allem bei den über einen längeren Zeitraum extrahierten, nicht vernachlässigbar war. In Abbildung 108 wird deutlich, dass die Intensität des Ps-Anteils durch austretendes Ps auf 50 % des Maximalwertes reduziert wird.

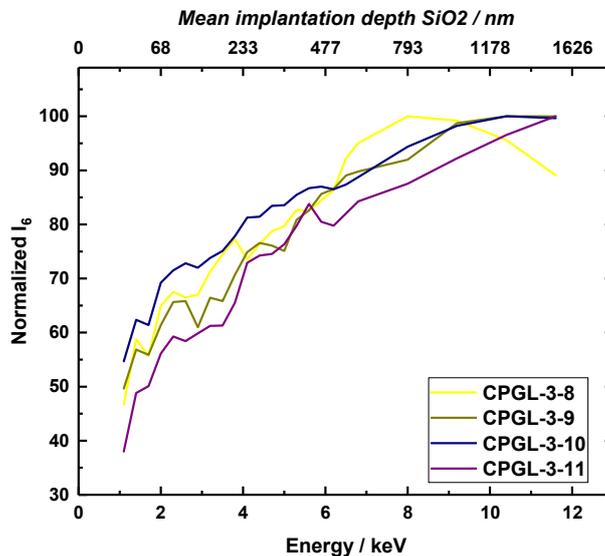


Abbildung 108: Normierte Intensität der Poren-Komponente τ_6 gegen die Implantations-Energie für Proben mit Extraktionszeiten über 49 s.

Dies lässt sich mit den Ergebnissen der Voruntersuchungen aus Abschnitt 7.1.2 in Verbindung bringen. Diese zeigten, dass zwar eine freie Annihilation von oPs stattfindet, jedoch, wie jetzt zu sehen ist, die mittlere Lebensdauer der Poren nicht signifikant beeinflusst wird.

Folgend ist die Porengrößenbestimmung auch für offene Systeme ohne Störung möglich, obwohl oPs aus dem System entweicht bzw. frei annihiliert. Der Verlauf der Positronen-

Lebensdauer der Poren-Komponente ist in Abbildung 109 für verschiedene Implantations-Energien dargestellt.

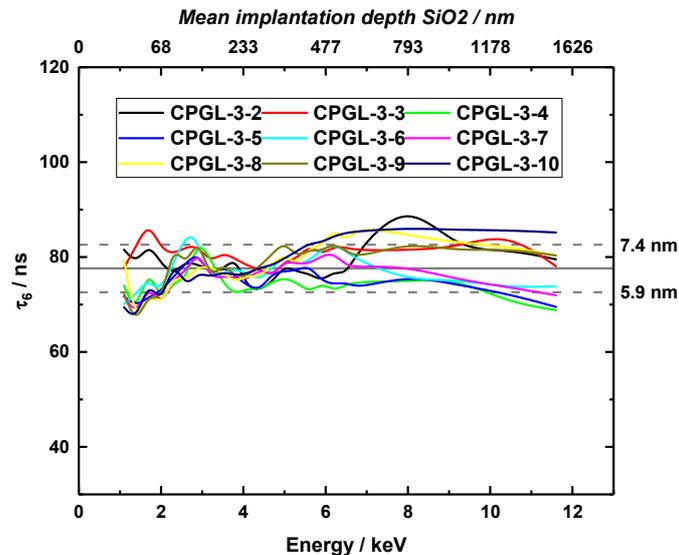


Abbildung 109: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_6 für verschiedene Implantations-Energien.

Einzig ein minimaler Anstieg der Positronen-Lebensdauer für den Bereich von 1 keV bis 3 keV, für einige Proben, lässt die Vermutung zu, dass die Poren an der Oberfläche kleiner scheinen als in tieferen Schichten. Hierfür gibt es zwei Erklärungsansätze. Zum einen könnte das offene Porensystem und das entkommene oPs einen Effekt auf die Porengrößenbestimmung haben, da ein Bruchteil des oPs, welcher sich entlang der Porenstruktur bewegt, aus dem Netzwerk entkommt und in der Messung nicht mehr berücksichtigt werden kann; wohingegen das oPs, welches sich quer zum Netzwerk bewegt in diesem verbleibt, siehe Abbildung 110 oben. Zum anderen könnte gelöstes Silica die Poren blockieren und dort eine scheinbar kleinere Porengröße vortäuschen, siehe Abbildung 110 unten; folgend werden verkürzte Wege stärker in der PALS-Messung berücksichtigt.

Beide Theorien können auf Basis der aktuellen Messungen weder bestätigt noch widerlegt werden; auch eine Kombination aus beiden Fällen ist möglich. Sofern oPs aus dem System entweicht, müsste der Effekt auch für die sehr kurz extrahierten Platten erkennbar sein, jedoch konnte dies nicht beobachtet werden. Auf der anderen Seite sollte die Intensität der feindispersen Struktur für den Eingangsbereich höher sein, als für tieferliegende Bereiche; auch dies wurde nicht beobachtet. Die Komplexität des Systems und die begrenzte Unterstützung durch bildgebende Verfahren erschweren die Dateninterpretation. Einzig die DBS-Messungen und die Kohlenstoff-Tests legen nahe, dass die Theorie des entweichenden oPs plausibler ist.

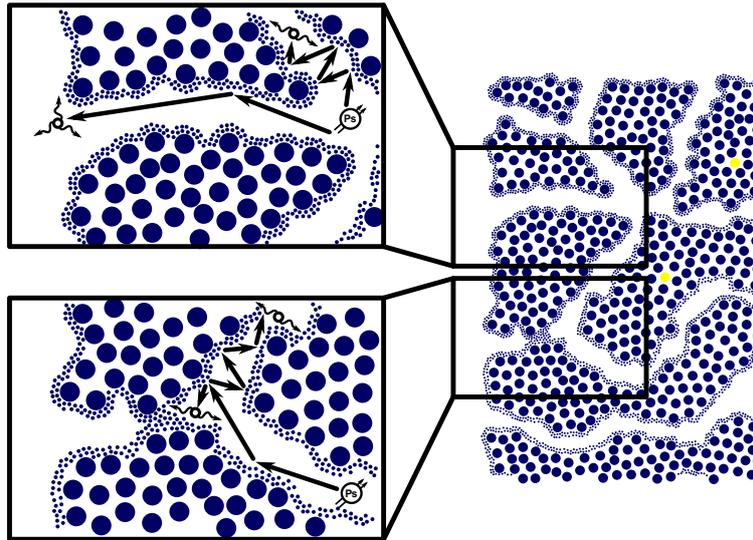


Abbildung 110: schematische Darstellung des Probensystems: (oberer Auszug) Mischung aus entweichendem und verbleibendem oPs und (unterer Auszug) blockierte Poreneingänge.

7.3.3. Basische Nachbehandlung

Das letzte Proben-Ensemble umfasst die Proben, welche neben der sauren auch einer basischen Behandlung unterzogen wurden. Dabei war die Zielstellung das feindisperse Silica bis zu einer bestimmten Tiefe aufzulösen und somit eine zusätzliche poröse Schicht zu erzeugen. Die Auswertung der PALS-Untersuchungen zeigen jedoch, dass sich mit der verwendeten Basenkonzentration bzw. Zeiten nicht die gewünschte zusätzliche Schicht erzeugen ließ. Dies reichte nicht aus, um das feindisperse Silica aufzulösen. Es konnte jedoch ein ähnlicher Verlauf der Lebensdauer für die langen sauren Extraktionszeiten beobachtet werden, vgl. Abbildung 109. Folgend konnte nur eine minimale Aufweitung der Porengröße beobachtet werden.

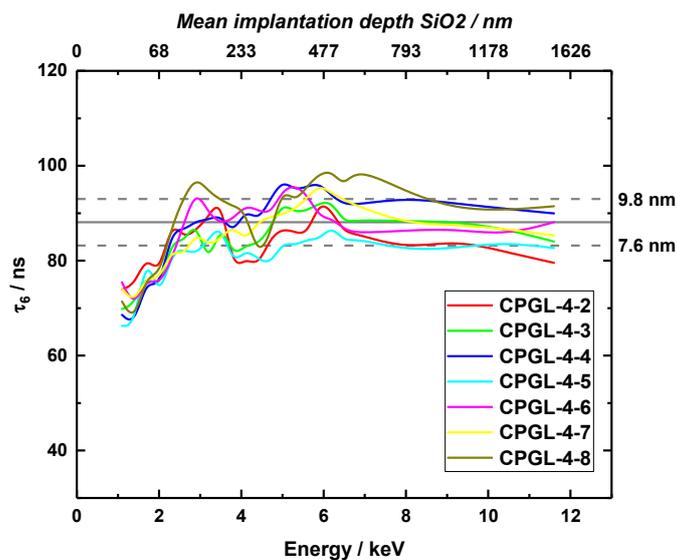


Abbildung 111: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_6 für verschiedene Implantations-Energien.

Der Verlauf der Positronen-Lebensdauer zeigt eine kontinuierliche Zunahme der Porengröße bis ca. 3 keV und anschließend einen homogenen Verlauf. Auch die zugehörigen Intensitäten verhalten sich analog zu Abbildung 108.

Zusammenfassend ist somit der Effekt von entweichendem oPs plausibel. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Abschnitt 7.2, jedoch kann dies durch den Einfluss der störenden Kohlenstoff-Komponente erklärt werden. Sofern das oPs aus dem offenen Poren-System entweicht, gibt es keine Möglichkeit dies zu verhindern, ohne die Struktur negativ zu beeinflussen bzw. zu verändern. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass der Effekt durch die Tortuosität der Struktur verstärkt bzw. unterdrückt werden kann, da die Ausrichtung der Kanäle das Entkommen aus dem Netzwerk begünstigt oder erschwert. Um dennoch die Positronen-Lebensdauer bzw. die Porengröße mit der Zeit in der Base in Verbindung zu bringen, wurden die Lebensdauern des homogenen Bereiches zusammengefasst und dargestellt, siehe Abbildung 112.

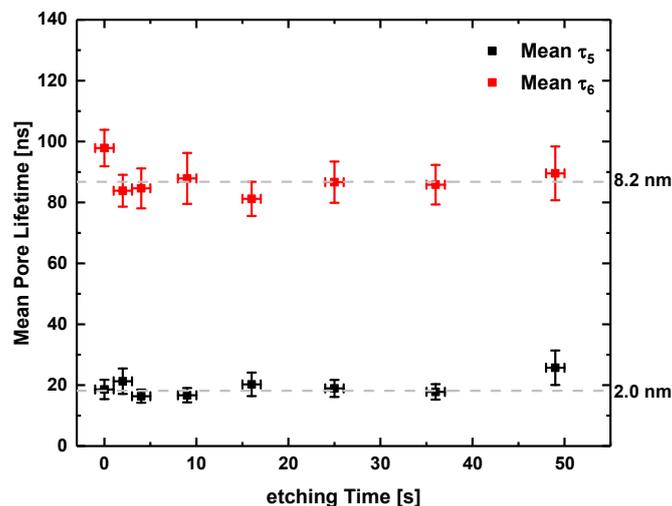


Abbildung 112: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_5 und τ_6 für verschiedene Extraktionszeiten.

