

Charakterisierung mikro- und mesoporöser Gläser mit Hilfe der ortho-Positronium Lebensdauer-Spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt am

Institut für Physik
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl. Phys.

Stefan Thränert

geboren am 10. Februar 1980 in Görlitz



Halle (Saale), den 11. Juli 2008

Erstgutachter: Prof. (Universität)
Zweitgutachter: Prof. (Universität)
Drittgutachter: Prof. (Universität)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Poröse Gläser	3
1.1 Controlled Pore Glass	3
1.2 Konventionelle Charakterisierungsmethoden	4
1.2.1 Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption	5
1.2.2 Quecksilberintrusion	8
1.2.3 Elektronenmikroskopie	10
1.2.4 Röntgenkleinwinkelstreuung	12
2 Grundlagen der Positronenspektroskopie	15
2.1 Die Positronenquelle	15
2.2 Die Probenpräparation	17
2.3 Wechselwirkungen von Positronen in Materie	18
2.3.1 Positronen in Metallen und Halbleitern	18
2.3.2 Positronium in Polymeren und porösen Gläsern	20
2.4 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie	22
2.4.1 Die Lebensdauerermessung	23
2.4.2 Analyse des Lebensdauerspektrums	24
2.5 Dopplerspektroskopie	26
2.6 Messung der Annihilationsraten	29
2.7 Monoenergetische Positronenstrahlen	30
2.8 Das EPOS-System	33
2.9 Weitere Messtechniken	34
3 Zusammenhang von Lebensdauer und Porengröße	35
3.1 Das Tao-Eldrup-Modell	35
3.2 Erweiterung für Mesoporen	38
3.2.1 Das Tokyo-Modell	38
3.2.2 Die Extended-Tao-Eldrup-Modelle	40
4 Anpassung der Messtechnik	45
4.1 Wahl der Quellstärke	46
4.2 Erneuerung der Szintillatoren	49

4.3	Messplatzaufbau zur automatisierten Aufnahme von Kondensationsexperimenten	51
5	Messungen an porösen Gläsern im Vakuum	55
5.1	PALS im Vergleich zu den ETE Modellen	55
5.1.1	Eichkurve für Controlled Pore Glass	55
5.1.2	Die Temperaturabhängigkeit	57
5.2	Aussagen zur Porengrößenverteilung	59
5.3	Anwendung der Messmethode	65
5.3.1	Mikroporöse CPG-Membrane	65
5.3.2	Untersuchungen an beladenen Membranen	67
5.3.3	Proben mit bimodaler Porenverteilung	71
5.3.4	Poröses VYCOR-Glas	74
6	Phasenumwandlungen von Gasen in Mesoporen	77
6.1	Allgemeines	77
6.2	Phasenumwandlung von Kohlenstoffdioxid	79
6.2.1	Allgemeine Eigenschaften	79
6.2.2	Die Lebensdauermessungen	80
6.3	Phasenumwandlung von Stickstoff	83
6.3.1	Allgemeine Eigenschaften	83
6.3.2	Die Lebensdauermessungen	84
7	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	97
	Eidesstattliche Erklärung	105
	Lebenslauf	107
	Danksagung	109

Einleitung

”Nanotechnik” ist in den letzten Jahren - weit über wissenschaftliche Grenzen hinaus - zu einem geflügelten Wort aufgestiegen. Die aktuellen Entwicklungen in der Materialwissenschaft resultieren in immer kleiner werdenden Strukturen (wie beispielsweise sogenannte Nanodrähte, Nanoröhren, Nanoporen etc.) für verschiedenste Anwendungen in Industrie und Forschung (neuartige Speichermedien, schnellere Mikrochips, alternative Energiespeicher und weitere). Teilweise bestehen solche Strukturen nur noch aus einer einzelnen Atomlage. Die Charakterisierung solcher Materialien gestaltet sich aber, auf Grund von auftretenden starken Limitierungen konventioneller Messmethoden, häufig als äußerst schwierig. So existieren zur Porengrößenbestimmung poröser Systeme nur wenige, zum Teil sehr aufwendige Methoden, welche den unteren Nanometerbereich zufriedenstellend abdecken.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine alternative Messmethode zur Bestimmung von Porengrößen und deren Verteilungen zu entwickeln. Als Modellsystem werden *controlled pore glasses* (CPG) verwendet, deren Synthese im ersten Kapitel dieser Arbeit vorgestellt wird. Des Weiteren befasst sich dieses Kapitel mit den bisher zur Charakterisierung der Materialeigenschaften genutzten herkömmlichen Messtechniken. Die Limitierungen dieser Methoden werden aufgezeigt.

Eine Messmethode welche gerade im unteren Nanometerbereich keinerlei Limitierungen aufweist und zudem noch zerstörungsfrei arbeitet und gleichermaßen für offene und geschlossene Poren geeignet ist, findet sich in der Technik der *Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie* (PALS). Die Grundlagen hierfür werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit im Detail diskutiert. Im Fokus steht hierbei besonders das als Sonde fungierende *ortho*-Positronium und dessen porengrößensensitiven Annihilationseigenschaften in Materie. Ebenso werden weitere, auf poröse Materialien anwendbare, Techniken unter Nutzung von Positronen erläutert.

Kapitel drei ist der Theorie für den direkten Zusammenhang der Lebensdauer des *ortho*-Positronium und der Porengröße des untersuchten Materials gewidmet. Das ursprünglich für Polymere entwickelte Tao-Eldrup Modell wird, um es auf Porengrößen im Nanometerbereich anwenden zu können, erweitert. Verschiedene Ansätze und Modellrechnungen werden vorgestellt.

Die Aufnahme von Lebensdauerspektren poröser Materialien stellt etwas andere Anforderungen an die Messtechnik, als dies bei Halbleitern oder Metallen der Fall ist. Nötige Anpassungen des vorgefundenen Laboraufbaus werden in Kapitel vier beschrieben. Um die Lebensdauer des *ortho*-Positronium möglichst fehlerfrei aus dem Lebensdauerspektrum extrahieren zu können, ist die Verwendung einer sehr schwachen Positronenquelle zwingend nötig, wodurch sich die Messdauer jedoch extrem verlängert. Die Messtechnik wurde daher durch Austausch des Szintillatormaterials optimiert, wodurch die Messdauer auf ein Standardmaß reduziert werden konnte. Des Weiteren wurde zur Untersuchung des Kondensationsverhaltens von Gasen in porösen Gläsern ein neuer Messplatz errichtet, dessen Aufbau in diesem Abschnitt ebenfalls kurz skizziert wird.

Aus einem Vergleich von an CPG-Proben verschiedener Porengrößen erhaltenen Lebendauerdaten mit den verschiedenen erweiterten Tao-Eldrup Modellen folgt in Kapitel fünf eine Eichkurve, welche den Zusammenhang von Porengröße und Lebensdauer des *ortho*-Positronium beschreibt. Mit Hilfe dieser Daten lässt sich die PALS-Technik für Porosimetriemessungen einsetzen. Darüber hinaus wird ein Weg aufgezeigt, wie aus den Lebensdauerdaten die Verteilung der Porengrößen berechnet werden kann. Um das Potential der erarbeiteten Methode zu demonstrieren, werden am Ende dieses Abschnitts Messungen an verschiedenen weiteren porösen Materialien beschrieben.

Das vorletzte Kapitel dieser Arbeit ist der Phasenumwandlung von Kohlenstoffdioxid und Stickstoff in Poren verschiedener Durchmesser gewidmet. Die erhaltenen Ergebnisse unterscheiden sich grundlegend. Besonders die Ergebnisse der mit Stickstoff durchgeführten Experimente weichen extrem von den Erwartungen ab.

Abschliessend werden die erhaltenen Ergebnisse kurz zusammengefasst und ein Ausblick über weitere mögliche sowie nötige Experimente gegeben.

Kapitel 1

Poröse Gläser

Poröse Gläser erfahren eine vielfältige Anwendung in Industrie und Forschung als molekulare Filter, als Katalysator oder als low-K Film in der Mikroelektronik. Die Herstellung und (konventionelle) Charakterisierung poröser Gläser soll im folgenden erläutert werden.

1.1 Controlled Pore Glass

Die in dieser Arbeit verwendeten CPG Proben (**C**ontrolled **P**ore **G**lass, TRISOPLAC[®] [1]) wurden in der Technischen Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg nach einem patentierten Verfahren hergestellt [2]. Als Ausgangsmaterial werden Alkaliborosilikatgläser ($\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) einer typischen Zusammensetzung von 50-70 Ma.-% SiO_2 , 15-40 Ma.-% B_2O_3 und 3-10 Ma.-% Alkalioxid verwendet, welche bei einer Thermobehandlung das Phänomen einer spinodalen Phasentrennung zeigen. Die kritische Temperatur der Thermobehandlung liegt hierbei im Bereich von 800 ... 980 K. Durch das Tempern separiert sich die alkalireiche Boratphase von der Siliziumphase. Die Siliziumphase fungiert als Matrix in welche sich die alkalireiche Boratphase einlagert. Die Alkaliphase lässt sich mit Hilfe einer geeigneten Säure (z. Bsp. HCL) aus dem phasenetrennten Stoff heraus lösen und es verbleibt ein reines SiO_2 -Netzwerk. Dieser Grundprozess, der sogenannte VYCOR-Prozess, wurde Ende der 1930er Jahre entwickelt [3].

Die Porengröße dieser schwammartigen Mikrostruktur hängt von der Dauer und der Temperatur der Thermobehandlung ab: je höher die Temperatur bzw. je länger die Thermobehandlung, desto größere Poren resultieren. Ein weiterer die Porengröße beeinflussender Faktor findet sich im Grad der Vorentmischung des Ausgangsmaterials, da dieses ebenfalls einer Schmelze entstammt und somit der kritische Temperaturbereich bereits kurz erreicht wurde. Je geringer die Vorentmischung ist, desto kleinere Poren können erhalten werden. Eine alkalische Nachbehandlung (z. Bsp. mit NaOH) führt zu einer zusätzlichen Aufweitung der Poren. Durch Variation dieser Parameter lässt sich die Porengröße gezielt im

Bereich 1,5 ... 120 nm, bei gleichbleibender Mikrostruktur (z. Bsp. Morphologie des Porensystems und Oberflächenchemie), durchstimmen. Dies ist im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Gläsern (z. Bsp. VYCOR-Glas mit Porengrößen von nur 4 ... 9 nm) ein deutlicher Vorteil. Die Grundlagen zur Herstellung von Controlled Pore Glasses wurden von Haller [4, 5] unter Verwendung der Forschungsergebnisse von Vogel [6] entwickelt.

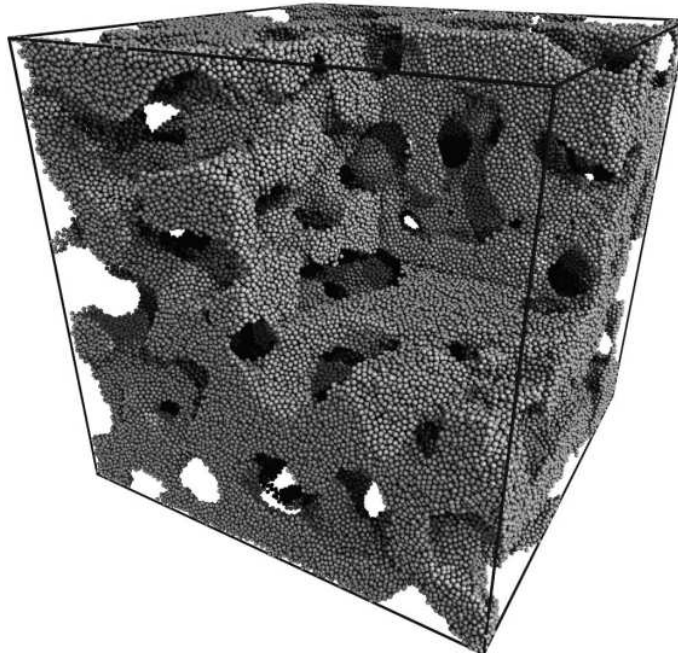


Abbildung 1.1: *Modell eines porösen Glases [7].*

In Abb. (1.1) findet sich ein Modell eines porösen Glases. Deutlich erkennbar sind die homogene Mikrostruktur und die enge Porengrößenverteilung. Da die stofflichen Eigenschaften der porösen Gläser nicht an ihre äußere Geometrie gebunden sind (poröse Membrane, poröse Mikroglasskugeln) lassen sie sich problemlos an die erforderlichen Aufgaben anpassen. Alle verwendeten Proben zeigen eine offene Porosität im Bereich von 25 ... 50 % bei einer spezifischen Oberfläche von bis zu $500 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem SiO_2 Anteil von 96 ... 98 %.

1.2 Konventionelle Charakterisierungsmethoden

Die Klassifizierung der Poren erfolgt laut IUPAC (Internatiol Union of Pure and Applied Chemistry) nach der jeweiligen Porengröße (Porendurchmesser D_P) [8]. Hierbei wird zwischen Mikroporen ($D_P < 2 \text{ nm}$), Mesoporen ($2 \text{ nm} \leq D_P \leq 50 \text{ nm}$) und Makroporen ($D_P > 50 \text{ nm}$) unterschieden. Dieses Kapitel dient der Bestandsaufnahme aktuell gebräuchlicher Techniken zur Charakterisierung der Porengröße und ihren Limitierungen.

Erste Angaben zur Porengröße der verwendeten Proben entstammen Messungen der Technischen Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg unter Verwendung der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption oder der Quecksilberintrusion, welche zuerst vorgestellt werden.

1.2.1 Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption

Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorptionsmessungen sind eine bewährte Methode zur Charakterisierung mesoporöser Materialien. Methodisch beruht diese Messtechnik auf der Adsorption (hervorgerufen durch van-der-Waals Kräfte) und Desorption nicht korrosiver Gase (in diesem Fall Stickstoff) auf der Oberfläche poröser Materialien. Die Temperatur wird nahe dem Siedepunkt des adsorbierenden Gases gewählt ($T_{N_2} = 77,35$ K bei Luftdruck). Der Platzbedarf eines einzelnen Stickstoffmoleküls ist bekannt und beträgt $A_{N_2} = 0,162$ nm². Die Aufnahme einer Adsorptionsisotherme erfolgt durch schrittweise Adsorption des Gases an einem zunächst im Vakuum befindlichen porösen Stoff. In der Messapparatur wird der Gasdruck p vom Vakuum bis zum Sättigungsdampfdruck p_0 erhöht und die Menge des adsorbierten Gases gegen p/p_0 aufgetragen. Eine Umkehrung dieses Verfahrens liefert die entsprechende Desorptionsisotherme. Die verschiedenen auftretenden Isothermen werden nach **Brunauer, Deming, Deming und Teller** (BDDT-Klassifizierung) in fünf verschiedene Typen unterteilt [9]. Eine für mesoporöse Stoffe typische Adsorptions/Desorptionsisotherme ist in die Klasse IV einzuordnen. Die verschiedenen auftretenden Hystereseschleifen werden darüber hinaus in vier Formen (H1 ... H4) unterschieden (IUPAC-Klassifizierung) [10]. Eine typische Isotherme (Typ IV, H1) wie sie für CPG-Proben mit relativ großen Mesoporen ($d > 8$ nm) zu finden ist, ist in Abb. (1.2) dargestellt. CPG-Proben mit kleineren Porendurchmessern weisen eine Typ IV Isotherme mit einer H2 Hystereseschleife auf [11]. Ein für den Typ IV, H2 typisch auftretendes Merkmal ist eine scharfe Stufe im Desorptionszweig in der Nähe des unteren Schließungspunktes der Schleife bei $p/p_0 = 0,42$. Dieser Effekt hängt mit einer möglichen Instabilität des Kondensates zusammen.

Der mittlere Porendurchmesser D_p lässt sich aus der spezifischen Oberfläche O_S und dem, bei vollständig gefüllten Poren, adsorbiertem Volumen V aus

$$D_p = \frac{4V}{O_S}, \quad (1.1)$$

berechnen. Bildet sich auf der Probenoberfläche eine monomolekulare Schicht aus, lässt sich aus der adsorbierten Gasmenge die spezifische Oberfläche wie folgt berechnen:

$$O_S = \frac{A_m N_L V_m}{W V_0}, \quad (1.2)$$

wobei O_S die spezifische Oberfläche in m²/g bezeichnet. Weiterhin bezeichnen A_m die vom adsorbierten Molekül eingenommene Fläche, N_L die Loschmidtsche

Zahl, V_0 das Molvolumen des Adsorptivs unter Normalbedingungen, V_m das zur Ausbildung eines Monolayers benötigte Gasvolumen und W die Einwaage der Probe. V_m lässt sich nach Brunauer, Emmett und Teller [12] mit Zuhilfenahme der sogenannten BET-Gleichung bestimmen:

$$V_{ads} = \frac{V_m C p}{p_0(1 - p/p_0)(1 - p/p_0 + C p/p_0)}, \quad (1.3)$$

wobei p der Gleichgewichtsdruck, p_0 der Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases, C eine temperaturabhängige stoffspezifische Konstante und V_{ads} das bei p adsorbierte Gasvolumen bezeichnen. Durch diese Methode lässt sich V_m rechnerisch oder graphisch ermitteln und liefert im Bereich $p/p_0 = 0,05 \dots 0,3$ gute Ergebnisse.

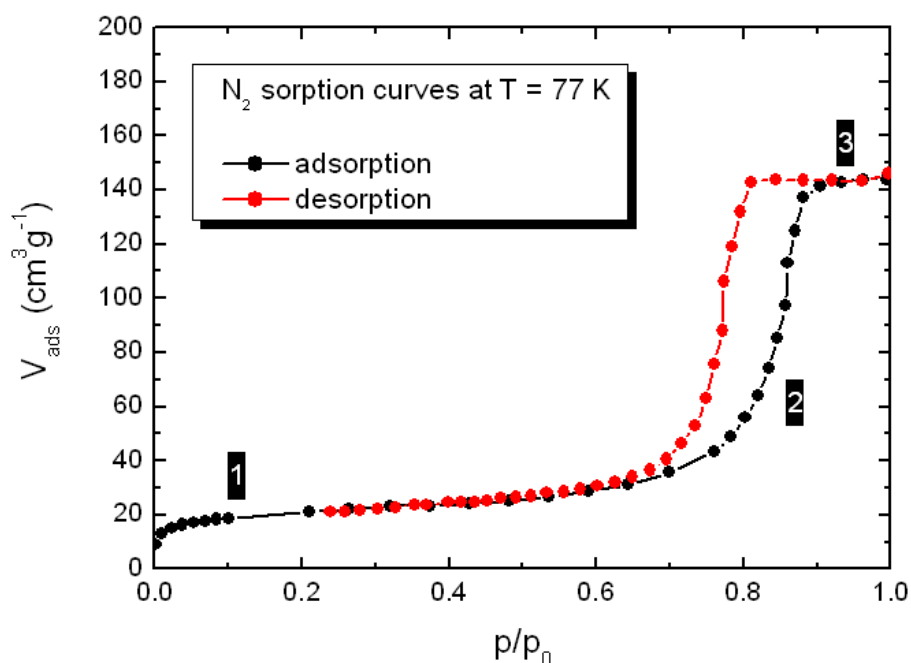


Abbildung 1.2: Typische Adsorptions/Desorptionsisotherme für mesoporöse Stoffe mit größeren Poren (Typ IV, H1). (1) Bestimmung der BET-Oberfläche O_S . (2) Mehrschichtadsorption / Kapillarkondensation. Bestimmung von D_P mit der BJH-Methode. (3) Die Poren sind vollständig gefüllt und das Porenvolumen V lässt sich bestimmen. Eine weitere Druckerhöhung führt zur Bulk Kondensation gasförmig \rightarrow flüssig.

Eine andere Herangehensweise zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers, welche zudem eine Analyse der Porengrößenverteilung ermöglicht, ist die Verwendung der Kelvingleichung:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_l \cos\theta}{RT r_k}. \quad (1.4)$$

γ bezeichnet die Oberflächenspannung, V_l das Molvolumen der kondensierenden Flüssigkeit, θ den Kontaktwinkel und r_k den Kelvin-Radius oder Krümmungsradius. Für zylindrische Poren läßt sich die Porengröße anhand $r_p = r_k + t$ ermitteln, wobei t die Schichtdicke des Adsorbats ist. Das wichtigste Verfahren zur Berechnung von Porengrößenverteilungen ist die von **Barrett, Joyner und Halenda** entwickelte BJH-Methode [13]. Zunächst sind alle Poren mit flüssigem Stickstoff gefüllt ($p/p_0 = 0,995$). Anschliessend wird der Partialdruck schrittweise gesenkt, so daß sich die Poren entsprechend ihres Durchmessers entleeren. Ein Beispiel für die resultierende Porenverteilung $f(r_p) = \Delta V_p / \Delta r_p$ findet sich in Abb. (1.3). Diese Messmethode ist auf einen Gültigkeitsbereich für Porengrößen $D_P > 2$ nm limitiert. In kleineren Poren wird kein Flüssigkeitsmeniskus mehr gebildet, da zu wenige Moleküle vorliegen.

Bei der Anwendung der BJH-Methode gilt es allerdings folgende Empfehlung zu beachten [14]:

- bei Typ IV Isotherme und H1 Hystereseschleife: Analyse des Desorptionszweigs,
- bei Typ IV Isotherme und H2 Hystereseschleife: Analyse des Adsorptionszweigs,
- Auf Grund der Instabilität des Kondensats: Auswertung nur für den Bereich $p/p_0 > 0,42$ zulässig.

Wegen der Beschränkung der Anwendbarkeit der BJH-Methode auf $p/p_0 > 0,42$ ist eine Bestimmung der Porenverteilung einer Probe mit Porengrößen im Bereich 3 ... 4 nm äußerst kritisch [15].

Eine Erklärung der auftretenden Hysterese bei den Sorptionskurven findet sich in der Theorie von Cohan [17,18]. Während der Adsorption in offenen zylindrischen Poren bilden sich keine sphärischen Menisken aus. Die Kapillarkondensation erfolgt aus dem während der Adsorption an der Porenwand entstehenden zylindrischen Film. Die Entleerung einer gefüllten Pore erfolgt hingegen durch Verdampfung an einer sphärischen Oberfläche (halbkugelförmiger Meniskus). Für gleiche Werte von D findet sich folgende Beziehung:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{ads}^2 = \left(\frac{p}{p_0}\right)_{des} . \quad (1.5)$$

Diese Gleichung gibt die Breite der Hystereseschleife für Materialien mit zylindrischen Poren vor.

Eine weitere Theorie zur Erklärung der Hysterese stammt von McBain [19]. Er geht davon aus, das die Poren Hohlräume darstellen, aber durch enge Kanäle begrenzt sind. Eine dieser möglichen Porenform ist die sogenannte

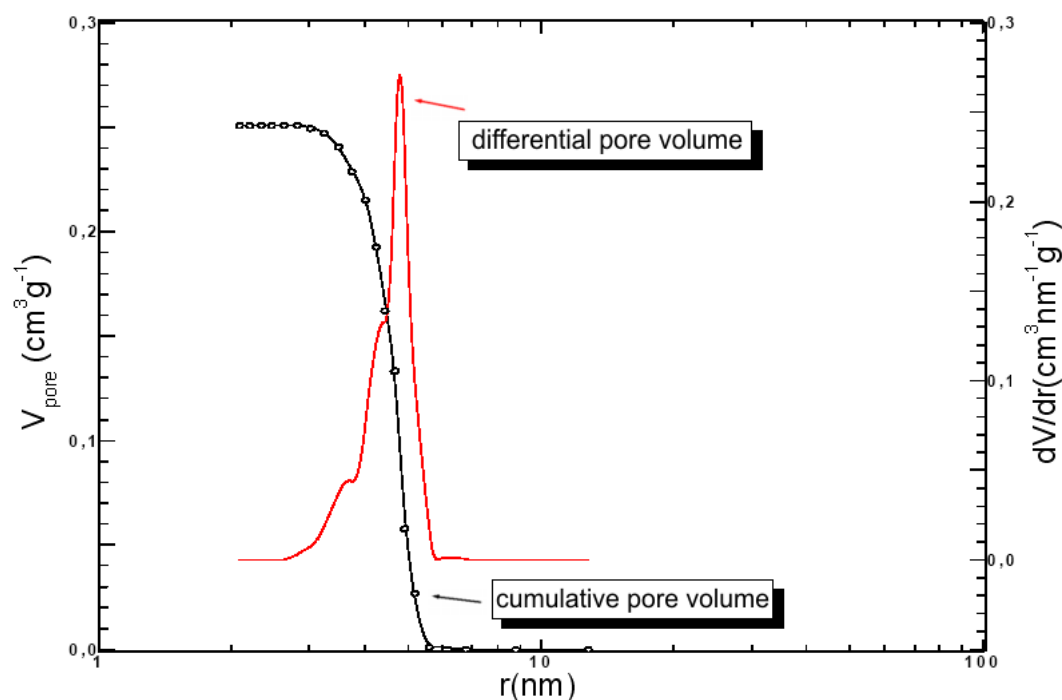


Abbildung 1.3: Porenverteilung nach Anwendung der BJH-Methode auf den Desorptionszweig der Sorptionsisotherme. Aus der Ableitungsfunktion (rot) wird der mittlere Porendurchmesser bestimmt [16].

”Flaschenform”. Bei der Adsorption füllt sich das Porensystem vollständig mit einer Flüssigkeit. Das Entleeren des Porensystems ist jedoch von den Dimensionen der ”Flaschenhälse” abhängig und erfolgt erst bei Dampfdrücken welche dem Gleichgewicht der in den ”Flaschenhälsen” ausgebildeten Flüssigkeitsmenisken zuzuordnen sind. Somit ist das innere Volumen der Pore blockiert.

1.2.2 Quecksilberintrusion

Zur Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung bietet sich auch die Methode der Quecksilberintrusion an. Bei diesem Verfahren wird das sich im Messgefäß befindliche Quecksilber in die zu untersuchenden Poren gepresst. Es besteht ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen angelegtem Druck und entsprechender Porengröße. Nimmt man die Poren als parallele Zylinder an, läßt sich die Porengröße mittels Washburn-Gleichung [20] errechnen:

$$r_P = \left(\frac{2\sigma}{p} \right) \cos\theta, \quad (1.6)$$

wobei σ die Oberflächenspannung (meist 484 mN/m) und θ den Kontaktwinkel (meist 141°) bezeichnen.

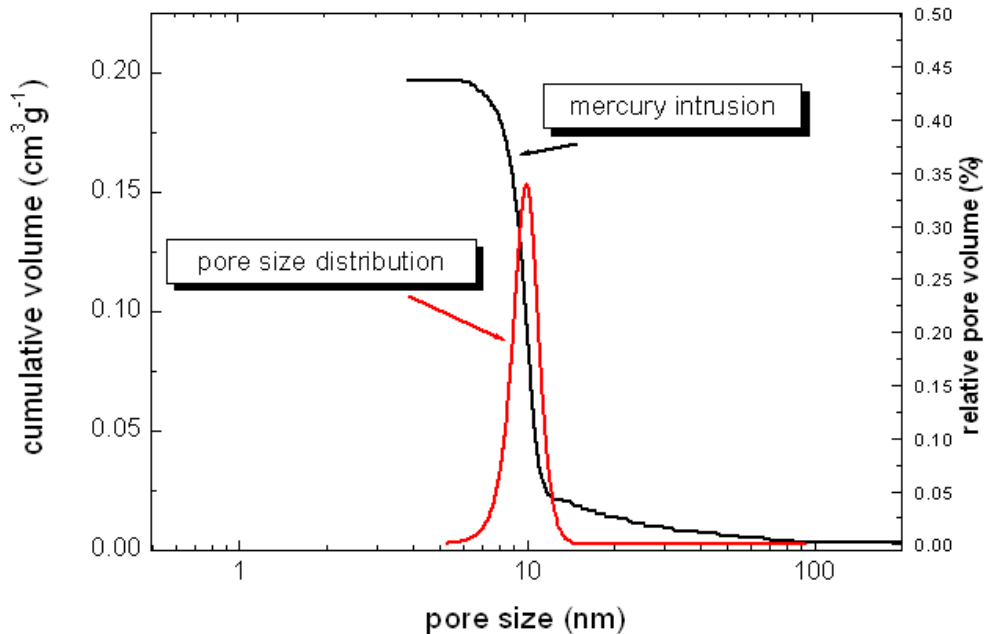


Abbildung 1.4: Quecksilber-Intrusionskurve mit der daraus abgeleiteten Porengrößenverteilung für eine CPG Probe mit einem mittleren Porendurchmesser von 10 nm.

Das Quecksilbervolumen, welches mit sich änderndem äußeren Druck in das Porensystem eindringt, wird gemessen. Das bei einem Druck p_i intrudierte Volumen an Quecksilber V_i repräsentiert das kumulative Volumen aller zugänglichen Poren mit einem Radius gleich oder größer dem nach (1.6) berechneten $r_{P,i}$. Messapparaturen mit einem Maximaldruck von bis zu 4000 bar sind kommerziell erhältlich, was einem minimal nachweisbarem Porendurchmesser von 3,9 nm entspricht.

Die Darstellung der Poren-Volumen-Verteilung erfolgt mit einer logarithmischen Porenradiusachse, bei welcher die gemessenen Gesamtvolumina V_i gegen $\log(r_i)$ aufgetragen werden. Weiterhin wird der Differenzenquotient $(dV/dr)_i$ gegen den Logarithmus des Mittelwertes der Porenradien $\log[(r_i + r_{i+1})/2]$ aufgetragen. Ein Beispiel hierfür findet sich in Abb. (1.4).

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche können verschiedene Porenmodelle wie Zylinder, Konus, Kugel und weitere herangezogen werden. Bei Anwendung des zylindrischen Modells wird die Mantelfläche für jede Porenklasse mit $A_i = 2V_i/r_i$ berechnet. Die kumulative Porenoberfläche wird somit aus der Summe der Mantelflächen aller Porenklassen erhalten. Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, das sich nur ein geringer Teil des intrudierten Quecksilbers in den Verbindungen des Porensystems der Probe befindet.

Eine Hysterese zwischen Intrusions- und Extrusionskurve ergibt sich aus der Kompressibilität des Quecksilbers und aus der Elastizität des Messgefäßes. Bei komplexen Hohlraumstrukturen bleibt darüber hinaus oft ein Teil des Quecksilbers im Porensystem zurück.

Ein mögliches Auftreten von Netzwerkeffekten ist bei der Auswertung der Messdaten zu berücksichtigen, da der Verlauf der Intrusionskurve durch Anordnung und Größe der sich im Porennetzwerk befindlichen Verzweigungen beeinflusst werden kann [15]. Ein verfälschtes Bild der Porengrößenverteilung kann hierbei entstehen.

1.2.3 Elektronenmikroskopie

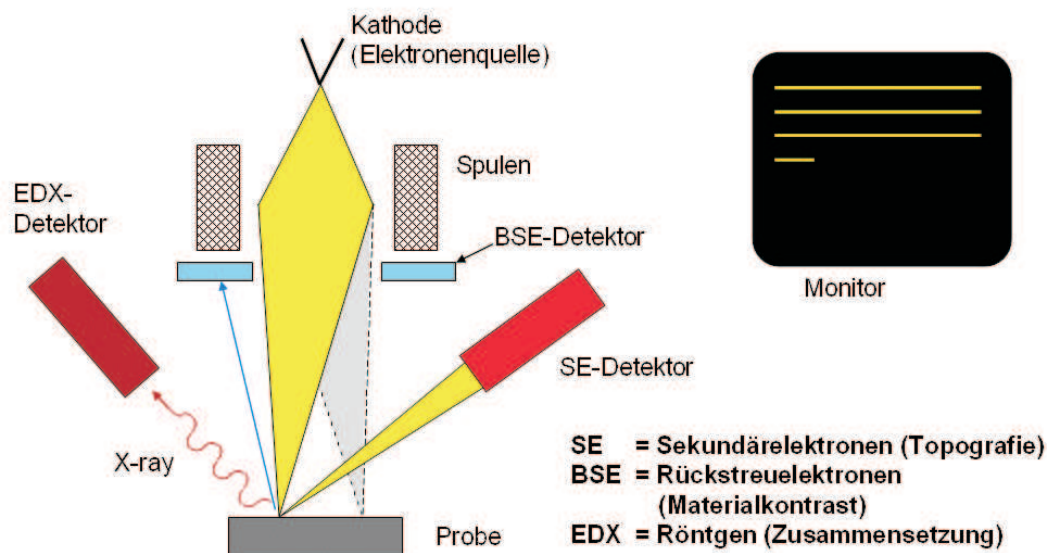


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops.

Eine weitere Methode zur Porengrößenbestimmung ist die Rasterelektronenmikroskopie. Ein scharf fokussierter Elektronenstrahl tastet hierbei die Probenoberfläche rasterförmig ab [21]. Sekundäre und rückgestreute Elektronen werden als Funktion der Position des primären Elektronenstrahls registriert. Der Bildkontrast entsteht durch die unterschiedliche Orientierung der einzelnen Oberflächenstrukturen. Parallel zum Detektor liegende Bereiche der Oberflächenstrukturen erscheinen im Bild heller als die Bereiche einer anderen Orientierung. Sekundäre Elektronen werden von den Oberflächenregionen der Probe erzeugt und sind durch eine verhältnismäßig geringe Energie (5 ... 50 eV) gekennzeichnet. Die rückgestreuten Elektronen entstammen den tiefer liegenden Regionen der Probe und liefern Informationen über deren Zusammensetzung. Schwerere Elemente streuen hierbei stärker und erscheinen somit heller.

1.2. KONVENTIONELLE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

In Abb. (1.5) findet sich der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Die untere Auflösungsgrenze moderner Rasterelektronenmikroskope liegt bei etwa 5 nm. Höhere Auflösungen ermöglichen Transmissionselektronenmikroskope. Ein Einsatz zur Bestimmung von Porengrößen der CPG Proben erweist sich jedoch als schwierig, da sich bei einer herkömmlichen Probenpräparation das Glas auflädt und somit eine Untersuchung der Probe unterbunden wird. Es ist zwar möglich die Probe mit z. Bsp. Gold zu bedampfen was eine Aufladung der Probe verhindert, jedoch führt eine Bedampfung gerade bei sehr kleinen Strukturen zu einer Maskierung und somit einer Fehlinterpretation der Struktur. Einige Aufnahmen einer mit Gold bedampften porösen Mikroglasskugel mit einem mittleren Porendurchmesser D_P von 50 nm finden sich in Abb. (1.6).

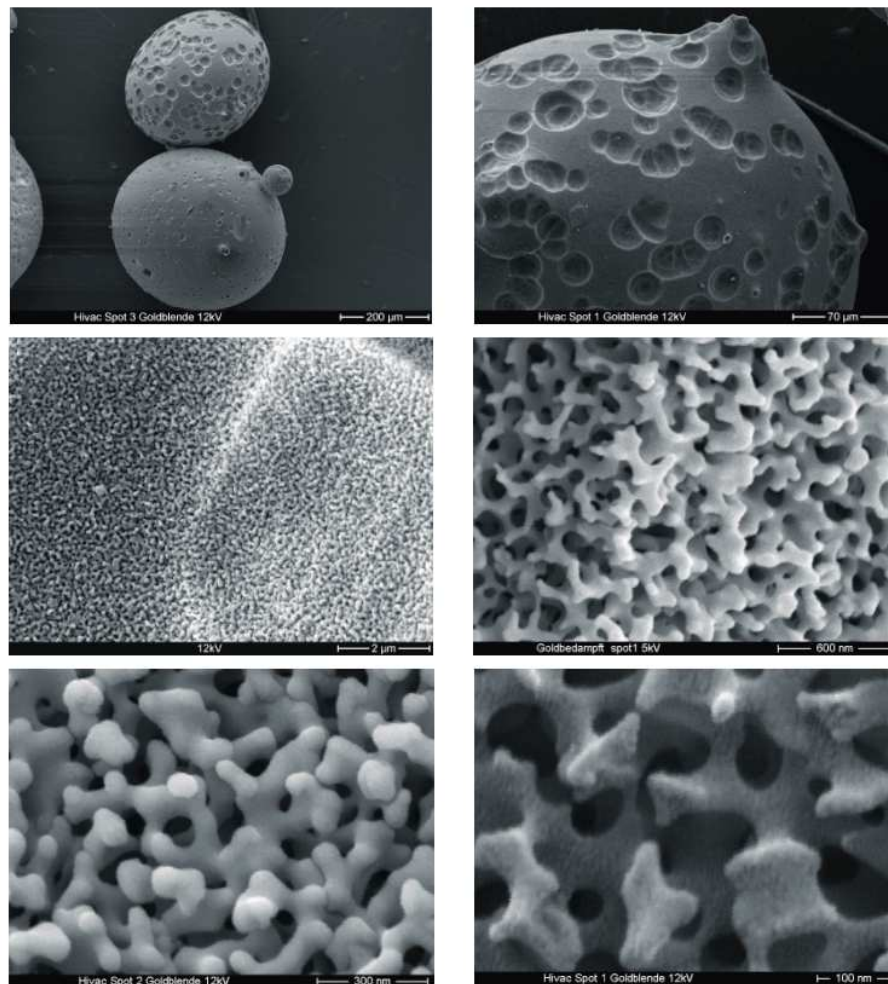


Abbildung 1.6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Vergrößerung einer mit Gold bedampften porösen Mikroglasskugel mit einem mittleren Porendurchmesser $D_P = 50 \text{ nm}$ [11].

1.2.4 Röntgenkleinwinkelstreuung

Eine Methode welche verstärkt zur Charakterisierung der Mikrostruktur poröser Stoffe eingesetzt wird, ist die **Röntgenkleinwinkelstreuung** (RKWS). Diese Streuung resultiert aus der Interferenz von Beugungswellen an Objekten mit Durchmessern zwischen 2 ... 100 nm [22] und ist im Bereich $2 \sin \theta / \lambda < 1 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten.

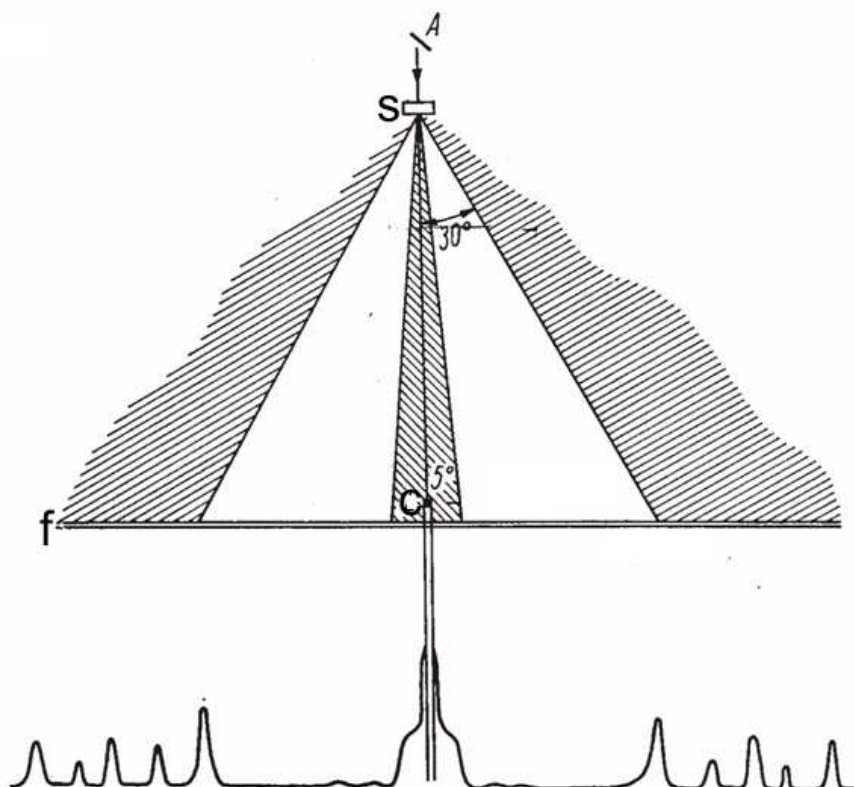


Abbildung 1.7: Bereiche der normalen Streuung der Röntgenstrahlen und der Kleinwinkelstreuung (bis $\sim 5^\circ$). Um einen Informationsverlust in der Kleinwinkelstreuung zu vermeiden wird der die Probe (s) durchdringende Primärstrahl vor dem Röntgenfilm (f) von einem Primärstrahlfänger (c) gefiltert [23].

