

Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahl
und
ausgewählte Anwendungen an Membranpolymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)
der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Tönjes Koschine

Kiel,

2015

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Rätzke
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Dollinger

Datum der mündlichen Prüfung: 15.04.2015

Kurzzusammenfassung

Polymermembranen haben bei Separationsprozessen von Gasen in der Vergangenheit eine große Bedeutung erlangt; so ist der Gesamtumsatz dieser Industrie auf mehr als 15,6 Milliarden US \$ gestiegen. Für immer effektivere Gastrennungsmethoden ist es nötig, neue Polymere und Polymernanokomposite zu entwickeln und zu charakterisieren. Für deren Einsatzfähigkeit spielt die Größe des freien Volumens, also des Freiraums zwischen den Polymerketten, eine besondere Rolle, da dieses Diffusion und Löslichkeit der Gasmoleküle beeinflusst.

Eine gängige Methode die Größe der freien Volumen Elemente zu bestimmen, ist die Positronen-annihilationslebenszeitspektroskopie (PALS). Dabei werden Positronen in das Material implantiert, dabei ist die Zeit bis zur Zerstrahlung, ggfs. unter Positroniumsbildung ein Maß für die mittlere Hohlraumgröße. Bei hochmodernen Polymermembranen, die für eine besonders hohe Durchlässigkeit Schichtdicken von nur einigen hundert Nanometern aufweisen, müssen die Positronen vor der Implantation auf eine Energie von einigen keV moderiert werden, so dass alle Positronen innerhalb der Schicht annihilieren.

Die europaweit derzeit einzige Apparatur, die solche Messung mit ausreichender Qualität ermöglicht, ist das gepulste Positronenstrahlsystem (PLEPS) am Forschungsreaktor München. Das PLEPS wurde ursprünglich für die Defektcharakterisierung in Metallen und Halbleitern entwickelt und erst seit neuester Zeit für die Untersuchung von Polymeren und Polymermembranen genutzt. Diese stellen jedoch zusätzliche Anforderungen an das System, so dass das PLEPS im Rahmen dieser Arbeit für die systematische Untersuchung von Polymeren erweitert wurde.

- Um die langen Lebenszeiten hochpermeabler Polymere korrekt bestimmen zu können, wurde das maximale Zeitfenster des Systems erhöht.
- Um tiefenaufgelöste und temperaturabhängige Messungen am PLEPS durchführen zu können, wurde eine Temperatursteuerung eingeführt.
- Um auch kleine, strukturierte oder inhomogene Proben messen zu können, wurde eine von der Implantationsenergie unabhängige Zentrierung des Positronenstrahls durchgeführt.
- Um die für die Einstellung und Optimierung des Systems benötigte Zeit zu verkürzen und alle vorhergenannten Erweiterungen zu kombinieren, wurde eine neue Steuerung entwickelt.

Dadurch konnten zahlreiche Messungen an verschiedenen hochpermeablen Polymeren, Polymer-schichtsystemen und Polymernanokompositen erfolgreich durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen belegen den erweiterten Nutzen des PLEPS für die Materialcharakterisierung und konnten zusätzlich wertvolle Erkenntnisse liefern. Zum einen wurde festgestellt, dass funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhrchen das physikalische Altern in PIM-1 Membranen reduzieren

können. Zum anderen wurde die Herkunft veränderter Permeabilitäten in Abhängigkeit des Füllstoffes bei verschiedenen Polymernanokompositmembranen durch Messungen des freien Volumens aufgeklärt. Auch konnte erstmalig eine Messung der tiefenaufgelösten Glasübergangstemperatur dünner Polymerschichten, in diesem Fall Teflon AF[®] 1600, am PLEPS durchgeführt werden.

Darüber hinaus konnten auch Resultate jenseits der Polymerforschung erzielt werden. So wurden erstmalig PALS Messungen an porösen Flüssigkeiten durchgeführt, die nachweisen konnten, dass in diesem Materialtyp eine offene Porosität in der flüssigen Phase existiert. Außerdem konnten PALS Messungen Annihilationen in den Tetraederlücken geordneter Au-Nanopartikelfilme nachweisen.

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Arbeit das PLEPS erfolgreich erweitert werden, so dass es in Zukunft auch für anspruchsvolle Materialien als herausragendes Charakterisierungswerkzeug zur Verfügung steht. Zusätzlich konnten Messungen an hochpermeablen Polymeren und Polymer-nanokompositen wichtige Erkenntnisse für die Polymermembranforschung liefern.

Meiner Familie

1	EINLEITUNG.....	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT	5
2.1	Materialwissenschaftliche Grundlagen	5
2.1.1	Polymere.....	5
2.1.2	Polymernanokomposite.....	14
2.1.3	Polymermembranen.....	17
2.2	Physikalische und technische Grundlagen.....	23
2.2.1	Positronen.....	23
2.2.2	Positronium.....	28
2.2.3	Positronenstrahlssysteme	32
2.2.4	Messmethoden mit Positronen.....	33
2.2.5	Auswertungen.....	33
2.3	Stand der Literatur und Ziel der Arbeit.....	37
2.3.1	PALS an Polymernanokompositen und Grenzflächen.....	37
2.3.2	Freies Volumen in Polymermembranen.....	39
2.3.3	Ziel der Arbeit.....	43
3	EXPERIMENTELLES.....	45
3.1	Konventionelle Positronenlebenszeitspektroskopie in Kiel.....	45
3.2	Pulsed low energy positron system – PLEPS.....	47
3.2.1	Positronenquelle	47
3.2.2	Strahlführung.....	49
3.2.3	Aufbau des PLEPS.....	50
3.2.4	Anforderungen an die Proben.....	60
3.2.5	Grenzen des bisherigen Systems	60
4	WEITERENTWICKLUNGEN AM PLEPS	63
4.1	Neuentwicklung der Systemsteuerung	63
4.1.1	Konzeption.....	63
4.1.2	Hauptprogramm – PLEPS2011.....	65
4.1.3	Weitere Programme im modularen Konzept.....	71
4.2	Zentrierung des Positronenstrahls auf der Probe	73
4.2.1	Technische Durchführung.....	74
4.2.2	Einbindung in die Software	74
4.3	Temperatursteuerung.....	76
4.3.1	Technische Umsetzung.....	76
4.3.2	Temperaturkalibrierung.....	78
4.3.3	Einbindung in die Software.....	81
4.4	Erweiterung des Zeitfensters.....	82
4.4.1	Technische Umsetzung.....	83

4.4.2	Einbindung in die Software	84
5	ANWENDUNGEN DER WEITERENTWICKLUNGEN	85
5.1	Lebenszeitmessungen mit dem 40 ns Zeitfenster	85
5.1.1	P-SiC Referenzspektren.....	85
5.1.2	Teflon AF®	86
5.1.3	PIM-1	89
5.1.4	Geordnete Gold Nanopartikel.....	91
5.2	Anwendungen des zentrierten Positronenstrahls	95
5.3	Temperaturaufgelöste und tiefenabhängige PALS Messungen	100
5.4	Zusammenfassung der Erweiterungen	105
6	FREIES VOLUMEN IN VERSCHIEDENEN POLYMERMEMBRANEN UND MMMS.....	107
6.1	Freies Volumen in einer Mil-101 Polysulfon Kompositmembran.....	107
6.2	Freies Volumen an POSS-Hybrid Membranen.....	109
6.3	Freies Volumen und Gas Permeation in neuen und benutzten PIM-1 f-MWCNT Kompositmembranen.....	112
6.4	Zusammenfassung der Messungen des freien Volumens an Polymermembranen und MMMS.	114
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	115
8	PUBLIKATIONSLISTE	120
9	DANKSAGUNG	122
10	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	124
11	LITERATURVERZEICHNIS.....	128
12	ANHANG.....	149
12.1	PALS Messungen an porösen Flüssigkeiten [216].....	149
12.2	PALS Messungen von Relaxationsprozessen in metallischen Gläsern	152
12.3	Quellcode der Berechnung der Implantationsprofile	155
12.4	Übersicht des Quellcodes der Ablaufsteuerung.....	157
12.5	Anleitung der Ablaufsteuerung.....	158

1 Einleitung

Polymere spielen seit jeher eine große Bedeutung im Leben des Menschen, auch ohne dass ihnen ihr struktureller Aufbau bekannt war. So wurde bereits im Altertum Asphalt, welches einen hohen Anteil an langkettigen Kohlenwasserstoffen enthält, zum Abdichten von Gebäuden, Gefäßen oder zur Herstellung von Waffen benutzt [1]. Auch der Naturkautschuk wurde bereits 1600 Jahre v.Chr. von den Völkern Mittelamerikas genutzt [2]. Die Anfänge der Polymerindustrie sind allerdings erst im 19. Jahrhundert zu finden, als es Goodyear gelang, den Naturkautschuk mit Schwefel zu Gummi zu vulkanisieren. Mit dem im Jahr 1907 aus Erdöl hergestelltem Kunststoff Bakelit folgten dann viele weitere synthetisch hergestellte Polymere. Mit ihrem Einfluss in die Technik wurde auch die Aufklärung der Struktur bedeutender, so vertrat Hermann Staudinger ab 1922 als einer der ersten die These, dass Polymere aus Makromolekülen aufgebaut sind [3]. Für seine Errungenschaften in diesem Gebiet erhielt er im Jahre 1953 den Chemie-Nobelpreis.

Im 20. Jahrhundert begannen auch zunehmend die Massenproduktion, sowie die Entwicklung von Polymeren für Spezialanwendungen, die dazu führten, dass die Polymerindustrie heutzutage eine bedeutende Industrie darstellt. So liegt der pro Kopf Verbrauch an Kunststoffen weltweit bei 45 kg/Jahr und in Westeuropa sogar bei 136 kg/Jahr [4].

Schon früh wurde herausgefunden, dass Füllstoffe in einer Polymermatrix die Eigenschaften in die gewünschte Richtung beeinflussen können. So wurden Ruße als Füllstoffe für Gummireifen bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts eingesetzt.

Gegen Ende des 20. Jahrhunderts gewann eine weitere Kategorie von Polymerverbundwerkstoffen an Bedeutung: die Polymernanokomposite. Hier können die Eigenschaften des Polymers noch gezielter durch den Füllstoff beeinflusst werden, da dieser aufgrund seiner geringen Größe bei gleichem Massenanteil eine viel größere Grenzfläche zum Polymer bildet [5].

Auch für die Membranforschung spielen Polymere und Polymernanokomposite eine große Rolle, denn Polymere sind im Vergleich zu anorganischen Membranen in der Regel günstiger herzustellen und einfacher zu verarbeiten [6]. Zuerst gelangen Gastrennungsprozesse mit Membranen im Anwendungsmaßstab zwischen 1970 und 1980 mit dem Polymer Polysulfon [7].

Seitdem wurden die Gastrennungseigenschaften zahlreicher Polymere gezielt untersucht und auch spezielle Polymernanokomposite für die Gastrennung entwickelt. Allen gemein ist, dass ihre

Gasttrennungseigenschaften maßgeblich von ihrer Struktur abhängen und dabei im Speziellen von den Hohlräumen zwischen den Makromolekülen, die eine Diffusion von Gasmolekülen ermöglichen [8].

Die Untersuchung dieser Hohlräume ist daher von zentraler Bedeutung bei der Erforschung und Charakterisierung neuer Polymermembranen und Membranen aus Polymeranokompositen, sogenannten Mixed Matrix Membranes (MMMs).

Eine Möglichkeit zur Untersuchung dieser Hohlräume, die im Polymer als freies Volumen bezeichnet werden, bietet die Positronenannihilationslebenszeitspektroskopie (PALS). Bei dieser wird das positiv geladene Antiteilchen des Elektrons, das Positron, als Sonde in das Material implantiert. Mithilfe moderner Elektronik kann dann die Zeit zwischen Implantation des Positrons und Annihilation mit einem Elektron gemessen werden. Diese Positronenannihilationslebenszeit ist ein bei Metallen und Halbleitern Maß für die lokale Elektronendichte und bei Polymeren für die Größe der freien Volumen Elemente.

Dieses ist ein allgemein anerkanntes Verfahren für die Polymercharakterisierung [9], [10] und wird am Lehrstuhl für Materialverbunde erfolgreich praktiziert, wie zahlreiche Veröffentlichungen zeigen u.a. [11], [12], [13], [14].

In der aktuellen Membranforschung wird ein besonderes Augenmerk auf eine dünne Schichtdicke des Membranmaterials gelegt, da diese entscheidend für den Gasfluß ist. Allerdings wird für Untersuchung von dünnen Polymermembranen oder Polymerschichtsystemen mit PALS eine modulierbare Implantationsenergie der Positronen benötigt, um so die Eindringtiefe ins Material einstellen zu können.

Die für die hohen Anforderungen der Charakterisierung einzig geeignete Apparatur solche Messungen durchzuführen befindet sich mit dem gepulsten Positronenstrahlsystem (PLEPS) an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in München. Diese Apparatur wurde Anfang der 1990er Jahre an der Universität der Bundeswehr München entwickelt [15] und befindet sich seit 2006 am FRM II [16]. Mit ihrer Hilfe wurden besonders im Bereich der Halbleiter- und Metallforschung viele ausgezeichnete Ergebnisse erzielt und veröffentlicht [17], [18], [19], [20].

In jüngerer Zeit wurden allerdings auch zunehmend Polymere und Polymermembranen mit besonders großen freien Volumen mit PALS am PLEPS untersucht [21], [22]. Bei diesen Untersuchungen erschwerten einige Begrenzungen die Messungen und die Auswertung, da das PLEPS in dieser Ausbaustufe auf die Untersuchung von Halbleitern und Metallen ausgelegt war.

Untersuchungen von Polymeren stellen allerdings andere Anforderungen an das System, insbesondere ein erweitertes Zeitfenster und die Möglichkeit zur temperaturabhängigen Messung.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Begrenzungen sowie ihre Bedeutung für die Messungen und die Auswertungen der Ergebnisse detailliert aufgezeigt. Ausgehend davon werden Maßnahmen gezeigt, die zur Behebung durchgeführt worden sind.

Zu diesen gehören die Entwicklung der Temperatursteuerung, die Erweiterung des Zeitfensters sowie eine komplette Neuentwicklung der Systemsteuerung. All dies wird in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Dort werden auch zahlreiche zusätzliche Funktionen der neuen Software vorgestellt, die erhebliche Vorteile für die materialwissenschaftlichen Untersuchungen bieten.

In Kapitel 5 werden dann Experimente mit den zugehörigen Interpretationen gezeigt, die die Wirksamkeit der durchgeführten Maßnahmen belegen und neue Erkenntnisse liefern. Dabei wurde ein besonderer Fokus auf zwei Untersuchungsgebiete gelegt:

1. Die gezielte Untersuchung von Grenzflächeneffekten auf das freie Volumen und die Mobilität der Polymerketten in Polymerschichtsystemen. Diese sollen die Grenzflächen von entsprechenden Polymernanokompositen simulieren und so mithilfe das Verständnis der Komposite zu erweitern. Nur, wenn die Grenzflächeneffekte in Polymernanokompositen verstanden sind, ist es möglich diese gezielt zu modellieren und zu manipulieren.
2. Die Untersuchung des freien Volumens in neuartigen high free volume Polymermembranen. Diese verfügen über sehr gute Gastrennungseigenschaften und bieten damit eine praxisnahe Anwendung der PALS Messungen.

Allerdings werden auch Messergebnisse vorgestellt, die den Nutzen der Erweiterung jenseits der Polymerforschung zeigen. So legt eine Messung von geordneten und funktionalisierten Au-Nanopartikeln die Korrelation von gemessener Lebenszeit mit der Größe der Tetraederlücken da.

Abgerundet wird die Arbeit durch Untersuchungen des freien Volumens an verschiedenen Polymermembranen und MMMs aus der aktuellen Membranforschung in Kapitel 6. Hier wird die Vielseitigkeit der Anwendung von PALS Messungen dargelegt und somit die Forschung an neuen Membransystemen aktiv unterstützt.

Zusammenfassend zeigt die vorliegende Arbeit, dass das gepulste Positronenstrahlsystem PLEPS erfolgreich erweitert werden konnte und das PALS Messungen ein geeignetes Mittel sind, um aktuelle Polymermembranen und MMMs zu untersuchen und zu charakterisieren.

2 Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Materialwissenschaftliche Grundlagen

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen hauptsächlich aus Polymeren oder Polymer-nanokompositen. Daher soll in diesem Abschnitt kurz auf den Werkstoff, sowie seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften eingegangen werden. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf das freie Volumen der Polymere gelegt, da dieses für die Arbeit von besonderer Bedeutung ist. Weitere Schwerpunkte bilden die speziellen Eigenschaften von Polymer-nanokompositen sowie die Bedeutung von Polymeren in der Membranforschung. Einen weit umfangreicheren Überblick bietet das Buch „Introduction to Polymers“ [23]. Weitergehende Informationen zur Polymerchemie, Polymerphysik sowie zu Polymer-nanokompositen liefern die Bücher „Polymer Chemistry“ [24], „Introduction to Physical Polymer Science“ [25] und „Polymer Physics – From Suspension to nanocomposites and beyond“ [10].

2.1.1 Polymere

Ein Polymer ist eine Substanz, die aus langkettigen Molekülen besteht. Diese sogenannten Makromoleküle sind Ketten, die sich aus wiederholenden Einheiten zusammensetzen. Man unterscheidet dabei zwischen Homopolymeren, welche sich aus den gleichen Wiederholeinheiten zusammensetzen und Copolymeren, welche unterschiedliche Wiederholeinheiten haben. Innerhalb dieser existieren noch Untergruppen bezüglich der Ordnung der Wiederholeinheiten:

- *Statistische Copolymere*, deren Anordnung der Wiederholeinheiten statistischen Gesetzen gehorcht. Eine weitere Untergruppe bilden die zufälligen Copolymere, die diesen Gesetzmäßigkeiten nicht folgen.
- *Alternierende Copolymere*, deren Wiederholeinheiten sich regelmäßig abwechseln, also z.B. –A-B-A-B-A-B-A-B-A-.
- *Block Copolymere*, die aus Blöcken einzelner Wiederholeinheiten bestehen, also z.B. –A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A- .
- *Propfcopolymere*, deren Gerüst aus einem linearen Homopolymer besteht, dem ein anderes als Seitenketten aufgepropft ist.

Zusätzlich können Polymere, wie in Abbildung 2-1 gezeigt, aufgrund ihrer Eigenschaften aufgeteilt werden.

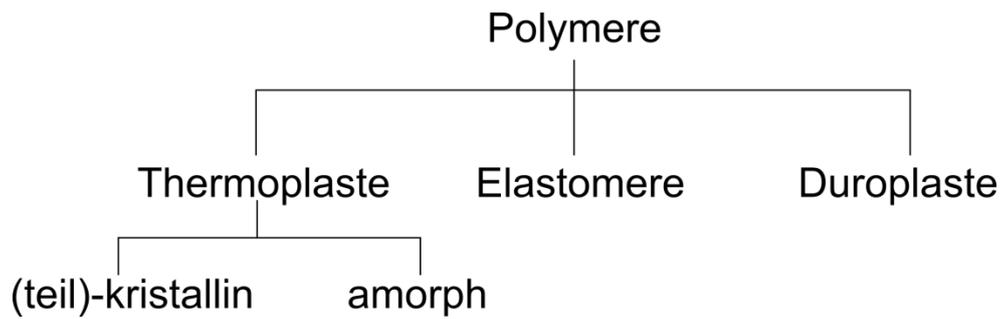


Abbildung 2-1: Aufteilung der Polymere nach ihren Eigenschaften

Thermoplaste sind dabei die mit Abstand am weitesten verbreitete Form der kommerziellen Polymere. Sie bestehen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen, die aber untereinander nicht vernetzt sind. Daher sinkt ihre Viskosität mit steigender Temperatur merklich ab, sie werden also plastisch verformbar, ohne dass sich ihre chemische Struktur ändert. So können sie einfach mit verschiedenen Verfahren in die gewünschte Form gebracht werden. Einige Thermoplaste können beim Abkühlen kristalline Bereiche bilden, die durch eine Schmelztemperatur charakterisiert sind. Die meisten Thermoplaste sind allerdings auch in ihrer festen Form komplett amorph. Diese können nicht schmelzen, sie ändern lediglich ihre Viskosität mit der Temperatur.

Elastomere bestehen aus schwach vernetzten Makromolekülen. Dadurch lassen sie sich im gummielastischen Zustand stark elastisch verformen (bis zu 3x -10x ihrer ursprünglichen Dimension dehnbar), wobei die Quervernetzungen dafür sorgen, dass sie sich bei nachlassender Spannung rapide in die Ursprungsform zurück transformieren. Bei steigender Temperatur werden sie nicht plastisch verformbar, sondern zersetzen sich ab einer gewissen Temperatur irreversibel.

Duroplaste sind Polymere, die aus stark vernetzten Makromolekülen bestehen. Daher handelt es sich um steife Materialien, die auch mit steigender Temperatur nicht plastisch oder gummielastisch verformbar sind.

Bei allen Polymeren werden die Makromoleküle aus Reaktionen von Monomeren hergestellt. Diese Monomere müssen, um zu Ketten reagieren zu können, mindestens bifunktionell sein; für verzweigte und vernetzte Makromoleküle sind entsprechend höhere Funktionalitäten notwendig. Die Polymerisationsreaktionen wurden nach Carothers durch den Vergleich der Molekülformel des Makromoleküls mit den Monomeren in Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen unterschieden. Bei ersteren bleibt die Molekülformel bei der Reaktion erhalten, während bei den zweiten Reaktionsprodukte wie z.B. H₂O entstehen. Eine andere Einteilung der Reaktionen, bietet die Unterscheidung in Stufenwachstum und Kettenwachstum. Bei der ersten können alle Monomere miteinander reagieren und so steigt der Polymerisationsgrad schnell an. Beim Kettenwachstum wird ein Initiator benötigt, der mit einem Monomer reagiert. Die Monomere können nicht untereinander

reagieren, sondern nur mit einem initiierten Monomer. So steigt der Polymerisationsgrad stetig während der Reaktion an, für hohe Polymerisationsgrade muss allerdings das Ausmaß von Reaktionen durch die funktionellen Gruppen sehr hoch sein (>99,9 %), es müssen also sehr saubere Versuchsbedingungen vorherrschen.

Je nach Art und Qualität der zugrunde liegenden Polymerisationsreaktion variiert die Breite der Verteilung der molaren Masse einzelner Polymermoleküle innerhalb des Polymers stark.

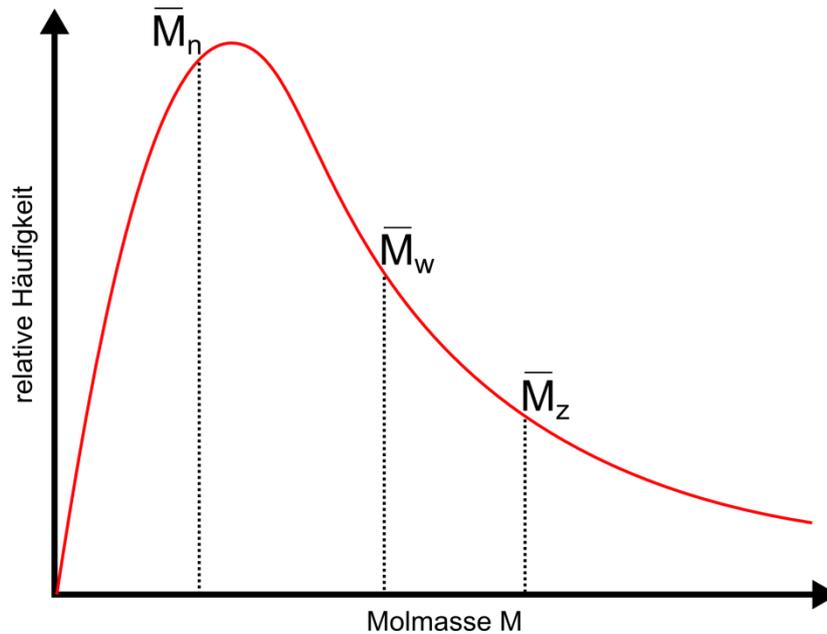


Abbildung 2-2: Schematische Verteilung des molekularen Gewichts eines typischen synthetischen Polymers

Abbildung 2-2 zeigt eine typische Verteilung der molaren Masse mit den Zahlenmittel, Massenmittel sowie Zentrifugenmittel, die sich mit N_i Molekülen der molaren Masse M_i wie folgt definieren.

Zahlenmittel der Molmasse:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad 2-1$$

Massenmittel der Molmasse:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad 2-2$$

Zentrifugenmittel der Molmasse:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad 2-3$$

Ein weiteres wichtiges Verhalten des Polymers ist der Glasübergang. An diesem ändern sich viele Eigenschaften, wie z.B. die Festigkeit oder auch der thermische Ausdehnungskoeffizient. Daher ist es

für die Anwendung von Polymeren entscheidend zu wissen bei welcher Temperatur dieser Übergang stattfindet und wie die Eigenschaften beeinflusst werden. Dazu ist ein Verständnis der mikroskopischen Prozesse beim Glasübergang unverzichtbar.

2.1.1.1 Glasübergang

Für die Definition des Glasübergangs muss zunächst der glasartige Zustand definiert werden. Wie in der Schmelze, ist das Polymer im glasartigen Zustand komplett amorph und besitzt nur eine Nahordnung. Jedoch ist die Bewegung der Makromolekülketten so stark reduziert, dass über relevante Zeitspannen keine Bewegung mehr stattfindet. Dieser Zustand ist nicht nur für Polymere relevant, sondern lässt sich auch auf andere Stoffe übertragen, die so stark unter ihre Schmelztemperatur gekühlt werden, dass eine Kristallisation kinetisch verhindert wird.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) beschreibt den Temperaturbereich, in dem der Übergang des flüssigen oder gummielastischen Zustandes in den glasartigen Zustand stattfindet.

Allgemein existieren nach [25] drei verschiedene Theorien, die den Glasübergang definieren:

1. Die kinetische Theorie definiert T_g als die Temperatur, an der die Geschwindigkeit der segmentiellen Bewegungen der Molekülketten in der Größenordnung des Experiments ist.
2. Die thermodynamische Definition nach Gibbs und DiMarzio führt ein Gleichgewicht im glasartigen Zustand ein und postuliert dadurch einen echten Phasenübergang 2. Ordnung als Definition für den Glasübergang. Diese Übergangstemperatur liegt jedoch ca. 50 K unter der üblichen Glasübergangstemperatur und gilt nur für unendlich lange Zeitskalen.
3. Die freie Volumen Theorie definiert die Notwendigkeit freier Volumenelemente, die mindestens so groß sind wie die Molekülsegmente, für Molekülbewegungen. Sind diese nicht vorhanden, befindet sich das Polymer im glasartigen Zustand.

Beim Überschreiten von T_g ändern sich zahlreiche Eigenschaften. Zum einen ändern sich die mechanischen Eigenschaften, wie die Elastizität und Viskosität, des Polymers. Unterhalb von T_g ist es ein harter, zum Teil spröder, Feststoff, während es oberhalb von T_g weich wird. Daher werden Polymere entsprechend ihrer Struktur entweder ober- oder unterhalb von T_g verwendet. Thermoplaste zerfließen oberhalb von T_g und werden deshalb unterhalb von T_g verwendet, Elastomere besitzen hingegen erst oberhalb T_g ihre gummielastischen Eigenschaften. Zum anderen verändern sich mit T_g auch noch die thermische Ausdehnung und die Wärmekapazität. Diese Veränderungen bilden die Grundlage für die Bestimmung von T_g und sind auch der Grund dafür, dass T_g von der Messmethode bzw. der Heiz- und Kühlrate abhängig sein kann.

Ferner sind natürlich intrinsische Eigenschaften eines Polymers maßgeblich für T_g . Zu diesen gehören das Molekulargewicht, die Flexibilität der Hauptkette sowie die Art und Anzahl der Seitenketten.

Gemessen werden kann T_g z.B. sehr genau über die Änderung der Elastizität bei T_g mithilfe von Dynamisch-Mechanischer-Analyse (DMA) oder mithilfe von thermischen Analysen wie der Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) über die Änderung der Wärmekapazität.

Das Verständnis der Messungen von T_g über die Änderung der thermischen Ausdehnung erfordert zunächst das Konzept des freien Volumens, welches im folgenden Abschnitt näher erläutert werden soll.

2.1.1.2 Freies Volumen

Das Konzept des freien Volumens wurde zunächst für Flüssigkeiten entwickelt, kann aber auf Polymere übertragen werden und besagt, dass Bewegung innerhalb eines Körpers freie Volumenelemente benötigt, die von benachbarten Molekülsegmenten besetzt werden können [26].

In erster Näherung ist das freie Volumen V_f das nichtbesetzte Volumen zwischen den Makromolekülketten und ergibt zusammen mit dem besetzten Volumen V_{occ} das spezifische Volumen V_t

$$V_t = V_{occ} + V_f. \quad 2-4$$

Ein Problem bei der Anwendung von Gleichung 2-4 ist, dass V_{occ} unbekannt ist und definiert werden muss. Dafür existieren verschiedene Ansätze. Zum einen das berechnete Van-der-Waals Volumen der Moleküle, dann das kristalline Volumen bei 0 K sowie das Fluktuationvolumen der Moleküle [27]. Diese verschiedenen Ansätze führen zu verschiedenen Anteilen des relativen freien Volumens. Abbildung 2-3 zeigt die Verteilung aus Formel 2-4 qualitativ und stellt das besetzte Volumen aus einer Kombination des Van-der-Waals Volumens sowie des interstitiellen Volumens als Funktion der Temperatur dar. Die Einführung des interstitiellen Volumens soll den Einfluss der Van-der-Waals Radien von denen der Molekülbindungen trennen. Der Begriff wurde von Vrentas und Duda [28] nach Überlegungen von Kaeble [29] eingeführt. Turnbull und Cohen haben vorher schon herausgefunden, dass dieses uniform an den Molekülen verteilt sein muss [30].

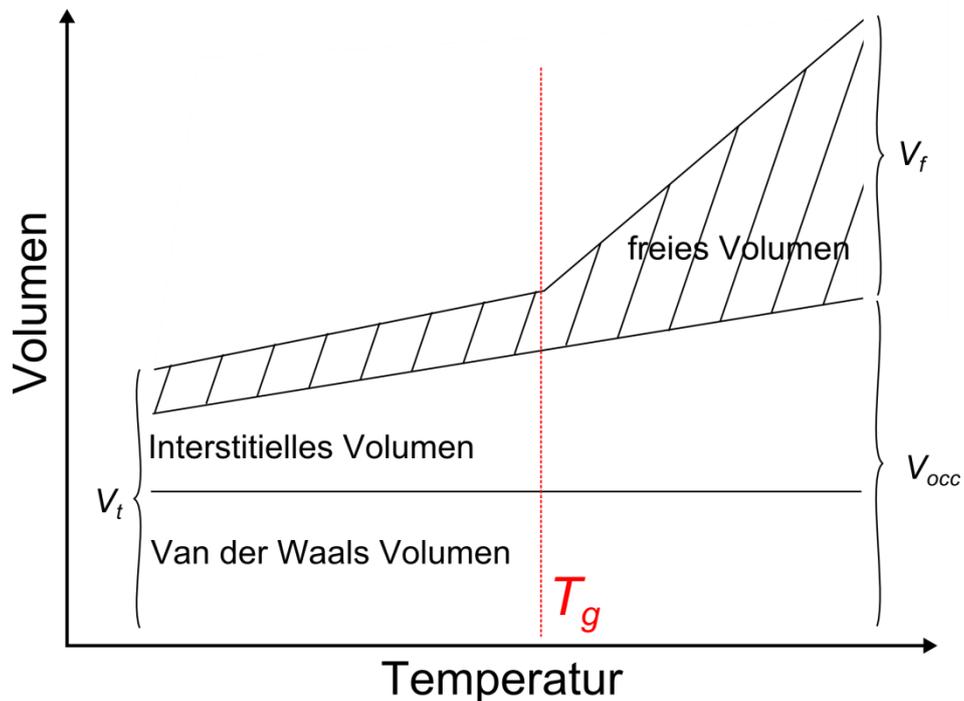


Abbildung 2-3: Skizze der Temperaturabhängigkeit des spezifischen, besetzten und freien Volumens

Während das Van-der-Waals Volumen keine Abhängigkeit der Temperatur besitzt, dehnt sich das interstitielle Volumen linear mit der Temperatur aus. Dabei handelt es sich um die übliche thermische Ausdehnung von chemischen Bindungen aufgrund von zunehmenden Schwingungen der Atome. Das freie Volumen hat unterhalb von T_g eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Temperatur als oberhalb von T_g .

Für die quantitative Beschreibung des relativen freien Volumens

$$f = \frac{V_f}{V_t} \quad 2-5$$

liefern Simha und Boyer [31] eine Theorie, welche die thermischen Ausdehnungen des Polymers ober- (α_R) und unterhalb (α_G) von T_g betrachtet. Das relative freie Volumen bei T_g berechnet sich dann nach

$$K_1 = (\alpha_R - \alpha_G)T_G = 0,113 \quad 2-6$$

und ist daher unterhalb von T_g als konstant anzusehen. Es wird definiert als der Unterschied zwischen der thermischen Ausdehnung im glasartigen Zustand und der hypothetischen thermischen Ausdehnung (ebenfalls mit der Steigung α_G), die als Ursprung eine Extrapolation der thermischen Ausdehnung des gummiartigen Zustandes auf den Nullpunkt hat.

Die Messung der Viskosität der Polymere bietet ebenfalls einen Ansatz zur Bestimmung des freien Volumens. Doolittle folgerte durch Untersuchungen von Alkenen, dass die Gleichung

$$\eta = A' \exp\left(\frac{B'V_{occ}}{V_f}\right) \quad 2-7$$

mit den empirischen Konstanten A' und B' sowie der Viskosität η die Daten beschreiben kann [32]. Diese bildet die Grundlage für die Williams-Landel Ferry (WLF) Gleichung. Eine Herleitung beruht darauf, dass freies Volumen für die Rotation von Kettensegmenten gebraucht wird und die Wahrscheinlichkeit der Hinderung der Kettenbewegungen als

$$P = \exp\left(-\frac{B}{f}\right) \quad 2-8$$

mit der Konstante B beschrieben werden kann [33]. Die weitere Herleitung kann in [25] nachvollzogen werden und führt zur WLF Gleichung

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_r}\right) = -\frac{C_1(T-T_r)}{C_2+(T-T_r)} \quad 2-9$$

mit r als Index für die Referenztemperatur und C_1 und C_2 als neue Konstanten [34]. Diese Gleichung beruht zusätzlich auf der Annahme, dass das freie Volumen oberhalb von T_g linear zunimmt. Dabei zielt sie darauf ab, dem Glasübergang ein festes freies Volumen zuzuordnen und liefert in diesem Fall ein relatives freies Volumen von 2,5 % und somit deutlich weniger als der Ansatz von Simha und Boyer mit 11,3 %.

Eine Messmethode des relativen freien Volumens bieten PVT Messungen, die das Volumen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur messen und so mithilfe der statistischen mechanischen Zustandsgleichungen (EOS) von Simha und Somcynsky Rückschlüsse auf das freie Volumen erlauben [35]. Diese Methode erlaubt das relative freie Volumen als Funktion der Temperatur und des Volumens unterhalb von T_g [36] sowie oberhalb von T_g [37] zu bestimmen.

Allerdings sind neben der Größe des relativen freien Volumens auch die Größe der einzelnen freien Volumen Elemente sowie Diffusionseffekte für die Glasübergangstemperatur entscheidend. Eine Messmethode dazu bietet die Xe-Kernspinresonanz [38]. Dabei wird die Resonanz eines in ein Material diffundiertes Xenon Atom gemessen, die sich in Abhängigkeit der chemischen Umgebung verändert und Rückschlüsse auf Hohlraumgrößen erlaubt.

Eine weitere, und deutlich verbreitetere, Methode besteht in der Messung der Positronenannihilationslebenszeitsspektroskopie (PALS), die in Kapitel 2.2 eingehend erläutert wird. In [39] zeigen Maurer et al., dass die durch PALS ermittelten Hohlraumgrößen sehr gut mit PVT Messungen des freien Volumens zu korrelieren sind.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das freie Volumen großen Einfluss auf die Eigenschaften eines Polymers wie Viskosität, Elastizität bzw. Viskoelastizität [40], Diffusion und Selbstdiffusion [28],

[41] hat, weswegen diese Messungen von großer Relevanz sind. Ebenfalls von dem freien Volumen abhängig, ist der Prozess des physikalischen Alterns.

2.1.1.3 *Physikalisches Altern*

Wenn ein Polymer aus der Schmelze schnell unter T_g gekühlt wird, haben die Makromolekülketten nicht ausreichend Zeit, zur Konfiguration mit der niedrigsten Energie zu relaxieren. Dadurch besitzt dieser Zustand einen Exzess an Volumen, Enthalpie und Entropie. Wird dieser Zustand bei einer Temperatur $T_A < T_g$ gehalten, wird versucht, diesen Exzess zu reduzieren. Dies geschieht durch eine Vielzahl molekularer Relaxationsprozesse, die zusammenfassend als physikalisches Altern bezeichnet werden. Während des physikalischen Alterns bleibt die chemische Struktur des Polymers unverändert, nur die lokale Anordnung der Polymerketten wird durch die Relaxationsprozesse beeinflusst. Das kann zu Veränderungen der Eigenschaften des Polymers, wie Dichte, Festigkeit, Elastizität und anderen führen. Daher muss das physikalische Altern bei der Anwendung von Polymeren im glasartigen Zustand berücksichtigt werden und ist besonders für langfristige Anwendung von Polymeren interessant.

Thermodynamisch betrachtet werden segmentielle Kettenbewegungen durch einen größeren Abstand zu T_g durch die reduzierte Mobilität erschwert, weshalb eine Temperatur T_β postuliert wird, unter der keine strukturelle Relaxation mehr zu erwarten ist ($T_\beta < T_A < T_g$). Die Temperatur T_β ist die Temperatur, ab der sekundäre Relaxationsprozesse messbar sind [42]. Es gibt zahlreiche phänomenologische Modelle, die das physikalische Altern und besonders die Relaxation der Enthalpie unterhalb von T_g aus thermodynamischer Sicht beschreiben können. Dazu gehört das Konzept der fiktiven Temperatur von Tool [43], das Modell von Kovacs et al., welches das physikalische Altern als Verteilung multipler Prozesse deutet [44], oder das Modell von Gibbs und DiMarzio, welches eine zweite thermodynamische Umwandlung unter T_g postuliert [45].

All diese Modelle betrachten das physikalische Altern nicht aus molekularer Sicht. Eine Grundlage für eine molekulare Erklärung der Phänomene bietet das Modell des freien Volumens, welches im vorherigen Abschnitt definiert wurde.

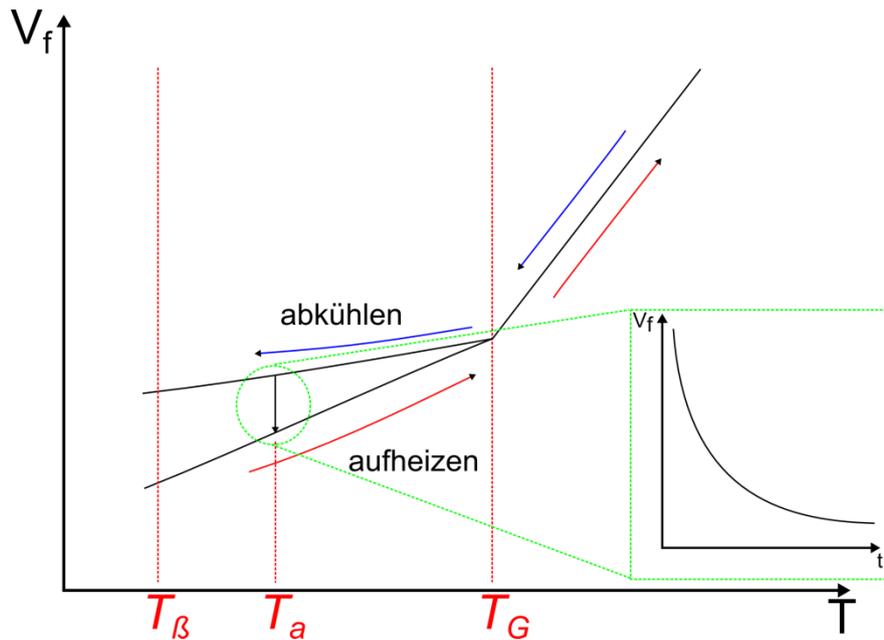


Abbildung 2-4: Skizze des physikalischen Alterns des freien Volumens

Abbildung 2-4 zeigt das schematische Verhalten des freien Volumens beim physikalischen Altern. Für eine allgemeine Betrachtung des physikalischen Alterns muss eine Probe ausreichend über T_g geheizt werden, um Einflüsse der thermischen Historie zu eliminieren. Wird eine solche Probe dann unter T_g gekühlt, wird ein Exzess an freien Volumen eingefroren. Die Menge dieses Exzesses ist dabei u.a. von der Kühlrate und damit der thermischen Behandlung abhängig. Wird die Probe bei T_a gehalten, so wird die Menge an Exzess freien Volumens reduziert, die Probe altert physikalisch.

Robertson betrachtete dabei besonders die molekularen Prozesse und deren Kopplung mit dem freien Volumen. Dabei berücksichtigte er konformative Änderungen in lokalisierten Gruppen der Polymerketten, von denen er annahm, dass sie mit dem umgebenden freien Volumen gekoppelt sind. Aufbauend auf dieser Idee modellierte er das physikalische Altern als Zusammenfall des freien Volumens durch Diffusion der freien Volumen Elemente. Dabei gelten die Annahmen, dass Relaxationsereignisse von dem lokalen freien Volumen abhängig sind und dass die Rate mit der das freie Volumen zusammenfällt von der Menge des freien Volumens abhängig ist [46], [47], [48].

Für die phänomenologische Messung des physikalischen Alterns stehen zahlreiche Messmethoden zur Verfügung. Bei diesen muss allerdings beachtet werden, dass nicht alle Aspekte des physikalischen Alterns, wie die Relaxation des Volumens oder die Relaxation der Enthalpie, auf der gleichen Zeitskala ablaufen müssen [49].

Für eine vollständige Untersuchung des physikalischen Alterns in einer Probe müssen also möglichst viele Parameter untersucht werden. Beispiele für geeignete Messmethoden sind die Messung der

Enthalpie Relaxation mit DSC, Messung der Volumenänderung mit Dilatometrie oder Messung der lokalen Veränderungen des freien Volumens mit PALS.

PALS Messungen sind auf dem Gebiet der Untersuchung der Größe des lokalen freien Volumens auf sub-nm-Skala die derzeit einzige anerkannte Methode. Außerdem ist es möglich, die Änderungen des freien Volumens nichtdestruktiv und bei ausreichend geringer Relaxationsrate mit PALS in situ zu messen.

2.1.2 Polymernanokomposite

Bisher wurden nur die Eigenschaften von reinen Polymeren betrachtet. Es ist allerdings auch möglich, diese Eigenschaften durch die Zugabe von geeigneten Füllmaterialien gezielt zu beeinflussen. Die am meisten untersuchten Komposite sind dabei Polymere, die durch Zugabe von starren Fasern in ihren mechanischen Eigenschaften verstärkt werden [23]. Dadurch können neue Polymerkomposite erstellt werden, die eine hohe mechanische Stabilität mit einem geringen Gewicht verbinden. Es gibt aber auch andere Anordnungsmöglichkeiten, von denen die am weitesten verbreiteten in Abbildung 2-5 schematisch dargestellt sind.

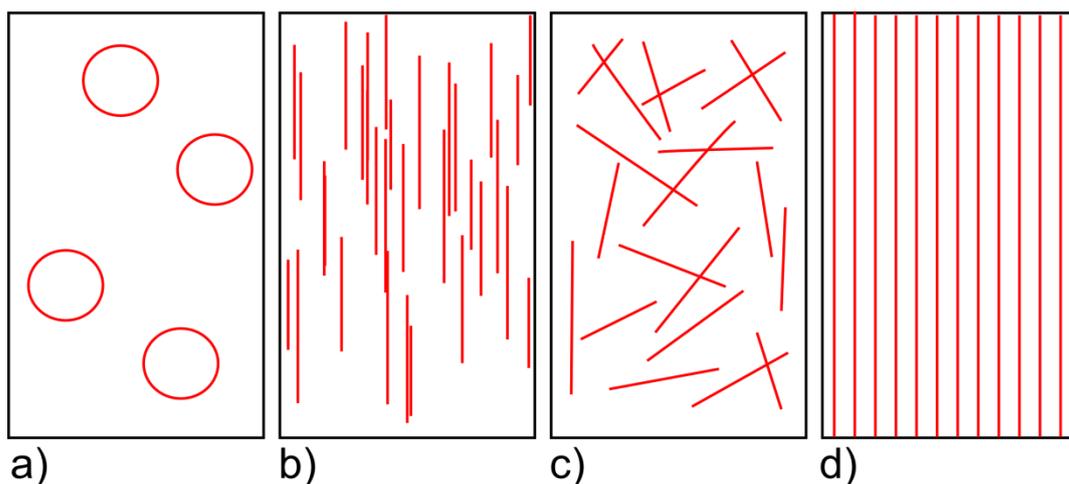


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung verschiedener Komposite: (a) Partikel, (b) diskontinuierlich ausgerichtet, (c) diskontinuierlich zufällig, (d) kontinuierlich Faser verstärkt; nach [23]

Die größte Erhöhung der Festigkeit erhält man im Allgemeinen durch ausgerichtete Fasern innerhalb der Polymermatrix. Diese sorgen allerdings auch für eine große Anisotropie der mechanischen Eigenschaften, die bei der Anwendung berücksichtigt werden muss.

Haben die eingebrachten Partikel Dimensionen in der Größenordnung von Nanometern, so werden sie als Polymernanokomposite bezeichnet. Diese haben einige Vorteile gegenüber Kompositen mit größeren Füllstoffen. Erstens wird durch die Probendimension die Größe der Defekte innerhalb des Füllstoffes reduziert, was sie fester werden lässt und so die Perspektiven der Materialverstärkung verbessert. Und zweitens nimmt das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis der Partikel mit kleineren

Dimensionen zu, so dass die Grenzfläche zum Polymer ebenfalls stark zunimmt. Dadurch können z.B. Spannungen besser übertragen werden [50], [5].

Auch bei den Polymernanokompositen gibt es Unterschiede in der Struktur. Diese werden in Nanopartikel, Nanoplättchen und Nanoröhren unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit werden Nanokomposite mit Nanopartikeln und Nanoröhren untersucht, die hauptsächlich aus Kohlenstoff [51] oder Siliziumverbindungen [52], [53] bestehen. Zusätzlich werden aber auch metallorganische Gerüststoffe (MOFs) [54] untersucht, da diese interessante Änderungen der Polymereigenschaften bewirken können.

Für eine vollständige Dispersion der Nanopartikel in der Matrix ist es unter Umständen nötig, diese mit unterschiedlichen chemischen Gruppen zu funktionalisieren, was sich wiederum auf die Eigenschaften der Grenzflächen auswirkt.

2.1.2.1 Grenzflächeneffekte

Die Grenzfläche zwischen einem Polymer und einem Feststoff kann die Eigenschaften des Polymers beeinflussen, was besonders bei Polymernanokompositen aufgrund der Größe der Grenzfläche eine entscheidende Rolle spielt. Der Bereich im Polymer, in dem dieser Einfluss existiert, wird als Interphase bezeichnet. Die Art der Beeinflussung wird dabei hauptsächlich durch die Art der Wechselwirkung zum Feststoff (attraktiv, neutral oder repulsiv) und die Größe der Interphase durch die Länge der Makromolekülketten bestimmt. Dabei können die Wechselwirkungen physikalisch, z.B. durch attraktive oder repulsive Partialladungen, oder chemisch, z.B. durch das Bilden von Bindungen, bedingt sein.

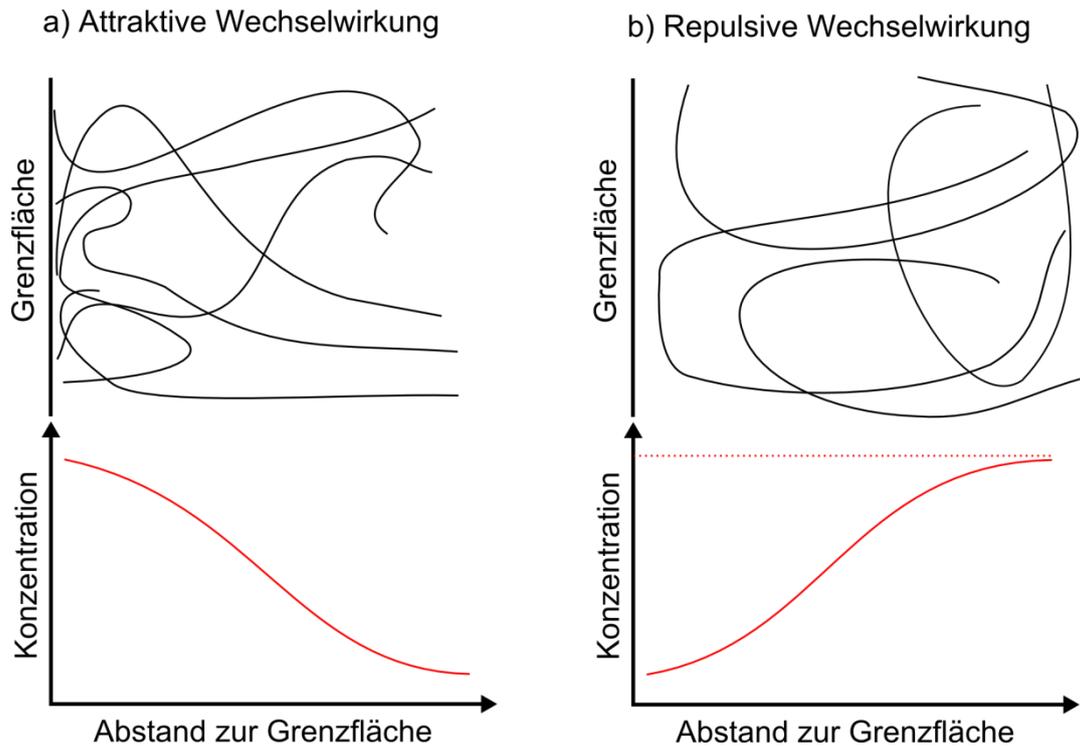


Abbildung 2-6: Konzentrationsprofile des Polymers sind an Grenzflächen von der Größe und der Art der Wechselwirkung beherrscht, vereinfachte Zeichnung nach [55].

Abbildung 2-6 zeigt dies vereinfacht. Bei einer attraktiven Wechselwirkung ist mit einer Erhöhung der Polymerdichte an der Grenzfläche zu rechnen, während sie bei repulsiven Wechselwirkungen reduziert ist. Dabei ist es möglich, dass sich in den Bereichen geringerer Dichte das verbleibende Lösungsmittel konzentriert.

Die Breite der Interphase und die Änderungen der Eigenschaften innerhalb der Interphase sind noch unter Diskussion. Yelash et al. haben in 1,4-Polybutdien durch Simulationen eine Dichtefluktuation in einem Bereich von einigen Nanometern ermittelt [56].

Bei der Si/Teflon AF® 1600 Interphase konnten PALS Messungen jedoch eine Größe von etwa 10 nm zeigen [57].

Bei Nanokompositen lässt sich mithilfe der Formel

$$h = \frac{V_{poly}}{S} = \frac{\varphi_{poly} D}{1 - \varphi_{poly}^6} \quad 2-10$$

aus [58] der Interpartikelabstand der Nanopartikel h aus dem Verhältnis des Volumens des Polymers V_{poly} und der Oberfläche der Nanopartikel S berechnen, wobei D dem Durchmesser der Nanopartikel und φ_{poly} dem Volumenanteil des Polymers entsprechen. Bei Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 10 nm und einem Volumenanteil von 20 % erhält man bereits einen Interpartikelabstand von

< 10 nm, welcher in der Größenordnung der Interphasenlänge liegt. Das bedeutet, dass in einem solchen Polymer die Eigenschaften bereits komplett von der Interphase bestimmt werden.

Daher ist es für das Verständnis und die kontrollierte Manipulation der Eigenschaften von Polymernanokompositen notwendig, die Einflüsse von Grenzflächen und die Bildung von Interphasen zu untersuchen.

Eine geeignete Möglichkeit das tiefenabhängige freie Volumen zu messen, welches Rückschlüsse auf die lokale Dichte erlaubt, bieten PALS Messungen mit einem moderierten Positronenstrahl, welche im Kapitel 2.2 ausführlich beschrieben werden.

2.1.3 Polymermembranen

Eine interessante Anwendung für Polymere besteht in der Trennung von Gasen und Gasmischungen. Gastrennungsmembranen werden seit 1980 im großen Stil industriell angewendet [59] und sind seitdem ein ständig wachsender Markt mit einem Gesamtumsatz von 15,6 Milliarden US \$ im Jahr 2012 [60]. Innerhalb des Membranmarktes liegt, besonders bei Gastrennungsprozessen, ein besonderer Fokus auf Polymeren als Membranmaterialien, da diese besonders leicht verarbeitet werden können und außerdem günstig in der Produktion sind.

Innerhalb von Membranen existieren zwei Mechanismen der Molekülbewegungen:

1. Hydrodynamisches Modell: Liegt im Material eine ausreichende Porengröße vor, können die Moleküle konvektiv transportiert werden. Optimale Trennungsbedingungen erhält man, wenn die Porengröße genau zwischen den Molekülgrößen der zu trennenden Materialien liegt. Genutzt wird dies in der Mikro- oder Ultrafiltration, um z.B. Makromoleküle von Kleineren zu trennen.
2. Lösungs-Diffusions-Modell: Dieser Prozess basiert auf dem Transport von gelösten Molekülen durch Diffusion. Da dies in Polymermembranen der dominierende Prozess ist [61], [8], soll er im Folgenden kurz vorgestellt werden.

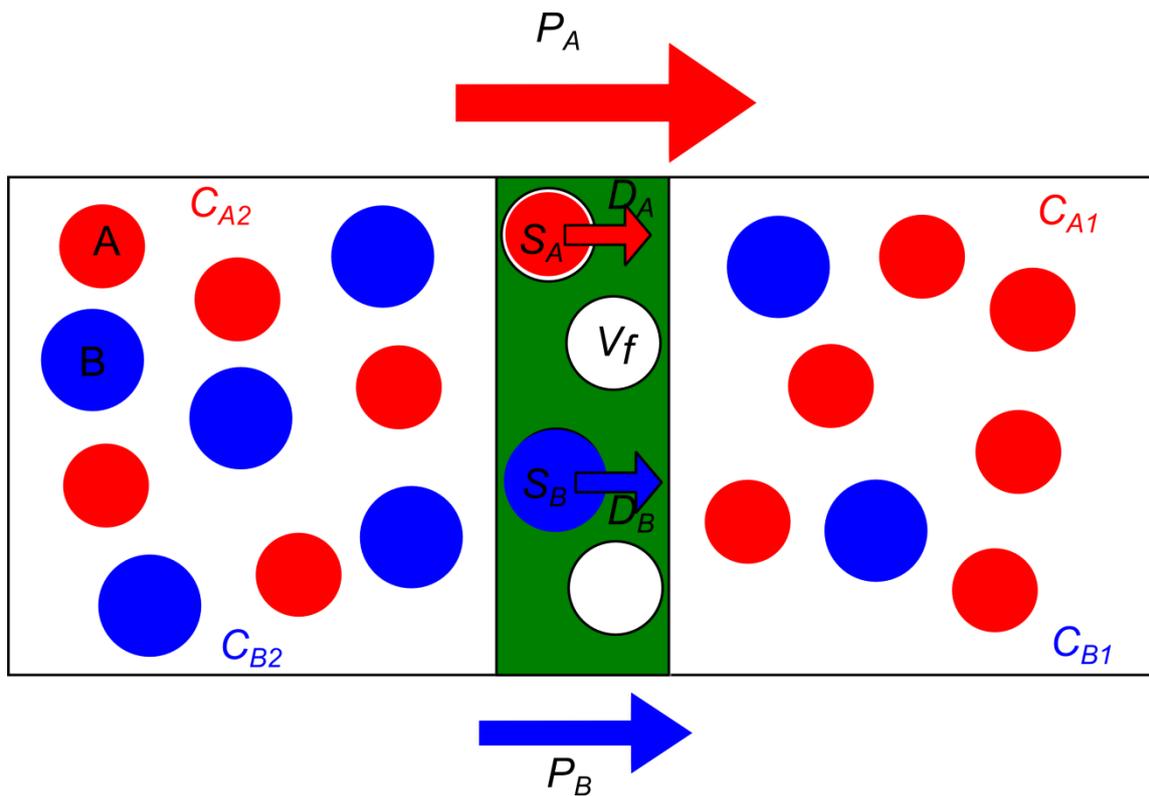


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des Lösungs-Diffusions-Modells der Gastrennung innerhalb einer Polymermembran

Abbildung 2-7 zeigt das Lösungs-Diffusions-Modell und einige wichtige Kenngrößen schematisch. [62] liefert die mathematisch-physikalische Herleitung dieses Modells, die hier kurz dargelegt werden soll. Basierend auf Ficks erstem Gesetz gilt für zunächst eine Spezies

$$N = \left(\frac{-D_{loc}}{1-w} \right) \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad 2-11$$

mit N als relativem Gasfluss, C als Konzentration der Gasmoleküle, x als Distanz, w als Massenanteil des Gases und D_{loc} als lokalem Diffusionskoeffizienten. Eine Integration entlang der Membran von $x=0$ bis $x=l$ mit l als Dicke der Membran ergibt

$$N = \frac{1}{l} \int_{C_1}^{C_2} \frac{D_{loc}}{1-w} dC, \quad 2-12$$

wobei C_1 und C_2 den Konzentrationen an der nach- bzw. vorgelagerten Seite der Membran entsprechen, die mit den externen Drücken p_1 und p_2 im Gleichgewicht liegen. Mit dem durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten D , definiert als

$$D = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} \frac{D_{loc}}{1-w} dC \quad 2-13$$

lässt sich 2-12 zu

$$N = \frac{C_2 - C_1}{l} D \quad 2-14$$

umschreiben. Und mit der von Wroblewski aufgestellten empirischen Relation [63]

$$N = P \left(\frac{\Delta p}{l} \right) \quad 2-15$$

lässt sich die Permeabilität P beschreiben als

$$P = \frac{Nl}{p_2 - p_1} = \frac{c_2 - c_1}{p_2 - p_1} D = \frac{c_2}{p_2} D \quad 2-16$$

mit der Vereinfachung, dass die vorgelagerten Drücke und Konzentrationen deutlich höher als die nachgelagerten sind.

Die Gleichgewichtslöslichkeit eines Gases in einem Polymer ist das Verhältnis von der Gleichgewichtskonzentration zu dem Druck des Gases in der angrenzenden Gasphase.

$$S = \frac{c}{p} \quad 2-17$$

Die Formeln 2-16 und 2-17 lassen sich somit zur Definition

$$P = SD \quad 2-18$$

kombinieren, wobei der Löslichkeitsparameter an der vorgelagerten Seite der Membran definiert wird. Bei Mischungen von verschiedenen Gasen muss der Druck durch den Partialdruck der jeweiligen Komponente ersetzt werden.

Gleichung 2-18 ist die Kernformel des Lösungs-Diffusions-Modell und zeigt, dass die Permeabilität von zwei Faktoren abhängt. Zum einen dem thermodynamischen Term der Löslichkeit S , welcher bestimmt wie viele Gasmoleküle im Polymer gelöst werden und zum anderen dem kinetischen bzw. Mobilitätsterm der Diffusion D , der bestimmt wie schnell die Moleküle durch das Polymer diffundieren.

Die Permeabilität P wird üblicherweise in der Einheit barrer ($1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2\text{s cmHG}$) gemessen und ist auf Druck und Größe normiert und sollte daher neben der Permeanz, welche die Permeabilität pro Länge ist, für Membrancharakterisierungen anstelle der reinen Gasflüsse benutzt werden [64].

Für Gastrennungen ist neben den jeweiligen Permeabilitäten das Verhältnis der Permeabilitäten der zu trennenden Stoffe interessant, da dieses die Reinheit des Endproduktes beeinflusst. Das Verhältnis wird als Selektivität bezeichnet und definiert sich mit der Formel [65]

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad 2-19$$

Auf molekularer Ebene hängen die Löslichkeit und Diffusion von Gasmolekülen von der Chemie des Polymers ab. Eine Diffusion eines Gasmoleküls kann in einem Polymer nur stattfinden, wenn es die Möglichkeit hat in, vom Polymer durch segmentielle Bewegungen geformte, kurzlebige Löcher zu springen [65]. Die Abhängigkeit der Diffusivität von Gasmolekülen in einem Polymer wird durch die Gleichung

$$D = A \exp\left(-\frac{B}{f}\right) \quad 2-20$$

mit den empirischen Konstanten A und B definiert [66]. Sie wird also stark vom relativen freien Volumen des Polymers f beeinflusst und daher sind PALS Messungen besonders geeignet, um die Einflüsse der Mikrostruktur auf die Performance der Membran zu bestimmen.

Außerdem gibt es zahlreiche Methoden die Diffusion, Löslichkeit, Permeabilität und Selektivität direkt zu messen. Eine weit verbreitete Methode ist dabei die sogenannte time-lag Methode [67]. In dieser wird die Permeabilität in einem Gleichgewichts Permeations Experiment über den Fluss (Formel 2-15) bestimmt und die Diffusivität aus der Zeit bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Die Löslichkeit lässt sich dann mithilfe von Formel 2-18 bestimmen.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Löslichkeit mithilfe von Gleichgewichtsabsorptionsmessungen zu bestimmen und die Diffusivität mit Formel 2-18 zu berechnen.

Bei der Bestimmung der Selektivität werden üblicherweise unabhängige Permeationsmessungen der zu trennenden Gaskomponenten A und B durchgeführt, aus denen dann eine ideale Selektivität berechnet wird [65]. Für praktische Anwendungen kann es allerdings nützlich sein, die entsprechenden Kenngrößen in einer gemeinsamen Messung relativ zueinander zu bestimmen, da sie sich gegenseitig beeinflussen können, indem z.B. freie Volumen Elemente von einer besser löslichen Komponente besetzt werden, so dass die normalerweise mobilere Komponente kinetisch gehindert wird. Ein Aufbau für eine solche gleichzeitige Messung wurde am Helmholtzzentrum in Geesthacht entwickelt und wird dort für Permeationsmessungen genutzt [68].

Für die Anwendung der Gastrennung mit Membranen sind die Selektivität sowie die Permeabilitäten der zu trennenden Gaskomponenten die entscheidenden Parameter, da sie die Performance des Prozesses bestimmen. Robeson hat empirisch 1991 eine obere Grenze des Produktes dieser Parameter ermittelt [69], die allerdings aufgrund neuer Entwicklungen 2008 nach oben korrigiert wurde [70]. Abbildung 2-8 zeigt diese Grenze beispielhaft für die Trennung von O_2 und N_2 . Bei der Wahl des Membranmaterials muss also immer ein Kompromiss zwischen einer hohen Selektivität und einer hohen Permeabilität geschlossen werden. Aus molekularer Sicht lässt sich dieser Zusammenhang mit dem freien Volumen erklären. Ein erhöhtes freies Volumen führt zu einer

Erhöhung der Diffusivität, allerdings auch zu einer Erniedrigung der Diffusionsselektivität, da die Diffusion aller Moleküle begünstigt wird.

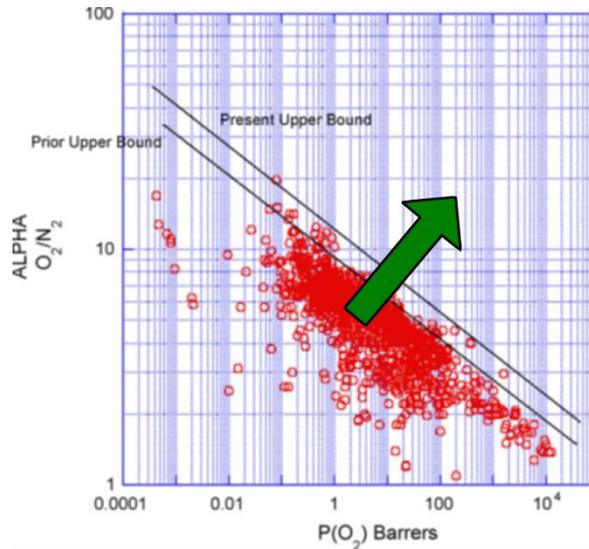


Abbildung 2-8: Die obere Grenze der O₂/N₂ Selektivität nach [70]

Für eine bessere Gesamtperformance der Membran, wäre eine Entwicklung in Richtung des Pfeils in Abbildung 2-8, also eine Steigerung von Permeabilität und Selektivität, wünschenswert.

Eine Möglichkeit diese Entwicklung zu realisieren und die obere Grenze zu überwinden, ist die Abkehr von reinen Polymermembranen hin zu Mixed Matrix Membranen (MMMs); also Kompositmembranen aus einer Polymermatrix ergänzt mit (nano)-Füllstoffen. Dafür geeignete Materialien sind Zeolite, Siliziumdioxide, MOFs oder Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) [71].

Innerhalb der MMMs unterteilt man zwei Hauptgruppen: Konventionelle und unkonventionelle MMMs [72]. Konventionelle MMMs bestehen aus einer Polymermatrix und einem porösen, anorganischen Füllstoff. Dabei müssen beide Materialien für die gleichen Gastrennungspaare selektiv sein und der anorganische Füllstoff üblicherweise eine bei Weitem höhere Selektivität aufweisen. So kann die Membranperformance im Vergleich zum reinen Polymer signifikant erhöht werden. Ein Modell zur Vorhersage dieser Effekte ist das Maxwell Modell [73], welches die effektive Permeabilität der Membran P_{eff} als Funktion des Volumenanteils ϕ und den Permeabilitäten P der einzelnen Komponenten darstellt:

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - \phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right], \quad 2-21$$

mit den Indizes c für die Matrix und d für den Füllstoff.