Es ergibt sich, im Vergleich zu Abbildung 107 und den sauer-extrahierten Proben, eine leichte Aufweitung der Porenstruktur. Diese muss jedoch nicht zwangsläufig mit der basischen Behandlung korreliert sein, da sie sich mit zunehmenden Zeiten nicht signifikant verändert und auch schon für kurze Extraktions-Zeiten beobachtet wird. Demzufolge hat die geringe Basenkonzentration keinen Einfluss auf die Porenstruktur oder zumindest nicht für die durchgeführten Zeiten.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Themenbereiche. Zum einen die digitale Optimierung der Datenerfassung für PALS-Systeme mit sehr hohem Datendurchsatz und zum anderen die Charakterisierung von dünnen porösen Schichten auf einer unporösen Glasplatte mit einer Positronen-Strahl-Anlage. Die Zusammenarbeit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, der Universität Leipzig und des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf ermöglichte es, die einzelnen Schwerpunkte zu bearbeiten.

Die digitale Optimierung fokussierte sich auf die monoenergetische Positronen-Strahl-Anlage MePS, welche gekoppelt an den ELBE-Linearbeschleuniger, eine der leistungsstärksten Positronen-Quellen weltweit darstellt. Die reduzierten Datenpakete durch eine FPGA-basierte Impulserfassung, in Kombination mit einer optimierten Impulsanalyse führte zu einer erheblichen Steigerung der Durchsatzraten. So konnte die Datenerfassungs-Geschwindigkeit des digitalen Systems von weniger als 5×10^3 (2015) bearbeitbaren Ereignissen pro Sekunde, auf über 5×10^6 (2019) gesteigert werden.

Durch die Verwendung einer vereinfachten Interpolationsmethode, die auf einer Vandermonde-Interpolation in Verbindung mit einer Householder-Nullpunkts-Bestimmung basiert, konnten die erforderlichen Berechnungen erheblich vereinfacht werden. Die Zeitbestimmung unter Verwendung der Householder-Methode ermöglichte es, viele komplexe Berechnungen zu ersetzen, ohne die erforderliche Präzision zu verlieren. Die parallele Programmausführung führte zu einer Maximierung der Durchsatzraten, da die verschiedenen Abhängigkeiten sequenziert wurden. Daraus resultierend, war die digitale Datenerfassung nicht nur mit der analogen Messelektronik vergleichbar, sondern ersetzte diese auch vollständig.

Darüber hinaus wurden durch den Einsatz von Filtern, Artefakte und Störungen im Untergrund reduziert und die Qualität der erfassten Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektren verbessert. Der neue Ansatz ermöglicht es die Berechnungen direkt auf dem FPGA zu implementieren und dadurch die Verarbeitungsgeschwindigkeit erneut zu steigern. Beispielsweise könnten Impulshöhe oder -fläche, Zeitstempel und Anstiegszeit verwendet werden, um gestörte Impulse auszusortieren, die Zeitauflösung zu verbessern oder neue Effekte der Positronen-Annihilation sichtbar zu machen.

Die Datensammlung im List-Mode ermöglicht die Realisierung weiterführender systematischer Studien und die Evaluation der einzelner Mess- und Analyseparameter. Ferner bietet diese Form der Datensammlung die Möglichkeit, Algorithmen zu testen oder maschinelles Lernen schneller in neue Verarbeitungsschritte zu implementieren. Es wurde festgehalten, dass die Verschiebung der Energie-Fenster oder eine unzureichende Berücksichtigung der Impuls-

Umgebung Fehlerquellen sind, die nicht ignoriert werden dürfen. Diese Fehlerquellen konnten durch softwaregestützte Filter und eine automatische Energie-Kalibrierung unter Beibehaltung der Verarbeitungsgeschwindigkeit nahezu vollständig eliminiert werden.

Es zeigte sich im Verlauf dieses Forschungsprojektes, dass eine digitale Datenerfassung, unter Verwendung eines simplifizierten Algorithmus, in der Lage ist Impuls-Raten von über 12 MHz zu verarbeiten, die Qualität der Datenerfassung durch Filter zu verbessern und die analoge Messelektronik vollständig abzulösen. Dies bildet die Grundlage für eine neue leistungsstärkere digitale PALS, sei es auf Basis von FPGAs, GPUs oder paralleler Datenverarbeitung.

Der zweite Schwerpunkt war die Präparation und Charakterisierung mesoporöser Glas-Membranen und Glasplatten mit porösen Schichten, mit dem Ziel, die Anfangsstadien des Extraktionsprozesses zu untersuchen. Dabei sollten kostengünstige und leicht herstellbare poröse Dünnschicht-Trägermaterialien entwickelt und mit Hilfe von PALS optimiert werden.

In ersten Untersuchungen wurden die Parameter für die Herstellung sehr dünner poröser Schichten an der Oberfläche von phasensepariertem Natrium-Borosilikat-Glas untersucht. Bildgebende Verfahren, wie z. B. ESEM und SEM, dienten als komplementäre Untersuchungsmethoden, um einen Ausgangspunkt für die Extraktionsdauer und die Konzentration des Extraktionsmittels zu erhalten. Es zeigte sich, dass eine HCl-Lösung mit einer Konzentration von 5 m Mol/l nur 100 Sekunden benötigte, um eine poröse Schicht von ca. 3 μm aus einer Glasplatte zu extrahieren.

Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass das Entweichen von oPs aus einem offenporigen Netzwerk durch eine Deckschicht verhindert wird, jedoch die kontaminierte poröse Schicht nicht mehr charakterisiert werden kann. Weiterhin zeigte ein Vergleich einer beschichteten und unbeschichteten Probe, dass es nahezu keinen Einfluss auf die Porengrößenbestimmung hat, ob und wie dick die Probe beschichtet ist.

Die verwendete Kohlenstoff-Deckschicht diente darüber hinaus als experimenteller Nachweis, die Anwendbarkeit von Gleichung (24) auf das Intensitäts-Tiefenprofil zu überprüfen. Es stellte sich heraus, dass die Abnahme der spezifischen Intensität der Positronen-Lebensdauer zur Bestimmung der Schichtdicke geeignet ist. Die ermittelten Schichtdicken stimmten mit den Schichtdicken der SEM-Bilder im Rahmen der Messungenauigkeiten überein. Die Anwendung des Tiefenprofils nach Makhov auf die spezifischen Intensitäten der Positronen-Komponenten zeigt, dass Positronen-Strahl-Systeme auch bei Proben, die entweder aufgrund von Inhomogenitäten oder Isolationseffekten schwer zu analysieren sind, parallel zu den Materialeigenschaften, adäquate Schichtprofile liefern.

Auf dieser Grundlage konnten die Profile der porösen Schichten der NBS-Gläser gemessen werden. Die Kombination von ESEM-Bildern und PALS-Tiefenprofilen bestätigte die \sqrt{t} -Abhängigkeit der Extraktionsrate für die ersten Sekunden des sauren Extraktions-Prozesses.

Die Auswertung der porösen Glas-Schichten zeigte, dass das Positronium aus dem Material austritt, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Porengrößencharakterisierung der tieferen Bereiche hat. Der Verlauf des Tiefenprofils legt nahe, dass die Netzwerkeigenschaften des Systems und die Zugänglichkeit zur Oberfläche einen Einfluss auf die Positronen-Lebensdauer haben. So ist es möglich, dass ein Teil des oPs sich entlang des Porennetzwerks bewegt und aus diesem entweicht, was dazu führt, dass es kaum nachgewiesen werden kann. Wohingegen ein anderer Teil des oPs sich quer zum Porennetzwerk bewegt und folglich eine deutlich erhöhte Pick-Off-Annihilations-Wahrscheinlichkeit hat. Dieses Problem konnte zwar durch eine Deckschicht unterdrückt werden, jedoch führte dies zu einer erschwerten PALS-Analyse mit mindestens einer zusätzlichen Komponente.

Auf der Grundlage der durchgeführten Messungen, ist die Untersuchung mit einem größeren Proben-Ensemble anzustreben, da die Komplexität des Systems nur durch noch feiner abgestufte Rahmenparameter reduziert werden kann. Zudem könnten die Effekte der Netzwerkstrukturen auf die Verkürzung der oPs-Lebensdauer als Ausgangspunkt für weiterführende Studien dienen, um zukünftig Positronen zur Untersuchung der Tortuosität von offenen porösen Materialien zu nutzen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich über vereinfachte Verfahren sehr dünne poröse Glas-Schichten herstellen lassen und diese umfangreich mit einer Positronen-Strahl-Anlage charakterisiert werden können. Die Kontamination des Systems mit einer Deckschicht hilft das entweichen von oPs aus dem System zu verhindern. Jedoch führt dies zu einer erschwerten Messdaten-Auswertung, ohne einen positiven Effekt auf die Porengrößenbestimmung zu haben. Das entweichende oPs hat keinen signifikanten Effekt auf die Porengrößenbestimmung der tieferen Schichten, bietet jedoch das Potential für systematische Untersuchungen der Tortuosität von offenen porösen Materialien. Folgend konnte gezeigt werden, dass die PALS ein umfangreiches und zugleich effizientes Werkzeug für eine umfangreiche Charakterisierung dünner poröser Schichten ist.

9. Literaturverzeichnis

- [1] P. A. M. Dirac, "The quantum theory of the Electron.," *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 117, no. 778, pp. 610–624, Feb. 1928, doi: 10.1098/rspa.1928.0023.
- [2] P. A. M. Dirac, "The quantum theory of the Electron. Part II," *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 118, no. 779, pp. 351–361, Mar. 1928, doi: 10.1098/rspa.1928.0056.
- [3] C. D. Anderson, "The Positive Electron," *Phys. Rev.*, vol. 43, no. 6, pp. 491–494, Mar. 1933, doi: 10.1103/PhysRev.43.491.
- [4] C. D. Anderson, "Cosmic-Ray Positive and Negative Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 44, no. 5, pp. 406–416, Sep. 1933, doi: 10.1103/PhysRev.44.406.
- [5] V. F. Hess, "Über Beobachtungen der durchdringenden Strahlung bei sieben Freiballonfahrten," *Phys. Zeitschrift*, vol. 13, pp. 1084–1091, 1912.
- [6] W. Heisenberg, "Zur Zerstrahlung von Elektron und Positron," *Phys. J.*, vol. 8, no. 4, pp. 191–191, Apr. 1952, doi: 10.1002/phbl.19520080410.
- [7] T. Dunker, "Who discovered positron annihilation?," Sep. 2018.
- [8] E. Fermi, "Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 36, no. 11–12, pp. 902–912, Nov. 1926, doi: 10.1007/BF01400221.
- [9] S. Mohorovičić, "Möglichkeit neuer Elemente und ihre Bedeutung für die Astrophysik," *Astron. Nachrichten*, vol. 253, no. 4, pp. 93–108, 1934, doi: 10.1002/asna.19342530402.
- [10] A. E. Ruark, "Positronium," *Phys. Rev.*, vol. 68, no. 11–12, pp. 278–278, Dec. 1945, doi: 10.1103/PhysRev.68.278.
- [11] M. Deutsch, "Evidence for the Formation of Positronium in Gases," *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 3, pp. 455–456, May 1951, doi: 10.1103/PhysRev.82.455.
- [12] J. McGervey and S. DeBenedetti, "Chemical Reactions of Positronium in Aqueous Solutions," *Phys. Rev.*, vol. 114, no. 2, pp. 495–496, Apr. 1959, doi: 10.1007%2F01400221.
- [13] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [14] S. Berko and H. N. Pendleton, "Positronium," *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 543–581, Dec. 1980, doi: 10.1146/annurev.ns.30.120180.002551.