In den Streukurven sind Informationen über spezifische Oberfläche, Porendurchmesser und Durchmesser von Wänden oder Partikeln der porösen Materialien enthalten. Die Oberfläche S zwischen zwei Phasen konstanter Elektronendichte (ρ_i^{e+}) ist nach [24, 25] durch

$$S = \left[\frac{16\pi^2}{(\rho_1^{e+} - \rho_2^{e+})^2} \right] \lim_{s \rightarrow \infty} [s^3 I(s)] \quad (1.7)$$

wobei

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \approx \frac{2\theta}{\lambda}$$

gegeben. 2θ beschreibt den Beugungswinkel, λ die Wellenlänge und $I(s)$ die Streuintensität. Für poröse Materialien sind die Elektronendichten ρ_i^{e+} durch Luft (in den Poren) und durch den Stoff selbst gegeben. Die Bestimmung der Oberfläche erfolgt durch Vergleich verschiedener Proben auf relativer Basis. Sind die Streubereiche einer bestimmten Ordnungsreichweite L (z. Bsp. 30 nm) einer Probe (Poren, Wände) durch gleiche Porensymmetrie, aber unterschiedliche Porengröße gekennzeichnet lässt sich die Streuintensität $I(s)$ wie folgt ausdrücken:

$$I(s) = \int_0^L P(D_P) i(D_P, s) dD_P. \quad (1.8)$$

$P(D_P)$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeitsdichte der Porengröße D_P und $i(D_P, s)$ die Streuintensität des Bereichs mit dem Durchmesser D_P . Die populärste Methode $P(D_P)$ aus der RKWS-Kurve zu erhalten ist die Theorie der **Chord-Length-Distribution** (CLD - Sehnenlängenverteilung). Hierbei wird die gemessene Streukurve mittels Fourier-Transformation in eine Korrelationsfunktion $\zeta(D_P)$ überführt aus deren zweiter Ableitung die Größenverteilung der Sehnenlängenabschnitte ermittelt werden kann. In Kombination mit den voran beschriebenen Charakterisierungsmethoden werden Informationen über Größe und Größenverteilung von Poren, Wänden und Partikeln transparent. Grundlegende Arbeiten zur CLD-Methodik finden sich in [26], aktuelle Anwendungen und Erweiterungen in [27–33]. Analog ist auch die **Neutronenkleinwinkelstreuung** (NKWS) einsetzbar [34, 35]. Die Messkurven lassen sich ebenso mit Hilfe der CLD-Theorie auswerten.

Alle vorgestellten Charakterisierungsmethoden weisen bestimmte Limitierungen auf:

- Die Rasterelektronenmikroskopie lässt nur Aussagen über Porengrößen $D_P > 5$ nm zu. Eine Kontrastverbesserung ist zwar mit der Transmissions-elektronenmikroskopie möglich, jedoch ist die Probenpräparation nicht trivial.
- Die Methode der Quecksilberintrusion ist auf Porengrößen $D_P > 3.9$ nm und auf eine offene Porosität beschränkt. Darüber hinaus wird die Probe durch Rückstände von Quecksilber verunreinigt und muss gesondert entsorgt werden.
- Die Anwendung der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption ist ebenfalls an eine offene Porosität gebunden. Die Analyse der Porengrößenverteilung ist ebenso problematisch und es wird empfohlen diese auf mittlere Porengrößen $D_P > 4$ nm zu beschränken.
- Die Anwendung der CLD-Methode auf die Messkurven der Röntgenkleinwinkelstreuung hat Nachteile in der Interpretation der Messdaten, da

Poren und gleichermassen auch Porenwände Maxima in der Sehnenlängenverteilung liefern. Eine genaue Zuordnung der Effekte kann nur durch Anwendung einer anderen Messtechnik erfolgen. Ebenso ist die Auswertung der Daten mit erheblichem mathematischen Aufwand verbunden.

Eine Messmethode welche gerade im Bereich 0,5 ... 10 nm am empfindlichsten und für offene und geschlossene Porensysteme gleichermassen geeignet ist, findet sich in der **Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie** (PALS). Die Grundlagen dieser Messtechnik werden im folgenden erläutert.

Kapitel 2

Grundlagen der Positronenspektroskopie

Die Existenz des Positrons, (e^+), wurde im Jahre 1928 von Dirac vorhergesagt (Dirac-Gleichung, relativistische Gleichung des Elektrons) [36]. Vier Jahre später entdeckte Andersen Teilchen in der Höhenstrahlung [37] welche letztendlich 1942 durch Beringer und Montgomery als Positronen identifiziert wurden [38]. Positronen haben die selben grundlegenden Eigenschaften wie Elektronen, (e^-), besitzen aber eine entgegengesetzte, positive Ladung. Auf Grund der fortwährenden Weiterentwicklungen in der Kurzzeitmeßelektronik, konnten Ende der 1960er Jahre erstmals Untersuchungen zur Wechselwirkung von Positronen in Festkörpern durchgeführt werden. Es fand sich ein direkter Zusammenhang zwischen den bei der Annihilation (Auslöschung, Zerstrahlung) eines Elektron-Positron Paares entstehenden Gammaquanten und dem Elektronenimpuls. Des Weiteren wurde eine Abhängigkeit der Annihilationsparameter vom Defektzustand (Leerstellen, Versetzungen) der Probe beobachtet, was auf lokale Änderungen der Elektronendichte zurück zu führen ist.

Das Positron als Sonde für Defekte wird in drei verschiedenen Messtechniken eingesetzt, welche im folgenden erläutert werden und in Abb. (2.1) schematisch dargestellt sind.

2.1 Die Positronenquelle

Positronen entstehen in der Regel beim β^+ -Zerfall radioaktiver Isotope. Im Laboraufbau wird das künstliche Isotop ^{22}Na ($^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma$) verwendet, da es sich durch eine relativ hohe Positronenausbeute auszeichnet (siehe Abb. (2.2)). Die Halbwertszeit dieses Materials liegt bei 2,6 Jahren, wohingegen die biologische Halbwertszeit nur einige Tage beträgt und somit selbst bei versehentlicher Kontamination des Laborpersonals nur eine geringe Gefährdung besteht. Da neben dem Positron nahezu zeitgleich ein 1,27 MeV γ -Quant emittiert wird, eignet sich dieses Quellmaterial besonders zur Lebensdauerspektroskopie

KAPITEL 2. GRUNDLAGEN DER POSITRONENSPEKTROSKOPIE

bei Verwendung eines Start-Stop Koinzidenz Gamma Spektrometers. Die von der Quelle emittierten Positronen sind statistisch über alle Raumwinkel gleichverteilt und haben eine breite Energieverteilung zwischen 0 und 540 keV.

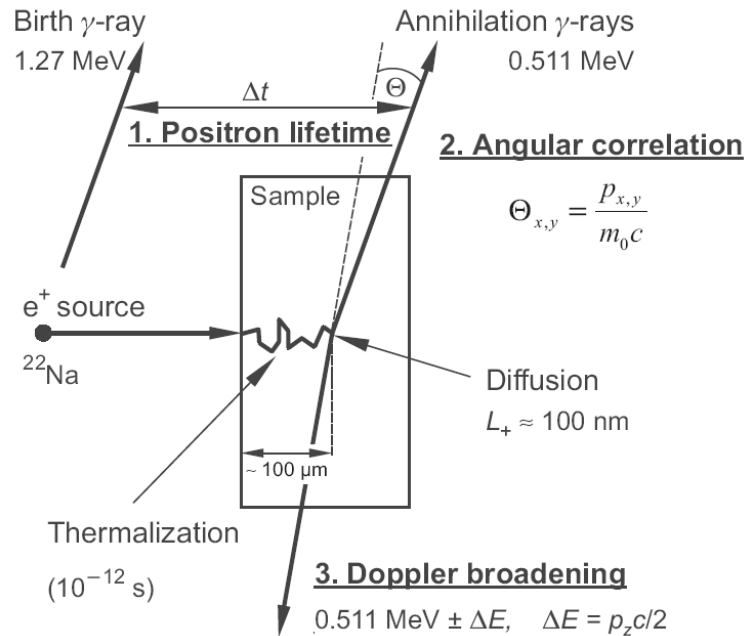


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Methoden der Positronenannihilation. Die von einer radioaktiven Quelle (hier ²²Na) emittierten Positronen dringen in die Probe ein, thermalisieren innerhalb weniger Picosekunden und diffundieren bis zu einigen hundert Nanometern bis sie schließlich mit einem Elektron zerstrahlen. Die bei der Annihilation ausgesendeten Information können in unterschiedlicher Art und Weise gemessen werden. (1) Die Positronenlebensdauer wird als Zeitdifferenz zwischen dem Auftreten des 1,27 MeV γ -Quants und dem 511 keV γ -Quants registriert. (2) Die Winkelabweichung der γ -Quanten von der Kollinearität lässt sich mittels Winkelkorrelation der Annihilationsstrahlung messen. (3) Die Dopplerverbreiterungsspektroskopie liefert Informationen über die Energieverschiebung der 511 keV Annihilationslinie. [39]

Die Herstellung von Laborquellen definierter Quellstärke gestaltet sich ebenfalls recht einfach. Hierbei wird das als wässrige Lösung vorliegende Natriumsalz (Natriumchlorid oder Natriumacetat) auf extrem dünne Aluminiumfolie getropft und eingedampft. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt bis sich die gewünschte Quellstärke eingestellt hat. Der kontaminierte Bereich der Folie wird nun herauspräpariert und von einer zweiten Folie allseitig umschlossen und versiegelt.

Weitere Isotope wie ⁶⁴Cu, ⁵⁸Co, usw. lassen sich ebenfalls verwenden, sind aber weniger verbreitet.

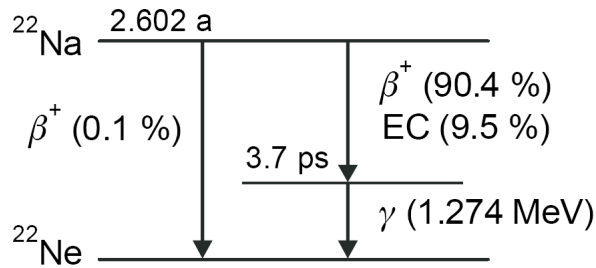


Abbildung 2.2: Zerfallsschema des im Laboraufbau verwendeten künstlichen Isotops ^{22}Na . Über 90 % des ^{22}Na zerfällt unter Aussendung eines Positrons und eines Neutrinos in einen angeregten Zustand von ^{22}Ne . Dieses relaxiert nach 3,7 ps unter Aussendung eines 1,27 MeV γ -Quants in den Grundzustand. Weitere statistisch unwahrscheinlichere Zerfallsprozesse sind der Elektroneneinfang (EC) und eine direkte Umwandlung in den Ne Grundzustand. [39]

2.2 Die Probenpräparation

Die Probenpräparation erfolgt in "Sandwichgeometrie" (siehe Abb. (2.3)), wobei die Quelle von zwei identischen Probenstücken umschlossen wird. Die mittlere Eindringtiefe der Positronen lässt sich nach [40] wie folgt berechnen:

$$\bar{z} = A \frac{E^r}{\rho}. \quad (2.1)$$

A und r sind empirische Parameter, E ist die Energie der Positronen und ρ die Dichte der Probe. Häufig genutzte Werte für die empirischen Parameter sind $A = 4 \mu\text{g cm}^{-2}\text{keV}^{-r}$ und $r = 1,6$.

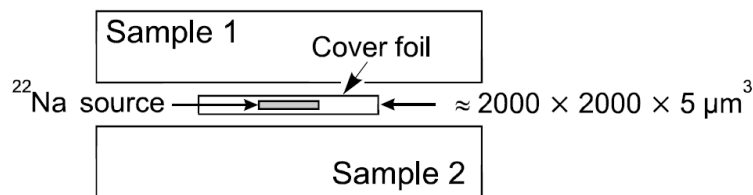


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des "Probe-Quelle-Sandwichs". Eine minimale Probendicke ist erforderlich, um zu gewährleisten, dass ein Großteil der Positronen in der Probe annihilieren. [39]

Setzt man für E die maximale Positronenenergie von 540 keV ein, lässt sich bei bekannter Dichte die minimal nötige Probendicke errechnen, um eine Annihilation aller (~ 99 %) implantierter Positronen in der Probe zu gewährleisten. Für SiO_2 beträgt die Dichte zwar $\rho_{\text{SiO}_2} \sim 2,2 \text{ g/cm}^{-3}$, allerdings wurde, um die Porosität des Glases mit in Betracht zu ziehen, in der Rechnung eine Dichte von $\rho = 1 \text{ g/cm}^{-3}$ verwendet. Somit ergibt sich eine nötige Probendicke von

$d_{min} = 1$ mm. Da die Positronenenergie aber einer Verteilung unterliegt und somit nur ein Teil der Positronen die Maximalenergie von 540 keV aufweisen, sind Probendicken im Bereich 300 ... 500 μm ohne Bedenken ebenfalls zu verwenden.

2.3 Wechselwirkungen von Positronen in Materie

Treffen die von der Quelle emittierten Positronen auf eine Festkörperoberfläche, werden sie elastisch rückgestreut oder dringen in das Material ein. Bei Eintritt in einen festen oder flüssigen Stoff verlieren die Positronen innerhalb weniger ps ihre, im Vergleich zur thermischen Energie viel größere, kinetische Energie. Dieser, Thermalisation genannte, Energieabbau erfolgt durch verschiedene unelastische Wechselwirkungen (Streuprozesse) mit Elektronen und Phononen. Schließlich erreichen die Positronen ein thermisches Gleichgewicht mit den Phononen entsprechend einer Energie von $E_{kin} = 3kT/2 = 0,025$ eV bei 300 K, wobei k die Boltzmann-Konstante beschreibt und T die absolute Temperatur darstellt.

Zur weiteren Diskussion empfiehlt sich eine Unterscheidung zwischen Stoffen welche freie Elektronen aufweisen (Metalle und Halbleiter) und Stoffe ohne freie Elektronen (Polymere, poröse Gläser, Flüssigkeiten, Gase).

2.3.1 Positronen in Metallen und Halbleitern

Sobald die Positronen thermalisiert sind, können sie sich durch den Kristall bewegen. Diese Bewegung lässt sich als Diffusion in einem homogenen Medium beschreiben. Die Diffusionsweglänge ist hierbei viel kleiner als die Eindringtiefe und beträgt typischerweise $\sim 100 \dots 200$ nm [41]. Während der Diffusion zerstrahlen die Positronen nach einer mittleren Lebensdauer von 100 ... 500 ps unter Aussendung zweier nahezu kollinear γ -Quanten der Energie 511 keV. Liegen Strukturdefekte wie z. Bsp. Einfach- oder Doppelleerstellen, Versetzungen oder ähnliches vor, bilden diese Defekte attraktive Potentiale für das Positron. Gelangt das Positron in den Bereich einer solchen Positronenhaftstelle kann es dort bis zur Zerstrahlung lokalisiert werden. Dieser Vorgang wird als *Trapping* (Einfang) bezeichnet. Während der Diffusion spüren die Positronen das abstossende Potential der Atomrümpfe. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons hat somit im Zwischengitterbereich ein Maximum. Der Positroneneinfang durch eine Leerstelle lässt sich durch den lokal fehlenden Atomrumpf und dem am Ort der Leerstelle vorherrschenden Elektronenüberschuss erklären. Das lokalisierte Positron weist ein, im Vergleich zu einem sich frei im Kristall bewegenden Positron, um die Bindungsenergie E_B erniedrigtes Energieniveau auf. Bei Leerstellen in Halbleitern ist der Positroneneinfang von der Übergangswahrscheinlichkeit in den lokalisierten Zustand abhängig. Die Übergangsrate in den Defekt D (Einfang- oder Trappingrate κ_D) ist proportional

zur Defektkonzentration C_D [42]:

$$\kappa_D = \mu_D C_D. \quad (2.2)$$

Der Trappingkoeffizient μ_D ist eine Funktion des jeweiligen Defektes und des untersuchten Materials. Darüber hinaus ist der Trappingkoeffizient sehr stark vom Ladungszustand des Defektes abhängig [43]. In defektfreiem Material findet nur eine schwache Lokalisierung des Positrons statt [44]. Eine Übersicht der Positronenpotentiale für verschiedene Defekte findet sich in Abb. (2.4). Durch die abstossende Wirkung des positiven Coulomb-Potentials ($V_+(r) = 1/(\epsilon_0 r)$) bei einer positiv geladenen Leerstelle ist der Trappingkoeffizient so klein das ein Einfang praktisch vernachlässigt werden kann. Daher ist es bisher nicht gelungen positiv geladene Leerstellen nachzuweisen [39, 43, 45]. Defekte mit größerem offenem Volumen, wie z. Bsp. Leerstellenagglomerate, lokalisieren Positronen stärker und der Trappingkoeffizient steigt proportional zur Anzahl der agglomerierten Leerstellen [46].

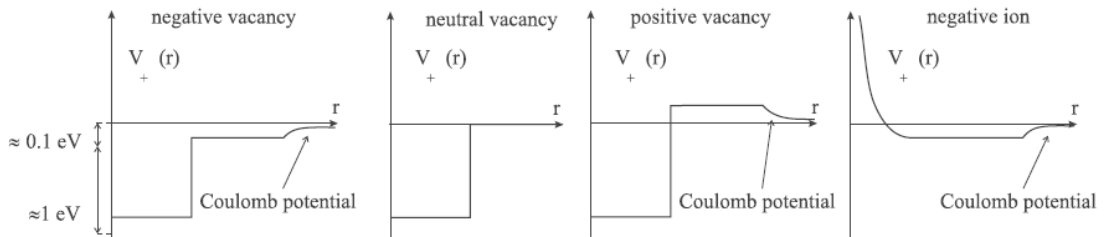


Abbildung 2.4: Positronenpotentiale für ein negativ geladenes Ion und neutrale, negativ und positiv geladene Leerstellen. Dem Potentialtopf der negativen Leerstelle ist das attraktive Coulomb-Potential der Ladung überlagert. Das Coulomb-Potential der positiven Leerstelle wirkt hingegen repulsiv. Auf Grund der relativ delokalisierten Ladung werden die Coulomb-Potentiale bei einem bestimmten Radius r abgeschnitten. Der Anstieg des Potentials hin zu kleinen Radien beim negativen Ion ist der abstossenden Wirkung des positiven Atomrumpfes geschuldet [43].

Die quantitative Beschreibung des Positroneneinfangs erfolgt über phänomenologische Modelle. Erste Ansätze für das Trapping-Modell stammen von Bertolaccini und Dupasquier [47] bzw. Connors et al. [48] und wurden später verallgemeinert [42, 49]. Für die Anwendung des Trappingmodells wird folgendes vorausgesetzt:

- kein Einfang von Positronen während der Thermalisation,
- keine Wechselwirkung der Positronen untereinander,
- homogene Defektverteilung.

Die Beschreibung erfolgt in Form von Ratengleichungen. Für N Defekte erhält man $(N+1)$ gekoppelte Differentialgleichungen. Einige Beispiele für verschiedene Kombinationen von Defekttypen finden sich z. Bsp. in [39].

Die Lebensdauer des Positrons ist umgekehrt proportional zur Überlappung von Elektronendichte und Positronendichte. Je mehr Elektronen sich in der Umgebung des Positrons befinden, desto schneller annihiliert das Positron. In einem Defekt spüren die Positronen eine geringere lokale Elektronendichte und weisen eine höhere Lebensdauer als im defektfreien Material auf. Somit lassen sich aus der Lebensdauer Rückschlüsse auf den Defekttyp ziehen.

2.3.2 Positronium in Polymeren und porösen Gläsern

Kollidiert ein Positron mit einem Elektron findet eine Annihilation statt, oder es bildet sich ein gebundenes Elektron-Positron Paar, bei welchem sich Elektron und Positron um einen gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Dieser gebundene Zustand, welcher als Positronium (Ps) bezeichnet wird, lässt sich formal wie ein Wasserstoffatom behandeln. Die Schrödinger Gleichung für Ps ist derer für Wasserstoff identisch. Einzig die reduzierte Masse des Wasserstoffs ist zu halbieren [50]. Die Energieeigenwerte des Ps liegen dicht bei der Hälfte der entsprechenden Eigenwerte für das Wasserstoffatom. Für die Ps-Bindungsenergie ergibt sich somit $E_B^{Ps} = 6,8$ eV. Im Grundzustand und im Vakuum entspricht der mittlere Durchmesser des Ps dem Doppelten des Bohrschen Atomradius $d = 2a_0 = 0,106$ nm. Der experimentelle Nachweis von Positronium gelang erstmals im Jahre 1951 [51, 52].

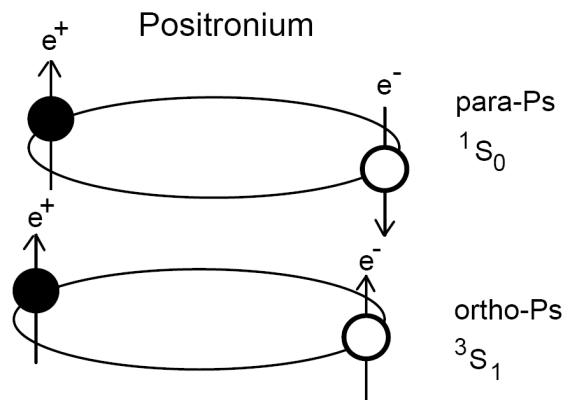


Abbildung 2.5: Das Positronium-Atom in seinen beiden Grundzuständen als para-Positronium (p -Ps) und ortho-Positronium (o -Ps).

Die Bildung von Positronium wurde in Ionenkristallen, Oxiden, anorganischen Gläsern, organischen und anorganischen molekularen Feststoffen und Flüssigkeiten sowie in Gasen beobachtet. In Festkörpern mit freien Elektronen (Metalle,

Halbleiter) tritt keine Ps-Bildung ein. Es gibt verschiedene Modelle welche die Bildung von Positronium beschreiben (zusammenfassend in [53] dargestellt). Die erste Theorie stammt von Ore [54]. Er geht davon aus, das ein Positron in der Endphase seiner Thermalisation auf ein Atom oder Molekül im Kristall stößt, dieses ionisiert und mit dem frei gesetzten Elektron Ps bildet. Ein weiteres weithin akzeptiertes Modell stammt von Mogensen [55]. Sein Spur-Modell besagt, das thermalisierte Positronen im Endbereich ihrer Ionisationsspur zu einem der freigesetzten Elektronen wandern und somit Positronium bilden.

Gemäß den möglichen Spineinstellungen liegt Positronium in zwei verschiedenen Grundzuständen vor, wie schematisch in Abb. (2.5) dargestellt ist. Der Singulett-Zustand 1S_0 wird *para*-Positronium (*p*-Ps) genannt. Die Spins von Elektron und Positron sind hierbei antiparallel ausgerichtet. Im Vakuum zerstrahlt das *p*-Ps unter Aussendung zweier 511 keV γ -Quanten nach einer sehr kurzen Lebensdauer von $\tau_0^{p-Ps} \sim 0,125$ ns. Der theoretisch berechnete Wert liegt bei 0,12391 ns [56].

Beim *ortho*-Positronium (*o*-Ps) genannten Triplett-Zustand 3S_1 sind die Spins von Elektron und Positron parallel ausgerichtet. Die intrinsische Zerstrahlung im Vakuum erfolgt auf Grund von Spin- und Paritätserhaltung unter Aussendung dreier γ -Quanten mit der Voraussetzung $\sum_{i=1}^3 E_{\gamma_i} = 1022$ keV nach einer extrem langen Lebensdauer von $\tau_0^{o-Ps} \sim 142$ ns (theoretisch 142,08 ns; experimentell zu 141,88 ns bestimmt [57]). Das statistische Gewicht des Triplett-Zustandes ist dreimal so groß wie das des Singulett-Zustandes. Aus diesem Grund wird dreimal soviel *o*-Ps wie *p*-Ps gebildet. In Materie spürt das *p*-Ps auf Grund seiner kurzen Lebensdauer kaum die Umgebung und zerstrahlt. Das langlebige *o*-Ps hingegen kann vor seiner intrinsischen Zerstrahlung durch eine Vielzahl möglicher Prozesse annihilieren oder zu *p*-Ps umgewandelt werden, was als Quenching bezeichnet wird [53]. Die häufigste Reaktion von *o*-Ps in Materie ist der pick-off Zerfall (Abb. (2.6)). Die Wellenfunktion des Positrons überlappt mit Elektronen der Umgebung ausserhalb des Positroniums. Findet sich ein Elektron mit passendem Spin (Antiparallel zum Positron) zerstrahlt das Positron mit diesem unter Emission zweier γ -Quanten der jeweiligen Energie von 511 keV. In makromolekularen Stoffen, wie z. Bsp. porösen Gläsern oder amorphen Polymeren, ist das Ps in den Hohlräumen lokalisiert. Durch Kollision des *o*-Ps mit den Hohlraum bildenden Molekülen kommt es zur pick-off Annihilation und somit zur Verkürzung der Lebensdauer. Je kleiner der Hohlraum ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der pick-off Zerstrahlung. Somit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen *o*-Ps Lebensdauer und Porengröße.

Wie später gezeigt wird lässt sich unter Verwendung geeigneter Modelle die mittlere Porengröße einer Probe direkt aus der gemessenen Lebensdauer des *ortho*-Positronium bestimmen.

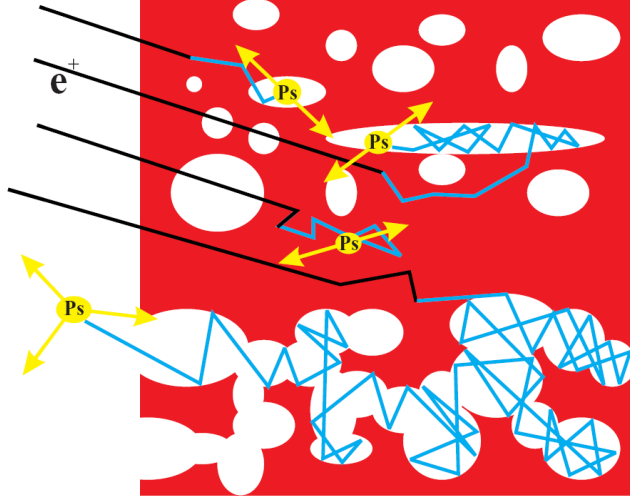


Abbildung 2.6: Veranschaulichung des pick-off Zerfalls. Die Lebensdauer des ortho-Positroniums wird als Funktion der Porengröße herabgesetzt. Der pick-off Zerfall erfolgt unter Emission von zwei γ -Quanten. Ist die Pore groß genug, oder verlässt das ortho-Positronium die Probe, kommt es zur intrinsischen Annihilation unter Emission dreier γ -Quanten [58].

2.4 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie

Die Positronenlebensdauer τ ist eine Funktion der Elektronendichte am Annihilationsort. Die Annihilationsrate λ , wobei $\lambda = 1/\tau$, ist durch die Überlappung von Elektronendichte $n_-(\mathbf{r})$ und Positronendichte $n_+(\mathbf{r}) = |\psi^+(\mathbf{r})|^2$ zu

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\psi^+(\mathbf{r})|^2 \gamma d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

gegeben [59], wobei r_0 den klassischen Elektronenradius definiert, c für die Vakuumlichtgeschwindigkeit steht und \mathbf{r} den positionsbeschreibenden Vektor darstellt. Der sogenannte Enhancement-Faktor, der die Erhöhung der Elektronendichte Δn_- am Ort des Positrons, hervorgerufen durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen Positron und Elektron, beschreibt ist durch $\gamma = \gamma[n_-(\mathbf{r})] = 1 + \Delta n_-/n_-$ gegeben.

Wie bereits beschrieben ist die Positronenlebensdauer in einer Leerstelle auf Grund der lokal erniedrigten Elektronendichte Defekt-spezifisch im Vergleich zur defektfreien Lebensdauer erhöht, bzw. im Falle makromolekularer Stoffe die Vakuumlebensdauer des ortho-Positronium Porengrößen-spezifisch herabgesetzt. Die Grundlagen der Lebensdauerermessung und der Analyse des Lebensdauerpektrums sollen im folgenden erläutert werden.

2.4.1 Die Lebensdauerermessung

Die konventionelle Lebensdauerermessung ist möglich, da nahezu zeitgleich mit der Entstehung des Positrons im Isotop ^{22}Na ein γ -Quant der Energie 1,27 MeV ausgesandt wird. Das Auftreten dieses γ -Quants lässt sich als Startsignal verwenden. Bei der Annihilation des Positrons (bzw. des Positroniums) innerhalb der Probe entstehen zwei γ -Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV. Eines dieser Quanten bildet das Stoppsignal. Die Lebensdauer eines einzelnen Ereignisses lässt sich als Zeitdifferenz zwischen dem Auftreten des 1,27 MeV γ -Quants und eines der 511 keV γ -Quanten messen.

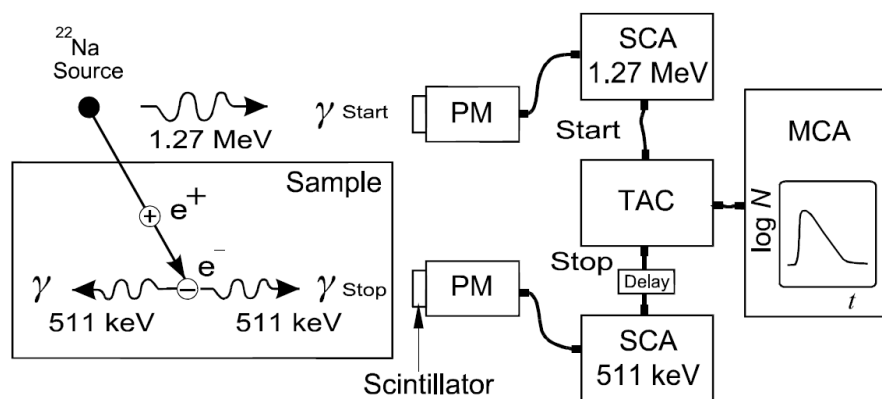


Abbildung 2.7: Schema des experimentellen Laboraufbaus zur Lebensdauerermessung in fast-fast-coincidence. Die Lebensdauer wird als Zeitdifferenz zwischen Auftreten des 1,27 MeV Start- γ -Quants und Registrierung eines der beiden aus der Annihilation stammenden 511 keV Stop- γ -Quanten gemessen. Durch Szintillator und Photovervielfacher (*Photomultiplier* - PM) werden die γ -Quanten in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die Amplitude dieses Signals ist der jeweiligen Energie proportional. Die Unterscheidung von Start- und Stoppsignal erfolgt mittels Constant-Fraktion-Diskriminatoren (*Single-Channel-Analyzer* - SCA). Der Zeit-Amplituden-Konverter (*Time-to-Amplitude Converter* - TAC) wandelt die Zeitdifferenz in einen Spannungspuls, wobei die Impulshöhe zeitproportional ist. Diese Pulse werden in einem Vielkanalanalysator (*Multi-Channel-Analyzer* - MCA) als Lebensdauerspektrum $N(t)$ gespeichert [39].

Die Aktivität der Positronenquelle ist so zu wählen, dass sich im Mittel nur ein Positron in der Probe befindet. Somit wird sicher gestellt, dass es zu keiner Vermischung von Start- und Stoppsignalen aus verschiedenen Annihilationen kommt. Als γ -Detektoren werden Szintillatoren (z. Bsp. Plastikszintillatoren oder Bariumfluorid-Kristalle) kurzer Abklingzeit verwendet, welche an Photovervielfacher gekoppelt sind. Das Ausgangssignal der Photovervielfacher entspricht einem analogen elektrischen Puls, dessen Impulshöhe proportional zur Energie des γ -Quants ist. Eine Unterscheidung zwischen Start- und Stoppsignal erfolgt

an schnellen Constant-Fraction-Diskriminatoren, wobei die Energiefenster der Diskriminatoren entsprechend auf Start- und Stoppsignal eingestellt sind. Die Ausgangspulse der Diskriminatoren starten bzw. stoppen wiederum einen Zeit-Impulshöhen-Konverter. Hierbei wird die Zeitdifferenz durch spannungskonstante Aufladung eines Kondensators in einen zeitproportionalen Spannungspuls umgewandelt. Ein Vielkanalanalysator speichert letztendlich die einzelnen Ereignisse nach einer analog-digital Umwandlung. Hierbei repräsentieren die Kanalnummern im Vielkanalanalysator die Zeitskala. Der Zeitnullpunkt des Lebensdauerspektrums lässt sich mit Hilfe eines zwischen Stop-Diskriminator und Zeit-Impulshöhen-Konverter angebrachten Delaykabels in den linear arbeitenden Bereich des Vielkanalanalysators verschieben. Dieser in Abb. (2.7) schematisch dargestellte experimentelle Laboraufbau wird als Fast-Fast-Prinzip bezeichnet (Zeitmessung und Energieselektion erfolgen in schnellen Kanälen).

Die Zeitaufösung hängt von den verwendeten Photovervielfachern und dem verwendeten Szintillatormaterial ab und beträgt 200 ... 300 ps.

2.4.2 Analyse des Lebensdauerspektrums

Die Verringerung der Anzahl von Positronen durch Zerstrahlung lässt sich durch eine exponentielle Zerfallsfunktion beschreiben. Liegt eine defektfreie Probe vor, findet sich nur die Bulklebensdauer τ_b im Spektrum. Zerstrahlen die Positronen in k verschiedenen Zuständen (in defektfreiem Material, in Defekten oder als o -Ps in Poren), finden sich im Spektrum k Komponenten mit den dazugehörigen charakteristischen Lebensdauern τ_i und den Intensitäten I_i . Das Lebensdauerspektrum $N(t)$ lässt sich somit als Summe von Exponentialfunktionen wie folgt beschreiben:

$$N(t) = \sum_{i=1}^k \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)}. \quad (2.4)$$

Die Summe der relativen Intensitäten I_i ist hierbei auf 1 normiert.

Im gemessenen Spektrum finden sich ebenfalls Lebensdauern, welche von der ^{22}Na Positronenquelle stammen. Diese Komponenten entstehen durch Annihilationen im Salz der Quelle, oder durch Annihilationen in der die Quelle umgebenden Aluminiumfolie. Durch eine Referenzmessung an einer Probe mit bekannter Lebensdauer (z. Bsp. defektfreies Silizium mit $\tau_{Si} = 218$ ps) lassen sich die Quellkomponenten bestimmen und vom gemessenen Lebensdauerspektrum abziehen. Auf diese Weise lässt sich auch die Halbwertsbreite (FWHM - **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum) der Zeitaufösungsfunktion bestimmen. Die Zeitaufösungsfunktion lässt sich gut durch eine Gaußkurve beschreiben. Die Anzahl der verschiedenen Komponenten k wird bei der Analyse vorgegeben. $N(t)$ wird nun mit der Auflösungsfunktion $R(t)$ wie folgt gefaltet,

$$N^*(t) = A[R(t) * N(t) + B], \quad (2.5)$$

2.4. POSITRONEN-ANNIHILATIONS-LEBENSDAUER-SPEKTROSKOPIE

und mittels einer nichtlinearen Methode der kleinsten Quadrate an die Messdaten angepasst. A (**A**rea) beschreibt die Gesamtanzahl von Annihilationsereignissen unter dem Spektrum und B (**B**ackground) steht für den Untergrund. Aus der Anpassung erhält man die Lebensdauern τ_i mit den zugehörigen Intensitäten I_i (PATFIT [60,61], LIFSPECFIT 5.1 [62], LT9.0 [63,64]).

Metalle und Halbleiter weisen häufig zwei oder drei Lebensdauern auf, welche von den Annihilationen der Positronen im defektfreien Material und in ein oder zwei unterschiedlichen Defektarten stammen. Wird im Material Positronium gebildet liegen mindestens drei Lebensdauern vor.

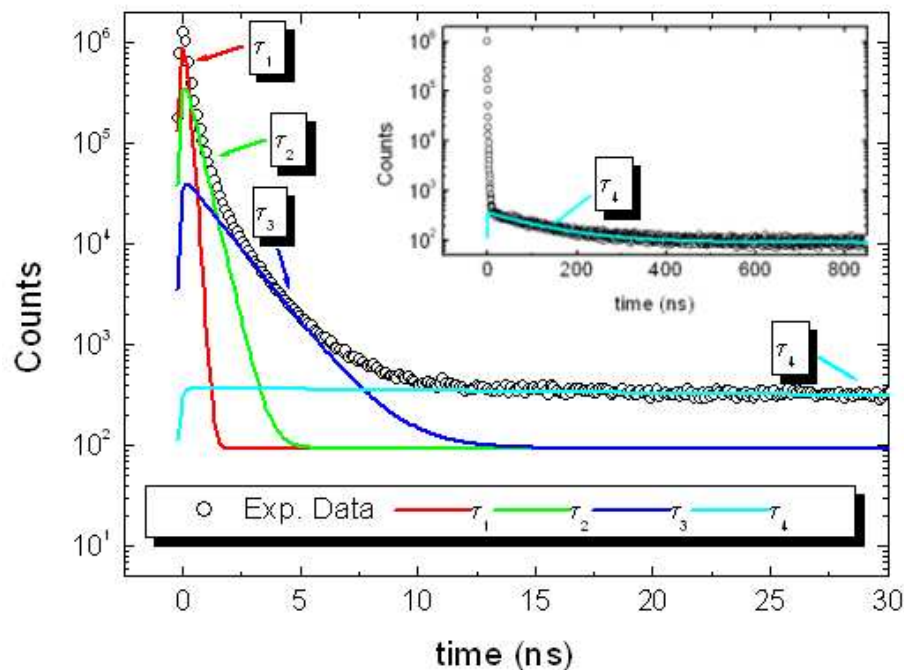


Abbildung 2.8: *Typisches Lebensdauerspektrum einer CPG Probe, hier mit einer Porengröße von $D = 20$ nm. Die Analyse des Spektrums erfolgte unter Annahme von vier Lebensdauerkomponenten wie im Text beschrieben. Zur besseren Ansicht ist die τ_4 beschreibende Exponentialfunktion noch einmal auf der gesamten Zeitskala dargestellt (kleine Abbildung).*

In den untersuchten porösen Gläser finden sich vier Lebensdauern mit jeweiligen Intensitäten, welche ihren Ursprung in den folgenden Zerstrahlungsprozessen haben:

- $\tau_1 = 0,125$ ns, Eigenzerstrahlung des *para*-Positronium mit einer Intensität I_1 von 25 ... 40 %,
- $\tau_2 = 0,4 \dots 0,5$ ns, Positronen, welche kein Ps gebildet haben mit einer Intensität I_2 von 45 ... 60 %,

- $\tau_3 = 1,5 \dots 2$ ns, pick-off Zerstrahlung von *ortho*-Positronium in sub-nanometer großen Hohlräumen der (amorphen) Glasstruktur mit einer Intensität I_3 von 10 ... 15 %,
- $\tau_4 > 1,5 \dots 142$ ns, pick-off Annihilation von *o*-Ps in den Poren mit einer Intensität I_4 von 3 ... 15 %.

Abbildung (2.8) zeigt eine Analyse eines typischen Lebensdauerspektrums einer CPG Probe mit einer Porengröße von $D = 20$ nm unter Verwendung der Routine LT9.0 (LifeTime 9.0).

Eine andere Methode zur Auswertung von Lebensdauerspektren findet sich in den Programmen CONTIN [65–67] und MELT (Maximum of Entropy for Life-Time Analysis) [68, 69]. Die Spektren werden anstelle einer Summe von diskreten Exponentialfunktionen mit einer kontinuierlichen Lebensdauerintensitätsverteilung ausgewertet. Desweiteren ist es nicht nötig die Anzahl der Lebensdauerkomponenten vorzugeben, was bei mehrkomponentigen Spektren durchaus einen Vorteil darstellt. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen und Computersimulationen haben jedoch gezeigt, das bei einer breiten Lebensdauerverteilung einer Komponente eine Analyse zwei benachbarte Unterkomponenten liefern kann. Somit können falsche bimodale Verteilungen vorgetäuscht werden [70–72].