Unkonventionelle MMMs bestehen aus einer Polymermatrix und einem nicht porösen Füllstoff. Deren Funktionalität beruht auf der Änderung der Polymerstruktur durch den Füllstoff. So kann z.B.

das freie Volumen des Polymers in der Polymerinterphase durch die Polymer-Füllstoff-Grenzfläche erhöht werden, so dass die Membranperformance ebenfalls erhöht wird.

Neben der gezielten Beeinflussung der Hauptmembraneigenschaften wie Selektivität und Permeabilität, können Füllstoffe auch die mechanischen Eigenschaften, wie die Stabilität, verbessern und so auch das physikalische Altern reduzieren [74].

2.2 Physikalische und technische Grundlagen

Das vorherige Kapitel befasste sich mit materialwissenschaftlichen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben. Das folgende Kapitel soll in die verwendete Messmethode einführen und zunächst die Grundlagen, die für ein Verständnis der Messmethode entscheidend sind, darlegen.

2.2.1 Positronen

Das Positron ist das Antiteilchen vom Elektron und gehört damit zur Antimaterie. Seine Existenz wurde von Dirac 1930 vorhergesagt [75] und 1933 von Anderson [76] experimentell mithilfe der Wilson Kammer nachgewiesen. Das Positron hat die gleiche Ruhemasse wie das Elektron, eine Ladung von $1,6 \cdot 10^{-19}$ C und gehört aufgrund seines Spins von $\frac{1}{2}$ ebenfalls zur Gruppe der Fermionen. Es ist intrinsisch stabil, nur beim Zusammentreffen mit einem Elektron annihilieren sie nach der Gleichung

$$E = mc^2 \quad 2-22$$

zu γ -Quanten mit einer Gesamtenergie von 1,022 MeV. Da sie außerhalb eines perfekten Vakuums immer auf ein Elektron treffen, haben sie auf der Erde nur eine begrenzte reale Lebenszeit und sind daher immer Resultat von vorheriger Erzeugung. Diese kann auf verschiedene Weise stattfinden. Zum einen durch bestimmte radioaktive Isotope mit β^+ Zerfall, wobei ein Proton in ein Neutron unter Aussendung eines Neutrinos und eines Positrons zerfällt.



Dabei handelt es sich um einen 3 Teilchen Prozess, so dass die Energie statistisch auf die erzeugten Teilchen verteilt ist und so auch die Energie der emittierten Positronen kontinuierlich verteilt ist. Ein Beispiel für ein solches Material ist das Isotop ${}^{22}\text{Na}$, welches Positronen mit einer durchschnittlichen Energie von 0,216 MeV und einer maximalen Energie von 0.545 MeV emittiert [77]. Eine zweite Möglichkeit der Erzeugung von Positronen ist die Elektron-Positron Paarbildung aus γ -Quanten mit einer Energie von mindestens 1,022 MeV in geeigneten Materialien wie Pt [78].

2.2.1.1 Implantation und Implantationsprofile

Treffen die Positronen nach ihrer Erzeugung auf Materie, findet eine Thermalisierung statt. In diesem Prozess, der in einer Zeitspanne von etwa 10^{-13} s stattfindet [79], finden zahlreiche Stoßprozesse statt, die die Energie der Positronen auf die thermische Energie reduzieren. Die Art der Stoßprozesse ist dabei von der Positronenenergie und dem Material abhängig. Bei höheren Energien ist der Streuquerschnitt für Elektronenstreuung in allen Materialien am günstigsten, ab einigen 10 eV ist jedoch in Halbleitern und Isolatoren die Streuung an Phononen nötig [80]. Während die kurze Zeitspanne keine Relevanz für die Messungen hat, ist die bei der Thermalisierung zurückgelegte

Strecke von Bedeutung. Diese ist abhängig von der Energie der Positronen, sowie der Dichte und Beschaffenheit des Materials. Da es sich dabei um statistische Prozesse handelt, existiert allerdings keine diskrete Eindringtiefe sondern immer eine kontinuierliche Verteilung, deren wichtigster Kennwert, die mittlere Eindringtiefe, nach der Formel

$$z_m(E) = \frac{A}{\rho} E^n \quad 2-24$$

beschrieben werden kann [81]. Dabei ist $z_m(E)$ die mittlere, energieabhängige Eindringtiefe, A und n empirisch ermittelte materialabhängige Faktoren, die im Bereich von 29.9(Polymere) [19] - 40(Metalle) [82] bzw. 1.6(Metalle) [81] - 1.71(Polymere) [19] liegen, und ρ die Dichte des Materials. Ein weiterer wichtiger Kennwert ist der Median der Verteilung der Positronen $z_{1/2}$, der aussagt bis zu welcher Tiefe 50 % der Positronen implantiert werden und sich nach der gleichen Formel mit $A=28.1$ (für Polymere) [19] bzw. $A=38$ (für Metalle) [82] berechnet. Eine genaue Beschreibung der Form bieten die allgemein anerkannten Mahkowschen Implantationsprofile, die von Mahkov für Elektronen entwickelt worden sind [83] und von Valkealahti et al. mit Monte Carlo Simulationen qualitativ dargestellt worden sind [84], [85]. Diese wurden von Coleman und Baker mit experimentellen Untersuchungen unterstützt und erweitert [86], [87]. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde die Formel

$$p(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0(E)^m} \exp \left[- \left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad 2-25$$

für die Erstellung der Implantationsprofile genutzt. Dabei ist $p(z,E)$ die Implantationsenergie- und tiefenabhängige Annihilationswahrscheinlichkeit, m der Faktor für die Kurvenform, wobei $m=1$ einem exponentiellen Abfall und $m=2$ einer Gauss Funktion entspricht, und z_0 wird folgendermaßen definiert [19]:

$$z_0 = z_{\frac{1}{2}}(E)(\ln 2)^{\frac{-1}{m}}. \quad 2-26$$

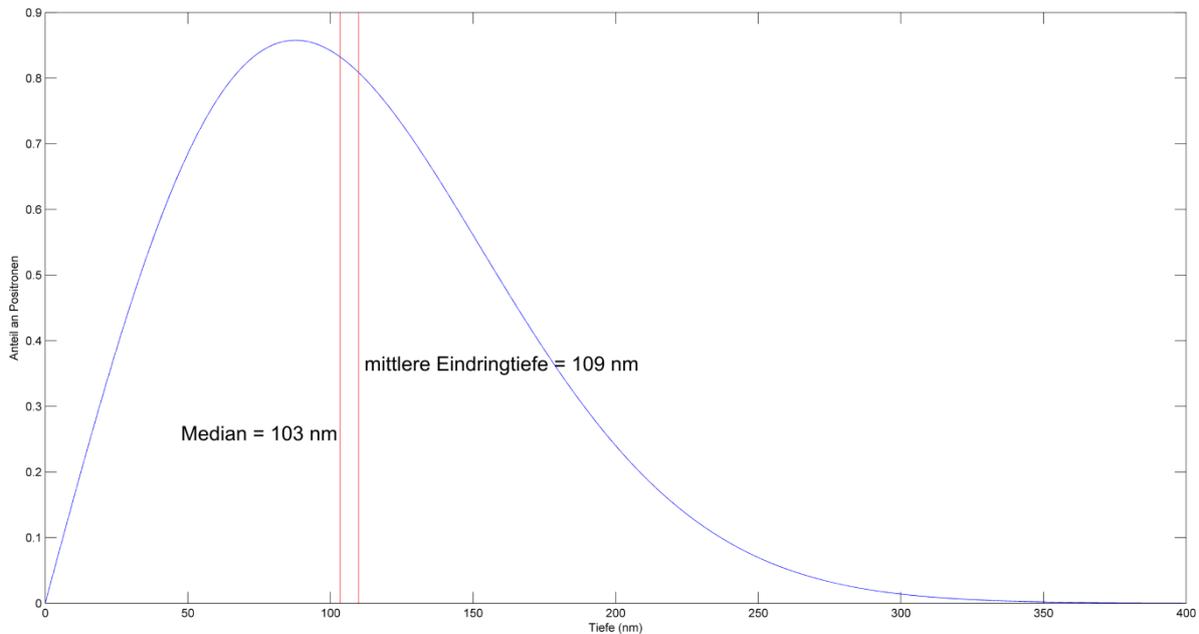


Abbildung 2-9: Beispiel eines Mahkov Implantationsprofils

Abbildung 2-9 zeigt ein typisches Beispiel für so ein Implantationsprofil. Es wurde Anhand der Formeln 2-25 und 2-26 mithilfe von Matlab® erstellt. Das Beispiel stellt die Situation von monoenergetischen Positronen mit einer Energie von 3 keV in Teflon AF mit einer Dichte von $1,78 \text{ g/cm}^3$ da. Etwas komplizierter ist die Situation bei Mehrschichtsystemen, deren Schichten sich in Dichte und Material unterscheiden. Für diese Systeme haben Vehanen et al. ein Modell entwickelt, um die Profile darzustellen [82].

$$p_i(z, E) = -\frac{d}{dz} \exp \left[-\left(\frac{z - \delta z_i}{z_{0i}} \right) \right] \quad 2-27$$

Dabei ist i der Indizes für die jeweilige Schicht und der Faktor δ kommt aus der Bedingung, dass die Transmission an Grenzschichten kontinuierlich sein muss. In [88] ist er wie folgt definiert:

$$\delta z_i = \begin{cases} x_i - z_{0i} [-\ln(1 - \sum_{k=1}^{i-1} \eta_k)] & \text{für } i \geq 2 \\ 0 & \text{für } i = 1; \end{cases} \quad 2-28$$

wobei η_i der Anteil an Positronen ist, die in der i -ten Schicht implantiert sind. Für ein einfaches System, bestehend aus einer Polymerschicht auf einem Si-Substrat, ist das resultierende Profil in Abbildung 2-10 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ein Sprung im Profil an der Grenzschicht. Dieser resultiert aus dem engeren Implantationsprofil im Substrat und der Tatsache, dass sich der Gesamtflächeninhalt der Kurve im Vergleich zum Implantationsprofil des reinen Polymers nicht ändern darf. Bei Messungen von Mehrschichtsystemen muss allerdings noch zusätzlich beachtet werden, dass Grenzschichten, an denen sich die Dichte erhöht, Positronen zurückstreuen können und sich außerdem die Diffusionslängen der Positronen an der Grenzfläche ändern können, was

unter bestimmten Voraussetzungen zu einer vermehrten Rückdiffusion führen kann. Beide Phänomene können in dem in Abbildung 2-10 gezeigten Beispiel eine Erhöhung des Implantationsprofils im Polymer an der Nähe der Grenzfläche bedeuten, was durch die Mahkovschen Implantationsprofile nicht berücksichtigt wird. Harms et al. konnten so einen Effekt durch Monte Carlo Simulationen zeigen.

Im Anhang dieser Arbeit befinden sich die Matlab® Skripte, die für die Berechnung der Implantationsprofile für Ein- und Mehrschichtsysteme genutzt wurden.

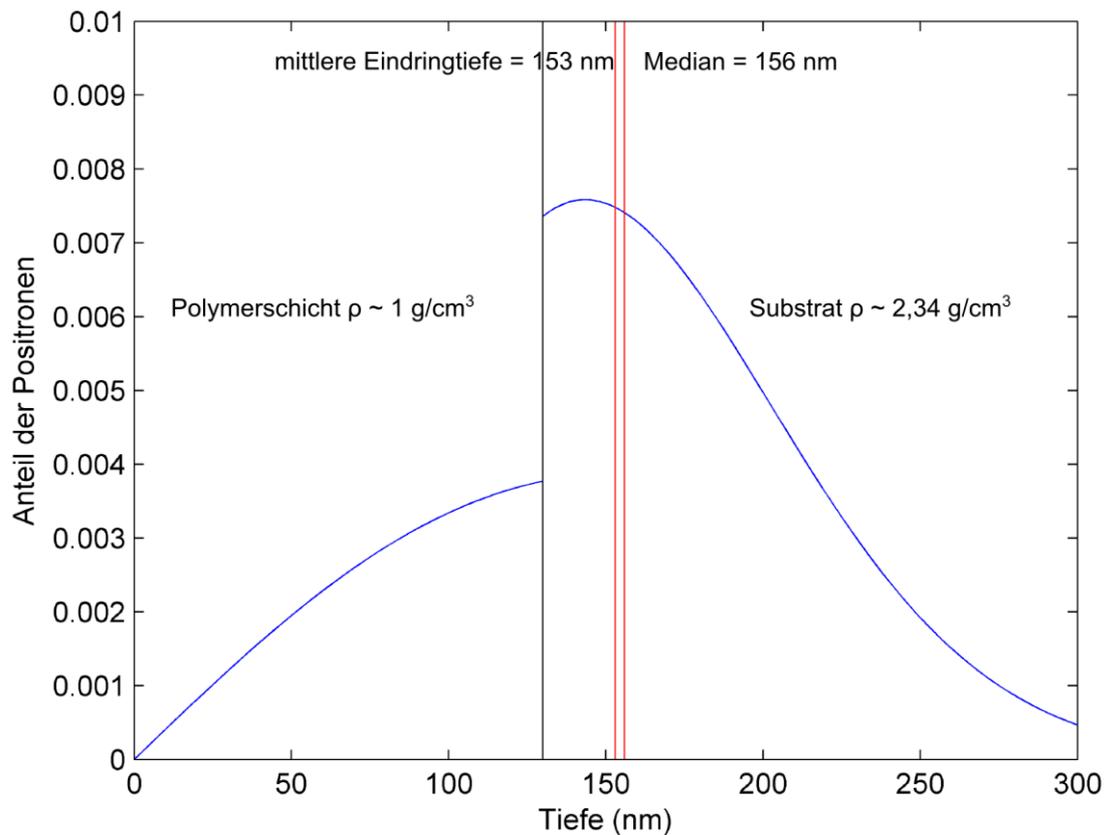


Abbildung 2-10: Beispielhaftes Implantationsprofil einer Messung mit 3 keV Implantationsenergie von einer Polymerschicht auf einem Si-Substrat

2.2.1.2 Diffusion von Positronen

Nach der Thermalisierung hat das Positron nun verschiedene Möglichkeiten zur Interaktion mit der Materie. Zunächst einmal besteht die Möglichkeit der freien Diffusion [89]. Diese ist abhängig von der Lebenszeit des Positrons sowie der Diffusionskonstante

$$L_+ \propto \sqrt{D\tau},$$

wobei L_+ die mittlere Diffusionslänge, D die Diffusionskonstante und τ die Lebenszeit des Positrons ist [90], [91]. Die Diffusionslänge ist stark materialabhängig und kann im Si je nach Dotiersubstanzkonzentration, Kristallrichtung und Temperatur 20 bis 250 nm betragen [92], [93], [94]. Bei SiO_2 beträgt die Diffusionslänge etwa 10 nm [95]. In Polymeren ist die Diffusionslänge von Positronen meist sehr gering und beträgt etwa 1 – 10 nm [96], [97].

2.2.1.3 Interaktion von Positronen mit Materie

Auf dieser Strecke sind verschiedene Interaktionen mit dem Material möglich, die in Abbildung 2-11 zusammengefasst sind.

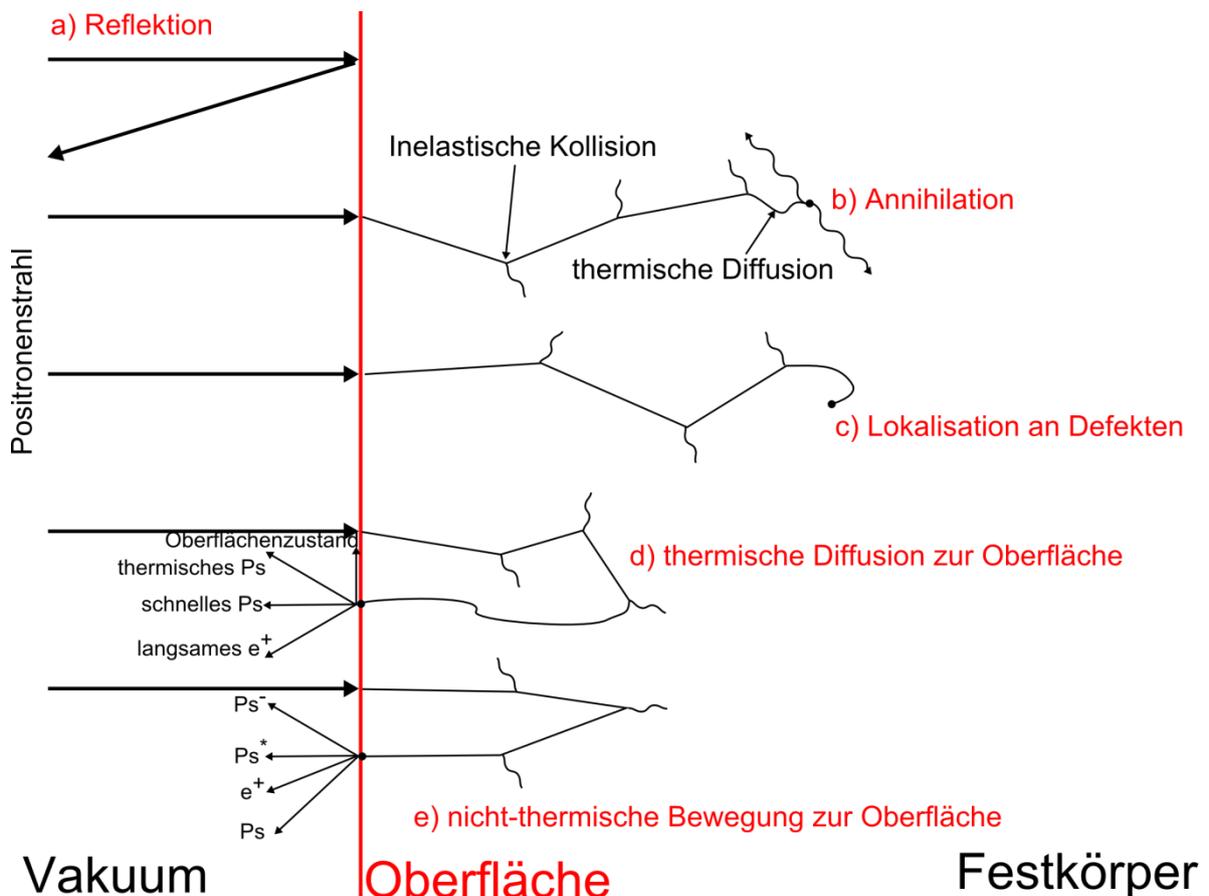


Abbildung 2-11: Schematische Zusammenfassung von möglichen Prozessen der Positronen an der Nähe der Oberfläche [98]

Wenn die Positronen nicht reflektiert werden (a) und in den Festkörper eindringen, verlieren sie während der Thermalisierung durch inelastische Stöße ihre Energie. Nach der thermischen Diffusion durch das Material können die Positronen unter Aussendung von γ -Strahlung als freies Positron mit einem Elektron annihilieren (b). Sie können auch thermisch und nicht-thermisch zur Oberfläche diffundieren (d, e) und dort Oberflächenzustände bilden oder auch reemittiert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass sie auf dem Diffusionsweg an Positionen mit geringer Ladungsdichte lokalisieren (c). Dies können Leerstellen, Fremdatome mit negativer Ladung oder Oberflächen sein

[98]. Aufgrund der geringeren Ladungsdichte an diesen Positionen, haben dort lokalisierte Positronen eine verlängerte Lebenszeit als Positronen im defektfreien Material. Diese verlängerte Lebenszeit ist charakteristisch für das Material und den Defekttyp, daher können Defekte mit der Lebenszeitspektroskopie nachgewiesen werden. In Isolatoren sowie an Oberflächen besteht außerdem die Möglichkeit, dass sich Positronium (Ps) bildet, welches einen gebundenen Zustand von einem Elektron mit einem Positron darstellt. Auf dieses soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden, da es die Grundlage für die Lebenszeitspektroskopie in Polymeren bildet.

2.2.2 Positronium

Das Positronium besteht aus einem Elektron und einem Positron, die sich in einem gebundenen Zustand befinden, und kann daher als Element mit dem Symbol Ps betrachtet werden. In einem erweiterten Periodensystem der Elemente würde es sich in Periode 0, Gruppe 1 befinden [9]. Seine Existenz wurde zuerst 1951 nachgewiesen [99], [100]. Einen guten Überblick über die Historie der e^+ und Ps Forschung liefert [101]. Ps kann in zwei unterschiedlichen Zuständen existieren, die von der Spinausrichtung von Elektron und Positron abhängen. Bei antiparalleler Ausrichtung ist der Gesamtspin $s=0$ und der Zustand wird als Singulettzustand bezeichnet. Aufgrund des Gesetzes der Erhaltung der Ladungsparität in der Quantenelektrodynamik kann das Ps im Singulettzustand $^1S(l=0, s=0)$ mit dem Drehimpuls l nur in eine gerade Anzahl von Photonen zerfallen ($N = 2, 4, \dots$), da nur so die Ladungsparität des Positrons

$$(-1)^{l+s} \quad 2-30$$

gleich der Ladungsparität eines Systems mit N Photonen

$$(-1)^N \quad 2-31$$

ist. Bei paralleler Spinausrichtung ist der Gesamtspin $s=1$ und der Zustand wird als Triplettzustand $^3S(l=0, s=1)$ bezeichnet. Entsprechend Gleichungen 2-30 und 2-31 kann das Ps nur in eine ungerade Anzahl von Photonen zerfallen ($N = 1, 3, \dots$) [80].

Der Singulettzustand, der auch als para-Positronium (p-Ps) bezeichnet wird, und der Triplettzustand, der auch als ortho-Positronium (o-Ps) bezeichnet wird, treten in einem Verhältnis von 1:3 auf und haben im Vakuum Lebenszeiten von 125 ps bzw. 142 ns für den zwei- bzw. drei-Quantenzerfall. Der Zerfall unterliegt den Gesetzen der Energie- und Impulserhaltung, so dass beim zwei-Quantenzerfall ohne Dopplerverbreiterung zwei 511 keV γ -Quanten in einem Winkel von 180° entstehen. Bei einem Zerfall in mehr als zwei γ -Quanten sind die Energie- und Impulsverteilung statistisch, jedoch ebenfalls mit einer Gesamtenergie von 1,022 MeV und einer der Impulserhaltung entsprechenden Winkelanordnung.

2.2.2.1 Positroniumbildung

Für die Bildung von Positronium ist neben dem thermalisierten Positron ein Elektron notwendig. Ein Modell für die Bereitstellung eines Elektrons bietet das Spur-Modell, welches von Mogensen 1974 entwickelt [102] und von Tao 1976 weiterentwickelt wurde [103].

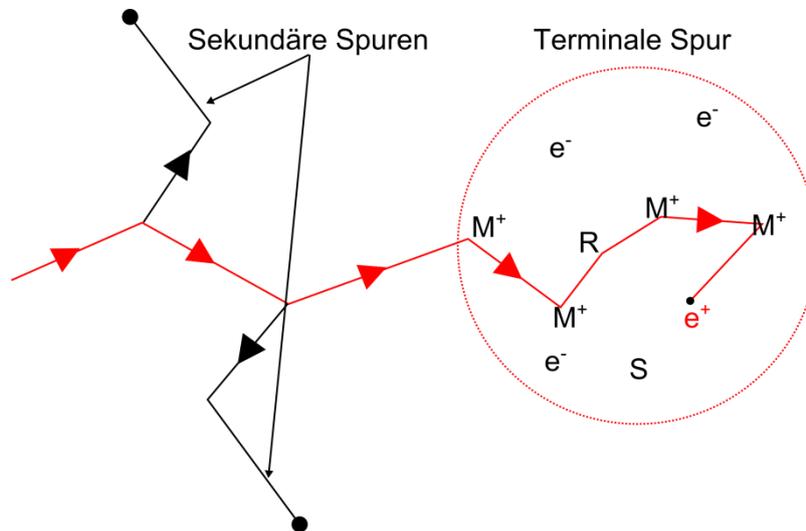


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung des Spur Modells. M^+ , e^- , e^+ und R sind positive Ionen, Exzess-Elektronen, Positronen und freie Radikale. S ist ein Elektronen, Positronen oder positiver Ionen Einfänger [80].

Bei der Thermalisierung finden durch Stoßprozesse des Positrons Ionisationsvorgänge statt. Diese sind in Abbildung 2-12 schematisch dargestellt. Die gelösten Exzess-Elektronen bilden bei ausreichender Energie sekundäre Spuren und lösen ebenfalls Ionisationen durch Stöße aus. Das Positron selbst verliert auf dem Weg seine hohe ursprüngliche Energie und ist im Endbereich der Spur auf thermischer Energie. Dort kann es nun mit einem der Exzess-Elektronen Ps bilden. Dabei wird die Positroniumbildungswahrscheinlichkeit durch konkurrierende Reaktionen innerhalb der Spur bestimmt. Die wichtigsten zwei sind



und für



Für molekulare Substanzen wie Polymere ist eine Erweiterung des Spur- zum Blob-Modell sinnvoll [104]. Das Blob-Modell beschreibt ein Volumen mit einem Radius von etwa 4 nm mit etwa 30 überlappenden Elektron-Ionen Paaren, welches sich am Ende der Positronspur bildet [105]. Das Positron muss sich innerhalb dieses Volumens befinden, um Ps zu bilden, andernfalls zerfällt es als freies Positron. Innerhalb des Volumens ist die Ps -Bildungswahrscheinlichkeit am höchsten, wenn sich sowohl Positron als auch Elektron auf thermischer Energie befinden. Während sich Positronium in Flüssigkeiten überall bilden und in einer „Bubble“ existieren kann, sind bei Festkörpern offene

Bereiche mit einem Mindestradius von 0,12 nm notwendig [106], [107]. Ob sich das Ps in diesem Volumen bildet oder auch außerhalb und anschließend in das freie Volumen diffundiert befindet sich noch unter Diskussion.

In Metallen wird aufgrund von Abschirmungs- und Volumenexklusionseffekten der positiven Atomkerne und zahlreichen Stößen mit Leitungselektronen kein stabiles Ps im Material gebildet [108]. Ebenso verhindern freie Ladungsträger die Ps Bildung in Halbleitern; nur in Flüssigkeiten, Gasen und Isolatoren wird stabiles Ps gebildet.

In diesen Materialien können bestimmte chemische Gruppen die Intensität und Lebenszeit des Ps beeinflussen. Diese Effekte werden als Inhibition und Quenching bezeichnet. Bei einem Inhibitions Effekt werden die Ausgangsstoffe des Ps, also z.B. Exzess Elektronen, von dem inhibierenden Element eingefangen und damit die Ps-Bildungswahrscheinlichkeit reduziert. Beim Quenching Effekt reagiert das Ps mit dem quencheden Element und die Lebenszeit wird reduziert [109]. Diese Effekte werden von bestimmten chemischen Gruppen in Polymeren begünstigt [110], [111], [112], [113]. Z.B. können polare Gruppen die Ps Bildung reduzieren oder komplett unterbinden, wie beim Polyimid Kapton® [114].

2.2.2.2 Diffusion von Positronium

Die Diffusion des Ps innerhalb eines Polymers ist für die Messung fast zu vernachlässigen. Messungen an verschiedenen Polymeren haben ergeben, dass die Diffusionslänge nur etwa 1-2 nm [112], [113], [110] und damit im Bereich des Abstandes zweier freier Volumen Elemente ist. Des Weiteren besteht die theoretische Möglichkeit, dass ein Ps in ein benachbartes freies Volumen Element tunnelt, jedoch ist dies nur bei exakt gleich großen benachbarten Löchern wahrscheinlich [115]. Diese Situation ist in einem üblichen Polymer jedoch fast nie gegeben, so dass der Tunneleffekt ebenfalls zu vernachlässigen ist.

2.2.2.3 Annihilation des Positroniums

Die Lebenszeiten bis zur Annihilation des Ps sind beim p-Ps 125 ps und beim o-Ps 142 ns. Diese werden allerdings nur im perfekten Vakuum erreicht. In Materie interagiert das Ps mit dem Material und kann durch Austausch des Elektrons seinen Gesamtspin ändern. Wenn das o-Ps ein Elektron mit einem Elektron umgekehrten Spins austauscht, wird es zu einem p-Ps und die Lebenszeit wird deutlich reduziert. Dieser Effekt wird als Pick-Off Annihilation bezeichnet und ist stark von der Umgebung des Ps abhängig. Die theoretische Beschreibung des Prozesses wurde von Tao 1972 [116] und Eldrup et al. 1981 [117] entwickelt. Bei dem Modell befindet sich das Ps in seinem Grundzustand innerhalb eines Potenzialtopfes mit unendlich hohen Wänden. Der Potenzialtopf setzt sich aus der Breite des freien Volumen Elements sowie einem Überlappungsbereich der Breite ΔR , in dem die

Wellenfunktion des Ps mit der Elektronenschicht des Materials interagiert, zusammen. Unter diesen Annahmen hat die Wellenfunktion die Form

$$\psi_{Ps} = \frac{(2\pi(R+\Delta R))^{-1/2} \sin\left(\frac{\pi r}{R+\Delta R}\right)}{r} \quad 2-34$$

mit R als Radius des freien Volumen Elements [118].

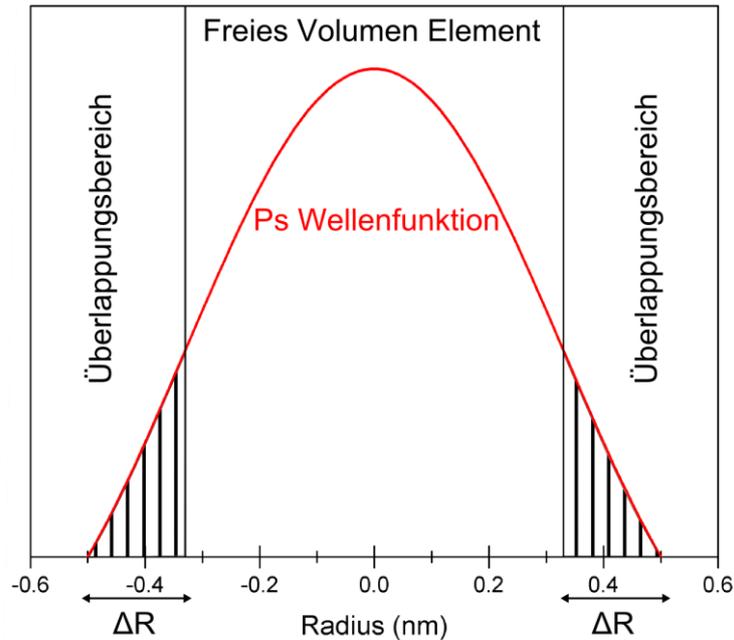


Abbildung 2-13: Ps Wellenfunktion im Potenzialtopf der Breite $R+\Delta R$

Abbildung 2-13 zeigt die Wellenfunktion des Positroniums in einem freien Volumen Element mit dem Radius 0,334 nm. Die Breite des Überlappungsbereiches wurde empirisch ermittelt und beträgt üblicherweise 0,166 nm [119]. Dieses semi-empirische Modell lässt sich zu einer Relation von R mit der gemessenen o-Ps Lebenszeit τ_3 umformen.

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R}\right) \right]^{-1} \text{ ns} \quad 2-35$$

Eine analytische Auflösung von 2-35 nach R ist nicht möglich, für die Messungen sind aber die numerischen Lösungen ausreichend. Abbildung 2-14 zeigt die Auftragung von τ_3 über R im Bereich von 0 – 10 ns. Für längere Lebenszeiten muss das Modell um weitere Zustände und einer damit verbundenen Temperaturabhängigkeit erweitert werden [120]. Außerdem muss beachtet werden, dass in nicht kugelförmigen freien Volumen Elementen immer nur der kleinste Durchmesser detektiert wird [121], so dass das ermittelte freie Volumen als untere Grenze anzusehen ist.

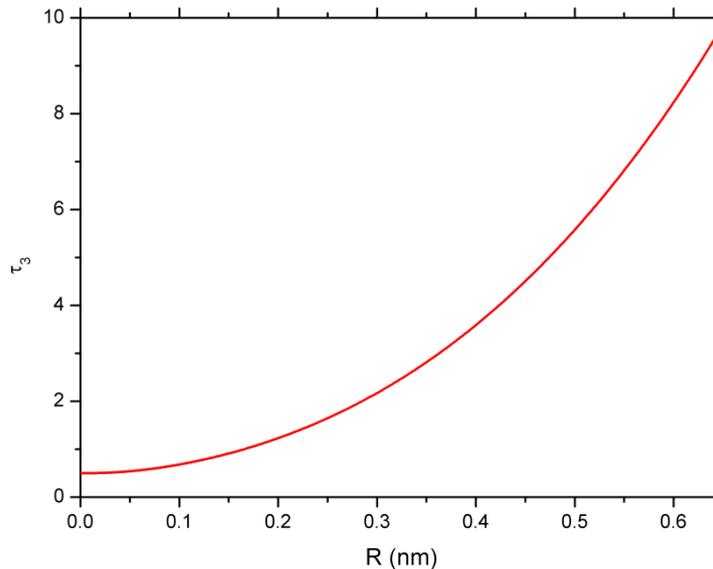


Abbildung 2-14: Relation zwischen der Lebenszeit τ_3 und dem Radius des freien Volumen Elements R nach dem Tao-Eldrup Modell

2.2.3 Positronenstrahlsysteme

Da konventionelle ^{22}Na Laborquellen eine, durch Selbstabsorption begrenzte, maximale Intensität von etwa 10^6 moderierten Positronen pro Sekunde haben [122], werden in modernen Positronenstrahlanlagen die Positronen aus Paarbildungsreaktionen in Materialien mit hohem Z wie Pt oder W erzeugt. Die benötigte Energie in Form von γ -Quanten mit einer Mindestenergie von 1,022 MeV kann auf verschiedene Weise bereitgestellt werden. Das erste erfolgreiche System wurde in San Diego in den späten 1960er Jahren in Betrieb genommen, indem die Energie durch Bremsstrahlung eines linearen Elektronenbeschleunigers bereitgestellt wurde [123]. Mittlerweile sind viele Positronenstrahlsysteme auf Basis eines linearen Beschleunigers aktiv, z.B. am AIST in Japan [124], am EPOS in Dresden [125] oder am LLNL in Kalifornien [126]. Eine andere Möglichkeit der Energieerzeugung für einen hochintensiven Positronenstrahl besteht in der Ausnutzung der Energie der bei Kernspaltung erzeugten Neutronen. Dieses wird in Forschungsreaktoren in Delft [127] sowie am FRM2 in München [122] praktiziert. Für diese Arbeit wurde die Neutronen induzierte Positronenquelle (NEPOMUC) am FRM2 benutzt, die in Abschnitt 3.2 vorgestellt wird.

Um gezielt mithilfe von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Probe gelenkt zu werden, müssen die Positronen auf eine Energie moderiert werden, denn sie besitzen nach der Erzeugung eine Verteilung in ihrer Energie. Dafür wird ein Material mit einer negativen Austrittsarbeit für Positronen und einer guten Moderationseffizienz benötigt. Geeignete Materialien sind W oder Pt. Die erzeugten monoenergetischen Positronen können mit magnetischen und elektrischen Feldern

auf die Probe geführt und auf eine definierte Energie beschleunigt werden, so dass zahlreiche Messmethoden mit Positronen möglich sind.

2.2.4 Messmethoden mit Positronen

In diesem Abschnitt sollen kurz verschiedene Messmethoden, die mit Positronen möglich sind, vorgestellt werden [128].

- Doppler-Verbreiterung: Dabei wird die Verbreiterung des 511 keV Annihilationspeak untersucht, der Rückschlüsse auf den longitudinalen Impuls des Elektrons, welches mit dem Positron annihiliert, erlaubt [80].
- ACAR: Bei diesem Messverfahren wird die von 180° abweichende Winkeländerung der beiden 511 keV Annihilations γ -Quanten untersucht. Damit wird der transversale Impuls des Elektrons untersucht [80].

Für eine vollständige Untersuchung des Impulses müssen also sowohl Winkeländerung als auch Energieverbreiterung der Annihilationsquanten untersucht werden. Dieses als 3D-ACAR bezeichnete Verfahren befindet sich zurzeit in der Entwicklung [129].

- PAES: Die Positron induzierte Auger-Spektroskopie ist eine Abwandlung der herkömmlichen Auger-Spektroskopie. Der Unterschied besteht darin, dass das erste Elektron dieses 3-Elektronen Prozesses mit einem Positron annihiliert, anstatt durch externe Anregung herausgeschlagen zu werden. Damit wird der Untergrund durch sekundäre Elektronen drastisch reduziert [130], [131].
- Lebenszeitspektroskopie: Bei diesem Verfahren wird die Lebenszeit zwischen Entstehung und Annihilation eines Positrons gemessen. In Metallen und Halbleitern lassen sich so Defektarten und Konzentrationen sehr genau bestimmen, während diese Messung in Polymeren und porösen Isolatoren dazu geeignet ist Porengrößen bzw. Größen der freien Volumen Elemente zu bestimmen.
- AMOC: Das ist die Messung von Lebenszeit und Energieverbreiterung in Koinzidenz, welches besonders nützlich ist, um z.B. chemische Veränderungen von Positron oder Positroniumzuständen zu messen [132]. Eine Erweiterung dieses Messprinzips ist 4D-AMOC mit einer koinzidenten 3D-ACAR Messung.

2.2.5 Auswertungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde fast ausschließlich mit Lebenszeitmessungen gearbeitet, daher soll im folgenden Abschnitt die Auswertung der Lebenszeitspektren erläutert werden. Die Spektren werden üblicherweise mit einem Vielkanalanalysator gemessen, welcher jeder Zeitspanne zwischen Erzeugung und Annihilation eines Positrons eine Kanalnummer zuordnet. So entsteht ein

Histogramm, welches die relative Intensität eines Annihilationsereignisses in Abhängigkeit des Annihilationszeitpunktes darstellt.

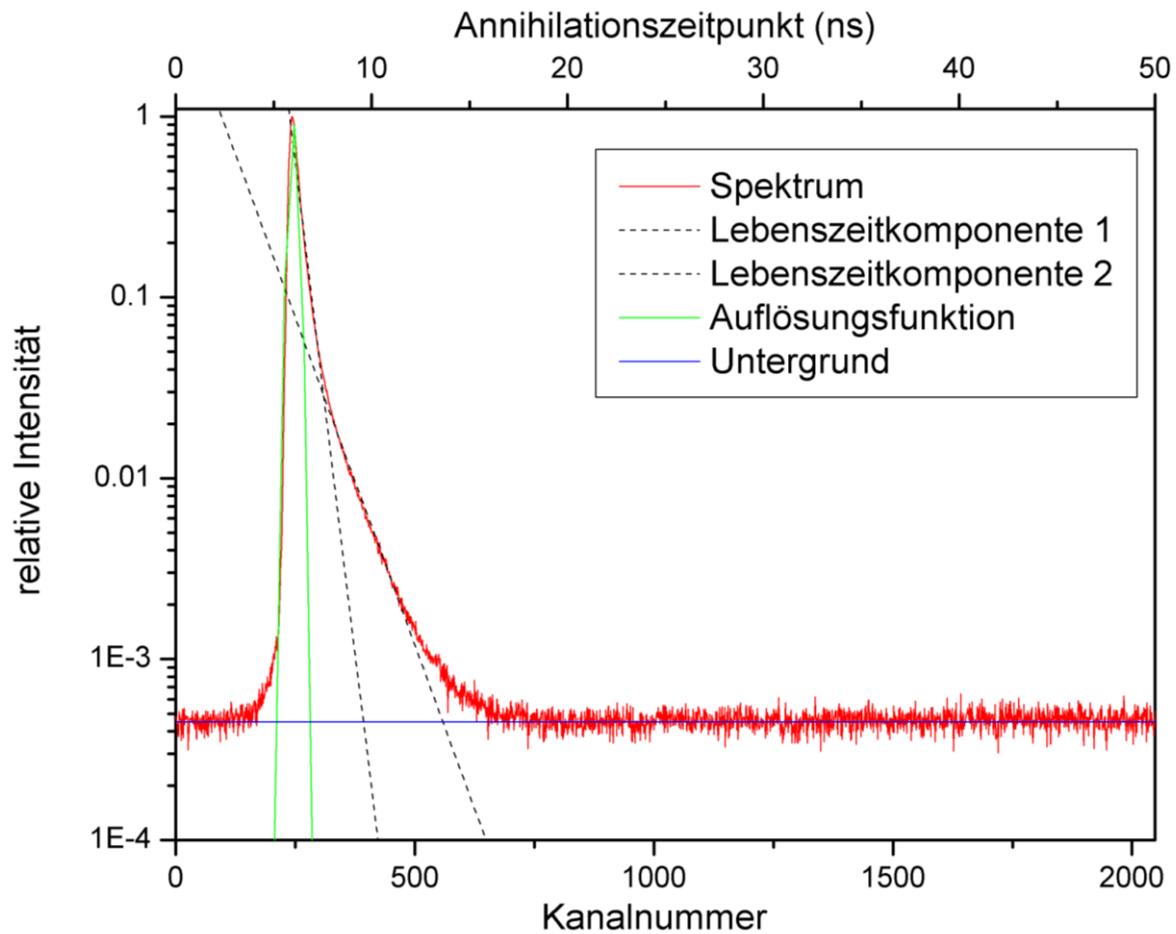


Abbildung 2-15: Typisches Lebenszeitspektrum eines Polymers

Abbildung 2-15 zeigt ein solches Lebenszeitspektrum mit den bereits entfalteten Komponenten. Das Rohspektrum setzt sich aus einem konstanten Untergrund und einer Faltung der Lebenszeitkomponenten mit der Auflösungsfunktion zusammen und hat die Form

$$S(t) = R(t) \otimes \left[\sum_{i=1}^N \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) + B \right], \quad 2-36$$

wobei $S(t)$ das Spektrum, $R(t)$ die Auflösungsfunktion, τ_i die Lebenszeiten, I_i ihre entsprechenden Intensitäten und B der konstante Untergrund sind [133]. Die gemessenen Lebenszeiten τ_i sind dabei die Steigungen der exponentiellen Abfälle, und entsprechen der Zeit bis die ursprüngliche relative Annihilationsintensität auf den Wert $1/e$ abgesunken ist.

Die Auflösungsfunktion $R(t)$ wird üblicherweise durch eine oder mehrere Gaußfunktionen beschrieben. Sie setzen sich aus der zeitlichen Auflösung des Detektors und bei Positronenstrahlungsmessungen zusätzlich aus der Pulsbreite des Strahls zusammen.

Der Untergrund besteht bei konventionellen Messungen aus falschen Koinzidenzen und steigt mit steigender Quellaktivität. Lebensdauermessungen am gepulsten Positronenstrahl werden üblicherweise nicht in Koinzidenz gemessen. Hier besteht der Untergrund nur aus Störgammastrahlung der Umgebung.

Für die Auswertung des gemessenen Spektrums stehen zahlreiche Programme zur Verfügung, von denen im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich drei verschiedene genutzt wurden.

- POSWIN: Dieses Programm ist eine Weiterentwicklung von POSITRONFIT in Matlab® und ist besonders geeignet Messungen des PLEPS auszuwerten, da es die Funktion hat, einzelne Bereiche im Spektrum auszublenden.
- LT 9.2 [134]: Dieses Programm hat bei der Auswertung von Polymeren den großen Vorteil, dass zusätzlich eine Verteilung von Lebenszeitkomponenten angenommen werden kann. Dies entspricht den physikalischen Gegebenheiten in Polymeren, bei denen die Größe der freien Volumen Elemente statistisch verteilt ist.
- MELT: Dieses Programm arbeitet im Gegensatz zu den vorher genannten nicht mit einer vorgegebenen Verteilung von Lebenszeiten. Vielmehr invertiert es das Lebenszeitspektrum in eine kontinuierliche Verteilung der Komponenten und versucht die relativen Intensitäten dieser anzunähern [135]. Deshalb eignet sich das Programm besonders, wenn bei einem unbekanntem Material die Anzahl und Verteilung der Lebenszeitkomponenten abgeschätzt werden muss.

Bei allen Programmen muss vor der Auswertung die Auflösungsfunktion bestimmt werden. Dies wird üblicherweise mit einer Referenzprobe mit bekannten scharfen Lebenszeiten gemacht. Am PLEPS ist dies z.B. eine p-dotierte SiC Probe, die Lebenszeiten von 145 ps und 385 ps aufweist.

Im Folgenden soll die Auswertung am Beispiel von LT 9.2 kurz näher vorgestellt werden.

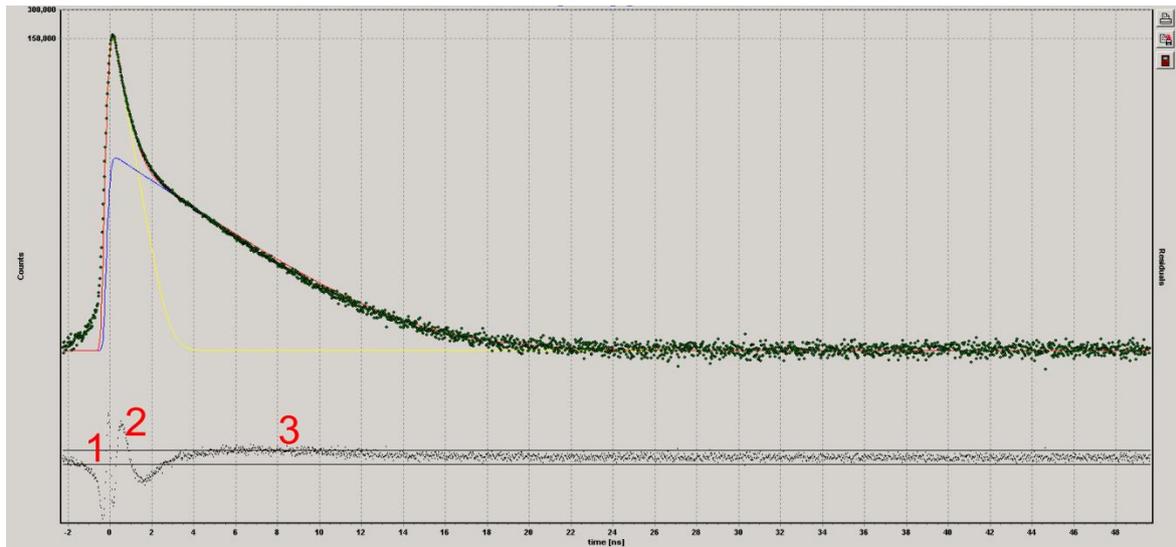


Abbildung 2-16: Auswertung des Spektrums aus Abbildung 2-15 in LT 9.2

Abbildung 2-16 zeigt das Spektrum aus Abbildung 2-15 als Auswertung mit dem Programm LT 9.2. Es sind ebenfalls zwei Lebenszeitkomponenten angeffittet, die von LT bereits mit der Auflösungsfunktion gefaltet blau und gelb dargestellt werden. Um den Fit zu bewerten, steht zum einen die Varianz zur Verfügung, die für eine gute Annäherung ungefähr eins sein sollte [134]. Bei größeren Varianzen lohnt es sich die Residuen zu bewerten, die von LT 9.2 unter das Spektrum geplottet werden. Bei einem guten Fit sind diese sehr gering und konstant. Bei dem vorliegenden Fit sind allerdings deutliche Strukturen zu erkennen:

1. Die Struktur links des Nullpunktes deutet auf eine schlechte Anpassung der Auflösungsfunktion hin.
2. Die Struktur rechts neben dem Peak zeigt eine schlechte Anpassung der kurzen Lebenszeitkomponenten und legt nahe, eine weitere Komponente in diesem Bereich einzufügen.
3. Die langgezogene Struktur bei längeren Zeiten lässt eine falsche Anpassung der langen Lebenszeitkomponente erkennen.

Mithilfe dieser Informationen lässt sich das Fitmodell durch Maßnahmen, wie das Einbringen weiterer Komponenten, der Darstellung der Auflösungsfunktion, das Fixieren des Untergrundes oder das Einbringen einer Verteilung, variieren, um die Anpassung zu präzisieren.

2.3 Stand der Literatur und Ziel der Arbeit

2.3.1 PALS an Polymernanokompositen und Grenzflächen

Polymernanokomposite zeichnen sich durch ihre weitreichenden Anwendungsmöglichkeiten aus, in denen sie in strukturelle und funktionelle Nanokomposite unterteilt werden. Zu den Anwendungsmöglichkeiten der funktionellen Nanokomposite zählen z.B. optische Anwendungen [136], [137], leitfähige Nanokomposite [138], [139] bioaktive Nanokomposite [140], [141], sowie weitere speziellere Anwendungen wie piezoelektrische Nanokomposite [142] und mehr. Strukturelle Nanokomposite sollen die mechanischen Eigenschaften eines Polymers verstärken. Dabei stellen besonders CNTs [143], [144], keramische Nanopartikel sowie Silikate [145] vielversprechende Füllmaterialien dar [146].

Da es sich bei den Polymernanokompositen um einen sehr umfangreichen Sektor handelt, soll hier anstelle eines vollständigen Literaturüberblicks lediglich auf einige umfassende Review Artikel [147], [148], [50], [5], [149], [144] verwiesen werden, und stattdessen der Stand der Forschung bei der Untersuchung des freien Volumens von Nanokompositen und Grenzflächeneffekten näher vorgestellt werden.

Zunächst sollen die Ergebnisse einiger PVT Studien an Nanokompositen vorgestellt werden, in denen Utracki et al. an verschiedenen Polymernanokompositen (PS [150], [151], [152]; PA-6 [153], [151]; PP [154] [151]) mit bis zu 5% organophilen Schichtsilikaten als Füllmaterial herausgefunden haben, dass das freie Volumen, aufgrund einer 5-9 nm breiten immobilisierten Polymerlage um die Partikel, bis auf zwei Ausnahmen [155], [156], sinkt.

Die wohl ersten PALS Untersuchungen an Polymernanokompositen von Olson et al. 1997 ergaben, dass die o-Ps Lebenszeit in dem PS Organosilikat über einem gewichtsgemittelten Wert liegt, woraus ein höheres freies Volumen im Polymer geschlossen wurde.

Harms et al. konnten wiederum belegen, dass bei der Wahl des Füllmaterials die Diffusion der thermalisierten Positronen bei der Berechnung des Gewichtsmittels nicht vernachlässigt werden darf. Messungen haben gezeigt, dass die Diffusion von im Füllmaterial thermalisierten Positronen an die Grenzfläche zum Polymer die gemessene o-Ps Lebenszeit und Intensität überproportional beeinflussen kann [11].

Merkel et al. zeigten in ihren Untersuchungen von 2002, dass pyrogene Kieselsäure das freie Volumen in PMP Polymeren bei Füllgraden bis zu 40 wt% erhöhen kann [157].

Wegweisende Arbeiten für das Verständnis der Charakterisierung von Nanokompositen mit PALS wurden auch von Winberg et al. gemacht. So wurde z.B. gezeigt, dass die o-Ps Lebenszeit in einem

PA-6/Organosilikat Komposit ab einer Füllmenge von 19 wt% über dem gewichtsgemittelten Wert liegt, also auch hier das freie Volumen wohl erhöht ist [158]. Außerdem konnte in einem PDMS mit pyrogener Kieselsäure gezeigt werden, dass die Oberflächenspannung des Polymers mit diesem Nanofüllstoff erhöht wird. Ebenso wird ab einem Füllgrad von 44 wt% das freie Volumen erhöht [159].

Hughes et al. haben PDMS mit meta-Carborane bzw. POSS als Füllstoff untersucht und haben herausgefunden, dass meta-Carborane das freie Volumen im gummielastischen Zustand reduziert, während POSS es erhöht [160].

Kruse et al. zeigen, dass ein mit bis zu 2 wt% C-60 Fullerene gefülltes PPO Polymer für eine weitere lange Lebenszeitkomponente sorgt und so das gesamte freie Volumen der Kompositproben erhöht ist [13].

Allgemein kann daher gesagt werden, dass der Einfluss der Nanopartikel auf das freie Volumen sehr stark von dem jeweiligen System abhängt.

Neuere Untersuchungen von Schneider et al. versuchen diese Zusammenhänge systematisch nach der Art der Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymer zu unterscheiden. Dabei konnte für Systeme mit starken anziehenden Kräften eine Interphase gefunden werden [161], [162], während bei PALS Messungen an schwach repulsiven Systemen keine Interphase ermittelt werden konnte [11].

Bei schwach repulsiven Kräften zwischen Füllstoff und Polymer spielen für eine hypothetische Interphase Confinement Effekte eine große Rolle. Darunter versteht man die Beschränkungen des Polymers durch die starren Wände des Füllstoffes. Diese wurden von Ohrt et al. mit PALS an verschiedenen PEP / Silikat Systemen durch systematische Veränderung des Molekulargewichts untersucht, mit dem Ergebnis, dass diese in dem System nicht zu einer Interphase führen [53].

Zur gezielten Untersuchung dieser Interphasen werden zunehmend auch vergleichbare Schichtsysteme erstellt, die dann gezielt mit tiefenaufgelösten PALS Messungen untersucht werden können.

So wurde z.B. von Harms et al. ein Teflon AF / Si Schichtsystem durch Verdampfen des Teflon AF und einmal durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Während PALS Messungen an dem ersten System, welches zu kurzen und gegebenenfalls vernetzten Polymerketten führt, keine Interphase festgestellt werden konnte, so zeigt das zweite System eine klare Interphase mit verkleinerten freien Volumenelementen [21].

Neben diesen Einflüssen der Interphase auf das freie Volumen und damit der Struktur des Polymers, können PALS Untersuchungen auch Rückschlüsse auf die Mobilitätsänderungen innerhalb der Polymere durch Messungen von T_g ermöglichen.

Dass T_g an der Oberfläche von Polymerproben im Vergleich zu den bulk Werten reduziert ist, ist mittlerweile allgemein akzeptiert und ist durch ein höheres freies Volumen an der Oberfläche durch die Lokalisierung von Kettenendgruppen zu erklären [163]. Die Änderung von T_g an der Substratwand steht hingegen noch unter Diskussion. In einem Modellsystem von PS auf SiO₂ fanden Tanaka et al. durch Molekulare Simulation eine erhöhte T_g in einem Bereich von etwa 10 nm im Polymer am Substrat [164]. Die Art der Erhöhung ist dabei stark von dem Einfluss der Interaktion zwischen Polymer und Substrat abhängig. Dieses Verhalten konnte durch Messungen orts- und zeitaufgelöster Fluoreszenz bestätigt werden [165].

Ähnliche Ergebnisse zeigten bereits Fluoreszenz Messungen von Torkelson et al. [166], die in verschiedenen Bereichen des Polymers durchgeführt worden sind.

Im Gegensatz dazu ergaben PALS Messungen von Jean et al., dass T_g in einem Bereich von über 30 nm am Substrat abnimmt [167].

2.3.2 Freies Volumen in Polymermembranen

Membranpolymere werden heutzutage in industriellen Größenordnungen für Gastrennprozesse genutzt, daher sei zu einem Überblick auf die Review Artikel [59], [168], [169] sowie das Buch [7] verwiesen.

Hier sollen lediglich neueste Untersuchungen der Permeabilität und des freien Volumens von high free volume Polymeren und Mixed Matrix Membranes vorgestellt werden, da diese in der vorliegenden Arbeit schwerpunktmäßig untersucht wurden. Die Permeabilität und Selektivität solcher Polymere sind besonders groß und können sich an die von Robeson prognostizierte obere Grenze [69], [70] annähern bzw. diese überschreiten. Allerdings kann das physikalische Altern diese ausgezeichneten Eigenschaften mit der Zeit negativ beeinflussen, so dass hier ein besonderes Augenmerk auf diesem Problem liegen soll.

Eines der ersten bekannten high free volume Polymere ist das Poly[1-(Trimethylsilyl)-1-Propyn] (PTMSP). Die Gas Permeation wurde bereits 1991 von Plate et al. bestimmt und auf ein hohes freies Volumen aufgrund der steifen Polymerkette zurückgeführt [170]. Weiter aufgeschlüsselt wurde der Mechanismus des Gas Transports von Srinivasan et al., die ebenfalls eine erhöhte Diffusion aufgrund des großen freien Volumens und einer Verbindung der freien Volumen Elemente vorschlugen [171].

1996 erweiterten Pinnau und Toy die Untersuchungen auf organische Gase, die aufgrund des hohen freien Volumens, welches verbunden zu sein scheint, sehr permeabel in PTMSP sind [172].

Die Positronenlebenszeit wurde zuerst von Consolati et al bestimmt und zeigt eine Verteilung in zwei lange Lebenszeitkomponenten, eine im Bereich von etwa 4 ns und eine im Bereich von 13 ns [173]. Eine weitere Untersuchung des freien Volumens von Shantarovich et al. zeigt ebenfalls zwei lange o-Ps Lebenszeiten, allerdings in Bereichen von 1-2 bzw. 4-8 ns [174].

Die erste Untersuchung konnte ebenfalls das physikalische Altern des freien Volumens zeigen, indem besonders die Intensität der längsten und die Lebenszeit der kürzeren o-Ps Lebenszeit reduziert wird. Dieses Verhalten wird durch molekulare Simulationen von Wang et al. gestützt [175]. Diese legen allgemein dar, dass die Anzahl der großen freien Volumenelemente durch das physikalische Altern reduziert werden und die Konnektivität dieser sinkt. Ebenfalls konnte demonstriert werden, dass die reduzierte Permeabilität Resultat der geringeren Diffusivität durch das geringere freie Volumen ist.

Eine weitere Untersuchung zum physikalischen Altern von PTMSP von Dorkenoo und Pfromm hat gezeigt, dass das Altern mit reduzierter Filmdichte zunimmt. Die Autoren nehmen daher an, dass sich das freie Volumen in einem diffusionsähnlichen Prozess zu der Oberfläche bewegt [176]. Diese Vermutung konnte von Harms et al. an PIM-1 Polymerfilmen bestätigt werden [22].

Merkel et al. haben den Effekt von Nanopartikeln in PTMSP Membranen untersucht und herausgefunden, dass die Permeabilität für verschiedene Gase mit steigender Konzentration von pyrogener Kieselsäure aufgrund einer erhöhten Diffusivität systematisch steigt [177]. Die Permeabilität von Methan wird z.B. um 180 % erhöht.

Gomes et al. haben den Einfluss von Silikatfüllstoffen auf die Permeabilität von PTMSP Membranen gemessen und kamen zu dem Ergebnis, dass diese, in Abhängigkeit des Einbringmechanismus, die Permeabilität für Butan sowie die Butan/Methan Selektivität bis zu 6-fach erhöhen [178].

Winberg et al. haben das freie Volumen in solchen Nanokompositen untersucht und es mit der Permeabilität von Stickstoff verglichen. Die Messungen haben ergeben, dass die größten freien Volumen Elemente mit steigendem Füllstoffanteil weiter vergrößert werden und dieser Effekt stark mit der Permeabilität von Stickstoff korreliert [179].

Ein weiteres vielversprechendes Material ist das zuerst von Budd et al. synthetisierte PIM-1, ein Polymer mit intrinsischer Porosität, also einer Porosität die allein durch die Struktur des Polymers und nicht durch die thermische Verarbeitung des Polymers bedingt ist [180]. Durch diese Porosität ist es ein ideales Material für Polymermembranen, da es aufgrund seiner guten Löslichkeit auch einfach in dünnen Filmen präpariert werden kann [181].

Messungen der Permeabilität für die Gaspaare O_2/N_2 und CO_2/CH_4 haben ergeben, dass die Performance über der von Robeson prognostizierten oberen Grenze liegt und auf die Steifigkeit der Kette und das daraus folgende hohe freie Volumen zurückzuführen ist [182].

Der intrinsische, atomistische Aufbau des Polymers wurde von Heuchel et al. simuliert. Die Ergebnisse belegen das Modell der steifen Kette mit hohen, verbundenen, freien Volumen Elementen mit einer Breite von 5 – 15 Angstrom. Das modellierte freie Volumen sowie die modellierte Permeabilität für verschiedene Gase stimmen gut mit bisherigen Messwerten überein [183].

Die Größe der freien Volumen Elemente wurden auch mit PALS bestimmt und mit der Permeabilität korreliert. Budd et al. zeigten, dass die Lebenszeiten zwar von der Herstellungsmethode abhängen, aber unter optimalen Bedingungen in 2 lange o-Ps Komponenten unterteilt werden müssen. Diese haben eine Länge von 2 bzw. 6 ns. Die o-Ps Lebenszeiten korrelieren gut mit der Gas Permeabilität für verschiedene Herstellungsmethoden, z.B. den Kontakt mit Wasser beim Herstellungsprozess [184].

Das freie Volumen von verschiedenen high free Volume Polymeren, inklusive PIM-1 und PTMSP, wurde ebenfalls von Shantarovich et al. bestimmt und bestätigt die Notwendigkeit von mehr als einer o-Ps Komponente unter Berücksichtigung der Gaußschen Verteilung der Lebenszeiten [185]. Die Größenordnung der gemessenen Lebenszeiten liegt dabei in dem von Budd et al. gemessenen Bereich.

Das bereits sehr hohe freie Volumen in PIM Membranen kann durch das Einbringen von geeigneten Füllmaterialien weiter erhöht werden. So zeigten z.B. Bushell et al., dass das Einbringen von ZIF-8 Partikeln das gesamte freie Volumen, aufgrund von zusätzlichen freien Volumen innerhalb der ZIF-8 Partikel, weiter erhöht. Dies hat zur Folge, dass die Permeabilität von diversen Gasen wie H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 und CH_4 ebenfalls erhöht wird [186].

Wie bei PTMSP ist auch bei PIM-1 das physikalische Altern ein großes Problem. Harms et al. zeigten, dass das Altern auch beim PIM-1 verstärkt an der Oberfläche auftritt und damit dünne Schichten besonders betroffen sind [22].

Liu et al. zeigten, dass UV-Bestrahlung der Membranen das physikalische Altern reduzieren kann, auf einer Zeitskala von 100 Tagen sinkt die relative Permeabilität von CH_4 nur auf 80 % anstatt 40 % ohne Bestrahlung, bei H_2 auf 90 % anstatt 80 % [187].

Lau et al. haben PIM-1 und PTMSP Membranen PAF-1 als Füllmaterial zugefügt und konnten zeigen, dass so das physikalische Altern der CO_2 Permeabilität signifikant reduziert werden konnte [188]. Da

dies allerdings nur für die CO₂ Permeabilität gelingt, sind weitere Systeme für eine vollständige Lösung des Problems notwendig.

Ein weiterer Ansatz, das physikalische Altern zu reduzieren, ist das Einbringen von funktionalisierten MWCNTs in die Polymermatrix. Diese Möglichkeit wurde von Khan et al. gezeigt. Dadurch wird die Permeabilität für die gemessenen Gase O₂, N₂, CO₂ und CH₄ leicht erhöht, ohne an Selektivität zu verlieren. Die Permeabilität für Sauerstoff sinkt in einem Zeitraum von 500 Stunden mit MWCNTs nur auf etwa 90 % der Ursprungswertes, anstatt 75 % für pures PIM-1 [74].

Weitere Untersuchungen zeigten, dass ab einem Anteil von 2 wt% die Permeabilität von CH₄ bis zu 4-mal erhöht werden kann. Zusätzlich können die mechanischen Eigenschaften der Membranen durch die MWCNTs erhöht werden, aber ab einem Anteil von über 2 wt% können Agglomerationen diese verbesserten Eigenschaften relativieren [189].

Als drittes high free volume Polymer sollen hier perfluorierte Copolymere, wie das Teflon AF[®] von Du Pont, vorgestellt werden. Bei diesem handelt es sich um ein amorphes perfluoriertes Copolymer aus 2,2-Bistrifluoromethyl-4,5-Difluoro-1,3-Dioxole und Tetrafluoroethylene. Der Anteil dieser Monomere bestimmt u.a. die Glasübergangstemperatur des Polymers. Bei einem Verhältnis von 87 zu 13 mol% erhält man Teflon AF[®] 2400 mit einem T_g von 240 °C. Pinnau et al. haben die Permeabilität für unterschiedliche Gase unter verschiedenen Bedingungen an diesem Polymer untersucht. Diese gehören zu den höchsten für alle bekannten Polymeren, allerdings sind sie deutlich unterschiedlich zu PTMSP. Teflon AF[®] zeigt trotz des hohen relativen freien Volumens von 0,327 eher Gastransporteigenschaften von konventionellen Polymeren [190].

Alentiev et al. zeigten an anderen perfluorierten Copolymeren eine erhöhte Permeabilität für leichte Gase sowie eine stark erhöhte Selektivität für bestimmte Gaspaare im Vergleich zu PTMSP. Die Copolymere zeigten in PALS Messungen ebenfalls ein hohes freies Volumen [191].

Fluorierte Membranen haben zudem ein großes Potenzial für die selektive Extraktion und damit besonders Vorteile bei der Separation von fluorierten Materialien [192].

Das temperaturabhängige freie Volumen von Teflon AF[®] 1600 und Teflon AF[®] 2400 wurde von Dlubek et al. systematisch untersucht [193]. Dazu wurden eigene PVT Messungen, sowie von Rudel et al. erstellte PALS Messungen [14] zusammengeführt. Diese Messungen zeigten, dass das Teflon AF[®] ein sehr hohes lokales und relatives freies Volumen unterhalb von T_g im Vergleich zu anderen Polymeren wie PFE besitzt. Der Vergleich der PVT und PALS Messungen ergibt, dass die Konzentration der freien Volumen Elemente für alle untersuchten Fluoropolymere etwa gleich ist

und Fluoropolymere im Vergleich zu konventionellen Polymeren eine geringere Anzahl an freien Volumen Elementen, die allerdings größer sind, besitzen.