- [15] J. A. Wheeler, "Polyelectrons," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 219–238, Oct. 1946, doi: 10.1111/j.1749-6632.1946.tb31764.x.
- [16] B. A. Kniehl and A. A. Penin, "Order $\alpha^3 \ln(1/\alpha)$ Corrections to Positronium Decays," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 6, pp. 1210–1213, Aug. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.1210.
- [17] A. H. Al-Ramadhan and D. W. Gidley, "New precision measurement of the decay rate of singlet positronium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 11, pp. 1632–1635, Mar. 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.72.1632.
- [18] S. Asai, S. Orito, and N. Shinohara, "New measurement of the orthopositronium decay rate," *Phys. Lett. B*, vol. 357, no. 3, pp. 475–480, Sep. 1995, doi: 10.1016/0370-2693(95)00916-9.
- [19] J. Estrada, T. Roach, J. N. Tan, P. Yesley, and G. Gabrielse, "Field Ionization of Strongly Magnetized Rydberg Positronium: A New Physical Mechanism for Positron Accumulation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 5, pp. 859–862, Jan. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.859.
- [20] W. Demtröder, *Experimentalphysik 4 Kern-, Teilchen- und Astrophysik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [21] M. Haaks, "Materialforschung mit Positronen: Von der Doppler-Spektroskopie zur Vorhersage des Ermüdungsbruchs," Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2009.
- [22] R. E. Batzel and G. H. Coleman, "Cross Sections for Formation of Na²² from Aluminum and Magnesium Bombarded with Protons," *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 2, pp. 280–282, Jan. 1954, doi: 10.1103/PhysRev.93.280.
- [23] M. Butterling, "Application of High-Energy Photons for Positron Annihilation Spectroscopy and Positronium Chemistry," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014.
- [24] M. Leone and N. Robotti, "Frédéric Joliot, Irène Curie and the early history of the positron (1932–33)," *Eur. J. Phys.*, vol. 31, no. 4, pp. 975–987, Jul. 2010, doi: 10.1088/0143-0807/31/4/027.
- [25] A. Einstein, "Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?," *Ann. Phys.*, vol. 323, no. 13, pp. 639–641, 1905, doi: 10.1002/andp.19053231314.
- [26] J. W. Motz, H. A. Olsen, and H. W. Koch, "Pair Production by Photons," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 41, no. 4, pp. 581–639, Oct. 1969, doi: 10.1103/RevModPhys.41.581.

- [27] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt," *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905, doi: 10.1002/andp.19053220607.
- [28] A. H. Compton, "A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements," *Phys. Rev.*, vol. 21, no. 5, pp. 483–502, May 1923, doi: 10.1103/PhysRev.21.483.
- [29] C. Hugenschmidt, K. Schreckenbach, M. Stadlbauer, and B. Straßer, "First positron experiments at NEPOMUC," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 9, pp. 3098–3105, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.08.108.
- [30] C. Hugenschmidt, C. Piochacz, M. Reiner, and K. Schreckenbach, "The NEPOMUC upgrade and advanced positron beam experiments," *New J. Phys.*, vol. 14, no. 5, p. 055027, May 2012, doi: 10.1088/1367-2630/14/5/055027.
- [31] A. van Veen *et al.*, "Intense Positron Sources and their Applications," *Mater. Sci. Forum*, vol. 363–365, pp. 415–419, Apr. 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.363-365.415.
- [32] O. Doron, S. R. Biegalski, S. O'Kelly, and B. J. Hurst, "Development of a transport system for the copper source of the Texas Intense Positron Source facility," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 243, no. 1, pp. 247–249, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.nimb.2005.07.204.
- [33] J. Moxom, A. G. Hathaway, and A. I. Hawari, "Out of core testing of the North Carolina State University PULSTAR reactor positron beam," in *2007 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2007, pp. 2343–2348, doi: 10.1109/NSSMIC.2007.4436615.
- [34] A. Yabuuchi *et al.*, "Evaluation of a positron-beam-pulsing system in KUR reactor-based positron beam facility," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 791, no. 1, p. 012013, Jan. 2017, doi: 10.1088/1742-6596/791/1/012013.
- [35] P. J. Schultz and K. G. Lynn, "Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 701–779, Jul. 1988, doi: 10.1103/RevModPhys.60.701.
- [36] M. Butterling *et al.*, "Gamma-induced Positron Spectroscopy (GiPS) at a superconducting electron linear accelerator," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 269, no. 22, pp. 2623–2629, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.nimb.2011.06.023.
- [37] M. Jungmann *et al.*, "First Experiments with MePS," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 443, no. 1, p. 012088, Jun. 2013, doi: 10.1088/1742-6596/443/1/012088.

- [38] R. H. Howell, M. J. Fluss, I. J. Rosenberg, and P. Meyer, "Low-energy, high-intensity positron beam experiments with a linac," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 10–11, pp. 373–377, May 1985, doi: 10.1016/0168-583X(85)90272-1.
- [39] N. Oshima *et al.*, "Development of Positron Microbeam in AIST," *Mater. Sci. Forum*, vol. 607, pp. 238–242, Nov. 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.607.238.
- [40] K. Wada *et al.*, "New experiment stations at KEK Slow Positron Facility," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 443, no. 1, p. 012082, Jun. 2013, doi: 10.1088/1742-6596/443/1/012082.
- [41] F. Gabriel *et al.*, "The Rossendorf radiation source ELBE and its FEL projects," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 161–163, pp. 1143–1147, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0168-583X(99)00909-X.
- [42] A. Wagner, M. Butterling, M. O. Liedke, K. Potzger, and R. Krause-Rehberg, "Positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectroscopy at the ELBE facility," in *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1970, p. 040003, doi: 10.1063/1.5040215.
- [43] S. Valkealahti and R. M. Nieminen, "Monte-Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 32, no. 2, pp. 95–106, Oct. 1983, doi: 10.1007/BF00617834.
- [44] S. Valkealahti and R. M. Nieminen, "Monte Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids. II," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 35, no. 1, pp. 51–59, Sep. 1984, doi: 10.1007/BF00620300.
- [45] T. E. M. Staab, "Identifikation atomarer Fehlstellen in Halbleitern und Metallen," 2005.
- [46] A. Perkins and J. P. Carbotte, "Effect of the Positron-Phonon Interaction on Positron Motion," *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 1, pp. 101–107, Jan. 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.1.101.
- [47] O. E. Mogensen, *Positron Annihilation in Chemistry*, vol. 58. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [48] J. Oliva, "Inelastic positron scattering in an electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 21, no. 11, pp. 4909–4917, Jun. 1980, doi: 10.1103/PhysRevB.21.4909.
- [49] M. J. Puska and R. M. Nieminen, "Theory of positrons in solids and on solid surfaces," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 66, no. 3, pp. 841–897, Jul. 1994, doi: 10.1103/RevModPhys.66.841.
- [50] W. Brandt and R. Paulin, "Positron Diffusion in Solids," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 7, pp. 2430–2435, Apr. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.5.2430.

- [51] J. Čížek, "Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 4, pp. 577–598, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.11.050.
- [52] W. Brandt and R. Paulin, "Positronium Diffusion in Solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 4, pp. 193–195, Jul. 1968, doi: 10.1103/PhysRevLett.21.193.
- [53] M. Eldrup, A. Vehanen, P. J. Schultz, and K. G. Lynn, "Positronium formation and diffusion in crystalline and amorphous ice using a variable-energy positron beam," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 11, pp. 7048–7064, Dec. 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.32.7048.
- [54] A. H. Baugher, W. J. Kossler, and K. G. Petzinger, "Does Quantum Mechanical Tunneling Affect the Validity of Hole Volume Distributions Obtained from Positron Annihilation Lifetime Measurements?," *Macromolecules*, vol. 29, no. 22, pp. 7280–7283, Jan. 1996, doi: 10.1021/ma960756b.
- [55] R. Zaleski, "Principles of positron porosimetry," *Nukleonika*, vol. 60, no. 4, pp. 795–800, Dec. 2015, doi: 10.1515/nuka-2015-0143.
- [56] S. Dannefaer, T. Bretagnon, A. Foucaran, T. Taliercio, and D. Kerr, "Positron lifetime spectroscopy of n-type and p-type porous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 255, no. 1–2, pp. 171–173, Jan. 1995, doi: 10.1016/0040-6090(94)05647-V.
- [57] D. B. Cassidy, S. H. M. Deng, and A. P. Mills, "Evidence for positronium molecule formation at a metal surface," *Phys. Rev. A*, vol. 76, no. 6, p. 062511, Dec. 2007, doi: 10.1103/PhysRevA.76.062511.
- [58] A. Ore and J. L. Powell, "Three-Photon Annihilation of an Electron-Positron Pair," *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 11, pp. 1696–1699, Jun. 1949, doi: 10.1103/PhysRev.75.1696.
- [59] O. E. Mogensen, "Spur reaction model of positronium formation," *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 998–1004, Feb. 1974, doi: 10.1063/1.1681180.
- [60] R. A. Ferrell, "Long Lifetime of Positronium in Liquid Helium," *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 167–168, Oct. 1957, doi: 10.1103/PhysRev.108.167.
- [61] V. I. Goldanskii and V. G. Firsov, "Chemistry of New Atoms," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 22, no. 1, pp. 209–258, Oct. 1971, doi: 10.1146/annurev.pc.22.100171.001233.
- [62] S. J. Tao, "The formation of positronium in molecular substances," *Appl. Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 67–79, May 1976, doi: 10.1007/BF00929530.
- [63] A. I. Akhiezer and V. B. Berestetski, *Quantum Electrodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1965.