Da das Programm LT9.0 sowohl eine diskrete Analyse als auch eine Analyse mit einer Lebensdauerverteilung gestattet, wurden die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren nahezu ausschliesslich mit diesem Programm analysiert. Hierbei werden die Anzahl der Komponenten vorgegeben. Für jede einzelne Komponente lässt sich eine diskrete Analyse oder aber eine Analyse mit Verteilung wählen. Dies schränkt die Anzahl der Freiheitsgrade ein und erleichtert die Analyse des Lebensdauerspektrums.

2.5 Dopplerspektroskopie

Auf Grund der Impulserhaltung enthält die Annihilationsstrahlung Informationen über die Elektronenimpulsdichteverteilung am Annihilationsort. Bei der Zerstrahlung von Positronen, der Selbstzerstrahlung von *para*-Positronium und der pick-off Annihilation des *ortho*-Positronium werden zwei γ -Quanten der Energie mc^2 emittiert. Die Bewegung des Masseschwerpunktes eines Elektron-Positron-Paares resultiert in einer Dopplerverschiebung der Energie der Annihilationsstrahlung von $E_0 = m_0c^2$ auf $E = E_0 \pm \delta E$, wobei

$$\delta E = \frac{1}{2}p_z c. \quad (2.6)$$

Hierbei beschreibt p_z die Impulskomponente in Ausbreitungsrichtung der γ -Strahlen und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit.

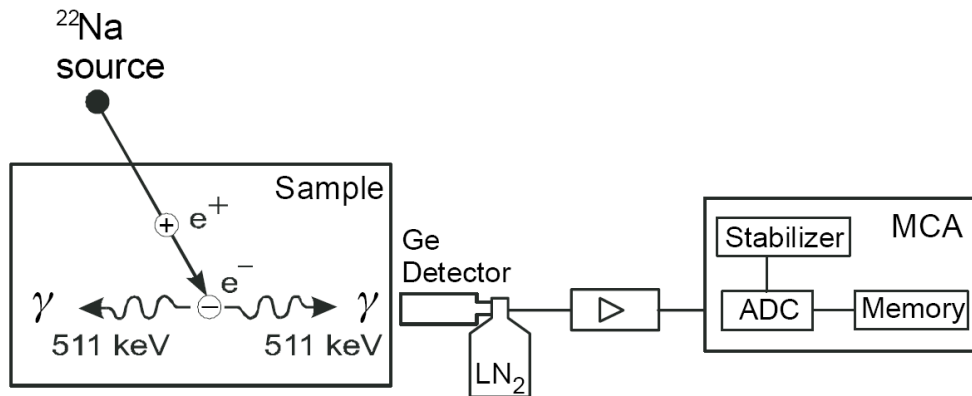


Abbildung 2.9: Experimenteller Aufbau zur Messung der dopplerverbreiterten Annihilationsstrahlung. Die Energieverteilung der Annihilationslinie wird mit Hilfe eines mit flüssigem Stickstoff eingekühlten Germaniumdetektors gemessen. Das Signal des Detektors wird vorverstärkt und an einem Spektroskopieverstärker weiter verarbeitet um die nötigen Impulse für eine Analog-Digital-Umwandlung (ADC) zu erhalten. Ein einzelnes Ereignis lässt sich somit einem in Energieeinheiten geeichten Kanal zuordnen. Die (digitale) Energieverteilung wird in Form von registrierten Ereignissen pro Kanal im Vielkanalanalysator (MCA) gespeichert [39].

Da für ein Doppler- oder DBAR-Spektrum (**D**oppler-**B**roadening of **A**nnihilation **R**adiation) zahlreiche Annihilationsereignisse aufgezeichnet werden, ist die Annihilationslinie zu beiden Seiten $\pm z$ dopplerverbreitert. Der experimentelle Aufbau zur Aufnahme von Dopplerspektren mit einem Germanium-Detektor findet sich in Abb. (2.9). Der Germanium-Kristall besteht aus einer p- und n-leitenden Schicht, zwischen denen sich eine intrinsische Schicht befindet. Bei einer Betriebstemperatur von 77 K (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) befinden sich in der intrinsischen Schicht keine Ladungsträger. Ein einfallendes γ -Quant erzeugt energieproportional Ladungsträger in dieser Schicht, welche letztendlich durch eine angelegte Hochspannung abgezogen werden. Eine nachgeschaltete Verstärkereinheit transformiert den Stromimpuls und die Einzelereignisse werden in einem Vielkanalanalysator gespeichert.

Abbildung (2.10) zeigt für Positronium bildende Systeme typische DBAR-Kurven, hier als Beispiel für zwei Polymere [73, 74]. Die Zerstrahlung von Positronen und die pick-off Annihilation des o -Ps erfolgt mit an Atomen oder Molekülen gebundenen Elektronen. Diese Elektronen besitzen einen großen Drehimpuls was zu einer stärkeren Verbreiterung der Kurve führt (a+b in Abb. (2.10)). Die Eigenzerstrahlung des p -Ps führt nur zu einer geringen Verbreiterung der Kurve (c in Abb. (2.10)), da der Impuls bei thermalisiertem und frei beweglichem p -Ps nahezu Null ist.

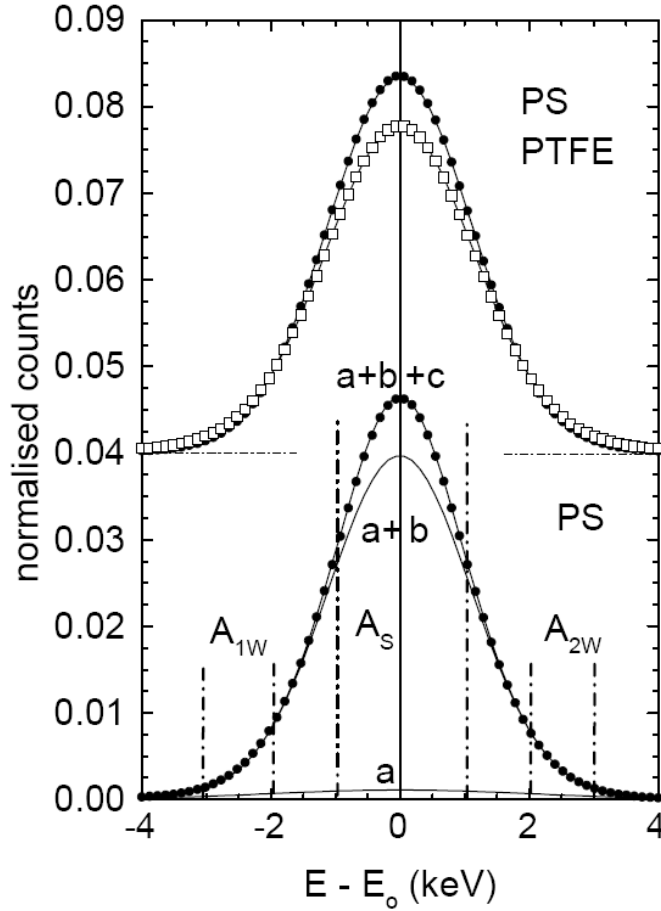


Abbildung 2.10: Dopplerverbreiterte Annihilationslinien von den Polymeren Polystyrol (PS) und Polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon). Die Kurven lassen sich durch eine Summe von drei mit der Auflösungsfunktion gefalteten Gaußkurven (a, b, c) annähern. Die Auswertung der dopplerverbreiterten Kurven erfolgt mittels definierter Flächenparameter. PS weist eine stärkere Positroniumbildung als PTFE auf, was zu einem höheren Maximum führt. [73].

Die Auswertung der Dopplerspektren erfolgt mit Hilfe eines Kurvenformparameters S (engl. shape - Form), der als Anteil einer zentralen Fläche A_S an der Gesamtfläche A der Kurve durch

$$S = \frac{A_S}{A} \quad (2.7)$$

definiert wird. Da die Schlankheit der Kurve massgeblich durch die p -Ps Zerstrahlung bestimmt wird, ist eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des S -Parameters ein Zeichen für erhöhte bzw. erniedrigte Bildung von Positronium [39, 53]. Bildet sich beispielsweise bei der Kondensation von Gasen in porösen Gläsern eine Flüssigkeitsschicht auf der Porenoberfläche aus, erhöht sich der S -Parameter, da die Flüssigkeit eine erhöhte Positroniumbildung verursacht [75].

Ein weiterer Parameter, W (engl. **w**ing), beschreibt die Außenbereiche der Kurve und wird wie folgt definiert:

$$W = \frac{A_{1W} + A_{2W}}{A}. \quad (2.8)$$

S und W lassen sich zum sogenannten R -Parameter kombinieren, was besonders hilfreich für die Defektidentifizierung bei Metallen und Halbleitern ist [39, 53].

2.6 Messung der Annihilationsraten

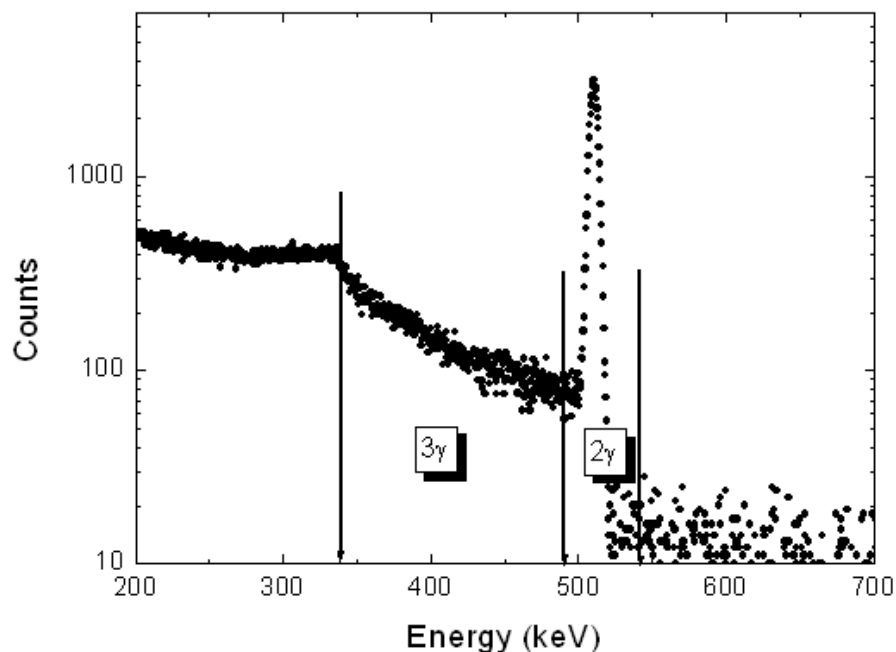


Abbildung 2.11: Intensitätsverteilung der γ -Strahlung als Funktion der Energie. Zur Bestimmung des N -Parameters werden die jeweiligen Energiebereiche für 3γ - und 2γ -Annihilationen herangezogen. Das Spektrum (hier für eine CPG-Probe) wird, wie die Dopplermessung, mit einem Germanium Detektor aufgenommen.

Die relative 3γ -Annihilationsrate, auch N -Parameter genannt, ist ein Maß für den Anteil von o -Ps Eigenzerstrahlungen an der gesamten Annihilationsrate. Verlässt o -Ps die Probe bzw. liegt ein poröses System mit relativ großen Poren vor, zerfällt ein bedeutender Anteil des o -Ps nach der intrinsischen Lebensdauer von 142 ns unter Aussendung von drei γ -Quanten. Verringert sich die Porengröße, beispielsweise durch Kondensation von Gasen an der Porenoberfläche, sinkt die Wahrscheinlichkeit von intrinsischen 3γ -Annihilationen entsprechend. Ein γ -Energiespektrum wie in Abb. (2.11) dargestellt lässt sich mit einem Germaniumdetektor messen. Auf Grund der geringen Messdauer von nur einer halben

Stunde, lässt sich der N -Parameter sehr gut zur Dokumentation von Kondensationsexperimenten einsetzen (z. Bsp. Kondensation von CO_2 [75], Kondensation von Argon [76] oder Kondensation von Argon-Krypton Gemischen [77]). Zur Berechnung des N -Parameters wird der Quotient aus 3γ - und 2γ -Rate gebildet. Diese beiden Raten werden durch Integration der Zählraten im jeweiligen Energiebereich (siehe Abb. (2.11)) wie folgt erhalten:

$$N = \frac{3\gamma}{2\gamma} = \frac{N_\gamma(340 - 490 \text{ keV})}{N_\gamma(491 - 540 \text{ keV})}. \quad (2.9)$$

2.7 Monoenergetische Positronenstrahlen

Die in Kapitel (2.2) beschriebene Probenpräparation hat den Vorteil, das die von der Quelle emittierten Positronen sofort in die Probe eindringen. Darüber hinaus ist ein "Proben-Quelle-Sandwich" sehr einfach zu bewerkstelligen. Liegen die zu untersuchenden Proben allerdings in Form von dünnen Schichten vor (wenige μm) lässt sich diese Probenpräparation auf Grund der breiten Energieverteilung der von der ^{22}Na Quelle emittierten Positronen nicht anwenden. Ein Großteil der Positronen würde wegen der großen Eindringtiefe nicht in der Probe annihilieren, sondern diese durchqueren. Zur Untersuchung von dünnen Schichten ist es nötig, die mittlere Eindringtiefe der Positronen gezielt zu steuern, bzw. die Energie der Positronen im Bereich weniger eV bis zu einigen keV durchzustimmen. Dies wird mit Hilfe der Positronenstrahltechnik realisiert.

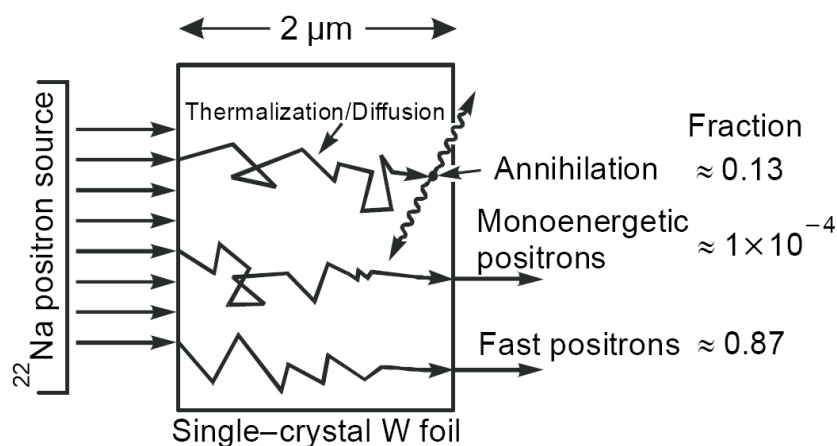


Abbildung 2.12: Schema der Moderation von Positronen mit Hilfe einer Wolframfolie. Der Hauptanteil der Positronen durchdringt die Folie, ein kleinerer Anteil annihiliert in ihr. Erreicht ein thermalisiertes Positron während der Diffusion die Oberfläche der Wolframfolie, kann es auf Grund der negativen Austrittsarbeit von Wolfram spontan emittiert werden. Der Wirkungsgrad des Moderators liegt allerdings nur bei etwa 0,1 %, weswegen sehr starke Positronenquellen genutzt werden müssen [39].

2.7. MONOENERGETISCHE POSITRONENSTRAHLEN

Moderierte Positronen geringer Energie (~ 3 eV) werden zur Probe hin beschleunigt und somit auf die gewünschte Energie (bzw. gewünschte Eindringtiefe) gebracht. Die Moderation (schematisch in Abb. (2.12) dargestellt) beruht auf der bei vielen Feststoffen vorliegenden negativen Austrittsarbeit für Positronen. In den meisten Fällen wird der Moderator in Form einer dünnen Folie (wenige μm) direkt auf die Querkapsel aufgebracht. Ein gut geeignetes Material ist eine Einkristall-Wolframfolie in (100) Richtung (Transmissionsgeometrie) oder in (110) Richtung (Anordnung in Rückstreugeometrie). Um einen Positroneneinfang in Defekte zu verhindern wird die Folie ausgeheizt. Die Wolframfolie ist sehr viel dünner als die mittlere Eindringtiefe der Positronen, weshalb ein erheblicher Anteil der Positronen die Folie durchquert. Ein geringerer Anteil thermalisiert in der Folie und annihiliert. Der geringste Anteil diffundiert bis zur Oberfläche der Folie und wird spontan emittiert. Auf Grund der geringen Ausbeute an moderierten Positronen (Effizienz der Moderation von 0,003 bei (110) Wolfram [78]) muss eine sehr starke Quelle eingesetzt werden. Die moderierten Positronen müssen vom unmoderierten Teil getrennt werden bevor sie im Experiment einsetzbar sind. Die Separation erfolgt mit Hilfe eines $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ Energie Filters [79], welcher den monoenergetischen Positronenstrahl durch den Kollimator zur Verstärkung (wählbar bis 50 keV) lenkt und den unmoderierten Anteil in den Kollimator führt und somit stoppt.

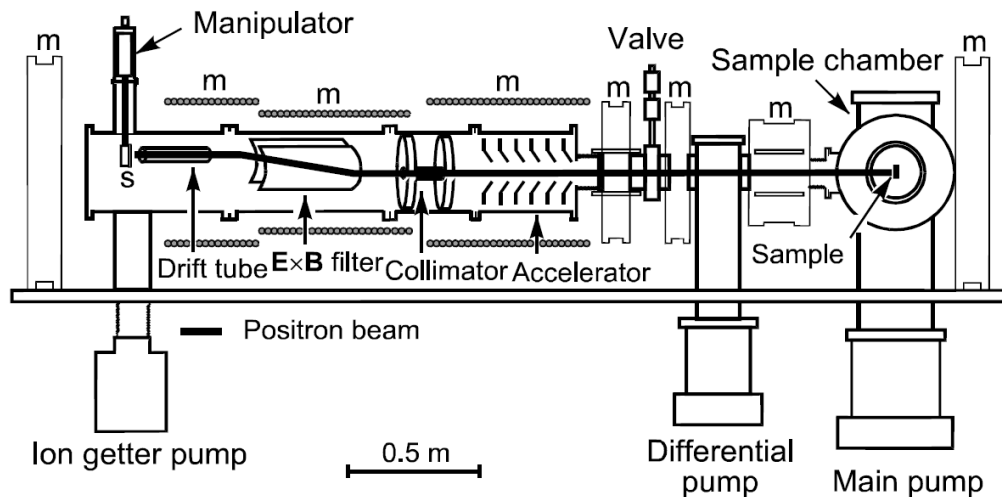


Abbildung 2.13: Übersicht des monoenergetischen Positronenstrahlsystems der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Die von der Quelle (s) stammenden und danach moderierten Positronen werden mit Hilfe eines $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ Filters zum Kollimator geführt und im Anschluss zur Probe hin beschleunigt. Das zur Führung der Positronen nötige longitudinale Magnetfeld wird von Spulen (m) generiert. Quellenseitig beträgt das Vakuum 10^{-6} mbar, Probenseitig sind Drücke um 10^{-9} mbar erwünscht [39].

Der Aufbau des Positronenstrahls an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg findet sich schematisch in Abb. (2.13). Die momentan angewandte Messtechnik ist die in Kapitel (2.5) beschriebene Dopplerspektroskopie. S und W Parameter werden in Abhängigkeit der Eindringtiefe der Positronen gemessen, was das Erstellen eines tiefenabhängigen Defektprofils ermöglicht.

Für die Charakterisierung der Porengröße von beispielsweise dünnen porösen Glasmembranen ist es nötig das Lebensdauerspektrum aufnehmen zu können, da die Dopplerspektroskopie hierüber keine Informationen liefert. Die Anwendung der konventionellen Lebensdauerermesstechnik ist allerdings nicht möglich, da auf Grund der sehr starken Beamquelle Start- und Stop-Quant nicht mehr in Korrelation gesetzt werden können. Darüber hinaus ist die Flugzeit der Positronen von der Quelle zum Annihilationsort viel größer als die Lebensdauer. Eine technische Lösung welche die Lebensdauerermessung dennoch gestattet findet sich am Positronenstrahl der Washington State University [80] und ist in Abb. (2.14) skizziert. Das Startsignal zur Lebensdauerermessung liefern Sekundärelektronen, welche von den in die Probe implantierten Positronen ausgelöst werden. Das Stoppsignal wird auf herkömmliche Art mittels einer Szintillator-Elektronenvervielfacher-Anordnung gemessen. Ein analoger Aufbau wird derzeit für den Positronenstrahl der Martin-Luther-Universität realisiert.

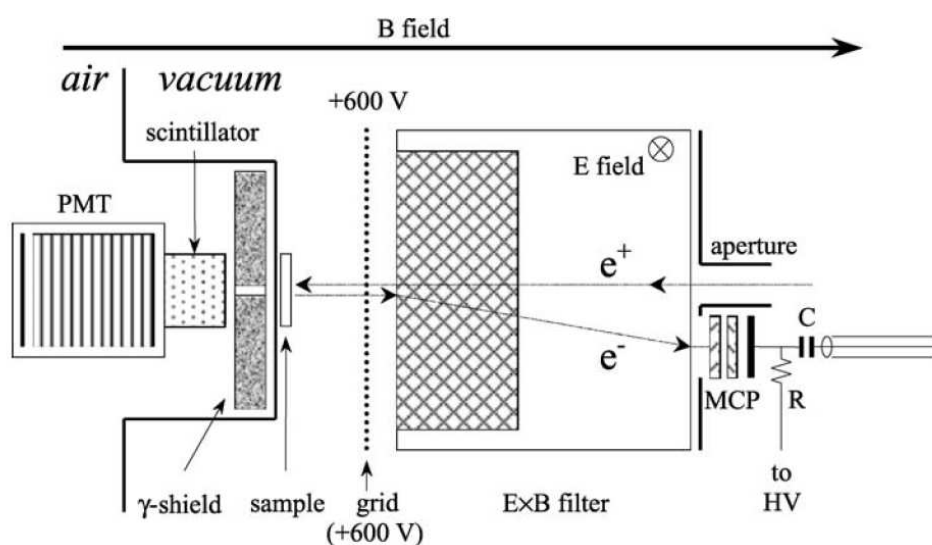


Abbildung 2.14: Übersicht der technischen Anordnung zur Lebensdauerermessung am Positronenstrahl der Washington State University. Durch Implantation der Positronen ausgelöste Sekundärelektronen werden mittels **Multi-Channel-Plates** (MCP) verstärkt und liefern das Startsignal der Lebensdauerermessung. Ein aus der Annihilation stammendes γ -Quant liefert das entsprechende Stoppsignal und wird wie bei der herkömmlichen Lebensdauerermessung mit Hilfe eines an einem Photovervielfacher gekoppelten Szintillators detektiert (PMT - **Photo-Multiplier-Tube**) [80].

2.8 Das EPOS-System

Das EPOS-System (**ELBE Positron Source**) ist ein sich im Aufbau befindlicher gepulster intensiver Positronenstrahl am Forschungszentrum Dresden (FZD). Die Positronen werden durch Paarproduktion erhalten. Hierfür wird mit dem gepulsten Elektronenstrahl ELBE (**E**lectron **L**inac with high **B**rilliance and low **E**mittance) [81] auf ein Wolframtarget geschossen, wodurch die Elektron-Positron-Paarbildung durch Bremsstrahlung realisiert wird. Theoretische Überlegungen haben eine Positronenausbeute von $\sim 4,5 \times 10^{13} e^-/s$ ergeben [82]. Diese "schnellen" Positronen werden mittels einer Wolframfolie moderiert und als monoenergetischer gepulster Positronenstrahl zur Peripherie geleitet und je nach Bedarf auf eine gewünschte Energie beschleunigt. Steht keine Strahlzeit zur Verfügung, lässt eine konventionelle ^{22}Na -Quelle einen Messbetrieb wie in Kap. (2.7) dennoch zu.

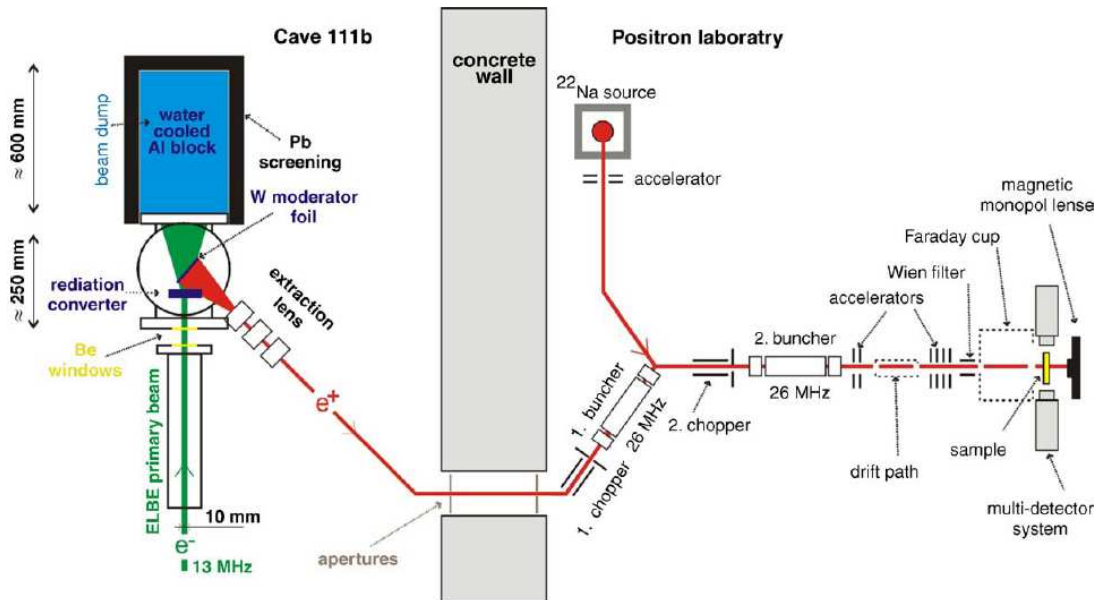


Abbildung 2.15: Übersicht des geplanten EPOS Aufbaus am Forschungszentrum Dresden. Eine starke Bleiabschirmung des Beamdumps ist durch die aufkommende hohe Strahlenbelastung zwingend nötig [82].

Der Vorteil des EPOS-Strahls ist die auf Grund seiner gepulsten Natur einfach zu verwirklichende Lebensdauermessung. Dopplerspektroskopie, aber auch weitere Messtechniken werden ebenso zur Verfügung stehen. Auf Grund der hohen Positronenausbeute sind auch nach der Moderation der Positronen sehr hohe Zählraten zu erwarten. Die Lebensdauermessung wird in digitaler Form [83–85] mittels acht SEV realisiert. Poröse Schichten lassen sich somit äußerst schnell tiefenabhängig charakterisieren. Der geplante Aufbau des EPOS-System findet sich schematisch in Abb. (2.15).

2.9 Weitere Messtechniken

Im folgenden werden der Vollständigkeit halber weitere Positronentechniken kurz zusammengefasst. Diese kamen für die vorliegende Arbeit allerdings nicht zum Einsatz.

Wird beim in Kapitel (2.5) beschriebenen Messaufbau ein weiterer Germaniumdetektor eingesetzt spricht man von der Doppler-Koinzidenz-Spektroskopie. Hierbei werden die beiden aus der Annihilation stammenden nahezu kollinearen γ -Quanten registriert. Der Untergrund lässt sich somit um bis zu zwei Größenordnungen verringern und die Energieauflösung verbessert sich um den Faktor $\sqrt{2}$ [86]. Diese Messtechnik wird vor allem zur Bestimmung des Anteils hoher Impulse (> 9 keV vom Zentrum der Annihilationslinie entfernt) angewendet. Die ersten Realisierungen dieses Messaufbaus stammen aus den späten 1970er Jahren [86–88].

Die 2γ -Winkelkorrelationsmessung (siehe Abb. (2.1)) löst die Winkelabweichung Θ von der Kollinearität der Annihilationsquanten auf. Die Winkelabweichungen in x- und y-Richtung ($\Theta_{x,y}$) ergeben sich aus den jeweiligen Komponenten ($p_{x,y}$) des Elektronenimpulses zu ($\Theta_{x,y} = p_{x,y}/(m_0c)$), wobei m_0 die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit beschreiben. Diese Messtechnik liefert Aussagen ähnlich der Dopplerspektroskopie.

Die beschriebenen Messtechniken lassen sich auch kombinieren. So liefert beispielsweise die Kopplung von Lebensdauer- und Dopplermessung selektive Lebensdauerspektren für ausgewählte Impulsgrößen.

Kapitel 3

Zusammenhang von Lebensdauer und Porengröße

Im folgenden sollen die theoretischen Zusammenhänge für die Berechnung der Porengröße aus der *o*-Ps Lebensdauer τ_4 erläutert werden. Das für Mikroporen (z. Bsp. durch strukturelle Unordnung entstandene freie Volumina in amorphen Materialien) gültige Tao-Eldrup-Modell bildet hierbei die Grundlage der Beschreibung, jedoch muss es für die Anwendung auf Mesoporen erweitert werden. Die verschiedenen publizierten ETE-Modelle (**E**xtended-**T**ao-**E**ldrup) werden kurz vorgestellt und diskutiert.

3.1 Das Tao-Eldrup-Modell

Die ersten theoretischen Überlegungen zur Beschreibung der pick-off Annihilation von Positronium in amorpher Materie stammen von Tao [89]. Experimentelle Bestätigungen in Form von Eichkurven wurden im folgenden für Materialien bekannter Porengröße von Eldrup [60,90] und Jean et al. [91] veröffentlicht.

Das zwischen den Molekülen des Stoffes gebildete Positronium diffundiert durch das freie Volumen bis es auf einen Hohlraum trifft und lokalisiert wird. Es wird allerdings davon ausgegangen das der Großteil von Ps direkt in den Poren gebildet wird, da dieser Bildungsprozess energetisch günstiger ist. Im Hohlraum kollidiert das *ortho*-Positronium mit den die Porenwände bildenden Molekülen. Hierbei kommt es zur im Kapitel (2.3.2) beschriebenen pick-off Zerstrahlung mit den Elektronen der "Wandmoleküle". Die Vakuum-Lebensdauer von 142 ns wird hierbei bis auf wenige ns verkürzt. Je kleiner die Poren sind, desto häufiger sind die Kollisionen mit der Wand und desto stärker wird die Lebensdauer herabgesetzt. Die Annihilationsrate des *o*-Ps, $\lambda_{o-Ps} = 1/\tau_{o-Ps}$, lässt sich wie folgt definieren:

$$\lambda_{o-Ps} = \lambda_{2\gamma} + \lambda_{3\gamma} = \lambda_{AP} + \lambda_T. \quad (3.1)$$

Hierbei beschreibt $\lambda_{3\gamma} = \lambda_T = 1/142 \text{ ns}^{-1}$ die Rate der intrinsischen 3γ Eigenzerstrahlung des o -Ps im Vakuum bzw. im Inneren einer Pore. Die pick-off Rate $\lambda_{2\gamma}$ ist durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit P des o -Ps in den Elektronenwolken der Moleküle gegeben. In den Elektronenwolken selbst entspricht die Annihilationsrate der spingemittelten Annihilationsrate von Singulett- und Triplett-Zustand λ_A die durch

$$\lambda_A = \frac{\lambda_S + 3\lambda_T}{4} \sim 2 \text{ ns}^{-1} \quad (3.2)$$

gegeben ist. Da sich die Diskussion zunächst nur auf kleine Hohlräume, $r < 1 \text{ nm}$, beziehen soll, ist die pick-off Annihilation der dominierende Zerstrahlungsprozess und die Rate der Eigenzerstrahlung $\lambda_{3\gamma}$ kann vernachlässigt werden. Gleichung (3.1) vereinfacht sich somit zu $\lambda_{o-Ps} = \lambda_A P$. Die Bestimmung von P erfolgt unter Zuhilfenahme der elementaren Quantenmechanik. Hierfür wird die Wellenfunktion $\Psi_{Ps}(\mathbf{r})$ eines in einem sphärischen Hohlraum lokalisierten Ps, beschrieben als stehende Welle im sphärischen Potentialtopf, berechnet.

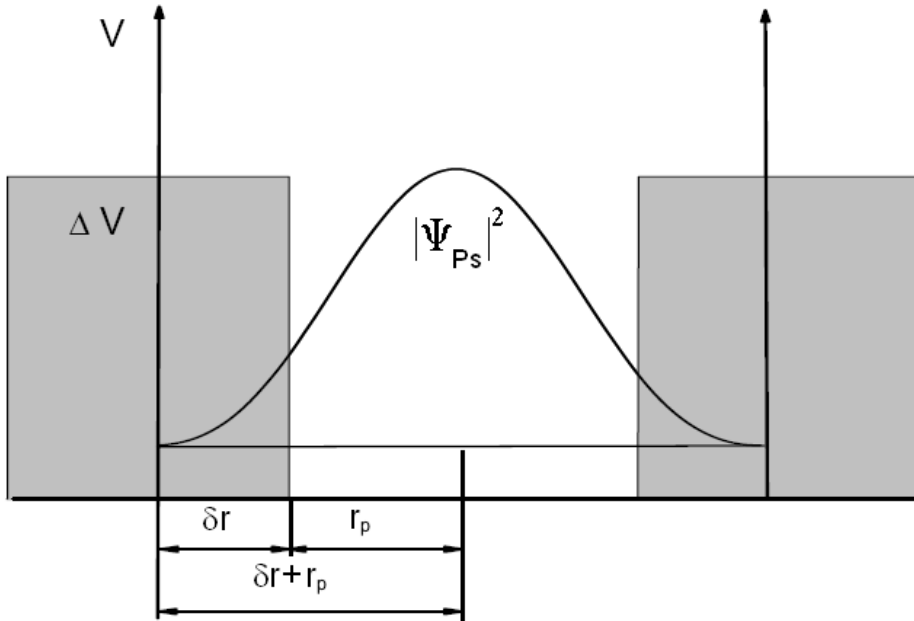


Abbildung 3.1: Schematische Übersicht des Potentials V und der Ps-Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_{Ps}(\mathbf{r})|^2$ in einem Hohlraum mit einem Radius r_p . Der Überlapp von Ps-Dichte und den Molekülen der Porenwand ist mit δr bezeichnet. Der Radius des Potentialtopfes ergibt sich zu $r_0 = \delta r + r_p$.

Für kleine Potentialtöpfe haben die Energieniveaus einen großen Abstand und es wird nur der Grundzustand betrachtet, was die Berechnung vereinfacht. Zur weiteren Vorgehensweise ist die Kenntnis der Höhe des Potentials erforderlich. Diese Höhe ist im Bereich 1 eV (Abstoßungspotential zwischen Molekülen und

Ps) zu erwarten aber nicht genau bekannt. Um dieses Problem zu umgehen schlug Tao vor, die Ps-Wellenfunktion in einem Potentialtopf unendlicher Höhe zu berechnen, jedoch ein Eindringen des Ps in die Porenwand bis zu einer Tiefe δr zuzulassen, was die real endliche Höhe des Potentials berücksichtigt [89]. Eine schematische Darstellung dieser Modellierung findet sich in Abb. (3.1).

Die quantenmechanische Auswertung liefert für λ_{o-Ps} :

$$\lambda_{TE} = \lambda_{o-Ps} = \lambda_{AP} = 2ns^{-1} \left[1 - \frac{r_p}{r_p + \delta r} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi r_p}{r_p + \delta r} \right) \right]. \quad (3.3)$$

Der Radius des kugelförmigen Hohlraumes wird durch r_p beschrieben, $r_0 = \delta r + r_p$ beschreibt den Radius des unendlich hohen Potentialtopfes. Die Eindringtiefe δr stellt einen empirischen Parameter dar, welcher durch Anpassung von Gleichung (3.3) an experimentell erhaltene Ergebnisse (Materialien bekannter Porengröße) zu $\delta r = 0.166$ nm bestimmt wurde [60, 90, 91].

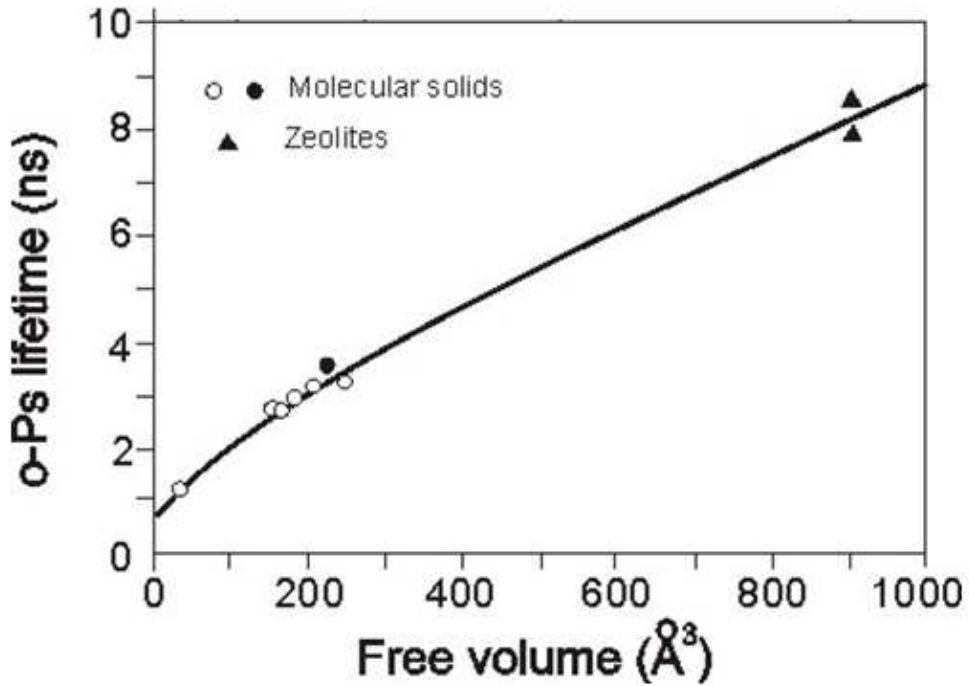


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der pick-off Lebensdauer des o-Ps vom Volumen der Poren. Die durchgezogene Linie symbolisiert die beste Anpassung von Gleichung (3.3) an die Messwerte und liefert für den Parameter der Überlappung $\delta r = 0.166$ nm [60, 90, 91]. Die Volumina der Hohlräume der verwendeten Proben (Zeolite und molekulare Feststoffe) wurden mit anderen Messmethoden bestimmt.

Diese, als Tao-Eldrup-Modell bezeichnete Eichkurve, ist für Porengrößen $r < 1$ nm akzeptiert und findet sich in Abb. (3.2). Eine Verallgemeinerung

von Gl. (3.3) für quaderförmige Mikroporen beliebiger Kantenlänge wurde von Jasińska et al. veröffentlicht [92, 93]. Bei bekannter Geometrie lässt sich die *o*-Ps pick-off Lebensdauer für verstreckte Hohlräume berechnen.

Eine Anwendung des Tao-Eldrup-Modells auf Poren mit $r > 1$ nm ist nicht zulässig, da für diese Porensysteme andere Voraussetzungen gelten, welche im folgenden beschrieben werden.

3.2 Erweiterung für Mesoporen

Die für das Tao-Eldrup Modell gemachten Annahmen (Ps als stehende Welle, Grundzustand) verlieren für Poren $r > 1$ nm ihre Gültigkeit. Für die Erweiterung des Tao-Eldrup-Modells müssen folgende Punkte in die Betrachtung mit einbezogen werden:

- Für große Poren ist die Wahrscheinlichkeit P das *o*-Ps in den Elektronenwolken der Moleküle zu finden gering. Das bedeutet das eine Vernachlässigung der Rate der intrinsischen 3γ -Annihilation $\lambda_{3\gamma}$ nicht in Frage kommt und in die Diskussion mit einbezogen werden muss.
- Die quantenmechanische Beschreibung des *o*-Ps kann nicht mehr als stehende Welle im Potentialtopf erfolgen, sondern vielmehr als Wellenpaket welches zwischen den Potentialwällen der Pore hin- und hergestreut wird.
- In großen Poren liegen die Energieniveaus des *o*-Ps sehr nah beieinander, so das selbst bei Raumtemperatur höhere Energiezustände besetzt sind. Bei wachsender Temperatur nimmt die Besetzung der höheren Energiezustände entsprechend zu, was eine Herabsetzung der Lebensdauer zur Folge hat. Die Lebensdauer des *o*-Ps in großen Hohlräumen unterliegt demnach einer Temperaturabhängigkeit.