Die PALS Messungen zeigten, dass die o-Ps Lebenszeit in zwei Komponenten zerlegt werden muss, wobei diese im Bereich von 1-2 ns bzw. 5-8 ns liegen. Außerdem zeigt das Teflon AF® 2400 unterhalb der Glasstemperatur eine ungewöhnliche Abhängigkeit der Lebenszeit von der Temperatur, über deren Ursprung die Autoren nur spekulieren konnten.

Harms et al haben das Teflon AF® als Modellsystem für die Änderung der o-Ps Lebenszeit an der Interphase genommen. Diese Messungen konnten zeigen, dass sich die o-Ps Lebenszeit an der Interphase reduziert [21].

Neben den drei vorgestellten Polymeren gibt es auch noch weitere Polymere und Polymernanokomposite, wie z.B. das PSF, welche für die Membranforschung interessant sind, aber hier nicht umfassend vorgestellt werden können.

2.3.3 Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Instrumentierung geliefert, um T_g tiefenaufgelöst mit PALS zu bestimmen. Dies wird durch einen automatischen heiz- und kühlbaren Probenhalter am PLEPS verwirklicht. Dabei zeigen erste Messungen Ergebnisse in der Bestimmung von T_g an dünnen Polymerschichten und liefern so neue Erkenntnisse in diesem Bereich.

Des Weiteren werden zusätzliche und umfangreiche Erweiterungen des PLEPS vorgestellt, die helfen neuartige Fragestellungen in der Materialwissenschaft zu beantworten. Zu den Erweiterungen zählen die Erweiterung des maximalen Zeitfensters zur Messung von Lebenszeiten > 5 ns, die Möglichkeit kleine Proben zu messen und die Neuentwicklung einer Systemsteuerung zur effektiveren Nutzung des PLEPS.

Da sich das PLEPS im Nutzerbetrieb befindet, können diese Erweiterung von einer großen Anzahl von Nutzern aus der Polymer- bzw. Membranforschung genutzt werden, so dass diese Arbeit den Grundstein für zukünftige Untersuchungen legt.

Bei den materialwissenschaftlichen Fragestellungen wird sich in der vorliegenden Arbeit auf die Charakterisierung von high free volume Polymeren, wie das Teflon AF® oder das PIM-1, konzentriert, um neue Erkenntnisse für die Membranforschung zu erhalten.

Dazu werden zahlreiche Polymer- und Polymernanokompositmembranen mit PALS auf das freie Volumen untersucht und diese Messwerte mit Permeationsmessungen von Kooperationspartnern korreliert, um den Ursprung veränderter Permeabilitäten physikalisch aufzuklären.

3 Experimentelles

3.1 Konventionelle Positronenlebenszeitspektroskopie in Kiel

In dem folgenden Abschnitt soll das Kieler PALS Messsetup, welches für viele Messungen an Polymeren genutzt wurde, vorgestellt werden. Dieses konventionelle fast-fast Koinzidenz PALS Messsetup wurde von Christoph Nagel im Rahmen einer Dissertation konzipiert und aufgebaut [12]. Wie Abbildung 3-1 darstellt, handelt es sich dabei um ein Setup aus handelsüblicher ORTEC-Elektronik, die mit einem PC mit hausgeschriebener Software gesteuert und ausgelesen wird.



Abbildung 3-1: Aufbau der PALS Messung in Kiel

In dem heiz- und kühlbaren Probenhalter befindet sich die Probe samt ^{22}Na Quelle in einem Vakuum von $< 10\text{m}^{-5}$ mbar, um Annihilationen mit der Umgebungsluft zu verhindern und den Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Probe zu reduzieren. Der Probenhalter wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und ist daher in einem Temperaturintervall von etwa -170 °C bis etwa 150 °C mit einer Genauigkeit von $< 0,5$ K einsetzbar. Das untere Limit ergibt sich durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff und der entsprechenden Wärmeleitung, das obere Limit ergibt sich zum einen aus der Zersetzungstemperatur des Klebers der Quellen und zum anderen aus dem Dampfdruck des ^{22}Na , welcher ab ca. 200 °C bei 10^{-4} mbar liegt und damit kritisch ist und zu Kontaminationen der Kammer

führt. Kontaminationen der Probe werden vermieden, indem die radioaktive Quelle in zwei dünnen Kapton[®]folien (~12,5 µm) eingefasst wird. Bei der Auswahl der Ummantelung ist allerdings darauf zu achten, dass ein gewisser Anteil der Positronen innerhalb dieses Materials annihilieren wird. Deshalb muss zum einen eine sehr dünne Schicht verwendet werden, um den Prozentsatz der Annihilationen im Material gering zu halten und zum anderen sollte die erwartete Lebenszeit von der zu messenden gut unterscheidbar sein. Für Messungen an Polymeren mit relevanten Lebenszeiten > 1 ns hat sich das Polyimid Kapton[®] bewährt, da es nur eine Lebenszeitkomponente von etwa 400 ps hat und kein Positronium bildet [194]. Wenn andere Materialien mit geringeren Lebenszeiten, wie z.B. Metalle oder metallische Gläser, untersucht werden, muss zur Berücksichtigung von Annihilationen in der Quelle eine Quellkorrektur durchgeführt werden. Da es sich beim radioaktiven Zerfall des ²²Na um einen Dreikörperzerfall handelt, die Energie also auf drei Teilchen verteilt wird, ist die Energie der emittierten Positronen mit einer durchschnittlichen kinetischen Energie von 0,216 MeV und einem Maximum von 0,545 MeV [77] kontinuierlich verteilt. Dies beeinflusst die Eindringtiefe und es werden Proben mit einer, vom Probenmaterial abhängigen, Mindestdicke von 1 mm benötigt. Der Positroneneinfang wird maximiert, wenn die Probenhälften, wie in Abbildung 3-2 verdeutlicht, in einer „Sandwich“ Geometrie um die Quelle gelegt werden.

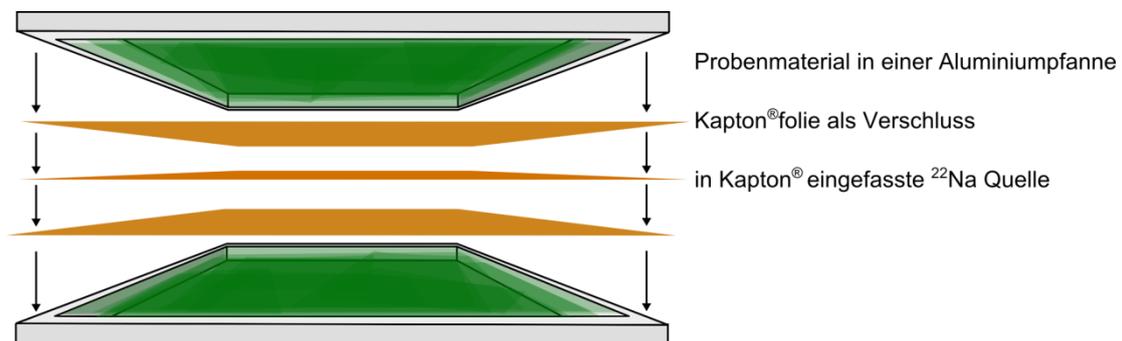


Abbildung 3-2: Probenhalter mit Probe

Die von der ²²Na Quelle bzw. von der Positronenannihilation ausgesendeten γ -Quanten werden mit Szintillations-Photomultipliern registriert. Diese bestehen zum einen aus einem Bicron BC-420 Plastikszintillator, der von den eingehenden γ -Quanten angeregt wird und mit einer von der γ -Energie abhängigen Intensität Licht im Wellenlängenbereich von 400 nm aussendet. Und zum anderen aus den angeschlossenen Hamamatsu H1949-50 Photomultipliern, in denen das Licht durch den äußeren photoelektrischen Effekt Elektronen aus der Oberfläche löst, welche dann weiter beschleunigt und vervielfacht werden, um schließlich als Spannungsimpuls am Ausgang abgegriffen werden zu können. Dieser, von der γ -Energie abhängige, Spannungspuls wird dann im Constant Fraction Discriminator (CFD) dem Entstehungszeitpunkt der γ -Quanten zugeordnet. Dafür wird er geteilt, wobei der eine Teil verzögert, der andere invertiert und mit einem Faktor zwischen 0 und 1 multipliziert wird. Der erste Nulldurchgang der Summe dieser beiden wird als Auslösezeitpunkt für das Ausgangssignal

genommen. So ist dieser immer bei einem definierten Prozentsatz der Gesamtpulshöhe. Der Vorteil dieser Funktionsweise ist, dass die zeitliche Auflösung verbessert wird und verschiedene Pulshöhen trotzdem den gleichen Auslösezeitpunkt haben. Durch die Höhe des Auslösepunktes wird mithilfe eines integrierten Single Channel Analyzers (SCA) zwischen dem 1,27 MeV Start- und dem 511 keV Stoppquant unterschieden. Die Zeitdifferenz zwischen diesen beiden Signalen wird in einem Time-to-amplitude Converter (TAC) proportional in eine Spannung umgewandelt. Dazu wird beim Eintreffen des Startquants ein Kondensator bis zum Eintreffen des Stoppquants aufgeladen, so dass die Spannungsamplitude proportional zur Zeitspanne zwischen diesen beiden Ereignissen ist. Es ist zu beachten, dass der TAC erst ab bestimmten Zeiten im linearen Bereich arbeitet, deshalb ist es nötig, zwischen dem Stopp CFD und dem TAC eine Verzögerung von einigen Nanosekunden zu setzen. Dies wird am einfachsten durch ein Koaxialkabel mit einer definierten Länge realisiert. Das Ausgangssignal vom TAC wird dann in einem Vielkanalanalysator (MCA) mit integriertem Analog to Digital Converter (ADC) gespeichert, der die maximale Eingangssignalspannung in eine festgelegte Anzahl von Kanälen mit gleicher Intervallbreite, hier 8048, teilt. Die verschiedenen Spannungsamplituden, d.h. Zeiten zwischen Entstehung und Annihilation des Positrons, werden einer Kanalnummer zugeordnet und zu einem Histogramm zusammengefügt. Dieses kann dann von einem angeschlossenen Computer ausgelesen werden, welcher außerdem mit der hausgeschriebenen Labview® Software die Temperatur und die Messungen steuern kann.

3.2 Pulsed low energy positron system – PLEPS

In diesem Kapitel sollen das gepulste Positronenstrahlsystem PLEPS und seine Komponenten vorgestellt werden. Das System nutzt einen moderierten und gepulsten Positronenstrahl, um tiefenaufgelöste Positronenannihilationslebenszeiten zu messen. Es wurde ursprünglich von P. Sperr und G. Kögel an der Universität der Bundeswehr in München konzipiert und dort in Betrieb genommen. Es wurde in verschiedenen Ausbaustufen, die in [15] näher erläutert sind, optimiert und weiterentwickelt, bevor es im Jahr 2006 [16] von der ^{22}Na Quelle getrennt und an der Neutronen induzierten Positronenquelle München (NEPOMUC) des Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) wieder in Betrieb genommen wurde. Dort befindet es sich über Jahre erfolgreich im Nutzerbetrieb. Die einzelnen Komponenten des PLEPS sowie die Positronenquelle werden in den folgenden Kapiteln kurz vorgestellt, für ausführliche Informationen über das System sei besonders auf [195], aber auch auf [15], [16] und [196] verwiesen.

3.2.1 Positronenquelle

Im Gegensatz zur Positronenquelle in Kiel werden die Positronen am NEPOMUC nicht durch β^+ Zerfall radioaktiver Isotope, sondern durch Elektronen-Positronen Paarbildung aus hochenergetischen γ -Quanten erzeugt. Nach erfolgreichen Vorversuchen 2002 [197] wurde die

Positronenquelle 2004 am FRM II in Betrieb genommen [122]. Beim ersten Betrieb konnten bereits 10^8 moderierte Positronen pro Sekunde erzeugt werden [198]. Mit zurzeit etwa 10^9 moderierten Positronen pro Sekunde ist sie die weltweit intensivste Positronenquelle [199] und ermöglicht Lebensdauermessungen innerhalb weniger Minuten. Diese hohe Intensität wird bei konventionellen Quellen nicht erreicht, da die maximale Intensität durch Selbstabsorptionen innerhalb der Quelle auf ca. 10^7 moderierte Positronen pro Sekunde limitiert [78] ist.

Bei der NEPOMUC Positronenquelle werden durch eine Neutroneneinfangreaktion hochenergetische γ -Quanten in einem Cadmiumdeckel am Strahlrohr erzeugt. Die Reaktion $^{113}\text{Cd} (n,\gamma) ^{114}\text{Cd}$ erzeugt 9,05 MeV γ -Energie in 2,3 γ -Quanten mit jeweils über 1,5 MeV. Das ist genug für die Elektron-Positron Paarbildung für die mindestens 1,022 MeV γ -Energie benötigt wird. In der 2004 konzipierten Quelle war die Cd Schicht 3 mm dick und reicht damit für fünf Jahre Reaktorbetrieb, was einen Kompromiss aus Lebenszeit der Quelle und Selbstabsorption darstellt. Nach dem Erreichen der Lebenszeit wurde 2009 eine neue Quelle konzipiert und 2012 in Betrieb genommen. Diese besteht aus zu 80 % ^{113}Cd angereichertem Cd und hat damit eine weitaus höhere Lebenszeit von 25 Jahren. Bei der Konzeption der neuen Quelle konnte aus Erfahrungen von fünf Betriebsjahren sowie aus Ergebnissen von vielen Simulationen eine neue Struktur entwickelt werden. Diese erlaubt eine 2- bis 3-mal höhere Intensität und eine Steigerung der Brillanz um eine Größenordnung [200]. Die Konvertierung der γ -Quanten in Positronen-Elektronen Paaren passiert in Pt-Folien. Die Vorteile von Pd gegenüber Wolfram liegen an dem 11 % höheren Positronenproduktionsquerschnitt, der leichteren Verarbeitbarkeit und der niedrigeren Ausheiltemperatur und einer dadurch möglichen in-situ Ausheilung von Strahlungsdefekten. Die Anzahl der gebildeten Positronen steigt mit der Masse der Pt-folie und der Moderationsoberfläche. Bei der Erzeugung haben Positronen eine Energieverteilung mit Energien von bis zu 900 keV. Da allerdings monoenergetische Positronen benötigt werden, müssen diese noch in Platinfolien moderiert werden. In diesen Platinfolien thermalisieren die Positronen und diffundieren mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Oberfläche. Die negative Austrittsarbeit von -1.95 eV für polykristallines Pt [197] sorgt dann für monoenergetische Positronen. Diese werden mit elektrischen Linsen extrahiert und auf bis zu 1 keV beschleunigt. Um die Brillanz zu erhöhen, werden die Positronen von magnetischen Strahlweichen auf einen Remoderator, der aus einem W(100) Einkristall mit einer Austrittsarbeit von - 3.0 eV besteht, geleitet. Für weitergehende Informationen zu dem Remoderator sei auf [201] verwiesen. Die Remoderation des Strahls ist für die Lebensdauermessung besonders wichtig, da für die Pulsung eine besonders geringe Energie-, Orts- und Winkelunschärfe des Strahls notwendig ist (hohe Brillanz). Den Remoderator verlassen die Positronen dann mit einstellbaren Energien zwischen 20 und 200 eV, die zurzeit allerdings standardmäßig auf 20 eV eingestellt ist. In [78], [200] und [198] sind

detailliertere Informationen zu der NEPOMUC Positronenquelle und Vergleiche mit anderen Positronenquellen zu finden.

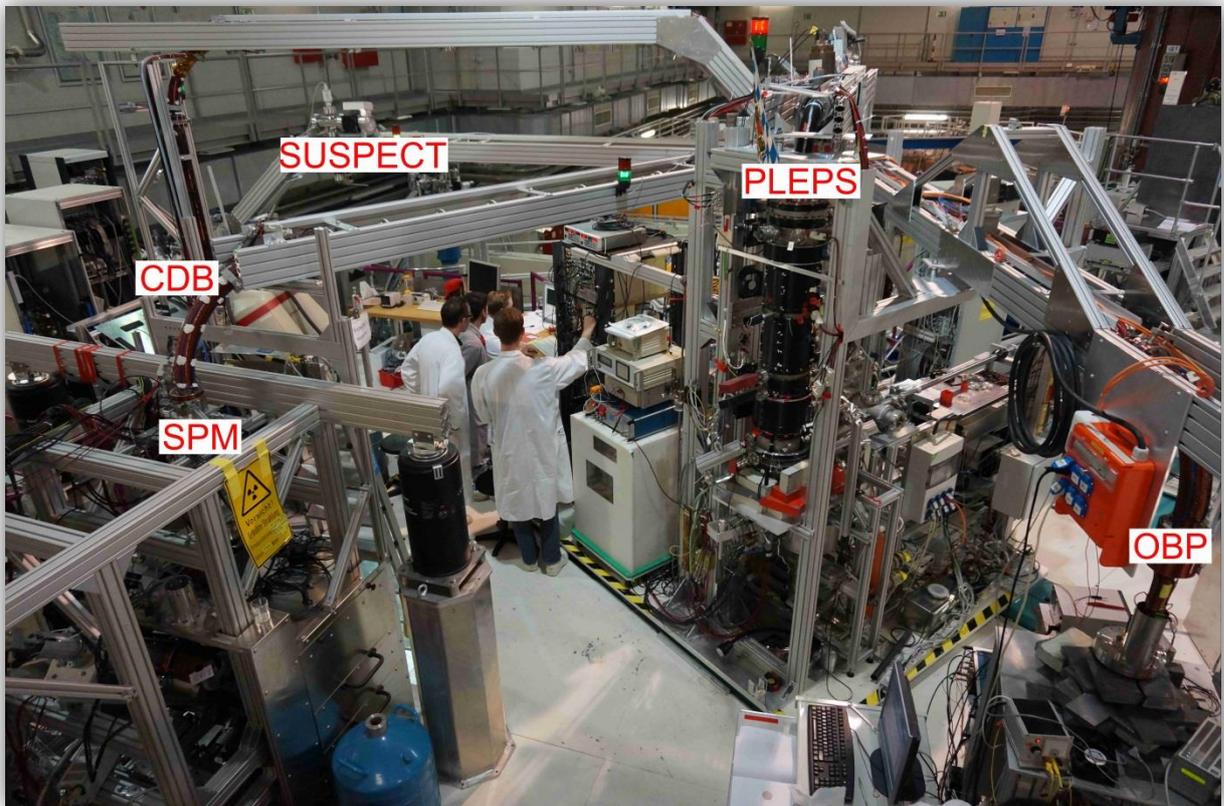


Abbildung 3-3: An NEPOMUC angeschlossene Experimente

Insgesamt befinden sich zurzeit 5 verschiedene Experimente an der Quelle, zwischen denen an einer Strahlweiche umgeschaltet werden kann:

- **SUSPECT:** Oberflächensensitive Untersuchungsmethoden wie **PAES** – Positronen induzierte Auger-Spektroskopie
- **CDBS:** Koinzidenz Dopplerverbreiterungsspektroskopie
- **SPM:** Rasterpositronenmikroskop
- **PLEPS:** Positronenannihilationslebenszeitmessung mit einem gepulsten Positronenstrahl
- **OBP:** Ein offener Anschluss, der für wechselnde Experimente genutzt werden kann, z.B. Flugzeitbestimmungen von Positronen.

3.2.2 Strahlführung

Die von der Quelle erzeugten Positronen werden magnetisch zu den Experimenten geleitet. Dies wird durch magnetische Spulen, die um das Strahlrohr gewickelt werden und daher ein magnetisches Feld in Flugrichtung der Positronen erzeugen, realisiert. Dieses Führungsfeld ist ca. 7 mT stark. Zusätzlich werden Spulen benutzt, deren Magnetfeldlinien orthogonal zur Strahlrichtung sind. Diese

Korrekturspulen können die Position des Strahls innerhalb des Strahlrohrs verändern. Dabei addieren sich die Magnetfeldlinien wie in Abbildung 3-4 gezeigt.

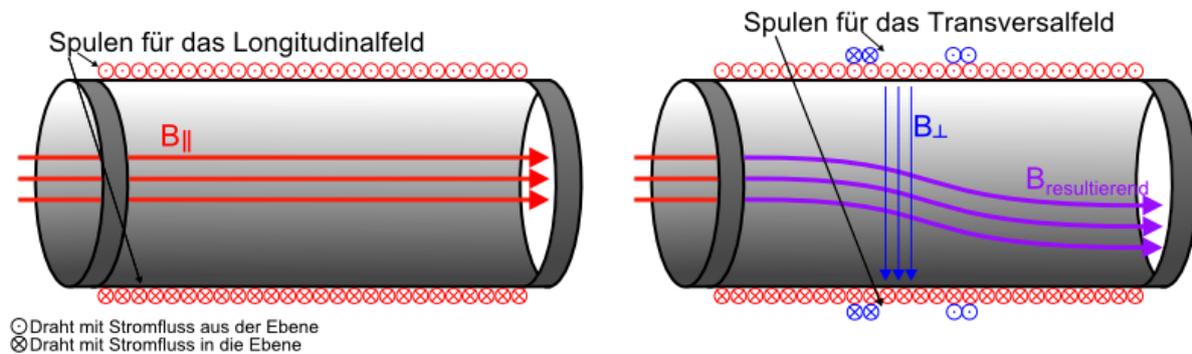


Abbildung 3-4: Magnetische Strahlführung der Positronen

Bei der Ablenkung des Strahls ist zu beachten, dass die Ablenkstrecke ausreichend lang und die Energie der Positronen möglichst gering ist [200]. Der Vorteil dieser Art der Strahlführung ist, dass sie vollständig adiabatisch ist, den Positronen also durch die Führung kein zusätzlicher Impuls übertragen wird und der Strahl nicht verbreitert wird. Beim PLEPS werden die Korrekturspulen benötigt, um den Strahl durch einstellbare Blenden mit einer minimalen Größe von 1 mm zu lenken und um den Strahl auf der Probe zu zentrieren.

3.2.3 Aufbau des PLEPS

Das PLEPS ist wie in Abbildung 3-5 dargestellt in vier Hauptbereiche aufgeteilt. Der remodernierte Positronenstrahl kommt beim Energiefilter (1) an. Danach wird der Strahl gepulst (2), auf die gewünschte Energie beschleunigt (3) und auf die Probenstation (4) gelenkt.

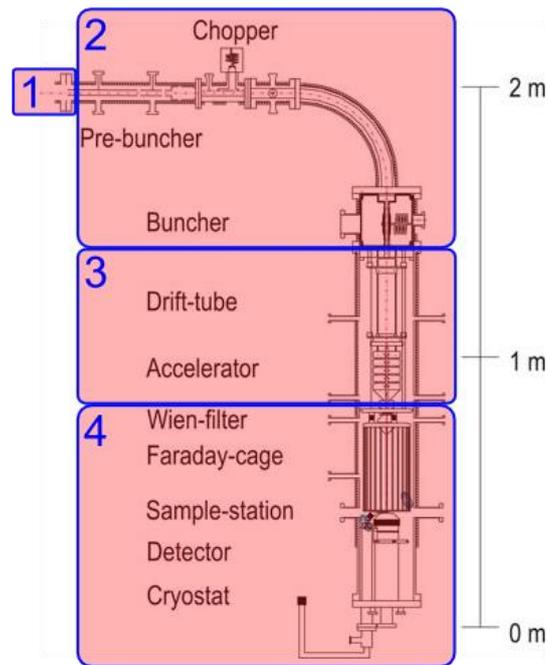


Abbildung 3-5: PLEPS Aufbau nach [16]

3.2.3.1 Energiefilter

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, haben die Positronen beim Verlassen des Moderators und des Remoderators eine Verteilung der Energie. Da die Pulsung am effektivsten mit monoenergetischen Positronen ist, wird die Energieverteilung durch einen Energiefilter weiter eingengt. Dieser besteht aus einem longitudinalen positiven elektrischen Feld, welches sämtliche Positronen, deren Energie geringer ist als die Potenzialdifferenz, stoppt. Außerdem kann der Energiefilter genutzt werden, um die genaue Energieverteilung am Eintritt des PLEPS zu messen. Dafür wird die Potenzialdifferenz variiert und die Intensität des Positronenstrahls an der Probenstation gemessen.

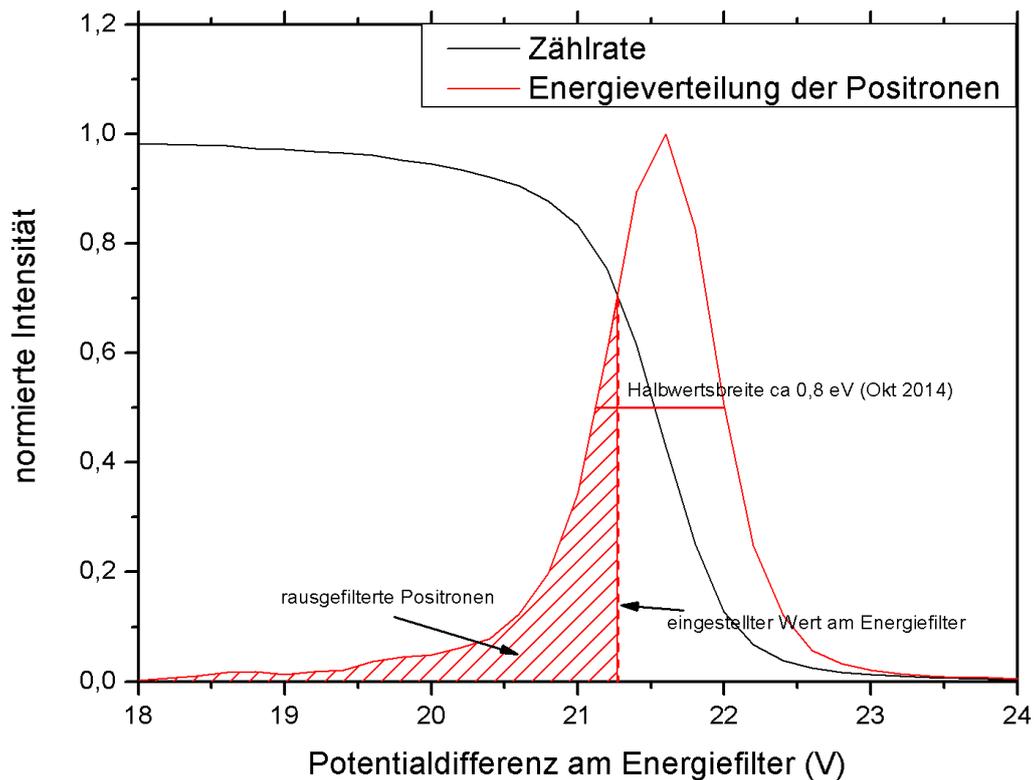


Abbildung 3-6: Energieverteilung am Energiefilter

Diese Energieverteilung ist beispielhaft in Abbildung 3-6 gezeigt. Auf der x-Achse ist die eingestellte Potentialdifferenz am Energiefilter und auf der y-Achse die Intensität des Positronenstrahls aufgetragen. Die Energie der Positronen muss über der eingestellten Potentialdifferenz am Energiefilter liegen, weshalb die Intensität zu höheren Potentialdifferenzen abnimmt. Die erste Ableitung der Intensität nach der Potentialdifferenz ist direkt die Energieverteilung der Positronen. Wie in der Abbildung gezeigt, war die Halbwertsbreite der Energieverteilung bei der Strahlzeit im Januar 2014 0,8 eV. Für die Messungen muss bei der Einstellung des Energiefilters ein Kompromiss aus der Qualität des Strahls und seiner Intensität gemacht werden, der üblicherweise darin besteht, ihn so einzustellen, dass noch ca. 70 % der Positronen den Energiefilter passieren können. Für die Qualität der Pulsung ist außerdem zu beachten, dass nur die niederenergetischen Positronen, nicht jedoch die höherenergetischen Positronen ausgefiltert werden können.

Es ist außerdem möglich, die Energieverteilung des Strahls auch an anderen Positionen der Beamline nach dem gleichen Prinzip zu messen. Um den Einfluss des Vorbunchers und Choppers auf die Energieverteilung zu bestimmen, kann sie z.B. am Hauptbuncher gemessen werden.

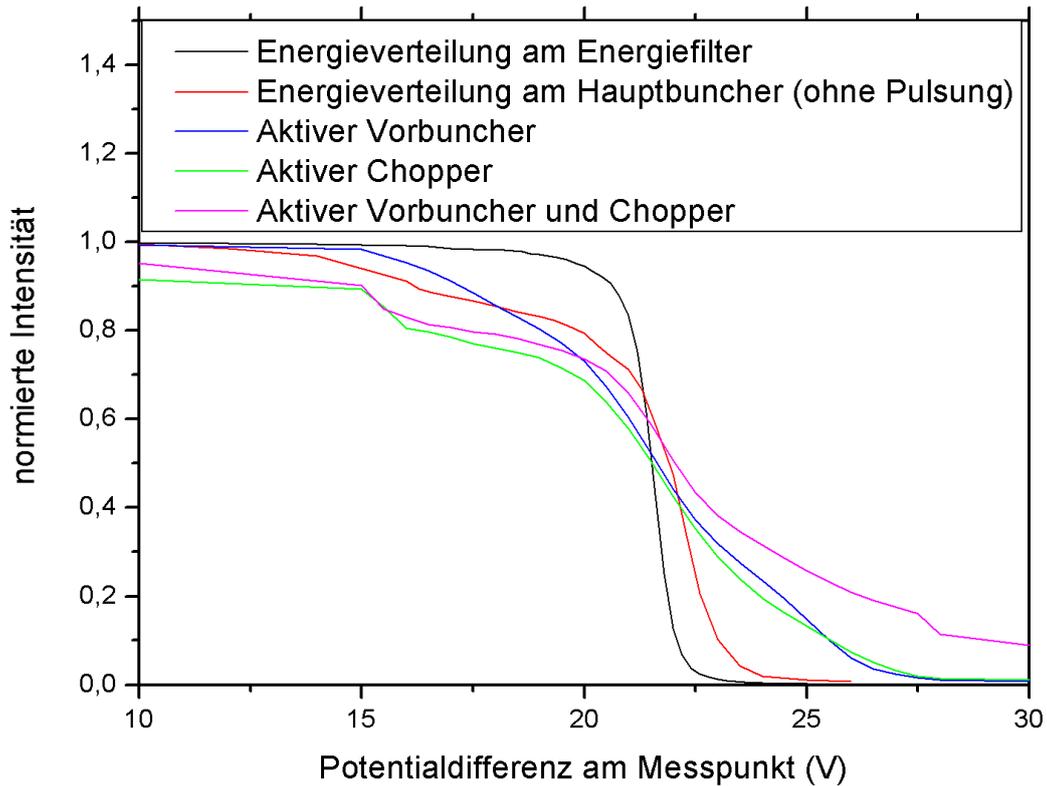


Abbildung 3-7: Energieverteilung am Hauptbuncher

Abbildung 3-7 zeigt das Ergebnis solch einer Messung. In Schwarz ist zum Vergleich die Energieverteilung am Energiefilter dargestellt. In Rot sieht man die Verbreiterung, die auf dem Weg zum Hauptbuncher, jedoch ohne aktive Pulsung, aufgeladen wird. Besonders groß ist der Unterschied auf der niederenergetischen Seite. Dabei ist zusätzlich noch zu beachten, dass diese Messungen bei aktiviertem Energiefilter durchgeführt wurden, also gerade die niederenergetischen Positronen rausgefiltert werden. In Blau, Grün und Magenta sind die Einflüsse der aktiven Pulsungskomponenten auf die Verbreiterung der Energieverteilung zu sehen. Diese sind durch die Funktionsweisen der Pulsungskomponenten bedingt und nicht zu vermeiden.

3.2.3.2 Pulsung des Positronenstrahls

Der Positronenstrahl wird in drei Schritten nach zwei grundlegenden Prinzipien gepulst. Zum einen kann der Strahl mit einem periodisch veränderten longitudinalen elektrischen Feld beschleunigt bzw. gebremst werden (bunchen). Und zum anderen kann der Strahl durch ein periodisch veränderliches transversales elektrisches Feld periodisch ausgeblendet werden (choppen). Im PLEPS wird der Positronenstrahl durch einen Vorbuncher, einen Chopper und einen Hauptbuncher gepulst.

3.2.3.3 Vorbuncher

Beim Bunchen wird die longitudinale Geschwindigkeit der Positronen periodisch moduliert. Dabei werden die vor dem Zeitfokus eintreffenden Positronen gebremst und die später eintreffenden beschleunigt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Intensität des Positronenstrahls

erhalten bleibt. Es ist aber zu beachten, dass der Phasenraum der Positronen beeinflusst wird. Beim Einbringen einer periodischen Zeitstruktur durch ein longitudinales elektrisches Feld wird die Energieverteilung verbreitert, da die Positronen unterschiedlich beschleunigt bzw. abgebremst werden. Diese Energiemodulation wurde von Lynch mit der Formel

$$E_{mod}(t) = E_0 \left(\left(1 - \frac{t}{t_0} \right)^{-2} - 1 \right) \quad (3-1)$$

quantitativ beschrieben, wobei E_{mod} die aufgebrauchte Modulation der Energie, E_0 die Driftenergie des Positronenstrahls beim Eintritt in den Vorbuncher, t der Eintrittszeitpunkt in den Vorbuncher und t_0 die Driftzeit vom Vorbuncher bis zur Position des Zeitfokus sind [202]. Wenn man annimmt, dass $t_0 \gg t$ und somit $\left(1 - \frac{t}{t_0} \right) \approx 1$ ist, vereinfacht sich das Modulationspotenzial zu

$$\delta U(t) \approx \frac{2E_0 t}{e t_0} \quad (3-2)$$

[203], welches mit einer Sägezahnfunktion optimal erreicht wird. Die Amplitude der Modulation ist im Vorbuncher kleiner als 10 V, welche problemlos durch Sägezahngeneratoren erzeugt werden kann. Die Frequenz des Feldes beträgt 50 MHz, was zu einem Zeitfenster von 20 ns führt. Das Signal wird im Vorbuncher so moduliert, dass etwa 50 % der einkommenden Positronen in einem Fenster von 2 ns am Chopper ankommen. Die Hauptfunktion des Vorbunchers besteht daher nicht in einer Optimierung der Pulsbreite, sondern in einer Maximierung der Zählrate. Das Spektrum des Vorbunchers ist in Abbildung 3-8 dargestellt und zeigt die Anzahl der am Target ankommenden Positronen in einem periodischen Zeitfenster von 20 ns, indem der Vorbuncher einen 2 ns breiten Peak generiert sowie die skizzierte Energiemodulation durch eine Sägezahnspannung am Vorbuncher. Die Abbildung zeigt, wie Positronen durch Beschleunigen bzw. Abbremsen in den Zeitfokus gerückt werden.

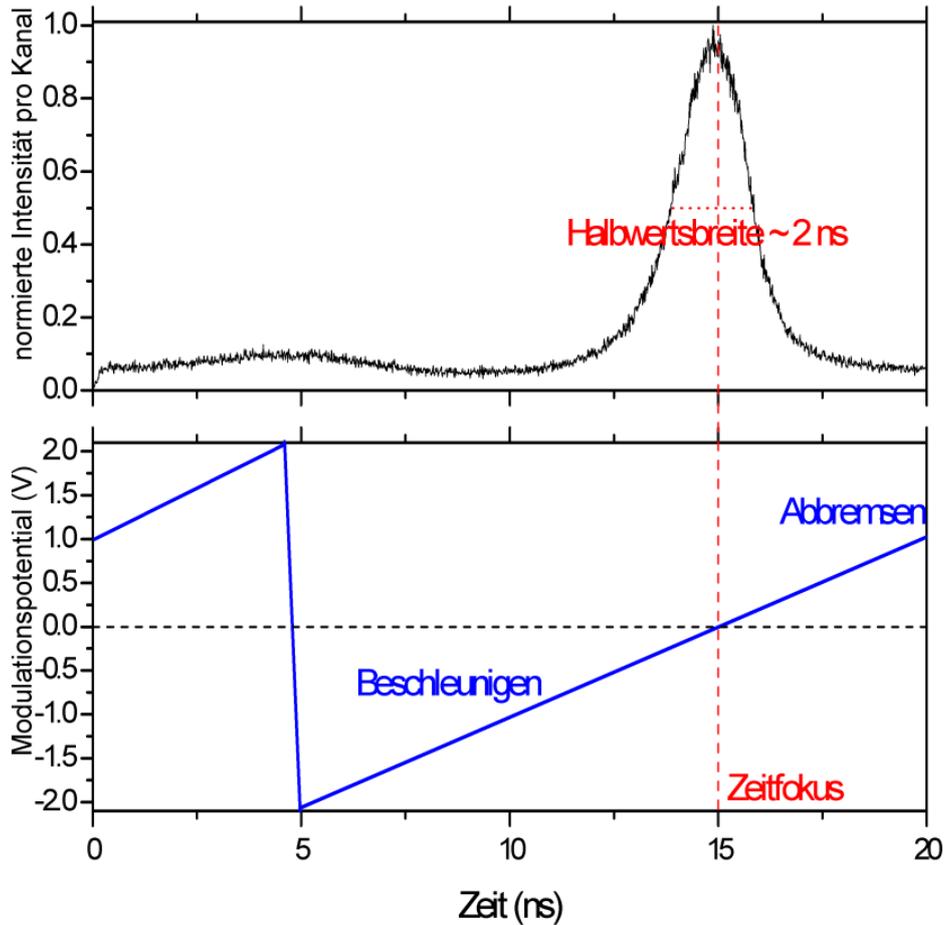


Abbildung 3-8, oben: Spektrum des Vorbunchers, unten: Entsprechende Energiemodulation am Vorbuncher

3.2.3.4 Chopper

Beim Chopping sollen alle Positronen, die außerhalb des Durchlassfensters liegen, ausgeblendet werden. Dies wird durch ein periodisches transversales Feld realisiert, welches Positronen außerhalb des Zeitfokus aufgrund des longitudinalen magnetischen Feldes eine Gyrationbewegung aufzwingt, sodass sie an speziellen Blenden annihilieren. Wie in Abbildung 3-9 dargestellt, besteht der Chopper aus einer Eintrittsblende, durch die der Strahl mithilfe von Korrekturspulen gefädelt werden muss. So wird sichergestellt, dass der Strahl den Chopper zentral passiert. Des Weiteren besteht der Chopper aus zwei Ablenkplattenpaaren und einer Schlitzblende dazwischen. An dem ersten Ablenkplattenpaar bewirkt ein von einer 50 Mhz Sinusspannung erzeugtes elektrisches Feld eine Gyrationbewegung der Teilchen, sodass die Teilchen außerhalb des Zeitfokus an der Schlitzblende annihilieren. Das zweite Ablenkplattenpaar ist so angeordnet, dass die Positronen vom ersten zum zweiten Plattenpaar genau 2 Gyrationen durchführen. Das dort anliegende elektrische Feld ist um eine Halbperiode in der Phase verschoben und wirkt dem ersten entgegen. So wird die Gesamtmodulation der Positronenenergien minimiert.

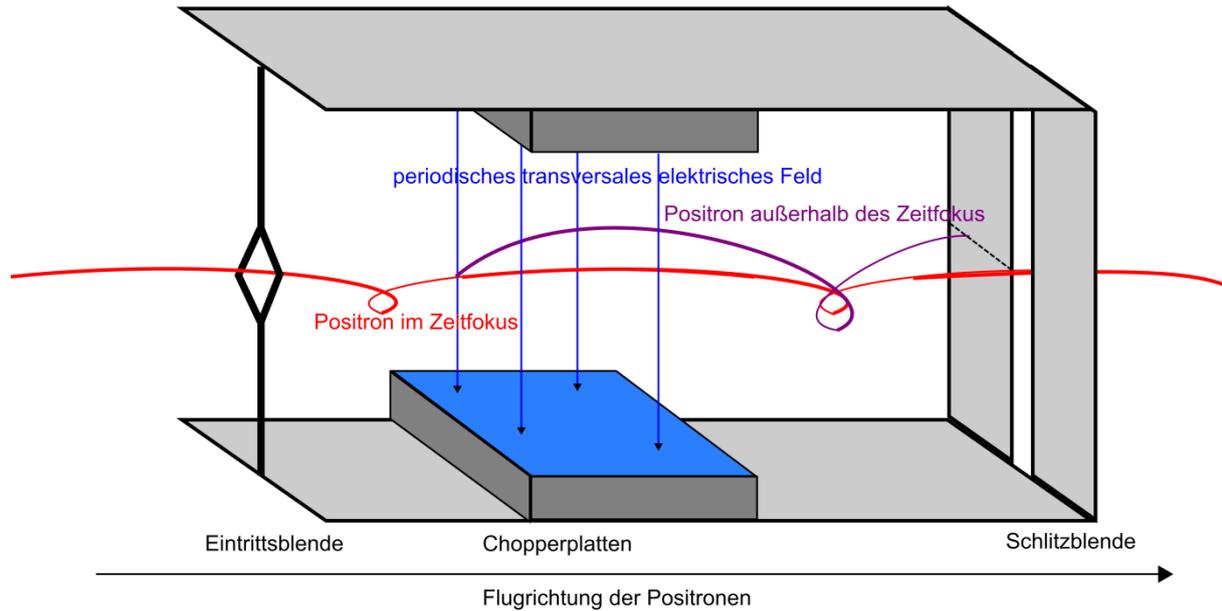


Abbildung 3-9: Prinzip des Choppers

Die Positronen werden vor dem Eintritt in den Chopper auf eine longitudinale Strahlenergie von 200 eV beschleunigt. Dies führt zu einer definierten Gyrationlänge von 42 mm der Positronen und einer davon abhängigen Position der Schlitzblende, die am Maximum der Gyration platziert wird. Das daraus resultierende Signal mit dem skizzierten Modulationspotenzial an den Ablenkplatten ist in Abbildung 3-10 dargestellt. Es werden nur Positronen durchgelassen, wenn die Ablenkplatten auf dem gleichen Potenzial wie der Eintritt des Choppers, in dem aktuellen Setup bei -180 V, liegen. Die Form des Chopperpulses kann durch verschiedene Faktoren variiert werden, die wichtigsten sind die Spannungen an den Ablenk- bzw. Austrittsplatten, die Amplitude der Hochfrequenzsinusschwingungen, die Führungs- und Ablenkmagnetfelder im Chopper sowie die Driftgeschwindigkeit im Chopper.

Besonders wichtig für den Betrieb des Choppers ist zum einen die hohe Unterdrückung von Positronen außerhalb des Zeitfokus (hier $>2000:1$), um später ein besonders gutes Peak zu Untergrundverhältnis zu erhalten und zum anderen, dass möglichst viele Positronen in einem Zeitfenster von etwa 2 ns durchgelassen werden, um die Zählrate nicht zu stark abzuschwächen. Eine genaue Beschreibung des Choppers befindet sich in der Dissertation von Bauer-Kugelman [15] und die Beschreibung der Erweiterung des Choppers um ein zusätzliches 3. Ablenkplattenpaar mit einer zusätzlichen Blende ist in der Dissertation von Ravelli [203] zu finden.

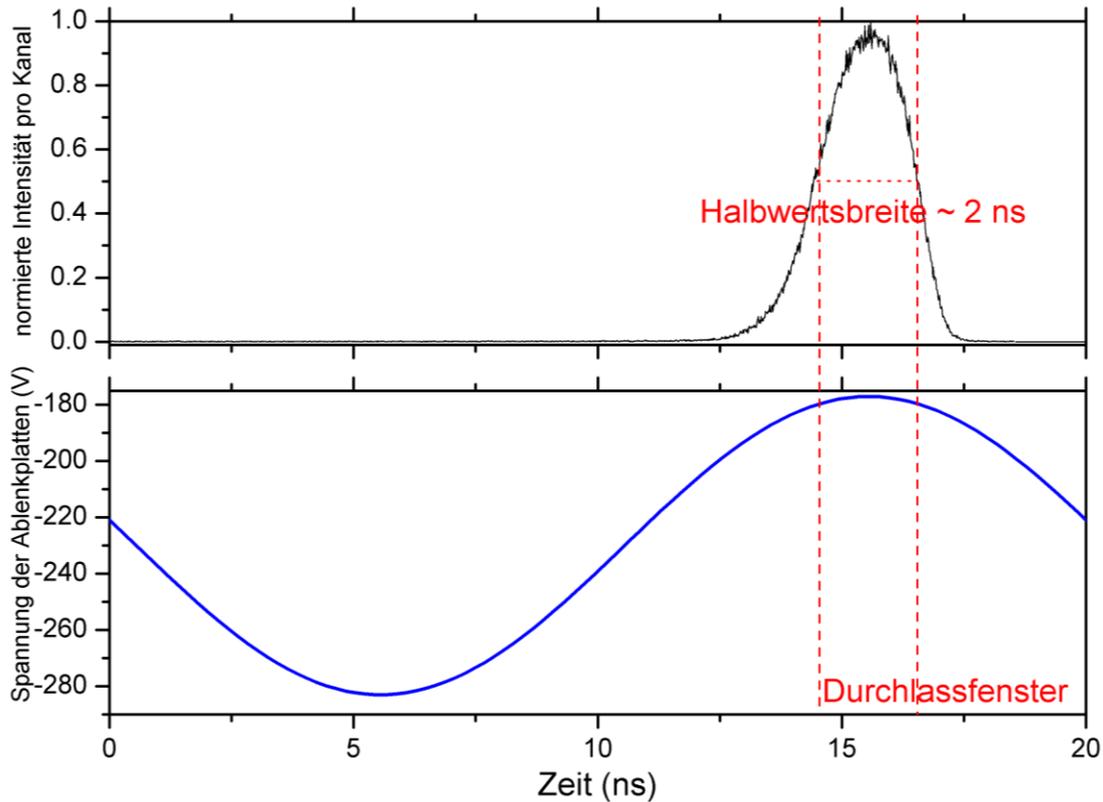


Abbildung 3-10, oben: Spektrum des Choppers, unten: Spannung an der Ablenplatte

3.2.3.5 Hauptbuncher

Nachdem der Positronenstrahl den Chopper passiert hat, wird er auf eine Energie von 500 eV beschleunigt und durch den Hauptbuncher geführt. Der Hauptbuncher am PLEPS ist ein Doppeldriftbuncher, der den Strahl an zwei Spalten moduliert. Das dazwischenliegende Driftröhre ist so lang, dass die Positronen bei der eingestellten Energie von 500 eV genau eine Halbperiode des 50 MHz Sinussignals brauchen, um es zu durchqueren. Das hat den großen Vorteil, dass sie bei beiden Beschleunigungsspalten mit dem gleichen Signal jeweils korrekt beschleunigt bzw. abgebremst werden. Die Energiemodulation wird mit einem 50 MHz Sinus Signal, welches in Resonanz erzeugt werden, aufgebracht. Dabei ist zu beachten, dass nur der lineare Bereich um den Nulldurchgang, der bei dieser Funktion etwa 4 ns lang ist, für eine korrekte Modulation genutzt werden kann, so dass die vorhergehenden Pulsungskomponenten den Strahl bereits auf diesen Bereich komprimieren müssen.

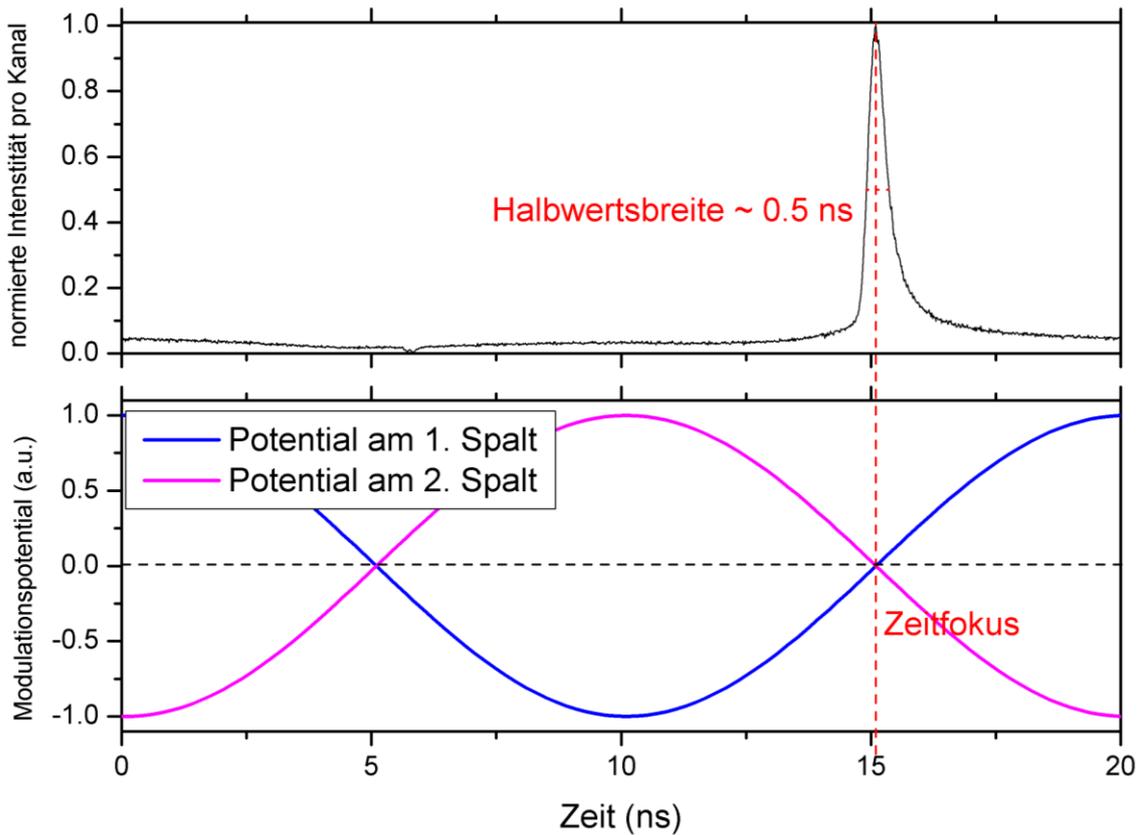


Abbildung 3-11, oben: Spektrum des Hauptbunchers, unten: Entsprechende Energiemodulation an den beiden Buncherspalten

Abbildung 3-11 zeigt die durch den Hauptbuncher resultierende Pulsform mit dem entsprechenden Modulationspotenzial an den Buncherspalten. Die unten aufgetragenen Potenzialdifferenzen sehen die Positronen an den jeweiligen Buncherspalten, nur die Positronen im Zeitfokus werden weder beschleunigt noch abgebremst. Das resultierende Peak zu Untergrundverhältnis des ohne weitere Pulsungskomponenten betriebenen Hauptbunchers ist dabei etwa 20:1 und die Halbwertsbreite ca 0,5 ns.

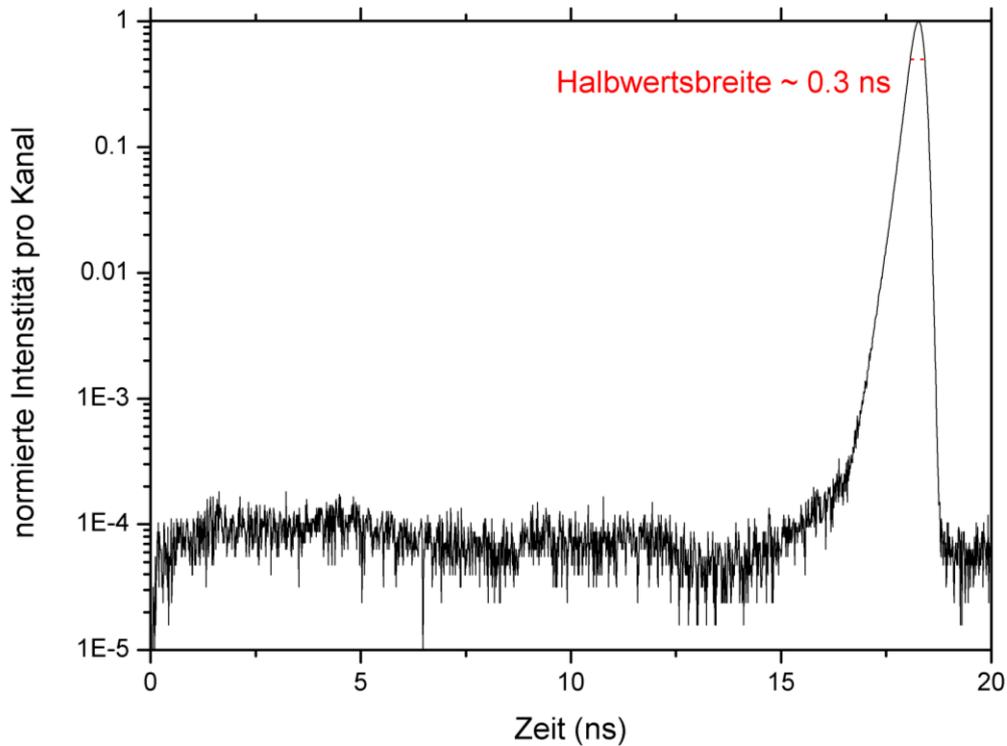


Abbildung 3-12: Spektrum mit allen Pulsungskomponenten

Die Abbildung 3-12 zeigt dann das Spektrum einer SiC Referenzprobe mit allen Pulsungskomponenten. Das Peak zu Untergrundverhältnis ist typischerweise $>2 \cdot 10^4$. Die Halbwertsbreite des Peaks ist ca. 0,3 ns. Dies entspricht aber nicht der Pulsbreite. Zum einen verbreitern die Lebenszeitkomponenten des SiC den Peak auf der linken Seite und zum anderen setzt sich die Halbwertsbreite aus der Halbwertsbreite der Pulsung und der Auflösung des Detektors folgendermaßen zusammen

$$FWHM_{GESAMT}^2 = FWHM_{PULSUNG}^2 + FWHM_{DETEKTOR}^2 \quad (3-3)$$

3.2.3.6 Beschleunigung

Nach der Pulsung werden die Positronen auf die gewünschte Energie beschleunigt. Dies passiert in einem zweistufigen Prozess. Zunächst werden die Positronen in dem Zwischendriftrohr auf eine von der Endbeschleunigung abhängige Energie beschleunigt. Dies dient dazu, Laufzeitunterschiede verschiedener Endbeschleunigungen auszugleichen. Danach werden die Positronen in den Beschleunigerringen auf eine Energie von bis zu 20 keV beschleunigt.

3.2.3.7 Probenkammer

Nachdem die Positronen den Beschleuniger verlassen haben, passieren sie den Wienfilter. Dieser hält mit einem $\vec{E} \times \vec{B}$ Feld von der Probe reflektierte Positronen davon ab, erneut in den Beschleuniger zu gelangen. Diese würden sonst erneut auf die Probe gelenkt werden und Satellitenstrukturen im Spektrum oder einen erhöhten Untergrund verursachen. Die Probenkammer ist dann von einem

Faradaykäfig umschlossen, der dafür sorgt, dass sie frei von elektrischen Feldern ist. An dessen Ende befindet sich die Probenstation mit der Probe. Da sich die Probe auf einem Potenzial von 0.25 bis 20 keV gegenüber der Erde befinden kann, befindet sich zwischen der Probenstation und dem darunter liegenden BaF₂ Detektor ein Macorisolator. Außerdem ist noch ein Kryostat angeschlossen, der mit einem massiven Saphirblock elektrisch isoliert ist und innerhalb dieser Arbeit in Betrieb genommen werden soll.

3.2.4 Anforderungen an die Proben

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von diversen Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich zumeist um Polymere und dünne Polymermembranen. Für die Untersuchungen in Kiel müssen die Proben eine Dicke von etwa 1 mm aufweisen. Bei dünnen Membranen kann dies auch durch Stapeln von mehreren Lagen erreicht werden. Dafür sind allerdings homogene Materialien notwendig, dünne PIM-1 Filme auf einem PAN Substrat z.B. sind dafür ungeeignet, da das PIM-1 nach dem Schichten nur einen geringen Volumenanteil ausmachen würde.

Für solche dünnen Schichtsysteme und Filme mit materialabhängigen Schichtdicken von bis 1 μm sind Untersuchungen am Positronenstrahl notwendig. Dort können die Messungen tiefenaufgelöst mit einer maximalen Implantationsenergie von 20 keV durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden hauptsächlich Festkörper untersucht, es ist jedoch bei beiden Systemen ebenfalls möglich, Messungen an Flüssigkeiten durchzuführen.

Für beide Systeme ist dabei von Bedeutung, dass die Proben nicht ausgasen, da Messungen in einem Vakuum von $< 10^5$ mbar erfolgen. Die lateralen Ausmessungen der Proben dürfen jeweils $1 \times 1 \text{ cm}^2$ nicht überschreiten.

3.2.5 Grenzen des bisherigen Systems

Mit dem bisherigen System wurden über eine lange Zeit viele Problemstellungen der Materialwissenschaft und dabei auch im Bereich der Polymere erfolgreich untersucht. So wurde z.B. die Struktur der Haftflächen von Seepocken [204], das Alterungsverhalten von PIM-1 [22], das freie Volumen von schaltbaren Azobenzopolymeren [205] sowie die Verteilung des freien Volumens an Teflon AF®/ Silizium Grenzflächen [21] analysiert. Besonders bei der Untersuchung von Polymeren mit langen Lebenszeitkomponenten von $> 5 \text{ ns}$ offenbarte das PLEPS Probleme aufgrund des auf 20 ns limitierten Zeitfensters, welches für die Untersuchung von Defekten in Metallen oder Halbleitern ausgelegt ist. Des Weiteren bietet das PLEPS zurzeit keine Möglichkeit gezielte temperaturabhängige Messungen zu betreiben. Zwar ist ein Kryostat vorhanden, jedoch ist er nicht in Betrieb und von der Software ansteuerbar. Zusätzlich ist die Strahlposition auf der Probe zurzeit

abhängig von der gewählten Beschleunigungsspannung und nicht konstant. Für besonders kleine oder inhomogene Proben kann dies ein Problem darstellen. Zuletzt hat das PLEPS ein Problem, das sämtlichen Experimenten an Großforschungseinrichtungen gemein ist - die begrenzte Strahlzeit. Diese kann natürlich nicht erhöht werden, soll jedoch effizienter genutzt werden. Denn zurzeit wird innerhalb einer Strahlzeit sehr viel Zeit für die manuelle Einstellung und Optimierung des PLEPS genutzt. Effiziente Algorithmen und vereinfachte Optimierungsroutinen sollen diese Zeit deutlich verkürzen und sie für materialwissenschaftliche Aufgabenstellungen zur Verfügung stellen.

4 Weiterentwicklungen am PLEPS

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Doktorarbeit weiterentwickelten Komponenten des PLEPS im Detail vorgestellt. Im Einzelnen wurde an einer Neuentwicklung der Software, einer automatischen Positionierung des Positronenstrahls, der Implantation einer Temperatursteuerung und einer Erweiterung des Zeitfensters gearbeitet.

4.1 Neuentwicklung der Systemsteuerung

Die bisher genutzte Software zur Messdatenerfassung und Hardwaresteuerung basiert auf einer Visual Basic Routine. Mit dieser Konfiguration wird ein hoher Anteil der Messzeit dafür benötigt das System einzustellen. Außerdem ist es aufgrund der stetig erhöhten Komplexität des Systems und der Proben ist es allerdings oft gar nicht mehr möglich das System manuell optimal einzustellen. Um dieses Problem zu beheben, müssen weitere Hardwarekomponenten direkt angesteuert werden und zudem neue Unterprogramme zur Optimierung einzelner Schritte entwickelt werden. Dazu muss die Software entweder überarbeitet oder komplett neu geschrieben werden. Nach einer realistischen Abschätzung des Arbeitsaufwandes sowie der Vor- und Nachteile wurde sich dafür entschieden die Software komplett neuzuschreiben. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf der Wahl der Programmiersprache, bei der das in Wissenschaft und Industrie weit verbreitete Labview® ausgewählt wurde. Dies verspricht eine einfache Einarbeitung, hohe Flexibilität sowie eine ausgezeichnete Sicherheit für zukünftige Entwicklungen.

4.1.1 Konzeption

Da die Software von Grund auf neu gestaltet wurde, konnte auch die Konzeption maßgeblich verändert werden. Es wurde sich dabei für eine stärkere Modularisierung, basierend auf verschiedenen eigenständigen Programmen, entschieden. Das hat den Vorteil, dass Teilbereiche bearbeitet werden können, ohne die Funktionalität der anderen Programme zu beeinflussen. Außerdem können so immer nur die Module gestartet werden, die für die aktuelle Messung oder Arbeit benötigt werden, um so Ressourcen zu sparen.

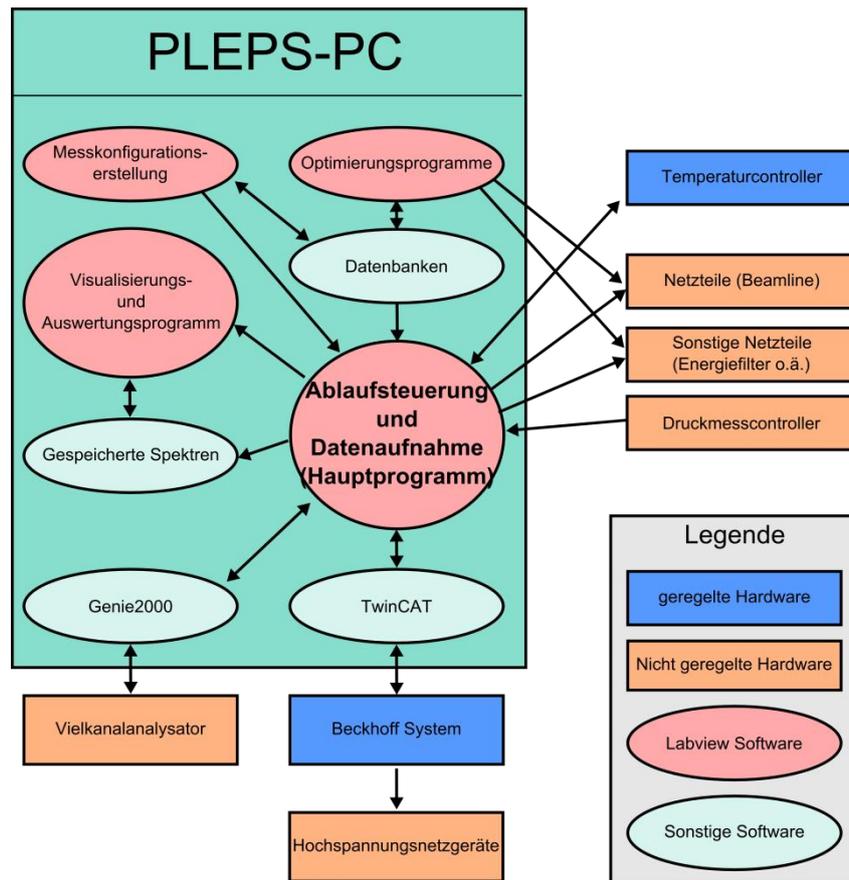


Abbildung 4-1: Modularer Softwareaufbau

Abbildung 4-1 zeigt den neuen modularen Aufbau der Software. Er besteht aus einem Steuerungscomputer, auf dem verschiedene Programme laufen, sowie zahlreichen Hardwarekomponenten. Das Zentrum bildet dabei die Ablaufsteuerung und Datenaufnahme. In dieser werden die Messungen durchgeführt und die Hardwarekomponenten direkt gesteuert. Das Hauptprogramm greift dabei auf Informationen aus den SQLite Datenbanken und den vorgespeicherten Messkonfigurationen zurück. Die Datenbanken beinhalten neben den PID-Werten für den Temperaturcontroller, Einstellungen für die Netzteile und Konfigurationen für die Hochspannungen. So können über das Hauptprogramm während der Messung sämtliche Hardwarekomponenten gesteuert bzw. ausgelesen werden. Die Hardwarekomponenten rechts in Abbildung 4-1 werden dabei direkt über verschiedene Schnittstellen (Seriell, USB, GPIB) und die beiden unteren indirekt über die Canberra® Software Genie2000® bzw. die Beckhoff® Software TwinCAT® gesteuert. Aufgenommene Spektren werden direkt auf dem PC gespeichert. Eine erste Auswertungs- und Vergleichsmöglichkeit der Spektren bietet das in Labview® geschriebene Visualisierungs- und Auswertungsprogramm. Es bietet die Möglichkeit, das aktuell gemessene oder ein bereits gespeichertes Spektrum anzusehen und mit bis zu drei anderen Spektren zu vergleichen. Es beinhaltet außerdem erste Auswertungsmöglichkeiten, die in [206] explizit erläutert sind. Zusätzlich sind eine Reihe von Optimierungsprogrammen enthalten, die notwendige Schritte

erleichtern und automatisieren, um so für große Zeitersparnis zu sorgen. In den folgenden Unterkapiteln sind die einzelnen Komponenten und deren Möglichkeiten sowie Nutzen näher erläutert.

4.1.2 Hauptprogramm – PLEPS2011

Das zentrale Programm des neuen Konzeptes bietet sowohl einen großen Funktionsumfang für erfahrene Benutzer als auch eine einfache Bedienoberfläche für Messgäste. Hier sollen nun zunächst die Funktionen vorgestellt, die Aufteilung der Bedienoberflächen erläutert und schließlich der logische Aufbau des Codes dargestellt werden.