- [64] R. N. West, "Positron studies of condensed matter," *Adv. Phys.*, vol. 22, no. 3, pp. 263–383, May 1973, doi: 10.1080/00018737300101299.
- [65] P. A. M. Dirac, "On the Annihilation of Electrons and Protons," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 26, no. 3, pp. 361–375, Jul. 1930, doi: 10.1017/S0305004100016091.
- [66] P. A. Vetter and S. J. Freedman, "Branching-ratio measurements of multiphoton decays of positronium," *Phys. Rev. A*, vol. 66, no. 5, p. 052505, Nov. 2002, doi: 10.1103/PhysRevA.66.052505.
- [67] D. M. Schrader and Y. C. Jean, *Positron and Positronium Chemistry*. Elsevier, 1988.
- [68] M. Stroschio, "Positronium: A review of the theory," *Phys. Rep.*, vol. 22, no. 5, pp. 215–277, Dec. 1975, doi: 10.1016/0370-1573(75)90029-0.
- [69] W. Brandt and P. Kliauga, "Photomagnetic positronium-spin conversion in phosphorescent solids," *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 3, pp. 884–895, Aug. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.14.884.
- [70] K. Shibuya, T. Nakayama, H. Saito, and T. Hyodo, "Spin conversion and pick-off annihilation of ortho-positronium in gaseous xenon at elevated temperatures," *Phys. Rev. A*, vol. 88, no. 1, p. 012511, Jul. 2013, doi: 10.1103/PhysRevA.88.012511.
- [71] S. Y. Chuang and S. J. Tao, "Quenching of positronium in nitrogen dioxide," *Phys. Rev. A*, vol. 9, no. 2, pp. 989–992, Feb. 1974, doi: 10.1103/PhysRevA.9.989.
- [72] S. Y. Chuang and S. J. Tao, "Study of Inhibition and Quenching of Positronium by Iodine and CCl₄," *J. Chem. Phys.*, vol. 52, no. 2, pp. 749–751, Jan. 1970, doi: 10.1063/1.1673049.
- [73] D. S. Zvezhinskiy, M. Butterling, A. Wagner, R. Krause-Rehberg, and S. V. Stepanov, "Account of the intratrack radiolytic processes for interpretation of the AMOC spectrum of liquid water," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 443, no. 1, p. 012057, Jun. 2013, doi: 10.1088/1742-6596/443/1/012057.
- [74] O. Halpern, "Magnetic Quenching of the Positronium Decay," *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 4, pp. 904–907, May 1954, doi: 10.1103/PhysRev.94.904.
- [75] M. Doyama, M. Inoue, T. Yoshiie, Y. Hayashi, M. Kiritani, and T. Oikawa, "Imaging plates as position-sensitive detectors of positrons and γ -rays," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 448, no. 3, pp. 554–557, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0168-9002(00)00287-4.
- [76] L. Madansky and F. Rasetti, "An Attempt to Detect Thermal Energy Positrons," *Phys. Rev.*, vol. 79, no. 2, pp. 397–397, Jul. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.79.397.

- [77] D. G. Costello, D. E. Groce, D. F. Herring, and J. W. McGowan, "Evidence for the Negative Work Function Associated with Positrons in Gold," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 4, pp. 1433–1436, Feb. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.5.1433.
- [78] A. P. Mills, P. M. Platzman, and B. L. Brown, "Slow-Positron Emission from Metal Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 41, no. 15, pp. 1076–1079, Oct. 1978, doi: 10.1103/PhysRevLett.41.1076.
- [79] B. Y. Tong, "Negative Work Function of Thermal Positrons in Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 4, pp. 1436–1439, Feb. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.5.1436.
- [80] D. A. Fischer, K. G. Lynn, and D. W. Gidley, "High-resolution angle-resolved positron reemission spectra from metal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 7, pp. 4479–4492, Apr. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.4479.
- [81] M. Jungmann, "Konzeption und Aufbau des Positronenstrahlsystems MePS, PAS-Messungen an porösen low-k-Schichten," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014.
- [82] L. V. Jørgensen and H. Schut, "GaN—a new material for positron moderation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 1, pp. 231–233, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.05.200.
- [83] S. M. Hutchings, P. G. Coleman, R. N. West, and R. J. Stone, "A low-distortion slow positron filter," *J. Phys. E.*, vol. 19, no. 4, pp. 282–283, Apr. 1986, doi: 10.1088/0022-3735/19/4/007.
- [84] L. Liskay, H. Huomo, K. J. Rönkä, K. Rytsölä, and P. J. Hautojärvi, "Compact, Magnetically Guided Slow Positron Beam for Defect Studies," *Mater. Sci. Forum*, vol. 105–110, pp. 1931–1934, Jan. 1992, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.105-110.1931.
- [85] M. Jungmann, "Konzeption und Simulation des Positronenstrahlsystems EPOS," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [86] W. Brandt and R. Paulin, "Positron implantation-profile effects in solids," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 5, pp. 2511–2518, Mar. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.15.2511.
- [87] J. Dryzek and D. Singleton, "Implantation profile and linear absorption coefficients for positrons injected in solids from radioactive sources ^{22}Na and $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 252, no. 2, pp. 197–204, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.nimb.2006.08.017.

- [88] P. J. Foster, P. Mascher, A. P. Knights, and P. G. Coleman, "Implantation profile of Na22 continuous energy spectrum positrons in silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 4, p. 043702, Feb. 2007, doi: 10.1063/1.2472645.
- [89] A. F. Makhov, "The penetration of electrons into solids. 1. The intensity of an electron beam, transverse paths of electrons," *Sov. Physics-Solid State*, vol. 2, no. 9, pp. 1934–1941, 1961.
- [90] A. F. Makhov, "The penetration of electrons into solids. 2. The Distribution of electrons in depth," *Sov. Physics-Solid State*, vol. 2, no. 9, pp. 1941–1944, 1961.
- [91] A. F. Makhov, "The Penetration of Electrons into Solids. 3. The Absorption of the Energy of an Electron Beam," *Sov. Physics-Solid State*, vol. 2, no. 9, pp. 1945–1951, 1961.
- [92] P. Asoka-Kumar and K. G. Lynn, "Implantation profile of low-energy positrons in solids," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 16, pp. 1634–1636, Oct. 1990, doi: 10.1063/1.104071.
- [93] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, and H. Huomo, "Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 10, pp. 4606–4610, Apr. 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.35.4606.
- [94] J. Dryzek and P. Horodek, "GEANT4 simulation of slow positron beam implantation profiles," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 18, pp. 4000–4009, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.nimb.2008.06.033.
- [95] C. Li *et al.*, "Implantation profiles and depth distribution of slow positron beam simulated by Geant4 toolkit," *Phys. Scr.*, vol. 94, no. 4, p. 045301, Apr. 2019, doi: 10.1088/1402-4896/aafaa2.
- [96] C. Ohrt, "Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen," Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2015.
- [97] G. C. Aers, P. A. Marshall, T. C. Leung, and R. D. Goldberg, "Defect profiling in multilayered systems using mean depth scaling," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 85, pp. 196–209, Jan. 1995, doi: 10.1016/0169-4332(94)00332-7.
- [98] A. van Veen, H. Schut, M. Clement, J. M. M. de Nijs, A. Kruseman, and M. R. IJpma, "VEPFIT applied to depth profiling problems," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 85, pp. 216–224, Jan. 1995, doi: 10.1016/0169-4332(94)00334-3.
- [99] A. S. Saleh, J. W. Taylor, and P. C. Rice-Evans, "The ROYPROF program for analyzing positron profiling data obtained from variable energy beams," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 149, no. 1–4, pp. 87–96, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00179-8.

- [100] O. Klemperer, "On the annihilation radiation of the positron," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 30, no. 3, pp. 347–354, Jul. 1934, doi: 10.1017/S0305004100012536.
- [101] R. Beringer and C. G. Montgomery, "The Angular Distribution of Positron Annihilation Radiation," *Phys. Rev.*, vol. 61, no. 5–6, pp. 222–224, Mar. 1942, doi: 10.1103/PhysRev.61.222.
- [102] S. DeBenedetti, C. E. Cowan, W. R. Konneker, and H. Primakoff, "On the Angular Distribution of Two-Photon Annihilation Radiation," *Phys. Rev.*, vol. 77, no. 2, pp. 205–212, Jan. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.77.205.
- [103] G. Lang, S. DeBenedetti, and R. Smoluchowski, "Measurement of Electron Momentum by Positron Annihilation," *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 2, pp. 596–598, Jul. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.99.596.2.
- [104] R. L. Garwin, "Thermalization of Positrons in Metals," *Phys. Rev.*, vol. 91, no. 6, pp. 1571–1572, Sep. 1953, doi: 10.1103/PhysRev.91.1571.
- [105] M. Dresden, "Speculations on the Behavior of Positrons in Superconductors," *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 6, pp. 1413–1414, Mar. 1954, doi: 10.1103/PhysRev.93.1413.
- [106] R. E. Bell and R. L. Graham, "Time Distribution of Positron Annihilation in Liquids and Solids," *Phys. Rev.*, vol. 90, no. 4, pp. 644–654, May 1953, doi: 10.1103/PhysRev.90.644.
- [107] J. Čížek, "PLRF Code for Decomposition of Positron Lifetime Spectra," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 137, no. 2, pp. 177–187, Feb. 2020, doi: 10.12693/APhysPolA.137.177.
- [108] A. Uedono, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, S. Ishibashi, and S. F. Chichibu, "Control of vacancy-type defects in Mg implanted GaN studied by positron annihilation spectroscopy," in *Gallium Nitride Materials and Devices XV*, 2020, p. 11, doi: 10.1117/12.2541518.
- [109] D. Giebel and J. Kansy, "LT10 Program for Solving Basic Problems Connected with Defect Detection," *Phys. Procedia*, vol. 35, pp. 122–127, 2012, doi: 10.1016/j.phpro.2012.06.022.
- [110] J. V. Olsen, P. Kirkegaard, N. J. Pedersen, and M. Eldrup, "PALSfit: A new program for the evaluation of positron lifetime spectra," *Phys. status solidi*, vol. 4, no. 10, pp. 4004–4006, Sep. 2007, doi: 10.1002/pssc.200675868.
- [111] P. Kirkegaard, J. V. Olsen, and M. Eldrup, "PALSfit3: A software package for analysing positron lifetime spectra," *Kgs. Lyngby Tech. Univ. Denmark*, 2017.

- [112] K. Dulski and O. behalf of the J-PET collaboration, "PALS Avalanche - A New PAL Spectra Analysis Software," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 137, no. 2, pp. 167–170, Feb. 2020, doi: 10.12693/APhysPolA.137.167.
- [113] D. Petschke and T. E. M. Staab, "A supervised machine learning approach using naive Gaussian Bayes classification for shape-sensitive detector pulse discrimination in positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS)," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 947, p. 162742, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.nima.2019.162742.
- [114] R. B. Gregory, "Free-volume and pore size distributions determined by numerical Laplace inversion of positron annihilation lifetime data," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 9, pp. 4665–4670, Nov. 1991, doi: 10.1063/1.349057.
- [115] R. B. Gregory, "Analysis of positron annihilation lifetime data by numerical Laplace inversion: Corrections for source terms and zero-time shift errors," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 302, no. 3, pp. 496–507, May 1991, doi: 10.1016/0168-9002(91)90367-Y.
- [116] A. Shukla, M. Peter, and L. Hoffmann, "Analysis of positron lifetime spectra using quantified maximum entropy and a general linear filter," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 335, no. 1–2, pp. 310–317, Oct. 1993, doi: 10.1016/0168-9002(93)90286-Q.
- [117] A. Shukla, L. Hoffmann, A. A. Manuel, and M. Peter, "Melt 4.0 a Program for Positron Lifetime Analysis," *Mater. Sci. Forum*, vol. 255–257, pp. 233–237, Sep. 1997, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.255-257.233.
- [118] W. Brandt, S. Berko, and W. W. Walker, "Positronium Decay in Molecular Substances," *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 4, pp. 1289–1295, Nov. 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.1289.
- [119] S. J. Tao, "Positronium Annihilation in Molecular Substances," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 11, pp. 5499–5510, Jun. 1972, doi: 10.1063/1.1677067.
- [120] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, "The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid," *Chem. Phys.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 51–58, Dec. 1981, doi: 10.1016/0301-0104(81)80307-2.
- [121] Y. C. Jean, "Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers," *Microchem. J.*, vol. 42, no. 1, pp. 72–102, Aug. 1990, doi: 10.1016/0026-265X(90)90027-3.