Diese Sachverhalte werden in der Literatur verschiedenartig berücksichtigt. Das sogenannte Tokyo-Modell verzichtet auf die Beachtung der Temperaturabhängigkeit, wohingegen die ETE-Modelle alle genannten Punkte berücksichtigen.

3.2.1 Das Tokyo-Modell

Das Tokyo-Modell ist ein halbphänomenologisches Modell und stammt von Ito et al. [94]. Grundidee dieses Modells ist eine Fallunterscheidung zwischen dem Inneren einer Pore und ihrem Randbereich welche durch die Einführung eines kritischen Radius r_a definiert werden. Der innere Bereich einer Pore mit einem Radius r_p ist durch $r < r_p - r_a$ gegeben. Hier soll das *o*-Ps mit der Rate $\lambda_{3\gamma}$ (Eigenerstrahlung) annihilieren. Im Außenbereich, $r \geq r_p - r_a$, soll die Annihilationsrate $\lambda_{TE} + \lambda_{3\gamma}$ betragen. Bezeichnet $P(r)$ die Wahrscheinlichkeit das *o*-Ps

innerhalb einer Kugel mit dem Radius $r_p - r_a$ angefundene folgt:

$$\begin{aligned}\lambda_{Tokyo} &= (\lambda_{TE} + \lambda_{3\gamma})[1 - P(r)] + \lambda_{3\gamma}P(r) \\ &= \lambda_{TE}[1 - P(r)] + \lambda_{3\gamma}.\end{aligned}\quad (3.4)$$

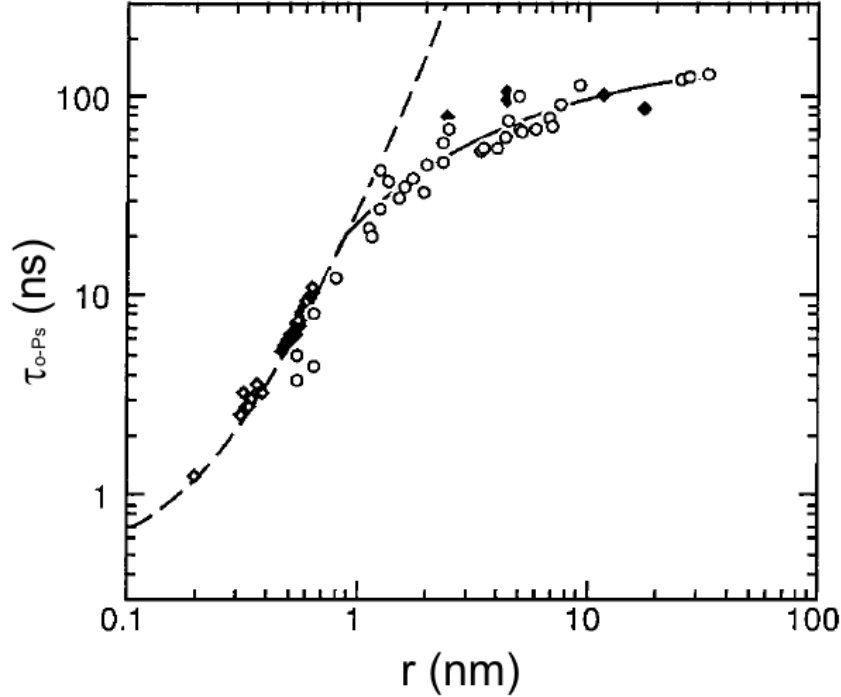


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der pick-off Lebensdauer des o-Ps in verschiedenen porösen Materialien als Funktion der mittleren Porengröße. Die gestrichelte Linie beschreibt das Tao-Eldrup-Modell (nach Gl. (3.3)) und die durchgezogene Linie das Tokyo-Modell (nach Gl. (3.5)). Die verschiedenen Messdaten für molekulare Festkörper und organische Flüssigkeiten (leere Rhomben), Polymere (gefüllte Rhomben) und Oxide (leere Kreise) finden sich tabellarisch in [94].

λ_{TE} ist die in Gl. (3.3) beschriebene pick-off Rate des Tao-Eldrup-Modells. Die Wahrscheinlichkeit $P(r)$ wird durch den Anteil des Porenradius, der kleiner als $r_p - r_a$ ist potenziert mit dem Exponenten b zu $P(r) = [(r_p - r_a)/(r_p + \delta r)]^b$ abgeschätzt und es folgt:

$$\lambda_{Tokyo} = \begin{cases} \lambda_{TE} \left[1 - \frac{r_p - r_a}{r_p + \delta r}\right]^b + \lambda_{3\gamma} & \text{für } r \geq r_a \\ \lambda_{TE} + \lambda_{3\gamma} & \text{für } r < r_a \end{cases} . \quad (3.5)$$

Durch Anpassung an verschiedene Messdaten von porösen Materialien (siehe Abb. (3.3)) wurden die Fitparameter zu $r_a = 0,8$ nm und $b = 0,55$ bestimmt. Der Parameter δr beträgt analog dem Tao-Eldrup-Modell 0,166 nm.

Gidley [95] und Dull [96] bemängeln jedoch, dass die Bestimmung der Parameter r_a und b stark von der Qualität empirischer Daten abhängt und die Temperaturabhängigkeit der o -Ps Lebensdauer in poröser Materie nicht beachtet wurde, welche aber experimentell bestätigt ist (siehe z. Bsp. [95, 97–99]). Das Tokyo-Modell müsste für andere Temperaturbereiche somit neu angefüttet werden.

3.2.2 Die Extended-Tao-Eldrup-Modelle

Die im folgenden vorgestellten erweiterten Tao-Eldrup-Modelle beziehen auch die Temperaturabhängigkeit der o -Ps Lebensdauer mit in die Diskussion ein, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der angenommenen Porengeometrie.

Kubische Erweiterung des TE-Modells

Gidley [95] und Dull [96] ersetzen in ihrem Modell die sphärische Porensymmetrie durch eine kubische (RTE-Modell, **R**ectangular pore extension of **T**ao-**E**ldrup), was die Berechnung der Annihilationsrate vereinfacht (die Besselfunktionen der sphärischen Geometrie degenerieren zu Sinusfunktionen). Um den Erwartungswert der o -Ps Lebensdauer in kubischer Geometrie (Seitenlängen a , b und c) zu erhalten, berechnen sie zuerst die Wellenfunktion des o -Ps aus den Eigenwerten der jeweiligen Impulskomponenten (in x -, y - und z -Richtung). Für die gemachten Voraussetzungen folgt als Lösung der Schrödingergleichung eines Teilchens der Masse $2m_e$, wobei m_e die Elektronenmasse beschreibt:

$$\Psi_{ijk} = \Phi_i(x)\Phi_j(y)\Phi_k(z) \quad (3.6)$$

mit

$$\Phi_i(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{i\pi x}{a}\right), \quad \Phi_j(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{j\pi y}{b}\right), \quad \Phi_k(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{k\pi z}{c}\right).$$

Die Energieeigenwerte berechnen sich zu

$$E_{ijk} = \beta \left(\frac{i^2}{a^2} + \frac{j^2}{b^2} + \frac{k^2}{c^2} \right), \quad \text{wobei } \beta = \frac{h^2}{16m_e} = 0,188 \text{ eVnm}^2. \quad (3.7)$$

Es wird davon ausgegangen, dass im Inneren der Pore die Annihilationsrate der Eigenzerstrahlung des o -Ps im Vakuum $\lambda_{3\gamma} = \lambda_T$ entspricht. Innerhalb eines Abstandes δ im Wandbereich der Pore entspricht die Annihilationsrate der in Gl. (3.2) gegebenen spingemittelten Rate. Dies lässt sich zusammenfassend wie folgt ausdrücken:

$$\lambda(x, y, z) = \lambda_A - \Lambda(x, y, z) \quad (3.8)$$

wobei

$$\Lambda(x, y, z) = \begin{cases} \frac{\lambda_S - \lambda_T}{4} & \text{für } \delta \leq x, y, z \leq a, b, c - \delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Der Erwartungswert der Annihilationsrate wird aus der Spur von Dichte- und Annihilationsratenmatrix, $\lambda_{RTE} = Tr\{\rho\lambda\}$, erhalten. Es wird angenommen, das sich das o -Ps mit der Pore im thermischen Gleichgewicht befindet. Die Wahrscheinlichkeit dafür das o -Ps in einem bestimmten Energiezustand anzufinden, lässt sich durch die Boltzmann-Statistik beschreiben. Somit folgt für die Dichtematrix:

$$\rho_{ijk,ijk} = \frac{e^{-\frac{E_{ijk}}{kT}}}{\sum_{i,j,k=1}^{\infty} e^{-\frac{E_{ijk}}{kT}}}. \quad (3.9)$$

Da die Dichtematrix für Systeme im thermischen Gleichgewicht diagonal ist, reicht es aus die Diagonalelemente der Annihilationsratenmatrix wie folgt zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \lambda_{ijk,ijk} &= \langle ijk | \lambda_A - \Lambda(x, y, z) | ijk \rangle \\ &= \lambda_A - \frac{\lambda_S - \lambda_T}{4} \int_{\delta}^{a-\delta} dx \int_{\delta}^{b-\delta} dy \int_{\delta}^{c-\delta} dz \Phi_i^2(x) \Phi_j^2(y) \Phi_k^2(z) \\ &= \lambda_A - \frac{\lambda_S - \lambda_T}{4} G_i(a, \delta) G_j(b, \delta) G_k(c, \delta) \end{aligned} \quad (3.10)$$

mit

$$G_n(x, \delta) = 1 - \frac{2\delta}{x} + \frac{1}{n\pi} \sin \frac{2n\pi\delta}{x}.$$

Wird nun die Spur $Tr\{\rho\lambda\}$ ausgewertet ergibt sich die Annihilationsrate des RTE-Modells zu:

$$\begin{aligned} \lambda_{RTE}(a, b, c, T) &= \sum_{i,j,k=1}^{\infty} \rho_{ijk,ijk} \lambda_{ijk,ijk} \\ &= \lambda_A - \frac{\lambda_S - \lambda_T}{4} F(a, \delta, T) F(b, \delta, T) F(c, \delta, T) \end{aligned} \quad (3.11)$$

wobei

$$F(x, \delta, T) = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} G_i(x, \delta) e^{-\frac{\beta i^2}{x^2 kT}}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta i^2}{x^2 kT}}}.$$

Wird $a = b = c$ gesetzt, ist die Pore als Würfel modelliert. Eine Anpassung des RTE-Modells an Messdaten lieferte für den Fitparameter δ einen Wert von 0,18 nm [96, 100].

Bevor das Verhalten der o -Ps Lebensdauer im RTE-Modell im Detail diskutiert wird, soll erst die sphärische- bzw. zylindrische Erweiterung des Tao-Eldrup-Modells eingeführt werden.

Zylindrische- und sphärische Erweiterung des TE-Modells

Ein Modell, welches das Verhalten von o -Ps in sphärischer- bzw. zylindrischer Porengeometrie beschreibt wurde von Zaleski und Goworek publiziert [93, 101–104]. In den Berechnungen erscheinen Integrale von sphärischen- oder zylindrischen Bessel-Funktionen [105]. Die Boltzmann-Statistik beschreibt wiederum die Wahrscheinlichkeit dafür das o -Ps in einem bestimmten Energiezustand anzufinden. Für die Berechnung der Annihilationsrate des erweiterten Tao-Eldrup-Modells λ_{ETE} folgt:

$$\begin{aligned} \lambda_{ETE}(d, T) &= \lambda_{AP} + \lambda_T \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N \lambda_{ETE}^i(d) g_i e^{-\frac{E_i(d)}{kT}}}{\sum_{i=1}^N g_i e^{-\frac{E_i(d)}{kT}}} + \lambda_T, \end{aligned} \quad (3.12)$$

wobei λ_{ETE}^i und E_i die Zerfallsrate und die Energie des Zustandes i beschreiben. Der Faktor g_i dient der Beschreibung des statistischen Gewichtes des jeweiligen Zustandes ($g_i = 2l + 1$ für sphärische Geometrie und $g_0 = 1$, $g_{m \neq 0} = 2$ bei zylindrischer Geometrie). Die Annihilationsrate für zylindrische Porensymmetrie (für sphärische Geometrie findet sich ein analoger Ausdruck (siehe z. Bsp. [105])) errechnet sich aus:

$$\lambda_{ETE}^{nm} = \lambda_A \left[\frac{\int_0^{\chi_{nm}} J_m^2(d) d^2 \mathbf{d}d}{\int_0^{\chi_{nm} d/d_0} J_m^2(d) d^2 \mathbf{d}d} \right]. \quad (3.13)$$

Hierbei beschreibt χ_{nm} den n -ten Knoten der Bessel-Funktion J_m , d ist der Durchmesser des unendlich langen Zylinders und $d_0 = d + 2\delta$. δ ist ein konstanter Parameter, analog zu δr im Tao-Eldrup-Modell bzw. δ im RTE-Modell. Dieser Parameter ist geringfügig von der angenommenen Porengeometrie abhängig. Durch Anpassung des Modells an experimentelle Ergebnisse, wurde dieser Parameter zu $\delta = 0.19$ nm für zylindrische Geometrie bestimmt [98]. Die Energien E_i in zylindrischer Geometrie lassen sich aus

$$E_{n,l} = \frac{h^2}{16\pi m_e} \frac{\chi_{nm}^2}{(d_0/2)^2} + E_0 \quad (3.14)$$

berechnen, wobei h die Planck-Konstante und $E_0 = kT/2$ [93, 98].

Im folgenden soll das Verhalten der *o*-Ps Lebensdauer für die drei verschiedenen angenommenen Porensymmetrien (Würfel, Kugel, Zylinder) vergleichend diskutiert werden.

Vergleich der ETE-Modelle

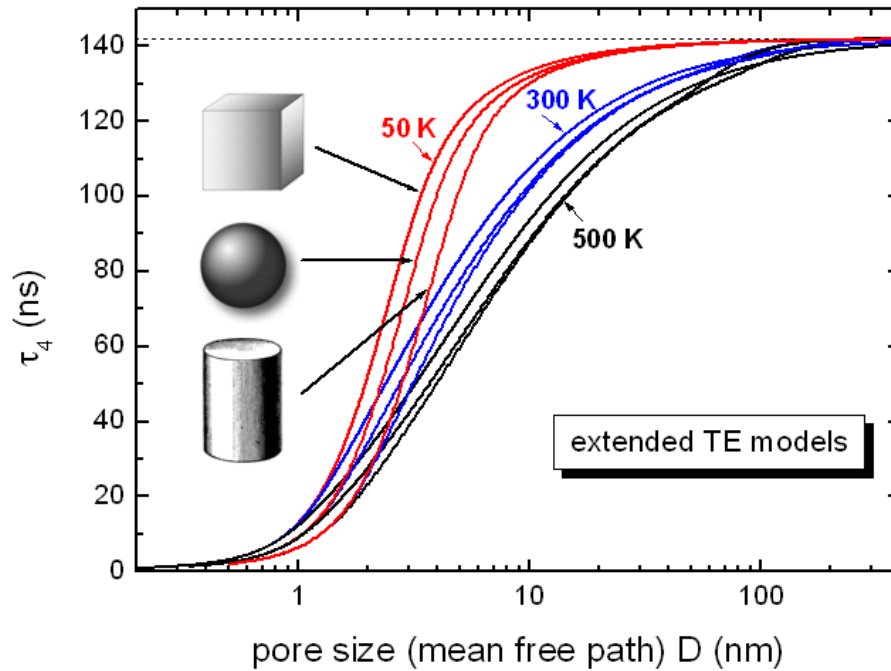


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der pick-off Lebensdauer des *o*-Ps von der Porengröße (mittlere freie Weglänge D , siehe Text) für die drei diskutierten erweiterten Tao-Eldrup-Modelle (Würfel-, Kugel- und Zylinder) bei verschiedenen Temperaturen (rot - 50 K, blau - 300 K und schwarz - 500 K). Der Einfluss der jeweilig verwendeten Geometrie ist recht gering, kommt jedoch bei kleineren Poren $D < 10$ nm deutlich zum tragen. Die starke Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer ist deutlich sichtbar. Die Berechnungen in Würfelgeometrie erfolgten mit $\delta = 0,18$ nm, für Kugel- und Zylindergeometrie wurde $\delta = 0,19$ nm verwendet.

Modellrechnungen für das Verhalten der *o*-Ps pick-off Lebensdauer in Abhängigkeit von der Porengröße finden sich in Abb. (3.4). Die Porengröße selbst ist hierbei als mittlere freie Weglänge angegeben, welche als

$$D = \frac{4V}{S} \quad (3.15)$$

definiert ist. V beschreibt das Volumen und S (engl. surface) die Oberfläche. Wird diese Gleichung für die jeweilig angenommenen Porensymmetrien ausgewertet, folgt für die mittlere freie Weglänge:

- in Zylindergeometrie: $D = d$, wobei $d =$ Durchmesser des Zylinders,
- in Kugelgeometrie: $D = 2/3 d$, wobei $d =$ Durchmesser der Kugel und
- in Würfelgeometrie: $D = 2/3 d$, wobei $d =$ Kantenlänge des Würfels.

Die Berechnungen wurden unter Verwendung der Routine EELViS (**E**xcited **E**nergy **L**evels and **V**arious **S**hapes) erstellt [106]. Für Kugel- und Zylindergeometrie wurde ein Überlappungsparameter von $\delta = 0,19$ nm und für Würfelgeometrie ein Wert von $\delta = 0,18$ nm verwendet. Der Einfluss der gewählten Porensymmetrie auf das Verhalten der *o*-Ps pick-off Lebensdauer zeigt sich als relativ gering, kommt jedoch für Werte $D < 10$ nm deutlich zum tragen. Einen weit größeren Einfluss zeigt jedoch die Temperatur. Für große Poren nähert sich die Lebensdauer dem Vakuumwert von 142 ns an.

Kapitel 4

Anpassung der Messtechnik

Die im Labor vorhandene Messtechnik wurde bislang zum Großteil nur für Metalle und Halbleiter verwendet. Die Positronenlebensdauerspektren dieser Stoffe zeichnen sich durch wenige (ein bis zwei) kurze Lebensdauern hoher Intensität I_i aus. Auf Grund der Verwendung relativ unempfindlicher γ -Detektoren (Plast-Szintillatoren) wurden starke ^{22}Na -Quellen (bis $40 \mu\text{Ci} \sim 1,5 \text{ MBq}$) verwendet um die Messdauer je Spektrum möglichst kurz zu halten.

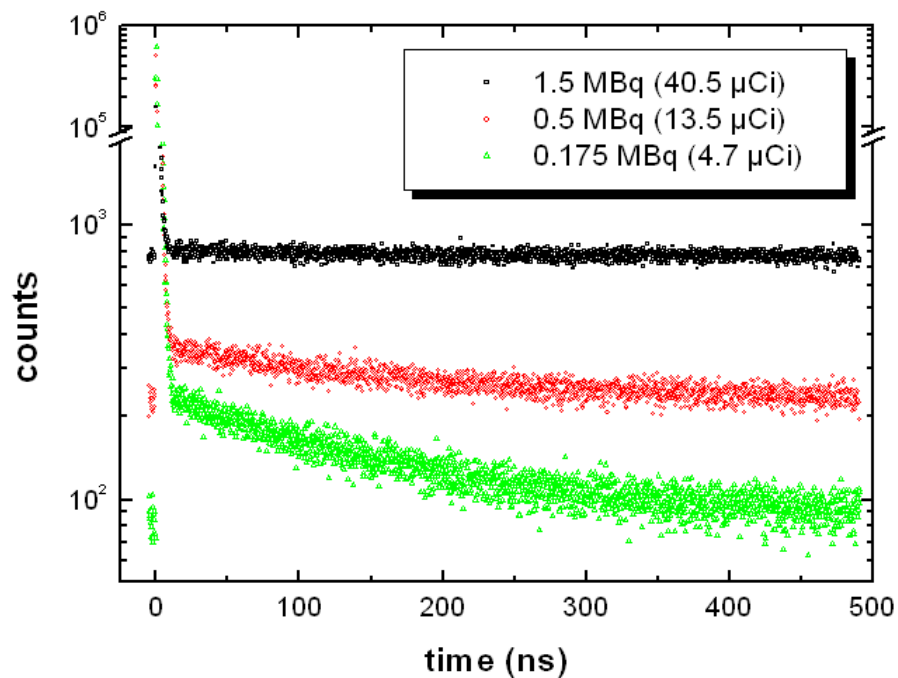


Abbildung 4.1: *Simulierte Spektren mit identischen Eigenschaften (Lebensdauerkomponenten und -intensitäten) für drei unterschiedliche Quellaktivitäten. Die o-Ps pick-off Komponente wird bei Verwendung starker Quellen deutlich vom Untergrund überlagert und ist nicht mehr korrekt aufzulösen.*

Wird dieser Messaufbau zur Charakterisierung von CPG-Proben verwendet, lässt sich die *ortho*-Positronium pick-off Lebensdauer τ_4 nicht korrekt aus dem gemessenen Spektrum extrahieren. Der Grund hierfür findet sich in der relativ schwachen Intensität I_4 der *o*-Ps Lebensdauer (vgl. Kapitel (2.4.2)). Diese Lebensdauerkomponente wird stark vom Untergrund, hervorgerufen durch unkorrelierte Einzelereignisse (Vermischung von Stop- und Start γ -Quanten), überlagert. Je aktiver die verwendete ^{22}Na -Quelle ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit zufälliger Ereignisse und dementsprechend höher ist der Untergrund im Lebensdauerspektrum, wie in Abb. (4.1) für drei verschieden starke Quellaktivitäten zu sehen ist. Um eine passende Quellaktivität für ein Experiment an CPG-Proben wählen zu können wurde eine Reihe von Simulationen durchgeführt, welche im folgenden vorgestellt werden sollen.

4.1 Wahl der Quellstärke

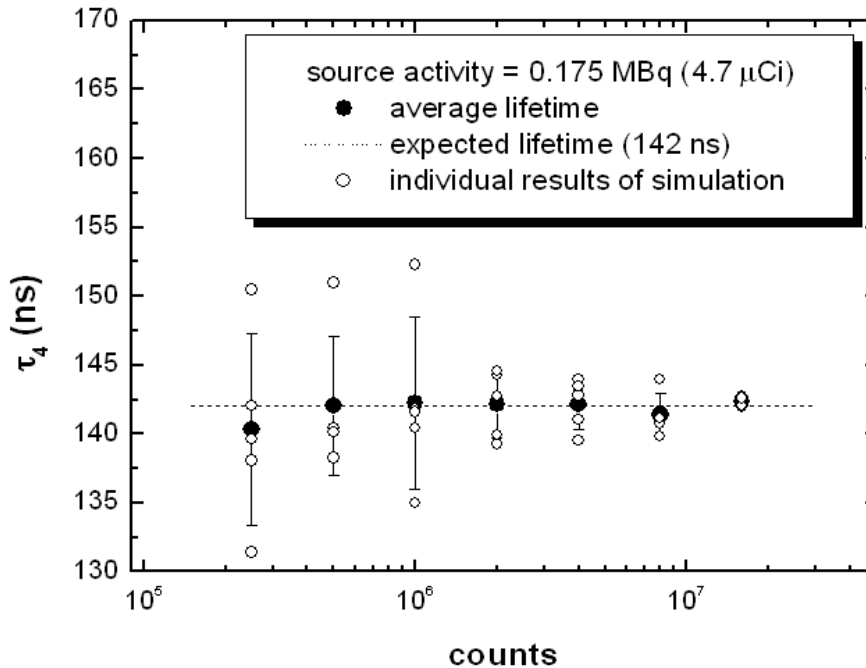


Abbildung 4.2: Ergebnisse aus der Analyse der simulierten Spektren unterschiedlicher totaler Ereignisse (counts) für die pick-off Lebensdauer des *o*-Ps. Eine Gesamtanzahl von vier Millionen Ereignissen in einem Spektrum zeigt sich als guter Kompromiss zwischen Messfehler und Messdauer.

Alle im Anschluss diskutierten Simulationen wurden mit einem Programm zur Monte-Carlo-Simulation von PALS-Spektren erstellt [107]. Die Lebensdauern τ_i und ihre jeweiligen Intensitäten I_i lassen sich vorgeben.

Der durch die Quellaktivität verursachte Untergrund im Spektrum lässt sich durch

$$A = \frac{BG}{CW \cdot Area} \quad (4.1)$$

ausdrücken, wobei A die Quellaktivität in Bq, BG (engl. **B**ack**G**round) den Untergrund im Spektrum, CW (engl. **C**hannel**W**idth) die Kanalbreite in ps (hier 124) und $Area$ die Gesamtzahl der Ereignisse im Spektrum beschreiben. Durch Vorgabe des Untergrundes lassen sich verschiedene Quellaktivitäten simulieren. Die Auswertung der simulierten Spektren erfolgte mit LT9.0 [63].

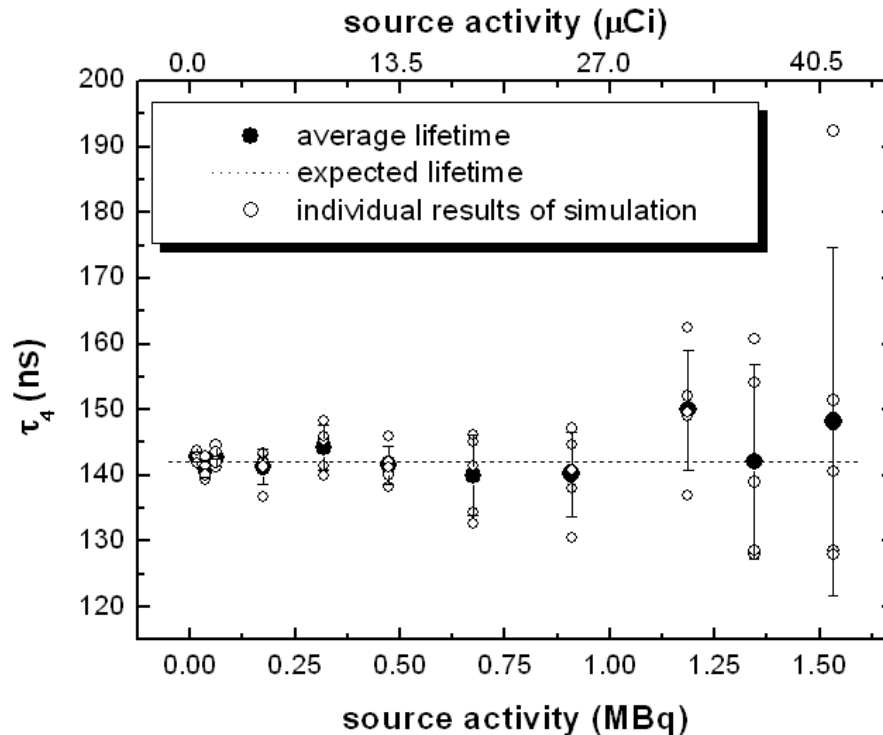


Abbildung 4.3: Analytisierte Lebensdauern für die simulierten Spektren einer erwarteten Lebensdauer τ_4 von 142 ns. Die Intensität der Lebensdauer in den simulierten Spektren betrug 5 %. Nur für sehr schwache Aktivitäten kann die Lebensdauer sauber aus den Spektren extrahiert werden.

Im ersten Schritt soll die minimal nötige Anzahl aller Ereignisse im Spektrum, im weiteren als counts bezeichnet, bestimmt werden um eine ausreichend gute Analyse der Lebensdauer τ_4 zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurden jeweils fünf Spektren identischer Eigenschaften ($\tau_1 = 0,125$ ns mit $I_1 = 25$ %, $\tau_2 = 0,5$ ns mit $I_2 = 58$ %, $\tau_3 = 1,5$ ns mit $I_3 = 12$ % und $\tau_4 = 142$ ns mit $I_4 = 5$ %) bei einer Quellaktivität von 0,175 MBq ($\sim 5 \mu\text{Ci}$) mit verschiedenen counts (250000 bis 16 Millionen) simuliert. Abbildung (4.2) zeigt die analysierten Einzelergebnisse für τ_4 und die Mittelwerte der fünf Simulationen für die verschiedenen counts. Die beste Übereinstimmung von Analyse und Erwartungswert (142 ns) wird für

Spektren mit 16 Millionen counts erhalten. Eine derart hohe Anzahl von Ereignissen je Spektrum ist, auf Grund der damit verbundenen sehr langen Messdauer, in der Praxis jedoch nicht wünschenswert. Einen guten Kompromiss zwischen aufgewendeter Messdauer und erhaltener Messgenauigkeit bilden Spektren mit vier Millionen counts. Alle weiteren Simulationen wurden daher mit vier Millionen counts je Spektrum durchgeführt.

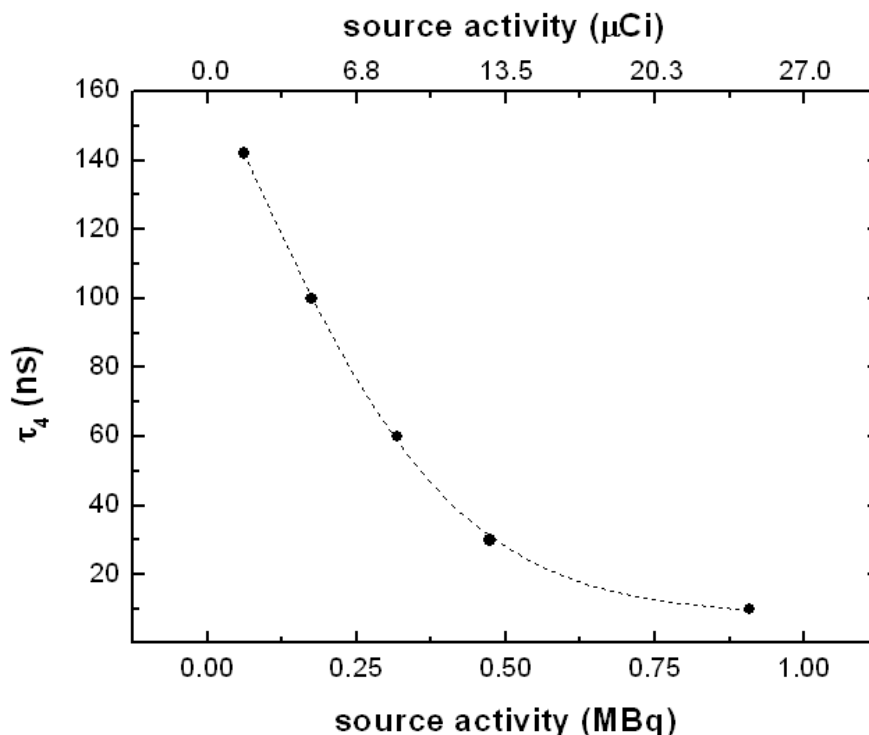


Abbildung 4.4: Empfehlung für die maximal verwendbare Quellstärke in Abhängigkeit von der zu erwartenden pick-off Lebensdauer. Für die Untersuchung von Mesoporen empfiehlt sich generell eine Verwendung von Quellen mit einer Aktivität deutlich unter $10 \mu\text{Ci}$.

Um den Einfluss der Quellaktivität auf den analysierten Wert von τ_4 deutlich zu machen, wurden für verschiedene Erwartungswerte (10 ... 142 ns) jeweils fünf Spektren mit Quellaktivitäten von 0,015 bis 1,5 MBq (0,5 ... 41 μCi) simuliert. Stellvertretend finden sich in Abb. (4.3) die Ergebnisse der Simulationen für eine erwartete Lebensdauer von 142 ns. Obgleich der Mittelwert der fünf Simulationen immer in der Nähe des Erwartungswertes anzufinden ist, lässt sich bei Verwendung starker Quellen τ_4 nicht in ausreichender Qualität aus den einzelnen Spektren analysieren. Wird $\Delta\tau_4/\tau_4 = 1\%$ als maximal zulässige Abweichung des analysierten Wertes vom Erwartungswert definiert folgt für eine Lebensdauer von 142 ns eine maximale verwendbare Quellaktivität von $< 0,15 \text{ MBq}$ ($\sim 3 \mu\text{Ci}$). Aus den Simulationen für andere erwartete Lebensdauern (im Detail in der

hierfür angefertigten Publikation [108] zu finden) lässt sich eine Vorschrift zur Wahl der passenden Quellaktivität in Abhängigkeit der erwarteten Lebensdauer ableiten, welche in Abb. (4.4) dargestellt ist. Für Mesoporen empfiehlt sich eine Verwendung von Quellen deren Aktivität deutlich unter 0,35 MBq ($\sim 10 \mu\text{Ci}$) liegt.

Im vorgefundenen Laboraufbau wurde mit einer Verwendung einer Quellaktivität von 0,15 MBq ($\sim 3 \mu\text{Ci}$) eine Zählrate von ~ 25 counts/s erreicht. Eine Aufnahme eines einzelnen Lebensdauerspektrums mit vier Millionen Ereignissen dauert somit ungefähr zwei Tage. Der Grund hierfür liegt in einer ineffizienten Detektion der γ -Quanten mit organischen Plast-Szintillatoren. Vorteile und Nachteile der nötigen Verbesserung der γ -Detektion werden im folgenden Kapitel erläutert.

4.2 Erneuerung der Szintillatoren

Der vorgefundene Laboraufbau zur Detektion der γ -Quanten bestand aus XP-2020 Sekundärelektronenvervielfachern (SEV) von Philips, an welche ein Szintillator optisch gekoppelt wurde. Für die Detektion der Start γ -Quanten (1,27 MeV) wurde ein zylindrischer Plastik-Szintillator mit einem Durchmesser von 45 mm und einer Höhe von 20 mm verwendet, wohingegen die Stop γ -Quanten mit einem Plastik-Szintillator mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Höhe von 20 mm detektiert wurden. Dieser Aufbau liefert bei einer Quellstärke von 0,15 MBq ($\sim 3 \mu\text{Ci}$) eine Zählrate von ~ 25 counts/s bei einer Auflösung (FWHM) von 250 ps.

Eine Verwendung der beschriebenen Szintillatoren mit Hamamatsu SEV liefert keine Verbesserung der Zählrate, aber eine verbesserte Auflösung von 230 ps. Da die Hamamatsu SEV eine bessere Auflösung liefern, kamen für die folgenden Testreihen nur noch diese zum Einsatz. Zur Steigerung der Zählrate müssen entweder größere Szintillatoren verwendet, oder das Szintillatormaterial durch ein effizienteres ersetzt werden. Bei allen Testmessungen standen sich die SEV direkt gegenüber. Als Referenzprobe wurde defektfreies Silizium bekannter bulk-Lebensdauer ($\tau_{Si} = 218$ ps) vermessen. Die verwendete ^{22}Na -Quelle hatte eine Stärke von 0,15 MBq ($\sim 3 \mu\text{Ci}$). Um die Grenzen der Constant-Fraction-Diskriminatoren (vgl. Abb. (2.7)) für die Detektion von Start- und Stoppsignal festlegen zu können, wurden nach jedem Szintillatorwechsel die Impulshöhenspektren neu gemessen. Ein Beispiel eines typischen Impulshöhenspektrums für Plastik-Szintillatoren bzw. Bariumfluorid-Szintillatoren findet sich in Abb. (4.5).

Die Spannungsversorgung der SEV wurde so gewählt, das der vollständige Messbereich der Constant-Fraction-Diskriminatoren ausgenutzt wurde. Für Plastik-Szintillatoren ist der Startbereich etwas besser zu erkennen. Der Stopbe-

reich für Bariumfluorid-Szintillatoren ist im Vergleich zum Plastik-Szintillator ein wenig nach rechts verschoben. Für beide Szintillatortypen ist es problemfrei möglich geeignete Grenzen für die Detektion von Start- und Stoppsignal festzulegen.

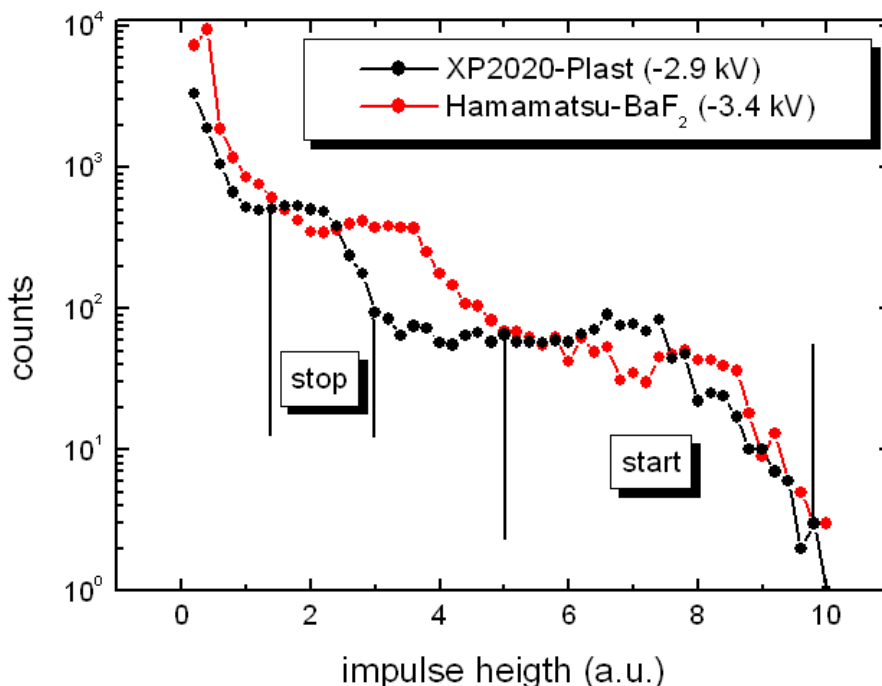


Abbildung 4.5: *Impulshöhenspektren des alten (Plastik-Szintillator optisch an XP-2020 Sekundärelektronenvervielfacher gekoppelt) und neuen (Bariumfluorid optisch an Hamamatsu Sekundärelektronenvervielfacher gekoppelt) Laboraufbaus. Die Wahl der verwendeten Bereiche für Start- und Stopimpulse sind für die Verwendung von Plastiksintillatoren angedeutet. Für BaF₂ ist der Bereich der Stopimpulse etwas nach rechts verschoben.*

Der erste Teil der Testmessungen bestand darin, die Plastik-Szintillatoren schrittweise zu vergrößern. Mit dem neuen Aufbau wurde unter Verwendung der Referenzprobe jeweils ein Lebensdauerspektrum mit vier Millionen counts aufgenommen. Aus der Analyse dieses Spektrums wurde auch die Zeitauflösung ermittelt. Zusammenfassend sind die erhaltenen Ergebnisse in Tab. (4.1) dargestellt. Da trotz Verwendung von sehr großen Plastik-Szintillatoren keine befriedigende Zählrate erhalten wurde, wurden die Plastik-Szintillatoren durch BaF₂-Szintillatoren ersetzt. Diese Anordnung liefert hervorragende Zählraten, allerdings ließ sich das Si-Referenzspektrum nicht in gewohnter Qualität auswerten. Aus diesem Grund wurde die Referenzprobe durch ein bereits im alten Laboraufbau vermessenes poröses Glas bekannter Eigenschaften und somit bekannter Lebensdauern ersetzt. Wird bei der Analyse des Spektrums

die Komponente des *para*-Positroniums ($\tau_1 = 125$ ps) vorgegeben, lässt sich das Spektrum mit nahezu identischen Ergebnissen auswerten.