4.1.2.1 Funktionen

Für den Messgast bietet das Programm die Möglichkeit, die Messungen schnell und einfach zu konfigurieren und zu überwachen. Es können dabei Messprogramme erstellt werden, die vom Programm automatisch abgearbeitet werden. Währenddessen können alle relevanten Informationen auf einem Bildschirm überwacht werden. Dazu zählen das aktuelle Spektrum mit der verbleibenden Messzeit, die Temperatur an der Probe, die Hochspannungen, der Fortschritt des Messprogrammes sowie ein Logbuch, in dem der Ablauf sämtlicher Zwischenschritte gespeichert wird. Außerdem verfügt das Programm über ein Nutzer Management, das nachvollziehen lässt welcher Nutzer sich für die Messungen verantwortlich zeigt und die Spektren in den richtigen Verzeichnissen speichert. Für den erfahrenen Benutzer bestehen darüber hinaus zahlreiche Funktionen, die besonders bei der Einrichtung des Systems nützlich sind. Dazu gehört die Möglichkeit alle Hardwarekomponenten manuell anzusteuern. So können Messungen außerhalb der Automatismen mit manuellen Parametern durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen können mit verschiedenen Algorithmen und Anpassungen direkt ausgewertet werden. Dazu zählen z.B. Exponentielle Anpassungen, Gauß Anpassungen, Berechnung der Momente, Bestimmung der Halbwertsbreiten, automatische Bestimmung des Peak zu Untergrund Verhältnisses und vieles mehr. Eine für die Einrichtung und Überwachung des Systems nützliche Funktion besteht darin, dass die Zählrate über die Zeit gemessen und gespeichert wird. So sind Effekte durch äußere magnetische Felder, welche den Strahl ablenken und im Strahlrohr annihilieren lassen, sofort sichtbar. Weiterhin besteht nun die Möglichkeit an zwei Eingängen gleichzeitig zu messen, was z.B. für gleichzeitige Koinzidenz Messungen interessant ist. Zusätzlich ist es jetzt möglich, den Druck an verschiedenen Messröhren automatisch überwachen zu lassen, sämtliche Spannungen automatisch mit einer definierten Geschwindigkeit zu ihrem jeweiligen Endwert fahren zu lassen, um Schäden durch plötzliche Spannungsänderungen zu vermeiden, und eine elektrische Potenzialdifferenz an einer Probe anzulegen, um so deren Einflüsse auf die Positronenlebenszeit zu messen.

4.1.2.2 Aufteilung der Bedienelemente

In diesem Abschnitt soll kurz die neue Bedienoberfläche vorgestellt werden. Sämtliche Funktionen sowie Detailinformationen sind in [206] ausführlich dargelegt.

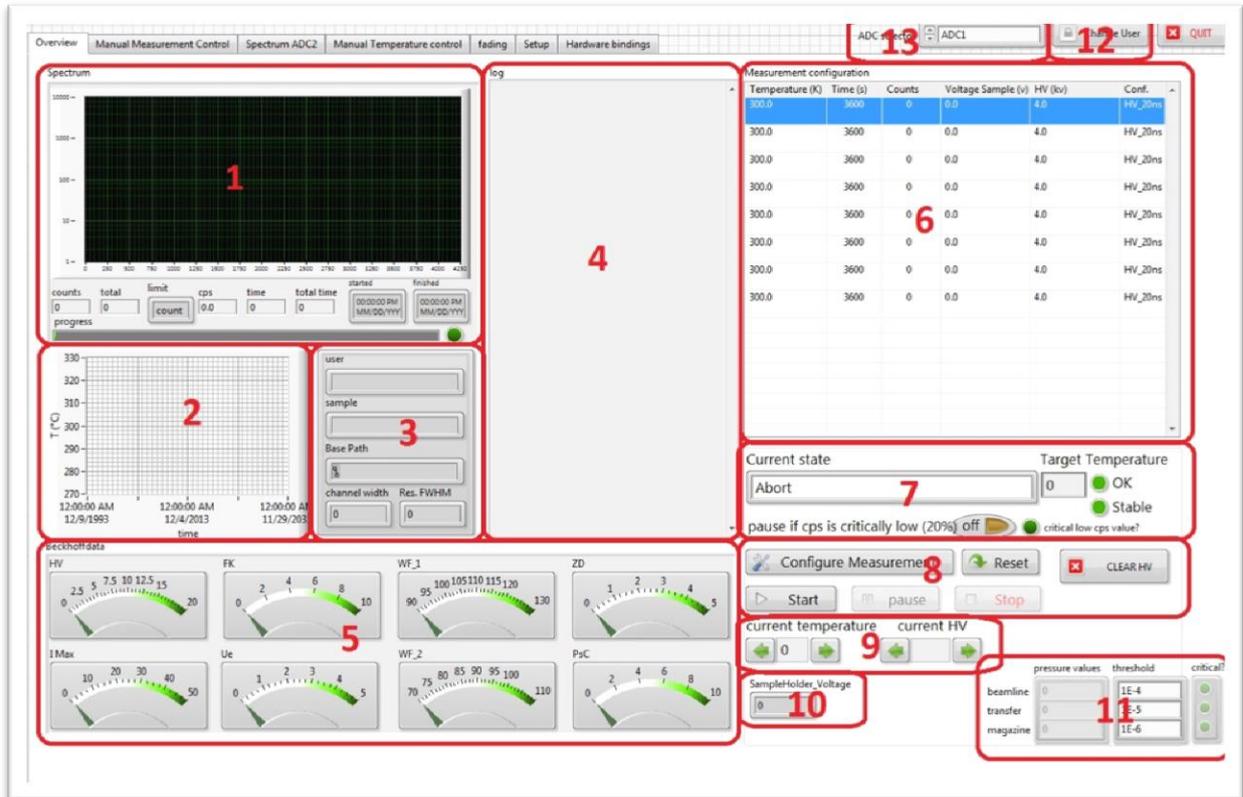


Abbildung 4-2: Screenshot Bedienoberfläche

Abbildung 4-2 zeigt den Aufbau der neuen Bedienoberfläche. Wie in Abschnitt 4.1.2.1 dargelegt, sind hier alle nötigen Informationen für eine Messung auf einen Blick ersichtlich. Unter 1 sieht man das gerade gemessene Spektrum, unter 2 den Temperaturverlauf, unter 3 die aktuelle Probe, bei 4 das Logbuch, 5 zeigt die aktuellen Hochspannungen, 6 das Messprogramm, 7 bietet Informationen über den Programmstatus, 8 und 9 sind für Benutzereingaben reserviert, 10 zeigt die Potenzialdifferenz an der Probe und 11 die Drücke der verschiedenen Druckmessröhren. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, den Benutzer zu wechseln (12) und die aktiven Eingänge zu wählen (13). Für die weitergehenden Funktionen stehen verschiedene Reiter zu Verfügung, die jeweils eine andere Benutzeroberfläche aktivieren. Im Folgenden soll beispielhaft der Reiter „Manual Measurement Control“ vorgestellt werden, für die Funktionen der anderen sei erneut auf [206] verwiesen.

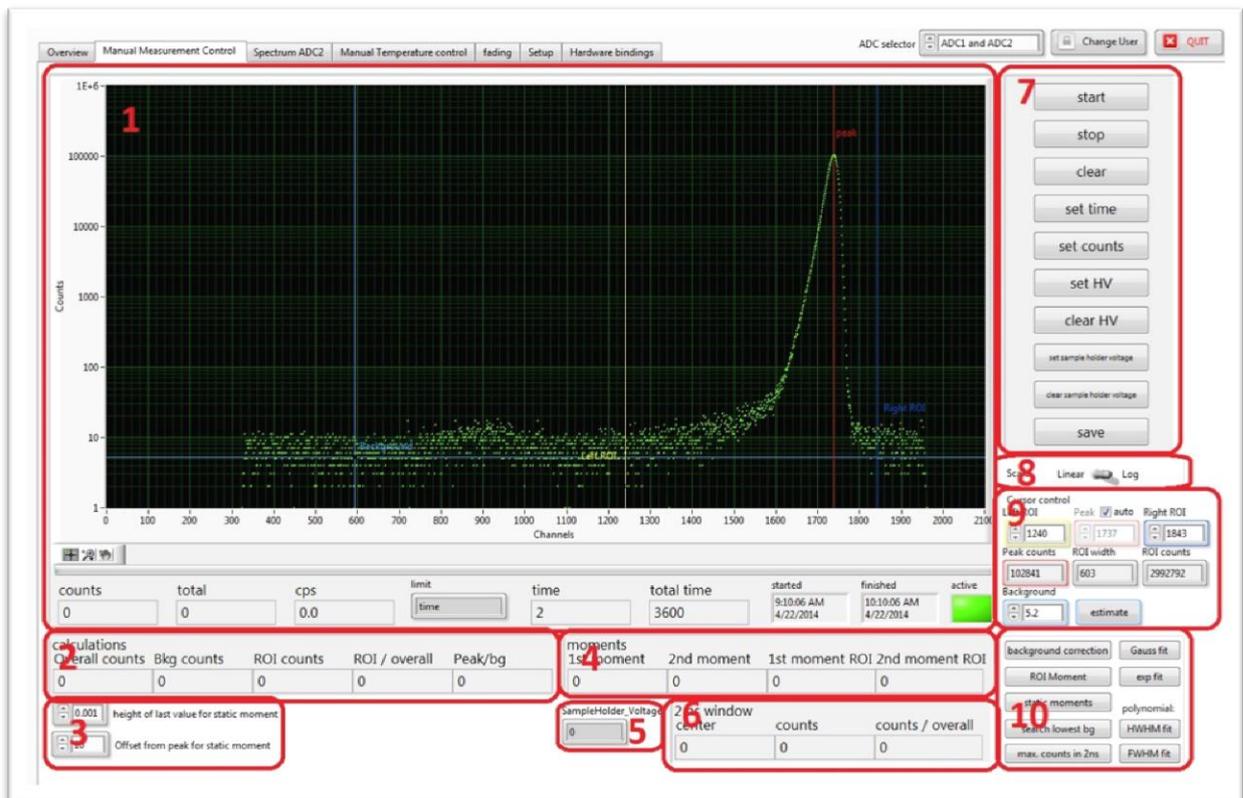


Abbildung 4-3: Reiter "Manual Measurement Control"

Dieser Reiter soll exemplarisch den neuen Funktionsumfang darstellen. Hier besteht die Möglichkeit mit den unter 7 aufgelisteten Schaltflächen den Vielkanalanalysator und die Hochspannungskomponenten zu steuern, um so Messungen durchzuführen. Das Spektrum dieser Messungen wird dann in 1 gezeigt und kann mit den Funktionen unter 9 und 10 genauer untersucht werden. Es besteht dabei die Möglichkeit ein ROI, den Peak und den Untergrund mit Markern manuell oder automatisch zu besetzen. Ausgehend von diesen können dann verschiedene Anpassungen durchgeführt werden. Diese beinhalten eine exponentielle Anpassung der Peak Flanke und Abschätzung der Lebenszeit in einem Bereich, eine Gauß Anpassung des Peaks und Berechnung von Halbwertsbreiten sowie eine Polynom Anpassung des Peaks ebenfalls mit Berechnung der Halbwertsbreite für nicht gaußförmige Spektren. Zusätzlich können automatisch folgende Kennwerte berechnet werden: Peak zu Untergrund Verhältnis, 1. und 2. Moment des Spektrums, Anteil der Ereignisse im ROI im Verhältnis zu den Gesamtereignissen und maximale Anzahl von Ereignissen in einem 2 ns Fenster und dessen Position im Spektrum. Mithilfe dieser Kennwerte lassen sich die verschiedenen Pulsungskomponenten zeitsparender einstellen, da die Ergebnisse verschiedener Konfigurationen schnell quantitativ miteinander verglichen werden können.

4.1.2.3 Logischer Aufbau der Programmierung

In diesem Abschnitt soll der grundlegende Aufbau des geschriebenen Codes veranschaulicht werden, ohne dabei jedes Teilelement explizit zu erläutern. Das Programm wurde komplett mit der grafischen Programmieroberfläche Labview® geschrieben. Im Gegensatz zu den üblichen Programmiersprachen liegt der Code somit nicht als Abfolge von geschriebenen Befehlen vor. Trotzdem wird auf die übliche Logik und bekannte Objekte zurückgegriffen. So werden Schleifen und Bedingungen als Rahmen aufgezogen und logische Befehle wie z.B. boolesche Operationen innerhalb dieser ausgeführt. Die Daten werden üblicherweise als Linien durch das Programm geführt und mit Operatoren miteinander verknüpft. Zusätzlich gibt es noch speziellere Strukturen, so wie eine Ereignisstruktur, die Ereignisse, wie z.B. das Auslösen eines Schalters, registriert und entsprechende Befehle ausführt.

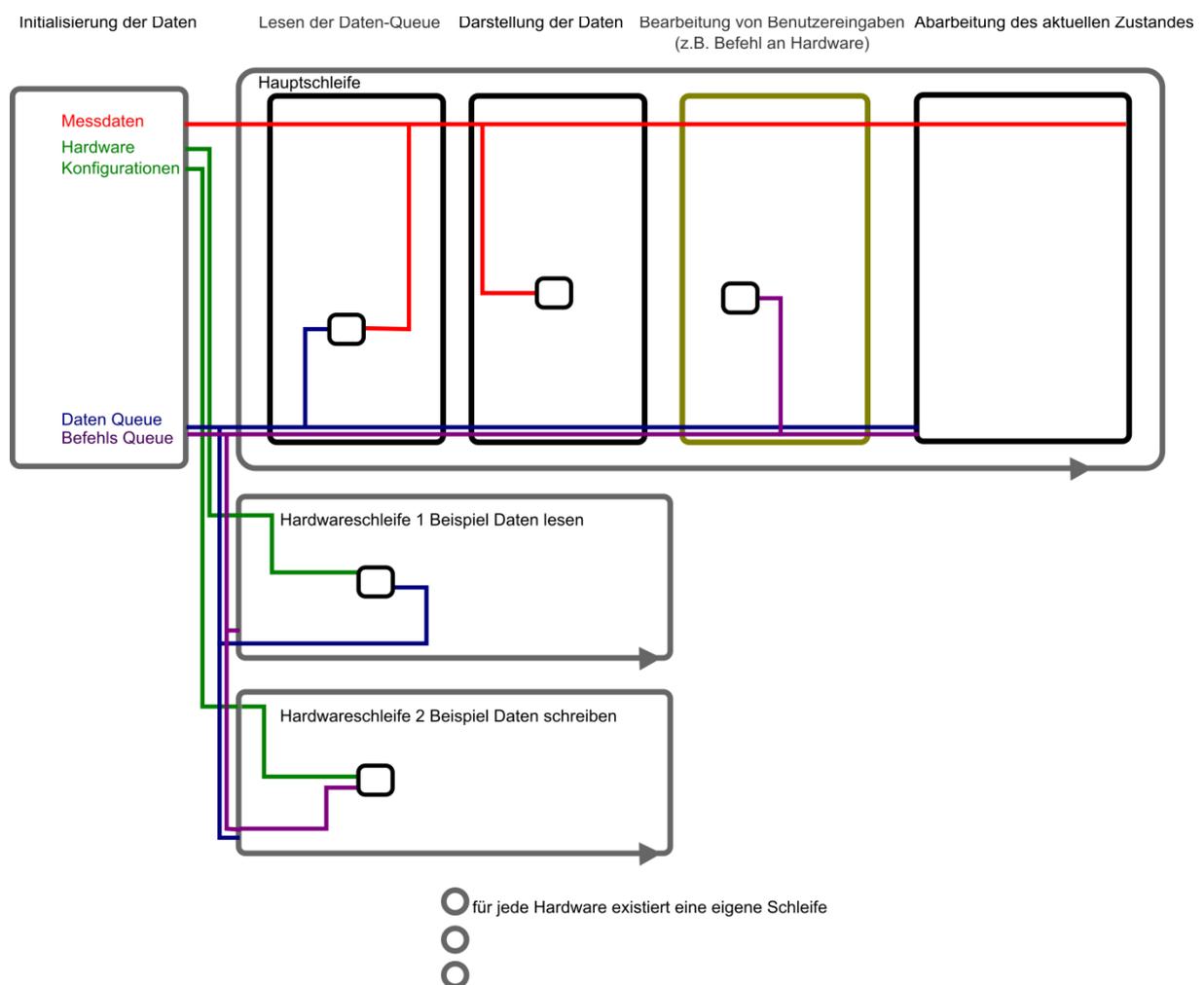


Abbildung 4-4: Aufbau des Codes

Abbildung 4-4 zeigt vereinfacht die Grundstruktur des grafischen Codes für die Ablaufsteuerung und Datenaufnahme. Nach der Initialisierung der Daten arbeitet das Programm in mehreren parallelen Schleifen, die mit unterschiedlichen Frequenzen betrieben werden können. Da es nicht nötig ist, die Hardware-Schleifen im Millisekunden Takt abzurufen und diese Abrufe außerdem sehr zeitintensiv

sind, kann auf diese Weise die Performance des Hauptprogrammes maßgeblich verbessert werden. Ein weiterer Vorteil des parallelen Aufbaus liegt in der Vierkernarchitektur der CPU des Rechners, die so effektiver genutzt werden kann und die Performance ebenfalls begünstigt. Die Kommunikation zwischen diesen Schleifen funktioniert hauptsächlich mit Queues. Dies sind lokal abrufbare Speicher, die in verschiedenen Bereichen des Programmes gelesen und geschrieben werden können. Die Daten werden dabei üblicherweise nach hinten in die Queue geschrieben und vorne ausgelesen. In den Datenqueues werden von den Hardwareschleifen bei jedem Messdurchlauf die aktuellen Messwerte geschrieben und die vorherigen überschrieben. In die Befehlsqueues werden die Befehle an die Hardwareschleifen in der Reihenfolge der Eingabe geschrieben, sodass diese nacheinander von den Hardwareschleifen abgearbeitet werden können. Die Hauptschleife des Programmes bearbeitet bei jedem Durchlauf vier Phasen. Zunächst werden die Daten mithilfe der Datenqueue gelesen, daraufhin werden sie grafisch dargestellt. Als nächstes werden Benutzereingaben und zuletzt der aktuelle Zustand bearbeitet. Mithilfe der Zustände werden die automatischen Messungen gesteuert und Messprogramme abgearbeitet. Dabei wird jeder notwendige Schritt einer Messung als Zustand durchgeführt.

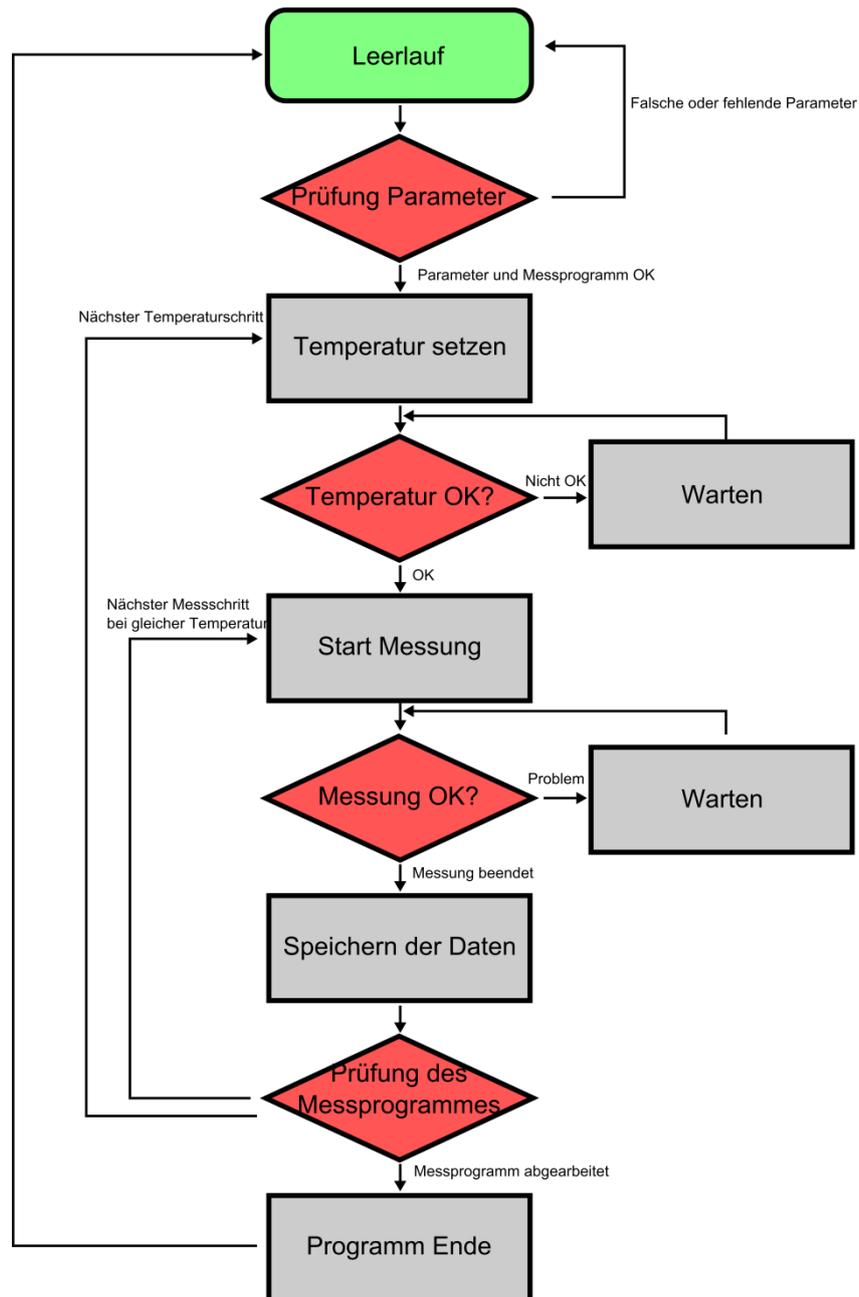


Abbildung 4-5: Programmablaufplan

Abbildung 4-5 zeigt die verschiedenen Zustände als einen vereinfachten Programmablaufplan. Der tatsächliche Programmablaufplan ist deutlich umfangreicher, da einige Operationen, wie z.B. der Start der Messung, tatsächlich aus mehreren Einzeloperationen bestehen. Für die Verdeutlichung des Funktionsprinzips der automatischen Messung ist dieser Programmablaufplan jedoch ausreichend. Das automatische Messprogramm startet aus dem Leerlauf mit einer Benutzereingabe. Daraufhin werden notwendige Parameter und das Messprogramm geprüft und das Messprogramm gestartet, wenn es keine Probleme gibt. Andernfalls wird zurück in den Leerlauf gefahren. Wenn die temperaturabhängige Steuerung aktiviert ist, wird dann die Temperatur gesetzt und so lange gewartet, bis sie stabil gehalten wird. Daraufhin wird die Messung gestartet. Wenn es während der

Messung Probleme gibt, wie eine zu geringe Zählrate, die auf einen äußeren Einfluss schließen lässt, kann die Messung unterbrochen werden und es wird so lange gewartet, bis sich die Zählrate erholt hat. Wenn die Messung fertig ist, werden die Spektren gespeichert und das Messprogramm wird darauf geprüft, ob noch weitere Messungen bei der eingestellten Temperatur zu machen sind oder ob noch eine Temperatur angefahren werden muss. Wenn beides nicht zutrifft, wird das Programm beendet und zurück in den Leerlauf gesetzt. Eine detailliertere Übersicht des geschriebenen Programmcodes befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

4.1.3 Weitere Programme im modularen Konzept

Neben dem Hauptprogramm wurden noch andere Programme ins modulare Konzept integriert um Abläufe zu vereinfachen oder den Funktionsumfang zu erhöhen. In diesem Abschnitt sollen ausgewählte Routinen kurz vorgestellt werden.

4.1.3.1 Visualisierungsprogramm

Dieses Programm kann parallel mit dem Hauptprogramm oder alleinstehend genutzt werden. Es bietet die Möglichkeit bis zu vier Spektren gleichzeitig anzuzeigen und direkt miteinander zu vergleichen. Diese Spektren können bereits gespeicherte Dateien oder das aktuell im Hauptprogramm gemessene sein. Um unterschiedliche Spektren dabei vergleichbar zu machen, gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Umwandlung:

1. Sie können auf das Maximum normiert werden, um die Form besser zu vergleichen.
2. Sie können auf der x-Achse gegeneinander verschoben werden, um immer korrekt übereinander zu liegen.
3. Die x-Achse kann klassisch als Kanalnummer oder mit gegebener Kanalbreite als Zeit angezeigt werden, um Spektren mit verschiedenen Zeitfenstern zu vergleichen.
4. Die Spektren können sowohl linear als auch logarithmisch angezeigt werden.



Abbildung 4-6: Screenshot des Visualisierungsprogramms

Abbildung 4-6 zeigt einen Screenshot des Visualisierungsprogramms, der diese Möglichkeiten verdeutlicht. Bei den Spektren handelt es sich um Messungen an vier verschiedenen Proben. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit normiert und auf einen Peakkanal gesetzt. Durch diese Möglichkeiten können qualitative Unterschiede in den Messungen ohne eine aufwendige Auswertung gemacht werden. In diesem Fall ist deutlich sichtbar, dass das gelbe und grüne Spektrum eine deutlich längere Lebenszeitkomponente mit hoher Intensität im Vergleich zu den restlichen beiden Spektren aufweisen. Zusätzlich bestehen im Visualisierungsprogramm die gleichen Auswertungsmöglichkeiten wie im Hauptprogramm unter 4.1.2.1 beschrieben, sodass zahlreiche Anpassungen möglich sind.

4.1.3.2 Datenbanken

Eine weitere Neuerung sind die von den Programmen getrennten Datenbanken, die alle in SQLite verfasst sind. In der aktuellen Konfiguration gibt es drei Datenbanken:

1. Parameter für die vom Beckhoff System gesteuerten Netzteile
2. Parameter für die benötigten Spannungen im Bereich der Pulsung
3. PID-Parameter für die Temperatursteuerung

Diese Datenbanken können sowohl von externen Editoren manuell als auch von Optimierungsprogrammen automatisch bearbeitet und ausgelesen werden. So bleiben die wichtigen Parameter jederzeit schnell zugänglich und können aktuellen Gegebenheiten angepasst werden.

4.1.3.3 Optimierungsprogramme

Die Optimierungsprogramme dienen hauptsächlich dazu die Zeit, die zur Einrichtung der Messungen benötigt wird, zu reduzieren, indem früher manuell durchgeführte Schritte automatisiert werden. Diese Schritte sind z.B. das Ausmessen der Energieverteilung der ankommenden sowie der gepulsten Positronen. Ferner können noch die Phasen und Amplituden der Pulsungskomponenten automatisch optimiert werden, um zeitsparend eine optimale Auflösungsfunktion für alle Beschleunigungsenergien zu erhalten.

4.2 Zentrierung des Positronenstrahls auf der Probe

Die zu messenden Proben und Fragestellungen für das PLEPS werden im Zuge von Weiterentwicklungen stets komplexer. Im Zuge dessen wird auch die Geometrie der Proben beeinflusst, so dass es nötig wird auch kleinere bzw. strukturierte oder inhomogene Proben zu messen. Mit der bisherigen Konfiguration des PLEPS sind diese Fragestellungen nicht zu beantworten, so dass eine Weiterentwicklung in dieser Richtung notwendig ist. Daher wird in diesem Abschnitt eine Methode beschrieben, die es ermöglicht den Strahl für alle Implantationsenergien auf einen festen Punkt zu fokussieren.

Nach der Beschleunigung der Positronen auf die gewünschte Implantationsenergie müssen sie noch eine Strecke durch den Faradaykäfig driften. Während dieser Strecke wirken sich das Führungsmagnetfeld sowie das Magnetfeld des letzten Korrekturspulenpaars auf die Flugbahn der Positronen aus. Da die Ablenkung durch die magnetischen Felder von der kinetischen Energie der Positronen abhängt, kommen sie bei einer festen Einstellung des letzten Korrekturspulenpaares bei jeder Implantationsenergie an einer anderen Stelle auf der Probe an.

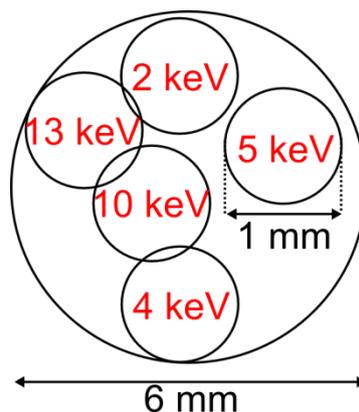


Abbildung 4-7: Beispielhafte Streuung des Positronenstrahls auf der Probe

Üblicherweise wurde eine Einstellung gewählt, in der der Positronenstrahl maximal über einen Bereich von ca. 5 – 6 mm über die Probe streut, wie in Abbildung 4-7 dargestellt. Da der Strahl selbst jedoch nur einen Durchmesser von etwa 1 – 2 mm hat, können Inhomogenitäten von Proben, wie sie

z.B. bei biologischen Proben zu erwarten sind [204], zu Messartefakten führen. Außerdem wird so nicht das volle Potenzial der minimalen Probengröße ausgenutzt und spezielle Messungen müssen am fokussierten Positronenstrahl von Fremdeinrichtungen gemessen werden [57], obwohl eine Messung am PLEPS theoretisch möglich wäre.

4.2.1 Technische Durchführung

Der Strahl kann mithilfe eines am Faradaykäfig befindlichem magnetischen Korrekturspulenpaars nach dem in 3.2.2 beschriebenen Prinzip abgelenkt und über die Proben gerastert werden. Für die Bestimmung der Position auf dem Probenhalter ist dazu noch ein spezieller, in Abbildung 4-8 skizzierter, Probenhalter notwendig. Dieser Probenhalter zeichnet sich durch einen zentimeterdicken Wolframblock mit einer durchgehenden Bohrung an der üblichen Probenposition aus. Es gibt zwei verschiedene Ausführungen dieses Probenhalters, die sich durch die Größe der Bohrung unterscheiden, welche einen Durchmesser von 1 bzw. 3 mm besitzt.

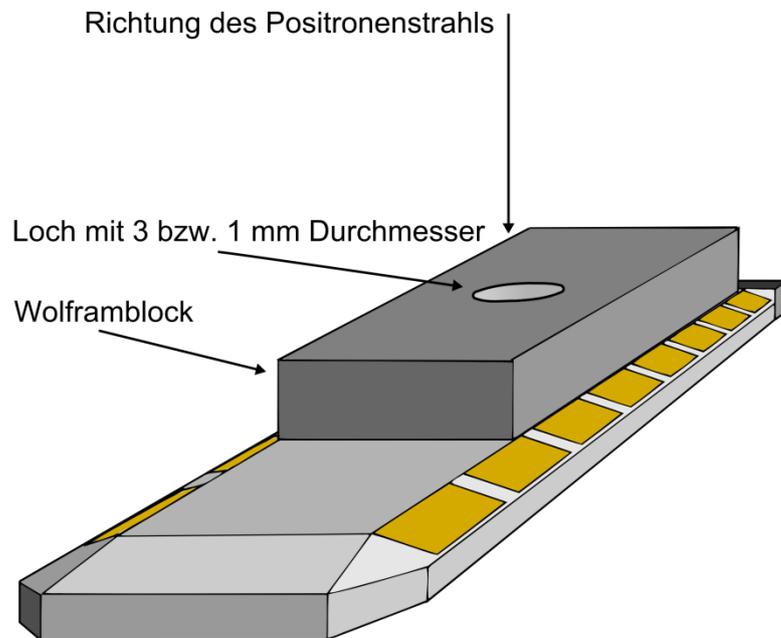


Abbildung 4-8: Spezieller Probenhalter für die Strahlzentrierung

Mithilfe dieses Probenhalters ist nun eine Zentrierung des Strahls über die maximale Zählrate möglich, die nur erreicht wird, wenn der Positronenstrahl die Bohrung zentral durchquert. Befindet sich der Positronenstrahl außerhalb des Zentrums, so wird er auf dem Wolframblock annihilieren und durch die Abschirmung des Wolframs werden nur wenige Ereignisse vom Detektor registriert, sodass die Zählrate sehr gering ist.

4.2.2 Einbindung in die Software

Die Netzteile, die die magnetischen Ablenkspulen mit Strom versorgen werden nun nicht mehr manuell, sondern automatisch über einen analogen Ausgang des Beckhoff-Systems gesteuert. Daher

ist es nun möglich, in einer Datenbank verschiedene Einstellungen für verschiedene Implantationsenergien zu speichern und vor jeder Messung anzufahren. Die optimalen Werte werden bei der Zentrierung mit dem in 4.2.1 beschriebenen Probenhalter und einem Optimierungsprogramm ermittelt. Dieses Programm kann sowohl das Beckhoffs system und damit alle Hochspannungen, als auch den Vielkanalanalysator steuern. Außerdem hat das Programm Zugriff auf die Datenbank für die Beckhoffwerte, um so die optimalen Parameter zu speichern.

Bei der Zentrierung des Strahls wird davon ausgegangen, dass es keine Nebenmaxima der Zählrate gibt und diese zur Bohrung hin monoton steigt. Aufgrund dieser Bedingungen muss der Probenbereich nicht abgerastert werden, um die optimale Position zu bestimmen, sondern es kann ein zeitsparender Algorithmus verwendet werden. Dabei wurde sich für das unter diesen Bedingungen stabile zweidimensionale Downhill-Simplex-Verfahren entschieden. Dieses bildet ein Simplex (im zweidimensionalen ein Dreieck) aus drei Wertepaaren, welches sich aufgrund der Wertedifferenzen der Eckpunkte dem Optimum nähert und sich bei Erreichen um das Optimum bis zu einem Grenzwert zusammenzieht.

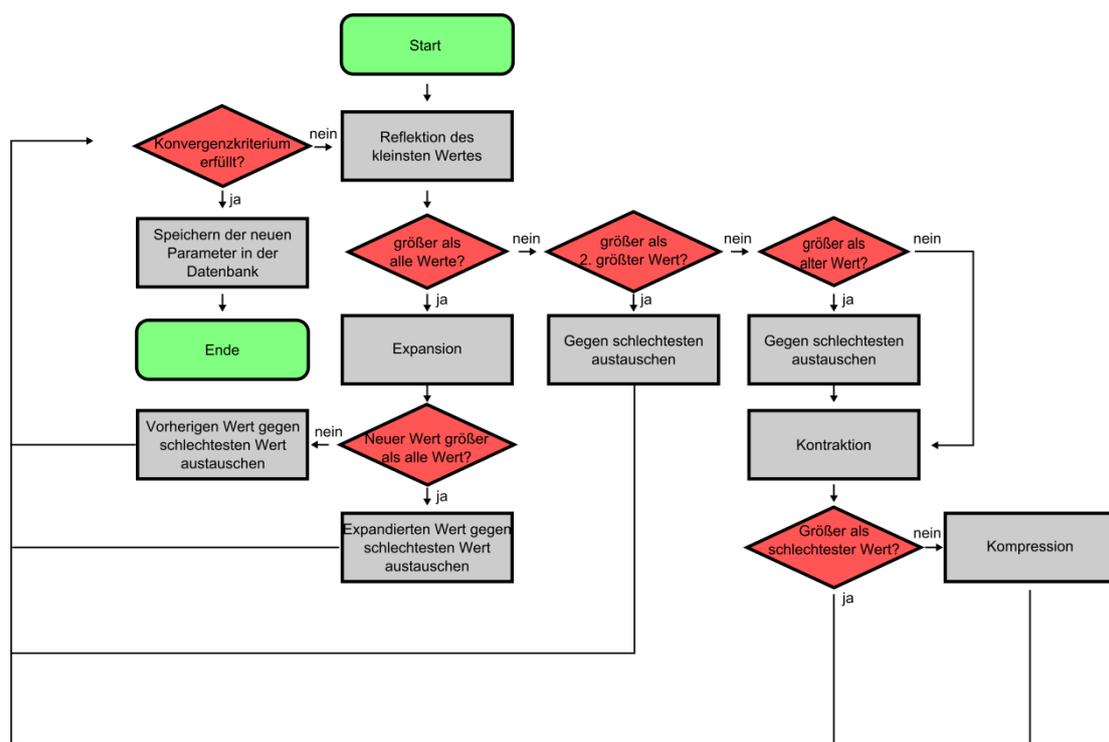


Abbildung 4-9: Für die Zentrierung genutzter Downhill-Simplex Algorithmus

Abbildung 4-9 zeigt den Programmablaufplan, nach dem der Strahl auf dem Probenhalter zentriert wird. Bei der Reflektion wird der schlechteste der drei Werte im Simplex um die Verbindungsachse der beiden anderen gespiegelt, bei der Expansion wird die Schrittweite in dieselbe Richtung verdoppelt, bei der Kontraktion wird der Abstand des schlechtesten Punktes auf die Verbindungsachse der übrigen Punkte um die Hälfte reduziert und bei der Kompression wird der

Abstand der beiden schlechtesten Punkte auf den besten Punkt um die Hälfte reduziert. Am Ende eines jeden Durchlaufes wird als Konvergenzkriterium überprüft, ob mindestens einer der Punkte nun eine definierte höhere Zählrate aufweist. Wenn sich bei keinem der Punkte eine Zählratensteigerung um eine definierte absolute Zahl ergeben hat, wird der Algorithmus nach dem Speichern der neuen besten Einstellungen beendet. Auf diese Art und Weise bietet dieses Optimierungsprogramm für jede Implantationsenergie die optimalen Einstellungen für das letzte Korrekturspulenpaar, welche von dem Hauptprogramm abgerufen und eingestellt werden können.

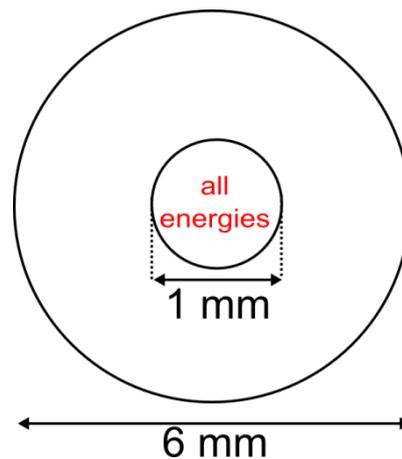


Abbildung 4-10: Zentrierter Strahl nach der Optimierung

4.3 Temperatursteuerung

Mithilfe der Positronenlebenszeitspektroskopie können neben dem freien Volumen auch Glasübergangstemperaturen in Polymeren mit temperaturabhängigen Messungen bestimmt werden. Die Glasübergangstemperatur ist von grundlegender Bedeutung für die Charakterisierung eines Polymers und die spätere Anwendung. Diese wurde für einige Polymerbulkproben aus Poly(ethylen-alt-propylen) (PEP) [11], [53] oder Teflon AF® [193] bereits in konventionellen PALS Messungen in Kiel experimentell ermittelt, um Rückschlüsse auf die Mobilität der Ketten zu erhalten. Tiefenaufgelöste und temperaturabhängige Messungen erlauben es diese Informationen mit vorherigen Messungen des freien Volumens in Teflon AF®/Silizium Grenzflächen und Interphasen [11] zu verknüpfen. Mit so einer Messung ist es möglich die Glasübergangstemperatur und damit die Mobilität der Polymerketten tiefenaufgelöst zu bestimmen. So besteht in der Messmethode eine Möglichkeit Einflüsse der Grenzflächen auf die Mobilität der Ketten zu bestimmen und so mehr Verständnis für die Eigenschaften von Polymerkompositen zu erlangen, um sie in Zukunft gezielter zu entwickeln.

4.3.1 Technische Umsetzung

Der Einbau eines heiz- und kühlbaren Probenhalters ist im PLEPS problematisch, da die gesamte Probenstation auf einer Hochspannung von bis zu 20 kV liegt. Es wurde sich daher für einen kommerziellen Kryostaten der Firma Cryovac entschieden, der elektrisch vom Probenhalter isoliert

wurde, ohne jedoch den thermischen Kontakt zu stark negativ zu beeinflussen. Dies ist problematisch, da die besten thermischen Leiter wie Kupfer oder Silber ebenfalls elektrische Leiter sind, aufgrund der guten thermischen Leitfähigkeit von freien Elektronen. Für die Anforderung muss also auf ein Material zurückgegriffen werden, das Wärme ausschließlich durch Phononen leitet. Verwirklicht wurde dies durch einen etwa 5 cm dicken Saphirblock zwischen Probenstation und Kryostat. Aufgrund dieser Bauweise ist aber besonders bei sehr hohen Temperaturen mit Temperaturdifferenzen zwischen Probenstation und Kryostat zu rechnen. Da man die Temperatur an der Probenstation während der Messungen in der aktuellen Konfiguration nicht bestimmen kann, ist es notwendig eine Kalibrierung über den gesamten Temperaturbereich durchzuführen.

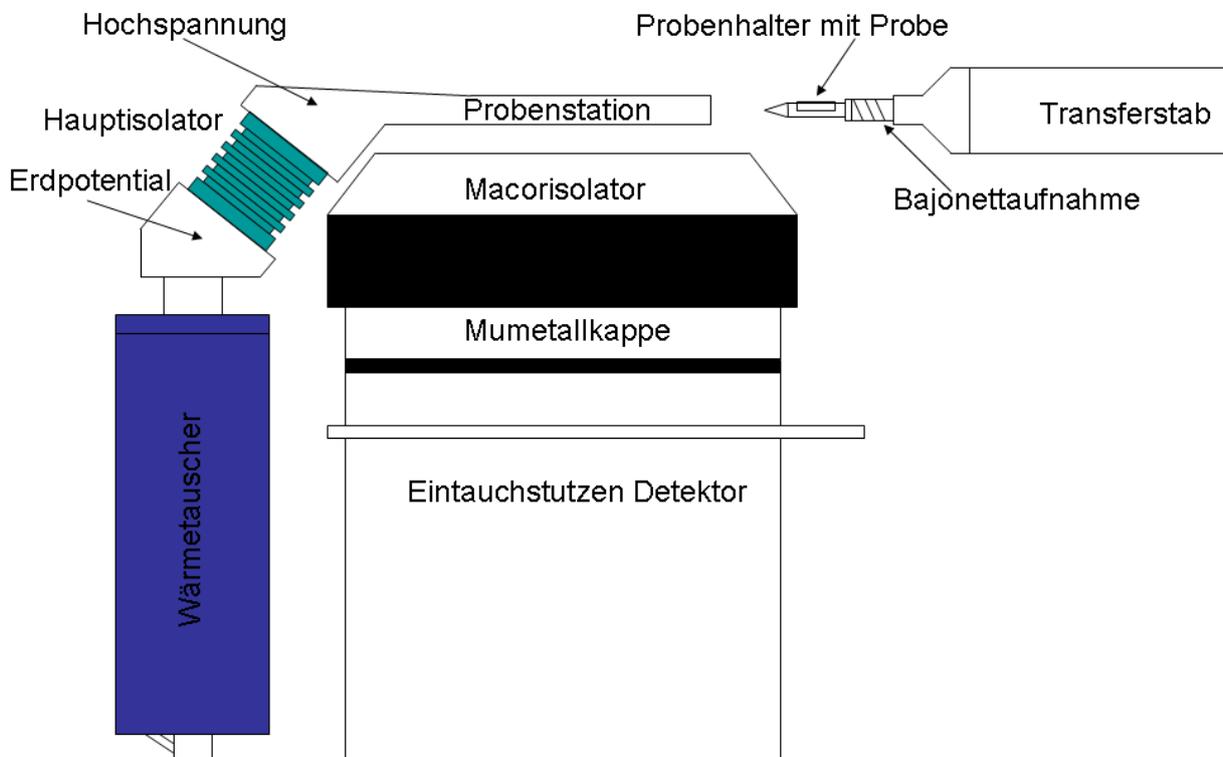


Abbildung 4-11: Probenhalter PLEPS

Der prinzipielle Aufbau des Probenhalters ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Der Kryostat befindet sich seitlich des Probenhalters auf Erdpotential und ist mit dem Hauptisolator aus Saphir mit der auf Hochspannung liegenden Probenstation verbunden. Der Kryostat kann elektrisch geheizt und außerdem mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium gekühlt werden. Die Proben werden mit einem Transferstab in die Probenstation gebracht. Unterhalb dieser befinden sich ein Macorisolator und der mit Mumetall abgeschirmte Detektor. Der genaue Aufbau der Probenstation mit dem integrierten Kryostaten ist in [15] ausführlich beschrieben, hier soll lediglich noch erwähnt werden,

dass neben dem Kryostaten noch ein Temperaturcontroller, ein gesteuertes Motorstellventil sowie eine Pumpe für das Kühlmittel (meist flüssiger Stickstoff) benötigt werden.

4.3.2 Temperaturkalibrierung

Da die Temperatur der Probenstation während der Messung nicht direkt bestimmt werden kann, sondern nur indirekt über die Temperatur des Kryostaten, muss eine Kalibrierung mit einem speziellen Probenhalter durchgeführt werden. An diesem ist ein PT100 Temperaturmesswiderstand angebracht, der noch zusätzlich von einem Kupferblock umschlossen ist, um Wärmeverluste durch Abstrahlen am Messwiderstand zu verhindern. Zur thermischen Ankopplung an den Probenhalter wird Wärmeleitpaste benutzt. So wird sichergestellt, dass der PT100 Messwiderstand samt Kupferblock die gleiche Temperatur hat wie der Probenhalter. Bei der tatsächlichen Temperatur von späteren Proben muss noch beachtet werden, dass diese mit einem Streifen Teflon Klebeband auf dem Probenhalter befestigt werden und eventuell eine von der Kalibrierung abweichende Temperatur besitzen können. Daher ist bei der Montage von Proben für temperaturabhängige Messungen besonders auf gute thermische Kontaktierung zu achten.

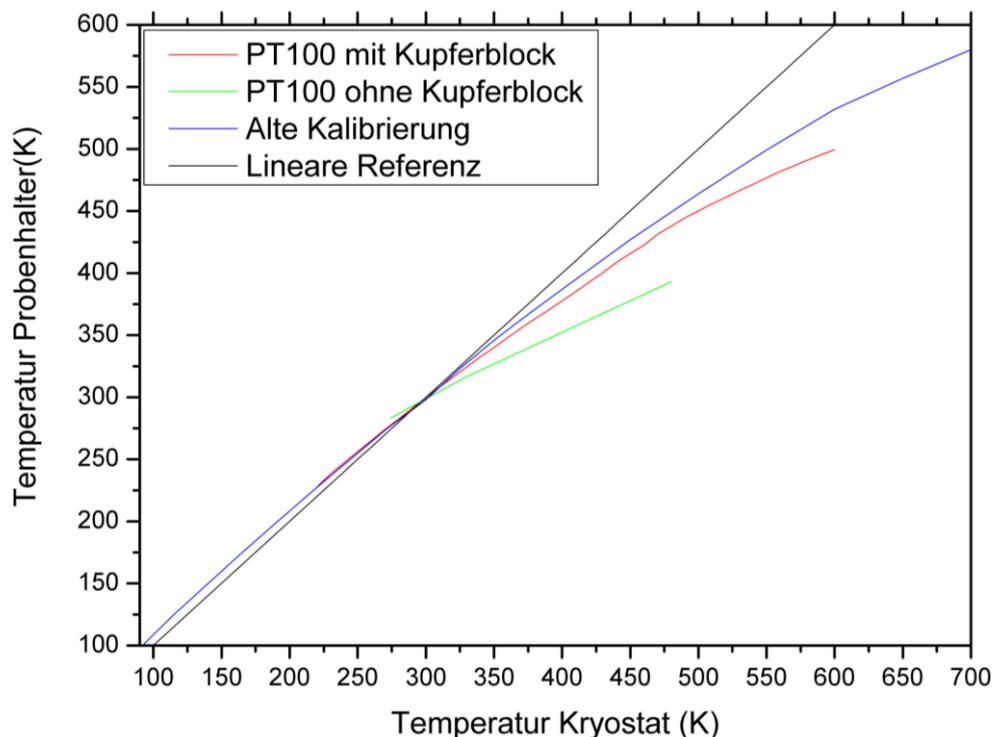


Abbildung 4-12: Kalibrierkurven des Kryostaten

Abbildung 4-12 zeigt verschiedene Ansätze für die Ermittlung der Kalibrierkurve. Die grüne Linie zeigt die Kalibrierung mit einem PT100 Messwiderstand, der mit Wärmезement auf einen normalen Probenhalter aufgebracht wurde. Diese Messung wurde ohne äußeres Vakuum erstellt. Die rote Kurve zeigt die Kalibrierung mit derselben Probe, nur diesmal wurde das PT100 mit einem

Kupferblock umschlossen und die Messung in einem Vakuum von etwa 10^{-6} mbar erstellt. Die blaue Kurve zeigt die ursprüngliche Kalibrierung aus [15]. Die schwarze Kurve zeigt lediglich eine lineare Referenzkurve. Während der Messungen fiel auf, dass sich besonders bei niedrigen Temperaturen das fehlende Vakuum bemerkbar macht, da kondensiertes und gefrorenes Wasser die Wärmeleitung zur Probenstation merklich beeinflusst und Wärmeverluste durch Konvektion dominant sind. Bei höheren Temperaturen sind hingegen die thermische Ankopplung und die Verluste durch Wärmestrahlung entscheidend, die unabhängig vom Vakuum sind. Die rote Kurve liegt hier noch leicht unter dem Wert der ursprünglichen Kalibrierung aus [15]. Dies liegt daran, dass in diesem Aufbau ein anderer Probenhalter benutzt wurde und sich daher die thermische Ankopplung des Thermoelements an den Probenhalter unterscheidet. Daher ist diese Messung ein gutes Indiz dafür, in welchem Bereich die spätere Probentemperatur von der Kalibrierung abweichen kann. Es sind jedoch weitere Messungen notwendig, um diesen Effekt genau zu quantifizieren. Neben der Umrechnung der Probentemperatur aus der Kryostattemperatur muss ebenfalls ermittelt werden, wie lange es jeweils dauert, bis die Probentemperatur erreicht ist. Nur so können die Haltezeiten der Temperatur vor dem Start der Messungen korrekt eingegeben werden. Dafür musste keine gesonderte Messung gemacht werden, sondern die Messergebnisse lediglich über die Zeit aufgetragen werden.

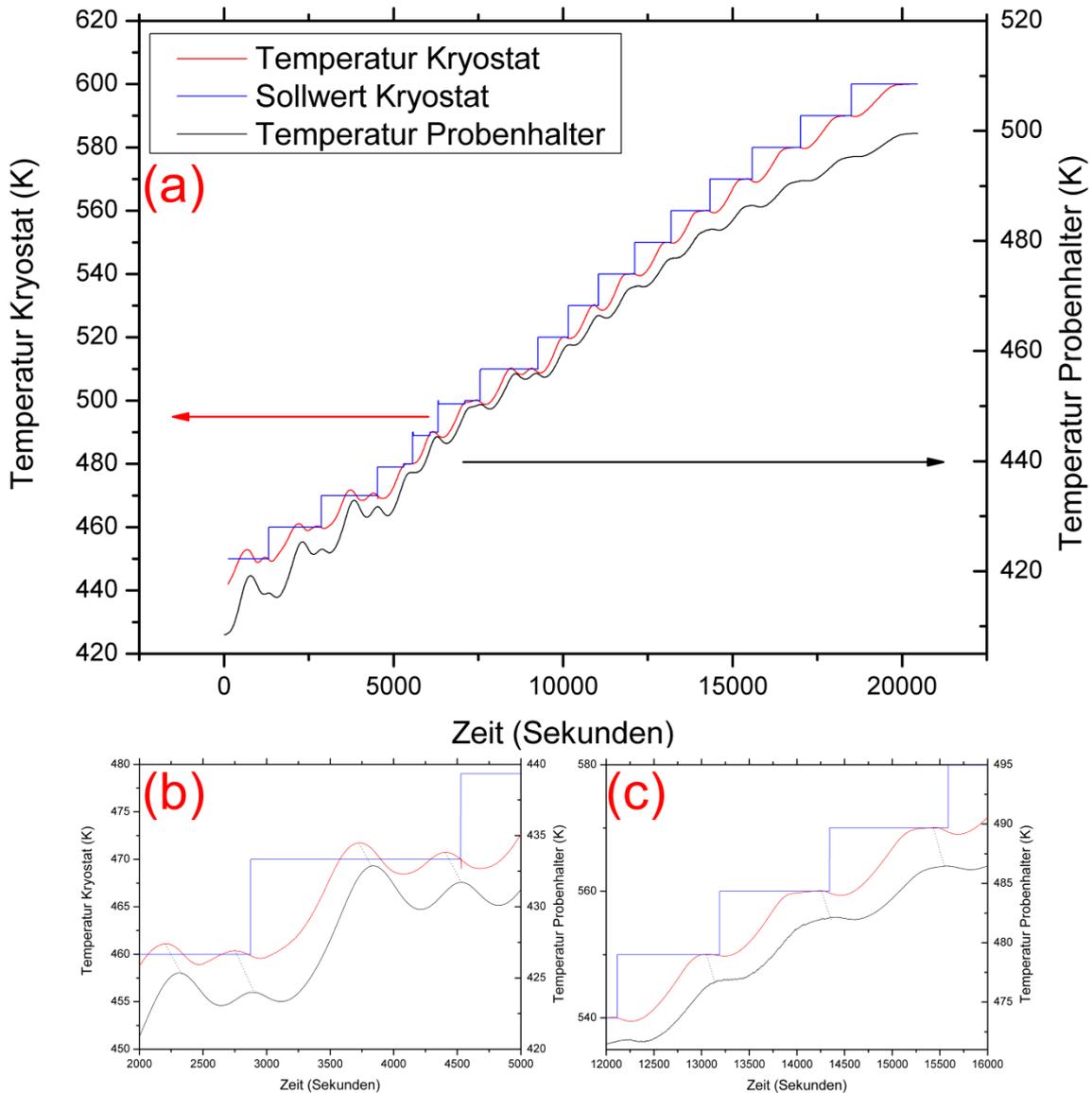


Abbildung 4-13: Zeitlicher Verlauf der Temperatur. a) Übersicht über den Bereich von 450 bis 600 K, b) Ausschnitt um 470 K, c) Ausschnitt um 560 K

Abbildung 4-13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur am Kryostaten und am Probenhalter sowie den jeweils eingestellten Sollwert. Teilgraph a) zeigt dabei den großen Bereich von 450 K bis 600 K eingestellte Temperatur am Kryostaten. Um für verschiedene Bereiche die Haltezeit abzuschätzen, sind unter b) und c) zwei Teilausschnitte vergrößert dargestellt. Man sieht, dass der Temperaturverlauf an der Probenstation qualitativ dem am Kryostaten entspricht. Daher kann an Fixpunkten die zeitliche Differenz abgeschätzt werden. In diesem Fall wurden die jeweiligen Maxima der Überschwingungen bzw. das Erreichen der Plateauwerte genommen. In den Graphen verbinden die gestrichelten Linien diese Punkte des Temperaturverlaufs am Kryostaten mit denen des Temperaturverlaufes am Probenhalter. Die so ermittelte zeitliche Differenz liegt zwischen 100 und 150 Sekunden. Um korrekt zu messen, sollte daher die Temperatur am Kryostaten in diesem

Temperaturbereich mindestens drei Minuten gehalten werden, bevor mit Messungen begonnen werden kann.

4.3.3 Einbindung in die Software

Die Regelung der Temperatur wird direkt vom Temperaturcontroller des Kryostaten gesteuert. Dieser misst die Temperatur am Kryostaten über einen RhFe Messwiderstand mit einem festen Messstrom. Über eine Vierpunktmessung wird dann der Spannungsabfall am Messwiderstand gemessen, der wie der elektrische Widerstand mit steigender Temperatur zunimmt. Der Temperaturcontroller hat zwei Möglichkeiten die Temperatur am Kryostaten zu regeln. Zum einen kann er die Heizleistung variieren und zum anderen das Ventil für den Stickstoffdurchfluss steuern. Für jede dieser Möglichkeiten können Parameter vorgegeben werden, die der Controller für die Regelung nutzt. Diese Parameter sind eine Grundleistung (Biasvoltage), die in einem vorgegebenen Bereich (gain) geregelt werden sollen. Außerdem können noch Integrations- und Differentiationszeiten eingegeben werden. In der Praxis werden das Stickstoffventil und damit der Stickstoffdurchfluss auf einen festen Wert gesetzt und die Regelung nur mit der Heizung durchgeführt.

Vor dem Betrieb müssen daher folgende Kalibrierungen durchgeführt werden.

1. Kalibrierung des internen AD-Wandlers für eine korrekte Bestimmung der Spannung über dem Messwiderstand.
2. Kalibrierung der Spannungswerte zu den zugehörigen Temperaturen des Kryostaten. Dafür bietet der Temperaturcontroller eine Tabelle mit bis zu 100 Wertepaaren, zwischen denen er dann linear iteriert.
3. Ermitteln von korrekten PID-Parametern für verschiedene Temperaturbereiche. Dies ist wichtig, weil das System bei niedrigen Temperaturen anders reagiert, da die Strahlungsverluste viel geringer sind. Außerdem muss die Grundleistung an die Temperatur angepasst werden, damit eine vernünftige Regelung möglich ist.

Wie diese Schritte durchzuführen sind, ist in [206] genau beschrieben.

Die neue Software übernimmt also nicht die Temperaturregelung, sondern übergibt Sollwerte an den Temperaturcontroller. Bei jeder neu eingestellten Temperatur sucht das Programm zusätzlich die optimalen PID Parameter aus einer vorher erstellten Datenbank und übermittelt sie ebenfalls. Außerdem liest das Programm in einem einstellbaren zeitlichen Intervall Temperatur und Sollwert vom Temperaturcontroller und zeigt sie dem Benutzer an. Der Benutzer hat die Möglichkeit eine Temperatur manuell einzustellen oder Temperaturprogramme zu erstellen, in denen automatisch verschiedene Temperaturen angefahren werden, um dort Messungen mit verschiedenen Implantationsenergien durchzuführen. Für diese automatischen Messungen hat der Benutzer die

Möglichkeit ein Temperaturintervall, in denen Schwankungen erlaubt sind, und eine Haltezeit für dieses Intervall, bevor die Messung starten soll, einzugeben.

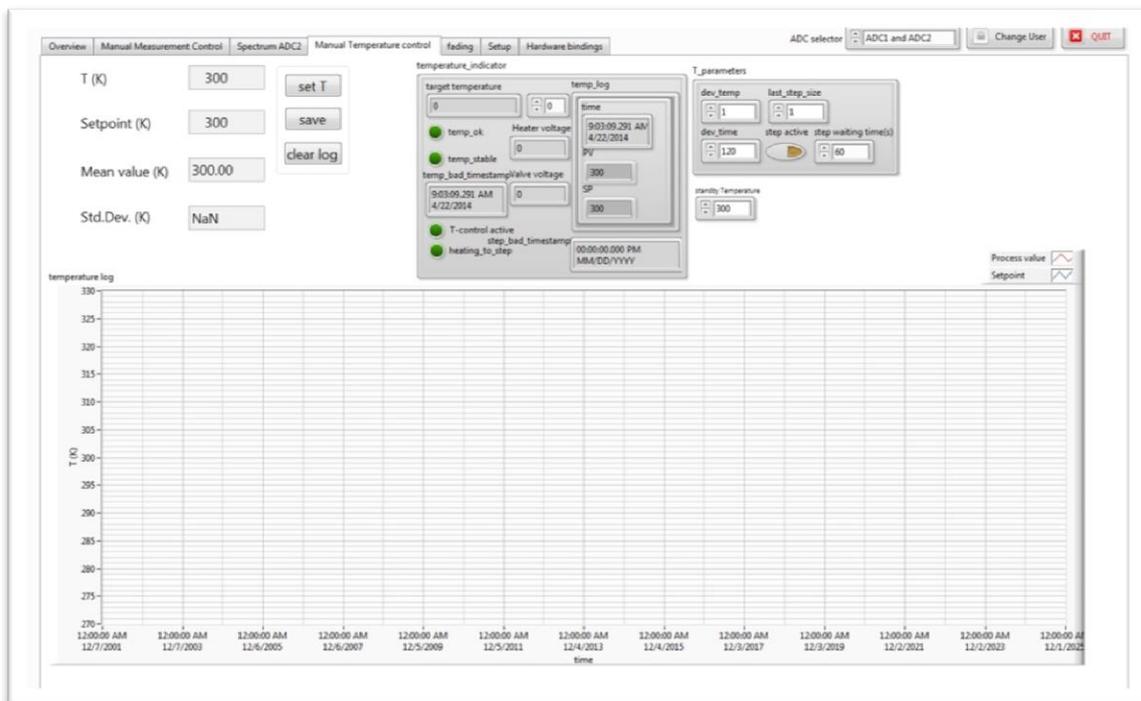


Abbildung 4-14: Temperatursteuerung

Eine genaue Beschreibung der Benutzereingaben, die in Abbildung 4-14 möglich sind, ist ebenfalls in [206] zu finden.

4.4 Erweiterung des Zeitfensters

Das PLEPS wurde ursprünglich für die Untersuchung von Defekten in Halbleitern und Metallen konzipiert und optimiert. Deren größte Positronen Annihilationslebenszeit ist üblich im Bereich von maximal einigen hundert Pikosekunden und deshalb bereits nach einigen ns komplett in den Untergrund abgefallen, sodass die Wahl des 20 ns Zeitfensters keine Probleme darstellt. Nach den Erfahrungen aus einigen Jahren des Nutzerbetriebs sind allerdings die Anforderungen an das PLEPS gewachsen und neue Polymertypen mit großen freien Volumen sind mit in den Fokus der Untersuchung gerückt. Ein Beispiel ist das hochpermeable PIM-1, welches eine lange Lebenszeitkomponente von mehr als 5 ns aufweist. Dies führt zu Problemen mit dem 20 ns Zeitfenster, da sie innerhalb der 20 ns nicht komplett in den Untergrund abfällt und so aufgrund der Periodizität mit in die nächste Periode fällt und dort den Gesamtuntergrund merklich erhöht. Zwar ist es möglich, diese Erhöhung des Untergrundes zu berechnen und zu korrigieren, wenn der korrekte Untergrund bekannt ist, allerdings ist dieser nicht immer bekannt und muss geschätzt werden, was zu einer zusätzlichen Unsicherheit in der Auswertung führt. Ein weiterer Nachteil des 20 ns Zeitfensters für diese Auswertung ist eine Verschlechterung des Peak zu Untergrundverhältnisses.

Dieses ist neben der Zeitauflösung wichtig, um verschiedene Lebenszeitkomponenten sicher unterscheiden zu können, wie Istratov et al. In ihren theoretischen Berechnungen darlegen [207]. In der gleichen Arbeit zeigen die Autoren, dass die Länge des Zeitfensters auch direkt die mögliche Auftrennung des exponentiellen Zerfalls in verschiedene Komponenten erschweren kann.

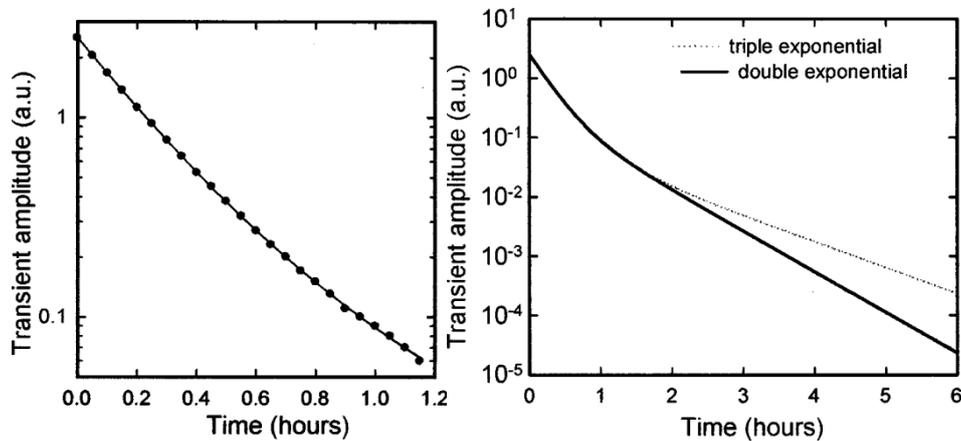


Abbildung 4-15: Vergleich von zwei verschiedenen Zeitfenstern

Abbildung 4-15, entnommen aus [207], illustriert diese Problemstellung anschaulich. Auf der linken Seite wurden 24 Datenpunkte mit zwei verschiedenen exponentiellen Funktionen mit zwei bzw. drei Komponenten angepasst. Sie zeigen in dem Zeitfenster von 1,2 Stunden keine Unterschiede. Auf der rechten Seite sind dieselben Funktionen in einem Zeitfenster von 6 Stunden dargestellt und die Unterschiede sind deutlich sichtbar. Dieses Problem lässt sich analog auf die Positronen Annihilationslebenszeiten übertragen und zeigt, dass das Zeitfenster ausreichend groß gewählt werden muss, um lange Komponenten sicher unterscheiden zu können. Außerdem hat Ravelli in zahlreichen Simulationen dargelegt, dass rückgestreute Positronen ebenfalls in einem Zeitbereich von etwa 20 ns im PLEPS annihilieren können und so für Artefakte in der folgenden Periode sorgen. Ein längeres Zeitfenster würde diese Artefakte aus dem für die Messung relevanten Bereich schieben [203].

4.4.1 Technische Umsetzung

Die technische und elektronische Umsetzung wurde von Luca Ravelli im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt und dort ausführlich beschrieben [203]. Hier sollen nur kurz die technischen Neuerungen umrissen werden. Die wichtigste bauliche Veränderung ist die Erweiterung des Choppers. Dieser wird nicht mehr wie üblich mit zwei Blenden und zwei Ablenkplattenpaaren sondern mit drei Blenden und drei Ablenkplattenpaaren betrieben. Das dritte Ablenkplattenpaar wird nun nicht mehr wie die anderen mit einem 50 MHz Sinussignal sondern mit einem 25 MHz Pulsmodul betrieben. So wird es jeden zweiten Puls, den die ersten Plattenpaare durchlassen, ausblenden. Auf diese Weise wird in einem 40 ns Zeitfenster nur noch ein Puls durchgelassen. Damit durch diese Art

des Betriebes nicht die Hälfte der Zählrate verloren geht, wird der Vorbuncher mit einem 25 MHz Sägezahnsignal betrieben, sodass die meisten Positronen in ein Intervall gedrückt werden, welches vom Chopper nicht ausgeblendet wird. Dadurch sind auch keine baulichen Veränderungen am Hauptbuncher nötig und er kann weiterhin mit seiner Resonanzfrequenz von 50 MHz betrieben werden. Auf diese Weise bleibt die ausgezeichnete Zeitauflösung fast erhalten und man erreicht weiterhin sehr enge Pulsbreiten von < 200 ps bei einem verbesserten Peak zu Untergrundverhältnis von bis zu $1:10^5$.