- [122] S. Thränert, "Charakterisierung mikro-und mesoporöser Gläser mit Hilfe der ortho-Positronium Lebensdauer-Spektroskopie," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [123] T. L. Dull, W. E. Frieze, D. W. Gidley, J. N. Sun, and A. F. Yee, "Determination of Pore Size in Mesoporous Thin Films from the Annihilation Lifetime of Positronium," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 20, pp. 4657–4662, May 2001, doi: 10.1021/jp004182v.
- [124] K. Ito, H. Nakanishi, and Y. Ujihira, "Extension of the Equation for the Annihilation Lifetime of ortho -Positronium at a Cavity Larger than 1 nm in Radius," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 21, pp. 4555–4558, May 1999, doi: 10.1021/jp9831841.
- [125] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, and J. Wawryszczuk, "Positronium in large voids. Silicagel," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 91–95, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00504-6.
- [126] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, and J. Wawryszczuk, "Positronium states in the pores of silica gel," *Chem. Phys.*, vol. 230, no. 2–3, pp. 305–315, May 1998, doi: 10.1016/S0301-0104(98)00068-8.
- [127] R. Zaleski, "Positronium lifetime vs. temperature and free volume size Tables Pick-off model calculations," Lublin, 2002.
- [128] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, and J. Wawryszczuk, "Temperature variations of average o-Ps lifetime in porous media," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 5–6, pp. 719–722, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0969-806X(00)00246-2.
- [129] D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, A. F. Yee, E. T. Ryan, and H.-M. Ho, "Positronium annihilation in mesoporous thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 8, pp. R5157–R5160, Aug. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.R5157.
- [130] K. Wada and T. Hyodo, "A simple shape-free model for pore-size estimation with positron annihilation lifetime spectroscopy," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 443, no. 1, p. 012003, Jun. 2013, doi: 10.1088/1742-6596/443/1/012003.
- [131] S. Thränert, E. M. Hassan, D. Enke, D. Fuerst, and R. Krause-Rehberg, "Verifying the RTE model: ortho-positronium lifetime measurement on controlled pore glasses," *Phys. status solidi*, vol. 4, no. 10, pp. 3819–3822, Sep. 2007, doi: 10.1002/pssc.200675738.
- [132] D. Enke, "Über die anwendungsbezogene Charakterisierung von Katalysatorträgern," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005.

- [133] I. K. MacKenzie, J. A. Eady, and R. R. Gingerich, "The interaction between positrons and dislocations in copper and in an aluminum alloy," *Phys. Lett. A*, vol. 33, no. 5, pp. 279–280, Nov. 1970, doi: 10.1016/0375-9601(70)90138-6.
- [134] G. M. Hood and R. J. Schultz, "Positron annihilation and vacancy formation in Al," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 10, no. 4, pp. 545–558, Apr. 1980, doi: 10.1088/0305-4608/10/4/006.
- [135] D. G. Jones and H. M. Fretwell, "Condensation and Freezing of a Binary Gas Mixture Adsorbed in Mesoporous Vycor Glass," *Langmuir*, vol. 19, no. 21, pp. 9018–9022, Oct. 2003, doi: 10.1021/la034565v.
- [136] J. Rouquerol *et al.*, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, Jan. 1994, doi: 10.1351/pac199466081739.
- [137] K. S. W. Sing and F. Schth, "Definitions, Terminology, and Classification of Pore Structures," in *Handbook of Porous Solids*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 24–33.
- [138] W. Vogel, *Glaschemie. 2., durchgesehene Auflage*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
- [139] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [140] W. E. S. Turner and F. Winks, "The influence of boric oxide on the properties of chemical and heat-resisting glasses. Part II. The resistance to chemical reagents," *Jour. Soc. Glas. Tech*, vol. 10, pp. 102–113, 1926.
- [141] F. Janowski and D. Enke, "Porous Glasses," in *Handbook of Porous Solids*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, pp. 1432–1542.
- [142] H. P. Hood and M. E. Nordberg, "Treated borosilicate glass," US2106744A, 1938.
- [143] H. P. Hood and M. E. Nordberg, "Borosilicate glass," US2221709A, 1940.
- [144] S. P. Zhdanov, "Structural peculiarities of sodium borosilicate glasses in relation to chemical stability," *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 976–982, Jun. 1959, doi: 10.1007/BF00916662.
- [145] W. Skatulla, W. Vogel, and H. Wessel, "Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat und technischen Alkaliborosilikatgläsern," *Silikattechn*, vol. 9, pp. 51–62, 1958.

- [146] W. Haller, "Chromatography on Glass of Controlled Pore Size," *Nature*, vol. 206, no. 4985, pp. 693–696, May 1965, doi: 10.1038/206693a0.
- [147] K. Ciesielski, A. L. Dawidowicz, T. Goworek, B. Jasińska, and J. Wawryszczuk, "Positronium lifetimes in porous Vycor glass," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 289, no. 1–2, pp. 41–45, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00416-3.
- [148] S. Göbölös, E. Tálas, M. Hegedüs, I. Bertóti, and J. L. Margitfalvi, "Condensation of allyl alcohol with ammonia over phosphoric acid catalyst supported on controlled pore glass," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 152, no. 1, pp. 63–68, Apr. 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(96)00340-7.
- [149] A. A. Menegário, P. Smichowski, and G. Polla, "On-line preconcentration and speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) using baker's yeast cells immobilised on controlled pore glass," *Anal. Chim. Acta*, vol. 546, no. 2, pp. 244–250, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.aca.2005.05.030.
- [150] K. Kuraoka, Y. Chujo, and T. Yazawa, "Hydrocarbon separation via porous glass membranes surface-modified using organosilane compounds," *J. Memb. Sci.*, vol. 182, no. 1–2, pp. 139–149, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00559-7.
- [151] M. P. Xavier, B. Vallejo, M. D. Marazuela, M. C. Moreno-Bondi, F. Baldini, and A. Falai, "Fiber optic monitoring of carbamate pesticides using porous glass with covalently bound chlorophenol red," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 14, no. 12, pp. 895–905, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0956-5663(99)00066-4.
- [152] D. Enke, F. Janowski, and W. Schwieger, "Porous glasses in the 21st century—a short review," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 19–30, Jun. 2003, doi: 10.1016/S1387-1811(03)00329-9.
- [153] S. Krenkel, "Anisotrope, hierarchische Strukturierung von nanoporösen Gläsern," Universitätsverlag Ilmenau, 2016.
- [154] B. Reinhardt, D. Enke, and F. Syrowatka, "Preparation of Porous, Hierarchically Organized Glass Monoliths via Combination of Sintering and Phase Separation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 2, pp. 461–465, Feb. 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.05013.x.
- [155] L. D. Gelb and K. E. Gubbins, "Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study," *Langmuir*, vol. 15, no. 2, pp. 305–308, Jan. 1999, doi: 10.1021/la9808418.

- [156] G. Dornberg, "Grundlegende Untersuchungen und Anwendung von Ionenaustausch und Phasenseparation in Alkaliborosilicatgläsern zur Erzeugung partiell poröser Materialien," Universität Leipzig, 2017.
- [157] J. W. Cahn, "Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 93–99, Jan. 1965, doi: 10.1063/1.1695731.
- [158] W. Vogel, *Glass Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [159] T. Yazawa, K. Kuraoka, and W.-F. Du, "Effect of Cooling Rate on Pore Distribution in Quenched Sodium Borosilicate Glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 45, pp. 9841–9845, Nov. 1999, doi: 10.1021/jp9923320.
- [160] D. Enke, K. Otto, F. Janowski, W. Heyer, W. Schwieger, and W. Gille, "Two-phase porous silica: Mesopores inside controlled pore glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 2349–2357, 2001, doi: 10.1023/A:1017593411465.
- [161] W. Gille, D. Enke, F. Janowski, and T. Hahn, "About the Realistic Porosity of Porous Glasses," 2003.
- [162] R. W. Douglas and J. O. Lsrad, "The action of water and sulphur dioxide on glass surface," *Jour. Soc. Glas. Tech*, vol. 33, p. 289, 1949.
- [163] R. W. Douglas and T. M. M. El-Shamy, "Reactions of Glasses with Aqueous Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1967, doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb14960.x.
- [164] V. A. Sirenek, T. V. Antropova, A. I. Kutchiev, A. V. Chirkov, and I. N. Anfimova, "Calculation of the Kinetics of Interaction of Alkali Borosilicate Glasses with Aqueous Solutions," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 30, no. 1, pp. 17–25, Jan. 2004, doi: 10.1023/B:GPAC.0000016394.17319.24.
- [165] A. A. Belyustin and M. M. Schul'ts, "Cation Interaction and Associated Processes in Surface Layers of Alkali Silicate Glasses Treated with Aqueous Solutions," *Sov. J. Glas. Phys Chem*, vol. 9, pp. 1–24, 1983.
- [166] V. A. Sirenek, "Calculation of Glass Leaching Process on the Basis of Wave Diffusion Equation," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 27, no. 1, pp. 62–68, 2001, doi: 10.1023/A:1009563921702.
- [167] V. A. Sirenek, "Calculation of the Formation Kinetics of a Diffusion Zone in Solid–Reactant Systems with Inclusion of Mass Transfer Inertia," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 4, pp. 364–372, 2003, doi: 10.1023/A:1025168825640.

- [168] H. Uhlig, "Synthese von MCM-41 und MCM-48-Formkörpern durch pseudomorphe Transformation von amorphen Silikaten-Herstellung und Charakterisierung von Materialien mit hierarchischem Porensystem," Universität Leipzig, 2015.
- [169] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [170] L. . Skinner and J. . Sambles, "The Kelvin equation—a review," *J. Aerosol Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 199–210, Jan. 1972, doi: 10.1016/0021-8502(72)90158-9.
- [171] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, Jan. 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [172] D. A. Skoog and J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [173] D. J. Stokes, "Recent advances in electron imaging, image interpretation and applications: environmental scanning electron microscopy," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 361, no. 1813, pp. 2771–2787, Dec. 2003, doi: 10.1098/rsta.2003.1279.
- [174] V. H. C. Crisp, I. K. MacKenzie, and R. N. West, "An improved positron lifetime spectrometer," *J. Phys. E.*, vol. 6, no. 12, pp. 1191–1193, Dec. 1973, doi: 10.1088/0022-3735/6/12/016.
- [175] H. Saito, Y. Nagashima, T. Kurihara, and T. Hyodo, "A new positron lifetime spectrometer using a fast digital oscilloscope and BaF₂ scintillators," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 487, no. 3, pp. 612–617, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0168-9002(01)02172-6.
- [176] H. Saito and T. Hyodo, "Improvement in the gamma-ray timing measurements using a fast digital oscilloscope," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 431–434, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0969-806X(03)00199-3.
- [177] K. Rytsölä, J. Nissilä, J. Kokkonen, A. Laakso, R. Aavikko, and K. Saarinen, "Digital measurement of positron lifetime," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 194, no. 1–4, pp. 260–263, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00128-9.
- [178] J. Nissilä, K. Rytsölä, R. Aavikko, A. Laakso, K. Saarinen, and P. Hautojärvi, "Performance analysis of a digital positron lifetime spectrometer," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 538, no. 1–3, pp. 778–789, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.nima.2004.08.102.