Stop-Szintillator (mm)		Start-Szintillator (mm)		Counts/s	FWHM (ps)
Plast	30 × 20	Plast	45 × 20	25	230
Plast	45 × 20	Plast	45 × 20	40	250
Plast	40 × 40	Plast	40 × 40	70	280
BaF_2	40 × 12	BaF_2	40 × 12	350	320

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der erreichten Zählraten und Auflösungen für verschiedene Szintillatoranordnungen bei Verwendung von Hamamatsu Sekundärelektronenvervielfachern. Eine deutliche Steigerung der Zählrate konnte nur durch Austausch der Plastik-Szintillatoren erreicht werden. Bariumfluorid-Szintillatoren liefern hervorragende Zählraten, allerdings verschlechtert sich die Zeitauflösung.

Obgleich diese Anordnung nicht für kurze Lebensdauern und somit nicht für Metalle und Halbleiter geeignet ist, lassen sich Lebensdauerspektren für poröse Stoffe innerhalb weniger Stunden unter Einhaltung der im vorigen Kapitel beschriebenen Limitierung der Quellstärke aufnehmen. Im vorliegenden Fall konnte die Messdauer für ein Spektrum mit vier Millionen Ereignissen um den Faktor 14 auf ungefähr drei Stunden gesenkt werden. Die Zeitauflösung von 320 ps ist im Vergleich zu den Plastik-Szintillatoren zwar relativ schlecht, allerdings kommt dieser Nachteil bei der Messung von langen Lebensdauern nicht zum tragen. Für Metalle und Halbleiter muss auf den alten Aufbau mit Plastik-Szintillatoren zurück gegriffen werden. Die Ineffizienz der Plastik-Szintillatoren lässt sich hierbei allerdings durch Verwendung starker Quellen ausgleichen.

Ein weiteres vielversprechendes Material welches noch höhere Zählraten ermöglicht ist das Lutetium Oxyorthosilikat (LSO). Erste Testmessungen wurden in [83, 109, 110] dokumentiert. Es ist geplant dieses Material in Zukunft im Labor zu nutzen. Die erwartete Messdauer für ein einzelnes Lebensdauerspektrum kann somit weiter herabgesetzt werden.

4.3 Messplatzaufbau zur automatisierten Aufnahme von Kondensationsexperimenten

Für die Untersuchung von Pasenumwandlungen von Gasen in Mesoporen musste der Messplatzaufbau, welcher nur für Vakuumexperimente konzipiert wurde, modifiziert werden. Abbildung (4.6) zeigt den schematischen Aufbau der modifi-

zierten Messkammer. Die Probenkammer (innere Kammer) ist nach aussen mit einer Druckkammer verbunden, in welche Gas (z. Bsp. Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid) eingelassen wird.

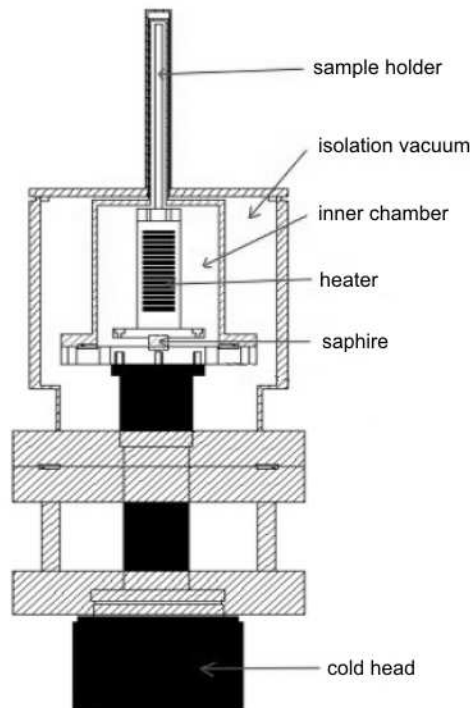


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des Messplatzes zur Untersuchung der Kondensation von Gasen in Mesoporen. Am Probenhalter (sample holder) ist das Proben-Quelle-Sandwich befestigt. Das Gas (z. Bsp. Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid) wird in die innere Kammer (inner chamber) eingelassen. Ein möglicher Wärmeaustausch mit der äußern Umgebung wird durch ein Isolationsvakuum (isolation vacuum) unterbunden. Ein Mantelheizelement (heater) stellt die gewünschte Messtemperatur ein. Die Kopplung zwischen Kaltkopf (cold head) und Probenhalter erfolgt durch einen Saphir (saphire) [16].

An der Druckkammer wird der Gasdruck über einen Druckaufnehmer (Baratron 626 A der Firma Mks Technology) im Bereich 0,1 ... 1200 mbar ausgelesen. Die Computer gestützte automatische Steuerung des Gasdrucks erfolgt über eine Vorvakuum Pumpe bzw. eine Gasflasche, welche ebenfalls an die Druckkammer angeschlossen sind und je nach Bedarf über eine Magnetventilsteuerung zugeschaltet werden. Die Temperatur der Probe wird in unmittelbarer Nähe am Probenhalter mittels eines Thermoelements vom Typ N gemessen. Die Temperaturregelung erfolgt über einen mit dem Probenhalter verbundenen Kaltkopf (Leybold Coolpower 7/25) und ein Mantelheizelement. Das Mantelheizelement wird mittels einer PID-Regelung (Eurotherm 2204) gesteuert, womit sich die Temperatur auf $\pm 0,1$ K konstant einstellen lässt. Der Kaltkopf selbst darf nur

4.3. MESSPLATZAUFBAU ZUR AUTOMATISIERTEN AUFNAHME VON KONDENSATIONSEXPERIMENTEN

bis zu einer Temperatur von 320 K betrieben werden. Um auch bei höheren Temperaturen messen zu können wird das Heizelement vom Kaltkopf entkoppelt. Dies wird durch den Einsatz eines Saphirs, welcher bei hohen Temperaturen isolierend wirkt, realisiert. Dieser Aufbau gestattet Messtemperaturen im Bereich 35 ... 600 K. Um eine Wärmeleitung nach aussen zu unterbinden, dient die sich im Hochvakuum befindliche äußere Messkammer als Isolation. Die Automatisierung des Messplatzes erfolgte mit LabVIEW und ist in [16] beschrieben. Der realisierte Laboraufbau ist in Abb. (4.7) dargestellt.

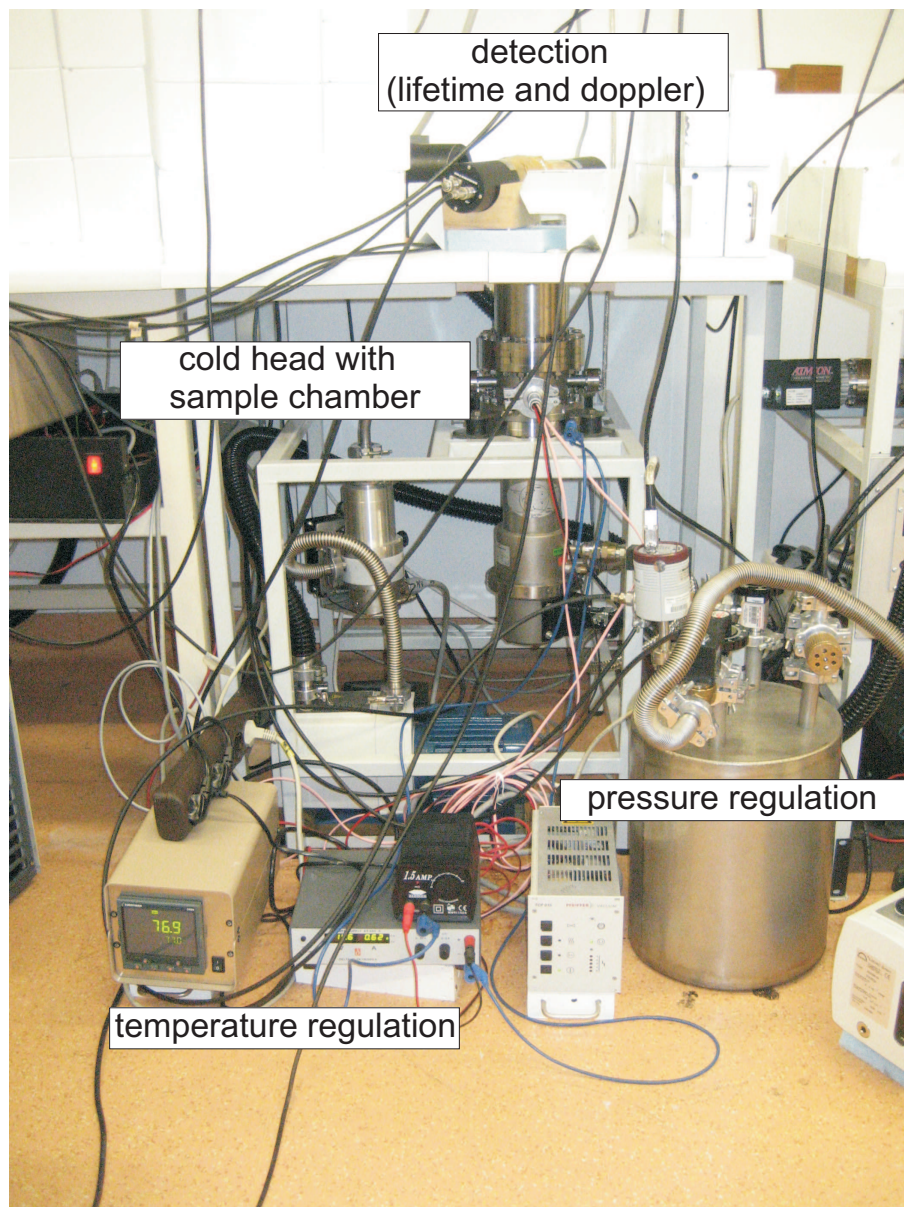


Abbildung 4.7: Aufbau des Messplatzes wie er im Labor realisiert wurde. Der Einfluss störender Strahlung von benachbarten Messplätzen wird durch eine Bleiabschirmung möglichst gering gehalten.

Kapitel 5

Messungen an porösen Gläsern im Vakuum

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Messdaten mit den erweiterten TE-Modellen verglichen um eine Eichkurve für den Zusammenhang von Porengröße und o -Ps pick-off Lebensdauer zu erhalten. Im folgenden wird ein Weg vorgestellt, die Porengrößenverteilung direkt aus den PALS-Messdaten abzuleiten. Als Anwendung der PALS-Methode werden Ergebnisse an weiteren porösen Materialien und an beladenen CPG-Membranen präsentiert.

5.1 PALS im Vergleich zu den ETE Modellen

5.1.1 Eichkurve für Controlled Pore Glass

Die in diesem Kapitel präsentierten Messungen wurden an porösen Mikroglaskugeln in Form eines Pulvers durchgeführt. Die verschiedenen CPG-Pulver (Partikelgröße einer Glaskugel $80 \mu\text{m}$) wiesen Porengrößen D von 2 ... 70 nm auf. Die angegebenen Porengrößen entstammen Porosimetriemessungen unter Anwendung von Stickstoffadsorption oder Quecksilberintrusion. Die Porengröße D wurde als mittlere freie Weglänge, unabhängig von der Porengeometrie, als $D = 4V/S$ bestimmt. V beschreibt das Porenvolumen und S die innere Oberfläche. Beides lässt sich durch Anwendung einer der beiden angesprochenen Messtechniken ermitteln.

Die Stickstoffadsorptionsmessungen wurden an einem Sorptomatic 1990 der Firma ThermoFinnigan durchgeführt. Alle Proben wurden vor der Messung 24 Stunden im Vakuum (10^{-5} mbar) bei 393 K ausgeheizt um Gasrückstände aus der Probe zu entfernen. Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden über einen relativen Druckbereich (p/p_0) von 0 ... 1,0 aufgenommen. Die spezifische Oberfläche kann aus dem linearen Teil der **Brunauer-Emmett-Teller** (BET) Gleichung (Gl. (1.3)) bei relativen Drücken zwischen 0.05 ... 0.25 aus der Adsorptionkurve bestimmt werden. Das Porenvolumen wurde aus der Menge adsorbierten Gases bei einem

relativen Druck von $p/p_0 = 0,99$ abgeleitet. Hierbei wird angenommen das die Poren bei diesem Druck mit flüssigem Stickstoff gefüllt sind. Die Quecksilberintrusionsmessungen wurden an einem Pascal 440 der Firma ThermoFinnigan durchgeführt. Das kumulative Porenvolumen bei einem bestimmten Druck repräsentiert das totale Quecksilbervolumen welches die Probe bei diesem Druck aufgenommen hat. Die mittleren Porendurchmesser D von Proben mit einem Porendurchmesser von weniger als 5 nm wurden aus dem Porenvolumen V (Stickstoffadsorption) und der BET-Oberfläche S aus $D = 4V/S$ oder mittels Anwendung der BJH-Methode (siehe Kap. (1.2.1)) auf den Adsorptionszweig der Isothermen erhalten. Die BJH-Methode erlaubt ebenfalls Aussagen über die Porengrößenverteilung (nur für Poren > 2 nm).

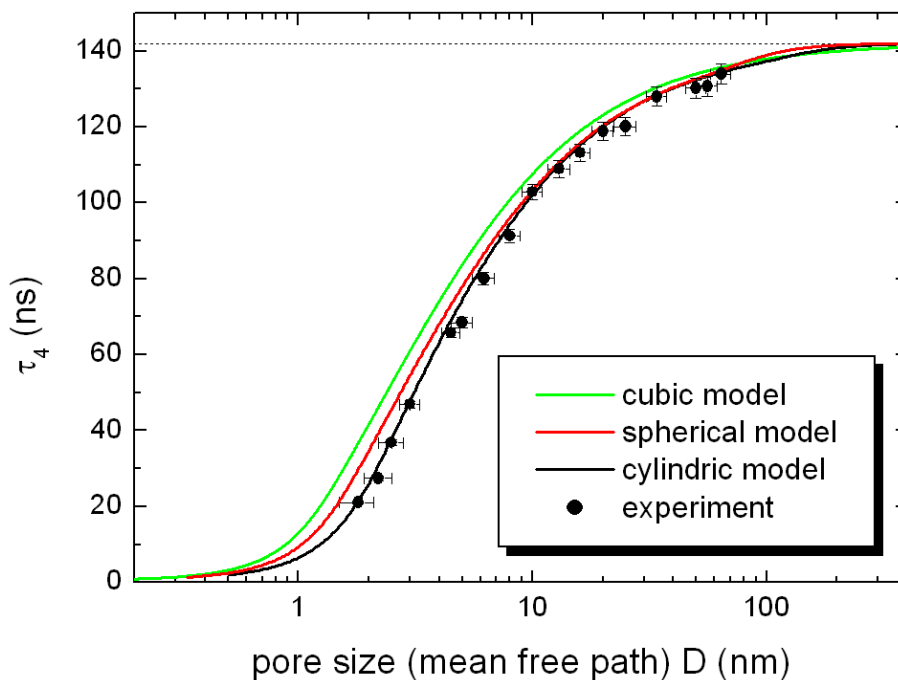


Abbildung 5.1: *Experimentelle Daten im Vergleich zu den drei diskutierten Modellgeometrien (kubisch mit $\delta = 0,18$ nm, sphärisch mit $\delta = 0,19$ nm und zylindrisch mit $\delta = 0,193$ nm). Das zylindrische ETE-Modell läßt sich als Eichkurve für den Zusammenhang von *o*-Ps pick-off Lebensdauer und der Porengröße verstehen. Die angegebenen Porengrößen entstammen konventionellen Porosimetriemessungen (N_2 -Adsorption bzw. Hg-Intrusion).*

Die Methode der Quecksilberintrusion wurde für Proben mit Porengrößen $D > 5$ nm angewendet und aus der Washburn-Gleichung (Gl. (1.6)) der mittlere Porendurchmesser berechnet. Um diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der *o*-Ps pick-off Lebensdauer messung vergleichen zu können, muss eine Porengeometrie vorgegeben werden. Für Quader einer Kantenlänge d folgt $D = 4V/S = 2d/3$, für Kugeln eines Durchmessers d gilt $D = 4V/S = 2d/3$ während für zylindrische Kappillaren eines Durchmessers d die Relation $D = d$ gültig ist.

Abbildung (5.1) zeigt die mittlere *o*-Ps Lebensdauer τ_4 als Funktion der aus der Porosimetrie stammenden mittleren Porengröße (mittlere freie Weglänge) der verschiedenen CPG-Proben bei Raumtemperatur (300 K). Die Proben wurden in Vakuum bei $\sim 10^{-8}$ mbar gemessen. Die Lebensdauerspektren wurden, wie in Kap. (2.4.2) beschrieben, unter Verwendung der Routine LT9.0 ausgewertet. Der Vergleich der Messdaten und der drei in Kap. (3) diskutierten erweiterten Tao-Eldrup-Modelle zeigt auf den ersten Blick eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment für das zylindrische ETE-Modell. Das kubische sowie das sphärische Modell beschreiben das Verhalten von τ_4 besonders für kleine Porengrößen unzureichend. Aus diesem Grund wurde nur das zylindrische Modell an die Messdaten angefitet, wobei der Überlappparameter δ als Fitparameter diente. Die beste Anpassung des zylindrischen Modells an die Messdaten ist für $\delta = (0,193 \pm 0,005)$ nm gegeben. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit an VYCOR-Glas gewonnenen Messdaten von Ciesielski et al. ($\delta = 0,19$ nm) [100]. Die Unsicherheit von 0,005 nm stammt aus den Fehlern der Porosimetrie und der Lebensdauerermessung.

Diese Daten lassen sich als Kalibrierkurve für den Zusammenhang der *o*-Ps pick-off Lebensdauer in den Poren und der Porengröße D verstehen. Bei Raumtemperatur ist das erweiterte Tao-Eldrup-Modell ein zuverlässiges Werkzeug für die Charakterisierung poröser Stoffe. Besonders für kleine Porengrößen liefert die Lebensdauerermessung glaubhaftere Ergebnisse.

5.1.2 Die Temperaturabhängigkeit

Die Gültigkeit des ETE-Modells für Raumtemperatur konnte bestätigt werden. Um die Gültigkeit für andere Temperaturen zu prüfen wurde die *o*-Ps pick-off Lebensdauer temperaturabhängig (im Bereich 60 ... 500 K) für eine Reihe von CPG-Pulvern (poröse Mikroglasskugeln) in Vakuum bei $\sim 10^{-6}$ mbar gemessen. Die angegebenen Porengrößen in Abb. (5.2) wurden aus der bei Raumtemperatur gemessenen Lebensdauer τ_4 unter Verwendung der im vorigen Kapitel bestimmten Eichkurve (zylindrisches ETE-Modell mit $\delta = 0.193$ nm) berechnet. Die theoretische Temperaturabhängigkeit wurde ebenfalls mit diesem Modell berechnet.

Die experimentellen Daten zeigen drei verschiedene Verhaltensweisen. Eine mäßige Übereinstimmung von Theorie und Experiment über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konnte nur für CPG-Proben mit einer Porengröße von 4 nm gefunden werden. Messungen an kleineren Poren (in Abb. (5.2) stellvertretend durch eine Probe mit 2,5 nm Porengröße dargestellt) lieferten zu lange Lebensdauern τ_4 für tiefe Temperaturen. Für Temperaturen über 300 K stimmen Theorie und Experiment jedoch gut überein. Da bei tiefen Temperaturen das *o*-Ps Weglängen im μ m-Bereich zurück legen kann, ist es möglich das das *o*-Ps die Probe verlässt, was eine Verlängerung der Lebensdauer zur Folge hätte. Aus

diesem Grund wurde die temperaturabhängige Messung an einer CPG-Membran mit ähnlicher Porengröße wiederholt. Die Dicke der Membran ist um Faktor fünf höher als der Durchmesser einer porösen Mikrogaskugel. Ein Entrinnen des *o*-Ps aus der Probe ist somit praktisch ausgeschlossen. Die an der Membran erhaltenen Messergebnisse zeigen jedoch denselben Effekt, welcher allerdings nicht so stark wie bei einer Pulverprobe ausgeprägt ist.

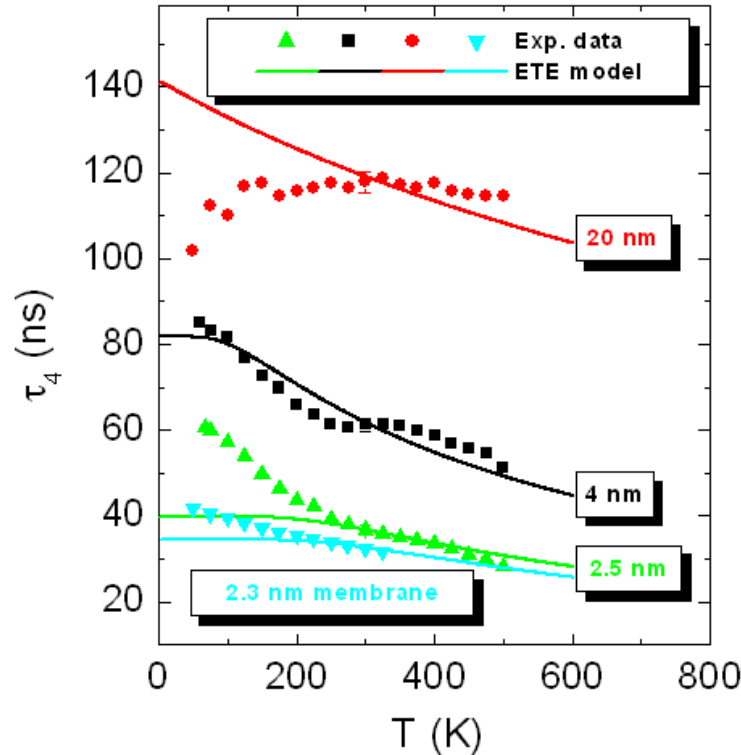


Abbildung 5.2: Die theoretische Temperaturabhängigkeit (durchgezogene Linie) der *o*-Ps pick-off Lebensdauer für drei verschiedene Proben. Für große Poren (stellvertretend durch eine Probe mit 20 nm Porengröße dargestellt) zeigen sich für tiefe Temperaturen zu kurze Lebensdauern. Für eine Probe mit einem Porendurchmesser von 4 nm stimmen Modell (zylindrisches ETE-Modell mit $\delta = 0,193$ nm) und Experiment gut überein. Proben mit kleineren Poren zeigen für tiefe Temperaturen zu große Lebensdauern.

Proben mit relativ großen Porengrößen, stellvertretend durch die 20 nm Kurve dargestellt, weisen im Vergleich zu den kleinen Porengrößen ein gegensätzliches Verhalten auf. Für Temperaturen unterhalb 300 K ist die *o*-Ps pick-off Lebensdauer im Vergleich zur Theorie zu kurz, für hohe Temperaturen hingegen zu lang. Für eine vollständige Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von τ_4 sind die für das Modell gemachten Annahmen demnach zu einfach.

Das Verhalten der *o*-Ps Lebensdauer bei tiefen Temperaturen in den größeren Poren ist möglicherweise auf eine Lokalisierung des Positroniums an der inneren Oberfläche der Pore zurück zu führen. Diese Lokalisierung wird durch van der Waals Wechselwirkung des stark polarisierbaren Ps mit der Glasoberfläche hervorgerufen [111, 112]. Die Polarisierung des Positroniums ist um den Faktor acht höher als die des Wasserstoffatoms, da die reduzierte Masse des Ps nur $m_e/2$ (m_e - Elektronenmasse) beträgt. Desweiteren wurde abgeschätzt, dass die van der Waals Energie zwischen Ps und SiO₂ bei einem Abstand von 0,2 nm im Bereich von ~ 1 eV liegt [111]. Eine Lokalisierung im Oberflächenpotential ist für tiefe Temperaturen stärker, was eine höhere pick-off Rate und somit kürzere Lebensdauern zur Folge hat. Dieser Effekt wird allerdings nicht im ETE-Modell berücksichtigt.

Das unerwartete Verhalten der Messdaten für kleine Poren wurde ebenfalls an VYCOR-Glas [104], an Silikagelen [102, 113] sowie an mesoporösen Silikafasern [101, 102, 114] beobachtet. Der Grund dieses Verhaltens ist noch nicht geklärt. Kürzlich wurde ein Modell entwickelt, in dem dieser Effekt der thermischen Aktivierung von Oberflächenatomen (-OH Gruppen) bei mittleren bzw. hohen Temperaturen zugeschrieben wird. Bei tiefen Temperaturen befinden sich die Gruppen näher an der Porenoberfläche, wodurch sich die effektive Porengröße erhöht [115]. Gerade für sehr kleine Poren kommt dieser Effekt deutlich zum tragen und äußert sich in einer erniedrigten Annihilationsrate. He et al. [116] haben gezeigt dass eine chemische Modifikation (z. Bsp. Trimethylsililation) der Porenoberfläche eine Änderung der *o*-Ps pick-off Lebensdauer bewirken kann. Innerhalb des ETE-Modells kann dieser Effekt als Änderung des Überlappparameters δ aufgefasst werden. Weitere Forschung auf diesem Gebiet ist zwingend nötig um die offenen Fragen zu beantworten.

5.2 Aussagen zur Porengrößenverteilung

Um Aussagen über die Porengrößenverteilungen der CPG-Proben treffen zu können, wurden die Lebensdauerspektren erneut mit LT9.0 im Verteilungsmodus analysiert. Es wird davon ausgegangen, dass die Funktion $\alpha_i(\lambda)$ einer log normal Verteilung unterliegt, wobei $\alpha_i(\lambda)$ der Verteilung der Annihilationsrate des *i*-ten Zerfallskomponente entspricht [63]. Aus $\alpha_i(\lambda)$ lässt sich die Verteilung der Lebensdauer $\alpha_i(\tau) = \alpha_i(\lambda)\lambda^2$, der Mittelwert $\langle\tau_i\rangle$ und die Standardabweichung σ_i berechnen. Ein Vorteil der Verwendung von LT9.0 liegt, wie in Kap. (2.4.2) beschrieben, in der Wahl der Freiheitsgrade. Artefakte, die bei CONTIN oder MELT zu verzeichnen sind, treten bei LT9.0 nicht auf. Zunächst wurde den Lebensdauern τ_3 und τ_4 in der Analyse des Lebensdauerspektrums eine Verteilung zugewiesen. Die Mittelwerte $\langle\tau_i\rangle$ erfuhren im Vergleich zur charakteristischen Lebensdauer τ_i der diskreten Analyse kaum eine Änderung, jedoch erhöhte sich die statistische Schwankung der analysierten Parameter. Daher wurden letzt-

endlich abgeschnittene Spektren, wie in [93] bereits praktiziert, analysiert. Für die Analyse von τ_4 und σ_4 wurde eine einzelne Lebensdauerkomponente mit Verteilung angenommen und der Zeitnullpunkt des Spektrums auf den Wert der Standardanalyse gefixt. Der Schnittpunkt im Spektrum wurde von 10 ns an hin zu größeren Werten variiert. Während τ_4 keine Änderung zeigte, verringerte sich σ_4 bei größer werdenden Schnittpunkten. Bei Schnittpunkten zwischen 20 und 40 ns stabilisierten sich die Werte von σ_4 . Diese erhaltenen Parameter werden für die weitere Diskussion verwendet und sind in Abb. (5.3) dargestellt.

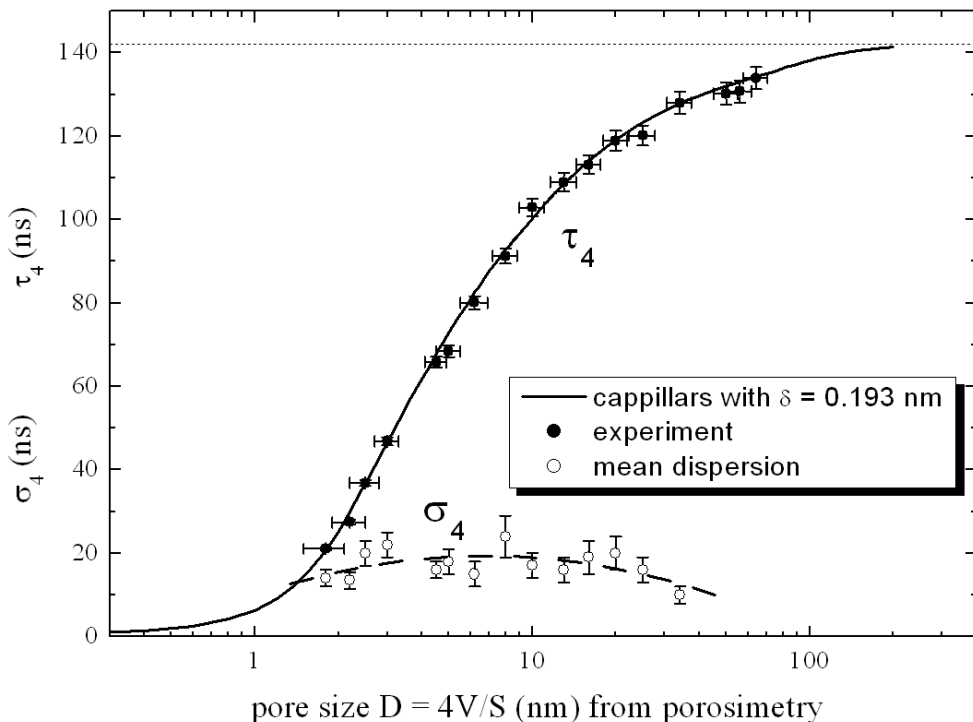


Abbildung 5.3: Die Lebensdauern τ_4 mit den dazugehörigen Verteilungen σ_4 für eine Reihe von CPG-Proben. Für Lebensdauern $\tau_4 > 100$ ns ist es nicht möglich eine zugehörige Verteilung zu analysieren.

Für mittlere Lebensdauern $\tau_4 > 100$ ns zeigt der Wert für σ_4 einen dramatischen Anstieg des statistischen Fehlers, da sich die flache Lebensdauerkurve immer mehr mit dem Hintergrund (zufällige Koinzidenzen) überlagert. Aus diesem Grund ist diese Analyse auf Lebensdauern $\tau_4 < 100$ ns beschränkt. Die analysierten Lebensdauerverteilungen zeigen Mittelwerte $\langle \tau_4 \rangle$ welche den Lebensdauern der diskreten Analyse innerhalb der statistischen Fehler entsprechen. Die Standardabweichung der Verteilung σ_4 zeigt nur eine geringe Änderung für verschiedene Porengrößen.

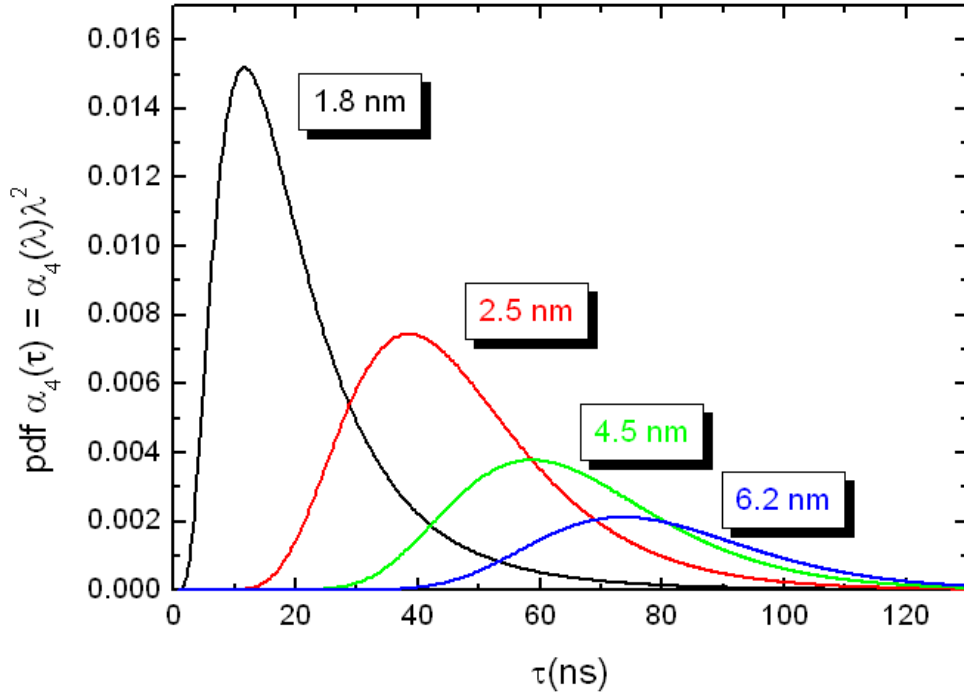


Abbildung 5.4: Verteilungen der *o*-Ps Lebensdauern $\alpha_4(\tau) = \alpha_4(\lambda)\lambda^2$, wobei $\alpha_4(\lambda)$ die als logarithmische Gaussfunktion angenommene Wahrscheinlichkeitsdichte der *o*-Ps Annihilationsraten ($\tau = 1/\lambda$) ist. Die Verteilung der vierten Lebensdauerkomponente ist für Proben mit einer Porengröße $D = 4V/S$ von 1,8 nm; 2,5 nm; 4,5 nm und 6,2 nm dargestellt. Die zugehörigen Wertepaare τ_4/σ_4 lauten 21,1/14,8; 46,9/17,6; 65,9/18,9 und 80,0/19,3 (alles in ns). Die Kurven sind auf $\int \alpha_4(\tau) d\tau = 1$ normalisiert.

Abbildung. (5.4) zeigt für vier ausgewählte CPG-Proben die Verteilungen der *o*-Ps Lebensdauern welche nach

$$\alpha_4(\tau) = \alpha_4(\lambda)\lambda^2 = (2\pi)^{-\frac{1}{2}}\sigma_4^{-1}\exp\left(-\frac{[\ln(\lambda) - \ln(1/\tau_0)]^2}{2\sigma_4^2}\right)\lambda \quad (5.1)$$

berechnet wurden. Hierbei beschreibt $\alpha_4(\lambda)$ die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (**p**robability **d**ensity **f**unction - pdf) der *o*-Ps Annihilationsrate der vierten Lebensdauerkomponente für CPG-Proben mit Porengrößen $D = 4V/S$ von 1,8 nm; 2,5 nm; 4,5 nm und 6,2 nm (N_2 -Adsorption bzw. Hg-Intrusion). Die zugehörigen τ_4/σ_4 Wertepaare lauten 21,1/14,8; 46,9/17,6; 65,9/18,9 und 80,0/19,3 (alle Werte in ns). Der jeweilige die Verteilung bestimmende Parameter σ_4 wurde aus einer geglätteten Messkurve (gestrichelte Linie in Abb. (5.3)) ermittelt. Die berechneten Lebensdauervertelungen sind annähernd gaussförmig und weisen auf Seiten der größeren Lebensdauern einen Ausläufer auf. In LT9.0 wird angenommen das $\alpha_4(\lambda)$ einer logarithmischen Gaussfunktion genügt, wodurch die Form von $\alpha_4(\tau) = \alpha_4(\lambda)\lambda^2$ vorgegeben wird. In Abb. (5.4) wird ein

Nachteil dieses Analyseverfahrens deutlich. In der Anpassungsroutine wird die natürliche Obergrenze der *o*-Ps Lebensdauer von 142 ns im Vakuum nicht in die Betrachtung mit einbezogen, wodurch die Ausläufer in der Verteilung im Falle größerer Lebensdauern zu stark ausfallen und sogar die physikalische Grenze überschreiten können. Aus diesem Grund wird empfohlen die im folgenden vorgestellte Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung nur für poröse Stoffe mit einem mittleren Porendurchmesser von $d < 10$ nm anzuwenden.

Aus den Verteilungen der *o*-Ps Lebensdauern $\alpha_4(\tau)$ ist es möglich die Verteilungen der Porengrößen $n(d)$ zu berechnen. Diese nichtlineare Transformation [67, 97] lässt sich über den folgenden Ansatz realisieren:

$$n(d) = \alpha_4(\tau) \frac{d\tau_4}{dd}. \quad (5.2)$$

Um diesen Ausdruck auswerten zu können, wird eine differenzierbare analytische Funktion benötigt welche das Verhalten $\tau_4 = \tau_4(d)$ beschreibt. Zu diesem Zweck wurde das zylindrische ETE-Modell ($\delta = 0.193$ nm und $T = 300$ K) mit der logistischen Funktion:

$$\tau_4 = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{d}{d_0}\right)^p}, \quad (5.3)$$

angefittet. A_1 und A_2 sind Konstanten und beschreiben den Start- und den Endwert der Kurve. d_0 beschreibt das Zentrum, welches als lineare Funktion $d_0 = A_3 + A_4d$ angenommen wurde und p ist ein Exponent mit $p = A_5 + A_6d$. $A_3 \dots A_6$ stellen weitere Fitparameter dar. Das Fixen von $A_1 = 0.5$ und $A_2 = 142$ ist der Tatsache geschuldet, dass die *o*-Ps Lebensdauer nicht kleiner als 0.5 ns (Lebensdauer in Materie) bzw. größer als 142 ns (Lebensdauer im Vakuum) werden kann. Die für den besten Fit erhaltenen Parameter lauten $A_3 = (2, 38525 \pm 0, 086)$; $A_4 = (0, 50816 \pm 0, 017)$; $A_5 = (2, 80231 \pm 0, 088)$ und $A_6 = (0, 03021 \pm 0, 002)$. Die Anpassung von Gl. (5.3) an das ETE-Modell (siehe Abb. (5.5)) ist für Porengrößen (Durchmesser der Kappillaren) größer als $d = 0.5$ nm exzellent. Für Porengrößen ab 100 nm sind geringe Abweichungen zu verzeichnen, allerdings liegen diese Porengrößen ausserhalb des anwendbaren Messbereichs, da die *o*-Ps Lebensdauer in derart großen Poren bereits ~ 142 ns beträgt. Mit Verwendung der abgeleiteten Fitfunktion, $d\tau_4/dd =$

$$\frac{(A_2 - A_1) \left(\frac{d}{A_3 + A_4d}\right)^{-1 + A_5 + A_6d} \left(A_3(A_5 + A_6d) + A_6d(A_3 + A_4d) \log\left(\frac{d}{A_3 + A_4d}\right)\right)}{(A_3 + A_4d)^2 \left(1 + \left(\frac{d}{A_3 + A_4d}\right)^{A_5 + A_6d}\right)^2},$$

lässt sich recht einfach die verteilte *o*-Ps Lebensdauer in eine Porengrößenverteilung umschreiben. Die Porenform ist als zylindrisch vorausgesetzt, der Überlappparameter $\delta = 0.193$ nm und die Temperatur $T = 300$ K sind ebenfalls

vorgegeben. Für abweichende Parameter muss Gl. (5.3) an den neuen Kurvenverlauf des ETE-Modells angefitet werden um die nötige analytische Funktion zu erhalten.

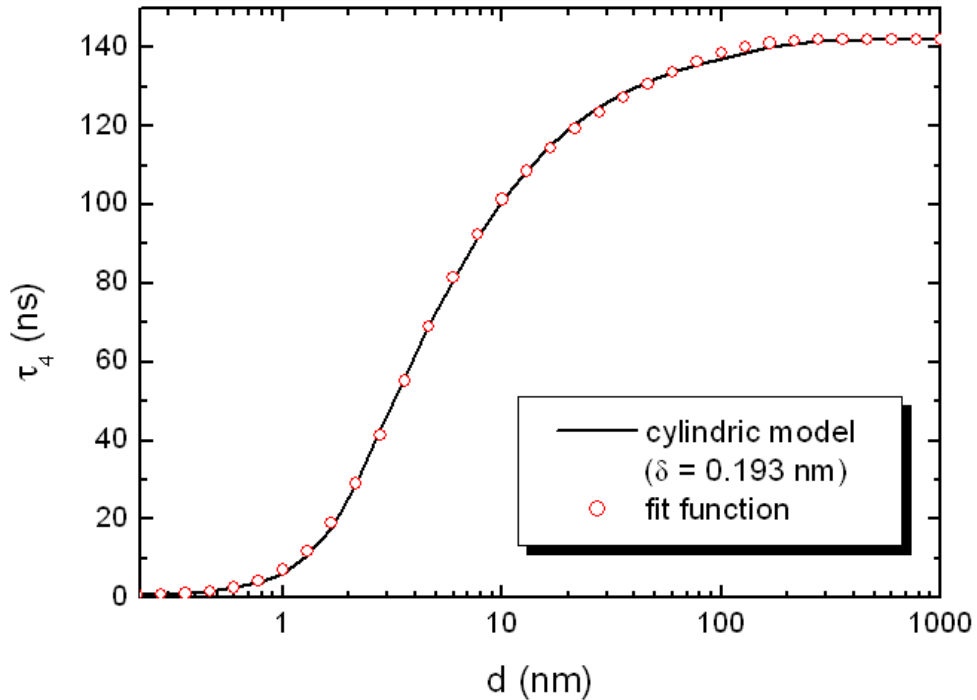


Abbildung 5.5: Vergleich des zylindrischen ETE-Modells mit $\delta = 0,193$ nm und der gefundenen Fitfunktion. Die Fitfunktion beschreibt das ETE-Modell im interessierenden Bereich (0,5 bis 10 nm) sehr gut.