4.4.2 Einbindung in die Software

Da die Umstellung weitestgehend auf den geänderten Komponenten sowie der erweiterten Elektronik beruht, gestaltet sich die Einbindung in die Software relativ simpel. Es ist nur darauf zu achten, dass die richtige Anzahl von Kanälen ausgelesen wird, da es sich anbietet die Anzahl der genutzten VKA Kanäle für die Verdopplung des Zeitfensters ebenfalls zu verdoppeln. Dadurch bleibt die Kanaleichung von 12,5 ps pro Kanal erhalten und es gibt keine Probleme bei der Bestimmung von sehr kurzen Lebenszeiten.

Für die Verarbeitung und Auswertung der neuen Daten muss noch das Auswertungsprogramm POSWIN bzw. die Fitroutine POSFIT angepasst werden. Diese ist in Fortran geschrieben und auf Spektren mit 1600 Kanälen optimiert. Diese Begrenzung in den maximalen Arraygrößen muss einmalig auf 3200 erhöht werden, bevor die Auswertung der Daten erfolgen kann.

5 Anwendungen der Weiterentwicklungen

In diesem Kapitel sollen Ergebnisse von Messungen aus der aktuellen Polymerforschung die Notwendigkeit und Funktionalität der in Kapitel 4 vorgestellten Erweiterungen belegen. Die Messungen dafür wurden hauptsächlich an high free Volume Polymeren, wie PIM-1 oder Teflon AF®, auf denen besonders in der aktuellen Membranforschung ein großer Fokus liegt, durchgeführt. Außerdem wurden Messungen an dünnen Teflon AF® Filmen auf Si durchgeführt, welche ein gutes Modellsystem für das Verständnis von Polymergrenzflächen sind.

5.1 Lebenszeitmessungen mit dem 40 ns Zeitfenster

Dieser Abschnitt soll Messergebnisse an verschiedenen Systemen bei einer festen Implantationstiefe vorstellen und so die Vorteile des erweiterten Zeitfensters belegen. Als erstes sollen dabei die Spektren der p-SiC Referenzprobe mit den verschiedenen Einstellungen des Zeitfensters verglichen werden. Danach wird an 3 ausgewählten Beispielen aus der aktuellen Materialforschung die Eignung des PLEPS für die Charakterisierung von neuartigen Materialien gezeigt.

5.1.1 p-SiC Referenzspektren

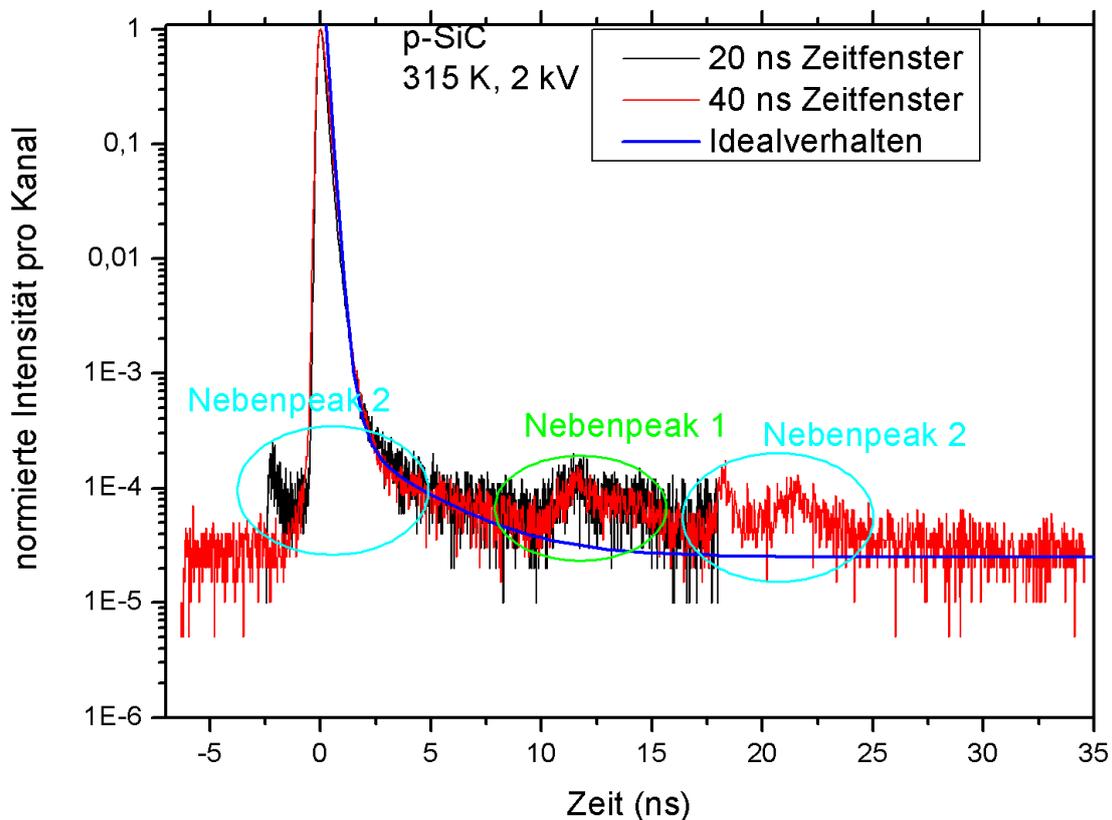


Abbildung 5-1: Vergleich der verschiedenen Zeitfenster bei p-SiC mit 2 keV Implantationsenergie

Die Abbildung 5-1 zeigt zwei am PLEPS aufgenommene Spektren von positiv dotiertem Siliziumcarbid (p-SiC), welches als Referenzprobe genommen wird um die Funktionalität des 40 ns Zeitfensters zu

testen, da die Lebenszeitkomponenten sehr gut bekannt sind und sich über die Zeit nicht verändern. Es besitzt eine bulk Lebenszeitkomponente von 145 ps und eine Oberflächenlebenszeit von 385 ps. Der durch diese Lebenszeiten bedingte exponentielle Abfall ist als blaue Linie in das Spektrum eingezeichnet.

In der Abbildung liegen das mit dem herkömmlichen 20 ns Zeitfenster aufgenommene Spektrum (schwarz) und das mit dem neuen 40 ns Zeitfenster Aufgenommene (rot) normiert übereinander, so dass sie direkt verglichen werden können. Dadurch, dass einige Komponenten, wie der Hauptbuncher, auch beim 40 ns Zeitfenster noch mit einer Frequenz von 50 MHz arbeiten, ist ein zweiter Peak 20 ns nach dem ersten Peak bei dem 40 ns Zeitfenster zu erwarten. Dieser wird jedoch von dem neuen Chopper so weit unterdrückt, dass er im Spektrum nicht mehr zu erkennen ist.

Bei beiden Spektren sind, neben dem Hauptpeak, als Nebenpeaks bezeichnete lokale Maxima zu sehen, die ein Ergebnis von reflektierten und in der Probenkammer annihilierenden Positronen sind. Die exakte Herkunft hat Luca Ravelli im Rahmen seiner Dissertation [203] durch Simulationen nachgewiesen. Beide Nebenpeaks machen sich erst bei einem Peak zu Untergrundverhältnis von 1:10000 bemerkbar und können gegebenenfalls die Auswertung erschweren.

Besonders problematisch sind dabei Nebenpeaks mit einer Zeitverschiebung von etwa 20 ns, da sie im 20 ns Zeitfenster dann die Form des Peaks manipulieren können und so die Bestimmung einer korrekten Auflösungsfunktion sehr schwierig gestalten. Genau dieses Problem zeigt sich in Abbildung 5-1 an dem in Cyan markierten Nebenpeak 2. Dieser Nebenpeak, welches im roten Spektrum des 40 ns Zeitfensters bei etwa 25 ns liegt, befindet sich beim schwarzen Spektrum des 20 ns Zeitfensters genau unter dem Peak. Dieses Problem besteht beim 40 ns Zeitfenster nicht mehr.

Außerdem ist der Untergrund beim roten Spektrum geringer, sodass auch Messungen von kurzen Lebenszeiten, die kein 40 ns Zeitfenster benötigen, von einem längeren Zeitfenster profitieren können. Die folgenden Messungen zeigen die Vorteile des 40 ns Zeitfensters für die hochpermeablen Polymere Teflon AF® und PIM-1 sowie einem Film aus geordneten, mit Dodekanthiol umhüllten Gold Nanopartikeln.

5.1.2 Teflon AF®

Teflon AF® ist aufgrund seines hohen intrinsischen freien Volumens ein vielversprechendes Membranpolymer und auch ein geeignetes Material um die Notwendigkeit des 40 ns Zeitfensters zu demonstrieren. Diese Messungen sollen an vorherige Messungen im bulk [14] und auch in dünnen Filmen am PLEPS [21] mit dem 20 ns Zeitfenster anknüpfen und die Ergebnisse ergänzen.

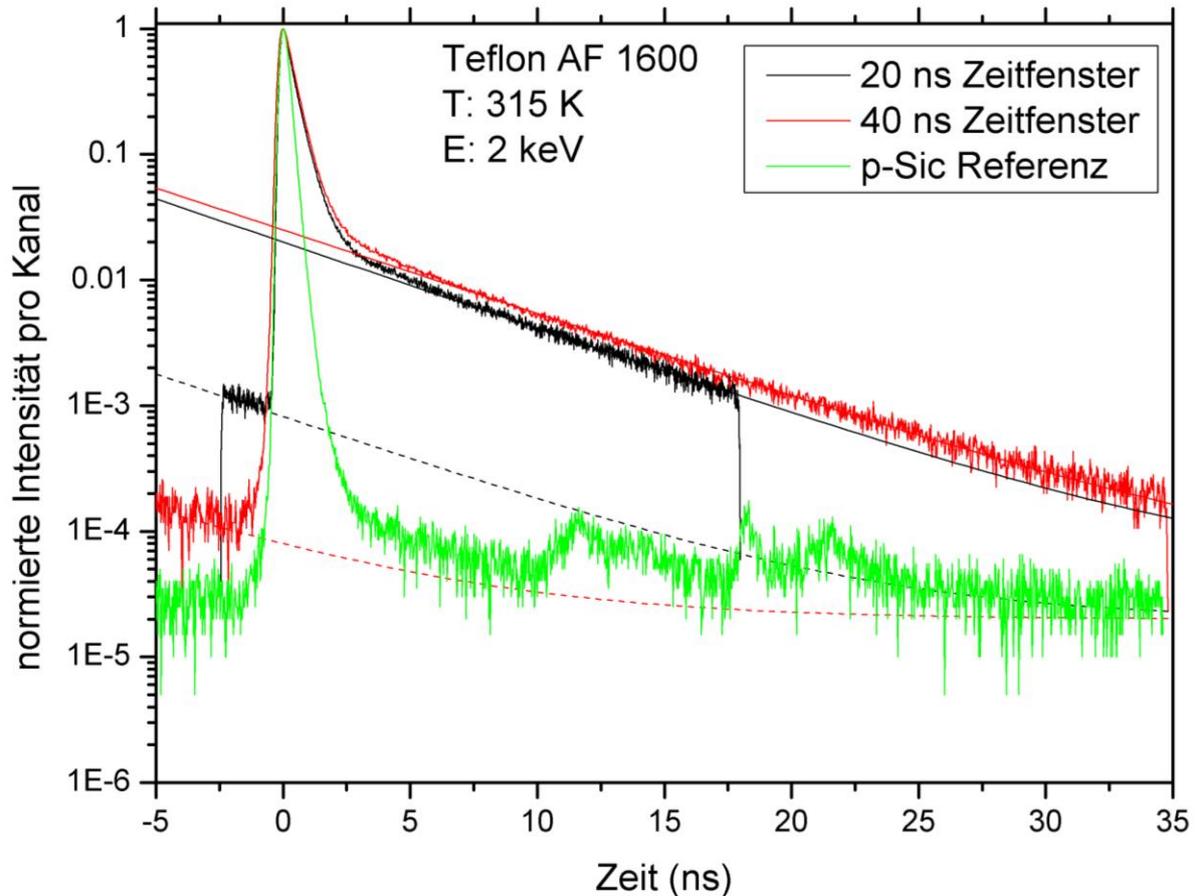


Abbildung 5-2: Vergleich der verschiedenen Zeitfenster bei Teflon AF® 1600 mit 2 keV Implantationsenergie

Abbildung 5-2 zeigt zwei Spektren von einem dünnen Teflon® AF 1600 Film auf einem Siliziumsubstrat sowie das zugehörige p-SiC Referenzspektrum zum Vergleich. Es wurde mit einer Implantationsenergie von 2 keV gemessen, die sicherstellt, dass alle Positronen innerhalb des Polymerfilms annihilieren. Beide Spektren wurden bei der gleichen Temperatur von 315 K mit jeweils 3 Millionen Ereignissen aufgenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren auf das Maximum normiert. Das schwarze Spektrum zeigt eine Messung mit dem 20 ns Zeitfenster, das rote Spektrum zeigt das 40 ns Zeitfenster und das grüne das Referenzspektrum.

Die Abbildung zeigt, dass die in Abschnitt 5.1.1 erwähnten Artefakte beim p-SiC Spektrum zwar deutlich erkennbar sind, bei den Spektren der typischen high free volume Polymere jedoch von den langen Lebenszeiten überlagert werden und die Auswertung bei diesen Proben nicht negativ beeinflussen.

Die durchgezogenen Linien sollen die lange Lebenszeitkomponente von etwa 5-6 ns verdeutlichen und die gestrichelten Linien die entsprechenden Faltungen der Lebenszeitkomponente in die nächste Periode. Es ist deutlich zu erkennen, dass die lange Lebenszeitkomponente innerhalb einer Periode nicht vollständig in den Untergrund abfällt und so noch erkennbar in die nächste Periode faltet. Dies

erhöht den Untergrund merklich, sodass dieser nicht mehr direkt bestimmt werden kann und die Auswertung, dabei besonders die Bestimmung der Intensitäten der Lebenszeitenkomponenten, erschwert.

Der Untergrund ist bei gleichen äußeren Bedingungen, wie Störgammastrahlung von anderen Experimenten, von der durchschnittlichen Kernladungszahl Z abhängig. Da in diesem Fall die durchschnittlichen Z -Werte ähnlich sind (p-SiC: 20 und Teflon AF® 1600: 17), wäre davon auszugehen, dass der Untergrund etwa gleich hoch ist. Allerdings ist der Untergrund auch beim 40 ns Zeitfenster immer noch leicht erhöht, was darauf schließt, dass die lange Lebenszeitkomponente noch nicht vollständig in den Untergrund abgefallen ist. Die eingezeichnete gestrichelte Linie soll dieses Verhalten weiter verdeutlichen.

Die Bestimmung einer langen Lebenszeitkomponente sowie des korrekten Untergrundes ist zwar auch mit dem 20 ns Zeitfenster möglich, wird aber durch das 40 ns Zeitfenster genauer und es kann nun mit größerer Sicherheit die Anzahl der langen Lebenszeitkomponenten bestimmt werden. Die Fitergebnisse der Auswertung mit dem Programm LT9.2 in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 zeigen, dass sich die Fitvarianz bei dem 20 ns Zeitfenster beim Einbringen einer vierten Komponente nicht maßgeblich ändert (1,18 zu 1,12). Bei dem 40 ns Zeitfenster ist eine vierte Komponente für eine gute Fitvarianz jedoch unerlässlich, da der drei Komponenten Fit eine schlechte Varianz von 1,4 aufweist. Man erhält somit durch die Messung mit dem längeren Zeitfenster zusätzliche Informationen zu den Lebenszeitkomponenten, die im kurzen Zeitfenster unzugänglich sind, wie auch schon von Istratov et al. [207] beschrieben.

Die Messergebnisse liegen in dem in der Literatur beschriebenen Bereich [21], [14] und helfen, die Ergebnisse von Harms et al bei der Untersuchung der Teflon AF® 1600 / Silizium Grenzschicht [21] neu zu bewerten, da diese mit dem 20 ns Zeitfenster durchgeführt wurden. Bei dieser Untersuchung wurde die Messung auch in vier Komponenten zerlegt, diese Zerlegung erfolgte jedoch auf der Basis der bulk Messungen von Rudel et al. [14], wo die Existenz von zwei o-Ps Lebenszeiten nachgewiesen werden konnte.

Durch die Einführung des 40 ns Zeitfenster kann diese Zerlegung nun auch bei Messungen von dünnen Filmen am Positronenstrahl einwandfrei nachgewiesen werden. Die Unterschiede der jeweils längsten Lebenszeitkomponenten zwischen den 20 und 40 ns Zeitfenstern sind jedoch zu vernachlässigen, sodass die Ergebnisse der vorherigen Untersuchungen nicht angezweifelt werden müssen. Zudem zeigt sich, dass der Intensitätsgewichtete Mittelwert der dritten und vierten Komponente des vier Komponenten Fits der dritten Komponente des drei Komponenten Fits entspricht.

	Varianz	τ_3	I_3
20 ns	1.18	5.64	18.1
40 ns	1.4	5.87	20.0

Tabelle 5-1: Ergebnisse des 3 Komponenten Fit des Teflon® AF 1600 bei 2 keV

	Varianz	τ_3	τ_4	I_3	I_4
20 ns	1.12	2.15	6.02	2.48	16.7
40 ns	1.18	1.54	6.07	2.77	18.8

Tabelle 5-2: Ergebnisse des 4 Komponenten Fit des Teflon® AF 1600 bei 2 keV

5.1.3 PIM-1

Ein weiteres Polymer für die Untersuchungen ist das PIM-1. Dieses zeichnet sich durch ein besonders großes freies Volumen aus und ist daher genau wie das Teflon AF® ein vielversprechendes Material für die Membranforschung [180], [182]. Allerdings lässt sich bei diesem Polymer eine Reduktion der Membranperformance mit der Zeit beobachten [22], [184], das physikalische Altern. Da dieses eng mit dem freien Volumen verknüpft ist, lässt es sich gut mit PALS untersuchen und daher ist das PIM-1 ein gutes Beispiel für den praktischen Nutzen des langen Zeitfensters.

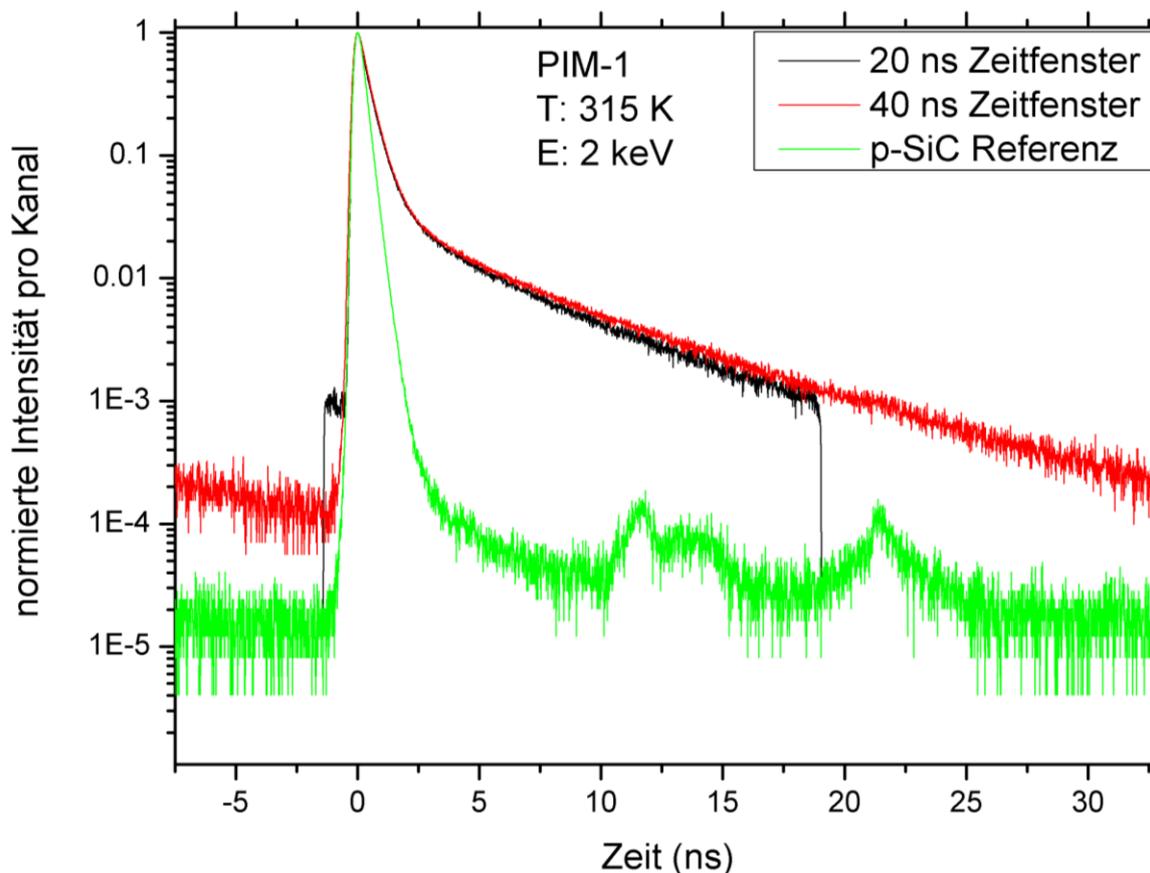


Abbildung 5-3: Vergleich der verschiedenen Zeitfenster bei PIM-1 mit 2 keV Implantationsenergie

Abbildung 5-3 zeigt die Spektren von PIM-1, einmal mit dem 20 ns Zeitfenster (schwarz) und einmal mit dem 40 ns Zeitfenster (rot) aufgenommen. Zusätzlich ist ein p-SiC Referenzspektrum, welches ebenfalls mit dem 40 ns Zeitfenster aufgenommen wurde, in grün dargestellt. Alle Spektren wurden bei 315 K aufgenommen und sind zur besseren Vergleichbarkeit auf das Maximum normiert.

Das PIM-1 hat eine Schichtdicke von etwa 700 nm und daher annihilieren bei 2 keV Implantationsenergie alle Positronen im Polymer, sodass keine Substrateinflüsse im Spektrum zu erwarten sind.

Im Vergleich zu Abbildung 5-2 fällt der niedrigere Background des p-SiC auf. Dieser ist das Resultat zahlreicher Optimierungen, die zwischen den Messungen durchgeführt wurden.

Weiterhin zeigt die Abbildung deutlich, in welchem Maß lange Lebenszeiten mit hohen Intensitäten in die nächste Periode falten können und daher das Spektrum an keiner Stelle den wirklichen Untergrund darstellt. Im Vergleich zum p-SiC, welches keine lange Lebenszeit zeigt und daher den wirklichen Untergrund wiedergibt, ist dieser beim PIM-1 mit dem 40 ns Zeitfenster um eine und beim 20 ns Zeitfenster sogar um zwei Größenordnungen erhöht.

Dieser deutlich erhöhte Untergrund sowie der klar erkennbare Abfall des Spektrums links neben dem Peak deuten auf die Möglichkeit einer noch längeren Lebenszeitkomponente von ca. 10 ns hin, die mit dem 40 ns Zeitfenster nicht sauber erfasst werden kann, auch wenn diese lange Komponente in vorherigen bulk Messungen bisher nicht nachgewiesen werden konnte [208]. Deshalb wäre ein noch längeres Zeitfenster nötig, um die Lebenszeitkomponenten exakt zu bestimmen. Daher ist dieses Material genau wie das Teflon AF® ideal geeignet um in Zukunft das 80 ns Zeitfenster zu testen.

Sowohl für das 20 ns als auch für das 40 ns Zeitfenster ist es aufgrund der schlechten Varianz (>2) nicht möglich einen Fit mit drei Komponenten ohne Dispersion durchzuführen, daher zeigt Tabelle 5-3 nur die Ergebnisse der jeweiligen vier Komponenten Fits. Alle Werte liegen im Bereich der Literaturwerte für PIM-1 [184], [22], [185], es zeigt sich jedoch, dass die Lebenszeiten mit dem 40 ns Zeitfenster größer sind. Diese sind aufgrund der zusätzlichen Informationen aus dem längeren Zeitfenster vertrauenswürdiger. Außerdem zeigen sie eine leicht bessere Varianz und sind robuster gegen Änderungen des Wertes für den Untergrund bei der Auswertung.

	Varianz	τ_3	τ_4	I_3	I_4
20 ns	1.08	2.22	6.17	7.7	12.4
40 ns	1.01	2.62	7.11	9.05	14.27

Tabelle 5-3: Ergebnisse des 4 Komponenten Fit des PIM-1 bei 2 keV

Abschnitt 6.3 ordnet dann diese Untersuchung in die materialwissenschaftliche Fragestellung des Alterns von PIM-1 Membranen ein.

5.1.4 Geordnete Gold Nanopartikel

Als letztes Beispiel für den praktischen Nutzen des 40 ns Zeitfensters sollen hier Messungen im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Dr. Vossmeier von der Universität Hamburg genannt werden. Den Kooperationspartnern ist es gelungen, hoch-geordnete Filme aus mit Dodekanthiol umhüllten Gold Nanopartikeln mit einer Größe von 4 nm bzw. 5.6 nm auf einem Siliziumsubstrat abzuscheiden. Untersuchungen mit SAXS bzw. GISAXS können die kristalline Ordnung der Partikel bestätigen. Diese Partikel und ihre Anordnung sind in Abbildung 5-4 schematisch dargestellt.

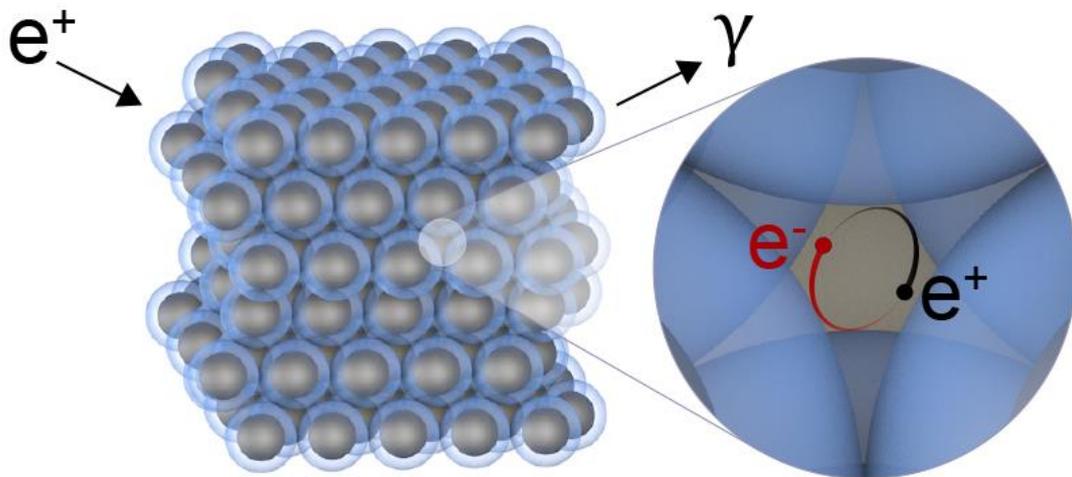


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung der umhüllten Nanopartikel mit Positronium innerhalb einer Tetraederlücke [209]

Zwischen diesen Partikeln befinden sich Tetraeder- und Oktaederlücken, die bei den 4 nm Partikeln berechnete Radien von 0,2 nm bzw. 0,7 nm und bei den 5,6 nm Partikeln berechnete Radien von 0,3 nm bzw. 1 nm haben. Nach dem Tao-Eldrup Modell lassen sich diese in erwartete Lebenszeiten umrechnen, die in Tabelle 5-4 aufgeführt sind.

Partikelgröße	$r_{\text{Tetraeder}}$	r_{Oktaeder}	$\tau_{\text{Tetraeder}}$	τ_{Oktaeder}
4 nm	0,2 nm	0,7 nm	1.3 ns	11 ns
5,6 nm	0,3 nm	1 nm	2,4 ns	20 ns

Tabelle 5-4: Berechnete Größen der Tetraeder- und Oktaederlücken sowie die zugehörigen o-Ps Lebenszeiten

Ziel der PALS Experimente ist es nun, diese Lebenszeiten direkt zu messen und damit die Anihilation des o-Ps innerhalb der Tetraeder- bzw. Oktaederlücken nachzuweisen. So sollen diese Messungen eine Machbarkeitsstudie für zukünftige Experimente in diesem Bereich liefern. Die erwarteten Lebenszeiten in den Oktaederlücken von > 10 ns zeigen, dass für die Untersuchung das verlängerte

Zeitfenster unumgänglich ist, da die langen Lebenszeiten nicht mit dem 20 ns aufgelöst werden können.

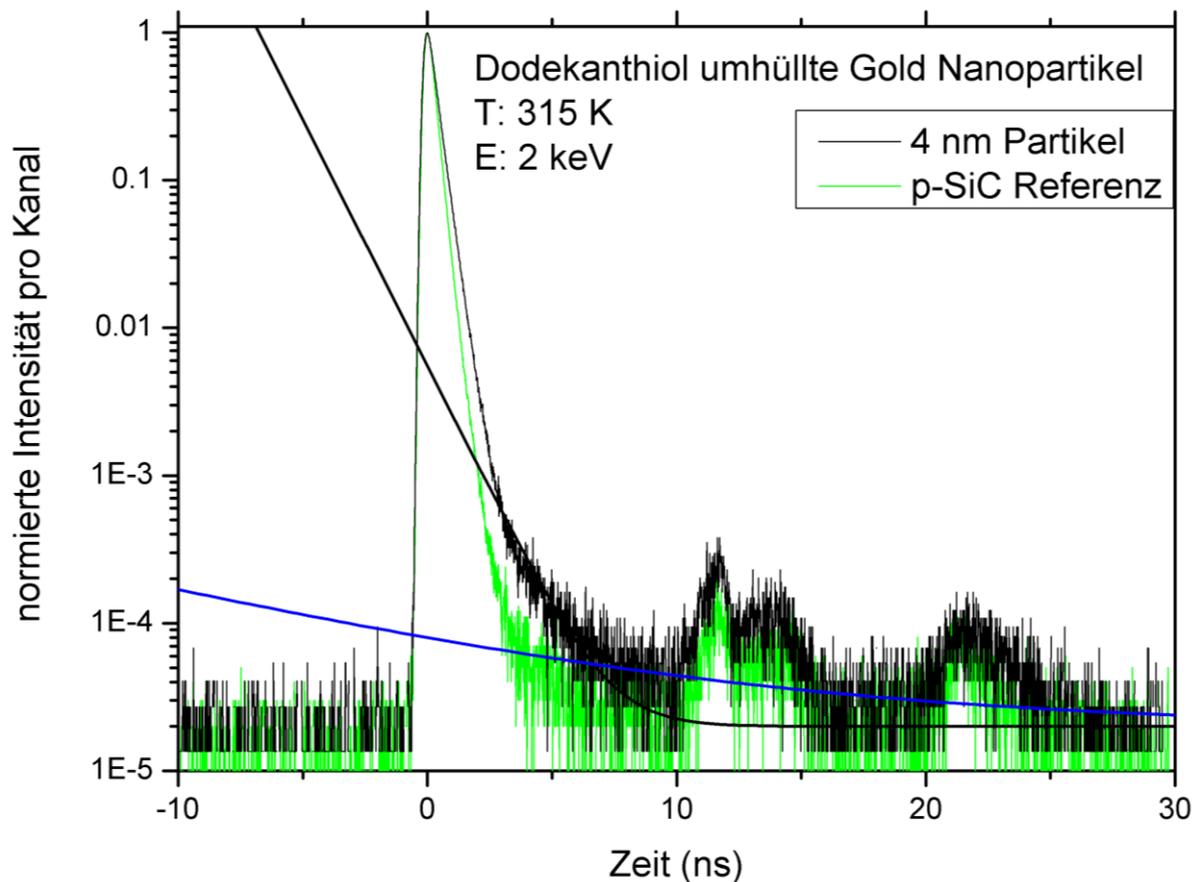


Abbildung 5-5: Spektrum der Probe mit den 4 nm großen Gold Partikeln

Abbildung 5-5 zeigt das Rohspektrum der Probe mit den 4nm Partikeln sowie das zugehörige p-SiC Referenzspektrum. Da durch die Gold Nanopartikel das mittlere Z der Probe relativ hoch ist, ist mit einer hohen Rückstreuung der Positronen und einem erhöhten Untergrund zu rechnen. Dieses ist in der Abbildung durch den direkten Vergleich mit dem p-SiC Spektrum zu erkennen. Die eingezeichneten Linien entsprechen Lebenszeitkomponenten von 1,3 ns (schwarz) bzw. 11 ns (blau). Dies sind die Lebenszeitkomponenten, die durch Annihilationen in den Tetraeder bzw. Oktaederlücken zustande kommen sollten. Die Lebenszeit in den Tetraederlücken ist im Spektrum eindeutig nachweisbar, die Lebenszeit in den Oktaederlücken lässt sich jedoch nicht durch das Spektrum belegen. Zwar wird diese aufgrund ihrer, wenn vorhanden, sehr geringen Intensität durch die Artefakte maskiert, jedoch ist kein exponentieller Abfall mit der entsprechenden Zeitkonstante zu erkennen.

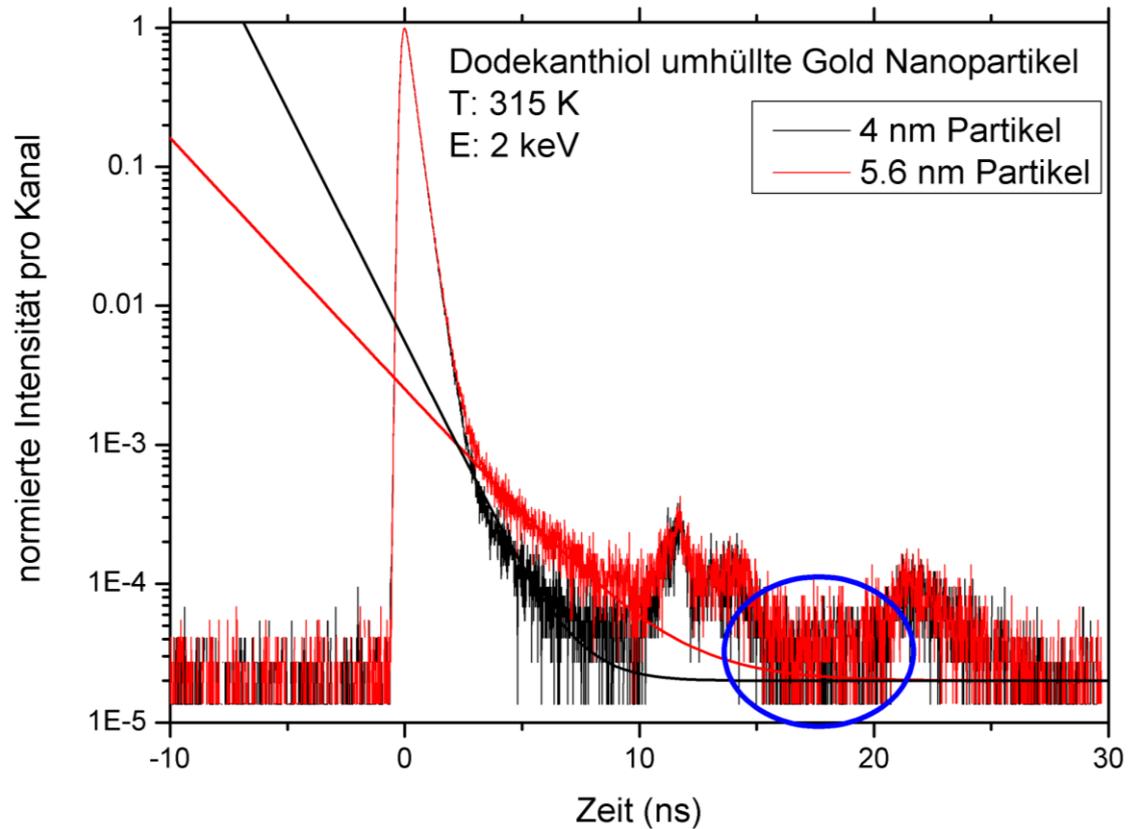


Abbildung 5-6: Spektrum einer Probe mit geordneten mit Dodekanthiol umhüllten Gold Nanopartikeln bei 2 keV Implantationsenergie

Abbildung 5-6 zeigt die Rohspektren der Probe mit den 4 nm sowie der mit den 5,6 nm Partikeln. Die durchgezogenen Linien zeigen dabei den zu erwartenden exponentiellen Abfall durch die Tetraederlücken. Diese sind für die beiden Proben erwartungsgemäß deutlich zu unterscheiden und untermauern daher die an der Probe mit den 4 nm Partikeln gemachten Beobachtung, dass das o-Ps tatsächlich in den Tetraederlücken annihiliert und die gemessene Lebenszeit nach dem Tao-Eldrup Modell mit der Größe der Lücke korreliert ist.

Weiterhin zeigt die Abbildung in dem blau umrandeten Bereich keine Unterschiede mehr zwischen den beiden Spektren. Da dies bei Annihilationen in den Oktaederlücken aufgrund der sehr langen und deutlich unterschiedlich erwarteten o-Ps Lebenszeit der Fall sein müsste, ist davon auszugehen, dass das o-Ps nicht in offenen Oktaederlücken annihiliert.

Wie eingangs erwähnt, war für diese Beobachtung eine Verlängerung des Zeitfensters unumgänglich. Zum einen da die Proben eine sehr geringe Schichtdicke haben, die konventionelle Lebenszeitmessung unmöglich macht. Zum anderen da der Bereich, in dem zum ersten Mal Unterschiede in den Oktaederlücken zu erwarten sind, bereits mindestens 20 ns vom Peak entfernt ist.

Partikelgröße	τ_3	I_3	$R_{\text{Tao-Eldrup}}$
4 nm	1,72 ns	0,51 %	0,25 nm
5,6 nm	2,62 ns	0,87 %	0,34 nm

Tabelle 5-5: Fitergebnisse

Tabelle 5-5 fasst die Ergebnisse des Fits des Spektrums mit dem Programm POSWIN zusammen. Die o-Ps Lebenszeiten entsprechen in etwa den durch das Modell vorhergesagten o-Ps Lebenszeiten der Annihilationen in den Tetraederlücken (siehe Tabelle 5-4).

Es existieren lediglich Abweichungen bei der Bestimmung der Absolutwerte für die o-Ps Lebenszeiten bzw. die Radien der Lücken. Diese können eventuell auf die Auflösungsfunktion zurückzuführen sein. Die relativen Unterschiede entsprechen jedoch genau den Erwartungen.

Zusätzlich könnten auch Annihilationen im Dodekanthiol eine Rolle spielen. Der Literaturwert für die Lebenszeit der Annihilation in festem Dodekan, welches in diesem Fall vergleichbar ist, liegt bei etwa 1 ns [210]. Daher kann es sich auch um eine Mischlebenszeit handeln, da sehr eng zusammenliegende Komponenten mit geringer Intensität nicht getrennt werden können. Allerdings sprechen die deutlichen Unterschiede zwischen den Proben gegen einen signifikanten Einfluss solcher Annihilationen.

Zusammenfassend zeigen alle Beispiele die Funktionalität sowie den Nutzen des neuen 40 ns Zeitfensters. Außerdem wurden zahlreiche weitere Vorteile wie der geringere Untergrund und der geringere Einfluss von Artefakten diskutiert. Es ist damit zweifelsohne von Vorteil für zukünftige Messungen von high free volume Polymeren und anderen Materialien am PLEPS.

5.2 Anwendungen des zentrierten Positronenstrahls

Dieser Abschnitt soll die Funktionalität des für alle Energien auf einen Punkt zentrierten Positronenstrahls demonstrieren und den Nutzen für die Materialforschung anhand eines Beispiels illustrieren. Bei diesem Beispiel soll der Positronenstrahl durch ein $1 \times 1 \text{ mm}^2$ großes Loch geführt werden. Diese Probengeometrie ist eine direkte Folgerung aus den Implantationsprofilen, wie die folgende Ausführung zeigt.

Da es sich bei der Thermalisierung der Positronen im Material um einen statistischen Prozess handelt, vergrößert sich die Breite des Implantationsprofils mit der Implantationsenergie. Diese Breite kann die Messgenauigkeit dünner Schichten innerhalb der Probe negativ beeinflussen, da nur ein Teil der Positronen innerhalb dieser Schicht annihiliert. Dieser Teil ist abhängig von der Implantationsenergie, der Dichte des Materials, der Schichttiefe und der Schichtdicke.

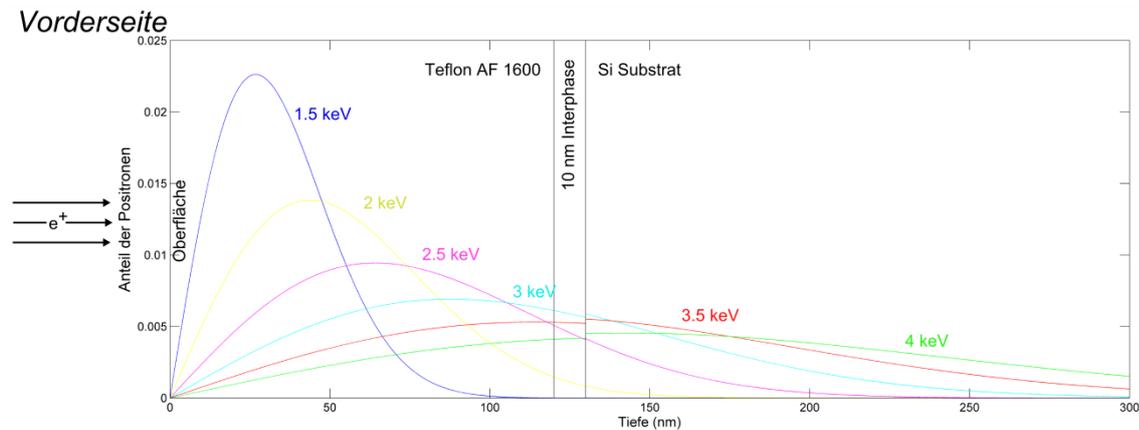


Abbildung 5-7: Mahkavian Implantationsprofile für verschiedene Implantationsenergien bei einer 130 nm Teflon AF Schicht auf Silizium

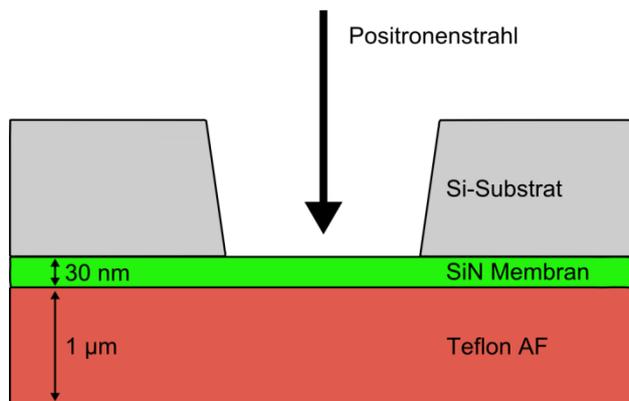
Dieses Problem wird in Abbildung 5-7 anhand eines Beispiels, welches die Mahkavian Implantationsprofile für verschiedene Implantationsenergien darstellt, illustriert. Das Beispiel zeigt die Situation einer 130 nm breiten Teflon AF® Schicht auf einem Siliziumsubstrat, wie sie schon von Harms et al. untersucht wurden [21]. Der Positronenstrahl trifft von links direkt auf die Oberfläche der Teflon AF® 1600 Schicht und daher wird diese Situation als „Vorderseite“ bezeichnet. Die Breite der Interphase wird mit 10 nm angenommen und befindet sich an der Grenzschicht zum Silizium. Hier soll mithilfe von PALS der Einfluss der Interphase auf das freie Volumen und die Dynamik der Polymerketten untersucht werden. Das Problem ist aber, dass mit größeren Implantationsenergien zwar die mittlere Eindringtiefe der Positronen erhöht wird, jedoch das Profil ebenfalls verbreitert wird. So bleibt der prozentuale Anteil der in der Interphase annihilierenden Positronen an den im Polymer gestoppten Positronen sehr gering. Tabelle 5-6 quantifiziert diesen Effekt und zeigt, dass maximal 11,5 % der im Polymer gestoppten Positronen in der Interphase annihilieren. So wird es erschwert, Effekte der Interphase auf die o-Ps Lebenszeit abzuschätzen.

Implantationsenergie (keV)	Anteil von Positronen im Polymer (%)	Davon in Interphase (%)
1,5	100	0
2,0	98	1
2,5	87	5
3,0	66	9
3,5	48	11
4,0	34	12,5

Tabelle 5-6: Prozentuale Verteilung der annihilierenden Positronen bei verschiedenen Implantationsenergien in einer 130 nm Teflon AF Schicht auf Silizium

Um dieses Problem zu umgehen, haben Ohrt et al. eine Methode entwickelt, das Polymer von der Rückseite zu messen [57]. Dabei wird das Polymer auf ein spezielles Substrat aufgetragen. Bei diesem handelt es sich um ein Silizium Substrat mit einem $1 \times 1 \text{ mm}^2$ breiten Fenster in der Mitte und einer aufgebrachtten SiN Schicht. Auf diese wird nun das Teflon AF[®] aufgebracht, sodass es direkt durch das Fenster gemessen werden kann.

Seitenansicht:



Ansicht von oben:

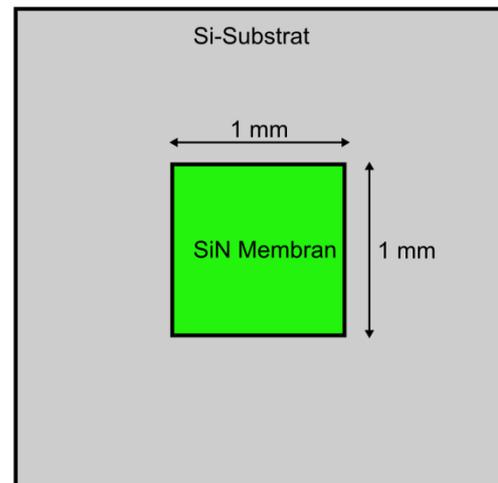


Abbildung 5-8: Skizze der Messung durch das SiN Fenster

Abbildung 5-8 veranschaulicht das Messprinzip. Der Vorteil dieser Messung ist, dass ein deutlich größerer Prozentsatz der Positronen innerhalb der Interphase des Polymers annihiliert und so deren Einfluss auf die Struktur und Mobilität besser bestimmt werden kann.

Rückseite

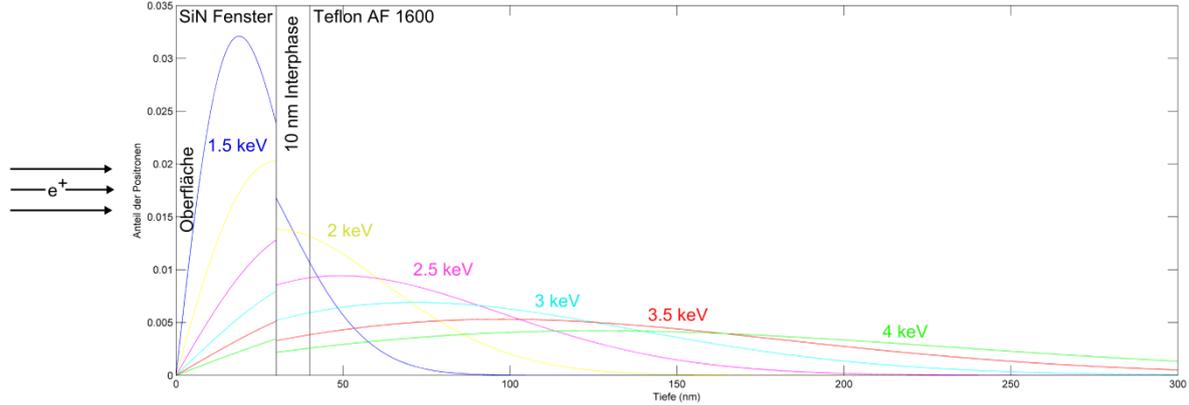


Abbildung 5-9: Mahkopian Implantationsprofile für verschiedene Implantationsenergien bei einer Teflon AF Schicht auf einer 30 nm SiN Membran

Abbildung 5-9 stellt das Implantationsprofil für die gleichen Energien wie in Abbildung 5-7 dar. Erneut trifft der Positronenstrahl die Probe von links, allerdings diesmal auf die Oberfläche des SiN Fensters, welches eine Schichtdicke von 30 nm besitzt. Die Positronen erreichen also nach dem SiN zunächst die Interphase des Polymers und danach erst den bulk Wert. Daher wird diese Situation als „Rückseite“ bezeichnet.

Implantationsenergie (keV)	Anteil von Positronen im Polymer (%)	Davon in Interphase (%)
1,0	1	92
1,5	28	48,4
2,0	61	22,5
2,5	78	11,4
3,0	87	6,4
3,5	92	3,9
4,0	95	2,4

Tabelle 5-7: Prozentuale Verteilung der annihilierenden Positronen bei verschiedenen Implantationsenergien in einer Teflon AF Schicht auf einer 30 nm SiN Membran

Tabelle 5-7 zeigt die berechneten Anteile von Positronen, die im Polymer bzw. der Interphase annihilieren. Im Vergleich zu den Messungen von der Vorderseite in Tabelle 5-6 zeigen diese Ergebnisse, dass ein deutlich höherer Anteil der Positronen, die im Polymer stoppen, in der Interphase des Polymers annihiliert. Dies können bis zu 50 % sein was den Einfluss der Interphase auf das freie Volumen und die Mobilität der Ketten deutlich herausstellen kann.

Das Problem dieser Messung ist, dass der Positronenstrahl bei jeder Messung durch ein 1 x 1 mm² großes Fenster geleitet werden muss. Da dies am PLEPS vor der Erweiterung nicht möglich war, wurden diese Messungen von Ohrt et al. am positron probe microanalyzer (PPMA) am AIST in Japan

erfolgreich durchgeführt, da dieser Strahl fokussiert werden kann. Die Nachteile sind jedoch eine etwas schlechtere Zeitauflösung, geringere Intensität der Lebenszeitkomponenten sowie eine deutlich niedrigere Zählrate als beim PLEPS in München. Außerdem besteht am PLEPS, wie in Abschnitt 5.3 erwähnt, inzwischen die Möglichkeit, temperaturabhängig zu messen.

Nach der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Zentrierung kann nun auch am PLEPS der Positronenstrahl auf einen $1 \times 1 \text{ mm}^2$ großen Bereich gelenkt und fokussiert werden, umso diese Probe durch das Fenster bei jeder Beschleunigungsenergie zu messen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-10 dargestellt. Diese zeigt die vierte Lebenszeitkomponente des Teflon AF® 1600 sowie ihre Intensität aufgetragen über die Implantationsenergie. Während für 1 keV keine lange Lebenszeitkomponente im Spektrum gefunden werden konnte, so ist sie bei höheren Energien mit einer signifikanten Intensität vorhanden.

Dies entspricht der Verteilung der Positronen durch das unter Ausschluss der Diffusion berechnete Implantationsprofil und den resultierenden Anteil von im Polymer implantierten Positronen aus Tabelle 5-7. Bei 1 keV annihilieren fast alle Positronen innerhalb der SiN Schicht, sodass keine Lebenszeitkomponente des Polymers erwartet wird. Bei 1.5 keV annihilieren bereits 28 % der Positronen im Polymer und bei 2 keV 61 %. Entsprechend steigt auch die Intensität der Lebenszeit, so dass die Messungen als Beleg gelten, dass tatsächlich das Polymer durch das SiN Fenster hindurch gemessen wurde.

Für diese Machbarkeitsstudie wurden pro Energie 500.000 Ereignisse am PLEPS aufgenommen. Um die Ergebnisse der Messungen quantitativ mit den Messungen von Ohrt et al. zu vergleichen, müsste die Messung mit ausreichender Statistik und verschiedenen Implantationsenergien wiederholt werden.

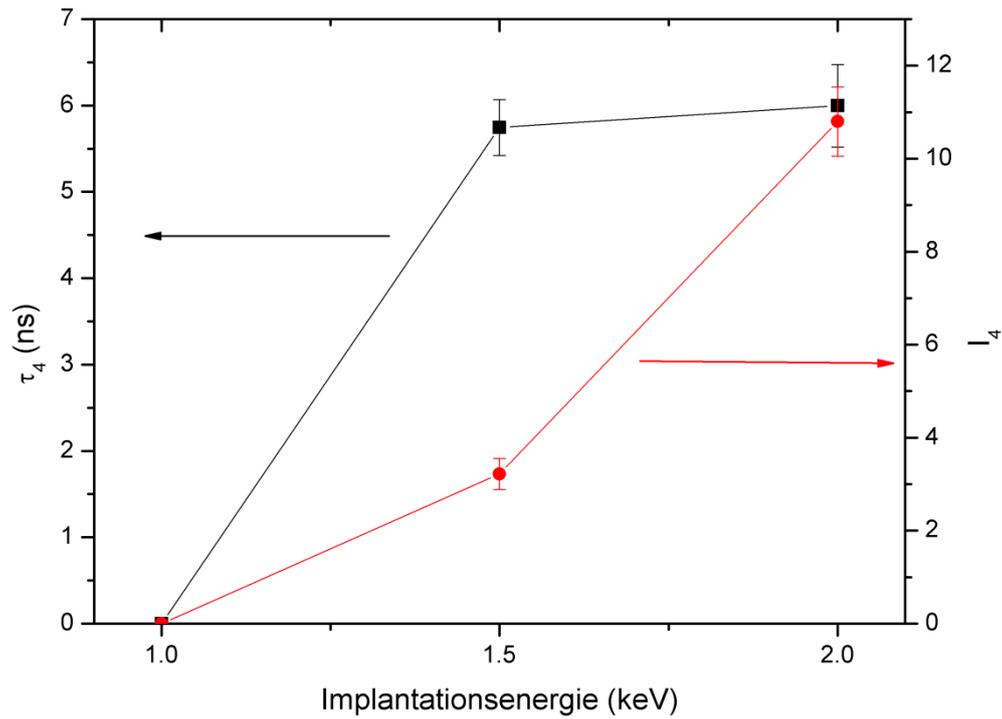


Abbildung 5-10: Ergebnisse der Messung einer Teflon AF 1600 Schicht durch eine 30 nm SiN Membran am PLEPS

Zusammenfassend sind diese Messungen ein Beleg für die erfolgreiche Zentrierung des Positronenstrahls auf eine festgelegte Position für verschiedene Beschleunigungsenergien und so können zukünftige Messungen an komplexeren Proben mit Probendimensionen im Bereich von $1 \times 1 \text{ mm}^2$ durchgeführt werden.

5.3 Temperaturaufgelöste und tiefenabhängige PALS Messungen

In den bisherigen Messungen wurden die Einflüsse von Grenzschichten auf das freie Volumen und damit die Struktur der Polymerketten untersucht. Diese Untersuchungen legten beim Teflon AF[®] 2400 auf Silizium eine durch die Grenzfläche beeinflusste Interphase mit einer erhöhten Dichte und einem kleineren freien Volumen nahe [21].

Für eine vollständige Untersuchung der Eigenschaften der Interphase muss auch die Mobilität der Polymerketten betrachtet werden, da diese auch durch die Grenzfläche beeinflusst werden kann. Da mithilfe von temperaturabhängigen PALS Messungen die Glasübergangstemperatur (T_g) bestimmt werden kann [211], können bei tiefenaufgelösten PALS Messungen durch Änderungen in der T_g Rückschlüsse über die relativen Veränderungen der Mobilität der Polymerketten gezogen werden.

Bereits in Abschnitt 2.3.2 wurde erwähnt, dass die tiefenabhängige Bestimmung der Glastemperatur in einem Polymer ein aktuelles Gebiet in der Forschung ist. Die wichtigsten Aussagen sollen hier kurz wiederholt werden.

Allgemein anerkannt ist, dass T_g zur Oberfläche hin abnimmt [212]. Dies wird durch eine Verringerung der Dichte [19] und weniger Verschlaufungen [213] der Polymerketten erklärt. Ausgehend von diesen Ergebnissen ist anzunehmen, dass T_g in der Interphase größer wird und die Mobilität der Polymerketten abnimmt [166]. Jean et al. haben in ihren PALS Messungen an Polystyrol Filmen allerdings gezeigt, dass T_g in der Interphase absinkt [167]. Dieses nicht erwartete Ergebnis bildete die Grundlage dafür weitere Messungen des tiefenaufgelösten T_g durchzuführen, die im Folgenden dargestellt werden.

Zur Überprüfung der Funktionalität der Temperatursteuerung des PLEPS sowie zur weitergehenden Klärung dieses Sachverhaltes wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Zusammenarbeit mit C. Ohrt ein weiteres System am PLEPS untersucht.

Die Wahl fiel dabei auf ein System von Teflon AF[®] 1600 auf Silizium, da dieses System eine gut mit PALS messbare Änderung der o-Ps Lebenszeit in der Interphase aufweist [21] und außerdem T_g an Polymerbulkproben bereits mit PALS untersucht wurde und bei etwa 160 °C liegt [14].

Alle Messungen wurden am PLEPS am FRM2 mit dem 40 ns Zeitfenster durchgeführt. Die Temperatur wurde schrittweise von Raumtemperatur bis etwa 220 °C Proben temperatur erhöht. Bei jedem Temperaturschritt wurde mit Implantationsenergien von 2, 3 und 3,5 keV gemessen. Alle Spektren wurden in vier Lebenszeitkomponenten aufgeteilt und mit LT 9.2 ausgewertet.

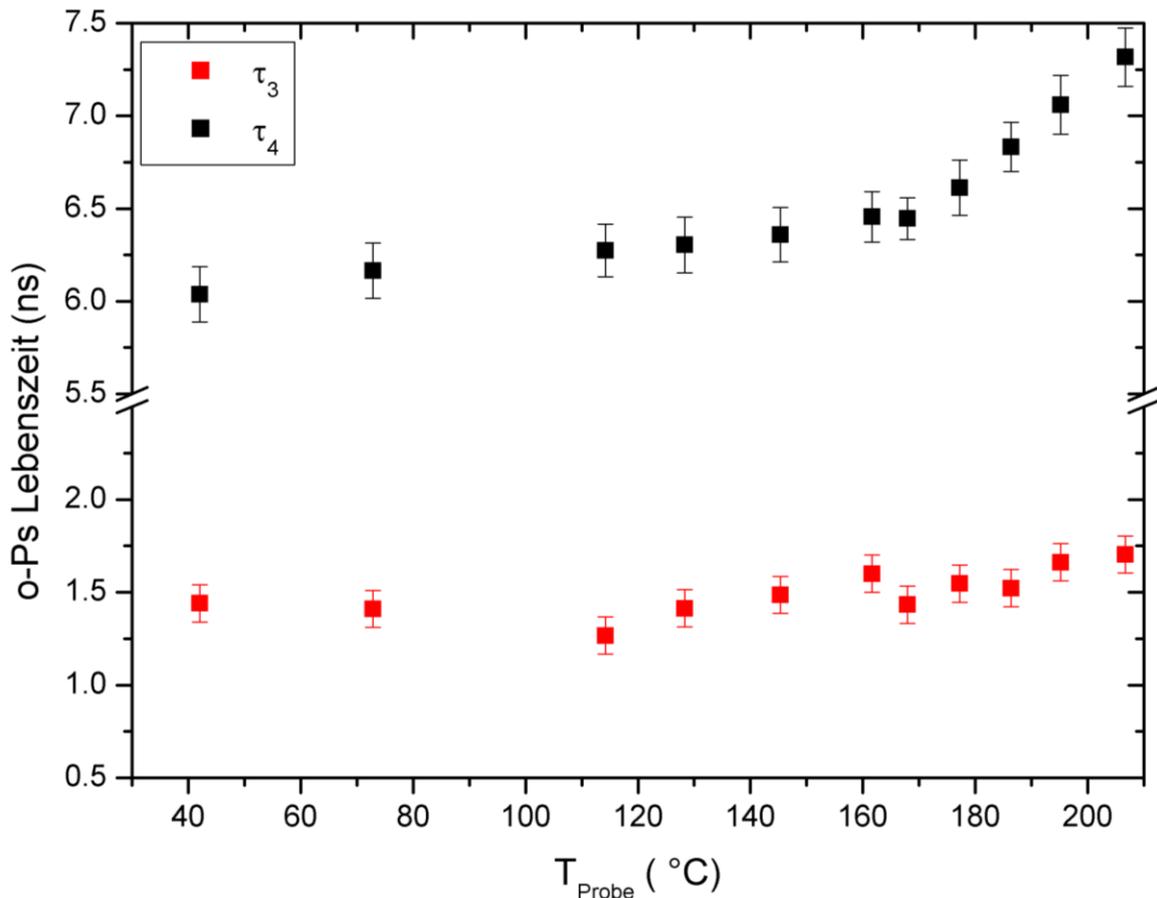


Abbildung 5-11: Vergleich von τ_3 und τ_4 mit 2 keV Implantationsenergie bei Teflon AF[®] 1600

Abbildung 5-11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der beiden o-Ps Lebenszeitkomponenten bei 2 keV Implantationsenergie. Dies entspricht dem bulk Wert der Teflon AF[®] 1600 Schicht. Die Abbildung zeigt eine klare Temperaturabhängigkeit der längeren o-Ps Lebenszeit (τ_4), während die Temperaturabhängigkeit der kürzeren o-Ps Lebenszeit (τ_3) nicht so stark ausgeprägt ist. Die Größenordnung der langen Lebenszeitkomponente sowie ihr temperaturabhängiges Verhalten entspricht in etwa den in Bulkproben gemessenen [14]. Nur bei τ_4 kann das typische Verhalten einer o-Ps Lebenszeit an einem Glasübergang beobachtet werden. Dieses setzt sich aus einem linearen Anstieg der o-Ps Lebenszeit bis zu T_g und einem steileren linearen Anstieg nach T_g zusammen. Daher wird für die tiefenabhängige Bestimmung von T_g im Folgenden nur τ_4 genutzt. Zunächst sollen aber noch die jeweiligen o-Ps Intensitäten untersucht werden.

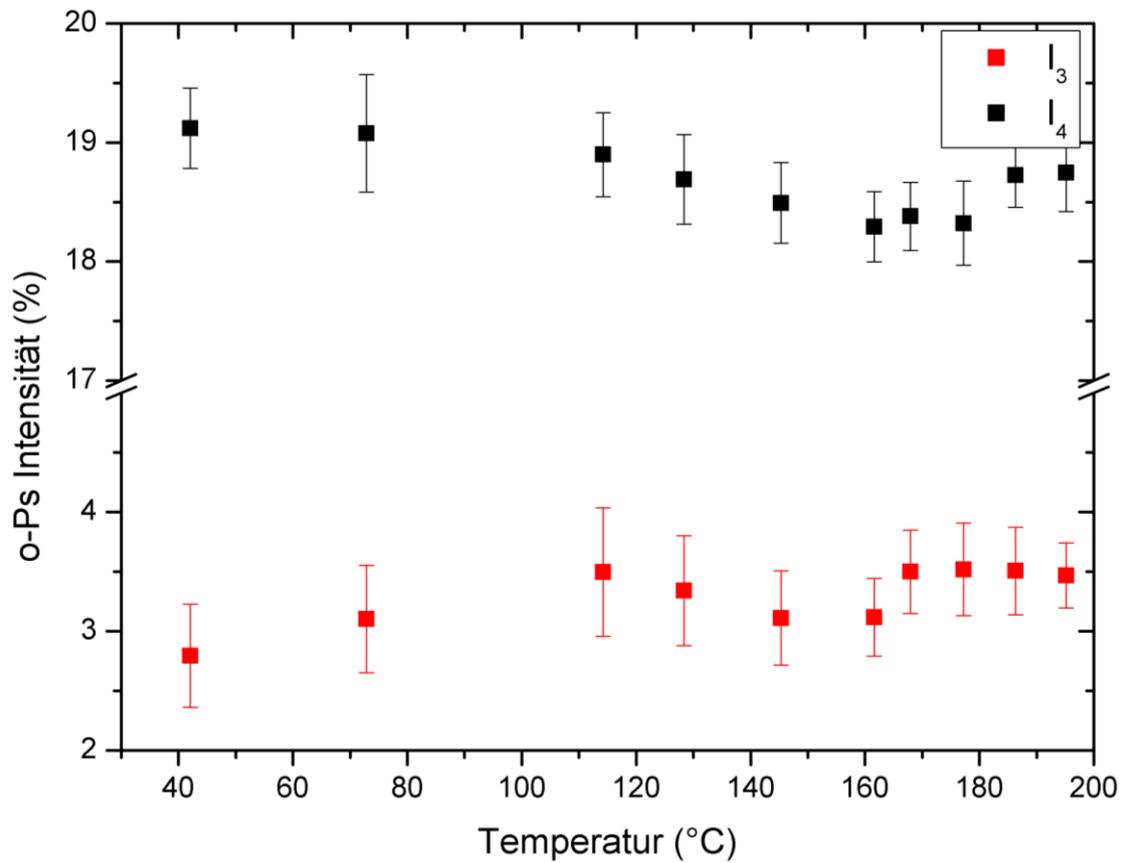


Abbildung 5-12: Vergleich von I_3 und I_4 mit 2 keV Implantationsenergie bei Teflon AF® 1600

Abbildung 5-12 zeigt die temperaturabhängigen Intensitäten der beiden o-Ps Lebenszeitkomponenten. Die Größenordnung der gesamten o-Ps Intensität entspricht denen aus den von Rudel et al. gemessenen Bulkproben, allerdings wurde dort auch eine klare Temperaturabhängigkeit der o-Ps Intensität festgestellt [14]. In der vorliegenden Messung kann jedoch keinerlei Temperaturabhängigkeit der o-Ps Intensität festgestellt werden.

Der nächste Schritt soll die gesamte gemessene o-Ps Intensität mit der Implantationswahrscheinlichkeit aus den Mahkowschen Implantationsprofilen vergleichen.