- [179] F. Bečvář, J. Čížek, I. Procházka, and J. Janotová, “The asset of ultra-fast digitizers for positron-lifetime spectroscopy,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 539, no. 1–2, pp. 372–385, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.nima.2004.09.031.
- [180] M. Jardin, M. Lambrecht, A. Rempel, Y. Nagai, E. van Walle, and A. Almazouzi, “Digital positron lifetime spectrometer for measurements of radioactive materials,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 568, no. 2, pp. 716–722, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.nima.2006.08.087.
- [181] A. M. Krille, R. Krause-Rehberg, M. Jungmann, F. Bečvář, and G. Brauer, “Digital positron lifetime spectroscopy at EPOS,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 1, pp. 93–95, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.05.215.
- [182] L. Hui, S. Yundong, Z. Kai, P. Jingbiao, and W. Zhu, “A simplified digital positron lifetime spectrometer based on a fast digital oscilloscope,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 625, no. 1, pp. 29–34, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.nima.2010.10.005.
- [183] F. Bečvář, J. Čížek, and I. Procházka, “High-resolution positron lifetime measurement using ultra fast digitizers Acqiris DC211,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 1, pp. 111–114, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.05.184.
- [184] F. Bečvář, “Methodology of positron lifetime spectroscopy: Present status and perspectives,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 261, no. 1–2, pp. 871–874, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.nimb.2007.03.042.
- [185] R. Aavikko, K. Rytsölä, J. Nissilä, and K. Saarinen, “Stability and Performance Characteristics of a Digital Positron Lifetime Spectrometer,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 107, no. 4, pp. 592–597, Apr. 2005, doi: 10.12693/APhysPolA.107.592.
- [186] M. Nakhostin, *Signal Processing for Radiation Detectors*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2018.
- [187] M. Yamawaki, K. Ito, K. Hattori, and N. Uesugi, “Development of a commercial positron annihilation lifetime measurement system,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 791, no. 1, p. 012038, Jan. 2017, doi: 10.1088/1742-6596/791/1/012038.
- [188] E. Hirschmann, “Optimierung der Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie durch die Einführung eines digitalen Messsystems und dessen Anwendung zur Untersuchung der Frühstadien in Aluminiumlegierungen,” Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2016.

- [189] P. P. Vaidyanathan, "Generalizations of the sampling theorem: Seven decades after Nyquist," *IEEE Trans. Circuits Syst. I Fundam. Theory Appl.*, vol. 48, no. 9, pp. 1094–1109, 2001, doi: 10.1109/81.948437.
- [190] M. Schünke, E. Schulte, U. Schumacher, M. Voll, and K. Wesker, *PROMETHEUS Kopf, Hals und Neuroanatomie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2018.
- [191] S. Bittanti, E. Gatti, G. Ripamonti, and S. M. Savaresi, "High-accuracy fit of the poles of spectroscopy amplifiers designed for mixed analog-digital filtering," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 125–133, Apr. 1997, doi: 10.1109/23.568793.
- [192] D. A. Gedcke and W. J. McDonald, "A constant fraction of pulse height trigger for optimum time resolution," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 55, pp. 377–380, Jan. 1967, doi: 10.1016/0029-554X(67)90145-0.
- [193] A. S. Householder, "Generalizations of an algorithm of Sebastião e Silva," *Numer. Math.*, vol. 16, no. 4, pp. 375–382, Jan. 1971, doi: 10.1007/BF02165009.
- [194] M. Posch, *Mastering C++ multithreading: A comprehensive guide to developing effective multithreading applications in C++*. Birmingham: Packt Publishing Ltd., 2017.
- [195] U. Breymann, *Der C++-Programmierer C++ lernen – Professionell anwenden – Lösungen nutzen*. Carl Hanser Verlag München, 2011.
- [196] T. Sharshar and M. L. Hussein, "An optimization of energy window settings for positron annihilation lifetime spectrometers," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 546, no. 3, pp. 584–590, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.nima.2005.02.045.
- [197] F. Bečvář, J. Čížek, and I. Procházka, "Performance of a High-Resolution Digital Positron-Lifetime Spectrometer," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 113, no. 5, pp. 1279–1284, 2008, doi: 10.12693/APhysPolA.113.1279.
- [198] F. G. A. Quarati *et al.*, "Scintillation and detection characteristics of high-sensitivity CeBr₃ gamma-ray spectrometers," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 729, pp. 596–604, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.nima.2013.08.005.
- [199] S.-O. Flyckt and C. Marmonier, *PHOTOMULTIPLIER TUBES principles & applications*. Brive: Photonis, 2002.

- [200] W. Anwand, G. Brauer, M. Butterling, H. R. Kissener, and A. Wagner, "Design and Construction of a Slow Positron Beam for Solid and Surface Investigations," *Defect Diffus. Forum*, vol. 331, pp. 25–40, Sep. 2012, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.331.25>.
- [201] Eljen Technology, "FAST TIMING PLASTIC SCINTILLATOR EJ-232, EJ-232Q," 2020. [Online]. Available: <https://eljentechnology.com/products/plastic-scintillators/ej-232-ej-232q>.
- [202] M. J. Weber, "Inorganic scintillators: today and tomorrow," *J. Lumin.*, vol. 100, no. 1–4, pp. 35–45, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0022-2313(02)00423-4.
- [203] S. Weingarten, *Szintillationsdetektoren mit Silizium-Photomultipliern*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [204] M. Nagl, "Next-Generation Perturbed Angular Correlation Spectroscopy," Georg-August-Universität Göttingen, 2014.
- [205] D. Christ, "Die neue Strahlenschutzverordnung Mit Kommentaren und Hinweisen," 2019.
- [206] S. Thränert, E. M. Hassan, and R. Krause-Rehberg, "Ortho-positronium lifetime measurement – positron source activity and statistics," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 248, no. 2, pp. 336–339, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.nimb.2006.04.167.
- [207] J. Čížek, F. Bečvář, and I. Procházka, "Three-detector setup for positron-lifetime spectroscopy of solids containing ^{60}Co radionuclide," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 450, no. 2–3, pp. 325–337, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0168-9002(00)00277-1.
- [208] M. Butterling, "Unveröffentlichte Geant4Beamline-Simulationen der MePS-Probenkammer." 2019.
- [209] T. J. Roberts and D. M. Kaplan, "G4beamline simulation program for matter-dominated beamlines," in *2007 IEEE Particle Accelerator Conference (PAC)*, 2007, pp. 3468–3470, doi: 10.1109/PAC.2007.4440461.
- [210] J. Allison, "Facilities and Methods: Geant4 – A Simulation Toolkit," *Nucl. Phys. News*, vol. 17, no. 2, pp. 20–24, Jun. 2007, doi: 10.1080/10506890701404297.

- [211] N. P. Hawkes and G. C. Taylor, "Analysis of the pulse shape mechanism in a plastic scintillator with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 729, pp. 522–526, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.nima.2013.07.071.
- [212] J. J. Moré, "The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory," 1978, pp. 105–116.
- [213] K. H. Surbeck, "Lebensdauer der Positronen in Silberbromid," *Helv. Phys. Acta*, vol. 50, pp. 705–721, 1977, doi: 10.5169/seals-114883.
- [214] N. Djourellov and M. Misheva, "Source correction in positron annihilation lifetime spectroscopy," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, no. 12, pp. 2081–2087, Mar. 1996, doi: 10.1088/0953-8984/8/12/020.
- [215] T. E. M. Staab, B. Somieski, and R. Krause-Rehberg, "The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy Part 2: The effect of source corrections," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 381, no. 1, pp. 141–151, Oct. 1996, doi: 10.1016/0168-9002(96)00585-2.
- [216] A. Saoucha, "Positron transmission into Kapton: The effective mass absorption coefficient of relevance to positron lifetime experiments," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 3, pp. 1802–1810, Feb. 1999, doi: 10.1063/1.369327.
- [217] X. Ning *et al.*, "Modification of source contribution in PALS by simulation using Geant4 code," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 397, pp. 75–81, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.nimb.2017.02.038.
- [218] S. McGuire and D. J. Keeble, "Positron lifetime and implantation in Kapton," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 15, pp. 3388–3393, Aug. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/15/025.
- [219] S. McGuire and D. J. Keeble, "Positron lifetimes of polycrystalline metals: A positron source correction study," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 10, p. 103504, Nov. 2006, doi: 10.1063/1.2384794.
- [220] B. Somieski, T. E. M. Staab, and R. Krause-Rehberg, "The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy Part 1: On the interpretation of multi-component analysis studied by Monte Carlo simulated model spectra," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 381, no. 1, pp. 128–140, Oct. 1996, doi: 10.1016/0168-9002(96)00584-0.

- [221] M. A. Fadel, A. A. Abdalla, and M. A. Hamied, "Degradation of polycarbonates with fast neutrons and gamma rays and its application in radiation dosimetry," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 187, no. 2–3, pp. 505–512, Aug. 1981, doi: 10.1016/0029-554X(81)90380-3.
- [222] K. Ito *et al.*, "Interlaboratory comparison of positron annihilation lifetime measurements for synthetic fused silica and polycarbonate," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 2, p. 026102, Jul. 2008, doi: 10.1063/1.2957074.
- [223] A. Uedono, L. Wei, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, and T. Mikado, "Characterization of SiO₂ films grown on Si substrates by monoenergetic positron beams," *Le J. Phys. IV*, vol. 03, no. C4, pp. 177–183, Sep. 1993, doi: 10.1051/jp4:1993424.
- [224] A. Uedono and S. Tanigawa, "Positron Annihilation in Vitreous Silica Glasses," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. Part 1, No. 6A, pp. 2687–2691, Jun. 1993, doi: 10.1143/JJAP.32.2687.
- [225] S. Dannefaer, T. Bretagnon, and D. Kerr, "Vacancy-type defects in crystalline and amorphous SiO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 2, pp. 884–890, Jul. 1993, doi: 10.1063/1.354882.
- [226] P. Sferlazzo *et al.*, "Evidence for phonon-assisted positronium emission from graphite," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 6, pp. 538–541, Feb. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.60.538.
- [227] T. Iwata, H. Fukushima, M. Shimotomai, and M. Doyama, "Characterization of Graphites by Positron Lifetimes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 10, pp. 1799–1806, Oct. 1981, doi: 10.1143/JJAP.20.1799.
- [228] Y. C. Jean, K. Venkateswaran, E. Parsai, and K. L. Cheng, "Temperature dependence of positron annihilation characteristics on the surfaces of graphite powders," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 35, no. 3, pp. 169–176, Nov. 1984, doi: 10.1007/BF00616971.
- [229] S. Ishibashi, N. Terada, M. Tokumoto, N. Kinoshita, and H. Ihara, "Positron states in C₆₀ and potassium-doped C₆₀ crystals," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 4, no. 11, pp. L169–L177, Mar. 1992, doi: 10.1088/0953-8984/4/11/001.
- [230] Y. C. Jean *et al.*, "Positron annihilation in C₆₀," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 20, pp. 12126–12129, May 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.12126.
- [231] "DIN 1319-1:1995-01 Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe," 1995, doi: 10.31030/2713411.