Die nach Gl. (5.2) berechneten Wahrscheinlichkeitsverteilungen $n(d)$ der Porengrößen d sind in Abb. (5.6) dargestellt. Die Pfeile in der Darstellung kennzeichnen die Porengrößen, welche direkt aus der mittleren α -Ps Lebensdauer ($d = d(\tau_4)$) berechnet wurden. Diese errechneten Porengrößen stimmen recht gut mit den aus der Porosimetrie erhaltenen Daten überein. In den Verteilungen $n(d)$ sind die wirklichen Schwankungen des Durchmessers der als Zylinder angenommenen Poren enthalten. Es finden sich jedoch auch Anteile welche vom nicht-linearen Charakter der Probe stammen, da die Poren in der Realität nicht ideal zylinderförmig sind. Die Ausläufer in der Verteilung zu großen Poren hin stammen aus der Überbewertung von $\alpha_4(\tau)$ und vom nichtlinearen Charakter der Relation $\tau_4 = \tau_4(d)$.

Des Weiteren sind in Abb. (5.6) für zwei Proben die aus der Stickstoffadsorption erhaltenen Porengrößenverteilungen dargestellt. Hierfür wurde unter Verwendung der Routine ADP (**A**dvanced **D**ata **P**rocessing) [117] die BJH-Methode auf den Adsorptionszweig der Isotherme angewendet. Um die Messme-

thoden vergleichen zu können wurden die BJH-Kurven auf die selbe Höhe und das selbe Maximum normiert. Die BJH-Kurve für die 2,5 nm Probe zeigt eine generelle Übereinstimmung mit der aus den Lebensdauerdaten erhaltenen Form der Porengrößenverteilung. Hinsichtlich der 4,5 nm Probe zeigt die aus der PALS erhaltene Porengrößenverteilung eine etwas geringere Breite im Vergleich zur BJH-Methode, des Weiteren ist der angesprochene Ausläufer der PALS-Methode zu großen Poren hin deutlich erkennbar. Es sei hierbei angemerkt das ein Vergleich der Methoden dennoch relativ schwierig ist, da die Verteilung aus der BJH-Methode nur die für den Stickstoff zugänglichen Poren widerspiegelt. Die BJH-Methode ist darüber hinaus auf Porengrößen von 2 nm limitiert, wodurch diese Methode nicht auf Mikroporen anwendbar ist. Des Weiteren führt diese Limitierung dazu, das die Porengrößenverteilungen bei kleineren Poren nur partiell angegeben werden können, was deutlich in Abb. (5.6) zu sehen ist. Da die PALS-Methode für Mikroporen und kleine Mesoporen keine Limitierungen aufweist, eignet sie sich hervorragend zur Bestimmung der Porengröße und ihrer Verteilung.

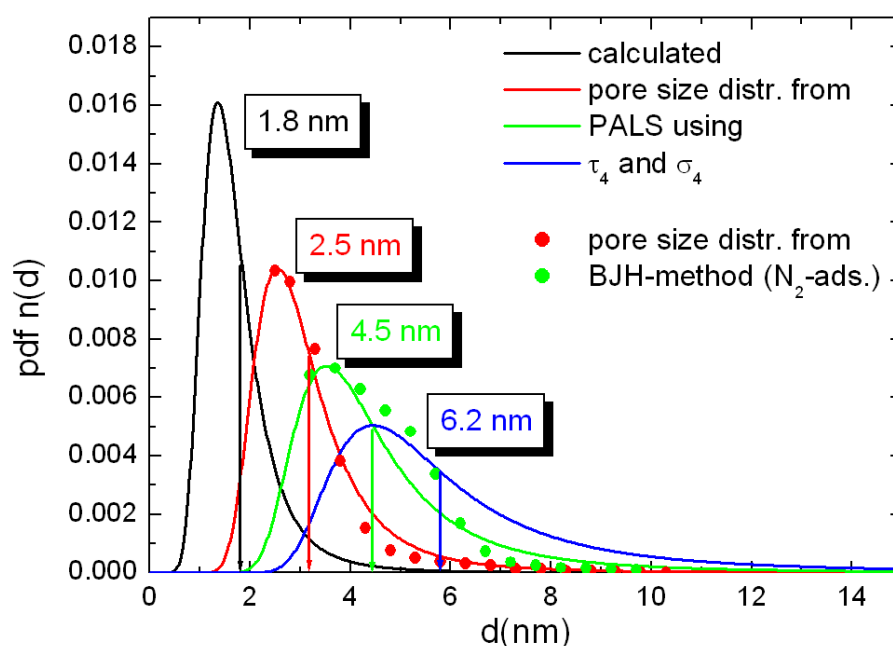


Abbildung 5.6: Verteilungsdichte $n(d)$ der Porendurchmesser d für die ausgewählten Proben. Die Verteilung ist auf $\int n(d)dd = 1$ normalisiert. Die Pfeile zeigen die d -Werte, welche direkt aus der mittleren o -Ps Lebensdauer errechnet wurden (1,8 nm; 3,1 nm; 4,3 nm und 5,8 nm). Porosimetriemessungen an diesen Proben lieferten Porengrößen $D = 4V/S$ von 1,8 nm; 2,5 nm; 4,5 nm und 6,2 nm. Die aus der Stickstoffadsorption (BJH-Methode) erhaltenen Porengrößenverteilungen sind für zwei Proben ebenfalls dargestellt. Diese Verteilungen wurden auf gleiche Höhe und Maximum normiert.

Im folgenden sollen die ausgearbeitete Eichkurve und die Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung auf verschiedene Proben angewendet werden.

5.3 Anwendung der Messmethode

5.3.1 Mikroporöse CPG-Membrane

Auf Grund der Limitierungen konventioneller Charakterisierungsmethoden (siehe Kap. (1.2)) ist die erarbeitete Methodik eine äußerst interessante Alternative zur Charakterisierung von Mikroporen und deren Größenverteilung. Daher wurden zwei verschiedene Membrane ähnlicher Porendurchmesser, aber verschiedener Eigenschaften hinsichtlich ihrer Permeabilität untersucht. Stickstofftieftemperaturadsorptionsmessungen zeigen für die verwendeten Proben mittlere Porendurchmesser von $d_1 = 1,4$ nm bzw. $d_2 = 1,5$ nm (nach $4V/O_S$). Eine Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode kann nicht angegeben werden. Für beide Membrane wurden Permeabilitätsmessungen mit verschiedenen Gasen (CO_2 , N_2 , Ar, He) durchgeführt und die effektive Diffusion durch die Membran ermittelt. Hierbei zeigt sich für Probe 1 (1,4 nm) ein um Faktor 10 kleinerer Diffusionskoeffizient als für Probe 2 (1,5 nm). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in verschiedenen Porengrößenverteilungen zu finden sein, welche im folgenden aus der *o*-Ps pick-off Lebensdauer abgeleitet werden sollen.

Im ersten Schritt wurden die Lebensdauerspektren diskret analysiert um den mittleren Porendurchmesser zu erhalten. Eine Analyse mit vier Komponenten resultierte in typischen Werten für τ_1 und τ_2 , jedoch in einer viel zu langen dritten Lebensdauer $\tau_3 = 4,2$ ns. Ebenso war die Varianz der Anpassung relativ schlecht. Eine Analyse mit fünf diskreten Komponenten verbesserte zwar die Varianz und τ_3 wurde glaubhafter, jedoch ist eine bimodale Verteilung der Poren praktisch ausgeschlossen und dieses Ergebnis somit physikalisch nicht sinnvoll. Nur eine Analyse bei gleichzeitig erlaubter Verteilung der Lebensdauer τ_4 brachte ein befriedigendes Ergebnis. Die Resultate der drei verschiedenen Analysen für Probe 1 finden sich in Tab. (5.1). Probe 2 zeigte ein analoges Verhalten.

Art der Analyse	τ_3	τ_4	τ_5	σ_4	Varianz
4 Komponenten diskret	4,2 ns	28,7 ns	-	-	1,24
5 Komponenten diskret	2,2 ns	14,3 ns	39,5 ns	-	1,06
4 Komponenten τ_4 verteilt	2,0 ns	30,7 ns	-	20 ns	1,05

Tabelle 5.1: Übersicht über die verschiedenen Analysen des Lebensdauerspektrums der Probe 1. Die glaubwürdigste Analyse wird bei Verwendung von vier Komponenten bei gleichzeitig erlaubter Verteilung von τ_4 erhalten.

Anders als bei porösen Mikrogaskugeln ist eine diskrete Analyse für CPG-Membrane kleiner Porengrößen (Mikroporen) nicht möglich. Durch die offensichtlich sehr breite Verteilung der Porengrößen kann ein falscher Eindruck einer bimodalen Porenverteilung entstehen. Daher wird ausdrücklich empfohlen Lebensdauer-spektren dieser Art nur bei einer zugelassenen Verteilung der Lebensdauer τ_4 zu analysieren.

Die aus der Lebensdauermessung erhaltenen Porenverteilungen sind in Abb. (5.7) dargestellt. Für den mittleren Porendurchmesser ergibt sich für beide Proben $d = 2,2$ nm. Die analysierte Verteilung für Probe 1 beträgt $\sigma_4 = 20$ ns. Probe 2 zeigt eine um 7 ns breitere Verteilung, $\sigma_4 = 27,2$ ns.

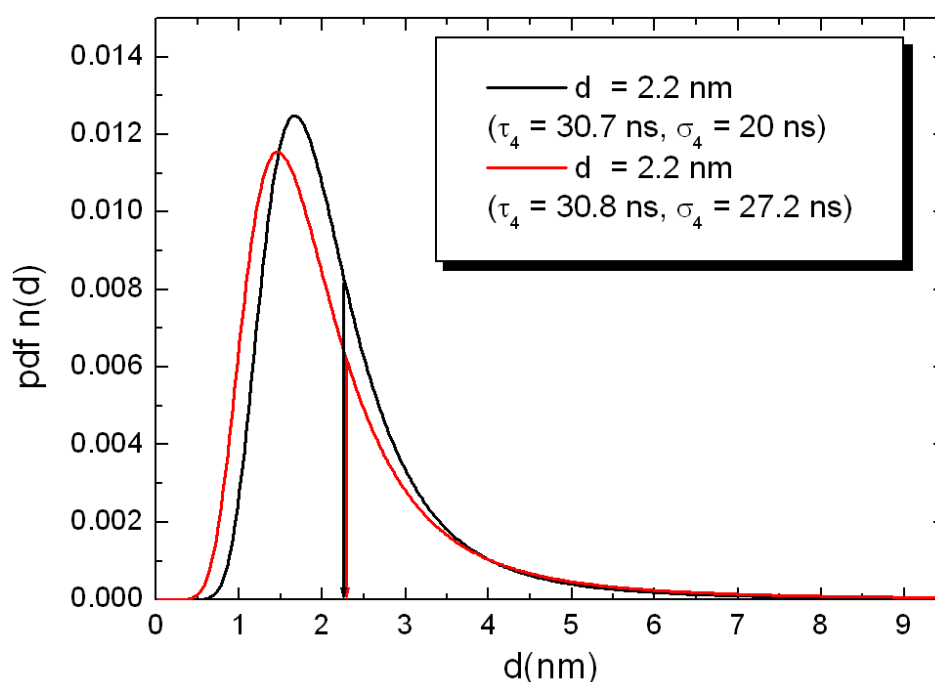


Abbildung 5.7: Verteilungsdichte $n(d)$ der Porendurchmesser d für CPG-Membrane mit einem hohen Anteil an Mikroporen. Die mittleren Porendurchmesser betragen jeweils 2,2 nm. Stickstoffmessungen ergaben für die mittleren Porendurchmesser der Probe 1 $d_1 = 1,4$ nm (schwarz) und für Probe 2 $d_2 = 1,5$ nm (rot).

Im Vergleich der Porengrößenverteilungen zeigen sich die gleichen Anteile für $d > 3,5$ nm, jedoch ist der relative Anteil großer Poren für Probe 2 auf Grund der breiteren Verteilung höher. Diese Tatsache scheint die Ursache für das grundverschiedene Diffusionsverhalten beider Proben zu sein. Bei Probe 2 dominiert die Diffusion durch die großen Poren, während bei Probe 1 eine reine Mikroporendiffusion zu finden ist.

Das Auftreten etwas kleinerer Poren bei Probe 2 (bis $d = 0,5$ nm) ist durch unterschiedliche Ausgangsmaterialien zu begründen. Der Grad der spinodalen Vorentmischung war für die verwendeten Ausgangsmaterialien verschieden.

5.3.2 Untersuchungen an beladenen Membranen

Eigenschaften und Probenpräparation

Werden polymorphe Arzneimittel in ein mesoporöses System eingelagert, zeigen sie ein vom bulk verschiedenes Kristallisationsverhalten [118, 119]. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um den kristallinen Zustand des Arzneimittels zu steuern und somit den pharmazeutischen Nutzen des Stoffes zu optimieren [120, 121]. Beiner et al. beschäftigen sich daher mit der Einlagerung von Acetaminophen in CPG-Membrane [122]¹. Acetaminophen ($C_8H_9NO_2$, Struktur siehe Abb. (5.8)), welches auch unter dem Namen Paracetamol bekannt ist, kann drei verschiedene kristalline Formen einnehmen. Eine Form wird nur unter Confinement beobachtet. Das Füllen der Poren erfolgt durch ein Eintauchen der Membrane in eine 453 K heisse Acetaminophenschmelze. Nachdem die Membrane aus der Schmelze entfernt wurden, kristallisiert das Acetaminophen auf der Membranoberfläche und in den Poren.

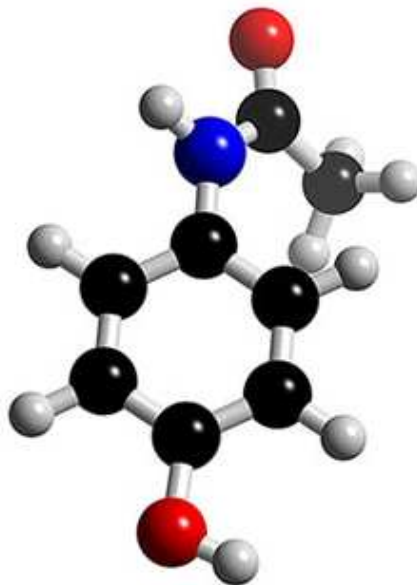


Abbildung 5.8: *Chemische Struktur des in die CPG-Membrane eingelagerten Acetaminophens (schwarz: Kohlenstoff, grau: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff) [123].*

¹Für die Präparation der Membrane mit Acetaminophen möchte ich mich herzlich bei Trichy Gopalakrishnan bedanken.

Da die verschiedenen kristallinen Formen unterschiedliche Schmelzpunkte aufweisen, erfolgt der Nachweis der jeweilig in den Membranen vorliegenden Form unter Anwendung der DSC (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry). Diese Messmethode liefert jedoch keinen Hinweis darüber wie stark die Probe mit Acetaminophen gefüllt ist.

Mit Hilfe der Positronenspektroskopie können Informationen über den Füllungsgrad der Membrane erhalten werden.

Lebensdauerermessungen

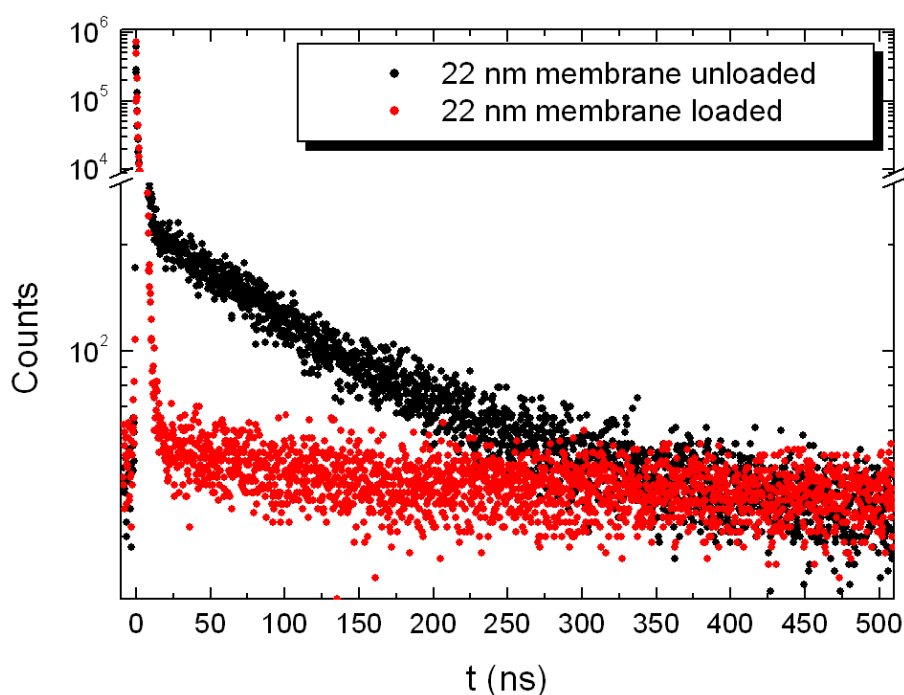


Abbildung 5.9: Lebensdauerspektren einer CPG-Membran mit einem mittleren Porendurchmesser von 22 nm vor (schwarz) und nach der Beladung (rot) mit Acetaminophen. Die lange Lebensdauer bei der beladenen Membran fehlt fast vollständig. Diese Probe lässt sich somit nahezu völlig mit Acetaminophen füllen.

Die o -Ps pick off Lebensdauer τ_4 liefert Erkenntnisse über die nach der Beladung mit Acetaminophen verbleibende Porengröße. Die Intensität dieser Lebensdauer, I_4 , gibt Aufschluss über den Grad der Befüllung. Der direkte Zusammenhang von Intensität und Grad der Befüllung wird hier als linear vorausgesetzt. Die Intensität I_4 der unbeladenen Probe entspricht einem Grad der Befüllung von 0 %. Bei vollständig gefüllten Poren liegt die Intensität dementsprechend bei 0 %.

Für die verwendeten Proben wurde jeweils vor und nach der Beladung mit Acetaminophen ein Lebensdauerspektrum aufgenommen. Als Beispiel finden

sich in Abb. (5.9) die Lebensdauerspektren einer Probe mit einem mittleren Porendurchmesser von 22 nm ($\tau_4 = 121$ ns mit $I_4 = 6,2$ %). Es ist deutlich zu erkennen das nach dem Befüllen der Probe die lange Lebensdauer nahezu völlig aus dem Spektrum verschwunden ist. Aus der Analyse des Spektrums folgt eine verkürzte Lebensdauer τ_4 von 111 ns welche jedoch nur eine Intensität I_4 von 0,5 % aufweist. Somit konnten die Poren dieser Probe zu 92 % vollständig mit Acetaminophen gefüllt werden. Der verbleibende geringe Anteil von nicht gefüllten Poren kann durch das Auftreten von sehr stark verwinkelten Poren und der damit verbundenen Isolation begründet werden.

Probe	Membrandicke	vor Bel.: τ_4 und I_4		nach Bel.: τ_4 und I_4	
22 nm	300 μm	121 ns	6,2 %	111 ns	0,5 %
9,3 nm	300 μm	98 ns	7,8 %	58 ns	0,9 %
3 nm	500 μm	47 ns	11,7 %	52 ns	5,0 %
2,2 nm	300 μm	30,7 ns	14,3 %	19,7 ns	4,0 %

Tabelle 5.2: Übersicht der experimentellen Ergebnisse für die verwendeten CPG-Membrane vor und nach der Beladung mit Acetaminophen. Einen Sonderfall stellt die CPG-Membran mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von $d = 3$ nm dar, da diese Probe eine höhere Dicke aufweist. Dies führt zu einem pore-blocking Effekt, was die Beladung erschwert.

Die zweite untersuchte Probe (9,3 nm) weist im Vergleich zur ersten Probe für die lange Lebensdauer nach der Beladung eine etwas stärkere Intensität auf. Dennoch lassen sich 89 % der Poren füllen. τ_4 ist nach der Beladung zudem stark verkürzt, was auf partiell gefüllte Poren hinweist. (Im Detail sind die experimentellen Daten in Tab. (5.2)) zusammenfassend dargestellt).

Ein auf den ersten Blick überraschendes Ergebnis fand sich für Probe drei (3 nm). Die Intensität nimmt zwar nach der Beladung stark ab, jedoch zeigt sich eine Erhöhung der Lebensdauer von 47 ns auf 52 ns. Diese Besonderheit lässt sich mit der Dicke der Membran erklären. Im Gegensatz zu den anderen Proben (300 μm) weist diese Membran eine Dicke von 500 μm auf. Bei der Beladung dringt das Acetaminophen bis zu einer bestimmten Tiefe in die Membran ein, wird jedoch dann durch Reste von feindispersen SiO_2 blockiert (pore-blocking). Diese Reste stammen von der Herstellung der Membrane. Durch die Säurebehandlung der Gläser entsteht ein feindisperses SiO_2 , welches auf Grund der relativ dicken Membran während der Nachbehandlung nicht vollständig aus der Probe entfernt werden konnte. Das feindisperse SiO_2 weist eine eigene Mikrostruktur auf und lässt sich daher als poröser "Pfropfen" in den Poren auffassen. Diese Pfropfen werden mit Acetaminophen gefüllt, blockieren dadurch jedoch eine Einlagerung in tiefere Regionen der Membran. Die äußeren Bereiche der Membran sind demnach mit Acetaminophen gefüllt, während der innere Teil der Membran unberührt bleibt. Hierfür spricht ebenso die Erhöhung der

Lebensdauer τ_4 . Der relative Anteil von Mikroporen nimmt nach der Befüllung ab, wodurch die mittlere Porengröße ansteigt.

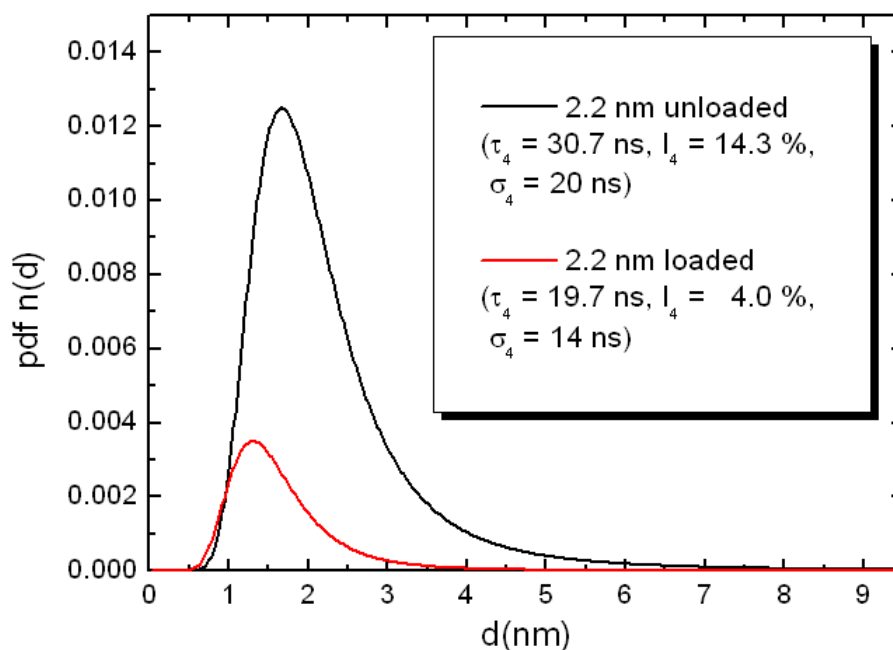


Abbildung 5.10: Verteilungen der Porengröße einer Probe mit einem mittleren Porendurchmesser von 2,2 nm vor und nach Beladung mit Acetaminophen. Um einen Vergleich ziehen zu können wurden die Kurven entsprechend der auftretenden Intensitäten I_4 dargestellt. Nach der Beladung ist eine Verschiebung zu kleineren Poren hin deutlich zu erkennen. Ebenso ist die Häufigkeit größerer Poren nach der Beladung sehr stark herabgesetzt, bzw. fehlen diese völlig.

Für die letzte untersuchte Probe (Porendurchmesser von 2,2 nm) sind in Abb. (5.10) die aus den Lebensdauerdaten berechneten Porengrößenverteilungen vor und nach Beladung dargestellt. Um die Verteilungen direkt vergleichen zu können, wurden die Kurven entsprechend der Intensitäten der *o*-Ps pick-off Lebensdauer normiert. Es zeigt sich, dass sich die Membrane trotz der sehr kleinen Poren noch immer erstaunlich gut (zu 72 %) füllen lassen. Nach der Beladung ist der Anteil großer Poren äußerst gering und das Maximum der Verteilung ist zudem zu kleineren Poren hin verschoben.

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine Beladung mit Acetaminophen im gesamten untersuchten Mesoporenbereich problemlos möglich ist, jedoch für größere Poren sehr viel effizienter erfolgt. Bei relativ dicken Membranen tritt zudem ein pore-blocking Effekt auf, welcher eine effizientere Füllung verhindert.

5.3.3 Proben mit bimodaler Porenverteilung

Eine äußerst interessante Probe eines amorphen porösen Glases wurde freundlicherweise von Reisfeld et al. zur Charakterisierung zur Verfügung gestellt [124]. Dieses Glas ist, im Gegensatz zu den CPG-Proben, im Sol-Gel Verfahren hergestellt worden. Als Sole werden Dispersionen fester Partikel im Größenbereich zwischen 1 ... 100 nm bezeichnet, die sich feinst verteilt (dispergiert) in Wasser oder organischen Lösungsmitteln befinden. Die Herstellung des Glases erfolgt ausgehend von einem flüssigen Sol-Zustand, der durch eine Sol-Gel-Transformation in einen festen Gel-Zustand überführt wird. Während der Sol-Gel-Transformation vernetzen sich die SiO₂ Partikel zu 3-dimensionalen (porösen) Strukturen im Lösungsmittel, was in einer Verfestigung des Gels resultiert. Die Überführung des Gels in das Endprodukt erfolgt durch Auswaschen des Lösungsmittels und einer kontrollierten Wärmebehandlung [125]. Die Struktur und Textur der porösen Silikate wird durch den pH-Wert, die SiO₂-Konzentration, die Temperatur und weitere Faktoren beeinflusst [126].

Das poröse Sol-Gel SiO₂ sollte eigentlich nur eine Porengröße aufweisen. Eine wie in Kap. (2.4.2) beschriebene Analyse des Lebensdauerspektrums mit vier diskreten Komponenten führte jedoch zu einem widersprüchlichen Ergebnis. Für τ_1 und τ_2 wurden zwar typische Werte erhalten, jedoch zeigt τ_3 mit 4,3 ns einen viel zu großen Wert für ein amorphes Glas. Die vierte Lebensdauer von $\tau_4 = 122$ ns deutet auf relativ große Poren hin, so dass eine Beeinflussung von τ_3 durch eine mögliche breite Verteilung von τ_4 praktisch ausgeschlossen ist. Im Detail sind die analysierten Ergebnisse ausführlich in Tab. (5.3) aufgeführt.

Analyse	τ_3	I ₃	τ_4	I ₄	τ_5	I ₅	Varianz
4 Komp.	4,3 ns	5,9 %	122,4 ns	9,6 %	-	-	1,08
5 Komp.	1,7 ns	7,2 %	5,6 ns	3,7 %	124,7 ns	9,5 %	1,02

Tabelle 5.3: Übersicht über die beiden verschiedenen Analysen des Lebensdauerspektrums der Probe. τ_1 und τ_2 bewegten sich im für p -Ps und e^- normalem Rahmen und wurden daher weggelassen. Die Varianz bei einer Analyse mit vier Komponenten ist zwar relativ gut, jedoch fehlt bei dieser Analyse die o -Ps Lebensdauer welche den durch die amorphe Natur der Probe auftretenden Hohlräumen zuzuordnen ist. Die glaubwürdigste Analyse wird daher bei Verwendung von fünf Komponenten erzielt, wo ein für τ_3 typischer Wert erhalten wurde. Die Probe weist somit eine bimodale Verteilung von Mikro- und Mesoporen auf. Eine Analyse mit zugelassener Verteilung der Lebensdauern brachte keine Verbesserung des Fits.

Ein physikalisch sinnvolleres Ergebnis scheint eine Analyse mit fünf Komponenten zu liefern. Zum einen zeigt sich eine verbesserte Varianz dieses Fits und zum anderen sind bei dieser Anpassung (siehe Screenshots der mit LT9 erstellten Fits

in Abb. (5.11)) die Residuen auf der gesamten Zeitskala gleichmäßig Verteilung. Bei der ersten Analyse mit nur vier Komponenten zeigen die Residuen am Anfang des Spektrums im Bereich von 10 ns sehr starke Abweichungen. τ_1 und τ_2 zeigen im Vergleich zur vier komponentigen Anpassung ähnliche Werte. Für die dritte Lebensdauer ergibt sich ein für amorphes SiO_2 typischer Wert von $\tau_3 = 1,7$ ns. Somit weist die Probe eine bimodale Porengrößenverteilung auf. Die Lebensdauer $\tau_4 = (5,6 \pm 0,2)$ ns entspricht einer Porengröße von $(0,94 \pm 0,02)$ nm und die Lebensdauer $\tau_5 = (124,7 \pm 2,5)$ ns errechnet sich zu einer mittleren Porengröße von $(27,2 \pm 4)$ nm.

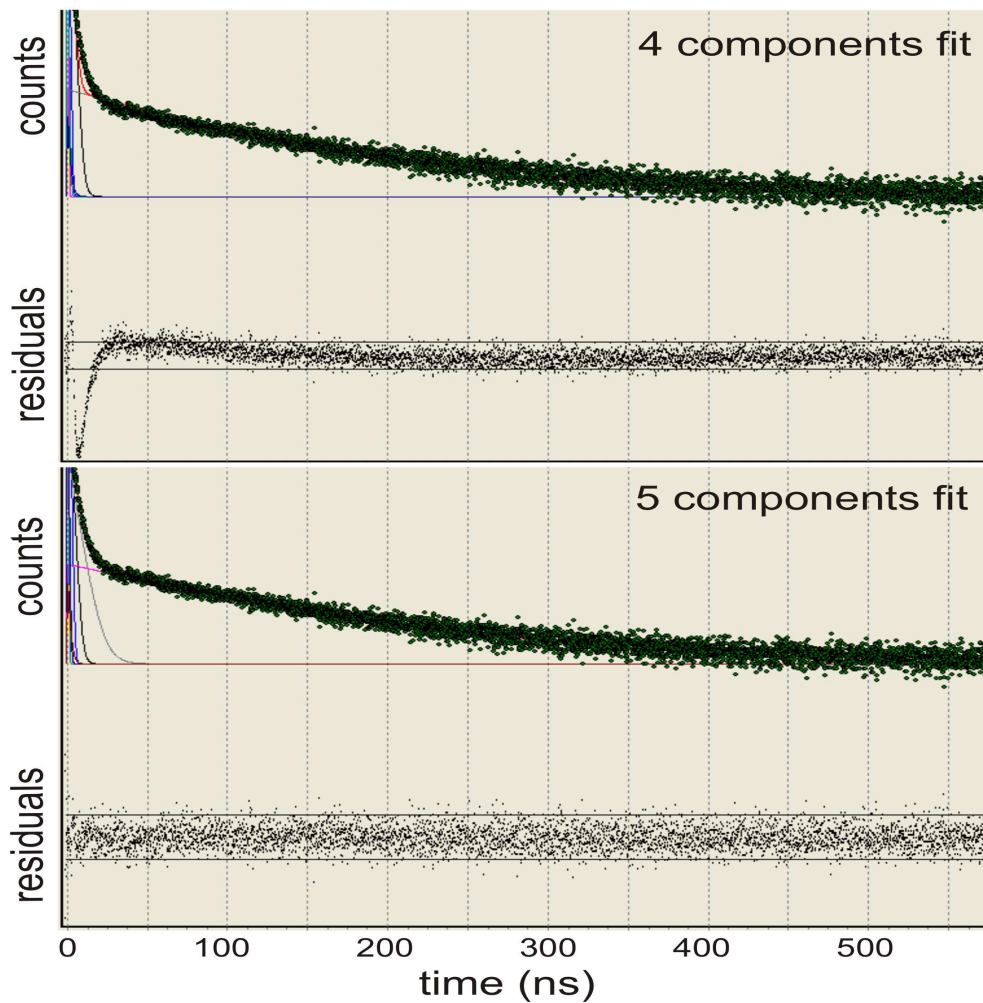


Abbildung 5.11: Screenshots der mit LT9 analysierten Anpassungen an das Lebensdauerspektrum der Probe mit vier Komponenten (oben) und fünf Komponenten (unten). Nur eine gleichmäßige Verteilung der Residuen garantiert eine gute Anpassung. Daher ist die Analyse mit fünf Komponenten glaubhafter. Es liegt demnach eine bimodale Porenverteilung vor.

Die Sol-Gel SiO_2 Probe wurde ebenfalls am Center for Complex Analysis (CCA) der Firma AMD Saxony LLC & Co. KG an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht². Um eine Modifikation der Probe durch den intensiven Elektronenstrahl des Mikroskops zu verhindern, mussten die Untersuchungen relativ schnell durchgeführt werden. Dies führt gerade bei kleinen Poren zu einer großen Unschärfe im Bild und daher zu schwer zu identifizierenden Porendurchmessern. Trotzdem konnte die bimodale Porengrößenverteilung auch im TEM-Bild (Abb. (5.12)) nachgewiesen werden. Die kleinen Poren konnten zu $d_1 = 2 \dots 4 \text{ nm}$ bestimmt werden, wohingegen die großen Poren Durchmesser von $d_2 = 25 \dots 30 \text{ nm}$ aufweisen.

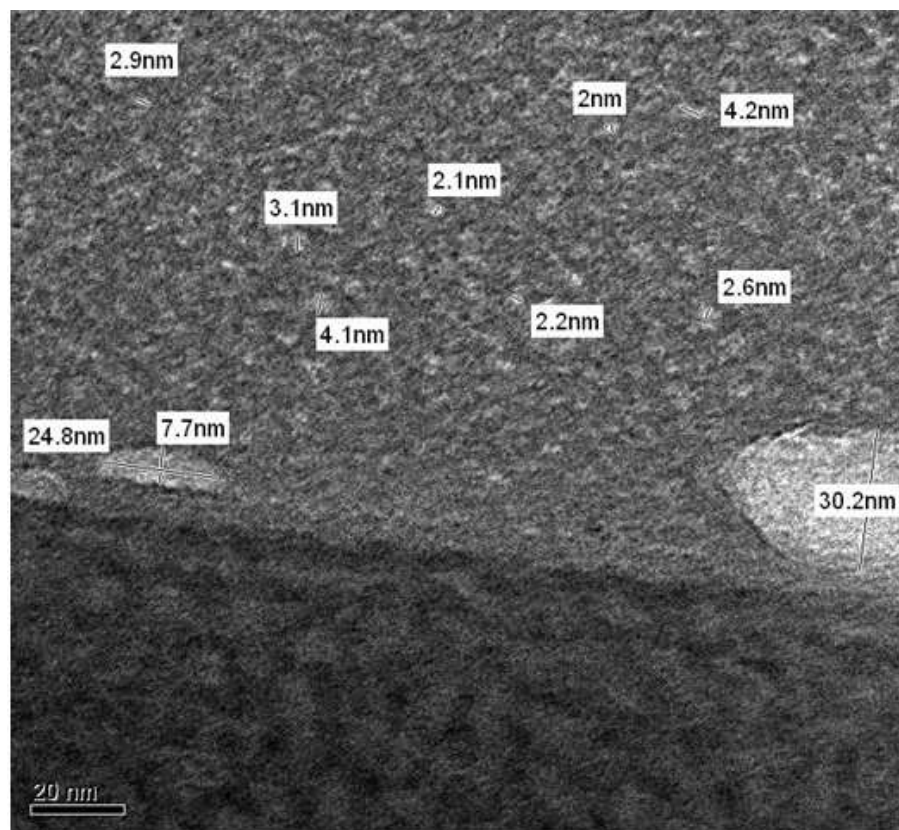


Abbildung 5.12: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Sol-Gel SiO_2 Probe. Eine bimodale Porenverteilung ist deutlich zu erkennen. Eine genauere Charakterisierung der kleinen Poren ist, auf Grund von schnell durchzuführenden Aufnahmen zur Vermeidung von Modifikationseffekten, relativ schwierig.

²Für die TEM-Aufnahme und die RKWS-Messung möchte ich mich herzlich bei Sebastian Taube, Dirk Utess, Holm Geisler, Hans-Jürgen Engelmann und Ehrenfried Zschech (AMD Saxony LLC & Co. KG, Center for Complex Analysis (CCA), Dresden) bedanken.

Als weitere Technik zur Charakterisierung der Poren wurde, ebenfalls am CCA, die Röntgenkleinwinkelstreuung auf die Probe angewendet. Eine Analyse des Spektrums zeigt auch hier eine bimodale Porengrößenverteilung auf: die kleinen Poren konnten zu $d_1 = (1,7 \pm 0,2)$ nm bestimmt werden, wohingegen die großen Poren einen Durchmesser von $d_2 = (30,1 \pm 9,1)$ nm aufweisen.

Alle drei Messmethoden haben eine bimodale Porengrößenverteilung für die Sol-Gel SiO_2 Probe nachweisen können. Die erhaltenen Durchmesser für die Mesoporen sind für alle Messtechniken vergleichbar. Für die Mikroporen liefert jede Messmethode ein etwas anderes Ergebnis, wobei die PALS-Technik den kleinsten Wert für den Porendurchmesser liefert. Auf Grund der Präparationsprobleme bei Nutzung des TEM, sollten die erhaltenen Größenangaben für die kleinen Poren nur als Hinweis betrachtet werden.

5.3.4 Poröses VYCOR-Glas

Eigenschaften und Probenpräparation

Ein in der Literatur häufig als Referenz verwendetes Material ist das poröse VYCOR-Glas (PVG), welches kommerziell erhältlich ist (Corning Vycor[®] 7930 Porous Glass). PVG wird, ähnlich den CPG-Proben, aus einem Ausgangsglas mit einer typischen Zusammensetzung von 62,7 Ma.-% SiO_2 ; 26,9 Ma.-% B_2O_3 ; 6,6 Ma.-% Na_2O und 3,5 Ma.-% Al_2O_3 gewonnen [127, 128]. Das Ausgangsglas wird geschmolzen und danach bei einer geeigneten Temperatur phasensepariert und im letzten Schritt extrahiert. Dieses Verfahren liefert poröse Gläser, welche fast ausschliesslich aus SiO_2 bestehen, mit Porengrößen im Bereich von 4 ... 9 nm. Die vorliegende PVG-Probe soll, laut Datenblatt, bei einer Porosität von 28 % eine mittlere Porengröße von $d = 4$ nm aufweisen [129]. Chargenabhängige Porengrößen im Bereich 3,5 ... 4,5 nm sind allerdings wahrscheinlich.