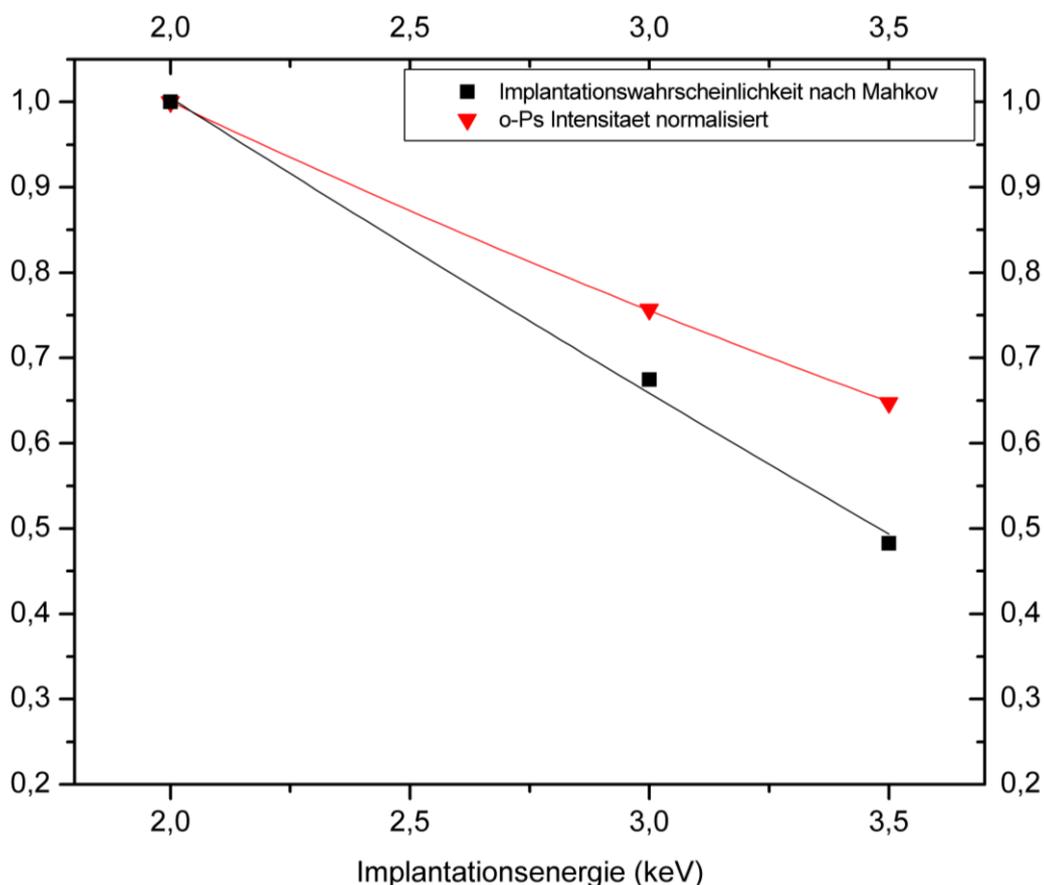


Abbildung 5-13: Korrelation zwischen o-Ps Intensität und Implantationswahrscheinlichkeit

Abbildung 5-13 zeigt diese Korrelation. Mithilfe des Mahkovian Implantationsprofils können die Implantationsenergien von 3,5, 3 und 2 keV zu mittleren Eindringtiefen von 120, 94 und 50 nm umgerechnet werden. Für eine angenommene Interphase mit einer Breite von 10 nm bedeutet das, dass bei 3,5 keV 10%, bei 3 keV 7,5 % und bei 2 keV <1% der im Polymer gestoppten Positronen innerhalb der Interphase annihilieren.

In diesem Schichtsystem kann nur im Polymer o-Ps gebildet werden kann, daher entspricht die normierte o-Ps Intensität dem Anteil der im Polymer annihilierenden Positronen. Diese ist allerdings im Vergleich zur berechneten Implantationswahrscheinlichkeit leicht erhöht. Das kann daran liegen, dass Positronen an der Grenzfläche zwischen Polymer und Substrat zurückgestreut werden und vermehrt im Polymer annihilieren. Da diese dann vermehrt in der Nähe der Grenzfläche annihilieren, kann der Anteil an Positronen, die in der Interphase annihilieren, leicht erhöht sein. Somit wäre die Messung etwas sensitiver gegenüber Interphaseneffekten als erwartet.

Als nächstes sollen nun die o-Ps Lebenszeiten und Glasübergangstemperaturen für die verschiedenen Implantationsenergien gezeigt und bestimmt werden.

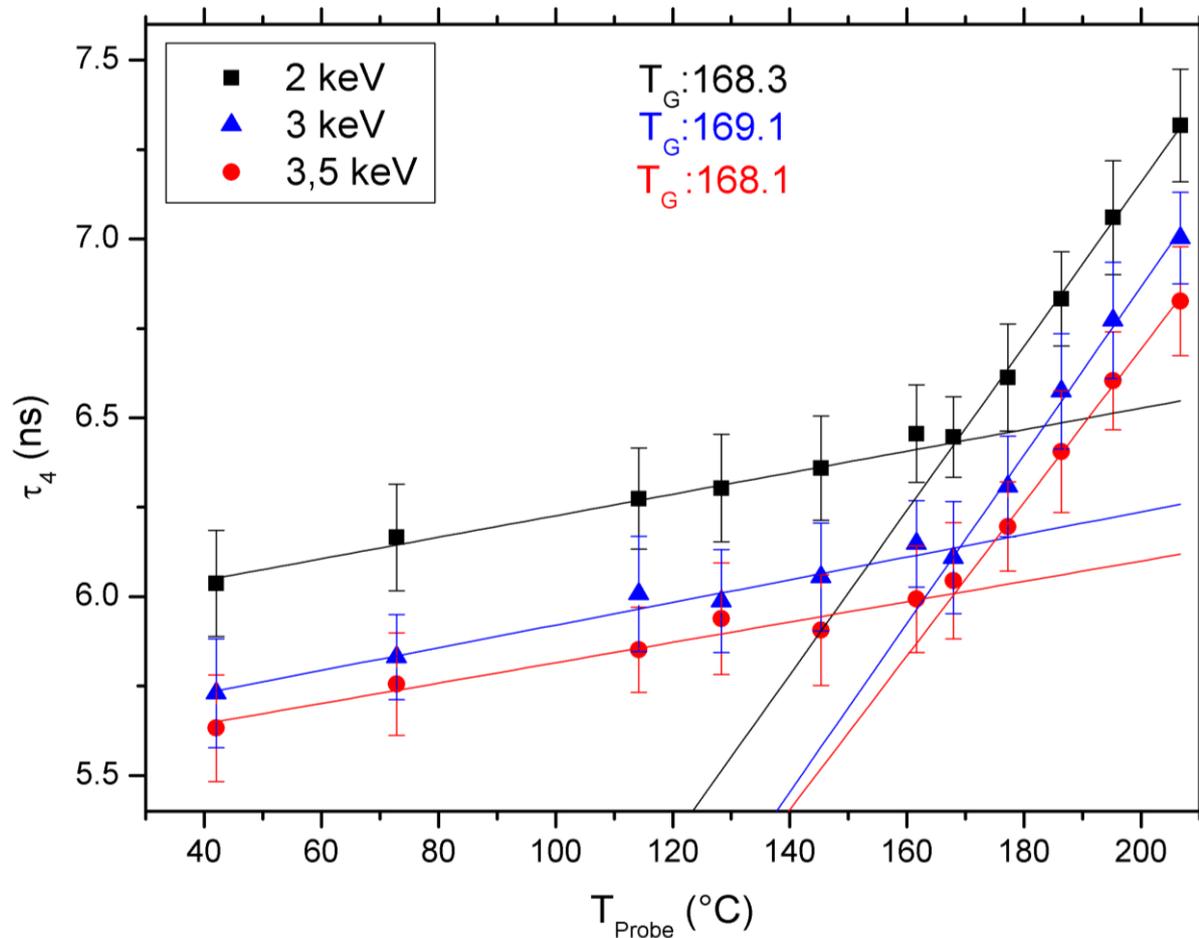


Abbildung 5-14: Temperaturabhängigkeit von τ_4 bei PALS Messungen an Teflon AF 1600 mit 3 Implantationsenergien

Abbildung 5-14 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung an einer 130 nm Teflon AF® 1600 Schicht auf Silizium. Die Ergebnisse sollen im Folgenden in zwei Beobachtungen aufgeteilt werden.

Zum einen wird der Einfluss der Interphase auf die Struktur der Polymerketten bei konstanter Temperatur beobachtet. Dieser ist in den systematisch niedriger liegenden Lebenszeiten und den damit verbundenen kleineren freien Volumen zu sehen und wurde auch schon von Harms et al. gemessen [21].

Und zum anderen wird der Einfluss der Interphase auf die Mobilität der Polymerketten deutlich. Um diesen zu bestimmen, wurde für alle Implantationsenergien T_g unabhängig bestimmt. Dafür wurde die thermische Ausdehnung im Glas- und im gummielastischen- Zustand linear angenähert und deren Schnittpunkt bestimmt. Dieser Schnittpunkt der Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens entspricht T_g . Er liegt bei allen Implantationsenergien oberhalb der erwarteten T_g von 160 °C. Dies liegt an den in Abschnitt 4.3 thematisierten Problemen der thermischen Kontaktierung.

Davon unberührt sind jedoch die relativen Änderungen der T_g für die unterschiedlichen Implantationsenergien. Diese liegen mit max. 1 K jedoch innerhalb des Messfehlers, der sich zum einen aus dem Fehler der Bestimmung der o-Ps Lebenszeit und zum anderen aus der linearen Annäherung des Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens zusammensetzt. Es ist also keine tiefenabhängige Veränderung der T_g und damit der Mobilität der Ketten zu beobachten.

Der Einfluss der Interphase auf die Mobilität der Polymerketten ist also, wenn vorhanden, zu gering um ihn mit der Methode zu messen. Weitere Details der Untersuchung und Interpretation der Ergebnisse sind in [214] veröffentlicht.

Ein großes Problem, welches die Messgenauigkeit stark beeinflusst, ist die Breite des Implantationsprofils. Eine temperaturabhängige Messung von der Rückseite, deren Machbarkeit in Abschnitt 5.2 belegt wurde, könnte die Ergebnisse präzisieren und den Einfluss der Interphase auf die Messergebnisse erhöhen.

Zusammenfassend zeigen die Messungen, dass es nun möglich ist, gezielt temperaturabhängige Messungen mit einer, bei korrekter thermischer Kontaktierung, guten Genauigkeit von <1 K durchzuführen. So können zukünftig bei weiteren Systemen T_g Tiefenprofile aufgenommen werden, um den Einfluss der Interphase auf T_g systematisch zu erfassen.

5.4 Zusammenfassung der Erweiterungen

Alle Ergebnisse in Kapitel 5 zeigen die Funktionalität und den Nutzen der durchgeführten und in Kapitel 4 beschriebenen Erweiterungen am PLEPS.

Zunächst wurde mithilfe der p-SiC Referenzprobe die Funktionalität des erweiterten Zeitfensters gezeigt. Mit dem erhöhten Peak zu Backgroundverhältnis und dem geringeren Einfluss der Rückstreuungspeaks wurden weitere Vorteile benannt.

Der Nutzen des verlängerten Zeitfensters für die aktuelle Polymerforschung wurde dann an zwei high free volume Polymeren gezeigt. Diese PALS Messungen zeigten, dass das 40 ns Zeitfenster hilft, die Länge der o-Ps Lebenszeiten sauber zu bestimmen und außerdem notwendig ist, um die Anzahl der langen o-Ps Lebenszeitkomponenten zu ermitteln. Für die Bestimmung der exakten Intensitäten der Lebenszeitkomponenten ist es unumgänglich, da bei den Messungen mit dem 20 ns Zeitfenster der reale Untergrund nicht sauber bestimmt werden konnte.

Eine weitere Messung an geordneten, mit Dodekanthiol funktionalisierten, Gold Nanopartikeln zeigte den Nutzen des erweiterten Zeitfensters jenseits der Polymerforschung. Mithilfe des neuen Zeitfensters und des reduzierten Untergrundes ist es gelungen nachzuweisen, dass das o-Ps mit einer sehr geringen Intensität innerhalb der Tetraederlücken einer solchen Schicht annihiliert. Das

erweiterte Zeitfenster half darüber hinaus zu belegen, dass das o-Ps jedoch nicht in den Oktaederlücken annihiliert.

Um temperaturabhängige Messungen und damit neue Erkenntnisse für materialwissenschaftliche Fragestellungen zu ermöglichen, wurde ein heiz- und kühlbaren Probenhalters in Betrieb genommen. Dieser wurde mithilfe eines Pt100 Messwiderstands kalibriert, da sich der Kryostat elektrisch isoliert vom Probenhalter befinden muss und so die Wärme über einige cm vom Kryostat zur Probe geleitet werden muss. Die Ansteuerung des Temperaturreglers wurde in das neue Softwarekonzept integriert, sodass es in Zukunft einfach möglich ist Temperaturprofile verschiedener Proben aufzunehmen.

Getestet wurde das System an einem dünnen Teflon AF® 1600 Film auf einem Si Substrat. Dieser Test hat gezeigt, dass die Temperaturansteuerung funktioniert, allerdings muss für eine korrekte Proben temperatur darauf geachtet werden, dass die thermische Leitung zur Probe nicht unterbrochen wird. Andernfalls kann die Proben temperatur um einige Kelvin von der eingestellten abweichen.

Um das System zukünftig effizienter zu optimieren und die Untersuchung von komplexeren Materialien zu ermöglichen, wurde eine komplett neue Systemsteuerung mit integrierten Optimierungsroutinen entwickelt und implementiert. Die erweiterte Funktionalität konnte in zahlreichen Strahlzeiten nachgewiesen werden, in denen die Einstellung des Strahles präziser und schneller durchgeführt werden konnte. Ein Ergebnis dieser Optimierung ist sicherlich auch das nun deutlich erhöhte Peak zu Untergrundverhältnis. Ferner konnte durch ein neues Datenbanksystem sowie dem neuen Downhill-Simplex Algorithmus für das letzte Korrekturspulenpaar erreicht werden, dass der Strahl nun bei allen Energien auf einer fixen Stelle zentriert wird. Dies ermöglicht das Messen von noch kleineren Proben einer Größe von $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Ebenso können nun auch Messungen durch $1 \times 1 \text{ mm}^2$ große Fenster gemacht werden, um Interphaseneffekte von der Rückseite zu messen. Solche Messungen konnten bisher nur an fokussierten Positronenstrahlsystemen durchgeführt werden.

Zusammenfassend konnte die Funktionalität von PLEPS mithilfe der durchgeführten Erweiterungen erheblich gesteigert und den Anforderungen von neuartigen Materialien angepasst werden. Dadurch ist das PLEPS nun ein noch ausgereifteres Instrument zur Untersuchung und Charakterisierung von komplexen Festkörpern.

6 Freies Volumen in verschiedenen Polymermembranen und MMMs

Um die vielfältigen Anwendungen auf dem Gebiet von PALS für Polymere zu illustrieren, sollen in diesem Kapitel abschließend einige Untersuchungen des freien Volumens an verschiedenen Polymermembranen und Mixed Matrix Membranes (MMMs) vorgestellt werden. Die Messungen wurden sowohl am konventionellen PALS-Messstand in Kiel als auch am PLEPS in München im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Ein besonderer Dank geht dabei an die verschiedenen Projektpartner, da diese sowohl die Probenpräparation als auch die Permeations/Pervaporations-Messungen durchgeführt haben.

Innerhalb dieses Kapitels soll nur kurz auf die jeweiligen PALS Ergebnisse eingegangen werden. Für mehr Details zur Probenpräparation und weitergehenden Messungen sei auf die jeweiligen Paper verwiesen.

6.1 Freies Volumen in einer Mil-101 Polysulfon Kompositmembran

Dieses Projekt war eine Zusammenarbeit mit Prof. Dr. C. Janiak und Dr. H. Tanh von der Universität Düsseldorf [54]. Deren Arbeitsgruppe hat viel Erfahrung mit der Synthese und Untersuchung von Polymer-Kompositmembranen, bestehend aus einer Polymermatrix mit einem anorganischen Füllmaterial. Wie in Abschnitt 2.1.3 näher ausgeführt, verfügt diese Art von Membranen über Vorteile gegenüber herkömmlichen Polymermembranen, da sie die ausgezeichnete Gastrennungspurpose von anorganischen Materialien mit der einfachen Handhabung und Verarbeitung von Polymeren verknüpfen. Mit so einer Art von Material lässt sich die von Robeson aufgestellte Grenze des Produktes aus Selektivität und Permeabilität für reine Polymermembranen überwinden. Bei der Wahl des Füllmaterials gibt es zwei Ansätze: Zum einen können nichtporöse Nanopartikel wie Silikat, die Polymerstruktur beeinflussen und so für ein höheres freies Volumen sorgen. Zum anderen können poröse Nanopartikel wie Zeolithe zusätzlich freies Volumen innerhalb der Partikel bereitstellen [72]. Ein vielversprechendes Füllmaterial für den zweiten Ansatz sind die Metall-organischen-Gerüste (Metal-Organic-Framework, MOF), da sie eine große innere Oberfläche und eine variierbare Porengröße aufweisen. Dadurch haben sie die Möglichkeit Gas Atome aufzunehmen und zu speichern.

In dieser Testreihe wurden Mil-101 Nanopartikel in einer Polysulfon Membran dispergiert. Bei den Mil-101 handelt es sich um ein Cr-basiertes MOF, welches sich zu Gerüsten mit einem Innendurchmesser von ca. 3 nm zusammensetzt. Messungen der Gruppe von Prof. Dr. Janiak von den O₂ und N₂ Permeabilitäten sowie deren Selektivität haben ergeben, dass die Permeabilität von beiden Gasen bis zu einem Gewichtsanteil von 25 wt% des MIL-101 zunimmt, während die

Selektivität annähernd unverändert bleibt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Gaspaare CO_2/N_2 sowie CO_2/CH_4 gemessen. Mit dem MIL-101 wurde die Performance der PSF Membranen also deutlich erhöht. Die Performanceänderung entspricht auf dem Robeson Diagramm einer horizontalen Linie in Richtung des oberen Limits.

Um zu klären, ob der Grund für erhöhte Permeabilität auf ein erhöhtes freies Volumen zurückgeführt werden kann, wurden PALS Untersuchungen in Kiel durchgeführt [54]. Es wurden insgesamt fünf verschiedene Proben gemessen. Einmal das pure PSF und das pure MIL-101. Dazu noch drei Proben von MMMs mit unterschiedlichem MIL-101 Anteil. Alle Spektren wurden mit LT9.2 ausgewertet und in drei Lebenszeiten für das pure PSF sowie in vier Lebenszeiten für das MIL-101 und die MMMs aufgeteilt.

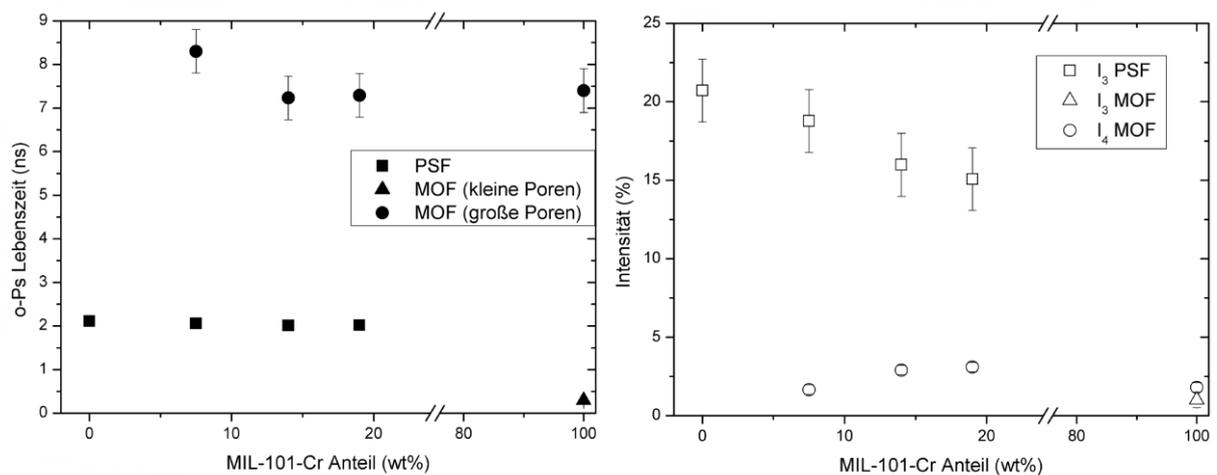


Abbildung 6-1: Größe der freien Volumen Elemente (links) und o-Ps Intensität von PSF MMMs

Abbildung 6-1 zeigt die Ergebnisse dieser PALS Messungen. Das pure MIL-101 zeigt zwei lange o-Ps Lebenszeiten, die sich gut mit den Innendurchmessern des Gerüstsystems korrelieren lassen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Ps innerhalb des MIL-101 lokalisiert und annihiliert.

Das Pure PSF zeigt nur eine o-Ps Lebenszeit mit einer für ein Polymer typischen Intensität und Lebenszeit.

Die MMMs zeigen, wie das pure MIL-101, zwei lange o-Ps Lebenszeitkomponenten. Die kürzere entspricht der o-Ps Lebenszeit des puren Polymers, die längere dem der großen Poren im MIL-101.

So ergibt sich als wesentliches Resultat der Messung, dass die Größe der freien Volumen Elemente innerhalb der Polymermembran nicht durch das MIL-101 beeinflusst wird - sie bleibt in Abhängigkeit des MIL-101 Anteils nahezu unverändert. Allerdings bleiben die großen Poren des MIL-101 offen, sodass sie zusätzliches freies Volumen zur Verfügung stellen.

Dieses zusätzliche freie Volumen erklärt auch den Anstieg der Permeabilität der Membran mit steigendem MIL-101 Anteil.

6.2 Freies Volumen an POSS-Hybrid Membranen

Dieses Projekt war eine Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Staudt und Dr. Konietzny von der Universität Düsseldorf. Es ist eine Fortsetzung der erfolgreichen Kooperation zur Untersuchung von Hybridmembranen verschiedener Zusammensetzungen [215]. In dem aktuellen Projekt sollte der Einfluss von POSS (**P**olyhedral **O**rganic **S**ilSesquioxane) auf das freie Volumen in diesen Hybridmembranen untersucht werden [52].

Neben den bereits vorgestellten Materialien bilden auch Polyimide sowie deren Hybride vielversprechende Ausgangsmaterialien für Polymermembranen. Die Polyimide zeichnen sich dabei besonders durch ihre ausgezeichneten thermischen und mechanischen Eigenschaften aus. Zusätzlich sind sie nicht entflammbar sowie resistent gegenüber Strahlung und organischen Lösungsmitteln. Daher sind sie nicht nur für die Gastrennung, sondern auch für die industrielle Trennung von organischen Flüssigkeiten sowie der Entschwefelung von Kraftstoffen geeignet. Besonders letzteres ist zurzeit ein großes Marktgebiet, da neue strikte Verordnungen die Luftverschmutzung der Petrochemischen Industrie kontrollieren und der herkömmliche chemische Entschwefelungsprozess deutlich mehr Aufwand und Kosten mit sich zieht.

Im Rahmen dieses Projektes haben die Projektpartner die bereits bekannten 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Hybridmembranen mit funktionalisierten POSS Nanopartikeln versetzt. Dabei sollte die mechanische Stabilität der Membranen im geschwollenen Zustand durch Quervernetzungen der funktionellen Seitengruppen der Nanopartikel erhöht werden. Außerdem sollte das physikalische Altern reduziert werden.

Bei den Membranen wurden die mechanischen Eigenschaften, die Pervaporation sowie das freie Volumen untersucht. Bei den Pervaporationsmessungen wurde die Trennung von Benzothiphen und N-Dodekan untersucht. Bei den mit POSS versetzten Membranen ist der Fluss aufgrund der Quervernetzungen erwartungsgemäß um etwa 30 % reduziert, während die Selektivität weitestgehend erhalten bleibt. Bei höheren Temperaturen ist die Selektivität sogar etwas höher.

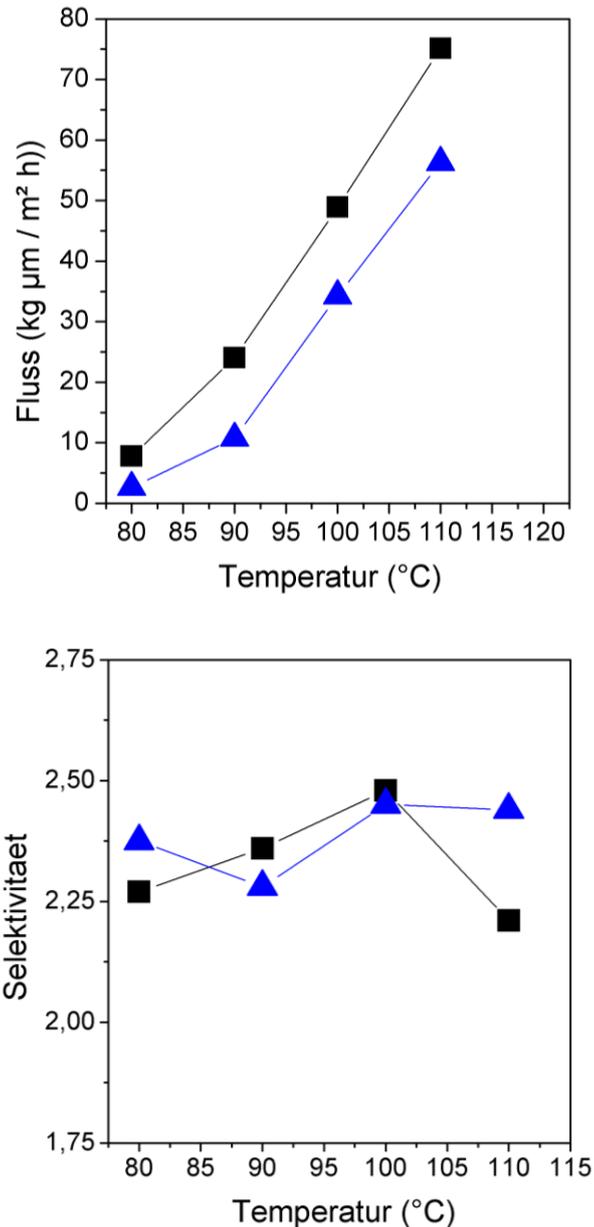


Abbildung 6-2: Pervaporation und Selektivität für pure Hybridmembranen (schwarze Vierecke) und mit 1 wt% POSS versetzte Hybridmembranen (blaue Dreiecke)

Abbildung 6-2 zeigt die Ergebnisse der Pervaporationsmessungen, die von den Kooperationspartnern durchgeführt wurden.

Ziel der PALS Messungen war es, die geringere Pervaporation mit dem freien Volumen zu korrelieren. Die Messungen wurden alle am konventionellen PALS Messsetup in Kiel durchgeführt. Es wurden insgesamt vier Proben gemessen. Einmal die pure Hybridmembran und das pure, funktionalisierte POSS und dann noch zwei MMMs mit 1 bzw. 10 wt% POSS. Alle Messungen wurden in drei Lebenszeitkomponenten aufgeteilt, wobei für die längste Komponente eine Verteilung eingeführt wurde.

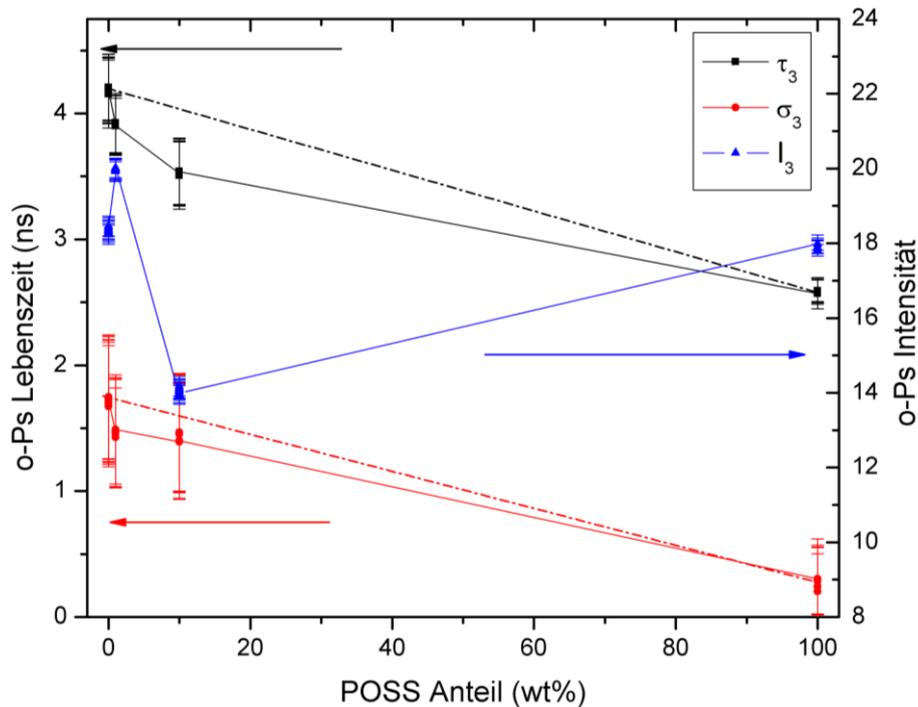


Abbildung 6-3: τ_3 , σ_3 und I_3 von POSS-versetzten Hybridmembranen

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 6-3 dargestellt. Sowohl das pure PSF als auch das pure POSS zeigen eine lange o-Ps Lebenszeitkomponente, sodass davon ausgegangen werden muss, dass bei den MMMs eine Mischlebenszeit vorliegt. Mit den gestrichelten Linien ist das Verhalten für eine einfache Mischungsregel eingezeichnet. Dieses berechnet die gesamte Lebenszeit aus den Lebenszeiten und Anteilen der puren Materialien.

Bei den beiden Messungen der MMMs liegt die gemessene o-Ps Lebenszeit allerdings deutlich und systematisch unterhalb der mit einer einfachen Mischungsregel berechneten. Das bedeutet, dass das freie Volumen innerhalb des Polymers durch das POSS bzw. die Quervernetzungen der funktionalisierten Seitengruppen reduziert wird.

Dieses reduzierte freie Volumen lässt sich gut mit den Ergebnissen aus Abbildung 6-2 korrelieren und ist somit auch die Ursache der geringeren Pervaporation der POSS-Hybridmembranen.

Zusammenfassend zeigen diese Messungen, dass es möglich ist die Hybridmembranen mit POSS zu funktionalisieren, um Quervernetzungen einzufügen. Diese reduzieren zwar das freie Volumen und damit auch die Pervaporation, jedoch zeigen sie bei höheren Temperaturen bei steigender Pervaporationen keinen Abfall in der Selektivität. Diese erhöhte Stabilität, vor allem bei höheren Temperaturen, macht diese Art von Membranen interessant für Pervaporationsanwendungen. Sie sind daher ein geeignetes Material für die direkte Entschwefelung in Methanol Brennstoffzellen.

6.3 Freies Volumen und Gas Permeation in neuen und benutzten PIM-1 f-MWCNT Kompositmembranen

Dieses Projekt war eine Kooperation mit dem Institut für Polymerforschung des Helmholtzzentrums in Geesthacht. Die Arbeitsgruppe hat viel Erfahrung bei der Herstellung von dünnen Polymermembranen und gehört auf diesem Gebiet zur weltweiten Spitze. Ein Fokus liegt dabei auf dem high free volume Polymer PIM-1 [189], [74]. Dieses Polymer und seine ausgezeichneten Eigenschaften bei der Trennung von Gaspaaren wurden in Abschnitt 2.3.2 bereits ausführlich dargestellt. Außerdem wurde bereits erwähnt, dass dieses Polymer physikalischen Altern ausgesetzt ist, sich also das freie Volumen mit der Zeit reduziert.

In dieser Studie sollte der Einfluss der Benutzung der Polymembranen für die Gastrennung auf die Membraneigenschaften und das freie Volumen untersucht werden [51]. Dieser Effekt kann sich vom reinen physikalischen Altern unterscheiden, da die durchströmenden Gasmoleküle einen zusätzlichen Einfluss haben können. Außerdem sollte der Einfluss von eingebrachten funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen (f-MWCNTs) auf das freie Volumen und das Altern untersucht werden.

Die Proben wurden von den Projektpartnern in Geesthacht präpariert. Es handelte sich insgesamt um vier Proben: Eine neue PIM-1 Membran, eine neue PIM-1 Membran mit 2 wt% f-MWCNTs, eine 300 Tage lang benutzte PIM-1 Membran und eine 300 Tage lang benutzte PIM-1 Membran mit 2 wt% f-MWCNTs. Die Proben wurden alle am PLEPS in München gemessen, da die Schichtdicke der Membranen mit nur etwa 700 nm keine konventionellen PALS Messungen erlaubt.

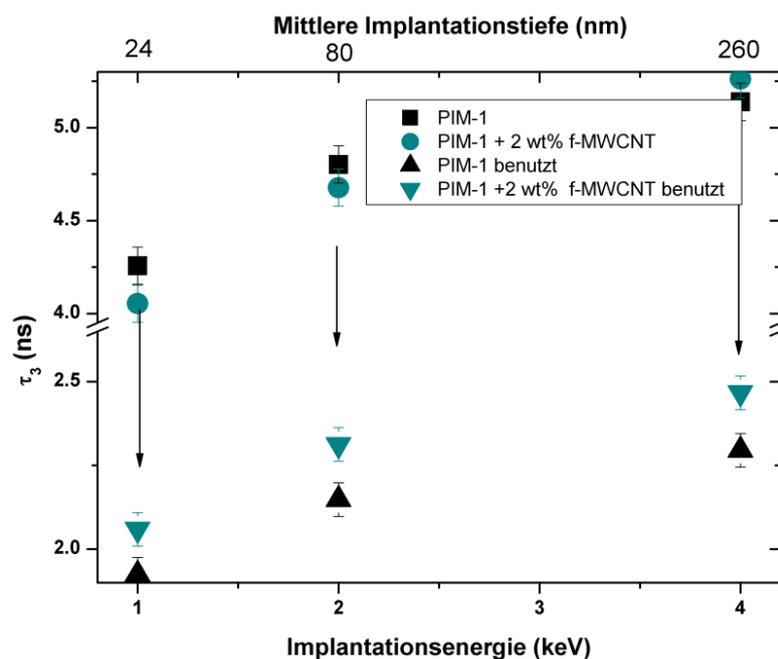


Abbildung 6-4: o-Ps Lebenszeit in neuen und benutzten PIM-1 Polymermembranen

Abbildung 6-4 fasst die Ergebnisse der PALS Messungen zusammen. Die Auswertungen wurden mit dem Programm LT9.2 durchgeführt. Bei den unbenutzten Membranen musste entweder eine vierte Lebenszeitkomponente oder eine Verteilung der o-Ps Lebenszeiten angenommen werden, um die Daten anzupassen. Da die benutzten Membranen mit vier Lebenszeiten nicht korrekt beschrieben werden konnten, wurde sich dafür entschieden alle Daten mit drei Lebenszeiten und einer Verteilung der langen o-Ps Komponente zu fitten.

Die Ergebnisse der PALS Messungen aus Abbildung 6-4 erlauben drei Beobachtungen.

Zum ersten ist die o-Ps Lebenszeit, und damit die Größe der freien Volumen Elemente, zur Oberfläche hin verkürzt. Dieses Verhalten wurde schon von Harms et al. an PIM-1 [22] und Dorkenno et al. an PTMSP [176] beobachtet und lässt sich durch einen diffusionsähnlichen Bewegungsprozess des freien Volumens zu der Oberfläche erklären.

Zum zweiten sind die o-Ps Lebenszeiten nach 300 Tagen Benutzung bei allen Proben und Energien deutlich reduziert. Dies lässt sich durch das physikalische Altern des PIM-1 unter Benutzung erklären; in der Literatur sind Reduktionen der Lebenszeit in den Größenordnungen nicht unüblich [22].

Die dritte Beobachtung ist die längere o-Ps Lebenszeit der mit f-MWCNTs versetzten PIM-1 Membranen nach 300 Tagen Benutzung. Dieser Effekt zieht sich systematisch durch alle Implantationsenergien und zeigt, dass das freie Volumen der Membran mit f-MWCNTs nach 300 Tagen Benutzung höher ist als bei reinen PIM-1 Membranen.

Die Gaspermeationsmessungen der Projektpartner lassen sich gut mit den Messungen des freien Volumens korrelieren. Sie zeigen zum einen, dass die f-MWCNTs die Gaspermeation bei unbenutzten Membranen erhöhen können. Dies lässt sich durch Gaspermeation in Kanälen am f-MWCNT erklären. Diese können mit PALS allerdings nicht nachgewiesen werden, da die Methode nur den kleinsten Durchmesser eines freien Volumen Elements misst.

Allerdings zeigen die Messungen auch, dass der relative Abfall der Gaspermeation durch die Benutzung bei den mit f-MWCNTs versetzten Membranen deutlich reduziert wird. Dies ist ein Effekt des höheren freien Volumens.

Zusammenfassend zeigen die Messungen, dass das Einbringen von f-MWCNTs in PIM-1 Membranen die Membraneigenschaften unter Benutzung verbessern können. Es ist daher möglich, das physikalische Altern von PIM-1 mit f-MWCNTs zu reduzieren.

6.4 Zusammenfassung der Messungen des freien Volumens an Polymermembranen und MMMs

Im Kapitel 6 wurden einige Beispiele für die Anwendung von PALS Messungen zur Bestimmung des freien Volumens in der aktuellen Polymermembranforschung dargelegt. Alle diese Beispiele zeigen, dass das freie Volumen eine geeignete Messgröße für die Charakterisierung der Polymermembran bzw. der MMMs ist. In allen Beispielen lassen sich Änderungen in der Permeabilität bzw. Selektivität durch Änderungen des freien Volumens erklären.

Diese Änderungen können zum einen durch das Einbringen neuer Hohlräume durch den Füllstoff, wie es beim PSF mit den MIL-101 Partikeln gezeigt wurde, erklärt werden. Zum anderen kann auch das freie Volumen im Polymer direkt durch die Füllstoffe beeinflusst werden. Dabei ist es möglich, dass es wie bei den Hybridmembranen mit dem POSS reduziert oder wie bei den benutzten PIM-1 Membranen mit f-MWCNTs erhöht wird.

Das Beispiel mit den PIM-1 Membranen mit f-MWCNTs zeigt auch ein weiteres Anwendungsfeld von PALS Messungen in der aktuellen Polymermembranforschung, denn es untersucht den Effekt des physikalischen Alterns durch Benutzung. Dies ist für zahlreiche aktuelle hochpermeable Polymere ein großes Problem, denn die Permeabilität wird durch das physikalische Altern mit der Zeit reduziert und so können die Membranen nicht mehr effektiv eingesetzt werden. Daher sind neuartige Entwicklungen, die das Altern reduzieren können, von großer Bedeutung für die Anwendung.

Zusammenfassend zeigen alle vorgestellten Messungen verschiedene Anwendungspotenziale und belegen somit den Nutzen von PALS Untersuchungen des freien Volumens in der aktuellen Polymermembranforschung.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das gepulste Positronenstrahlsystem PLEPS am FRM2 in München erweitert, um aktuelle Fragestellungen in der Materialwissenschaft bearbeiten zu können. Dazu wurden PALS Messungen durchgeführt, die den praktischen Nutzen dieser Erweiterungen herausgestellt haben. Des Weiteren wurden noch einige PALS Messungen aus der aktuellen Membranforschung vorgestellt, die zum Teil bereits auf diese Erweiterungen zurückgreifen.

Die Motivation für die vorgestellten Erweiterungen lag in den folgenden Einschränkungen des Systems, die hauptsächlich für die Messung von high free volume Polymeren problematisch waren.

- Das 20 ns Zeitfenster limitierte die maximal zu messende Lebenszeit bzw. erschwerte die Auswertung von langen Lebenszeiten.
- Die fehlende Temperaturansteuerung ließ nur Messungen bei Raumtemperatur zu.
- Der Strahl wurde nicht korrekt auf der Probe zentriert, sodass Messungen von kleinen oder inhomogenen Proben erschwert wurden.
- Die Ansteuerung des Systems war veraltet und nicht mehr flexibel genug für die Ansprüche bei der Einstellung des Systems und den Nutzerbetrieb.

Um diese Begrenzungen zu umgehen wurde das System entsprechend erweitert.

- Das Zeitfenster ist nun durch einen verbesserten Chopper auf 40 ns erhöht.
- Es existiert jetzt eine Temperaturansteuerung, die in die Systemsteuerung eingepflegt ist.
- Mithilfe eines neuen Zentrierungsprogrammes, welches mithilfe des letzten Korrekturspulenpaares und einem Downhill-Simplex Algorithmus entworfen wurde, trifft der Strahl jetzt bei jeder Implantationsenergie die exakte Mitte der Probe.
- Es gibt nun eine komplett neue Ansteuerung, die neben der Unterstützung der vorgenannten Erweiterungen viele zusätzliche Funktionen bietet und so die Einstellung des Systems maßgeblich vereinfacht. Die Software ist außerdem so eingängig aufgebaut, dass sie auch von Nutzern problemlos bedient werden kann.

Das neue 40 ns Zeitfenster wurde mit den zwei high free volume Polymeren Teflon AF® und PIM-1 sowie einer Probe mit geordneten Nanopartikeln erfolgreich getestet. Die langen Lebenszeitkomponenten konnten bei den high free volume Polymeren mithilfe des längeren Zeitfensters genauer bestimmt werden. Außerdem wurde die Bestimmung der jeweiligen Intensitäten deutlich vereinfacht, da nun der reale Untergrund besser bestimmt werden kann. Die Messungen an den geordneten Nanopartikeln haben den Nutzen des langen Zeitfensters jenseits der

Polymerforschung gezeigt. Dank ihm konnten erstmals Annihilationen des o-Ps in den Oktaederlücken zwischen den Partikeln identifiziert bzw. ausgeschlossen werden.

Die implementierte Temperatursteuerung wurde kalibriert und es wurden Messungen durchgeführt, die gezeigt haben, dass die Temperatur an der Probe nun gezielt gesteuert werden kann. Auf dieser Grundlage wurde eine Messung der tiefenaufgelösten Glasübergangstemperatur an einem dünnen Teflon AF® 1600 Film durchgeführt. Bei allen Implantationstiefen konnte eine Glasübergangstemperatur in dem durch bulk Messungen erwarteten Bereich gemessen werden. So konnte durch dieses praktische Beispiel die Funktionalität der Temperatursteuerung bewiesen und ein Problem der Materialwissenschaft gelöst werden.

Die Funktionalität der Zentrierung des Probenstrahls wurde mit Messungen an einer speziellen Probe durch ein 1x1 mm² großes Fenster nachgewiesen. Diese Probe wurde von Ohrt et al. entwickelt und bereits am fokussierten Positronenstrahlsystem in Japan gemessen. Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse am PLEPS zeigt den Erfolg der Zentrierung des Positronenstrahls. So können in Zukunft auch sehr kleine und inhomogene Proben gemessen werden.

Die neue Ansteuerungssoftware erlaubt dabei durch ihre zahlreichen Zusatzfunktionen und Optimierungsalgorithmen all diese Messungen durchzuführen und das System vor den Messungen deutlich zeitsparender und zielführender einzustellen, da z.B. Effekte der Änderungen einzelner Parameter nun direkt erkennbar sind. So konnten z.B. auch neue Rekordwerte beim Peak zu Untergrundverhältnis erreicht werden.

Ein weiterer Teil der Arbeit bestand in der Charakterisierung von verschiedenen Polymermembransystemen mit PALS Messungen. Bei all diesen Systemen konnte die Änderungen der Permeation von Gasen bzw. der Pervaporation von organischen Flüssigkeiten mit Änderungen des freien Volumens korreliert werden.

So zeigten die Messungen, dass die Zugabe des Metall-organischen Gerüststoffes MIL-101 in PSF Polymermembranen zusätzliche Poren in die MMM implementiert und deren zusätzliches freies Volumen die Gaspermeation erhöht.

Die Zugabe von funktionalisierten POSS Partikeln in spezielle Hybridmembranen führte hingegen zu Vernetzungen und reduzierten so das freie Volumen in der MMM. Auf der anderen Seite wurde so allerdings die mechanische Stabilität der Membran erhöht und das physikalische Altern reduziert.

Das physikalische Altern ist auch ein großes Problem bei PIM-1 Polymermembranen. Bei diesen kann es durch die Zugabe von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen (f-MWCNTs) gemindert werden. Mithilfe von PALS Messungen konnte bei gealterten Membranen mit den f-MWCNTs ein

erhöhtes freies Volumen nachgewiesen werden, welches ursächlich für eine höhere Gaspermeation ist.

Dies ist auch ein Ansatzpunkt für zukünftige Messungen am PLEPS, denn das physikalische Altern ist weiterhin ein Problem in der aktuellen Membranforschung. Deshalb besteht ein großes Potenzial für PALS Messung in der Untersuchung des freien Volumens von neuartigen high free volume MMMs. In diesen kann das Altern durch geeignete Füllstoffe reduziert werden.

Die Messungen in der vorliegenden Arbeit zeigten in einem System im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderungen der Glasübergangstemperatur in der Interphase. So bieten sich in dem Bereich weitere Messungen an unterschiedlichen Systemen an, die das Verhalten systematisch aufklären können. Diese könnten aufgrund der eingeführten Zentrierung des Positronenstrahls auch durch ein $1 \times 1 \text{ mm}^2$ großes Fenster erfolgen, um die Tiefenauflösung und somit die Messgenauigkeit im Bereich der Interphase zu erhöhen.

Die Messungen an PIM-1 und Teflon AF[®] in Abschnitt 5.1 haben zudem gezeigt, dass es nützlich sein kann, zusätzlich Messungen mit einem nochmals verdoppelten Zeitfenster von 80 ns durchzuführen. So wird sichergestellt, dass selbst die langen Lebenszeitkomponenten mit einer hohen Intensität sauber in den Untergrund abklingen. Damit kann auch ausgeschlossen werden, dass sich noch längere Lebenszeitkomponenten im Spektrum befinden, die auch mit dem 40 ns Zeitfenster nicht aufgelöst werden können. Für diese Messungen ist es nicht nötig, den Chopper nochmals zu erweitern, es muss nur die Frequenz des Vorbunchers sowie der neuen Chopperplatte auf 12,5 MHz angepasst werden.

Durch die neue Software kann das PLEPS nun noch gezielter, systematischer und zeitsparender eingestellt werden, sodass im Bereich der Zeitauflösung durch verringerte Pulsbreiten und Peak zu Untergrundverhältnis weiter Höchstwerte zu erwarten sind.

Ferner wird in der Arbeitsgruppe von Prof. Dollinger an der Universität der Bundeswehr München an neuen Detektorsystemen gearbeitet, die in Zukunft bessere Zeitauflösungen sowie Koinzidenzmessungen ermöglichen.

Zusätzliche Verbesserungen des Systems wären durch weitere Optimierung des Remoderators zu erwarten, da so die Brillanz und damit die Anzahl der nutzbaren Positronen weiter erhöht wird. In diesem Bereich konnten Piochacz et al. bereits ausgezeichnete Ergebnisse erzielen und so die hervorragenden Messungen mit hoher Zählrate am PLEPS ermöglichen.

All diese Entwicklungen sichern den Status des PLEPS als wichtiges Charakterisierungswerkzeug in der aktuellen Materialwissenschaft und besonders der Polymerforschung. Außerdem zeigen sie das

Potenzial für neuartige Messungen, die das Verständnis z.B. von dünnen Polymerschichten aber auch im Bereich der Halbleiter- oder Metallforschung maßgeblich erweitern können.

8 Publikationsliste

An den folgenden Publikationen war ich maßgeblich beteiligt und deren Ergebnisse flossen in die vorliegende Arbeit ein:

Koschine, T.; Rätzke, K.; Faupel, F.; Khan, M.M.; Emmler, T.; Filiz, V.; Abetz, V.; Ravelli, L. and Egger, W. Correlation of gas permeation and free volume in new and used high free volume thin film composite membranes. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, 53(3) (2014), 213-217

Konietzny, R.; **Koschine, T.;** Rätzke, K.; Staudt, C. POSS-hybrid membranes for the removal of sulfur aromatics by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 123 (2014), 175-182

Tanh, H.B., **Koschine, T.;** Staudt, C.; Rätzke, K.; Janiak, C. Correlation of gas permeability in metal-organic framework MIL-101(Cr)-polysulfone mixed-matrix membrane with free volume measurements by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). *Membranes*, 3 (2013), 331-353

Olichwer, N.; **Koschine, T.;** Rätzke, K.; Vossmeier, T.; Egger, W.; Ravelli, L. Interstices in superlattices of gold nanoparticles studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. In preparation (2015)

Ohrt, C.; **Koschine, T.;** Rätzke, K.; Faupel, F.; Ravelli, L. and Egger, W. Interphase glass transition in polymer-solid contacts. *Applied Materials and Interfaces*, in preparation (2015)

Giri, N.; Del Pópolo, M.; Melaugh, G.; Rätzke, K.; **Koschine, T.;** Costa Gomes, M.; Pison, L.; Cooper, A. I. and James, S. L. A liquid with permanent microporosity. *Nature*, submitted (Jan. 2015)

Evenson, Z.; **Koschine, T.;** Wei, S.; Gross, O.; Gallino, I.; Kruzic, J.J.; Rätzke, K.; Faupel, F. and Busch, R. The effect of low-temperature relaxation on free volume and chemical short-range ordering in a structurally heterogenous Au₄₉Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}PD_{2.3} bulk metallic glass, *Scripta Materialia*, accepted (Feb. 2015)

Khan, M.M.; Filiz, V.; Bengtson, G.; Emmler, T.; Neumann, S.; Mushfequr Rahman, M.; Abetz, V.; **Koschine, T.** and Rätzke, K.: Synthesis, Gas Permeation and Free Volume Properties of Anthracene Maleimide-Based Polymers of Intrinsic Microporosity, *Membranes*, resubmitted (Apr. 2015)

An den folgenden Publikationen war ich ebenfalls beteiligt, aber deren Ergebnisse flossen nicht in die vorliegende Arbeit ein:

Ohrt, C.; **Koschine, T.;** Rätzke, K.; Faupel, F.; Willner, L.; Schneider, G.J. Free volume in PEP-silica nanocomposites with varying molecular weight. *Polymer*, 55 (2014), 143-149

Ohrt, C.; **Koschine, T.;** Harms, S.; Faupel, F.; Rätzke, K.; Egger, W.; Ravelli, L.; Willner, L.; Schneider, G.J. Interphases in polymer solid-contacts and nanocomposites by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Soft Materials*, 12 (2014), 8459–8465

Ohrt, C.; **Koschine, T.;** Rätzke, K.; Faupel, F.; Oshima, N.; Kobayashi, Y.; Suzuki, R.; Uedono, A. Depth profiling of the free volume at a Teflon AF/SiN interface with a focused slow positron beam. *Macromolecules*, submitted (2014)

Unter meiner Anleitung entstanden folgende Abschlussarbeiten am Lehrstuhl für Materialverbunde:

Christian Ohrt, Masterarbeit, „Untersuchung des freien Volumens in Polyethylenpropylen-Silsesquioxan-Polymer-Nanokompositen mittels Positronenannihilationslebenszeitspektroskopie“, Juli 2011

Robert Sieg, Masterarbeit, „Free volume and physical aging in polystyrene gold-nanocomposites by positron annihilation lifetime spectroscopy“, Dezember 2012

9 Danksagung

An erster Stelle sei hier meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Rätzke gedankt. Er hat mich mit dem interessanten Thema der Positronenlebenszeitspektroskopie in Kontakt gebracht und mich durch viele Diskussionen und Hilfestellungen im Laufe der Zeit unterstützt und gefördert.

Ein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Franz Faupel, der mir die Beschäftigung am Lehrstuhl für Materialverbunde ermöglicht hat und zudem jederzeit für hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen zur Verfügung stand.

Innerhalb der Arbeitsgruppe gilt mein Dank besonders Dr. Stephan Rautenberg, der mich in vielen Bereichen durch seine fundierten Kenntnisse wissenschaftlich unterstützen konnte. Aber auch den anderen Mitarbeitern sei hier für den wissenschaftlichen Austausch und das gute Klima gedankt, stellvertretend seien hier M. Sc. Christian Ohrt, M. Sc. Bodo Henkel, M. Sc. Sri Wahyuni Basuki, Dr. Christina Pakula und Dr. Tilo Peter genannt. Auch danke ich hier M. Sc. Robert Sieg für die Erkenntnisse, die während seiner Masterarbeit entstanden sind, auch wenn die Ergebnisse nicht direkt in die Arbeit eingeflossen sind.

Außerhalb der Arbeitsgruppe danke ich besonders M. Sc. Arnim Schuchardt, Dr. Julia Reverey, Dr. Mark-Daniel Gerngroß und M. Sc. Ingo Paulowicz für den kollegialen Austausch und die während des Studiums entstandenen Freundschaften.

An dieser Stelle soll auch meinen Kollegen in München gedankt sein, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dabei seien zum einen die Mitarbeiter des Instituts für angewandte Physik und Messtechnik der Universität der Bundeswehr München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Günther Dollinger genannt. Bei diesen gilt mein Dank an erster Stelle Dr. Werner Egger und Dr. Luca Ravelli für die zahlreichen wissenschaftlichen Hilfestellungen und Anregungen. Aber auch M. Sc. Marcel Dickmann, M. Sc. Ulrich Ackermann und Dipl. Phys. Benjamin Löwe gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung den den vielen Messungen, die oft erst in den frühen Morgenstunden endeten.

Zum anderen gilt mein Dank auch den Mitarbeitern der Gruppe von Dr. Christoph Hugenschmidt, die mir die Arbeit am FRM II sehr vereinfacht und angenehm gestaltet haben.

Des Weiteren danke ich allen Kooperationspartnern, da diese nicht nur zahlreiche Proben für die Messungen zur Verfügung gestellt haben, sondern auch die wissenschaftliche Diskussion der Ergebnisse aktiv vorangetrieben haben.

Auch für die technische Unterstützung an der technischen Fakultät in Kiel sowie der Universität der Bundeswehr in München sei hier gedankt, dabei speziell Dipl. Ing. (FH) Stefan Rehders, Dipl. Ing. (FH) Rainer Kloth, Christoph Ochmann, Dipl. Inf. Peter Sommer und Wolfgang Engl.

Nicht zu vergessen sind auch die zahlreichen unterstützenden Tätigkeiten des Sekretariats der Arbeitsgruppe, ohne die der tägliche Kampf gegen die nötige und unnötige universitäre Bürokratie nicht zu meistern wäre. Dabei seien besonders Nicole Gühlke, Dipl. Chem. Sieglinde Kastaun und Clara Marie Schreiber M.A. erwähnt, die jeden Besuch im Sekretariat amüsant gestalten konnten.

Auch danke ich allen meinen Freunden, die mich stets motivierten die Arbeit weiter voranzutreiben und auch meine Unpässlichkeiten entschuldigten.

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, welches diese Arbeit im Rahmen des BMBF Projekts POSITMETHOD finanziert hat.

Zuletzt danke ich an dieser Stelle meiner Familie, besonders meinen Nichten Lara und Fenja, die mich jederzeit den Trubel der Arbeit vergessen ließen.

Schließlich und besonders möchte ich mich aber bei meinem Vater Winfried Koschine bedanken, der meine Arbeit und mein Studium stets moralisch und finanziell unterstützt hat, sodass diese Arbeit ohne ihn nicht möglich gewesen wäre.

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Aufteilung der Polymere nach ihren Eigenschaften	6
Abbildung 2-2: Schematische Verteilung des molekularen Gewichts eines typischen synthetischen Polymers.....	7
Abbildung 2-3: Skizze der Temperaturabhängigkeit des spezifischen, besetzten und freien Volumens	10
Abbildung 2-4: Skizze des physikalischen Alterns des freien Volumens	13
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung verschiedener Komposite: (a) Partikel, (b) diskontinuierlich ausgerichtet, (c) diskontinuierlich zufällig, (d) kontinuierlich Faser verstärkt; nach [23].....	14
Abbildung 2-6: Konzentrationsprofile des Polymers sind an Grenzflächen von der Größe und der Art der Wechselwirkung beherrscht, vereinfachte Zeichnung nach [55].	16
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des Lösungs-Diffusions-Modells der Gastrennung innerhalb einer Polymermembran	18
Abbildung 2-8: Die obere Grenze der O ₂ /N ₂ Selektivität nach [70].....	21
Abbildung 2-9: Beispiel eines Mahkov Implantationsprofils.....	25
Abbildung 2-10: Beispielhaftes Implantationsprofil einer Messung mit 3 keV Implantationsenergie von einer Polymerschicht auf einem Si-Substrat	26
Abbildung 2-11: Schematische Zusammenfassung von möglichen Prozessen der Positronen an der Nähe der Oberfläche [98].....	27
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung des Spur Modells. M ⁺ , e ⁻ , e ⁺ und R sind positive Ionen, Exzess-Elektronen, Positronen und freie Radikale. S ist ein Elektronen, Positronen oder positiver Ionen Einfänger [80]......	29
Abbildung 2-13: Ps Wellenfunktion im Potenzialtopf der Breite R+ΔR	31
Abbildung 2-14: Relation zwischen der Lebenszeit τ_3 und dem Radius des freien Volumen Elements R nach dem Tao-Eldrup Modell	32
Abbildung 2-15: Typisches Lebenszeitspektrum eines Polymers.....	34
Abbildung 2-16: Auswertung des Spektrums aus Abbildung 2-15 in LT 9.2.....	36
Abbildung 3-1: Aufbau der PALS Messung in Kiel	45
Abbildung 3-2: Probenhalter mit Probe	46
Abbildung 3-3: An NEPOMUC angeschlossene Experimente.....	49
Abbildung 3-4: Magnetische Strahlführung der Positronen	50
Abbildung 3-5: PLEPS Aufbau nach [16]	51
Abbildung 3-6: Energieverteilung am Energiefilter.....	52
Abbildung 3-7: Energieverteilung am Hauptbuncher	53

Abbildung 3-8, oben: Spektrum des Vorbunchers, unten: Entsprechende Energiemodulation am Vorbuncher.....	55
Abbildung 3-9: Prinzip des Choppers	56
Abbildung 3-10, oben: Spektrum des Choppers, unten: Spannung an der Ablenkplatte	57
Abbildung 3-11, oben: Spektrum des Hauptbunchers, unten: Entsprechende Energiemodulation an den beiden Buncherspalten	58
Abbildung 3-12: Spektrum mit allen Pulsungskomponenten	59
Abbildung 4-1: Modularer Softwareaufbau	64
Abbildung 4-2: Screenshot Bedienoberfläche.....	66
Abbildung 4-3: Reiter "Manual Measurement Control"	67
Abbildung 4-4: Aufbau des Codes	68
Abbildung 4-5: Programmablaufplan	70
Abbildung 4-6: Screenshot des Visualisierungsprogramms	72
Abbildung 4-7: Beispielhafte Streuung des Positronenstrahls auf der Probe.....	73
Abbildung 4-8: Spezieller Probenhalter für die Strahlzentrierung.....	74
Abbildung 4-9: Für die Zentrierung genutzter Downhill-Simplex Algorithmus.....	75
Abbildung 4-10: Zentrierter Strahl nach der Optimierung.....	76
Abbildung 4-11: Probenhalter PLEPS	77
Abbildung 4-12: Kalibrierkurven des Kryostaten	78
Abbildung 4-13: Zeitlicher Verlauf der Temperatur. a) Übersicht über den Bereich von 450 bis 600 K, b) Ausschnitt um 470 K, c) Ausschnitt um 560 K.....	80
Abbildung 4-14: Temperatursteuerung.....	82
Abbildung 4-15: Vergleich von zwei verschiedenen Zeitfenstern.....	83
Abbildung 5-1: Vergleich der verschiedenen Zeitfenster bei p-SiC mit 2 keV Implantationsenergie ...	85
Abbildung 5-2: Vergleich der verschiedenen Zeitfenster bei Teflon AF® 1600 mit 2 keV Implantationsenergie	87
Abbildung 5-3: Vergleich der verschiedenen Zeitfenster bei PIM-1 mit 2 keV Implantationsenergie .	89
Abbildung 5-4: Schematische Darstellung der umhüllten Nanopartikel mit Positronium innerhalb einer Tetraederlücke [209].....	91
Abbildung 5-5: Spektrum der Probe mit den 4 nm großen Gold Partikeln.....	92
Abbildung 5-6: Spektrum einer Probe mit geordneten mit Dodekanthiol umhüllten Gold Nanopartikeln bei 2 keV Implantationsenergie	93
Abbildung 5-7: Mahkavian Implantationsprofile für verschiedene Implantationsenergien bei einer 130 nm Teflon AF Schicht auf Silizium.....	95
Abbildung 5-8: Skizze der Messung durch das SiN Fenster.....	96

Abbildung 5-9: Mahkavian Implantationsprofile für verschiedene Implantationsenergien bei einer Teflon AF Schicht auf einer 30 nm SiN Membran	97
Abbildung 5-10: Ergebnisse der Messung einer Teflon AF 1600 Schicht durch eine 30 nm SiN Membran am PLEPS	99
Abbildung 5-11: Vergleich von τ_3 und τ_4 mit 2 keV Implantationsenergie bei Teflon AF® 1600	101
Abbildung 5-12: Vergleich von I_3 und I_4 mit 2 keV Implantationsenergie bei Teflon AF® 1600.....	102
Abbildung 5-13: Korrelation zwischen o-Ps Intensität und Implantationswahrscheinlichkeit	103
Abbildung 5-14: Temperaturabhängigkeit von τ_4 bei PALS Messungen an Teflon AF 1600 mit 3 Implantationsenergien	104
Abbildung 6-1: Größe der freien Volumen Elemente (links) und o-Ps Intensität von PSF MMMs	108
Abbildung 6-2: Pervaporation und Selektivität für pure Hybridmembranen (schwarze Vierecke) und mit 1 wt% POSS versetzte Hybridmembranen (blaue Dreiecke)	110
Abbildung 6-3: τ_3 , σ_3 und I_3 von POSS-versetzten Hybridmembranen	111
Abbildung 6-4: o-Ps Lebenszeit in neuen und benutzten PIM-1 Polymermembranen.....	112
Abbildung 12-1: o-Ps Lebenszeit von einer porösen Flüssigkeit als Funktion der Temperatur	149
Abbildung 12-2: Trennung der o-Ps Lebenszeit der porösen Flüssigkeit bei -160 °C und 30 °C	150
Abbildung 12-3: Ergebnisse der PALS Messungen der Relaxation in $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}$	153
Abbildung 12-4: Ergebnisse der PALS Messung bevor und nach einer 24 stündigen Relaxation bei 50 °C	154
Abbildung 12-5: Übersicht des Labview Codes des Hauptprogrammes	157
Abbildung 12-6: TwinCAT System Eigenschaften	161
Abbildung 12-7: TwinCat System Manager mit geladener Konfiguration.....	162
Abbildung 12-8: Aktivieren der geänderten Konfiguration.....	163
Abbildung 12-9: Anfügen eines neuen PLC Projektes	164
Abbildung 12-10: Ändern des PLC Projektes.....	164
Abbildung 12-11: Ändern einer Variablen.....	165
Abbildung 12-12: Mapping der Variablen des PLC-Projektes zu der Hardware Konfiguration des Systemmanagers	166
Abbildung 12-13: Globale Variablen des Programms und deren Erreichbarkeit.	167
Abbildung 12-14: Grafisches MAIN-Programm	167
Abbildung 12-15: Der Programmblock lbWrite.....	168
Abbildung 12-16: Funktion zur Berechnung der Rampe beim Steuern der Hochspannungsgeräte ...	169
Abbildung 12-17: VKA Eingangseditor mit geöffneter Konfiguration	171
Abbildung 12-18: Start des Beckhoff System Managers im RUN MODE.....	173
Abbildung 12-19: Start des Labview Programms	174

Abbildung 12-20: Hardware Verbindungen	175
Abbildung 12-21: Dauerhafte Veränderung der Hardware-Konfiguration	177
Abbildung 12-22: Aufteilung des Overview Reiters	178
Abbildung 12-23: Dialogbox 1 links und Dialogbox 2 rechts	181
Abbildung 12-24: Aufteilung Manual Measurement Control	183
Abbildung 12-25: Gauß Fit.....	186
Abbildung 12-26: Exp Fit	187
Abbildung 12-27: FWHM Fit	188
Abbildung 12-28: HWHM Fit	189
Abbildung 12-29: Manual Temperature Control.....	190
Abbildung 12-30: Fading	193
Abbildung 12-31: Setup.....	194
Abbildung 12-32: Visualisierung.....	201
Abbildung 12-33: Hardwareverbindungen des Strahlzentrierungsprogrammes.....	204
Abbildung 12-34: Strahlzentrierungsprogramm	205
Abbildung 12-35: Energieverteilung messen	207
Abbildung 12-36: Buncher Optimierung	209

11 Literaturverzeichnis

- 1 Zirkler, E. *Asphalt, ein Werkstoff durch die Jahrtausende*. Giesel Verlag, 2001.
- 2 Feger, H.-D. *Geschichte und wirtschaftliche Entwicklung des Kautschuks*. Zusammenfassung einer Diplomprüfungsarbeit inklusive verschiedener Abbildungen, Innsbruck, 1973.
- 3 Staudinger, H. Über Isopren und Kautschuk: Über die Hydrierung des Kautschuks und seine Konstitution. *Helvetica Chimica Acta*, 5 (1922), 785-806.
- 4 Europe, Plastics. *WG Market Research & Statistics*. 2014.
- 5 Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., and Gorga, R.E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40, 17 (2006), 1511-1575.
- 6 Vu, D.Q., Koros, W.J., and Miller, S.J. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves, I. Preparation and experimental results. *Journal of Membrane Science*, 211 (2003), 335-348.
- 7 Yampolskii, Y.P., Pinnau, I., and Freeman, B.D. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Wiley, West Sussex, England, 2006.
- 8 Wijmans, J.G. and Baker, R.W. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107 (1995), 1-21.
- 9 Jean, Y.C., Mallon, P.E., and Schrader, D.M. Introduction to Positron and Positronium Chemistry. In Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader, ed., *Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 2002.
- 10 Utracki, L.A. and Jameson, A.M. *Polymer Physics - from suspension to nanocomposites and beyond*. Wiley, 2010.
- 11 Harms, S., Raetzke, K., Faupel, F., Schneider, G.J., Willner, L., and Richter, D. Free volume of interphases in model nanocomposites studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Macromolecules*, 43, 24 (2010), 10505-10511.
- 12 Nagel, C. *Freies Volumen und Transporteigenschaften in hochselektiven Polymermembranen und metallischen Massivgläsern*. Dissertation, Kiel, 1999.