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aus „The Positive Electron“ Anderson 1933 [3]. Ein hochenergetisches Positron durchschlägt eine 6 mm dicke Bleiplatte.	4
Abbildung 2: Zerfallsschema des radioaktiven Isotops ^{22}Na .	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Paarbildungs-Prozesses [20].	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung der ersten Phasen der Positronen-Interaktion [35]: a) Sekundär-Elektronen, b) Positronen-Beugung und -Rückstreuung, c) Positronen-Channeling, d) Kernanregung, e) unelastische Streuung.	10
Abbildung 5: Schematische Darstellung von Thermalisierungs-Prozessen [35]: a) Nicht-Thermalisierte-Positronen-Zustände, b) Plasmonen- bzw. Phononen-Anregung	11
Abbildung 6: Schematische Darstellung von Diffusions-Prozessen [35]: a) Positron-Diffusion, b) Freie-Annihilation/ Bulk-Annihilation, c) Thermalisierte und reemittierte Positronen-Zustände, d) oberflächennahe Positronen.	12
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Annihilations- und Bildungsprozesse nach Ore [61]: V ist das Ionisationspotential der Moleküle des Mediums, E die Anregungsenergie der Moleküle, a) Pick-Off-Annihilation, b) oPs-Annihilation, c) Umwandlung oPs in pPs, d) pPs-Annihilation, e), f) und j) freie Annihilation, g - i) Annihilation an ionisierten Atomen.	15
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ps-Bildungs-Prozess nach Mogensen [62].	15
Abbildung 9: Feynman-Diagramm der Annihilation von Positron und Elektron [64]: a) Ein-Photon-, b) Zwei-Photon- und c) Drei-Photon-Annihilation.	17
Abbildung 10: Schematische Darstellung von Annihilations-Prozessen [35]: a) Annihilation in Defekt, b) Freie Annihilation von oPs, c) Emission von Positronen, d) Annihilation an Oberfläche.	18
Abbildung 11: Energieverteilung der Drei-Photonen-Annihilation eines oPs [67].	19
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Zerfallsprozesse des Positroniums: a) pPs-Annihilation, b) Konversion von oPs in pPs, c) Pick-Off-Annihilation, d) chemisches Quenching, e) magnetisches Quenching, f) oPs-Annihilation.	19
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Prozesse für Positronen-Moderatoren: a) Reflexion, b) Annihilation, c) schnelle Positronen, d) moderierte Positronen.	23
Abbildung 14: Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrum einer GaN-Probe gemessen an MePS mit und ohne Kohlenstoff-Deckschicht.	23

Abbildung 15: Wahrscheinlichkeit von Positronen in Wolfram (links) und SiO ₂ (rechts) in einer Tiefe für bestimmte Implantations-Energien zu thermalisieren.	25
Abbildung 16: Implantationsprofile nach Makhov für SiO ₂ -Quarz [94].	26
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Messgrößen [13]: Positronen-Annihilations-Lebensdauer, Doppler-Verbreiterung und Winkel-Abweichung.	28
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Positronen-Lebensdauer und Defekt- oder Porengröße [108].	30
Abbildung 19: Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrum von Silizium 1 ps Kanalbreite und 115 ps FWHM Auflösungsvermögen.	31
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Ps-Aufenthalts-Wahrscheinlichkeitsdichte mit R_0 dem Radius des Potentialtopfes, R dem Hohlraum-Durchmesser und ΔR dem Überlapp-Bereich [122].	33
Abbildung 21: Verlauf der Positronen-Lebensdauer gegen verschiedene Poren-Radii nach dem Tao-Eldrup-Modell, Gleichung (40).	34
Abbildung 22: Verlauf der Positronen-Lebensdauer gegen Poren-Durchmesser nach dem ETE-Modell [127]: zylindrische Geometrien bei verschiedenen Temperaturen (links) verschiedene Geometrien bei gleicher Temperatur (rechts).	36
Abbildung 23: Schematische Darstellung des S- und W-Parameters [108].	38
Abbildung 24: Positronen-Annihilations-Energie-Spektrum an SPONSOR für ein kohlenstoffbedampftes poröses Glas.	39
Abbildung 25: Schematische Darstellung eines porösen Festkörpers und einiger Porenarten [136]: a) geschlossenen Poren und Variationen von, b) flaschenförmigen, c) trichterförmigen, d) schlitzförmigen, e) durchgängigen und f) vernetzten offenen Poren.	41
Abbildung 26: Schematische Darstellung eines Phasendiagramms des ternären Systems für die NBS- Gläser. Die Angaben der Verhältnisse sind in Gew.-% [132]: a) Anomalie-Gerade nach Vogel [145], b) VYCOR [®] -Glas-Bereich, c) optimale Linie der Entmischung nach Hood und Nordberg [143], (roter Stern) Massenverhältnis des Referenz-Glases.	43
Abbildung 27: Schematische Darstellung des VYCOR [®] -Verfahren, mit blauen Kreisen SiO ₂ , gelben Kreisen B ₂ O ₃ und roten Kreisen einem Alkalioxid: unbehandeltes Ausgangsglas (links), wärmebehandeltes Ausgangsglas (mittig), sauer und basisch extrahiertes poröses Glas (rechts).	44
Abbildung 28: Modell eines CPG mit 47 % Porosität, 3.23 nm mittlerer Porendurchmesser [132], [155].	45

Abbildung 29: Schematische Darstellung der Mischungslücke für die Zusammensetzung c, die Temperatur T und der freien Enthalpie G für T_1 [153]: a) stabiler Bereich, b) metastabiler Bereich, c) instabiler Bereich, d-g) Grenzen der metastabilen Entmischung und T_K kritische Temperatur.	46
Abbildung 30: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile über die Zeit, während der Phasentrennung: a) binodale Entmischung, b) spinodale Entmischung.	47
Abbildung 31: Modell einer Makropore des SiO_2 mit feindispersen Ablagerungen [160]: a) Makropore, b) Sekundär-Partikel, c) Mesopore, d) Primär-Partikel, e) Mikropore.	49
Abbildung 32: Schematische Darstellung der Stickstoffisothermen (links) und Hysterese (rechts) [169].	54
Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Rasterelektronen-Mikroskops [122]. a) Primär-Elektronen, b) Sekundär-Elektronen (SE), c) Rückstreu-Elektronen (BSE), d) Röntgenstrahlung, A) Elektronenquelle, B) Lenk-Spulen, C) BSE-Detektor, D) SE-Detektor, E) Probe	57
Abbildung 34: SEM Aufnahmen gold-bedampfter poröser Mikroglaskugeln [132].	58
Abbildung 35: SEM Aufnahmen chrom-bedampfter poröser Glas-Schicht.	58
Abbildung 36: ESEM Aufnahmen gebrochener poröser Glasplatte mit dünner poröser Schicht und nicht porösem Mittelteil.	59
Abbildung 37: ESEM-Aufnahmen Proben CPGL-1-2 bis -6 und ein Gesamt-Querschnitt einer CPGL-Platte: CPGL-1-2 3 μm , CPGL-1-3 5 μm , CPGL-1-4 7 μm , CPGL-1-5 10 μm , CPGL-1-6 16 μm .	60
Abbildung 38: Verlauf der Schichtdicke gegen die Zeit in der Säure.	61
Abbildung 39: ESEM-Aufnahmen der Proben CPGL-2-7 bis -10: CPGL-2-7 12 μm , CPGL-2-8 15 μm , CPGL-2-9 24 μm , CPGL-2-10 30 μm .	62
Abbildung 40: ESEM-Aufnahmen Proben CPGL-3-7 bis -11: CPGL-3-7 1,5 μm , CPGL-3-8 1,7 μm , CPGL-3-9 2,1 μm , CPGL-3-10 2,4 μm , CPGL-3-10 2,7 μm .	63
Abbildung 41: SEM-Aufnahmen der Grenzfläche Glas-Membran und Kohlenstoff-Deckschicht.	65
Abbildung 42: Porengrößen-Verteilung einer Glas-Membran aus einer LN2-Adsorbtiions-Messung.	66
Abbildung 43: Schematische Darstellung eines digitalen (links) und analogen (rechts) PALS-System, Aufbau: Hochspannungs-Versorgung (HV) Photomultiplier Tube (PMT), Digitizer,	

Personal Computer (PC), Single Channel Analyser (SCA), Constant Fraction Diskriminator (CFD), Time to Amplitude Converter (TAC) und Multi Channel Analyser (MCA).	67
Abbildung 44: Schematische Darstellung der Digitalisierung eines kontinuierlichen Signals $U(t)$ zu einem diskreten Signal $N[i]$ mit Δt dem Abtastintervall und ΔU der vertikalen Quatisierung.	69
Abbildung 45: Schematische Darstellung des Digitalisierungs-Prozesses in Analogie zur menschlichen Bildverarbeitung.	71
Abbildung 46: Schematische Darstellung eines Detektorimpulses [186]: a) Offset, b) Amplitude, c) Anstiegszeit, d) Abklingzeit, e) ansteigende Flanke, f) abklingende Flanke, g) 10-90 % Bereich, h) Peak-Position, i) Grundlinie.	72
Abbildung 47: Schematische Darstellung eines Detektor-Impulses: a) Trigger-Schwelle, b) Reset-Schwelle, c) Pre-Puls-Region, d) Region von Interesse, e) Post-Puls-Region.	74
Abbildung 48: Schematische Darstellung eines Pile-Up-Events: Haupt-Impuls (blau) und Pile-Up-Impuls (grün).	75
Abbildung 49: Schematische Darstellung des vereinfachten digitalen CFD: a) Impuls-Maximum, b) CF-Level und der Zeitstempel t_{TS} .	77
Abbildung 50: Zeitauflösung für unterschiedliche CF-Level eines vereinfachten digitalen CFD für ein quellenbasiertes PALS-System [188].	78
Abbildung 51: Schematische Darstellung des Multi-Threading-Prozesses für einen Digitizer mit vier Eingängen.	83
Abbildung 52: Schematische Darstellung eines Pile-Up-Ereignisses mit einem scheinbaren (oben) und realen Bild (unten): a) Eindeutige Start-Stopp-Zuordnung, b) Stopp-Stopp-Fehler, c) Start-Start-Fehler.	85
Abbildung 53: normiertes Positronen-Lebensdauer-Spektrum mit und ohne Super-Single-Filter kleines Zeitfenster (links) und großes Zeitfenster (rechts).	86
Abbildung 54: Energie-Spektrum aufgenommen mit einem $CeBr_3$ -Scintillator [198].	88
Abbildung 55: PHS des Annihilations-Ereignis an MePS für verschiedene Zählraten.	88
Abbildung 56: Impuls-Höhen-Spektrum des Annihilations-Ereignis an MePS ohne dynamisches Fenster.	89
Abbildung 57: Verschiebung der PHS auf Annihilations-Peak (links) dynamische Fensteranpassung der Spannungswerte (rechts).	90