Um die Porengröße der PVG-Probe anhand der PALS-Technik nachweisen zu können wurden aus einem PVG-Block zwei Membrane mit einer Dicke von $500 \mu\text{m}$ heraus präpariert. Das Proben-Quelle-Sandwich wurde vor Messbeginn in der Messapparatur bei 450 K und einem Vakuum von $\sim 10^{-6}$ mbar ausgeheizt. Somit sind mögliche Rückstände in der Probe, welche die zu messende Porengröße beeinflussen könnten, praktisch ausgeschlossen.

Lebensdauermessungen

Die Auswertung des Lebensdauerspektrums erfolgte unter Annahme von vier Lebensdauerkomponenten. Im Gegensatz zu den CPG-Proben zeigt sich hierbei für die dritte Komponente jedoch eine erhöhte Lebensdauer von $\tau_3 = 2,94$ ns mit einer Intensität von $I_3 = 13,9$ %. Dieser Lebensdauer ist zum einen das freie Volumen, welches durch die amorphe Natur des Glases auftritt, zuzuschreiben und

zum anderen treten in der PVG-Probe Mikroporen auf. Eine Analyse im Verteilungsmodus zeigt zudem eine breite Verteilung der Mikroporen ($\sigma_4 = 2,4$ ns). Die vierte Komponente, welche den Mesoporen zuzuschreiben ist, konnte zu $\tau_4 = 60,2$ ns mit einer zugehörigen Verteilung von $\sigma_4 = 22$ ns und einer Intensität von $I_4 = 7,5$ % analysiert werden. Unter Verwendung der Eichkurve und der Einbeziehung des Messfehlers, errechnet sich eine mittlere Mesoporengröße des PVG von $d = (3,88 \pm 0,1)$ nm. Dieser Wert liegt äußerst nah am angegebenen mittleren Porendurchmesser von 4 nm.

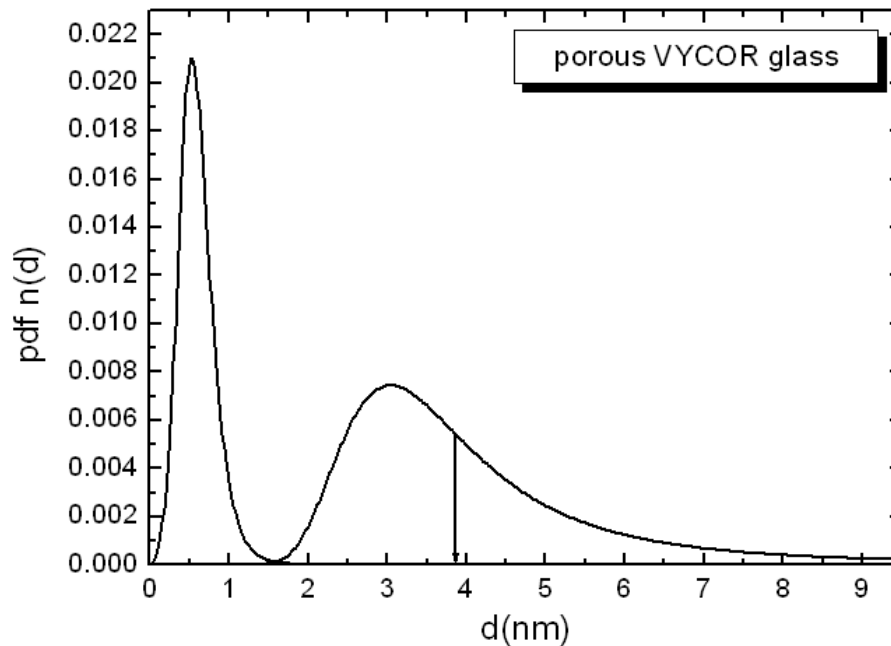


Abbildung 5.13: Verteilungen der Mikro- und Mesoporen wie sie mit der PALS-Technik an einer PVG-Probe gemessen wurden. Die Kurven sind entsprechend der auftretenden Intensitäten I_4 gewichtet. Laut Datenblatt soll das vorliegende poröse VYCOR Glas eine mittlere Porengröße von 4 nm aufweisen. Dieser Wert konnte bestätigt werden.

In Abbildung (5.13) sind die resultierenden Verteilungen der Mikro- und Mesoporen entsprechend der auftretenden Intensitäten dargestellt. Im Vergleich zu den controlled pore glasses ($\tau_3 = 1,5$ ns mit $\sigma_3 = 0,2$ ns) tritt bei der VYCOR-Probe ein beachtlicher Anteil an verteilten Mikroporengrößen auf.

Mit Hilfe der PALS-Technik lassen sich poröse Materialien hinsichtlich ihrer Porengröße und deren Verteilung charakterisieren. Darüber hinaus lässt sich ebenso, falls vorhanden, eine bimodale Porengrößenverteilung nachweisen.

KAPITEL 5. MESSUNGEN AN PORÖSEN GLÄSERN IM VAKUUM

Das enorme Potential dieser Messmethode kann zudem dazu genutzt werden, um Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Gasen und den damit verbundenen Phasenumwandlungen in den Poren, Druck- und Temperaturabhängig zu untersuchen. Erste experimentelle Ergebnisse auf diesem Gebiet werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Kapitel 6

Phasenumwandlungen von Gasen in Mesoporen

Dieses Kapitel befasst sich mit Phasenumwandlungsexperimenten verschiedener Gase in Abhängigkeit von der mittleren Porengröße der verwendeten CPG-Membrane. Mit Hilfe der angefertigten Lebensdauermessungen werden Rückschlüsse auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Prüfgase gezogen. Speziell die mit Stickstoff durchgeführten Experimente zeigten ein äußerst interessantes Verhalten, so dass weitere temperaturabhängige Messungen nötig waren.

6.1 Allgemeines

Zur Untersuchung der Phasenumwandlung von Gasen in Mesoporen wurden an einer Reihe von CPG-Proben Adsorptions- und Desorptionsexperimente unter Verwendung des in Kap. (4.3) beschriebenen Messplatzaufbaus durchgeführt. Nach dem Erreichen der gewünschten Messtemperatur wurde der relative Gasdruck innerhalb der Messapparatur schrittweise auf 1000 mbar erhöht (bzw. bei Desorptionsexperimenten schrittweise zurück auf 0 mbar erniedrigt). Nach jeder einzelnen Druckänderung und einer Wartezeit von 45 min wurde jeweils ein Lebensdauerspektrum gemessen. Die Wartezeit ist nötig um einen Gleichgewichtszustand zwischen dem in die Poren eingelagerten Stoff und dem verbliebenen Gas innerhalb der Messapparatur zu gewährleisten. Um störende im Vorfeld der Messung adsorbierte Rückstände in den Gläsern zu vermeiden, wurden die CPG-Proben vor Messbeginn einen Tag in der Messapparatur bei Vorvakuum und laufender Vakuumpumpe aktiviert.

Für die im folgenden diskutierten Messungen wurden CPG-Membrane verwendet, deren mittlere Porengrößen nach der in Kap. (5.1) angegebenen Eichkurve aus der *o*-Ps pick-off Lebensdauer τ_4 berechnet wurden. Die angegebene Lebensdauer ist der Mittelwert von mehreren im Laufe der verschiedenen Experimente durchgeführten Lebensdauermessungen. Die mittleren Porengrößen mit den entsprechenden Lebensdauern finden sich zusammenfassend in Tab. (6.1). Der

recht große Fehler für Probe fünf resultiert aus der Unempfindlichkeit der Positronenmessmethode für sehr große Poren (die gemessene Lebensdauer befindet sich im Bereich der Sättigung wie in Abb. (5.3) deutlich zu erkennen ist, so resultiert eine Änderung der Lebensdauer um nur eine ns in einer um einige nm verschiedene Porengröße). Die Spektren von Probe 1 wurden aus den in Kap. (5.3) beschriebenen Gründen im Verteilungsmodus analysiert. Die Schwankung der Einzelergebnisse ist allerdings als recht gering einzustufen.

Nummer	Lebensdauer τ_4	Porendurchmesser d
1	$(30,7 \pm 1)$ ns	$(2,2 \pm 0,1)$ nm
2	$(47,1 \pm 1)$ ns	$(3 \pm 0,1)$ nm
3	$(98,2 \pm 1,7)$ ns	$(9,3 \pm 0,5)$ nm
4	$(121 \pm 2,3)$ ns	(22 ± 3) nm
5	$(134,4 \pm 3)$ ns	(65 ± 20) nm

Tabelle 6.1: Übersicht der für die Phasenumwandlungsexperimente verwendeten CPG-Membrane und der zugehörigen aus der *o*-Ps pick-off Lebensdauer berechneten Porengrößen. Der sehr große Fehler des Porendurchmessers für Probe 5 resultiert aus der Unempfindlichkeit der Messmethode für sehr große Poren.

Messungen an porösen Mikrogelkugeln wurden noch nicht durchgeführt, da die Probenpräparation hierfür relativ schwierig ist. Eine kondensierte Flüssigkeit bzw. ein sublimierter Feststoff welcher sich in den Zwischenräumen der Glaskugeln ablagert, könnte darüber hinaus die Messdaten verfälschen, da ein von der ^{22}Na -Quelle emittiertes Positron direkt im Kondensat annihilieren oder Positronium bilden kann. Weiterhin ist es für Adsorptionsexperimente zwingend nötig eine freie Probenoberfläche zu gewährleisten. Dies ist für CPG-Membrane äußerst einfach zu bewerkstelligen. Das Probe-Quelle Sandwich wird, ohne es, wie bei Halbleiterproben üblich, in Aluminiumfolie einzuschlagen am Probenhalter fixiert.

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Sorptionsexperimente unter Verwendung zweier verschiedener Gase vorgestellt werden. Um zwei unterschiedliche Phasenübergänge untersuchen zu können fiel die Wahl zum einen auf Kohlenstoffdioxid und zum anderen auf Stickstoff. Somit können die Phasenübergänge gasförmig \rightarrow fest (CO_2) und gasförmig \rightarrow flüssig (N_2) untersucht werden.

6.2 Phasenumwandlung von Kohlenstoffdioxid

6.2.1 Allgemeine Eigenschaften

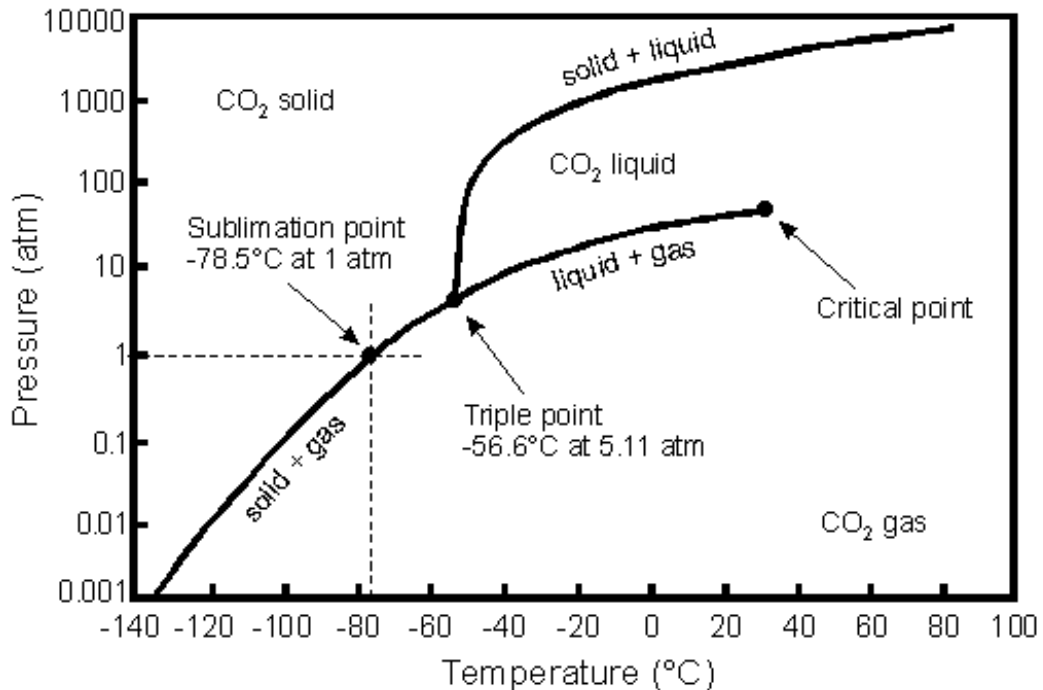


Abbildung 6.1: Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid. Bei einer Messtemperatur von 180 K ($-93\text{ }^{\circ}\text{C}$) findet eine Phasenumwandlung vom gasförmigen Zustand direkt in den festen Zustand statt. Der Sättigungsdampfdruck p_0 beträgt $\sim 280\text{ mbar}$ [130].

Erste Adsorptions- und Desorptionsexperimente wurden mit Kohlenstoffdioxid (CO₂) durchgeführt. In der Literatur finden sich hierzu nur Experimente unter relativ hohen Drücken (10 bar). Ausserdem wurden wie z. Bsp. in [75] nur S- und N-Parameter gemessen, so dass keinerlei Daten zu Lebensdauermessungen für Sorptionsexperimente existieren. Eine eindeutige Aussage über den Füllungsgrad der Probe ist somit nicht möglich. Ein weiterer Kritikpunkt findet sich in der Verwendung von nur einer Porengröße (kommerziell erhältliches VYCOR-Glas).

Um einen möglichst deutlichen Adsorptionseffekt zu erzielen wurde eine Messtemperatur von 180 K gewählt. Der Sättigungsdampfdruck für CO₂ beträgt hier ungefähr $p_0 \sim 280\text{ mbar}$ und es findet eine Phasenumwandlung vom gasförmigen in den festen Zustand statt. Festes CO₂, welches auch als Trockeneis bekannt ist, wird in der Industrie als Kühlmittel eingesetzt.

6.2.2 Die Lebensdauermessungen

Die gemessenen Adsorptions- und Desorptionskurven für die Proben 3 ... 5 finden sich in Abb. (6.2) und zeigen ein ähnliches Verhalten. Hinsichtlich der Adsorption ist bei steigendem Druck eine stetige Verminderung der *o*-Ps pick off Lebensdauer und somit der Porengröße zu beobachten. Bei 1000 mbar zeigt sich für alle drei Proben die kürzeste Lebensdauer, welche einer mittleren verbleibenden Porengröße von ~ 3 nm entspricht.

Die Intensitäten, I_4 , der pick-off Lebensdauern verringern sich bei steigendem Gasdruck bis Erreichen des Sättigungsdampfdrucks um nur 20 %. Somit findet in diesen drei Proben kein vollständiges Füllen der Poren, sondern zum größten Teil nur eine Schichtbildung von festem CO_2 statt. Eine weitere Erhöhung des Druckes über den p_0 Wert hinaus, beeinflusst die Intensität nicht, führt aber zu einer weiteren Verkürzung der Lebensdauer, bzw. einer fortschreitenden Einlagerung von festem CO_2 . Da bei Überschreiten von p_0 sich das CO_2 ebenfalls auf der Probenoberfläche ablagert (bulk Sublimation) ist dieses Ergebnis überraschend, da die Probe nach aussen durch eine CO_2 -Schicht isoliert sein müsste. Wird der Druck erhöht könnte die äußere Schicht in die Poren hineingepresst werden, was die Verkürzung der Lebensdauer erklären würde. Wäre dies der Fall, müsste sich allerdings eine Verringerung der Intensität einstellen, was jedoch nicht eintritt. Es hat den Anschein, das bei steigendem Druck gasförmiges CO_2 weiterhin in die Poren diffundieren kann und sich dann dort ablagert. Eine kontinuierliche Druckerhöhung über 1000 mbar hinaus, würde zu einer vollständigen Füllung der Poren führen. Die Messapparatur ist allerdings nicht für diese Drücke ausgelegt.

Die Desorptionskurven zeigen bei Verminderung des Drucks von 1000 mbar bis zum Sättigungsdampfdruck p_0 im Vergleich zur Adsorption keine Unterschiede, was auf ein schrittweises Abtragen der CO_2 -Schicht hinweist. Wird der Sättigungsdampfdruck unterschritten, zeigt sich im Vergleich zum Adsorptionswert eine Hysterese. Bei 150 mbar ist bereits der Vakuumwert der Lebensdauer erreicht, bzw. alle Poren vollständig von eingelagertem CO_2 befreit. Für das Einlagern von CO_2 muss demnach mehr Energie aufgebracht werden, als es für das Entfernen nötig ist.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Proben 1 und 2 zeigt im Vergleich zu den anderen Proben ein anderes Verhalten und ist in Abb. (6.3) dargestellt. Probe 2 zeigt in der Adsorption eine stärkere Verringerung der Intensität, was sich auch bei Überschreiten von p_0 weiter fortsetzt ($I_{\text{Vakuum}} = 12,8$ %, $I_{p_0} = 7,5$ %, $I_{940\text{mbar}} = 5$ %). Bei einem erreichten Maximaldruck von 940 mbar ist die Probe zu 60 % gefüllt. Die an diesem Punkt gemessene Lebensdauer errechnet sich zu einer verbleibenden Porengröße von ungefähr 2 nm. Das freie Porenvolumen kann nur durch eine weitere Erhöhung des Drucks gefüllt werden. Die Desorption zeigt ein ähnliches Verhalten im Vergleich zur Adsorption.

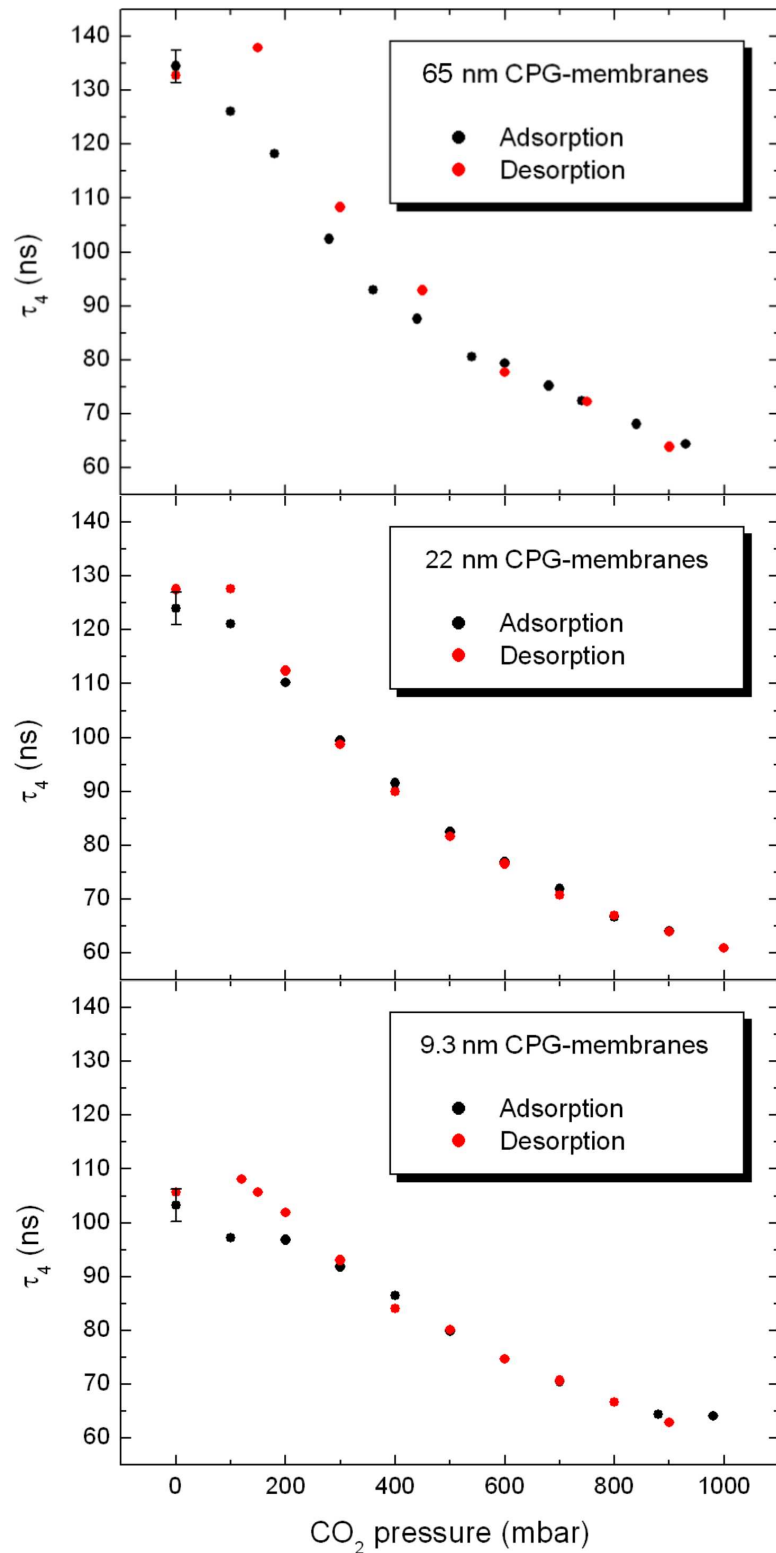


Abbildung 6.2: Ergebnisse der Lebensdauermessungen zu Adsorptions- und Desorptionsexperimenten an Membranen mit mittleren Porendurchmessern von 65 nm, 22 nm und 9,3 nm. Alle drei Proben zeigen ein analoges Verhalten. Eine vollständige Füllung der Poren kann nicht beobachtet werden.

Probe 1 zeigt im untersuchten Druckbereich nur sehr geringe Änderungen der Lebensdauer bei hohen Drücken. Adsorption und Desorption zeigen im Vergleich ebenfalls keine Unterschiede. Diese CPG Membran lässt sich mit den verwendeten Drücken somit nicht mit CO_2 füllen.

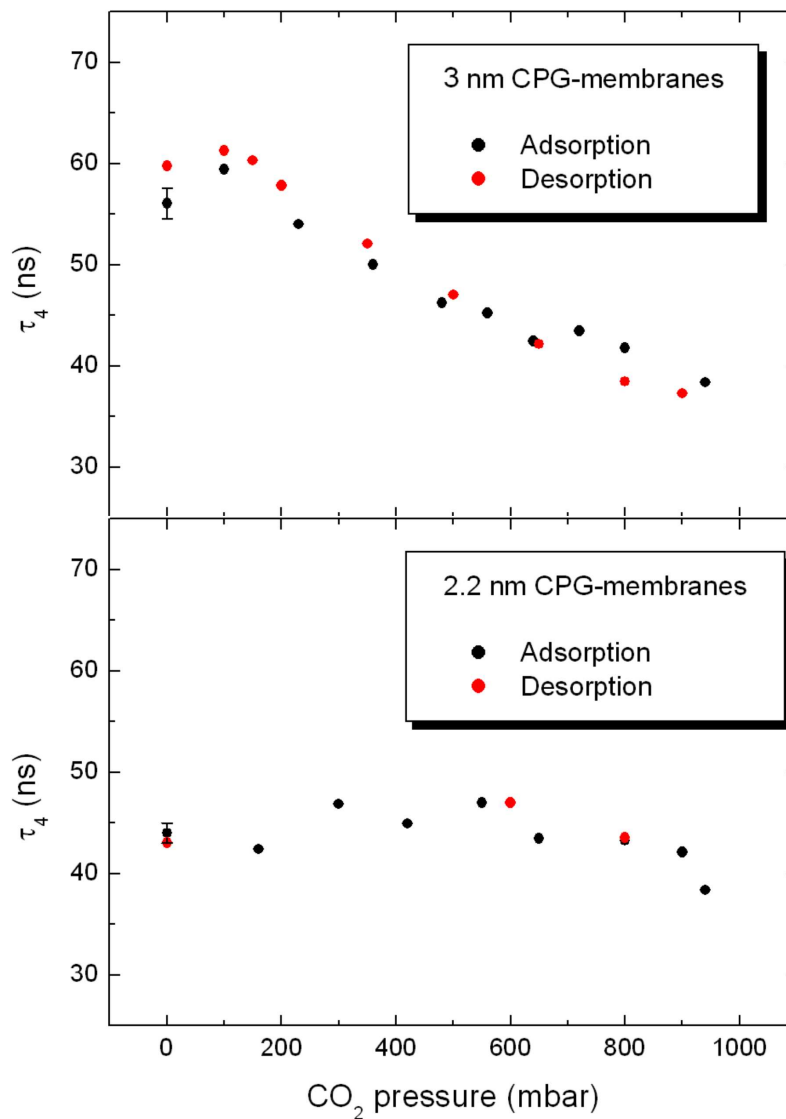


Abbildung 6.3: Ergebnisse der Lebensdauermessungen zu Adsorptions- und Desorptionsexperimenten an Membranen mit mittleren Porendurchmessern von 3 nm und 2,2 nm. Lässt sich in die 3 nm Membran noch etwas CO_2 einlagern, ist bei der 2,2 nm Membran kein Füllen zu beobachten.

6.3 Phasenumwandlung von Stickstoff

6.3.1 Allgemeine Eigenschaften

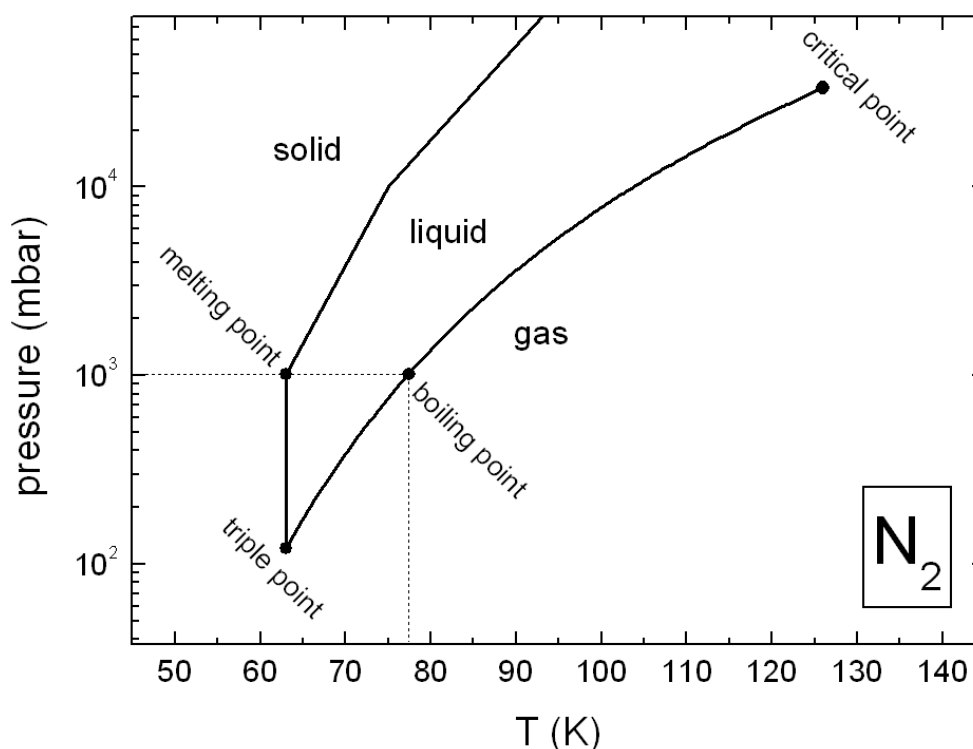


Abbildung 6.4: Phasendiagramm von Stickstoff. Bei einer Messtemperatur von 77 K findet eine Phasenumwandlung vom gasförmigen in den flüssigen Zustand statt. Der Sättigungsdampfdruck p_0 beträgt ~ 1000 mbar. (Daten aus [131] und [132] entnommen.)

Die Stickstofftieftemperaturadsorption wird, wie in Kap. (1.2.1) beschrieben, vor allem als Standard zur Porengrößenbestimmung im unteren Mesoporenbereich eingesetzt, jedoch lässt diese Messmethode keine Aussagen über den vorherrschenden Füllungsgrad der Poren zu. Mit Hilfe der *o*-Ps pick-off Lebensdauer-messungen lässt sich das gasdruckabhängige Füllen der Poren dokumentieren. Um eine vergleichbare Stickstoffsorptions-Standardmessung durchführen zu können, wurde die Messtemperatur auf 77 K eingestellt. Laut Phasendiagramm (Abb. (6.4)) beträgt der Sättigungsdampfdruck für die Umwandlung von der gasförmigen Phase in die flüssige (bulk Kondensation) ~ 1000 mbar. Die Poren füllen sich, in Abhängigkeit von der mittleren Porengröße, bereits bei tieferen Drücken.

Bei Erreichen des Maximaldrucks sollten die Poren vollständig mit flüssigem Stickstoff gefüllt und die vierte Lebensdauerkomponente aus dem Lebensdauer-spektrum vollständig verschwunden sein, bzw. die bulk Lebensdauer von

flüssigem Stickstoff (~ 12 ns [133]) im Spektrum auftauchen. In der Literatur finden sich nur sehr wenige Lebensdauerermessungen zur Untersuchung des Stickstoffphasenübergangs gasförmig \rightarrow flüssig [134], jedoch nicht unter den Standardbedingungen der Stickstofftieftemperaturadsorption. S- und N-Parametermessungen zum Kondensationsverhalten von Argon, Argon-Krypton- und Stickstoff-Argon-Gemischen in porösem VYCOR-Glas mit einer Porengröße von 4 nm finden sich z. Bsp. in [76, 77, 135]. Systematische porengrößenabhängige Untersuchungen des Sorptionsverhaltens wurden jedoch nicht durchgeführt.

6.3.2 Die Lebensdauerermessungen

Erste Messungen wurden an Probe 5 mit einer mittleren Porengröße von 65 nm durchgeführt und sind in Abb. (6.5) dargestellt. Hinsichtlich der Adsorptionskurve zeigt sich im unteren Druckbereich bis 100 mbar eine relativ starke Verringerung der Lebensdauer, gefolgt von einer geringen aber kontinuierlichen Verkürzung der Lebensdauer bis zum Maximaldruck von 1000 mbar. An diesem Punkt wurden fünf Lebensdauerermessungen angefertigt, welche insgesamt 25 Stunden dauerten, um zu prüfen ob ein Gleichgewichtszustand vorliegt. Ein signifikanter Unterschied in den analysierten Lebensdauern ist jedoch nicht festzustellen, aber ein leichter Trend in Richtung kürzerer Lebensdauern ist zu beobachten. Somit scheint weiterhin ein extrem langsamer Adsorptionsprozess stattzufinden. Eine vollständige Füllung der Poren kann nicht beobachtet werden, was allerdings durch die Größe der Poren erklärt werden kann (es tritt keine Kapillarkondensation auf). In [11] sind porengrößenabhängige Stickstoffadsorptionsmessungen an CPG-Proben dokumentiert, wo ein maximal adsorbiertes Stickstoffvolumen bei einer Porengröße von ~ 10 nm auftritt. Bei Proben mit größeren Poren und somit einem größeren potentiell füllbarem Porenvolumen, verringert sich das adsorbierte Volumen im Vergleich, was auf ein partielles Füllen hinweist. Die Intensität der pick-off Lebensdauer war in jedem gemessenen Spektrum konstant, was ebenfalls ein Hinweis für nur eine partielle Füllung der Poren ist.

Das Verhalten der experimentellen Daten bei den Desorptionsmessungen hingegen ist äußerst unerwartet. Bei kontinuierlicher Verringerung des Druckes verkürzt sich die Lebensdauer bis Erreichen des Vorvakuums auf einen Wert von 70 ns. Auch an diesem Punkt wurden fünf Messungen angefertigt. Die analysierten Lebensdauern unterscheiden sich wiederum kaum, zeigen aber ebenfalls einen Trend in Richtung kleinerer Werte. Die im Laufe der Druckverminderung zu beobachtende Verkürzung der Lebensdauer kann durch eine mögliche Entspannung der Flüssigkeit und der damit verbundenen Verkleinerung des freien Porenvolumens erklärt werden. Aus den Daten ist zu entnehmen das durch die reine Druckminderung keine Flüssigkeit aus der Probe entfernt werden konnte.

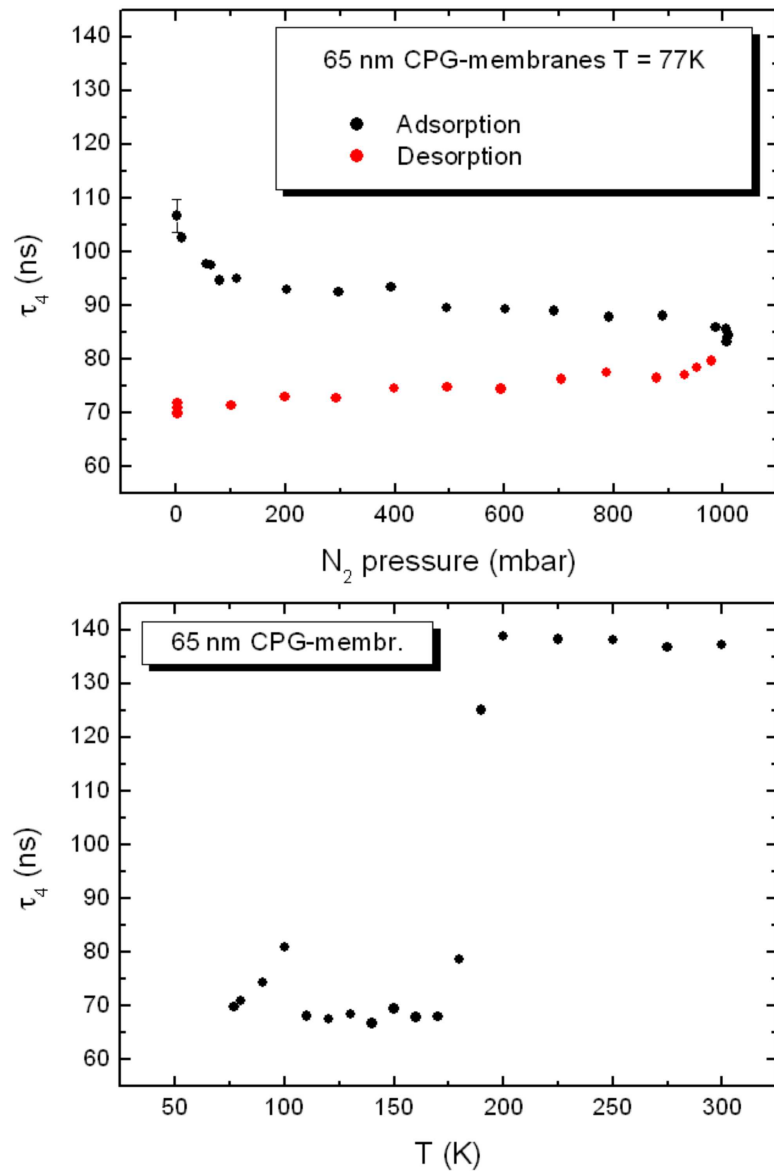


Abbildung 6.5: *Ergebnisse der Lebensdauermessungen zu Adsorptions- und Desorptionsexperimenten mit Stickstoff an Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 65 nm. Ein Füllen mit flüssigem Stickstoff gelingt nur partiell. Die Desorptionsdaten weisen darauf hin, dass die Flüssigkeit in der Probe verbleibt. Daher wurden zudem temperaturabhängige Messungen durchgeführt (untere Kurve). Der Stickstoff lässt sich erst bei Temperaturen zwischen 180 ... 190 K entfernen. Bei 200 K ist die Probe vollständig entleert.*

Daher wurden zusätzlich temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Nach Erreichen der neuen Messtemperatur wurde die Messkammer nochmals mittels der Vorvakuumpumpe vom desorbierten Gas befreit und danach 45 min gewartet. Bei einer Temperatur von 100 K erscheint ein Maximum welches sofort wieder abfällt. Das Adsorbat selbst ist erst bei einer Temperatur von 200 K vollständig

aus der Probe entfernt. Dieses eigenartige Verhalten konnte mehrfach für diese Probe gemessen werden und ist daher reproduzierbar.

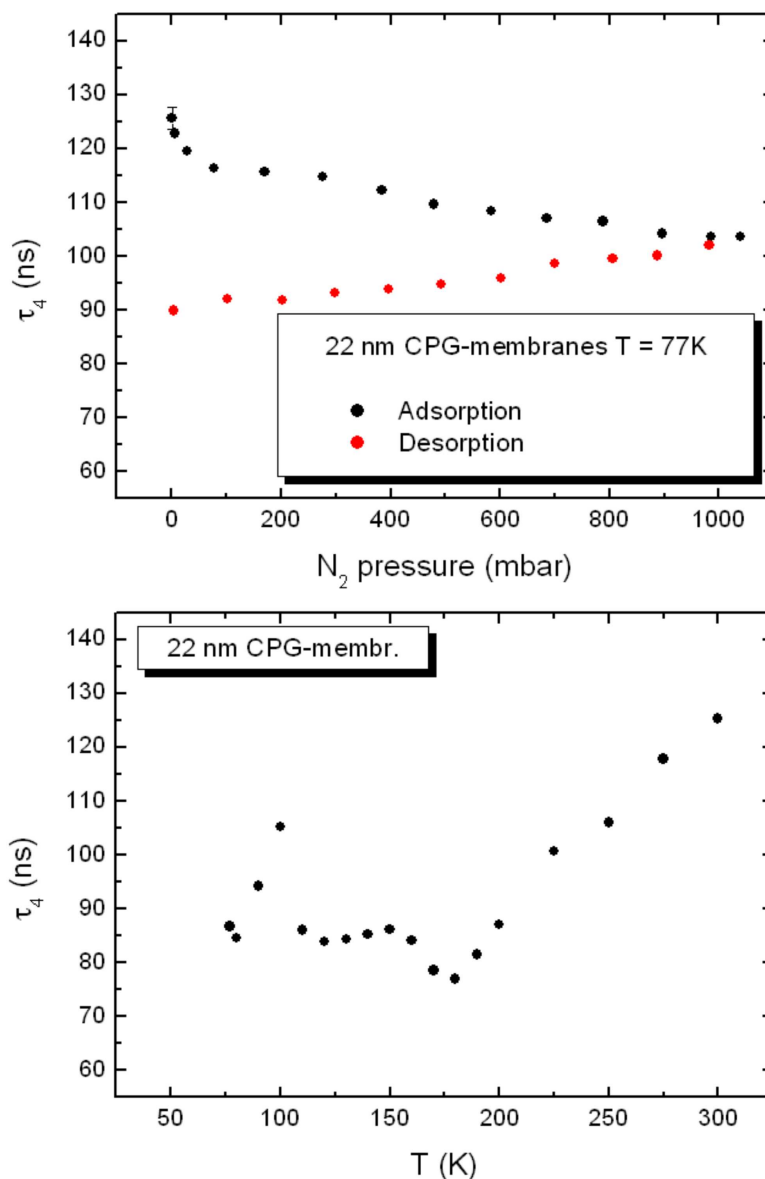


Abbildung 6.6: Ergebnisse der Lebensdauermessungen an Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 22 nm. Ein Füllen mit flüssigem Stickstoff gelingt wiederum nur partiell und die Flüssigkeit bleibt in der Probe. Der Stickstoff lässt sich erst bei Temperaturen oberhalb von 200 K entfernen. Die Desorption erfolgt nicht, wie bei der 65 nm Probe, sprunghaft.

Ein ähnliches Verhalten wurde für CPG-Membrane mit einer mittleren Porengröße von 22 nm gemessen, wie in Abb. (6.6) dargestellt ist. Die Adsorptions- und Desorptionskurve verhält sich völlig analog und bei der temperaturabhängigen Desorptionsmessung ist ebenfalls ein lokales Maximum bei 100 K zu beobachten.

Einzig das vollständige Entfernen des Adsorbats stellt sich im Vergleich erst bei einer höheren Temperatur ein. Darüber hinaus ist der Übergang vom partiell gefüllten Zustand in den völlig entleerten Zustand weniger scharf.