-
- 13 Kruse, J., Rätzke, K., Faupel, F., Sterescu, D.M., Starnatialis, D.F., and Wessling, M. Free volume in C-60 modified PPO polymer membranes by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 50 (2007), 13914-13918.
 - 14 Rudel, M., Kruse, J., Rätzke, K., Faupel, F., Yampolskii, Y.P., Shantarovich, V.P., and Dlubek, G. Temperature dependence of positron annihilation lifetimes in high permeability polymers: amorphous Teflon AF. *Macromolecules*, 41 (2008), 788-795.
 - 15 Bauer-Kugelman, W. *Technische Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahlsystem PLEPS*. Dissertation, München, 2000.
 - 16 Egger, W., Sperr, P., Kögel, G., and Dollinger, G. Pulsed low energy positron system (PLEPS) at the munich research reactor FRM II. *Physica Status Solidi (c)*, 4, 10 (2007), 3969-3972.
 - 17 Kögel, G., Schodlbauer, D., Triftshäuser, W., and Winter, J. Investigation of micropores in amorphous hydrogenated carbon by a pulsed positron beam. *Physical Review Letters*, 60, 15 (1988), 1550-1553.
 - 18 Bauer-Kugelman, W., Duffy, J.A., Störmer, J., Kögel, G., and Triftshäuser, W. Diffusivity and surface transition rate of positrons in crystalline silicon as a function of dopant concentration. *Applied Surface Science*, 116 (1997), 231-235.
 - 19 Algers, J., Sperr, P., Egger, W., Kögel, G., and Maurer, F.H.J. Median implantation depth and implantation profile of 3-18 keV positrons amorphous polymers. *Physical Review B*, 67, 12 (2003).
 - 20 Brusa, R.S., Machhi, C., Mariazzi, S., Karwasz, G.P., Egger, W., and Sperr, P. Absence of positronium formation in clean buried nanocavities in p-type silicon. *Physical Review B*, 71 (2005).
 - 21 Harms, S., Raetzke, K., Zaporojtchenko, V., Faupel, F., Egger, W., and Ravelli, L. Free volume distribution at the teflon AF (R)/silicon interfaces probed by a slow positron beam. *Polymer*, 52, 2 (2011), 505-509.
 - 22 Harms, S., Raetzke, K., Faupel, F., Chaukura, N., Budd, P.M., Egger, W., and Ravelli, L. Aging and free volume in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). *Journal of Adhesion*, 88, 7 (2012), 608-619.

- 23 Young, R.J. and Lovell, P.A. *Introduction to Polymers*. CRC Press - Taylor & Francis Group, 2011.
- 24 Hiemenz, P.C. and Lodge, T.P. *Polymer Chemistry*. CRC Press - Taylor & Francis Group, 2007.
- 25 Sperling, L.H. *Introduction to physical polymer science*. Wiley, 2001.
- 26 Eyring, H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reactor rates. *Journal of Chemical Physics*, 4 (1936), 283.
- 27 Liu, J., Deng, Q., and Jean, Y.C. Free-volume distributions of polystyrene probed by positron annihilation: Comparison with free-volume theories. *Macromolecules*, 26 (1993), 7149-7155.
- 28 Vrentas, J. and Duda, J. Diffusion in polymer - solvent systems. 1. Re-examination of free volume theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 15, 3 (1977), 403-416.
- 29 Kaeble, D.H. *Rheology*. Academic Press, New York, 1969.
- 30 Turnbull, D. and Cohen, M.H. Free volume model of the amorphous phase: Glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34, 1 (1961), 120-125.
- 31 Simha, R. On a general relation involving glass temperature and coefficients of expansion of polymers. *J.Chem.Phys.*, 37, 5 (1962), 1003f.
- 32 Doolittle, A.K. Studies in newtonian flow 2: The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 22, 12 (1951), 1471-1475.
- 33 Andrews, E.H. *Fracture in Polymers*. American Elsevier, New York, 1968.
- 34 Williams, M.L., Landel, R.F., and Ferry, J.D. The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955), 3701.
- 35 Simha, R. and Somcynsky, T. On the statistical thermodynamics of spherical and chain molecule fluids. *Macromolecules*, 2 (1969), 342.
- 36 Kobayashi, Y., Zheng, W., Meyer, E.F., McGervey, J., and Jamieson, A. Free volume and physical aging of poly (vinyl acetate) studied by positron annihilation. *Macromolecules*, 22 (1989), 2302.

-
- 37 Yu, Z., Yahsi, U., McGervey, J.D., Jamieson, A.M., and Simha, R. Molecular weight-dependence of free-volume in polystyrene studied by positron annihilation measurements. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 (1994), 2637.
- 38 Dybowski, C. and Bansal, N. NMR spectroscopy of Xenon in confined spaces: Clathrates, intercalates, and zeoliths. *Annual Review of Physical Chemistry*, 42 (1991), 433-464.
- 39 Maurer, F.H.J. and Schmidt, M. Some remarks of the relation between free-volume fractions and ortho-positronium lifetimes in amorphous polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 58, 5-6 (2000), 509-512.
- 40 Ferry, J. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 1980.
- 41 Vrentas, J. and Duda, J. Diffusion in polymer-solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 15 (1977), 417-439.
- 42 Johari, G.P. Effect of annealing on the secondary relaxations in glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 77 (1982), 4619.
- 43 Tool, A.Q. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of the American Ceramic Society*, 29 (1946), 240-253.
- 44 Kovacs, A.J., Alkonis, J.J., Hutchinson, J.M., and Ramos, A.R. Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses: II. A transparent multiparameter theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 17 (1979), 1097-1162.
- 45 Gibbs, J.H. and DiMarzio, E.A. Nature of the glass transition and the glassy state. *Journal of Chemical Physics*, 28 (1958), 373-383.
- 46 Robertson, R.E. Effect of free-volume fluctuations on polymer relaxation in the glassy state. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 63 (1978), 173-183.
- 47 Robertson, R.E. Effect of free-volume fluctuations on polymer relaxation in the glassy state: II. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 17 (1979), 597-613.
- 48 Robertson, R.E., Simha, R., and Curro, J.G. Free volume and the kinetics of aging of polymer glasses. *Macromolecules*, 17 (1984), 911-919.

- 49 Elliot, S. *The physical ageing of homopolymers and blends*. Dissertation, Edingburgh, 1990.
- 50 Fischer, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 23, 6-8 (2003), 763-772.
- 51 Koschine, T., Raetzke, K., Faupel, F. et al. Correlation of gas permeation and free volume in new and used high free volume thin film composite materials. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 53, 3 (2014), 213-214.
- 52 Konietzny, R., Koschine, T., Raetzke, K., and Staudt, C. POSS-hybrid membranes for the removal of sulfur aromatics by pervaporation. *Separation and Purification technology*, 123 (2014), 175-182.
- 53 Ohrt, C., Koschine, T., Rätzke, K., Faupel, F., Willner, L., and Schneider, G.J. Free volume in PEP-silica nanocomposites with varying molecular weight. *Polymer*, 55, 1 (2014), 143-149.
- 54 Tanh, H., Koschine, T., Staudt, C., Rätzke, K., and Janiak, C. Correlation of gas permeability in a metal-organic framework MIL-101(Cr)-polysulfone mixed-matrix membrane with free volume measurements by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). *Membranes*, 3, 4 (2013), 331-353.
- 55 Degennes, P.G. Polymers at an interface - a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27, 3-4 (1989), 189-209.
- 56 Yelash, L., Virnau, P., Binder, K., and Paul, W. Slow process in confined polymer melts: Layer exchange dynamics at a polymer solid interface. *Physical Review E*, 5, 1 (2010), 050801.
- 57 Ohrt, C., Koschine, T., Rätzke, K. et al. Messungen am fokussierten Positronenstrahl in Japan. *Macromolecules*, submitted (2015).
- 58 Harton, S.E., Kumar S.K., Yang, H. et al. Immobilized polymer layers on spherical nanoparticles. *Macromolecules*, 43 (2010), 3415-3421.
- 59 Baker, R.W. Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002), 1393-1411.
- 60 Intelligence, Acmite Market. Market Report: Global Membrane Technology Market. *Acmite*

- Market Intelligence* (2013).
- 61 Paul, D.R. The solution-diffusion model for swollen membranes. *Separation and Purification Methods*, 5 (1976), 33-50.
- 62 Matteucci, S., Yampolskii, Y., Freeman, B.D., and Pinnau, I. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. In Yampolskii, Y. et al., eds., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Wiley, 2006.
- 63 Wroblewski, S.v. Ueber die Natur der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten unter hohen Drücken. *Ann Physik u Chem*, 8 (1879), 29-52.
- 64 Baker, R.W., Wijmans, J.G., and Huang, Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *Journal of Membrane Science*, 348 (2010), 346-352.
- 65 Ghosal, K. and Freeman, B.D. Gas separation using polymer membranes: An overview. *Polymers for Advanced Technology*, 5 (1994), 673-697.
- 66 Choudalakis, G. and Gotsis, A.D. Permeability of polymeric/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 45, 4 (2009), 967-984.
- 67 Koros, W.J. and Zimmermann, C.M. Transport and Barrier Properties. In Brady, R.F.J., ed., *Comprehensive Desk Reference of Polymer Characterization and Analysis*. Oxford University Press, Washington, 2003.
- 68 http://www.hzg.de/institutes_platforms/polymer_research/polymer_technology/equipment/index.php.de. Januar 2015.
- 69 Robeson, L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62 (1991), 165-185.
- 70 Robeson, L.M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320 (2008), 390-400.
- 71 Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsura, T., and Montazer-Rahamti, M.M. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 75 (2010), 229-242.
- 72 Chung, T., Jiang, L., Li, Y., and Kulprathipanja, S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising

- organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 32 (2007), 483-507.
- 73 Bouma, R.H.B., Chechetti, A., Chidichimo, G., and Drioli, E. Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase. *Journal of Membrane Science*, 128 (1997), 141-149.
- 74 Khan, M.M., Filiz, V., Bengston, G., Shishatskiy, S., Rahman, M., and Abetz, V. Functionalized carbon nanotubes mixed matrix membranes of polymers of intrinsic microporosity for gas separation. *Nanoscale Research Letters*, 7 (2012), 1-12.
- 75 Dirac, P. A. M. On the annihilation of Electrons and Positrons. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 3 (1930), 361-375.
- 76 Anderson, C.D. The positive electron. *Physical Review*, 43 (1933), 491.
- 77 Doyoma, M., Inoue, M., Yoshiie, T., Hayashi, Y., Kiritani, M., and Oikawa, T. Imaging plates as position-sensitive detectors of positrons and gamma-rays. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 448, 3 (2000), 554-557.
- 78 Hugenschmidt, C. Positron sources and positron beams. *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, 174 (2010), 399-417.
- 79 Perkins, A. and Carbote, J.P. Effect of the positron-phonon interaction on positron motion. *Physical Review B*, 1, 1 (1970), 101-107.
- 80 Mogensen, O.E. *Positron Annihilation in Chemistry*. Springer Verlag, 1995.
- 81 Mills, A.P. and Wilson, R.J. Transmission of 1 - 6 keV positrons through thin metal films. *Physical Review A*, 26, 1 (1982), 490-500.
- 82 Vehanen, A., Saarinen, K., Hautojärvi, P., and Huomo, H. Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons. *Physical Review B*, 35, 10 (1987), 4606-4609.
- 83 Makhov, A.F. and Vyatskin, A.Y. The absorption and range electrons in a solid. *Soviet Physics*, 2, 5 (1960), 810-815.
- 84 Valkealahti, S. and Nieminen, R.M. Monte-Carlo calculations of keV electron and positron

-
- slowing down in solids. *Applied Physics A- Materials Science & Processing*, 35, 2 (1983), 95-106.
- 85 Valkealahti, S. and Nieminen, R.M. Monte-Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids 2. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 35, 1 (1984), 51-59.
- 86 Baker, J.A., Chilton, N.B., and Coleman, P.G. Stopping of 10-50 keV positrons in aluminum. *Applied Physics Letters*, 59, 2 (1991), 164.
- 87 Coleman, P.G., Baker, J.A., and Chilton, N.B. Experimental studies of positron stopping in matter - the binary sample method. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 5, 43 (1993), 8117-8128.
- 88 Oshima, N., O'Rourke, B.E., Kuroda, R. et al. Slow positron beam apparatus for surface and subsurface analysis of samples in air. *Applied Physics Express*, 4 (2011), 066701.
- 89 Brandt, W. and Paulin, R. Positron diffusion in solids. *Physical Review B*, 5, 7 (1972), 2430-2435.
- 90 Brandt, W. and Arista, N. Thermalization and diffusion of positrons in solids. *Physical Review B*, 26, 8 (1982), 4229-4238.
- 91 Jean, Y.C., Zhang, R., Cao, H., Yuan, J.-P., Huang, C.-M., Nielsen, B., and Asoka-Kumar, P. Glass transition of polystyrene near the surface studied by slow-positron-annihilation spectroscopy. *Physical Review B*, 56, 14, R8459.
- 92 Nielsen, B., Lynn, K.G., and Vehanen, A. Positron diffusion in Si. *Physical Review B*, 32, 4 (1985), 2296-2301.
- 93 Bauer-Kugelman, W., Duffy, J.A., Störmer, J., Kögel, G., and Triftshäuser, W. Diffusivity and surface transition rate of positrons in crystalline silicon as a function of dopant concentration. *Applied Surface Science*, 116 (1996), 231-235.
- 94 Uedono, A., Watanabe, M., Takasu, S., Sabato, T., and Tanigawa, S. Positron annihilation in silicon in thermal equilibrium at high temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12 (2000), 719-728.

- 95 van Petegem, S., Dauwe, C., van Hoecke, T., de Baerdemaeker, J., and Segers, D. Diffusion length of positrons and positronium investigated using a positron beam with longitudinal geometry. *Physical Review B*, 70 (2004), 115410.
- 96 Jean, Y.C., Mallon, P.E., and Schrader, D.M. Applications of Slow Positrons to Polymeric Surfaces and Coatings. In *Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 2002.
- 97 Palacio, C.A., De Baerdemaker, J., and Dauwe, C. Determination of the positron diffusion length in Kapton by analysing the positronium emission. *Applied Surface Science*, 255, 1 (2008), 213-216.
- 98 Nieminem, R. M. The fate of slow positrons in condensed Matter. In Coleman, P, ed., *Positron Beams and their applications*. World Scientific, 1999.
- 99 Deutsch, M. Evidence for formation of Positronium in gases. *Physical Review*, 83, 1 (1951), 207-208.
- 100 Deutsch, M. Evidence for the formation of Positronium in gases. *Physical Review*, 82, 3 (1951), 455-456.
- 101 Rich, A. Recent experimental advances in positronium research. *Reviews of Modern Physics*, 53, 1 (1981), 127-165.
- 102 Mogensen, O.E. Spur reaction model of positronium formation. *The Journal of Chemical Physics*, 60 (1974), 998.
- 103 Tao, S.J. The formation of Positronium in molecular substances. *Applied Physics*, 10 (1976), 67-79.
- 104 Stepanov, S.V. and Byakov, V.M. Electric field effect on positronium formation in liquids. *Journal of Chemical Physics*, 116, 4 (2002), 6178-6195.
- 105 Stepanov, S.V. and Byakov, V.M. Physical and Radiation Chemistry of the Positron and Positronium. In Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader, ed., *Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 2002.
- 106 Goworek, T. Positronium as a probe of small free volumes. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 1, 1 (2000), 11-13.

-
- 107 Duplatre, G. and Billard, I. Organic and inorganic chemistry of the Positron and Positronium. In Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader, ed., *Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 2002.
- 108 Nieminen, R.M. and Oliva, J. Theory of positronium formation and positron emission at metal surfaces. *Physical Review B*, 22, 5 (1980), 2226-2247.
- 109 Mallon, P.E. Application to Polymers. In Jean, Y.C. et al., eds., *Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 2002.
- 110 Hirata, K., Kobayashi, Y., and Ujihira, Y. Diffusion coefficients of positronium in amorphous polymers. *Journal of the Chemical Society*, 92, 6 (1996), 985-988.
- 111 Shantarovich, V.P., Novikov, Y.A., Suptel, Z.K., Kevdina, I.B., Masuda, T., Khotimskii, V.S., and Yampolskii, Y.P. Influence of deformation and chemical structure on elementary free volumes in glassy polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 58, 5-6 (2000), 513-520.
- 112 Ito, K. and Ujihira, Y. Positronium diffusion in polystyrene at low temperatures. *Polymer Journal*, 30, 7 (1998), 566-570.
- 113 Huang, C.M., Hellmuth, E.W., and Jean, Y.C. Positron annihilation studies of chromophore-doped polymers. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998), 2474-2482.
- 114 Shantarovich, V.P., Suzuki, T., He, C., and Gustov, V.V. Inhibition of positronium formation by polar groups in polymers - relation with TSL experiments. *Radiation Physics and Chemistry*, 67 (2002), 15-23.
- 115 Baugher, A.H., Kossler, W.J., and Petzinger, K.G. Does quantum mechanical tunneling affect the validity of hole volume distributions obtained from positron annihilation lifetime measurements. *Macromolecules*, 29 (1996), 7280-7283.
- 116 Tao, S.J. Positronium annihilation in molecular substances. *The Journal of Chemical Physics*, 56 (1972), 5499-5510.
- 117 Eldrup, M., Lightbody, D., and Sherwood, J.N. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *Chemical Physics*, 63 (1981), 51-58.
- 118 Jean, Y.C. Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: a novel probe for

- microstructural analysis of polymers. *Microchemical Journal*, 42 (1990), 72-102.
- 119 Nakanishi, H., Wang, S.J., and Jean, Y.C. Positron annihilation studies of fluids. In Sharma, S.C., ed., *Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 1988.
- 120 Dull, T.L., Frieze, W.E., Gidley, D.W., Sun, J.N., and Yee, A.F. Determination of pore size in mesoporous thin films for the annihilation lifetime of positronium. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001), 4657-4662.
- 121 Jean, Y.C. and Shi, H. Positronium lifetime in an ellipsoidal free volume hole of polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 24 (1994), 172-174.
- 122 Hugenschmidt, C., Kögel, G., Repper, R., Schreckenbach, K., Sperr, P., Straßer, B., and Triftshäuser, W. The neutron induces positron source at Munich - NEPOMUC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 221 (2004), 160-164.
- 123 Coleman, P.G. The generation and transport of positron beams. In Coleman, P.G., ed., *Positron beams and their applications*. World Scientific, 2002.
- 124 Oshima, N., Suzuki, R., Ohdaira, T., Kinomura, A., Narumi, T., Uedono, A., and Fujinami, M. Development of positron microbeam in AIST. *Material Science Forum*, 607 (2009), 238-242.
- 125 Krause-Rehberg, R., Sachert, S., Brauer, G., Rogov, A., and Noack, K. EPOS - An intense positron beam project at the ELBE radiation source in Rossendorf. *Applied Surface Science*, 252, 9 (2006), 3106-3110.
- 126 Stoeffl, W., Asoka-Kumar, P., and Howell, R. The positron microprobe at LLNL. *Applied Surface Science*, 149, 1-4 (1999), 1-6.
- 127 Schut, H., van Veen, A., Falub, C.V., de Roode, J., and Labohm, F. Performance of an intense nuclear-reactor based positron beam. *Material Science Forum*, 363-3 (2001), 430-432.
- 128 Coleman, P.G. Experimental techniques in positron spectroscopy. In Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader, ed., *Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 2002.
- 129 Loewe, B., Reiner, M., Egger, W., Hugenschmidt, C., and Dollinger, G. A position sensitive germanium detector for the measurement of angular deviation of annihilation radiation. *Journal of Physics: Conference Series*, 443 (2013), 012098.

-
- 130 Weiss, A.H. Positron annihilation induced Auger electron spectroscopy (PAES). *Material Science Forum*, 363-3 (2001), 537-541.
- 131 Hugenschmidt, C., Mayer, J., and Schreckenbach, K. Surface investigation of Si(100), Cu, Cu on Si(100), and Au on Cu with positron annihilation induced Auger-electron spectroscopy. *Surface Science*, 601 (2007), 2459-2466.
- 132 Seeger, A. Challenges to positron and positronium physics by materials science. *Material Science Forum*, 255-2 (1997), 1-34.
- 133 Consolatio, G. and Quasso, F. Morphology of free-volume holes in amorphous polymers by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. In L. Utracki, A.M. Jamieson, ed., *Polymer Physics: From suspension to nanocomposites and beyond*. Wiley, 2010.
- 134 Kansy, J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nuclear Instruments and Methods*, 374, 2 (1996), 235-244.
- 135 Dlubek, G., Hübner, C., and Eichler, S. Do the CONTIN or the MELT programs accurately reveal the o-Ps lifetime distribution in polymers? Analysis of experimental lifetime spectra of amorphous polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 142 (1998), 191-202.
- 136 Beercroft, L.L. and Ober, C.K. Nanocomposites for optical applications. *Chemistry of Materials*, 9, 6 (1997), 1302-1317.
- 137 Sanchez, C., Lebeau, B., Chaput, F., and Boilot, J.P. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Advanced Materials*, 15, 23 (2003), 1969-1994.
- 138 Gangopadhyay, R. Conducting polymer nanocomposites: A brief overview. *Chemistry of Materials*, 12, 3 (2000), 608-622.
- 139 Du, F.M., Sogna, R.C., Zhou, W., Brand, S., Fischer, J.E., and Winey, K.I. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules*, 37, 24 (2004), 9048-9055.
- 140 Boccaccini, A.R., Erol, M., Stark, W.J., Mohn, D., Hong, Z.K., and Mano, J.F. Polyme/bioactive glass nanocomposites for biomedical applications: A review. *Composites Science and Technology*, 70, 13 (2010), 1764-1776.

- 141 Lim, C.T., Ramakrishna, S., and Huang, Z.M. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. *Journal of Materials Science - Materials in Medicine*, 16, 10 (2005), 933-946.
- 142 Hamciuc, E., Hamciuc, C., and Bacosca, I. Polyimides containing nitrile groups and nanocomposites based on them. *Revue Roumaine de Chimie*, 55, 9 (2010), 515-.
- 143 Andrews, R. and Weisenberger, M.C. Carbon nanotube polymer composites. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8, 1 (2004), 31-37.
- 144 Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., and Chan, S.H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, 35, 7 (2010), 837-867.
- 145 Lebaron, P.C., Wang, Z., and Pinnavaia, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15, 1-2 (1999), 11-29.
- 146 Tjong, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 53, 3-4 (2006), 73-197.
- 147 Faupel, F., Zaporozhchenko, V., Strunskus, T. et al. Functional polymer nanocomposites. *Polymers & Polymer Composites*, 16, 8 (2008), 471-481.
- 148 Faupel, F., Zaporozhchenko, V., Strunskus, T., and Elbahri, M. Metal-polymer nanocomposites for functional applications. *Advanced Engineering Materials*, 12, 12 (2010), 1177-1190.
- 149 Winey, K. and Vaia, R.A. Polymer nanocomposites. *MRS Bulletin*, 32, 4 (2007), 314-319.
- 150 Utracki, L.A. Pressure-volume-temperature of molten and glassy polystyrene and its nanocomposite. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45 (2007), 270-285.
- 151 Utracki, L.A. Interphase between nanoparticles and molten polymeric matrix: pressure-volume-temperature measurements. *Composite Interfaces*, 14 (2007), 229-242.
- 152 Utracki, L.A. Free volume of molten and glassy polystyrene and its nanocomposite. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46 (2008), 2504-2518.
- 153 Utracki, L.A., Simha, R., and Garcia-Rejon, A. Pressure-volume-temperature dependence of poly-ε-caprolactam/clay nanocomposites. *Macromolecules*, 36 (2003), 2114-2121.

-
- 154 Utracki, L.A. and Simha, R. Pressure-volume-temperature dependence of polypropylene organoclay nanocomposites. *Macromolecules*, 37 (2004), 10123-10133.
- 155 Utracki, L.A. Pressure-volume-temperature of molten and glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45 (2007), 270-285.
- 156 Utracki, L.A. Equations of state for polyamide-6 and its nanocomposites: II. Effects of clay. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47 (2009), 342-362.
- 157 Merkel, T.C., Freeman, B.D., Spontak, R.J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P., and Hill, A.J. Sorption, transport, and structural evidence for enhanced free volume in poly(4-methyl-2-pentene)/fumed silica nanocomposite membranes. *Chemistry of Materials*, 15, 1 (2003), 109-123.
- 158 Winberg, P., Eldrup, M., Pedersen, N.J., van Es, M.A., and Maurer, F.H.J. Free volume sizes in intercalated polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 46 (2005), 8239-8249.
- 159 Winberg, P., Eldrup, M., and Maurer, F.H.J. Nanoscopic properties of silica-filled polydimethylsiloxane by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymer*, 45 (2004), 8253-8264.
- 160 Hughes, D.J., Roussanova, M.V., Beavis, P., Swain, A.C., and Alam, M.A. Positron lifetime study of poly(dimethylsiloxane) based polymer-nanoparticle composites. *Journal of Physics: Conference Series*, 443 (2013), 012045.
- 161 Glomann, T., Schneider, G.J., Allgaier, J., Radulescu, A., Lohstroh, W., Farago, B., and Richter, D. Macroscopic dynamics of polyethylene glycol chains interacting with silica nanoparticles. *Physical Review Letters*, 110 (2013), 178001.
- 162 Glomann, T., Hamm, A., Allgaier, J., Hübner, E.G., Radulescu, A., Farago, B., and Schneider, G.J. A microscopic view on the large scale chain dynamics in nanocomposites with attractive interactions. *Soft Matter*, 9 (2013), 10559-10571.
- 163 Fujii, Y., Morita, H., Takahara, A., and Tanaka, K. Mobility gradient of polystyrene in films supported on solid substrates. In Kanaya, T., ed., *Glass Transition, Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films*. Springer, 2011.
- 164 Tanaka, K., Tateishi, Y., Okada, Y., Nagamura, T., Doi, M., and Morita, H. Interfacial mobility of

- polymers on inorganic solids. *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 14 (2009), 4571-4577.
- 165 Tanak, K., Tsuchimura, Y., Akabori, K., Ito, F., and Nagamura, T. Time- and space-resolved fluorescence study on interfacial mobility of polymers. *Applied Physics Letters*, 89, 6 (2006), 061916.
- 166 Ellison, C.J. and Torkelson, J.M. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nature Materials*, 2, 10 (2003), 695-700.
- 167 Jean, Y.C., van Horn, J.D., Hung, W.S., and Lee, K.R. Perspective of positron annihilation spectroscopy in polymers. *Macromolecules*, 46, 18 (2013), 7133-7145.
- 168 Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47, 7 (2006), 2217-2262.
- 169 Bernardo, P., Drioli, E., and Golemme, G. Membrane gas separation: A Review/state of the art. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 10 (2009), 4638-4663.
- 170 Plate, N.A., Bokarev, A.K., Kaliuzhnyi, N.E., Litvinova, E.G., Khotimski, V.S., Volkov, V.V., and Yampolskii, Y.P. Gas and vapor permeation and sorption in poly(trimethylsilylpropyne). *Journal of Membrane Science*, 60, 1 (1991), 13-24.
- 171 Srinivasan, R., Auvil, S.R., and Burban, P.M. Elucidating the mechanisms of gas-transport in poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne) (PTMSP) membranes. *Journal of Membrane Science*, 86, 1-2 (1994), 67-86.
- 172 Pinnau, I. and Toy, L.G. Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *Journal of Membrane Science*, 116, 2 (1996), 199-209.
- 173 Consolati, G., Genco, I., Pegoraro, M., and Zanderighi, L. Positron annihilation lifetime (PAL) in poly(1-(trimethylsilyl)propyne) (PTMSP): Free volume determination and time dependence of permeability. *Journal of Polymer Science: Part B - Polymer Physics*, 34, 2 (1996), 357-367.
- 174 Shantarovich, V.P., Azamatova, Z.K., Novikov, Y.A., and Yampolskii, Y.P. Free-volume distribution of high permeability membrane materials probed by positron annihilation. *Macromolecules*, 31, 12 (1998), 3963-3966.
- 175 Wang, X.Y., Willmore, F.T., Raharjo, R.D., Wang, X.C., Freeman, B.D., Hill, A.J., and Sanchez, I.C. Molecular simulations of physical aging in polymer membrane materials. *Journal of Physical*

-
- Chemistry B*, 110, 33 (2006), 16685-16693.
- 176 Dorkenoo, K.D. and Pfromm, P.H. Accelerated physical aging of thin poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne) films. *Macromolecules*, 33, 10 (2000), 3747-3751.
- 177 Merkel, T.C., He, Z.J., Pinnau, I., Freeman, B.D., Meakin, P., and Hill, A.J. Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *Macromolecules*, 36, 18 (2003), 6844-6855.
- 178 Gomes, D., Nunes, S.P., and Peinemann, K.V. Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 246, 1 (2005), 13-25.
- 179 Winberg, P., Desitter, K., Dotremont, C., Mullens, S., Vankelecom, I.F.J., and Maurer, F.H.J. Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposites. *Macromolecules*, 38, 9 (2005), 3776-3782.
- 180 Budd, P.M., Ghanem, B.S., Makhseed, S., McKeown, N.B., Msayib, K.J., and Tattershall, C.E. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications*, 2 (2004), 230-231.
- 181 McKewon, N.B. and Budd, P.M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 35, 8 (2006), 675-683.
- 182 Budd, P.M., Msayib, K.J., Tattershall, C.E., Ghanem, B.S., Reynolds, K.J., McKeown, N.B., and Fritsch, D. Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity. *Journal of Membrane Science*, 251, 1-2 (2005), 263-269.
- 183 Heuchel, M., Fritsch, D., Budd, P.M., McKeown, N.B., and Hofmann, D. Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). *Journal of Membrane Science*, 318, 1-2 (2008), 84-99.
- 184 Budd, P.M., McKeown, N.B., Ghanem, B.S. et al. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1. *Journal of Membrane Science*, 325, 2 (2008), 851-860.
- 185 Shantarovich, V.P., Suzuki, T., Yu, P. et al. Positronium annihilation data and actual free-

- volume distribution in polymers. *High Energy Chemistry*, 41, 5 (2007), 370-380.
- 186 Bushell, A.F., Attfield, M.P., Mason, C.R. et al. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8. *Journal of Membrane Science*, 427 (2013), 48-62.
- 187 Liu, F.Y. and Chung, T.S. Physical aging, high temperature and water vapor permeation studies of UV-rearranged PIM-1 membranes for advanced hydrogen purification and production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 23 (2013), 9786-9793.
- 188 Lau, C.H., Nguyen, P.T., Hill, M.R. et al. Ending aging in super glassy polymer membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014), 1-6.
- 189 Khan, M.M., Filiz, V., Bengston, G., Shishatskiy, S., Rahman, M.M., Lillepaerg, J., and Abetz, V. Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes of functionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM). *Journal of Membrane Science*, 436 (2013), 109-120.
- 190 Pinnau, I. and Toy, L.G. Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene. *Journal of Membrane Science*, 109, 1 (1996), 125-133.
- 191 Alentiev, A.Y., Yampolskii, Y.P., Shantarovich, V.P., Nemser, S.M., and Plate, N.A. High transport parameters and free volume of perfluorodioxole copolymers. *Journal of Membrane Science*, 126 (1997), 123-132.
- 192 Zhao, H., Zhang, J., W, N.Q., Zhang, X., Crowley, K., and Weger, S.G. Transport of organic solutes through amorphous Teflon AF films. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 43 (2005), 15112-15119.
- 193 Dlubek, G., Pionteck, J., Kruse, J., and Faupel, F. Temperature dependence of the free volume in amorphous teflon AF1600 and AF2400: A pressure-volume-temperature and positron lifetime study. *Macromolecules*, 41 (2008), 6125-6133.
- 194 Okamoto, K., Tanaka, K., Katsube, M., Sueoka, O., and Ito, Y. Positronium formation in various polyimides. *Radiation Physics and Chemistry*, 41, 3 (1993), 497-502.
- 195 Egger, W. Pulsed low-energy positron beams in materials sciences. *Proceedings of the*

-
- International School of Physics "Enrico Fermi"*, 174 (2010), 419-449.
- 196 Sperr, P., Egger, W., Kögel, G., Dollinger, G., Hugenschmidt, C., Repper, R., and Piochacz, C. Status of the pulsed low energy positron beam system (PLEPS) at the Munich Research Reactor FRM-II. *Applied Surface Science*, 255 (2008), 35-38.
- 197 Hugenschmidt, C., Kögel, G., Repper, R., Schreckenbach, K., Sperr, P., and Triftshäuser, W. First platinum moderated positron beam based on neutron capture. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 198 (2002), 220-229.
- 198 Hugenschmidt, C., Schreckenbach, K., Stadlbauer, M., and Straßer, B. Low-energy positrons of high intensity at the new positron beam facility NEPOMUC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 554 (2005), 384-391.
- 199 Hugenschmidt, C., Mayer, J., Löwe, B. et al. Unprecedented intensity of a low-energy positron beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 593, 3 (2008), 616-618.
- 200 Hugenschmidt, C., Piochacz, C., Reiner, M., and Schreckenbach, K. The NEPOMUC upgrade and advanced positron beam experiments. *New Journal of Physics*, 14 (2012), 22pp.
- 201 Piochacz, C., Kögel, G., Egger, W. et al. A positron remoderator for the high intensity positron source NEPOMUC. *Applied Surface Science*, 255 (2008), 98-100.
- 202 Lynch, F., Lewis, R., Bollinger, L., Henning, W., and Despe, O. Beam buncher for heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods*, 159 (1979), 245.
- 203 Ravelli, L. *Improvement of the Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) for complex problems in materials science*. Dissertation, München, 2014.
- 204 Rätzke, K., Wiegemann, M., Shaikh, M.Q., Harms, S., Adelung, R., Egger, W., and Sperr, P. Open volume in bioadhesive detected by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Acta Biomaterialia*, 6, 7 (2010), 2690-2694.
- 205 Harms, S., Raetzke, K., Pakula, C. et al. Free volume changes on optical switching in azobenzene-polymethylmethacrylate blends studied by a pulsed low-energy positron beam. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 6 (2011), 404-408.
- 206 Koschine, T. *Anleitung zur Software PLEPS 2011*. Anhang dieser Arbeit, 2014.

- 207 Istratov, A. A. and Vyvenko, O. F. Exponential analysis in physical phenomena. *Review of Scientific Instruments*, 70, 2 (1999), 1233.
- 208 Emmler, T., Heinrich, K., Fritsch, D. et al. Free volume investigations of polymers of intrinsic microporosity (PIMs): PIM-1 and PIM1 copolymers incorporating ethanoanthracene units. *Macromolecules*, 43, 14 (2010), 6075-6084.
- 209 Olichwer, N., Koschine, T., Raetzke, K., Vossmeier, T., Egger, W., and Ravelli, L. Interstices in superlattices of gold nanoparticles studied by positron annihilation lifetime spectroscopy.
- 210 Kajcsos, Z., Dézsi, J., and Horváth, D. Positron lifetime measurements in aliphatic hydrocarbons. *Applied Physics*, 5 (1974), 53-56.
- 211 Dlubek, G., Saarinen, K., and Fratwell, H.M. The temperature dependence of the local free volume in polyethylene and polytetrafluoroethylene: A positron lifetime study. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 9, 36 (1998), 1513-1528.
- 212 Forrest, J.A. and Dalnoki-Veress, K. The glass transition in thin polymer films. *Advances in Colloid and Interfaces Science*, 94 (2000), 167-196.
- 213 Forrest, J.A., Dalnoki-Veress, K., and Dutcher, J.R. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review E*, 56, 5 (1997), 5706-5716.
- 214 Ohrt, C., Koschine, T., Rätzke, K., Faupel, F., Ravelli, L., and Egger, W. Interphase glass transition in polymer-solid contacts. *Applied Materials and Interfaces*, in preparation (2015).
- 215 Konietzny, R., Barth, C., Harms, S., Raetzke, K., Koelsch, P., and Staudt, C. Structural investigations and swelling behavior of 6FDA copolyimide thin films. *Polymer International*, 60, 12 (2011), 1670-1678.
- 216 Giri, N., Popolo, M.D., Melaugh, G. et al. A liquid with permanent porosity (2015).
- 217 O'Reilly, N., Giri, N., and James, S.L. Porous liquids. *Chemistry - A European Journal*, 13, 3020 (2007).
- 218 Mahmood, T., Cheng, K.L., and Jean, Y.C. Microanalysis of open spaces in crown ethers by using a novel probe: Positron annihilation spectroscopy. *Third International Workshop on*

-
- Positron and Positronium Chemistry* (1990), 640-645.
- 219 Johnson, W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. *MRS Bulletin*, 24, 10 (1999), 42-56.
- 220 Wang, W.H., Dong, C., and Shek, C.H. Bulk metallic glasses. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 44, 2-3 (2004), 45-89.
- 221 Nagel, C., Raetzke, K., Schmidtke, E., Wolff, J., Geyer, U., and Faupel, F. Free-volume changes in the bulk metallic glass Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5}. *Physical Review B*, 57 (1998), 10224.
- 222 Nagel, C., Raetzke, K., Schmidtke, E., and Faupel, F. Positron-annihilation studies of free-volume changes in the bulk metallic glass Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}. *Physical Review B*, 60, 13 (1999), 9212-9215.
- 223 Evenson, Z., Koschine, T., Wei, S. et al. The effect of low-temperature relaxation on free volume and chemical short-range ordering in a structurally heterogeneous Au₄₉Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3} bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, in preparation (2015).
- 224 Srivastava, A.P., Srivastava, D., Dey, G.K., Sudarshan, K., and Pujari, P.K. Probing phase evolution behavior during nanocrystallization of metallic glass using positron annihilation spectroscopy. *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science*, 40 (2009), 1757-1766.
- 225 Kristiakova, K., Svec, P., Kristiak, J., Duhaj, P., and Sausa, O. Short range ordering in the melt and its manifestation in glassy Fe-Co-B - Investigation by positron annihilation lifetime. *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 226-228, 321 (1997).
- 226 Kristiakova, K. and Svec, P. Origin of cluster and void structure in melt-quenched Fe-Co-B metallic glasses determined by positron annihilation at low temperatures. *Physical Review B*, 64 (2001), 184202.

12 Anhang

12.1 PALS Messungen an porösen Flüssigkeiten [216]

Im Rahmen dieser Untersuchung sollte eine komplett neue Kategorie von Materialien mit PALS untersucht werden. Der Gruppe von Prof. James ist es gelungen, eine Flüssigkeit mit permanenter Porosität herzustellen. Im Gegensatz zu konventionellen Flüssigkeiten besitzen diese nicht nur freie Poren zwischen den Molekülen sondern zusätzlich eine permanente Porosität innerhalb der Moleküle [217]. Diese Poren haben einen Durchmesser von etwa 0,5 nm und sind durch ein 0,4 nm großes Fenster zugänglich. So ist es möglich, dass diese Poren von kleineren Gasmolekülen wie Methan besetzt werden können. Dies führt zu einer selektiven Löslichkeit von Gasmolekülen und ermöglicht es, dass das Material als flüssige Membran genutzt werden kann.

Das Material besteht aus funktionalisierten Käfigen, die in einem 15-crown-5 Kronenether gelöst sind. Molekulare Simulationen ergaben, dass das Lösungsmittel die Käfige bzw. deren Poren nicht füllen kann. Die PALS Messungen sollten zeigen, dass das Positronium in diesen Käfigen lokalisiert und die Poren auch wirklich unbesetzt sind. Zusätzlich wurden von der Gruppe von Prof. Costa Gomes Methanlöslichkeitsexperimente durchgeführt, um die Funktionalität zu beweisen.

Für die PALS Messungen wurden drei Proben über einen Temperaturbereich von -160 °C bis 30 °C gemessen. Zum einen das pure Lösungsmittel (15-crown-5), zum zweiten der pure Käfig in Pulverform und zum dritten die poröse Flüssigkeit, die aus dem funktionalisierten Käfigen in Lösungsmittel besteht.

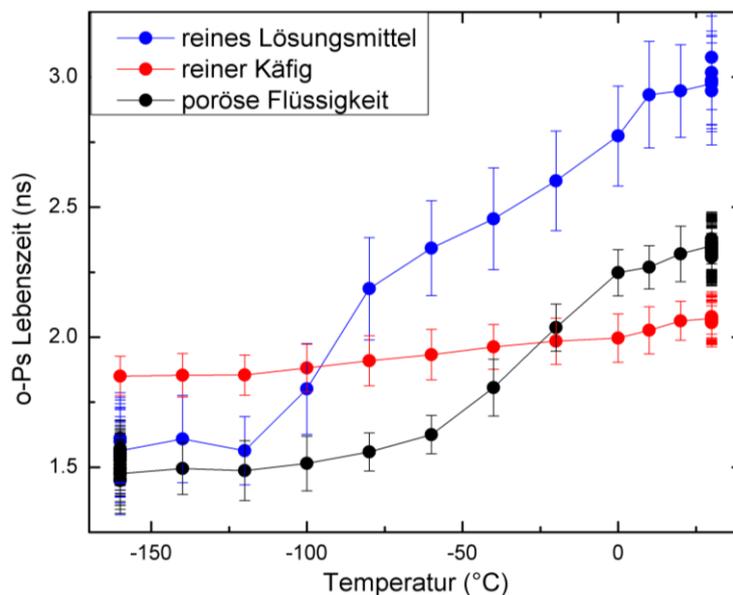


Abbildung 12-1: o-Ps Lebenszeit von einer porösen Flüssigkeit als Funktion der Temperatur

Abbildung 12-1 zeigt die Ergebnisse der Auswertung mit LT9.2 für einen drei Komponenten Fit in einem Temperaturbereich von $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der pure Käfig zeigt fast keine Temperaturabhängigkeit der o-Ps Lebenszeit, die mit $1,8 - 2\text{ ns}$ sehr gut zu einem etwa $0,5\text{ nm}$ großen Käfig passt. Der leichte Anstieg der o-Ps Lebenszeit lässt sich gut mit der thermischen Ausdehnung des Käfigs erklären. Daher ist davon auszugehen, dass das Positronium in den Käfigen lokalisiert und annihiliert.

Das pure Lösungsmittel zeigt bis etwa $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine konstante o-Ps Lebenszeit und danach einen starken Anstieg bis zu 3 ns . Dieses Verhalten entspricht der vorhandenen Literatur zu PALS Messungen in 15-crown-5 und lässt sich durch eine Lokalisation des o-Ps in den Ringen bei niedrigen Temperaturen und ab einer gewissen Temperatur von etwa $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ Annihilationen in den Poren zwischen den Molekülen erklären [218].

Das Verhalten der porösen Flüssigkeit zeigt auch eine Temperaturabhängigkeit in der o-Ps Lebenszeit, allerdings nicht so stark wie bei dem puren Lösungsmittel. Um herauszufinden, ob sich dieses Verhalten aus Annihilationen in den Käfigen und Annihilationen im Lösungsmittel zusammensetzt, wurde versucht, die o-Ps Lebenszeit der porösen Flüssigkeit bei $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in zwei Komponenten aufzuteilen. Diese Temperaturen wurden gewählt, da dort die größten Unterschiede zwischen der o-Ps Lebenszeit in den Käfigen und des Lösungsmittels existieren und so die Trennung am erfolgversprechendsten ist.

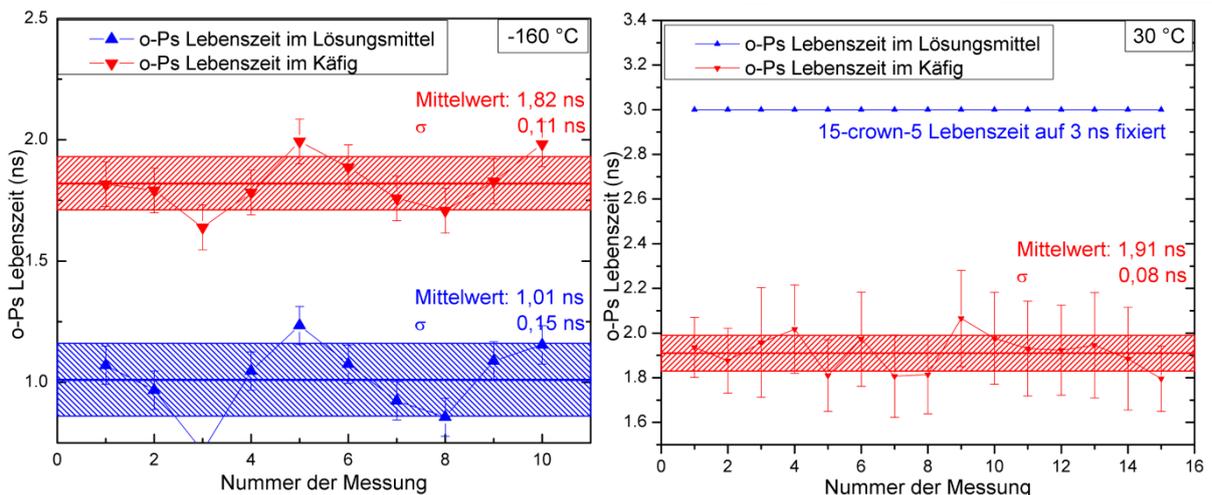


Abbildung 12-2: Trennung der o-Ps Lebenszeit der porösen Flüssigkeit bei $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Abbildung 12-2 zeigt die Ergebnisse dieser Trennung. Links sind die Messungen bei $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu sehen. Diese wurden mit einem freien Fit für vier Komponenten ausgewertet und ergaben Lebenszeit von 1 bzw. $1,8\text{ ns}$. Die lange Lebenszeit entspricht dabei der Lebenszeit in den Käfigen und ist somit ein Indiz dafür, dass die Poren auch in der porösen Flüssigkeit leer sind. Die Messungen bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der rechten Seite können das Ergebnis weiter bestätigen. Hier wurde ebenfalls die o-Ps Lebenszeit der

porösen Flüssigkeit in zwei Komponenten aufgeteilt, allerdings wurde eine der Komponenten auf 3 ns fixiert. Dies entspricht der o-Ps Lebenszeit des puren Lösungsmittels bei der Temperatur. Als zweite o-Ps Lebenszeit ergibt sich dann 1,91 ns, die wieder der o-Ps Lebenszeit innerhalb der Käfige entspricht.

Die PALS Messungen konnten also zeigen, dass bei der porösen Flüssigkeit tatsächlich freie Käfige innerhalb der Moleküle vorhanden sind. Dieses Ergebnis kann auch mit den Ergebnissen der Methansorptionsmessungen korreliert werden, die für die poröse Flüssigkeit eine bis zu 12-mal höhere Sorption von Methan zeigen konnten.

Weitere Details zu den Messungen, den Simulationen und der Probenpräparation sind in [216] veröffentlicht.

Zusammenfassend zeigen die Messungen, dass es der Gruppe von Prof. James gelungen ist, eine poröse Flüssigkeit mit offenen Käfigen herzustellen, die neue Möglichkeiten bei der Kontrolle von Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten bietet.

12.2 PALS Messungen von Relaxationsprozessen in metallischen Gläsern

Dieses Projekt war eine Kooperation mit Dr. Evenson vom Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR). Im Rahmen dieser Kooperation sollten die Relaxationsprozesse in einem metallischen Glas unterhalb der Glasübergangstemperatur untersucht werden. Ein metallisches Glas entsteht, wenn ein Metall so schnell aus der Schmelze abgekühlt wird, dass die Kristallisation kinetisch gehindert wird. Üblicherweise werden dabei komplexe Legierungen mit vielen Komponenten genutzt [219], [220].

Da der so erhaltene glasartige Zustand kein Gleichgewichtszustand ist, finden innerhalb des metallischen Glases Relaxationsprozesse statt. Diese können die topologische oder chemische Nahordnung ändern. Änderungen der chemischen Nahordnungen sind meistens reversibel und werden Diffusionsprozessen einzelner Atome zugeordnet. Änderungen der topologischen Nahordnungen sind hingegen irreversibel und erhöhen die Dichte des Materials durch hoch kooperative Atombewegungen innerhalb des Materials. Da diese auch das freie Volumen zwischen den Atomen verringern, können sie mit PALS Messungen untersucht werden. Frühere Untersuchungen von Nagel et al. zeigen, dass die gemessene Lebenszeit in den untersuchten metallischen Gläsern $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ und $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ mit der Zeit abfällt und so eine Änderung in der topologischen Nahordnung zeigt [221], [222].

In der vorliegenden Untersuchung sollten die Relaxationsprozesse in dem neuartigen Au-basierten metallischen Glas $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ mithilfe von PALS untersucht werden. Diese Ergebnisse sollten dann mit Ergebnissen aus Synchrotron-Röntgenbeugungsexperimenten korreliert werden, um die Art der Relaxationsprozesse zu definieren.

Alle Proben wurden von den Kooperationspartnern hergestellt, Details dazu sind in [223] aufgeführt.

Die PALS Experimente wurden am konventionellen PALS Messstand in Kiel durchgeführt. Da dieser für die Untersuchung von o-Ps Lebenszeiten in Polymeren optimiert ist, mussten zunächst einige Anpassungen durchgeführt werden. So wurde die Zeitauflösung durch engere Fenster am Constant-Fraction erhöht, das Zeitfenster reduziert, so dass mehr Kanäle die kurzen Lebenszeiten besser auflösen können, und eine Quellkorrektur durchgeführt, da die Lebenszeit in der Kapton Quelle die Ergebnisse beeinflussen kann.

Alle Messungen wurden mit LT9.2 ausgewertet und in zwei Lebenszeiten aufgeteilt. Dies ist für einige metallische Gläser durchaus üblich. Die kürzere Lebenszeit beschreibt dabei das freie Volumen in der amorphen Matrix und die längere wird Grenzflächen zugeordnet [224]. Die Messungen wurden bei 0 °C durchgeführt, um sicherzustellen, dass während der Messung keine Relaxationsprozesse

stattfinden. Zwischen den Messungen wurde die Probe zur kontrollierten Relaxation für eine definierte Zeit bei 50 °C gehalten.

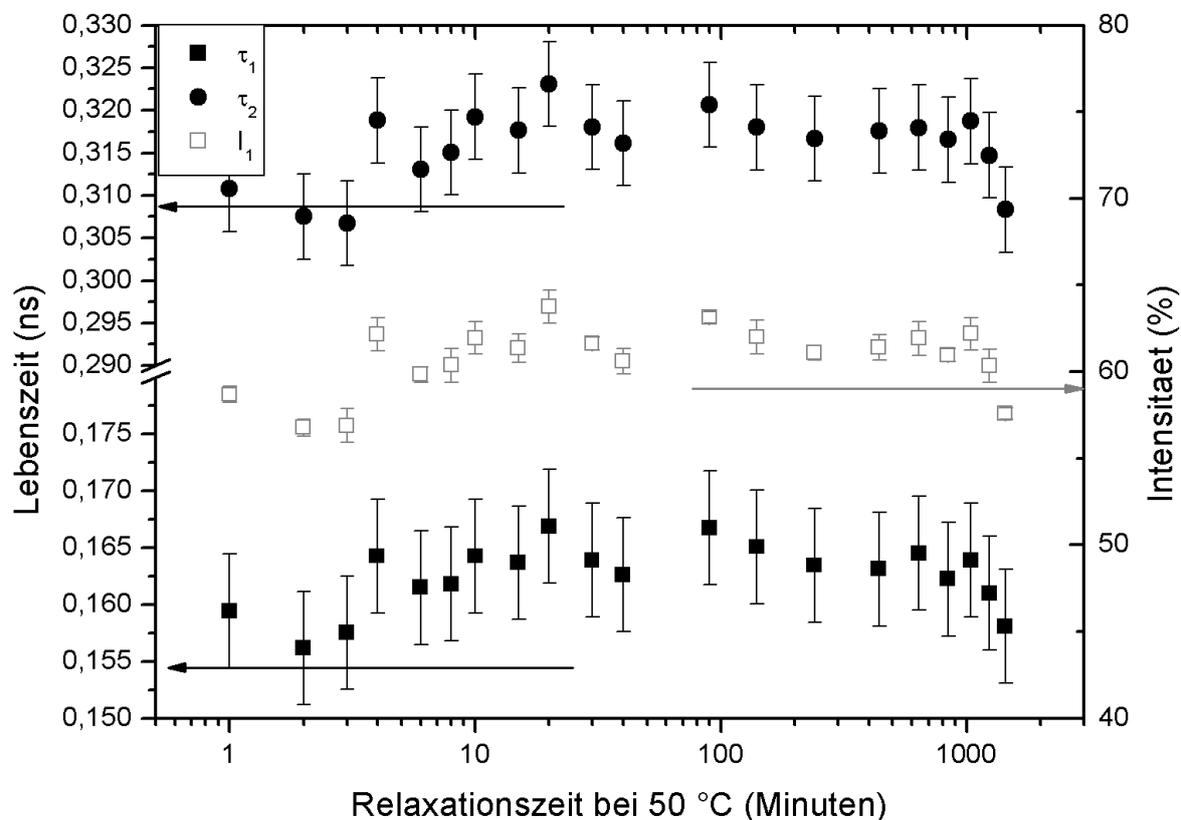


Abbildung 12-3: Ergebnisse der PALS Messungen der Relaxation in $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}$

Abbildung 12-3 zeigt die Ergebnisse der PALS Messung. Die Lebenszeiten liegen in einem für metallische Gläser erwarteten Bereich [225], [224], [226].

Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen von Nagel et al. in Ni basierten metallischen Gläsern [221], [222], zeigen die Messungen in $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}$ keine Abhängigkeit der Lebenszeit von der Relaxationszeit bei 50 °C. Um diese Ergebnisse zu bestätigen und eventuelle Einflüsse von Messfehlern zu reduzieren, wurden mehr Messungen im nicht relaxierten Zustand und im vollständig relaxierten Zustand nach 24 Stunden Relaxation bei 50 °C gemacht.

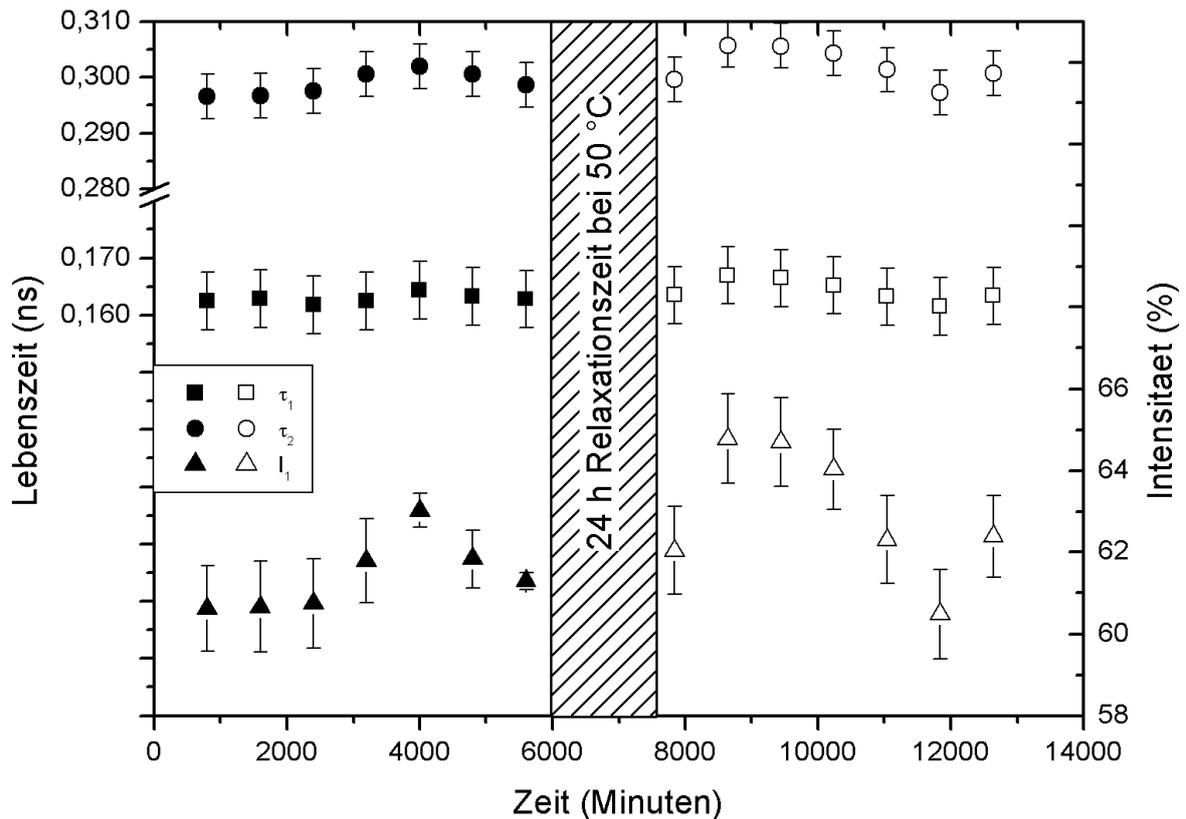


Abbildung 12-4: Ergebnisse der PALS Messung bevor und nach einer 24 stündigen Relaxation bei 50 °C

Abbildung 12-4 zeigt die Ergebnisse dieser Messung. Diese zeigen eine relative geringe Schwankung der gemessenen Lebenszeiten und somit einen relativ geringen Messfehler. Außerdem zeigen sie, dass sich die gemessenen Lebenszeiten nicht durch eine 24 stündige Relaxation ändern und bestätigen somit die Ergebnisse aus Abbildung 12-3.

Zusammenfassend zeigen die PALS Messungen keine Änderung der Lebenszeit in Abhängigkeit der Relaxation, sodass eine Änderung der topologischen Nahordnung ausgeschlossen werden kann, da diese zwingend mit einer Änderung des freien Volumens im metallischen Glas verknüpft ist.

Die Röntgenbeugungsmessungen wurden von unseren Kooperationspartnern durchgeführt und sind in [223] detailliert dargestellt. Das Hauptergebnis dieser Messungen ist, dass sich die chemische Nahordnung in einem Bereich von bis zu 10 Å in dem metallischen Glas während der Relaxation ändert.

Die Messungen zeigen somit, dass sich bei einer Relaxation unterhalb der Glasübergangstemperatur in $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}$ nur die chemische Nahordnung, nicht aber die topologische Nahordnung ändert.

12.3 Quellcode der Berechnung der Implantationsprofile

Hier soll der kommentierte Quellcode der Berechnungsroutine für die Implantationsprofile vorgestellt werden. Damit ist es möglich Mahkov Profile für Systeme mit bis zu zwei Schichten darzustellen und außerdem zu berechnen wieviel Prozent der Positronen in den jeweiligen Schichten stoppen. Er wurde im Rahmen dieser Arbeit in Matlab R2013a geschrieben.

```
%_1 for layer
%_2 for substrate

E = 3;      %Input energie in keV
p_1 = 1.00; %Input density in g/cm^3 for layer
p_2 = 2.34; %Input density in g/cm^3 for substrate
x_2 = 130;  %layer thickness for layer

A_1 = 28.1; %Factor A for median implantation depth polymers: 28.1 SiN 38
B_1 = 29.9; %Factor B for mean implantation depth polymers: 29.9 SiN 40
m_1 = 2;    %Factor m for calculation of profile
n_1 = 1.71; %Factor n for calculation of mean and median implantation
depth polymers; 1.71

A_2 = 38; %Factor A for median implantation depth polymers: 28.1 SiN 38
B_2 = 40; %Factor B for mean implantation depth polymers: 29.9 SiN 40
m_2 = 2; %Factor m for calculation of profile
n_2 = 1.6; %Factor n for calculation of mean and median implantation depth
polymers; 1.71

z_mean_implantation_1 = B_1*E^n_1/p_1; %calculation of mean implantation
depth
z_median_implantation_1 = A_1*E^n_1/p_1; %calculation of median
implantation depth
z_0_1 = z_median_implantation_1 * log(2)^(-1/m_1); %calculation of z0 for
implantation profile

z_mean_implantation_2 = B_2*E^n_2/p_2; %calculation of mean
implantation depth
z_median_implantation_2 = A_2*E^n_2/p_2; %calculation of median
implantation depth
z_0_2 = z_median_implantation_2 * log(2)^(-1/m_2); %calculation of z0 for
implantation profile

%calculation of implantation profile for layer and calculation of eta_1:

%formula for implantation profile

z = 0:1:130; % set area
y = 130:1:300;

fun = @(z) (m_1 .* z.^(m_1-1)) / z_0_1 .* exp(-(z / z_0_1).^m_1); %as
function for integral
eta_1 = integral(fun,0,x_2) / integral(fun,0,inf) % calculation of
percentage of positrons in certain area normalized over whole area

Y_1 = (m_1 .* z.^(m_1-1)) / z_0_1 .* exp(-(z / z_0_1).^m_1) /
integral(fun,0,inf); %formula for implanation profile and normalized.
```

Abschnitt 12.3: Quellcode der Berechnung der Implantationsprofile

```
%calculation of implantation profile for substrate:

gamma = ( x_2 - z_0_2 .* (-log( 1 - eta_1 ) ) .^(1/m_2)); %gamma to make
following formulas easier

fun2 = @(y) m_2 .* ( (y - gamma) / z_0_2 ) .^ (m_2 - 1) .* exp(-((y -
gamma) / z_0_2) .^m_2); %as function for integral

Y_2 = m_2 .* ( (y - gamma) / z_0_2 ) .^ (m_2 - 1) .* exp(-((y - gamma) /
z_0_2) .^m_2) * (1-eta_1) / integral(fun2,x_2,inf); %plotted formula,
normalized over whole area

fun3 = @(y) (m_1 .* y.^(m_1-1)) / z_0_1 .* exp(-(y / z_0_1).^m_1)/
integral(fun,0,inf); %same as fun, but normalized

fun4 = @(y) m_2 .* ( (y - gamma) / z_0_2 ) .^ (m_2 - 1) .* exp(-((y -
gamma) / z_0_2) .^m_2) .* ((1-eta_1) / integral(fun2,x_2,inf)); %same as
fun2, but normalized with % of positrons annihilated in layer

eta_2 = integral (fun4,x_2,inf)

%calculation of positrons in area:

start = 120; %user input starting depth
stop = 130; %user input end depth

if start < x_2
    if stop < x_2
        eta_layer = integral(fun3,start,stop);
        eta_substrate = 0;
    else
        eta_layer = integral(fun3,start,x_2);
        eta_substrate = integral(fun4,x_2,stop);
    end
else
    eta_layer = 0;
    eta_substrate = integral(fun4,start,stop);
end

positrons_in_area = eta_layer + eta_substrate; %amount of positrons in area
between start and stop depth

percentage_of_positrons_in_area = (positrons_in_area / eta_1 ) * 100

hold on
plot(z,Y_1,'b');
plot(y,Y_2,'b');
plot([153,153],[0,0.01], 'r')
plot([156,156],[0,0.01], 'r')
plot([130,130],[0,0.01], 'k')
box on;
hold off %plot the profile

xlabel('Tiefe (nm)')
ylabel('Anteil der Positronen')
```

12.4 Übersicht des Quellcodes der Ablaufsteuerung

Hier soll eine Übersicht des in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Hauptprogrammes gezeigt werden.

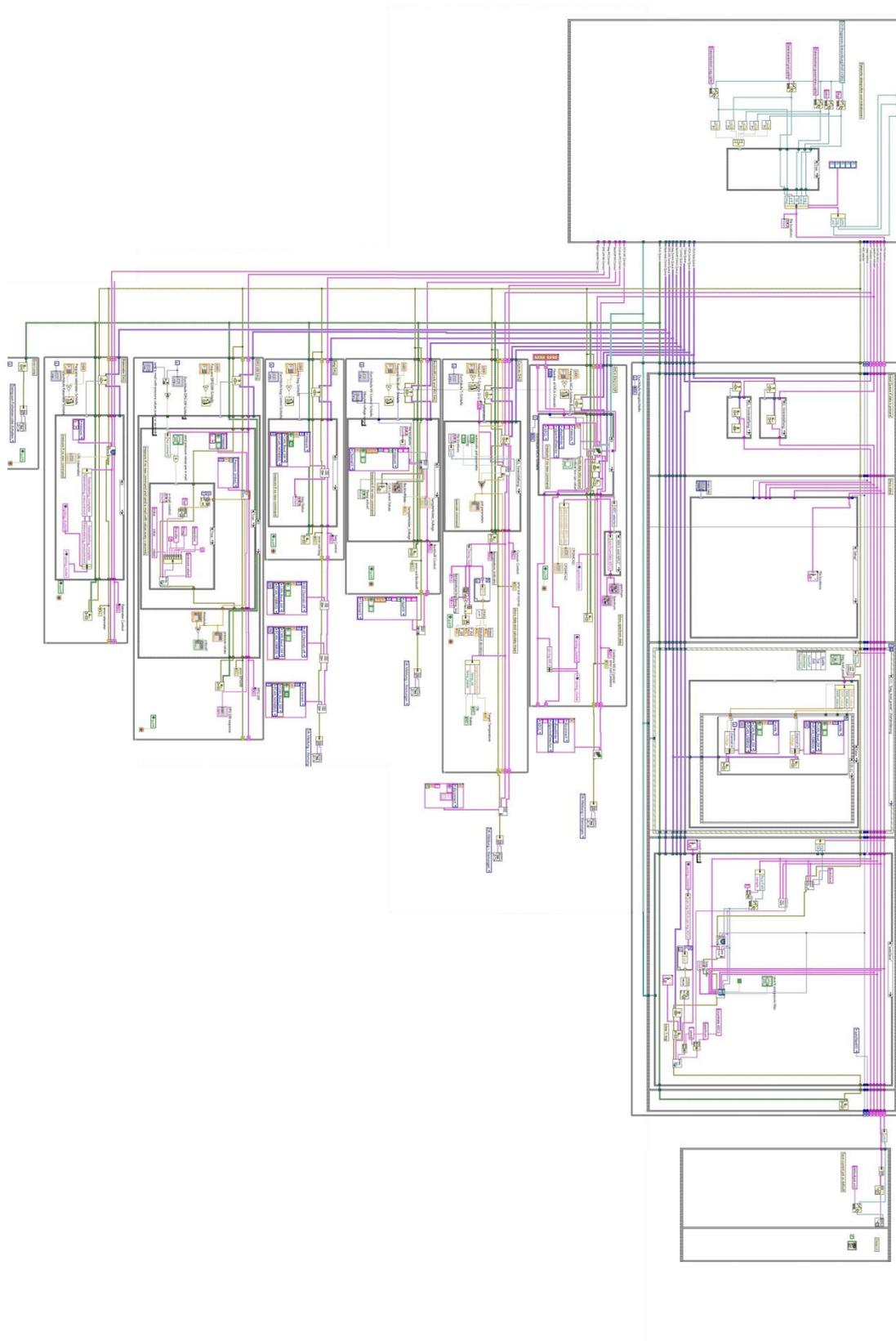


Abbildung 12-5: Übersicht des Labview Codes des Hauptprogrammes

12.5 Anleitung der Ablaufsteuerung

Da die Ablaufsteuerung und die zusätzlich entwickelten Programme einen erheblich höheren Funktionsumfang als bisher besitzen, wurde eine umfangreiche Anleitung geschrieben, die an dieser Stelle veröffentlicht werden soll. Diese führt zunächst durch die Einrichtung der benötigten Softwarepakete des Messrechners und gibt danach zahlreiche Hilfestellung für die Benutzung der Ablaufsteuerung und der zahlreichen Zusatzprogramme.