Abbildung 58: Impuls-Fläche gegen Impuls-Höhe: kompletter Spannungsbereich des Digitizer (links), Vergrößerung des 511 keV-Bereiches (rechts).	91
Abbildung 59: Annihilations-Peak mit und ohne Impuls-Höhen-Flächen-Filter, 2,6 keV FWHM.	92
Abbildung 60: Schematische Darstellung eines Photomultiplier mit Szintillator: a) ionisierende Strahlung, b) Szintillations-Photonen, c) Photo-Kathode, d) Dynoden, e) Anode, f) Hülle.	95
Abbildung 61: Schematische Darstellung des Probe-Quellen-Sandwichs: a) Positronen-Quelle, b) Probe, c) Szintillator, d) PMT.	96
Abbildung 62: ^{1122}Na -Positronen-Quelle mit 7,5 μm Kapton-Schutz-Folie (links) und CoPS I mit Polycarbonat (PC) Proben und Positronen-Quelle in Sandwich-Anordnung (rechts).	97
Abbildung 63: Konzept eines 12-fach PALS-System.	98
Abbildung 64: Schematische Darstellung des MePS-Systems [37]: a) Elektronen-Quelle ELBE, b) Beryllium-Fenster, c) Konverter und Moderator, d) Aluminium-Block, e) Extraktions-Linse, f) Blendenwagen, g) Chopper, h) Buncher, i) Beschleuniger, j) Rohrbogen, k) Proben-Kammer mit Faraday-Käfig, l) Probe, m) Szintillationsdetektor, n) digitale Datenaufnahme.	99
Abbildung 65: Schematische Darstellung des MePS-Konverter und Moderator: a) Elektronen-Bunch, b) Wolfram-Konverter, c) Wolfram-Moderator, d) elektrostatische Linse.	101
Abbildung 66: Fotografie des MePS Konverter (links) und Wolfram-Moderator (rechts).	102
Abbildung 67: Schematische Darstellung (links) und Fotografie (rechts) des Chopper: a) Abschirm-Blende, b) 1. Chopper-Platten-Paar, c) Schlitz-Blende, d) 2. Chopper-Platten-Paar.	103
Abbildung 68: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Doppel-Schlitz-Buncher.	104
Abbildung 69: Geant4Beamline [209], [210] Simulationen eines Positronen-Lebensdauer-Spektrum des MePS-Systems: reales Vergleichs-Spektrum von YSZ (oben), kleine Probenkammer (mittig) und große Probenkammer (unten) [208].	106
Abbildung 70: Linearitäts-Tests der Zeit-Differenzen-Verteilung des ELBE-Takts gegen ein zufälliges Signal.	108
Abbildung 71: FFT-Analyse der Linearitäts-Tests von Abbildung 70: analoge Messelektronik (oben), digitale Messelektronik ohne Reset (mittig), digitale Messelektronik mit Reset (unten).	109
Abbildung 72: Zeit-Differenzen-Verteilung eines geteilten Frequenz-Generator-Signals.	110

Abbildung 73: Rate der verarbeiteten Impulse gegen die Generator-Frequenz.	111
Abbildung 74: Rate der verarbeiteten Impulse gegen die Generator-Frequenz.	112
Abbildung 75: CeBr ₃ Signal mit Anpassung nach Gleichung (78).	114
Abbildung 76: Verteilung des relativen Fehlers für die Berechnung des Maximums.	115
Abbildung 77: Verteilung des relativen Fehlers für die Berechnung des Zeitstempels: LOW (links), SYM (mittig) und UP (rechts).	116
Abbildung 78: Zeitauflösung für verschiedene Variationen der Impuls-Zeitbestimmung.	117
Abbildung 79: horizontale und vertikale Auflösungen eines Digitizers.	118
Abbildung 80: Anzahl an Punkten um $xMaxRaw$ und $xCFD$: 14 Bit 2 GS/s (links), 14 Bit 8 GS/s (rechts).	119
Abbildung 81: Schematische Darstellung des SPONSOR-Systems: a) Positronen-Quelle, b) Vorbeschleunigerstufe, c) Rohrbogen, d) Hauptbeschleuniger, e) HPGe-Detektor, f) Probe.	120
Abbildung 82: Hauptkomponente der Quell-Korrektur für verschiedenen Referenzproben.	123
Abbildung 83: Positronen-Lebensdauer für verschiedene Referenzproben für verschiedene Labore A bis F.	123
Abbildung 84: Intensität und Lebensdauer der PC-Komponenten für unterschiedliche Labore.	124
Abbildung 85: Lebensdauer-Komponenten in Abhängigkeit vom Anteil der Quell-Korrektur: τ_1 (links oben), τ_2 (rechts oben), τ_3 (links unten), Positronen-Lebensdauer-Intensitäten (rechts unten).	125
Abbildung 86: Intensität und Lebensdauer der PC-Komponenten für eine Variation des Quell-Anteils.	126
Abbildung 87: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC ohne Fixierung: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).	128
Abbildung 88: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC τ_3 fixiert: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).	128
Abbildung 89: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC τ_3 und τ_1 fixiert: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).	128

Abbildung 90: Positronen-Lebensdauern und -Intensitäten für PC alle Lebensdauern fixiert: Positronen-Lebensdauer-Komponenten (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts).	129
Abbildung 91: Intensität und Lebensdauer der PC-Komponenten für eine segmentierte Auswertung ohne Fixierungen.	129
Abbildung 92: Energie-Spektrum eines CeBr ₃ -Szintillations-Detektor an MePS.	131
Abbildung 93: Verlauf der Positronen-Lebensdauer von YSZ (links) und Zeitauflösung in FWHM (rechts) an MePS mit fixierter oberer Grenze und variabler unterer Grenze des Energie-Fensters.	132
Abbildung 94: Verlauf der Positronen-Lebensdauer der oPs-Komponente für CPGL-3-10 (links) und normierte Intensität der oPs-Komponente (rechts) an MePS mit fixierter oberer Grenze und variabler unterer Grenze.	133
Abbildung 95: S-Parameter für unterschiedliche Implantations-Energien für poröse Gläser mit verschiedenen Kohlenstoff-Deckschichten (links) und unterschiedlichen Ätzzeiten (rechts).	135
Abbildung 96: W-Parameter für unterschiedliche Implantations- Energien für poröse Gläser mit verschiedenen Kohlenstoff-Deckschichten (links) und unterschiedlichen Ätzzeiten (rechts).	136
Abbildung 97: 3γ - 2γ -Verhältniss für unterschiedliche Implantations-Energien für Glas-Membranen mit unterschiedlich dicken Kohlenstoff-Deckschichten.	136
Abbildung 98: 3γ - 2γ -Verhältnis für unterschiedliche Implantations-Energien für Glas-Schichten mit unterschiedlichen Extraktionszeiten.	138
Abbildung 99: schematische Darstellung des Probensystems: a) Pick-Off-Annihilation an Kohlenstoff-Deckschicht, b) Pick-Off-Annihilation in Poren-Netzwerk, c) freie Annihilation in Poren-Netzwerk.	139
Abbildung 100: Verlauf der Positronen-Lebensdauer-Intensität für die Kohlenstoff-Komponente gegen die Implantations-Energie mit Anpassungsgerade nach Gleichung (24).	140
Abbildung 101: Ermittelte Schichtdicken für verschiedene Membranen aus PALS-Messungen und den SEM-Aufnahmen.	140
Abbildung 102: Positronen-Lebensdauer (links) und Positronen-Lebensdauer-Intensität (rechts) für poröse Glas-Membranen mit unterschiedlicher Kohlenstoff-Deckschicht.	142

Abbildung 103: Chronologischer Verlauf von τ_6 der Probe CPGL-3-11 für verschiedene Temperaturen.	143
Abbildung 104: Positronen-Lebensdauer-Verteilung der MELT-Auswertung für CPGL-3-11 bei zwei verschiedenen Implantations-Energien.	144
Abbildung 105: Normierte Intensität der Poren-Komponente gegen die Implantations-Energie für verschiedene Extraktionszeiten. Anpassungs-Kurven analog zu Abbildung 100.	145
Abbildung 106: Schichtdicke der porösen Schicht der NBS-Glasplatten für verschiedene Extraktionszeiten. Für die ESEM- und PALS-Schichtdicken-Bestimmung.	146
Abbildung 107: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_5 und τ_6 für verschiedene Extraktionszeiten.	147
Abbildung 108: Normierte Intensität der Poren-Komponente τ_6 gegen die Implantations-Energie für Proben mit Extraktionszeiten über 49 s.	147
Abbildung 109: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_6 für verschiedene Implantations-Energien.	148
Abbildung 110: schematische Darstellung des Probensystems: (oberer Auszug) Mischung aus entweichendem und verbleibendem oPs und (unterer Auszug) blockierte Poreneingänge.	149
Abbildung 111: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_6 für verschiedene Implantations-Energien.	149
Abbildung 112: Positronen-Lebensdauer der Poren-Komponenten τ_5 und τ_6 für verschiedene Extraktionszeiten.	150

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: CPGL Proben-Ensemble 1, *Rissbildung	60
Tabelle 2: CPGL Proben-Ensemble 2	61
Tabelle 3: CPGL Proben-Ensemble 3	63
Tabelle 4: CPGL Proben-Ensemble 4	64
Tabelle 5: Kohlenstoff-Proben-Ensemble.	65
Tabelle 6: Proben-Ensemble des Ringversuches	122
Tabelle 7: Lebensdauer-Komponenten der CPGL-Proben	139
Tabelle 8: Ermittelte Schichtdicken für das Kohlenstoff-Proben-Ensemble.	141

Lebenslauf und wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Familienname: Hirschmann
Vorname: Eric
geb. am: 30.01.1991
Geburtsort: Halle (Saale)
Geschlecht: männlich
Staatsangehörigkeit: deutsch
Fachgebiet der Promotion: Physik

Schulische Ausbildung

1997 - 2000 Grundschole-Friedrich-Ludwig-Jahn, Halle/Saale
2000 - 2001 Südstadt-Grundschole, Halle/Saale
2001 - 2009 Elisabeth-Gymnasium, Halle/Saale
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Freiwilligendienst

2009 - 2010 Freiwilliges Soziales Jahr im Sport (FSJ),
USV-Halle e.V. Sektion Basketball

Wissenschaftlicher Werdegang

2010 - 2014 Bachelor-Studium Physik an der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: Bachelor of Science
2014 - 2016 Master-Studium Physik an der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: Master of Science
seit 2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e. V.

Publikations-Liste

“A new mechanism for void-cascade interaction from nondestructive depth-resolved atomic-scale measurements of ion irradiation–induced defects in Fe” (Science Advances)

29.07.2020, doi: 10.1126/sciadv.aba8437

“Thermal kinetics of free volume in porous spin-on dielectrics: Exploring the network- and pore-properties” (Microporous and Mesoporous Materials)

29.07.2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110457

“Vacancy-Hydrogen Interaction in Niobium during Low-Temperature Baking”

(Scientific Reports) 19.05.2020, doi: 10.1038/s41598-020-65083-0

„Positron annihilation analysis of nanopores and growth mechanism of oblique angle evaporated TiO₂ and SiO₂ thin films and multilayers” (Microporous and Mesoporous Materials),

15.03.2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109968

„Zerstörungsfreie Materialuntersuchung mithilfe der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) – ein Überblick“ (Tagung Werkstoffprüfung 2019 – Werkstoffe und Bauteile auf dem Prüfstand. Prüftechnik - Kennwertermittlung - Schadensvermeidung, ISBN 978-3-88355-418-1), 03.12.2019

„The role of open-volume defects in the annihilation of antisites in a B2-ordered alloy”

(Acta Materialia), 01.09.2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.06.037

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Des Weiteren erkläre ich, dass ich mich bisher keiner weiteren Doktorprüfung unterzogen habe. Ich habe die Dissertation in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung an keiner anderen Fakultät im In- oder Ausland eingereicht.

Halle (Saale), den 13.08.2020

Eric Hirschmann