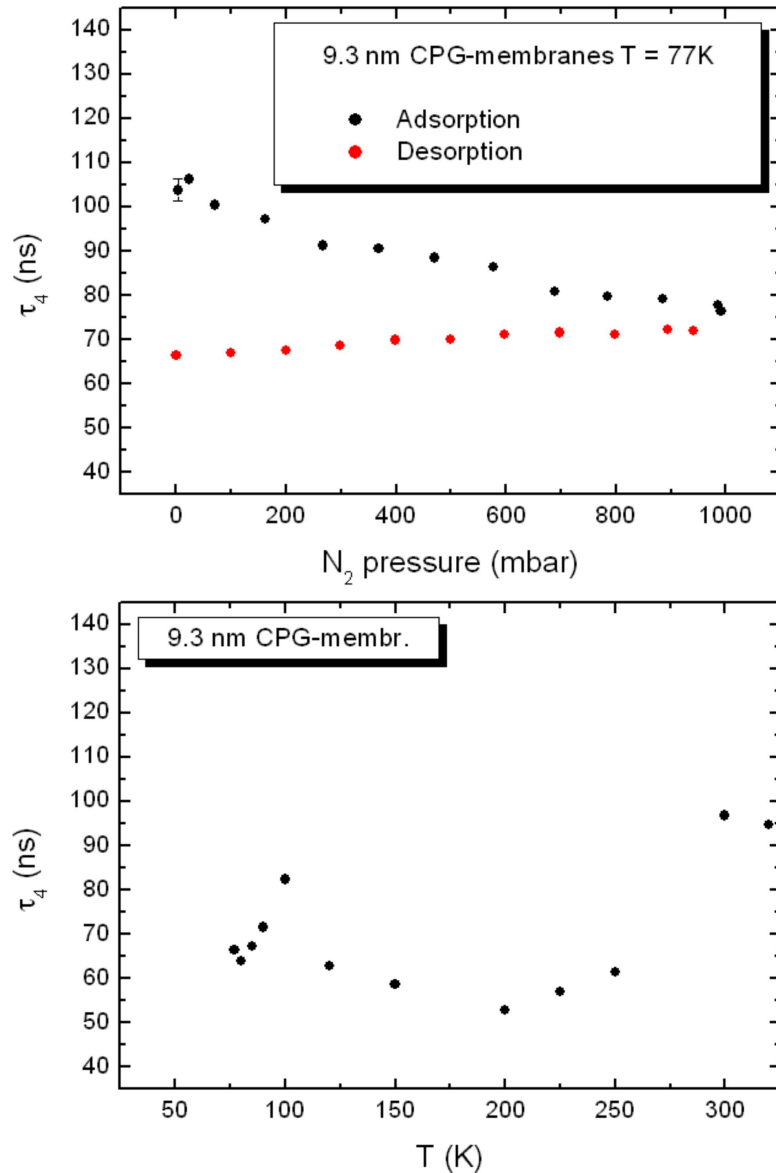


Abbildung 6.7: Ergebnisse der Lebensdauermessungen an Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 9,3 nm. Diese Probe zeigt ein im Vergleich mit der 22 nm Probe analoges Verhalten. Einzig der Übergang zu vollständig entleerten Poren ist zu höheren Temperaturen verschoben.

Probe 3 (Abb. (6.7)) zeigt nahezu identische Eigenschaften, allerdings einen zu noch höheren Temperaturen verschobenen Übergangspunkt zu vollständig entleerten Poren. Die CPG-Membrane mit einem mittleren Porendurchmesser von 3 nm zeigen während der Adsorption und der Desorption eine deutliche Verrin-

gerung in der Intensität der *o*-Ps pick-off Lebensdauer von 11,3 % auf 7,9 %. Somit sind anteilig einige Poren vollständig gefüllt, der Großteil jedoch nur partiell.

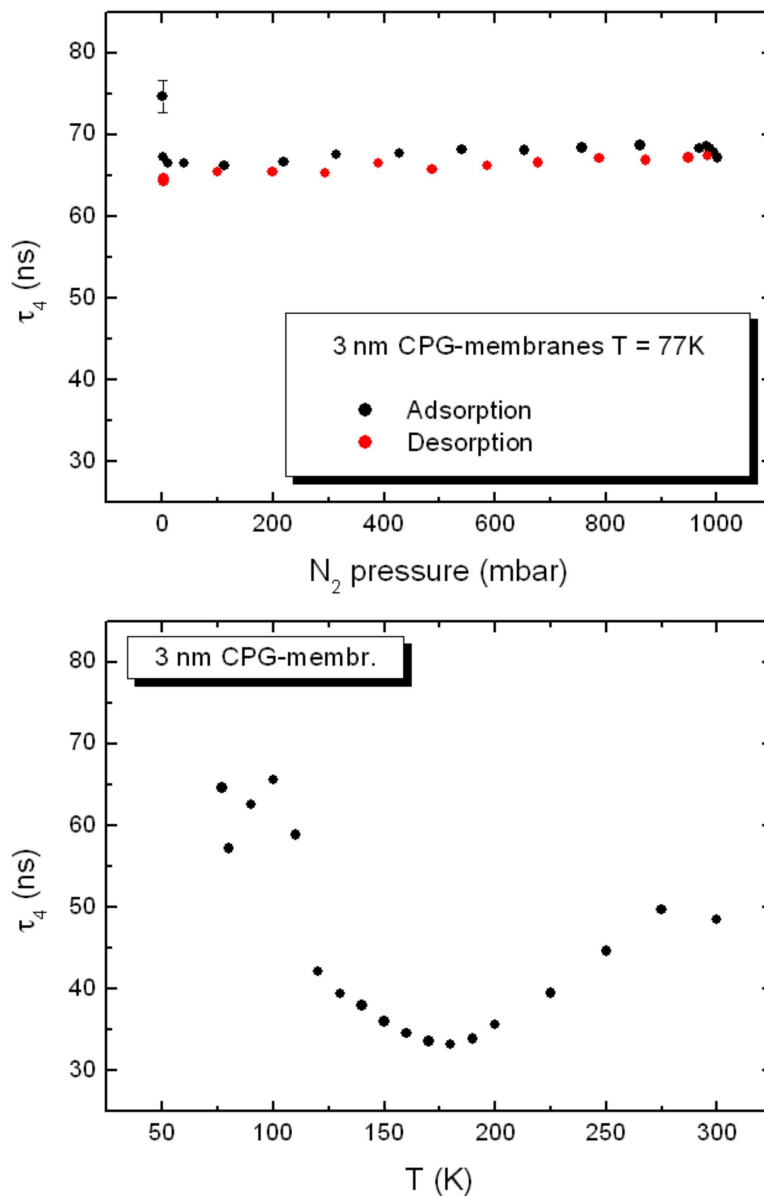


Abbildung 6.8: Ergebnisse der Lebensdauermessungen an Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 3 nm. Auf Grund der kleinen Poren ist ein Adsorptionseffekt nur bei kleinen Drücken zu beobachten. Eine weitere Druckerhöhung resultiert in keiner weiteren Verkürzung der Lebensdauer.

Die temperaturabhängige Lebensdauermessung zeigt auch hier ein lokales Maximum bei einer Temperatur von 100 K. Bei 275 K sind die Poren wieder vollständig entleert (Erreichen der Vakuumslebensdauer mit der zugehörigen Intensität).

Die Experimente an Probe 1 (2,2 nm) zeigen ebenfalls bei geringen Drücken starke Adsorptionseffekte. Bei einer Erhöhung des Druckes steigt plötzlich die Lebensdauer an und bleibt bis zum Maximaldruck nahezu konstant. Der Anstieg der Lebensdauer kann durch ein Aufquellen der Probe erklärt werden. Ähnliches Verhalten wurde bei Stickstoffsorptionsexperimenten an kleinen Poren mit Neutronenkleinwinkelstreuung beobachtet [136].

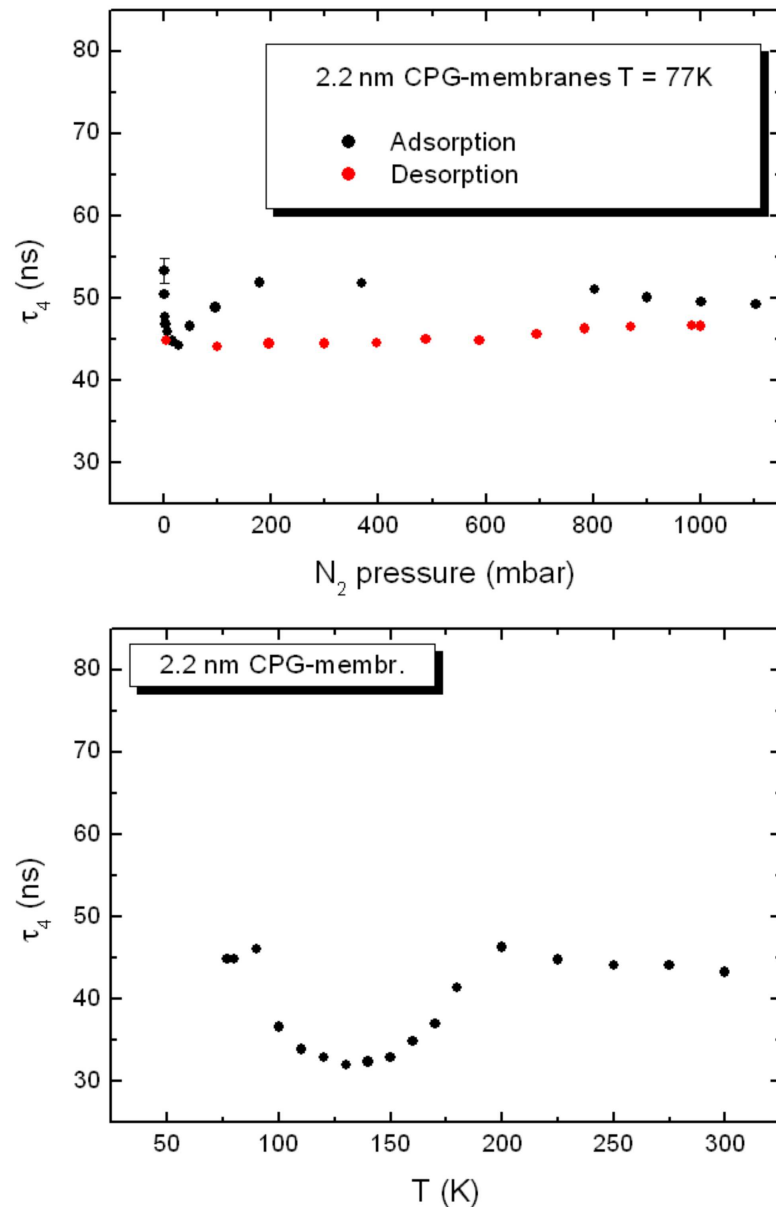


Abbildung 6.9: Ergebnisse der Lebensdauermessungen an Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 2,2 nm. Bei dieser Probe trat jedoch ein Problem bei der Aktivierung auf. Die Poren waren bereits bei Messbeginn stark mit Wasser gefüllt.

Während der Desorption zeigt sich eine leichte Verkürzung der Lebensdauer. Die temperaturabhängige Desorptionsmessung zeigt auch das bei allen Proben beobachtete lokale Maximum, hier aber etwas zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei 200 K ist der Ausgangszustand wieder erreicht. Ein Blick auf das Verhalten der Intensität von τ_4 , $I_4 = 4\%$ im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich, zeigt jedoch, dass die Probe vor Messbeginn nicht sauber von Rückständen befreit wurde. Ein typischer Wert von I_4 für diese Probe liegt bei 12 ... 14 %. Die Probe war demnach bereits zu Messbeginn stark mit aus der Umgebungsluft adsorbierten Wassers gefüllt. Proben mit sehr kleinen Poren sollten daher bei höheren Temperaturen ausgeheizt werden.

Da die in diesem Kapitel präsentierten Messungen äußerst stark von den Erwartungen abweichen, sollten diese in Zukunft unter Verwendung hochreinen Stickstoffs wiederholt werden. Für die präsentierten Messungen wurde Stickstoff mit einer Reinheit von 99,8 % verwendet. Da die Proben sehr selektiv adsorbieren, ist es durchaus denkbar dass die verbleibenden 0,2 % Fremdstoff (Edelgase, Sauerstoff und Wasser) bevorzugt in die Proben eingelagert werden und dadurch eine gewohnte Stickstoffadsorption unterbinden, bzw. mit Stickstoff Mischzustände bilden, was das kuriose beobachtete Verhalten der Messdaten erklären könnte. Darüber hinaus ist eine Kopplung des Messplatzes mit einem kommerziell erhältlichen Stickstoffadsorptionsmessgerät zu empfehlen, da aus der zusätzlich gemessenen Isotherme Rückschlüsse auf mögliche Adsorptionen innerhalb der Messapparatur getroffen werden können.

Da eine Temperaturerhöhung von nur einem Kelvin (von 77 K auf 78 K) bereits in einer Erhöhung des Sättigungsdampfdrucks um ~ 100 mbar resultiert (berechnet mit [131]), wurde die Temperaturmessung mittels flüssigem Stickstoff kontrolliert. Signifikante Abweichungen konnten jedoch nicht festgestellt werden. Die Temperatur wird allerdings nicht an der Probe direkt, sondern in der Nähe der Probe am Probenhalter abgegriffen. Eine lokal veränderte Temperatur der Probe ist zwar durch die sehr langen Messzeiten relativ unwahrscheinlich, kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Besonders bei den temperaturabhängigen Messungen ist es möglich dass die gemessene Temperatur zu hoch ist. Aus diesem Grund ist geplant das verwendete Thermoelement zu ersetzen. Bei Verwendung eines dünneren Thermoelementes kann die Temperatur direkt zwischen den Proben, am Ort der Messung, abgegriffen werden. Eine andere Möglichkeit bietet eine spezielle Präparation der Membrane, bei welcher eine für das Thermoelement angepasste Vertiefung in die Probe gefräst wird.

Ein Blick auf das Phasendiagramm von Stickstoff zeigt, dass bei einer Temperatur von 100 K eine stabile flüssige Phase von Stickstoff nur bei hohen Drücken (~ 7 bar) vorliegt. Bei 200 K ist der kritische Punkt bereits überschritten und es kann kein flüssiger Stickstoff mehr vorliegen. Drücke über 1,3 bar sind aber auf Grund der Verwendung eines Überdruckventils nicht möglich. Darüber hinaus

wurde die Druckmessung mit einem analogen Mannometer überprüft. Eine fehlerhafte Druckmessung ist somit ausgeschlossen.

Das Verhalten der experimentellen Lebensdauerdaten für die Stickstoffsorptionsmessungen kann nicht befriedigend erklärt werden. Die Ergebnisse wurden auf verschiedenen Fachkonferenzen (Positron and Positronium Chemistry 9 (Mai 2008, Wuhan, China); Characterization of Porous Solids VIII (Juni 2008, Edinburgh, Schottland)) vorgestellt und diskutiert, jedoch ohne eine eindeutige Erklärung der experimentellen Daten zu erhalten. Weitere Untersuchungen zu diesem Thema sind dringend nötig und bereits geplant. Dennoch konnte das enorme Potential des neuen Messaufbaus eindrucksvoll aufgezeigt werden: ein völlig neuer Ansatz, um ein direktes Beobachten von druck- und temperaturabhängigen Füllungs- und Entleerungseffekten von Mikro- und Mesoporen zu ermöglichen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die vielfältigen Möglichkeiten der *ortho*-Positronium pick-off Lebensdauerermessung als Porosimetrie-technik zur Charakterisierung von Mikro- und Mesoporen weiter zu entwickeln. Grundlage hierfür war die Zusammenarbeit mit der Technischen Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, welche ein Modellsystem in Form von Controlled Pore Glass, mit frei wählbaren Porendurchmessern, zur Verfügung stellt. Die Limitierungen konventioneller Charakterisierungsmethoden, speziell im unteren Meso- und im Mikroporenbereich, macht es nötig, eine Alternativmethode zur Charakterisierung dieser kleinen Strukturen zu etablieren. Die Methode der *o*-Ps pick-off Lebensdauer ist im Bereich 0,5 ... 10 nm am empfindlichsten und daher besonders für diese Aufgabe geeignet.

Um die PALS-Technik optimal für Porosimetriemessungen einsetzen zu können, wurde der vorgefundene Laboraufbau an die erforderlichen Aufgaben angepasst. Als Ergebnis dessen konnte die Messdauer für ein einzelnes Lebensdauerspektrum nahezu um den Faktor 10 gesenkt werden. Auf Grund der geringen Messdauer von nur noch wenigen Stunden und der einfachen Probenpräparation ist die *o*-Ps pick-off Lebensdauerermessung ein praktisches Werkzeug zur Bestimmung von Porengrößen.

Der Zusammenhang der *o*-Ps Lebensdauer und der mittleren Porengröße ist durch die Erweiterung des Tao-Eldrup Modells gegeben. Der Abgleich der Theorie mit experimentellen Ergebnissen erfolgte in der Literatur bisher nur anhand von Daten, welche an verschiedensten porösen Materialien mit teilweise unterschiedlichen Textureigenschaften gewonnen wurden. Die in dieser Arbeit präsentierte Eichkurve, welche durch systematische Variation der mittleren Porengröße *eines* Materials erhalten wurde, stellt somit eine neue Qualität für den Zusammenhang von Porengröße und Lebensdauer dar. Die theoretisch vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der *o*-Ps pick-off Lebensdauer konnte experimentell, aus verschiedenen kurz diskutierten Gründen, nicht bestätigt werden. Geprüft wurde die erhaltene, bei Raumtemperatur gültige, Eichkurve

mit einem häufig als Referenzmaterial angegebenen porösen VYCOR-Glas. Die gemessene Lebensdauer (und damit die Porengröße) genügt dem vom Hersteller angegebenen Wert. Das zu Grunde liegende erweiterte Tao-Eldrup Modell setzt allerdings eine ideal zylindrische Porenform voraus, welche nur bedingt in den verwendeten Proben vorzufinden ist. Ein Abgleich des Modells mit Experimenten an porösen Materialien mit geordneten Porenstrukturen könnte die Gültigkeit des Modells weiter untermauern. Als ein solches Material empfiehlt sich die Verwendung von zum Beispiel SBA-15, einem porösen SiO_2 . Auf Grund der sehr feinkörnigen Erscheinungsform (Partikelgröße im oberen Nanometerbereich) ist nicht sichergestellt, dass das o -Ps innerhalb des Materials annihiliert. Daher muss eine spezielle Präparation der Probe erfolgen um eine glaubhafte Lebensdauer-messung gewährleisten zu können. Forschungsarbeiten hierzu werden momentan weiter verfolgt.

Es wurde weiterhin gezeigt, dass mittels der PALS-Technik bimodale Porengrößenverteilungen nachgewiesen werden können. Des Weiteren wurde ein Weg beschrieben, wie mit Hilfe der Lebensdauerdaten Rückschlüsse auf die Porengrößenverteilung gezogen wird. Die erarbeiteten Techniken wurden erfolgreich zur Charakterisierung von mit Acetaminophen beladenen CPG-Membranen eingesetzt. Aus den experimentellen Daten kann der Füllungsgrad der Poren direkt berechnet werden. Darüber hinaus wurden Porengrößenverteilungen von mikroporösen Membranen analysiert, wodurch Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten geschlossen werden konnten. Auch diese Methode sollte mit porösen Materialien, welche sehr enge Porengrößenverteilungen aufweisen, verifiziert werden. Hierfür würde sich ebenfalls das angesprochene SBA-15 eignen. Kieselgele weisen bimodale Porenverteilungen auf und stellen ein weiteres interessantes Anwendungsbeispiel dar.

Zur Untersuchung der Phasenumwandlung verschiedener Gase in Mesoporen wurde ein neuer Messplatz aufgebaut, der eine automatisierte Aufnahme von Lebensdauerspektren in Abhängigkeit des in der Messkammer vorherrschenden Gasdrucks zulässt. Mit diesem Aufbau wurden porengrößenabhängig Adsorptions- und Desorptionsexperimente durchgeführt. Die experimentellen Daten der mit Kohlenstoffdioxid durchgeführten Messungen (Phasenübergang vom gasförmigen direkt in den festen Zustand) zeigen, dass sich die Poren im untersuchten Druckbereich nur partiell füllen lassen. Eine Einlagerung von CO_2 in eine CPG-Membran mit einem mittleren Porendurchmesser von 2,2 nm war nicht möglich.

Dieser neue Messplatzaufbau lässt es zu, eine Standardmethode zur Porengrößenbestimmung poröser Materialien, die Stickstofftieftemperaturadsorption, nachzubilden und mit der PALS-Technik zu untersuchen. Lebensdauer-messungen unter den Normalbedingungen der Stickstofftieftemperaturadsorption ($T = 77 \text{ K}$, Variation des Gasdrucks von 0 ... 1000 mbar) stellen ein Novum

dar. Die erhaltenen Ergebnisse konnten allerdings nicht zufriedenstellend erklärt werden, waren jedoch reproduzierbar. Eine vollständige Füllung der Poren mit flüssigem Stickstoff konnte während der Adsorption für keine Probe beobachtet werden. Die eingelagerte Flüssigkeit konnte während der Desorption darüber hinaus nicht aus den Proben entfernt werden. Die durchgeführten Messungen stellen allerdings nur den Beginn eines interessanten Betätigungsfeldes dar, welches weiterhin engagiert verfolgt wird.

Die Verwendung der PALS-Technik als mögliche Standardmethode zur Charakterisierung von kleinen Mesoporen und vor allem Mikroporen konnte eindrucksvoll gezeigt werden. Eine auf Grund vielfältiger Limitierungen konventioneller Messtechniken auftretende experimentelle Herausforderung, das Bestimmen von Porengrößenverteilungen mikroporöser Proben, ist durch Anwendung der PALS-Technik relativ einfach. Als weitere Anwendung der erarbeiteten Techniken und des Messplatzaufbaus seien Sorptionsuntersuchungen mit verschiedensten Gasen und Charakterisierungen weiterer poröser Materialien genannt.

Literaturverzeichnis

- [1] **TRISOPLAC**. <http://www.vitrabio-gmbh.com/>.
- [2] **F. Janowski, D. Enke**. in *Handbook of Porous Solids*. Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [3] **H. P. Hood, M. E. Nordberg**. *US-Patent 2,215,039(1940)*, *US-Patent 2,221,709 (1940)*.
- [4] **W. Haller**. *J. Chem. Phys.*, 42: 686 (1965).
- [5] **W. Haller**. *Nature*, 206: 693 (1965).
- [6] **W. Vogel**. *J. Non-Cryst. Solids*, 25: 172 (1977).
- [7] <http://www.chemistry.wustl.edu/gelb/cpgvis.html>.
- [8] **J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge**. *Pure Appl. Chem.*, 66: 1739 (1994).
- [9] **S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller**. *J. Am. Chem. Soc.*, 62: 1723 (1940).
- [10] **K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska**. *Pure Appl. Chem.*, 57: 603 (1985).
- [11] **D. Enke**. *Habilitationsschrift*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2004).
- [12] **S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller**. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309 (1938).
- [13] **E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda**. *J. Am. Chem. Soc.*, 73: 373 (1951).
- [14] **D. P. Dobychin**. in *Proc. II. All-Union Conf. on Glass Structure*. St. Petersburg (1953).
- [15] **K. S. W. Sing, J. Rouquerol**. in *Handbook of Heterogenous Catalysis Band 2*. edited by G. Ertl, H. Knözinger, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [16] **M. Penzler**. *Diplomarbeit*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2007).
- [17] **L. H. Cohan**. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 433 (1938).

- [18] **L. H. Cohan.** J. Am. Chem. Soc., 66: 98 (1944).
- [19] **J. W. McBain.** J. Am. Chem. Soc., 57: 699 (1935).
- [20] **E. W. Washburn.** Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 115: 7 (1921).
- [21] **D. A. Skoog, J. J. Leary.** *Instrumentelle Analytik.* Springer, Berlin (1996).
- [22] **A. J. Renouprez.** in *Catalyst Characterization - Physical Techniques for Solid Materials.* edited by B. Imelik, J. C. Vedrine, Plenum Press, New York (1994).
- [23] **E. A. Porai-Koschiz.** in *Methoden der Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen.* M. M. Dubinin (Herausgeber), Akademie-Verlag, Berlin (1961).
- [24] **G. Porod.** Z. Kolloid., 124: 83 (1951).
- [25] **G. Bergeret, P. Gallezot.** in *Handbook of Heterogenous Catalysis.* edited by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley VCH, Weinheim (1997).
- [26] **J. Méring, C. Tchoubar.** J. Appl. Cryst., 1: 153 (1968).
- [27] **W. Gille.** Comput. Mater. Sci., 18: 65 (2000).
- [28] **W. Gille, D. Enke, F. Janowski.** Journal of Porous Materials, 9: 221 (2002).
- [29] **W. Gille, D. Enke, F. Janowski.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64: 2209 (2003).
- [30] **B. Smarsly.** *Dissertation.* Potsdam (2001).
- [31] **S. Hansen.** J. Appl. Cryst., 36: 1190 (2003).
- [32] **B. Smarsly, H. Kasper, W. Ruland.** Nucl. Instr. Meth. B., 246: 249 (2005).
- [33] **B. Smarsly, M. Groenewolt, M. Antonietti.** Progr. Colloid. Polym. Sci., 130: 105 (2005).
- [34] **B. Smarsly, C. Göltner, M. Antonietti, W. Ruland, E. Hoinkis.** J. Phys. Chem. B., 105: 831 (2001).
- [35] **O. Sel, A. Brandt, D. Wallacher, M. Thommes, B. Smarsly.** Langmuir, 23: 4724 (2007).
- [36] **P. A. M. Dirac.** Proc. Roy. Soc., 117: 610 (1928).

- [37] **C. D. Andersen.** *Science*, 76: 238 (1932).
- [38] **R. Beringer, C. G. Montgomery.** *Phys. Rev.*, 61: 222 (1942).
- [39] **R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner.** *Positron annihilation in semiconductors*. Springer, Berlin (1999).
- [40] **A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, H. Huomo.** *Phys. Rev. B*, 35: 4606 (1987).
- [41] **P. J. Schultz, K. G. Lynn.** *Rev. Mod. Phys.*, 60: 701 (1988).
- [42] **W. Brandt, R. Paulin.** *Phys. Rev. B*, 5: 2430 (1972).
- [43] **M. J. Puska, C. Corbel, R. M. Nieminen.** *Phys. Rev. B*, 41: 9980 (1990).
- [44] **M. J. Puska, R. M. Nieminen.** *Rev. Mod. Phys.*, 66: 841 (1994).
- [45] **R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner.** *Appl. Phys. A*, 64: 457 (1997).
- [46] **R. M. Nieminen, J. Laakkonen.** *Applied Physics*, 20: 181 (1979).
- [47] **M. Bertolaccini, A. Dupasquier.** *Phys. Rev. B*, 1: 2896 (1970).
- [48] **D. C. Connors, V. H. C. Crisp, R. N. West.** *J. Phys. F.*, 1: 355 (1971).
- [49] **W. Frank, A. Seeger.** *Applied Physics*, 3: 61 (1974).
- [50] **A. I. Akhiezer, V. B. Berestetskii.** *Quantum electrodynamics*. Wiley, New York (1965).
- [51] **M. Deutsch.** *Phys. Rev.*, 82: 455 (1951).
- [52] **M. Deutsch.** *Phys. Rev.*, 83: 866 (1951).
- [53] **O. E. Mogensen.** *Positron annihilation in chemistry*. Springer, Berlin (1995).
- [54] **A. Ore.** *Univ. Bergen Aarb. Naturvit. rekke*, 9: (1949).
- [55] **O. E. Mogensen.** *J. Chem. Phys.*, 60: 998 (1974).
- [56] **A. Rich.** *Rev. Mod. Phys.*, 53: 127 (1981).
- [57] **J. S. Nico, D. W. Gidley, A. Rich.** *Phys. Rev. Lett.*, 65: 1344 (1990).
- [58] **D. W. Gidley, H.-G. Peng, R. S. Vallery.** *Annu. Rev. Mater. Res.*, 36: 49 (2006).
- [59] **R. M. Nieminen, M. J. Manninen.** in *Positrons in solids*. Springer, Berlin (1979).

- [60] **P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen, N. J. Pedersen.** *Comp. Phys. Comm.*, 23: 307 (1981).
- [61] **P. Kirkegaard, N. J. Pedersen, M. Eldrup.** *PATFIT-88* (1989).
- [62] **M. Puska, P. E. Nyber, H. Pauppinen.** *LIFSPECFIT 5.1*. Technical University of Helsinki (1992).
- [63] **J. Kansy.** *Nucl. Instr. and Meth. A*, 374: 235 (1996).
- [64] **J. Kansy.** *LT for Windows, Version 9.0*. Silesian University, Inst of Phys Chem of Metals, Bankowa 12, 40-007 Katowice, Poland (2007).
- [65] **S. W. Provencher.** *Comput. Phys. Commun.*, 27: 213 (1982).
- [66] **R. B. Gregory, Y. Zhu.** *Nucl. Instr. and Meth. A*, 290: 172 (1990).
- [67] **R. B. Gregory.** *Nucl. Instr. and Meth. A*, 302: 496 (1991).
- [68] **A. Shukla, M. Peter, L. Hoffmann.** *Nucl. Instr. and Meth. A*, 335: 310 (1993).
- [69] **L. Hoffmann, A. Shukla, M. Peter, B. Barbiellini, A. A. Manuel.** *Nucl. Instr. and Meth. A*, 335: 276 (1993).
- [70] **G. Dlubek, Ch. Hübner, S. Eichler.** *Nucl. Instr. and Meth. B*, 142: 191 (1998).
- [71] **M. P. Petkov, C. L. Wang, M. H. Weber, K. G. Lynn, K. P. Rodbell.** *J. Phys. Chem. B*, 107: 2725 (2003).
- [72] **M. H. Weber, K. G. Lynn.** in *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. edited by Y. C. Jean, World Scientific, Singapore (2003).
- [73] **G. Dlubek, H. M. Fretwell, M. A. Alam.** *Macromolecules*, 33: 187 (2000).
- [74] **G. Dlubek, M. A. Alam.** *Polymer*, 43: 4024 (2002).
- [75] **J. A. Duffy, M. A. Alam.** *Langmuir*, 16: 9513 (2000).
- [76] **M. A. Alam, A. P. Clarke, J. A. Duffy.** *Langmuir*, 16: 7551 (2000).
- [77] **D. G. Jones, H. M. Fretwell.** *Langmuir*, 19: 9018 (2003).
- [78] **A. Vehanen, K. G. Lynn, P. J. Schultz, M. Eldrup.** *Appl. Phys. A*, 32: 163 (1983).
- [79] **S. M. Hutchings, P. G. Coleman, R. N. West, R. J. Stone.** *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 19: 282 (1986).

- [80] **D. W. Gidley, K. G. Lynn, M. P. Petkov, M. H. Weber, J. N. Sun, A. F. Yee.** in *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*. edited by C. M. Surko, F. A. Gianturco, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2001).
- [81] <http://www.fz-rossendorf.de/ELBE/>.
- [82] **R. Krause-Rehberg, S. Sachert, G. Brauer, A. Rogov, K. Noack.** Applied Surface Science, 252: 3106 (2006).
- [83] **A. Krille.** *Diplomarbeit*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008).
- [84] **A. Krille.** *Digital Positron Lifetime Spectroscopy at EPOS*. Applied Surface Science - SLOPOS 2007 (2007).
- [85] **F. Bečvář, J. Čížek, I. Procházka, J. Janotová.** Nucl. Instr. and Meth. A, 539: 372 (2005).
- [86] **J. R. MacDonald, K. G. Lynn, R. A. Boie, M. F. Robbins.** Nucl. Instrum. Meth., 153: 189 (1978).
- [87] **K. G. Lynn, J. R. MacDonald, R. A. Boie, L. C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup, J. Golovchenko.** Phys. Rev. Lett., 38: 241 (1977).
- [88] **T. Troev, V. Dimova, R. Zolov, B. Levay.** Radiochem. Radioanalyt. Lett., 37: 61 (1979).
- [89] **S. J. Tao.** J. Chem. Phys., 56: 5499 (1972).
- [90] **M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood.** Chem. Phys., 63: 51 (1981).
- [91] **Y. C. Jean.** Microchem. J., 42: 72 (1990).
- [92] **B. Jasińska, A. E. Koziół, T. Goworek.** J. Radioanal. and Nucl. Chem., 210: 617 (1996).
- [93] **T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk.** Chem. Phys. Lett., 272: 91 (1997).
- [94] **K. Ito, H. Nakanishi, Y. Ujihira.** J. Phys. Chem. B, 103: 4555 (1999).
- [95] **D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, A. F. Yee, E. T. Ryan, H.-M. Ho.** Phys. Rev. B, 60: R5157 (1999).
- [96] **T. L. Dull, W. E. Frieze, D. W. Gidley, J. N. Sun, A. F. Yee.** J. Phys. Chem. B, 105: 4657 (2001).

- [97] **D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, J. Sun, A. F. Yee, C. V. Nguyen, D. Y. Yoon.** Appl. Phys. Lett., 76: 1282 (2000).
- [98] **T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk.** Rad. Phys. Chem., 58: 719 (2000).
- [99] **S. Thraenert, E. M. Hassan, D. Enke, D. Fuerst, R. Krause-Rehberg.** phys. stat. sol. c, 4: 3819 (2007).
- [100] **K. Ciesielski, A. L. Dawidowicz, B. Jasińska, T. Goworek, J. Wawryszczuk.** Chem. Phys. Lett., 289: 41 (1998).
- [101] **R. Zaleski, J. Goworek, A. Kierys.** phys. stat. sol. (c), 4: 3814 (2007).
- [102] **R. Zaleski, J. Wawryszczuk, J. Goworek.** Rad. Phys. Chem., 76: 243 (2007).
- [103] **T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk.** Chem. Phys., 230: 305 (1998).
- [104] **T. Goworek.** Radiat. Phys. Chem., 68: 331 (2003).
- [105] **R. Zaleski.** *Tables of Pick-off model calculations.* Maria Curie-Skłodowska University, Institute of Physics, Department of Nuclear Methods, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin, Poland (2002).
- [106] **R. Zaleski.** *Excited Energy Levels and Various Shapes (EELViS).* Maria Curie-Skłodowska University, Institute of Physics, Department of Nuclear Methods, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin, Poland (2007).
- [107] **S. Eichler.** *Monte-Carlo-Simulation für Positronenlebensdauerspektren.* Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2003).
- [108] **S. Thraenert, E. M. Hassan, R. Krause-Rehberg.** Nucl. Instr. and Meth. B, 248: 336 (2006).
- [109] **R. Valentini.** *Diplomarbeit.* Universität Bonn (2005).
- [110] **M. Haaks, R. Valentini, R. Vianden.** phys. stat. sol. c, 4: 4036 (2007).
- [111] **S. M. Kim, W. J. L. Buyers.** J. Phys. C: Solid State Phys., 11: 101 (1978).
- [112] **A. L. R. Bug, T. W. Cronin, P. A. Sterne, Z. S. Wolfson.** Rad. Phys. Chem., 76: 237 (2007).
- [113] **M. Śniegocka, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, A. Deryło-Marczewska, I. Skrzypek.** Acta. Phys. Polonica, 107: 868 (2005).

- [114] **B. Jasińska, R. Zaleski, M. Śniegocka, R. Reisfeld, E. Zigansky.** *phys. stat. sol. (c)*, 4: 3985 (2007).
- [115] **B. Ganguly, D. Gangopadhyay, D. Dutta, S. Chatterjee, T. Mukherjee, B. D. Roy.** *Rad. Phys. Chem.*, 76: 263 (2007).
- [116] **C. He, T. Oka, Y. Kobayashi, N. Oshima, T. Ohdaira, A. Kinomura, R. Suzuki.** *Appl. Phys. Lett.*, 91: 024102 (2007).
- [117] **H. Reichert.** *ADP - Advanced Data Processing Version 5.1.* Thermo Electron S.P.A. (2005).
- [118] **J. M. Ha, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, M. D. Ward.** *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 3382 (2004).
- [119] **J. M. Ha, M. A. Hillmyer, M. D. Ward.** *J. Phys. Chem. B*, 109: 1392 (2005).
- [120] **S. R. Vippagunta, H. G. Brittain, D. J. W. Grant.** *Adv. Drug Delivery Rev.*, 48: 3 (2001).
- [121] **C. Leuner, J. Dressman.** *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50: 47 (2000).
- [122] **M. Beiner, G. T. Rengarajan, S. Pankaj, D. Enke, M. Steinhart.** *Nano Letters*, 7: 1381 (2007).
- [123] <http://www.3dchem.com/topdrugs.asp?ID=42>.
- [124] **R. Reisfeld, T. Saraidarov.** Hebrew University of Jerusalem, Inorganic Chemistry Department, Givat-Ram, Jerusalem 91904, Israel (2007).
- [125] **IWT - Stiftung Institut für Werkstofftechnik.** <http://www.iwt-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren.php> (2005).
- [126] **F. Schüth, K. Unger.** in *Handbook of Heterogenous Catalysis*. edited by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley VCH, Weinheim (1997).
- [127] **T. H. Elmer.** in *ASM Engineered Materials Handbook*. edited by S. J. Schnieider, ASM, Materials Park (1991).
- [128] **M. B. Volf.** *Technical Glases*. Sir Isaac Pitmanns & Sons, London (1961).
- [129] **MatWeb - Material Property Data.** <http://www.matweb.com/>.
- [130] <http://scifun.chem.wisc.edu/>.
- [131] **N. Schmitz.** *Dampfdruck 3.0 für Windows 98/ME/NT/2000/XP.* Am Moenchhof 7a, 67105 Schifferstadt (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

- [132] <http://www.astro.washington.edu/larson/Astro150b/Lectures/Fundamentals/fundamentals.html>.
- [133] **A. T. Stewart, C. V. Briscoe, J. J. Steinbacher.** *Can. J. Phys.*, 68: 1362 (1990).
- [134] **N. J. Wilkinson, M. A. Alam, J. M. Clayton, R. Evans, H. M. Fretwell, S. G. Usmar.** *Phys. Rev. Lett.*, 69: 3535 (1992).
- [135] **A. P. Clarke, M. A. Alam, H. M. Fretwell, J. A. Duffy.** *J. Rad. Nuc. Chem.*, 211: 165 (1996).
- [136] **Ö. Sel.** *Dissertation.* Potsdam (2007).

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Daten, Fakten und Konzepte sind unter Angabe der entsprechenden Quelle als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt. Ich habe mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben.

Halle (Saale), den

STEFAN THRÄNERT

Lebenslauf

Name: Stefan Thränert
geb. am: 10.02.1980
Geburtsort: Görlitz
Familienstand: verheiratet
Adresse: Pfännerhöhe 12, 06110 Halle/Saale

1986 - 1991: Grundschule "Karl-Liebknecht-Schule", Bad Dürrenberg

1991 - 1998: "Novalis-Gymnasium", Bad Dürrenberg

1998: Abitur

1998 - 2005: Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

2005: Diplomarbeit zum Thema "Pikosekunden Infrarot
Doppelresonanzspektroskopie an kleinen Molekülen in flüssiger
Phase"

August 2005: Abschluß als Diplomphysiker

seit 2005: Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Halle (Saale), den

STEFAN THRÄNERT

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg für die Möglichkeit dieses interessante Thema in einer solch angenehmen Atmosphäre zu bearbeiten. Sie haben mir gezeigt, das Physik durchaus Spass machen kann.

Bei Dr. habil. Dirk Enke und seiner gesamten Arbeitsgruppe möchte ich mich herzlich für die immerwährende Versorgung mit CPG-Proben bedanken. Ohne die Vielzahl der ausgezeichneten Proben wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein herzlicher Dank gilt ebenso Prof. Günter Dlubek der jederzeit für Fragen offen stand und tatkräftige Unterstützung für das Gelingen dieser Arbeit leistete.

Weiterhin gilt mein aufrichtiger Dank der gesamten Positronengruppe, die mich durch zahlreiche Diskussionen und Zuarbeiten dem Vollenden dieser Arbeit näher brachten.

Gedankt sei ferner allen Mitarbeitern der Elektronik- und feinmechanischen Werkstätten, für das schnelle Erledigen von Aufbauarbeiten und Reparaturaufträgen.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Johanna, die es immer wieder schaffte mich neu zu motivieren und meinen, nicht immer einfachen, Gemütszustand ertragen musste.

Für die erbrachte Geduld und jedwege Unterstützung meiner Eltern Erika und Bernd, bedanke ich mich ebenso.