Installation und Einrichtung

Erforderliche Software und Konfigurationen

Für den Betrieb der Labview Software „PLEPS2011“ sind folgende Softwarekomponenten notwendig:

Labview2011

Zuerst wird Labview 2011 von National Instruments benötigt. Die Installationsdatei mit dem Key der FRM2 Campuslizenz befindet sich auf dem Rechner in dem Ordner „Installationsdateien“. Es ist zu beachten, dass die Labview Device Treiber mitinstalliert werden (Da sind die von LV2010 ausreichend).

ACHTUNG: Frühere Labview Versionen werden nicht unterstützt. (Bei Labview 2010 funktioniert die Anbindung des Canberra VKA nicht und noch frühere Versionen werden von der SQLite Schnittstelle nicht unterstützt).

Anmerkung: Es kann sein, dass die Software auch mit neueren Labview Versionen funktioniert, dazu konnten aber keine Tests durchgeführt werden.

Verzeichnis einrichten

Falls das Programm nicht im Standardverzeichnis (D:\PsVi LV2011) befindet, muss dies im Programmcode an 2 Stellen geändert werden.

1. Im ersten Initialisierungsrahmen ist der Grundpfad für das Programm als Konstante gespeichert. Diese muss dann entsprechend abgeändert werden. (andernfalls fragt das Programm nach jedem Start nach den Standorten der Datenbanken u.ä.)
2. Im SubVi „MCA Handler“ im Frontpanel als Standorte der „dummi Spektrum“ Dateien. Diese werden genutzt, wenn der MCA nicht aktiviert ist um Programmtests durchzuführen. (Für wirkliche Messungen also nicht relevant) – Hier muss nach dem Ändern noch mit einem Rechtsklick auf das Feld -> Datenoperationen -> aktuellen Wert als Standard der Wert als Standardwert bestätigt werden. Dabei darf das Speichern nicht vergessen werden.

Korrekt installierte Hardware Treiber für Labview

Das Programm greift auch auf Dateien der instr.lib bzw. user.lib zu, so dass vor Programmstart sichergestellt sein muss, dass diese auch vorhanden sind.

Instr.lib (C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\instr.lib):

Pfeiffer Vacuum

Dies sind die Labview Treiber zum Auslesen des Digiline Vakuum Controllers.

user.lib (C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib):

PCAN Basic

Dies sind Treiber zu Kommunikation mit dem PCAN Adapter und somit des Crates für die ISEG Netzgeräte.

Kopien dieser Verzeichnisse befinden sich in dem Ordner „Installationsdateien“ auf Laufwerk D:\

Software PLEPS2011

Die Labviewsoftware **Pleps2011** muss auf dem Rechner sein und zwar idealerweise im Verzeichnis

D:\ PsVI LV2011

Beckhoff TwinCat

Auf dem Rechner muss sich eine registrierte Version des **Beckhoff TwinCat system managers** sowie des **PLC Control** Programmes befinden.

Registrierungsinformationen:

System ID: 695E-B45E-310 (ändert sich bei Installation auf einen anderen PC)

Reg. ID: 4fb2-d971-f92c-1d65

Reg. Schlüssel: 4fb2-d971-f92c-1d65

Folgende Konfigurationen der Programme sind für den Betrieb notwendig:

Eigenschaften TwinCAT System

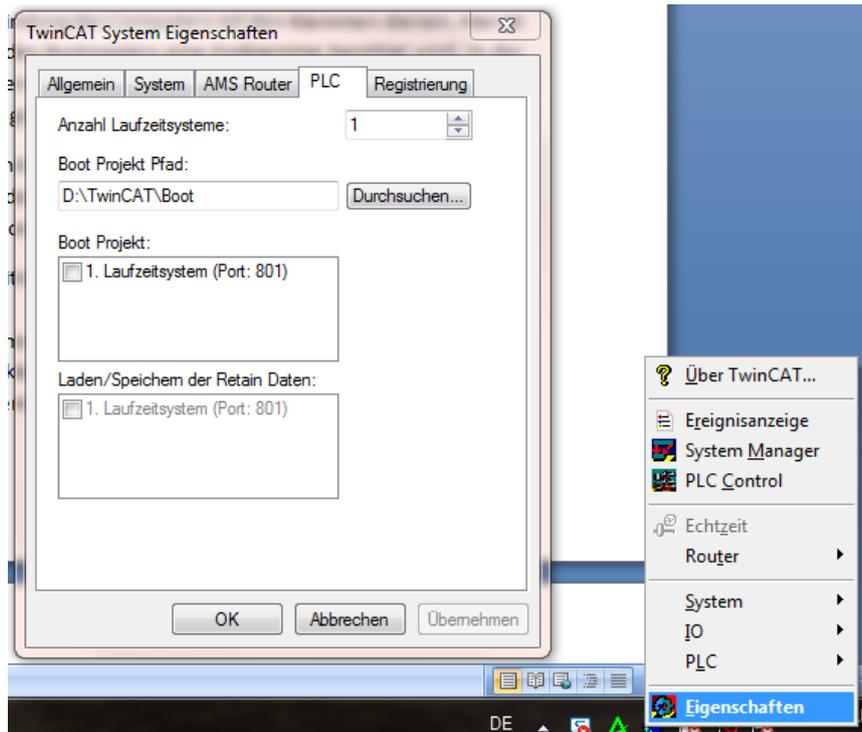


Abbildung 12-6: TwinCAT System Eigenschaften

Wenn die Eigenschaften des TwinCAT Systems wie im Screenshot aufgerufen werden, muss es wie folgt konfiguriert sein:

PLC

Anzahl Laufzeitsysteme: 1

TwinCAT Boot Project Pfad

D:\TwinCAT\Boot

Boot Projekt

1. Laufzeitsystem (Port: 801)

AMS Router

AMS Net ID:

134.245.245.160.1.1 (wenn hier eine andere eingestellt werden muss, muss zumindest darauf geachtet werden, dass im Ples Program unter [->Hardwareverbindungen](#) die korrekte eingestellt ist)

Außerdem kann das Menü genutzt werden, um die TwinCAT Kopie zu registrieren.

Beckhoff system manager:

Dieses Programm dient dazu die Klemmen und Buchsen entsprechend der vorhandenen Hardware zu konfigurieren und diese mit Variablen aus der Beckhoff PLC Ablaufsteuerung zu verbinden. Hier ist es am einfachsten, wenn man die aktuelle Konfiguration lädt, so dass man nicht jede Klemme von Hand eintragen muss. Die aktuelle Konfiguration ist gespeichert als **D:\TwinCATConfigurationPlepsi2\Plepsi_2013.wsm**

Die folgende Erläuterung des Programms ist daher nur notwendig, wenn manuell Änderungen oder Erweiterungen der Standardkonfiguration gemacht werden müssen.

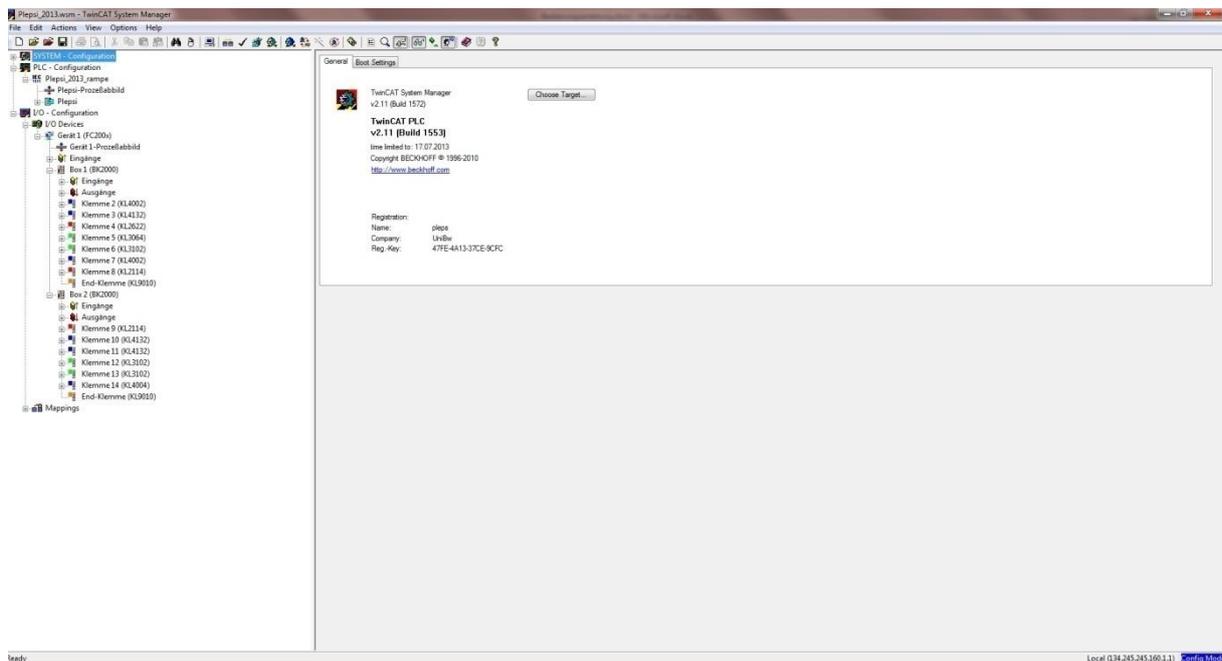


Abbildung 12-7: TwinCat System Manager mit geladener Konfiguration

Zunächst sollte unter **Choose Target** überprüft werden, ob **local** mit der Net Id **134.245.245.160.1.1** ausgewählt ist. Danach kann die vorhandene Beckhoff Hardware konfiguriert werden:

Bei der Hardwarekonfiguration (**I/O Configuration**) gibt es folgende Hierarchie:

Geräte: Das ist in diesem Fall die im PC eingebaute PCI Lichtleiterkarte, können aber auch alle anderen Hardwaregeräte sein, die den PC über das Lichtleiterkabel mit den Boxen verbinden.

Boxen: Das sind die Buskoppler, die als Verbindung des Computers mit den Klemmen dienen. Hier ist auch zu beachten, dass für den Betrieb jedes Buskopplers eine Endklemme benötigt wird. In der aktuellen Konfiguration wird mit 2 Buskopplern gearbeitet. Eine für die Spannungsversorgungen auf Erdpotential und eine für den Hochspannungskasten.

Klemmen: Das sind die verschiedenen Funktionsklemmen, die an die Buskoppler angeschlossen werden. Es gibt eine große Anzahl verschiedener Klemmen, die sich durch Funktion und Anzahl der Ausgänge unterscheiden. In der aktuellen Konfiguration werden folgende Klemmen benutzt:

KL2114	Digitale Ausgangsklemme mit 4 Ausgängen
KL2622	Digitales Ausgangsrelay
KL3064	0 - 10 V analoge Eingangsklemme mit 4 Eingängen
KL3102	-10 - +10 V analoge Eingangsklemme mit 2 Eingängen
KL4002/4004	0 - 10 V analoge Ausgangsklemme mit 2 bzw 4 Ausgängen
KI4132	-10 - +10 V analoge Ausgangsklemme mit 2 Ausgängen
KI9010	Endklemme

Eine vollständige Liste der Klemmen sowie deren Funktionsweise sind auf den Internetseiten der Firma Beckhoff zu finden.

Bei Änderungen in der Konfiguration muss diese korrekt getestet und aktiviert werden. Dies ist über die Schaltfläche **actions** und dann **check configuration...** bzw **activate configuration...** zu erledigen.

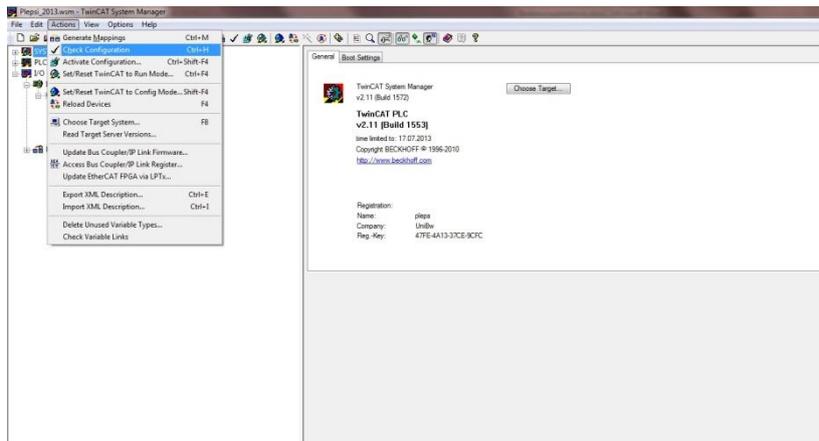


Abbildung 12-8: Aktivieren der geänderten Konfiguration

Zusätzliche zu der Hardwarekonfiguration muss in dem Systemmanager die Verbindung zum genutzten PLC Programm (Siehe *Beckhoff PLC Control*) geschaffen werden. Wenn noch kein PLC Projekt in der Konfiguration vorhanden ist, kann man es über einen Rechtsklick auf **PLC – Configuration** und **append PLC project** anfügen.

Abschnitt 12.5: Anleitung der Ablaufsteuerung

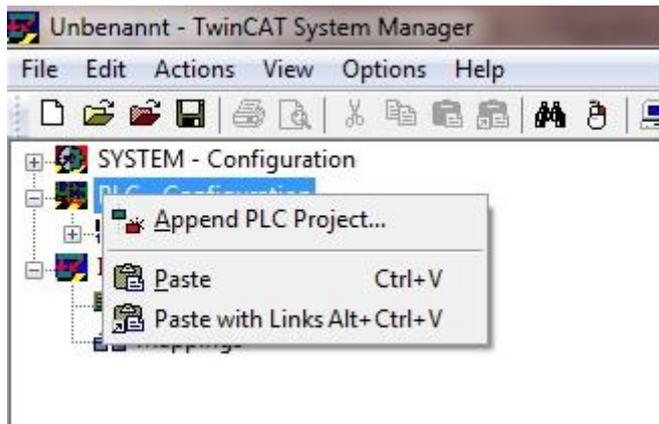


Abbildung 12-9: Anfügen eines neuen PLC Projektes

Wenn Bereits ein Projekt vorhanden ist, kann man es unter **PLC-Configuration** auch durch ein anderes ersetzen oder, falls es geändert wurde, neu scannen. Hier ist ebenfalls darauf zu achten, dass es die Run Time Nr. 1 auf Port 801 ist. Wenn dies nicht korrekt ist, kann man unter [-> Eigenschaften TwinCAT / System Änderungen](#) vornehmen.

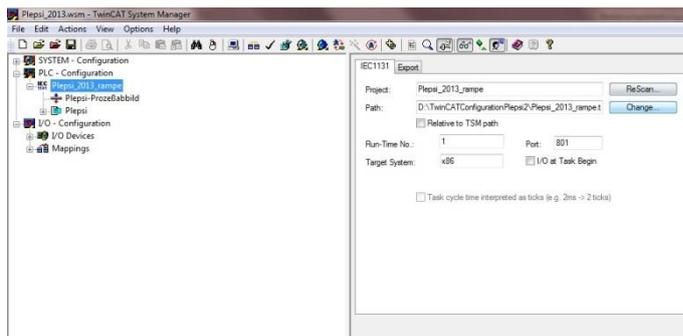


Abbildung 12-10: Ändern des PLC Projektes

Als nächstes müssen die Variablen des PLC-Programmes mit denen der Hardware Konfiguration verbunden werden. Dies geht über einen Rechtsklick auf der zu verknüpfenden Variable und anschließend **change link**.

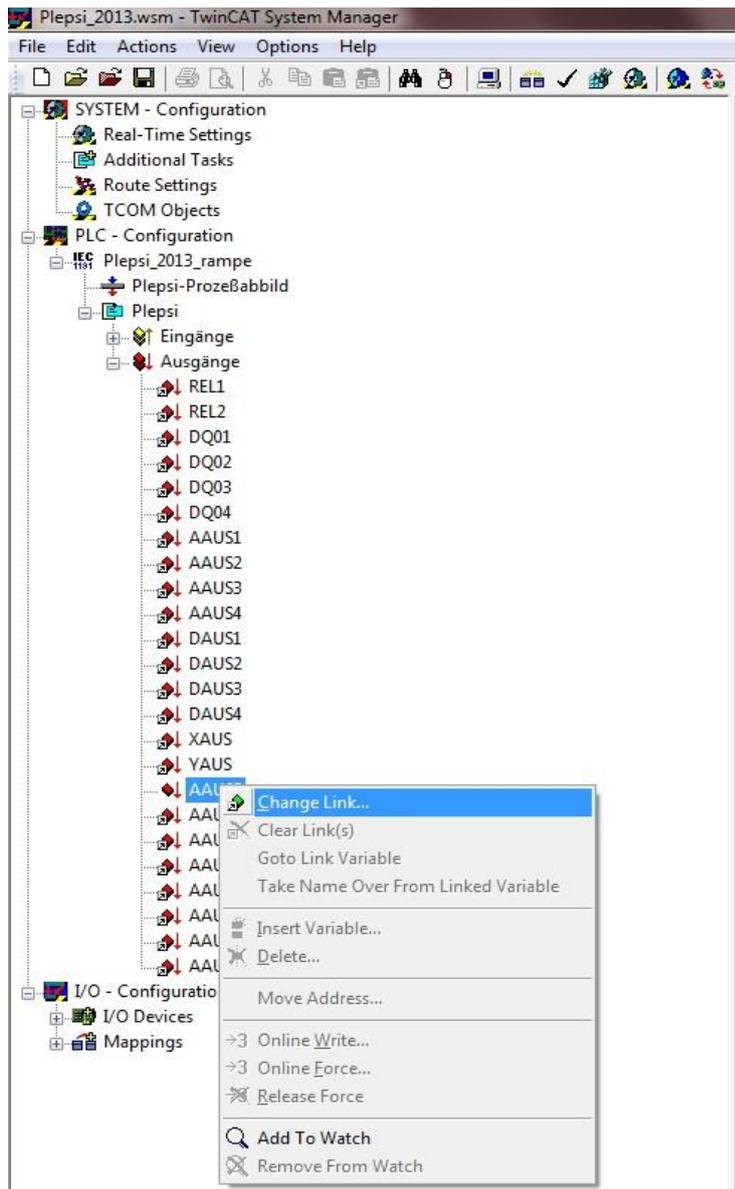


Abbildung 12-11: Ändern einer Variablen

In dem sich öffnenden Fenster kann man sich die passenden Aus- oder Eingang einer Klemme aussuchen und verbinden. Ist dies erledigt, kann man sich unter **Mappings** die erzeugte Zuordnung ansehen, die etwa so aussehen sollte:

Abschnitt 12.5: Anleitung der Ablaufsteuerung

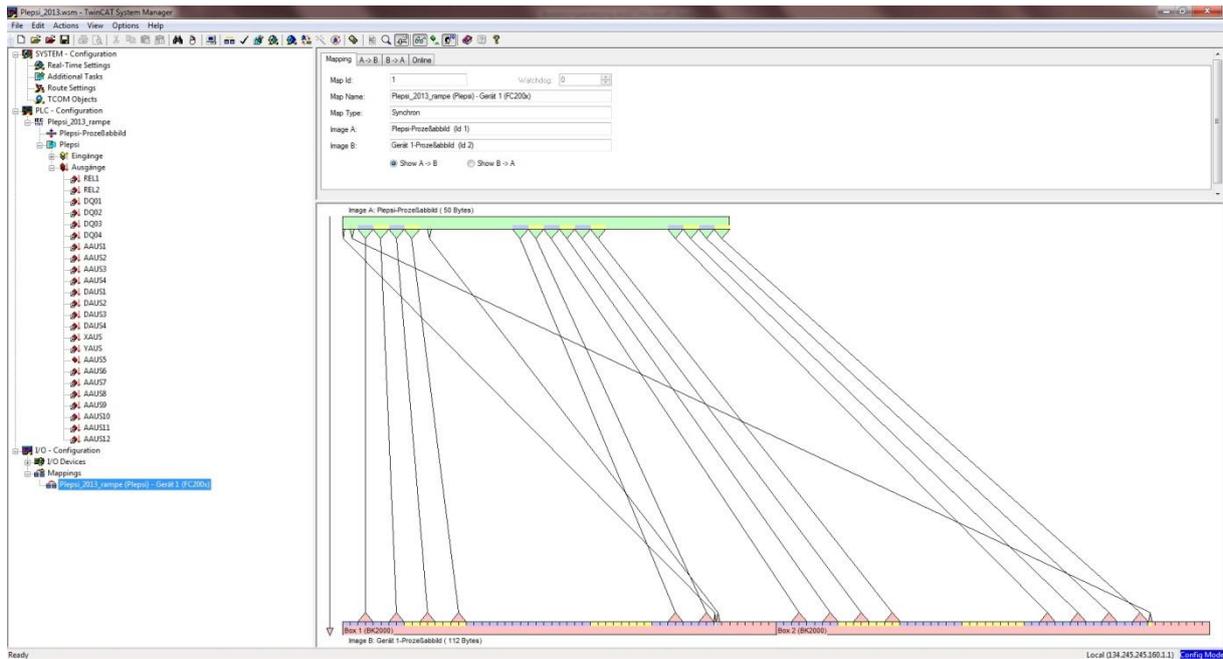


Abbildung 12-12: Mapping der Variablen des PLC-Projektes zu der Hardware Konfiguration des Systemmanagers

Beckhoff PLC Control

Dieses Programm ist eine interne Ablaufsteuerung, die verschiedene Sprachen unterstützt und direkt auf die Beckhoff Klemmen zugreifen kann. So können an die verschiedenen Klemmen Ausgangswerte gesetzt werden, welche in der genutzten Configuration Spannungen bzw. Ströme an den Spannungs- bzw. Stromversorgungen setzen. Außerdem dient das Programm auch als Schnittstelle zu Labview, welches die Variablen von außen lesen und schreiben kann. Das gegenwärtige Programm besteht aus folgenden Teilen:

Globale Variablen

In diesem Block sind die Globalen Variablen mit exklusiven Adressen konfiguriert. Diese Variablen können im TwinCAT system manager direkt mit den Klemmen verbunden werden und steuern diese so.

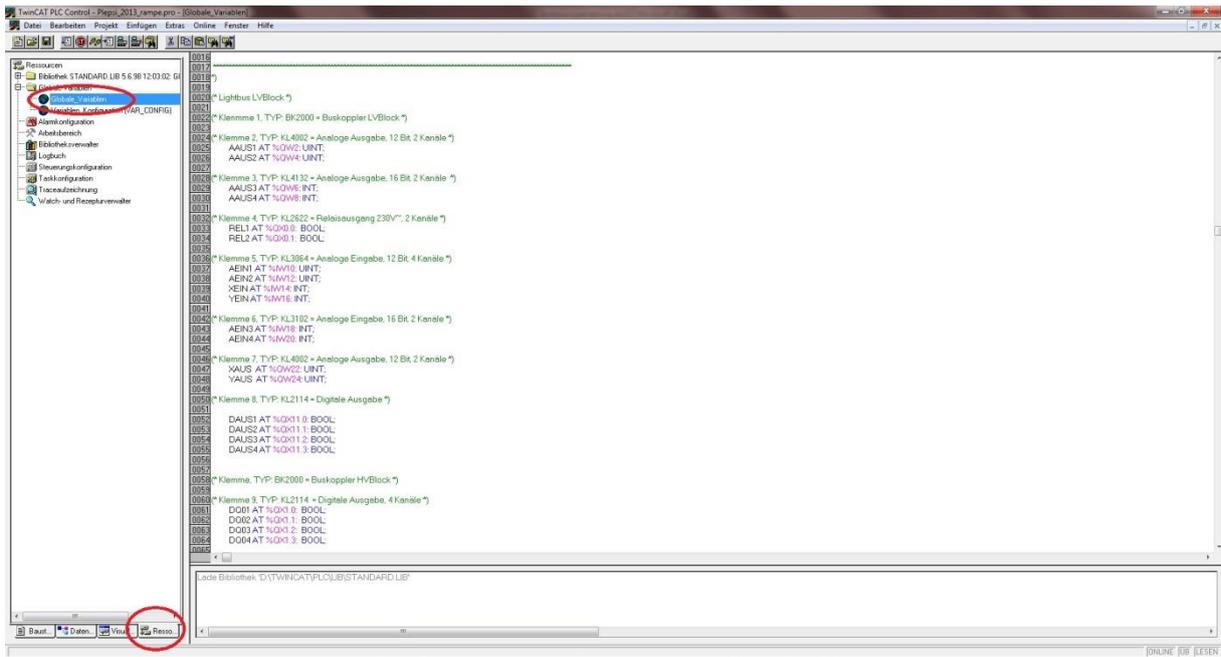


Abbildung 12-13: Globale Variablen des Programms und deren Erreichbarkeit.

Ablauf des Programmes, geschrieben in der grafischen Sprache AS

Dieser Teil steuert den generellen Ablauf des Programmes in Blöcken, also Lesen der Variablen, Schreiben der Variablen und Berechnungen. In der aktuellen Fassung werden diese einfach nacheinander ausgeführt.

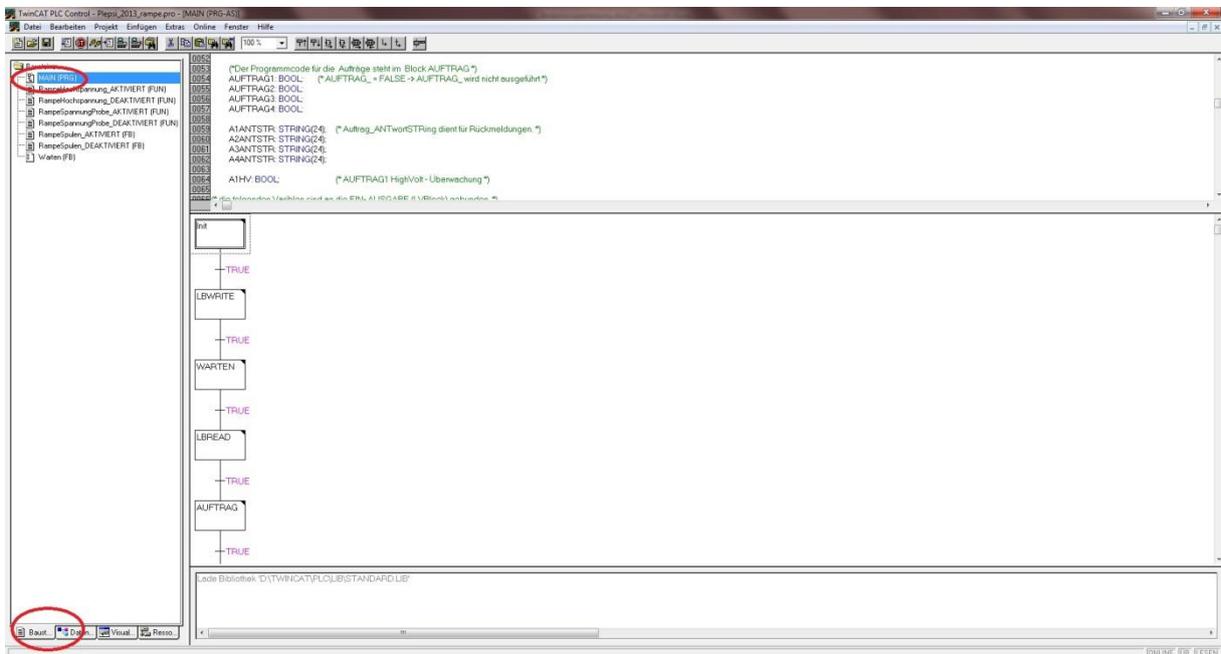


Abbildung 12-14: Grafisches MAIN-Programm

Abschnitt 12.5: Anleitung der Ablaufsteuerung

Einzelne Programmblöcke, geschrieben in ST

Innerhalb dieser Blöcke, die nacheinander ausgeführt werden, sind die auszuführenden Befehle in ST geschrieben. Diese sind in der aktuellen Version Schreiben und Lesen der globalen Variablen mit den von Labview ausgegebenen, bzw. in den Rampen berechneten Werten.

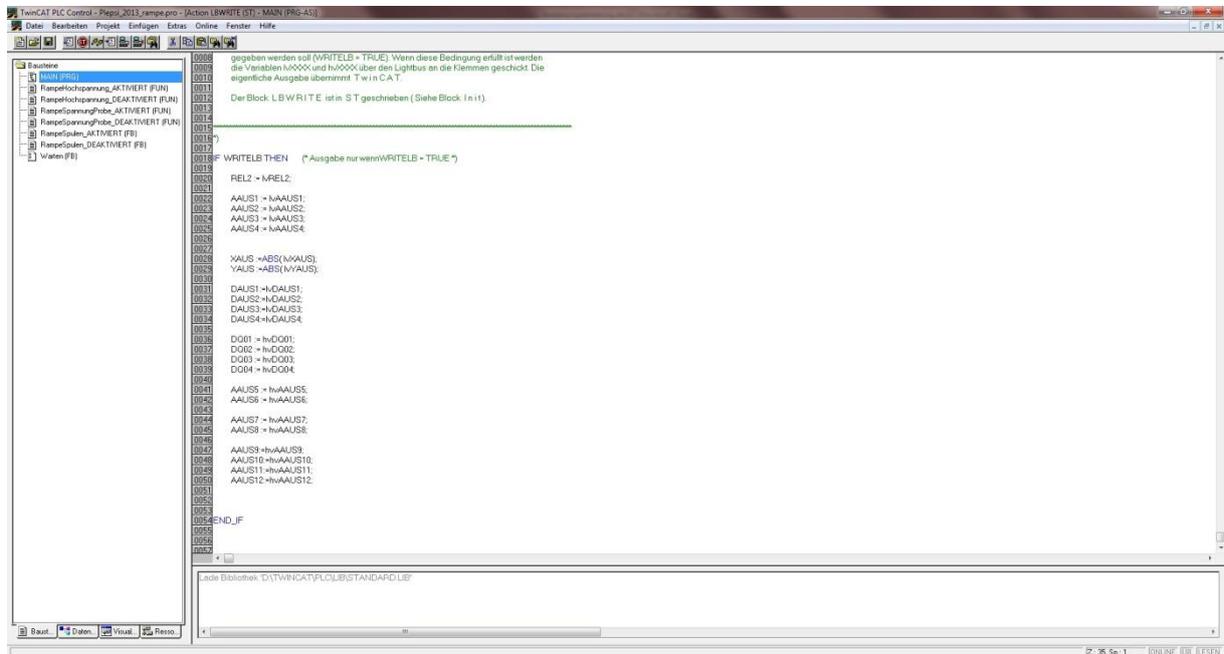


Abbildung 12-15: Der Programmblock lbWrite

Hier werden die globalen Variablen geschrieben, die im Systemmanager direkt mit den Aus- bzw. Eingängen der Klemmen verknüpft wurden.

Funktionen, geschrieben in ST

Diese Funktionen können innerhalb der Programmblöcke aufgerufen werden und sparen somit Wiederholungen im Quellcode. Innerhalb der Funktionen werden hauptsächlich die Rampen berechnet. Die Funktionen (FUN) und Funktionsblöcke (FB) unterscheiden sich durch Art des Aufrufes sowie Anzahl der Ausgabewerte.

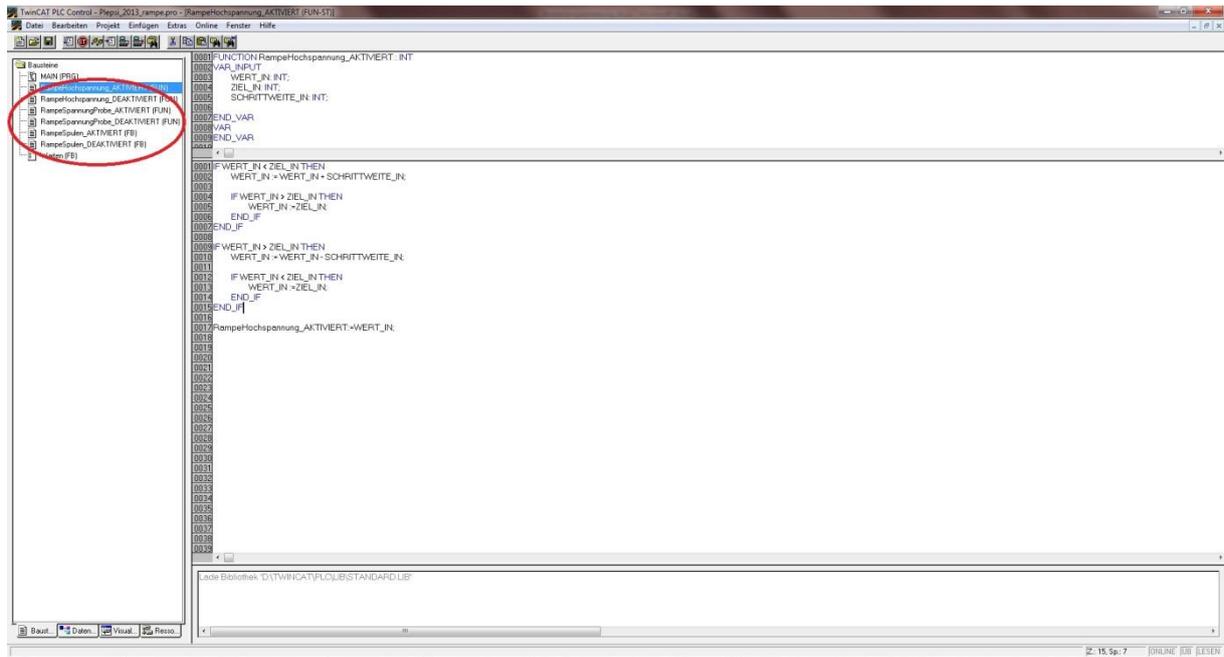


Abbildung 12-16: Funktion zur Berechnung der Rampe beim Steuern der Hochspannungsgeräte

Canberra MCA Control

Treiberinstallation

Zunächst müssen die Canberra Software und die Treiber ordnungsgemäß installiert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Canberra NDIS 5.0 SNAP Protocol Driver V1.2 korrekt als Netzwerktreiber installiert werden und, wenn gefragt, der Netzwerk AIM ausgewählt wird. Der Computer verfügt über 2 Netzwerkanschlüsse, so dass einer für das FRM2 Netzwerk und der zweite für den AIM genutzt werden kann.

Für den AIM muss die IP-Adresse des benutzten Netzwerkanschlusses festgelegt werden, z.B. auf

192.168.0.100

Subnetmask:

255.255.255.0

Außerdem muss die Datei **G2K_VDM.NCF** (C:/GENIE2K/CTLFILLES/g2k_vdm.ncf) mit dem Editor bearbeitet werden:

Original: **Bearbeitet: (local entfernen)**

1 -\local

1 -\

1B-\pipe\datasrce

1B-\pipe\datasrce

1C-\pipe\configur

1C-\pipe\configur

ACHTUNG:

Es ist möglich, dass die Funktion des AIM von fremden Ethernettreibern bzw. Geräten behindert wird. Es wird dann beim Verbindungsversuch der Fehler „120008: Benötigte Hardware nicht verfügbar“ angezeigt. Die bisher einzige Lösung des Problems besteht bisher in der Deinstallation des störenden Treibers.

VKA Eingangseditor

Dieses Programm ist notwendig um den MCA und seine Eingänge zu konfigurieren.

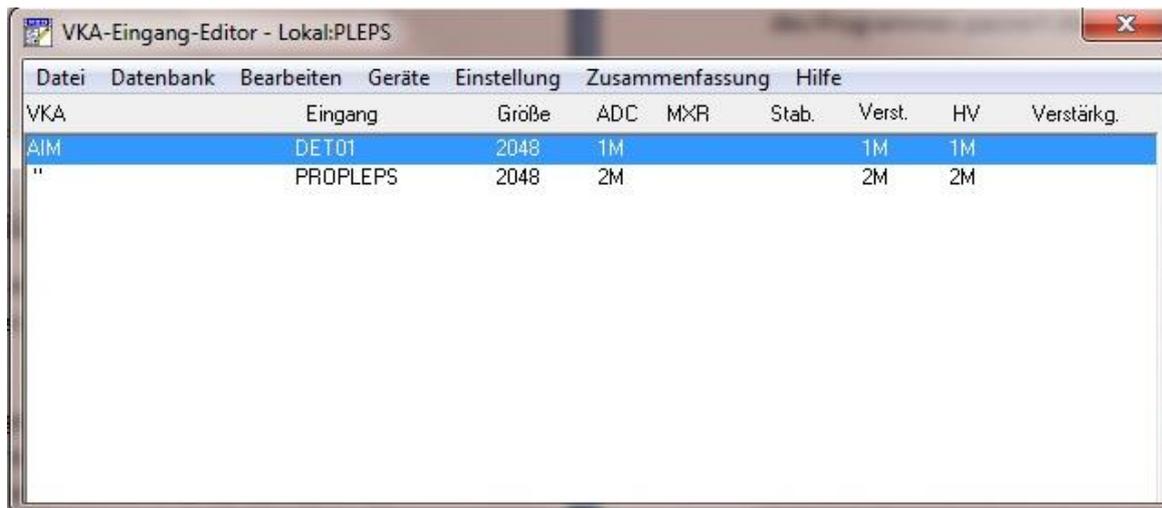


Abbildung 12-17: VKA Eingangseditor mit geöffneter Konfiguration

Dort kann man die aktuelle Konfiguration laden und in den Speicher schieben. Wenn es nötig ist, können hier auch Konfigurationen manuell geändert werden. Folgende Vorgehensweise hat sich beim ändern/laden von Konfigurationen bewährt:

Schritt 1: VKA Eingangseditor öffnen

Schritt 2: Klicken auf **Datenbank -> Entfernen von...**

Schritt 3: Konfiguration auswählen und auf **entfernen** klicken

Schritt 4: Fenster mit **fertig** schließen und dann **Datei -> Öffnen...** klicken

Schritt 5: Konfiguration auswählen und öffnen

Schritt 6: Änderungen an der Konfiguration vornehmen, wenn nötig

Schritt 7: **Datei -> sichern** betätigen

Schritt 8: **Datenbank -> Laden in...** klicken

Schritt 9: Datenbank auswählen, **laden** klicken und mit **fertig** abschließen

Nach diesen Schritten ist die Konfiguration aktiv und kann genutzt werden. Bei Schritt 6 sind folgende Änderungen sinnvoll:

Hardwareadresse des MCA

Bei einem Austausch der Hardware muss diese geändert werden, da jeder MCA über eine exklusive Adresse verfügt, die als 4 stellige hexadezimale Zahl auf dem MCA aufgedruckt ist. Erreichbar unter **Geräte->VKA**

Namen der Eingänge

Die Eingänge können im Grunde genommen beliebig benannt werden. Entscheidend ist hier nur, dass die Namen mit denen in Labview übereinstimmen, da sie sonst nicht verbunden werden können.

Erreichbar unter **Einstellung -> Eingang**

Anzahl der Kanäle

Es kann die Gesamtanzahl der Kanäle des MCA sowie die der einzelnen Eingänge bestimmt werden. Dies ist wichtig, da so bei einer Erweiterung des Zeitfensters die gleiche Kanalbreite erzielt werden kann. Erreichbar unter **Einstellung -> Eingang**

Zum Betrieb der Software ist der USB Dongle notwendig.

PCAN software / Iseg Software

Der PCAN Treiber muss noch installiert werden, außerdem liefert die Firma ISEG eine Software mit, die die ISEG Hochspannungen manuell steuern kann.

Dropbox

Für den einfachen Datenaustausch muss die Dropboxsoftware, welche man auf <http://www.dropbox.com> runterladen kann ([Account -> Dropbox](#)), installiert sein als Dropboxordner **D:\PALS_Spektren\Dropbox** ausgewählt sein.

Erforderliche (und optionale) Hardware

- Beckhoff Lichtleiterkarte
- Beckhoff Buscontroller mit nötigen Klemmen
- Canberra MCA mit angeschlossenen ADCs
- Cryovac TIC Temperaturcontroller, angeschlossen über GPIB an NI USB zu GPIB Adapter
- Iseg Crate mit modulen, angeschlossen an PC über PCAN USB adapter
- Pfeiffer Digiline druckmesscontroller, angeschlossen an PC über serielles Kabel
- Iseg NIM Spannungsversorgung.

Labview Programm

Programmstart

Start Beckhoff

Damit das Labview Programm auf die Beckhoff Klemmen zugreifen kann, muss zunächst Das Beckhoff System gestartet werden. Dazu muss zunächst der System manager im **run modus** gestartet werden, da dieser standardmäßig im **config modus** startet. Dafür muss man mit einem Rechtsklick auf das Beckhoff Symbol in der Taskleiste klicken und dann **System -> Start** anwählen.

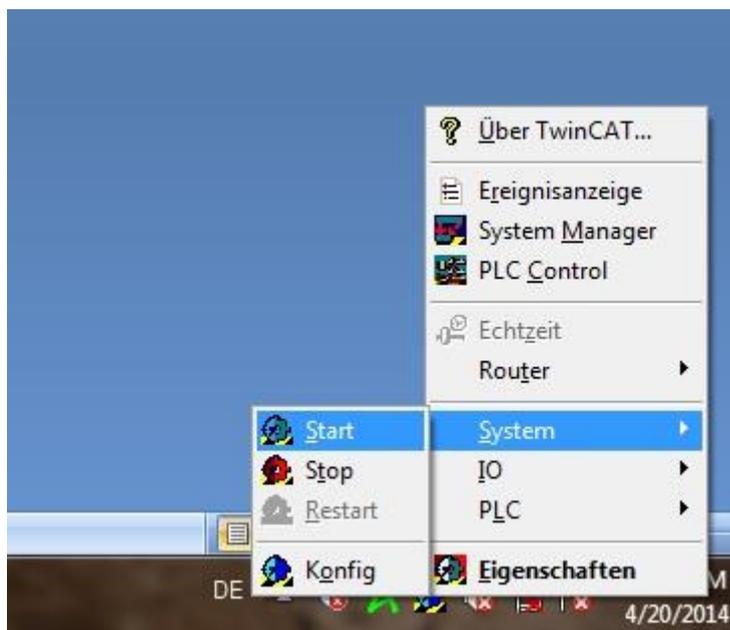


Abbildung 12-18: Start des Beckhoff System Managers im RUN MODE

Wenn es keine Probleme mit dem Lichtleiterkabel gibt, ändert sich das Symbol und das System befindet sich im **run modus**.

Danach muss man das PLC Programm starten. Dazu muss man sich im PLC Manager zunächst einloggen. Dies geht über **online->einloggen** oder der Taste **F11**. Bei dem ersten Start muss eventuell muss man noch das Zielsystem auswählen, wo man das einzig auswählbare Laufzeitsystem wählt. Als nächstes wird gefragt, ob das Programm auf die Steuerung geladen werden soll, was man bestätigt. Ist dies geschehen, muss es unter **online ->start** noch gestartet werden.

Start Labview

Das Programm wird dann einfach über das VI **positron.vi** gestartet. Nach dem aufrufen muss es noch innerhalb von Labview mit dem Pfeil links oben in der Ecke gestartet werden.



Abbildung 12-19: Start des Labview Programms

Allgemeines

Immer wenn Änderungen im Frontpanel, also z.B. unter ->Setup Änderungen der Kanalbreite oder der Strahlzeit, dauerhaft sein sollen, muss darauf geachtet werden, dass man diese Werte als Standardwerte übernimmt. Das geschieht folgendermaßen.

Rechtsklick auf den Wert -> **Datenoperationen** -> **aktuellen Wert als Standard** -> speichern des gesamten Programmes.

Dies muss vor dem Start des Programmes gemacht werden. Wird dies nicht gemacht, gehen die geänderten Werte bei einem **Neustart des Programmes verloren!**

Aktivieren der Hardwareverbindungen / Fehlerbehebung

Das Programm startet zunächst im **Offline Modus**, d.h. ohne aktive Hardwareverbindungen. Deshalb müssen nach jedem Programmstart die Hardwareverbindungen manuell aktiviert werden. Das hat den Vorteil, dass man immer nur die Hardware aktivieren kann, die für die aktuelle Messung benötigt wird und bei Problemen mit einzelnen Komponenten diese unabhängig an- abgeschaltet werden können.

Um die Hardwareverbindungen zu konfigurieren geht man auf den Reiter **hardware bindings**.

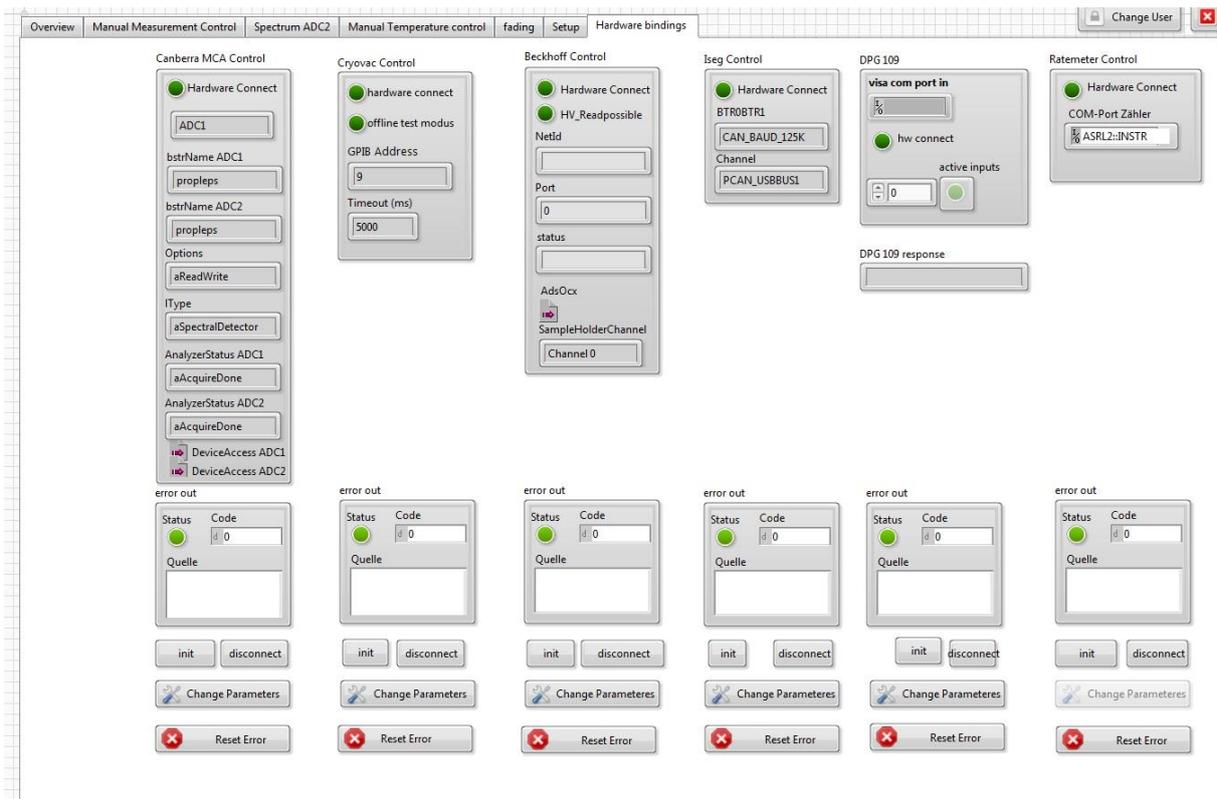


Abbildung 12-20: Hardware Verbindungen

Hier hat man für jede verfügbare Hardware folgende Möglichkeiten:

Init

Mit dieser Schaltfläche verbindet man die Hardware mit dem Labview Programm. Nach betätigen der Schaltfläche sollte die **hardware connect** LED leuchten und kein Fehler bei **error out** angezeigt werden.

Disconnect

Mit dieser Schaltfläche wird die hardwareverbindung wieder getrennt. Die LED **hardware connect** erlischt.

Change Parameters

Diese Schaltfläche funktioniert nur, wenn die Hardware getrennt ist und bietet die Möglichkeit hardware-spezifische Parameter, wie z.B. Ports, Adressen, Detektornamen ([-> Canberra MCA Control](#)) u.v.a zu ändern.

Reset Error / Fehlerbehebung

Wenn ein Fehler für ein der Hardwarekomponenten angezeigt wird, trennt sie automatisch die Verbindung und kann solange nicht benutzt werden, bis der Fehler behoben wurde. Dazu muss man den Fehler zunächst beheben (evtl. hardwaredefekt oder unterbrochene Verbindung) und dann mit der Schaltfläche **Reset error** löschen. Wenn der Fehler auf falsche Einstellungen zurückzuführen ist, muss der Fehler erst gelöscht und dann mit **change parameters** behoben werden. Danach kann die Hardware Komponente mit **init** neu verbunden werden.

HINWEIS: Bei besonders hartnäckigen Fehlern, die meist mit der Verbindung zum Genie2000 und damit dem Canberra MCA zusammenhängen ist evtl. ein kompletter Neustart von Labview2011 nötig, um die Hardwareverbindung komplett zu lösen.

ABER: Da die aktuellen Werte für Spannungen und Temperatur sowie das Spektrum des VKA direkt in den Hardwarecontrollern bzw. dem Beckhoff PLC Programm gespeichert werden, ist ein Trennen und Neuverbinden der Hardwarekomponenten meist ohne Informationsverlust möglich. Beim Programmneustart muss hauptsächlich darauf geachtet werden, dass **user** und **Probennahme** korrekt sind, sowie die Einstellungen unter ->Setup noch stimmen, falls vom Standard abgewichen wurde.

Dauerhaftes Ändern der Hardwarekonfigurationen:

Mit der Schaltfläche „Change Parameters“ werden die Parameter für die jeweilige Hardware immer nur für den aktuellen Programmablauf geändert. Beim nächsten Neustart des Programmes werden die Standardeinstellungen geladen.

Diese können innerhalb des Programmcodes geändert werden. Deren Position ist im unteren Bereich des 5. Rahmens des Initialisierungsrahmens. Dort sind sie als Konstanten gespeichert, die veränderbar sind. Wenn das Programm nach deren Veränderung gespeichert wird, werden die Änderungen dauerhaft übernommen.

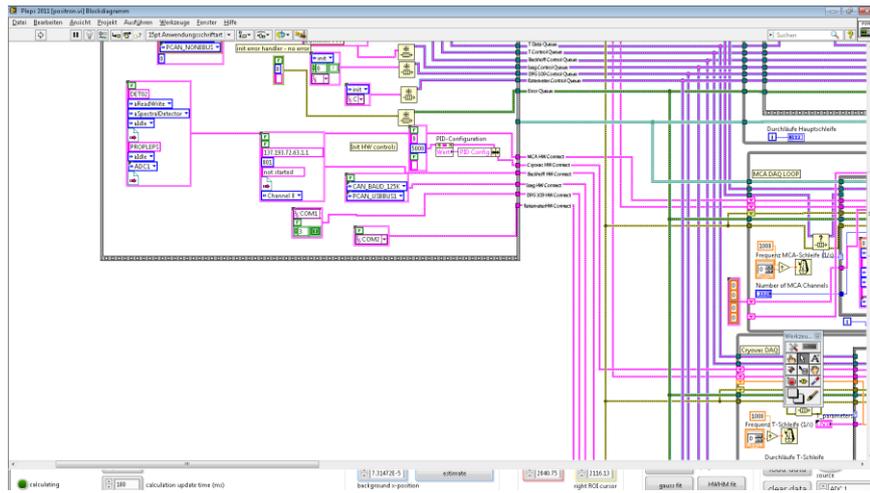


Abbildung 12-21: Dauerhafte Veränderung der Hardware-Konfiguration

Overview

In diesem Reiter befinden sich alle nötigen Information und Einstellungen um Messreihen im Userbetrieb durchzuführen.

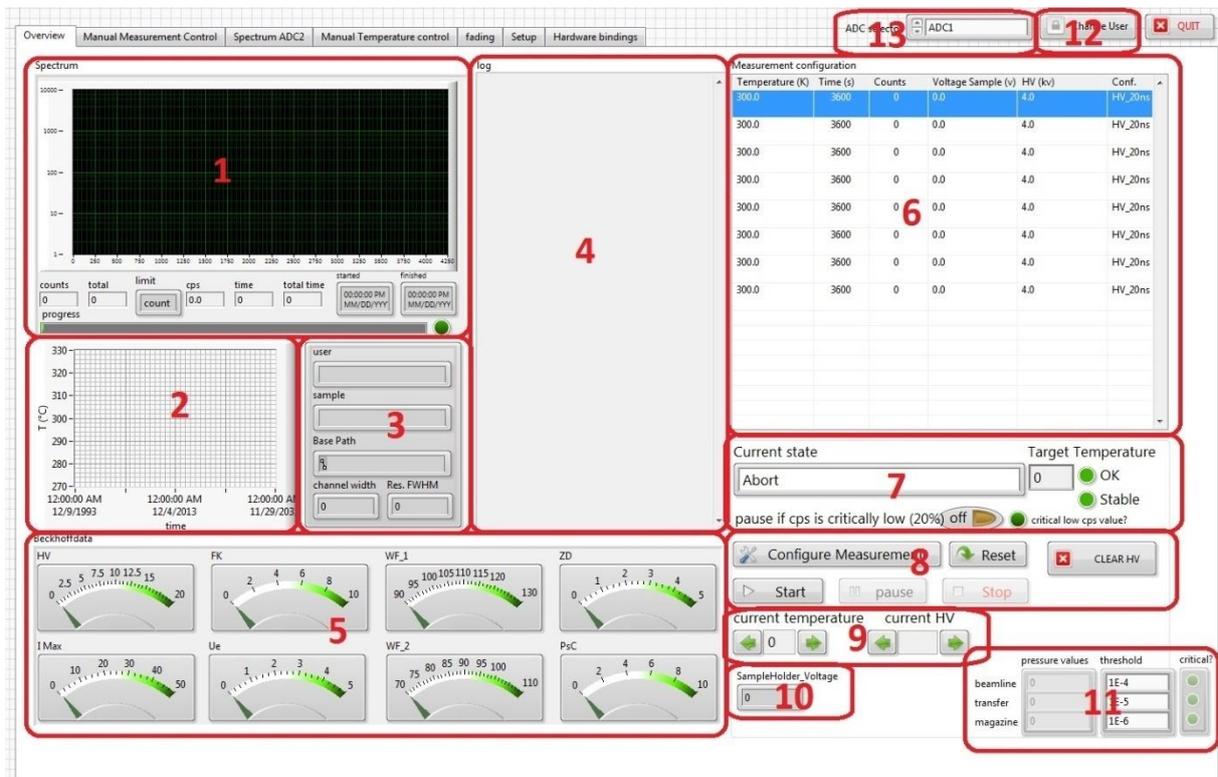


Abbildung 12-22: Aufteilung des Overview Reiters

Abbildung 12-22 zeigt die prinzipielle Aufteilung des Programmteils, die im Folgenden näher erläutert wird.

1

Hier sieht man das aktuell gemessene Spektrum des aktiven Eingangs. Sind beide Eingänge aktiv, so wird hier das Spektrum des ersten Eingangs gezeigt. Außerdem werden folgende Informationen ausgegeben:

Counts: Bisher gemessenen Ereignisse des Eingangs im VKA .

Total: Die Anzahl der aufzunehmenden Ereignisse (falls aktiv).

Limit: Hier wird gezeigt, ob bis zu einer max. Zahl von Ereignissen oder bis zu einer vorgegebenen Messzeit gemessen werden soll.

Cps: Die aus dem VKA berechnete aktuelle Zählrate.

Time: Die bisher vergangene Messzeit.

- Total time:** Die vorgegebene Messzeit (falls aktiv)
- Started:** Startzeit der aktuellen Messung
- Finished:** Voraussichtliches Ende der Messung. Die Berechnung beinhaltet bereits die Totzeit des VKA, wird aber bei Unterbrechungen der Messung nicht korrekt angezeigt.

2

Wenn der Temperaturcontroller aktiviert wurde, wird hier der Temperaturverlauf der Messung angezeigt. Dabei ist der aktuelle Messwert rot und der Sollwert blau.

3

In diesem Bereich wird der aktuelle User, die Probe, der Speicherort (dieser setzt sich immer aus dem Grundverzeichnis, der Strahlzeit, dem User sowie des Probennahmes zusammen) sowie Kanalbreite und die Breite der ersten Auflösungsfunktion (nur wichtig für die Speicherung der Daten im LT Format) gezeigt. Die letzten beiden Werte können im Reiter [->setup](#) geändert werden.

4

Hier ist das Logbuch gezeigt, indem alle wichtigen Schritte des Programmes, wie Zeitpunkt des Startes von Messungen usw. geschrieben werden. Für jeden Tag wird eine neue LogDatei angelegt, die auch im Unterverzeichnis **log** gespeichert wird. Zusätzlich wird für jede Messung eine eigene Logdatei angelegt, die im gleichen Verzeichnis wie die Messungen gespeichert wird.

5

In dem Bereich sind die aktuellen Spannungen des Beckhoffsystems dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass standardmäßig nur die gesetzten Werte aus der PLC software ausgelesen werden, nicht jedoch die tatsächlich gemessenen Spannungen. Um das zu erreichen müssen die Netzteile analog auslesbar sein und diese mit den Analogeneingangsklemmen des Beckhoff Systems verbunden werden. Wenn dies funktioniert, gibt es unter [->hardware bindings](#) die Möglichkeit diese auszulesen, indem bei den **parameters** des Beckhoffs **hv readout** aktiviert wird.

6

Hier wird das aktuelle Messprogramm angezeigt. Es besteht aus einzelnen Temperaturschritten, in denen die Hochspannungen durchgefahen werden. Für jeden Temperaturschritt kann man zusätzlich festlegen bis zu welcher Zahl von gemessenen Ereignissen bzw. Zeit gemessen werden soll. Natürlich ist es auch möglich verschiedene Schritte bei der gleichen Temperatur durchzufahren und so das Messprogramm individuell zu gestalten.

7

In diesem Bereich sind einige Anzeigen über den Programmstatus, der **current state** gibt an, welcher Schritt gerade ausgeführt wird, wobei **manual mode** einem Leerlauf entspricht. Außerdem wird gezeigt, ob die Temperatur im korrekten Bereich und stabil ist. Zusätzlich hat man hier die Möglichkeit die Messung automatisch pausieren zu lassen, wenn die countrate auf ein kritisches Niveau fällt, welches in der Regel 20 % des Anfangszählwertes ist.

8

Hier hat man die Möglichkeit das Messprogramm(->[Configure measurement](#)) zu ändern, sowie die Messung zu starten, zu stoppen und zu pausieren. Der **Reset** Knopf setzt das Messprogramm zurück, d.h. es setzt den aktuellen Schritt wieder auf die erste Hochspannung der ersten Temperatur. Zusätzlich hat man die Möglichkeit mit **clear hv** die Hochspannungen unabhängig des Messprogrammes runterzufahren, falls es Probleme gibt.

9

Hier hat man die Möglichkeit sich innerhalb des Messprogrammes zu bewegen. Der ausgewählte Schritt ist dann der Startschritt, wenn man die Messung startet.

10

Falls aktiv, wird hier die am Probenhalter angelegte Spannung angezeigt.

11

Hier werden die aktuellen Messwerte der Druckmessröhren gezeigt. Man hat auch die Möglichkeit kritische Werte anzugeben, dann werden beim Überschreiten der Werte die LEDs aktiv.

12

Mit dieser Schaltfläche werden Benutzer des Programmes gewechselt. Dies ist hauptsächlich notwendig für eine saubere Ordnung der gespeicherten Messungen.

13

Diese Auswahlbox dient zur Wahl des auszulesenden ADCs, gemäß der Konfiguration unter [->hardware bindings](#) und des Canberra VKA Eingangseditors. Wenn ADC1 und ADC2 gewählt sind, so wird mit beiden Eingängen gemessen, in Bereich **1** und [->>manual measurement control](#) wird jedoch nur der Inhalt von ADC1 angezeigt bzw. gesteuert. Im automatischen Messbetrieb wird dann die jeweilige Messung gestoppt, wenn das Limit für ADC1 erreicht ist.

Configure Measurement

Wenn man die Schaltfläche Configure measurement (-> [overview](#) -> [Bereich 8](#)) dann öffnet sich Dialogbox 1 aus Abbildung 12-23.

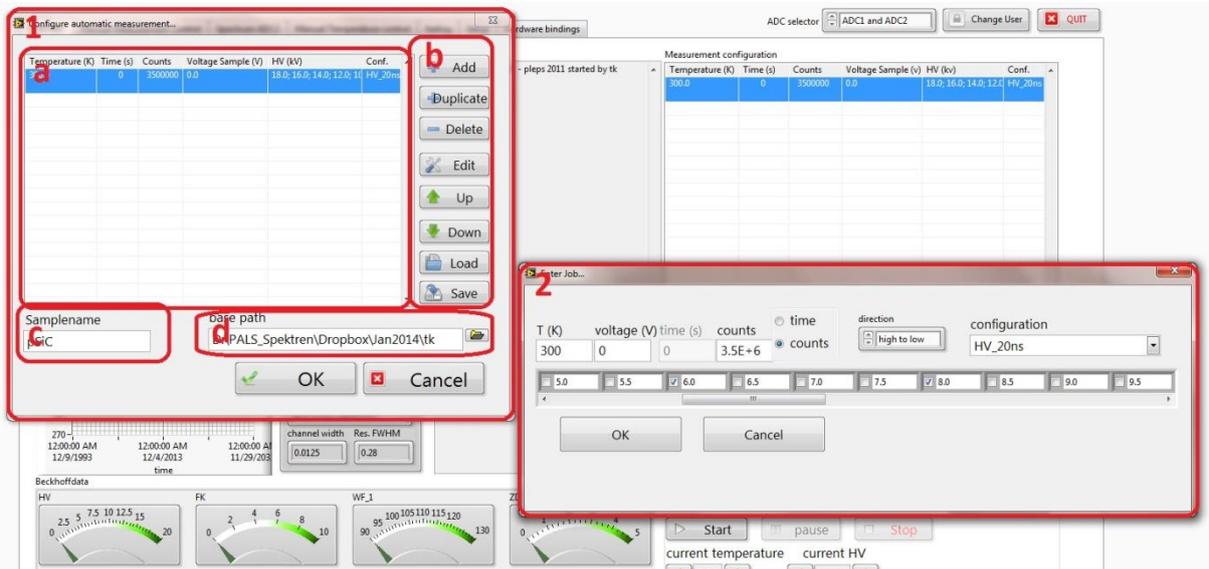


Abbildung 12-23: Dialogbox 1 links und Dialogbox 2 rechts

Diese Dialogbox ist wie folgt aufgeteilt:

a

Hier ist eine Übersicht über das aktuelle Messprogramm. Dort können einzelne Mess-(bzw. Temperatur-)Schritte ausgewählt werden, die dann mit **edit** (Bereich b) oder Doppelklick bearbeitet werden können, woraufhin sich **Dialogbox 2** öffnet.

b

In diesem Bereich liegen die Funktionen für die Bearbeitung des Messprogramms.

- **Add:** Mit dieser Schaltfläche wird ein Messschritt an der gewählten Position eingefügt. **Dialogbox 2** öffnet sich.
- **Duplicate:** Der gewählte Messschritt wird kopiert und eingefügt.
- **Delete:** Der gewählte Messschritt wird aus dem Messprogramm entfernt.
- **Edit:** Der gewählte Messschritt wird bearbeitet, **Dialogbox 2** öffnet sich.
- **Up / Down:** Der gewählte Messschritt wird nach oben bzw. nach unten verschoben.
- **Load / Save:** Ein komplettes Messprogramm kann geladen bzw. gespeichert werden.

c

Hier wird der Probennahme festgelegt. Dieses Feld darf nicht frei bleiben, andernfalls wird man beim Starten der Messung darauf hingewiesen einen Probennahmen festzulegen

d

Hier wird der Pfad zur Speicherung der Daten angezeigt. Dieser wird dann noch um den Probennahmen erweitert. Standardmäßig ist er im folgenden Schema: Grundpfad/Strahlzeit/User/sample/ ([->Setup->1](#)) und sollte möglichst nicht geändert werden, um die Ordnung beizubehalten.

Dialogbox 2

Diese Dialogbox öffnet sich immer, wenn ein neuer Messschritt eingefügt oder ein bestehender bearbeitet werden soll. Hier ist es möglich eine Messtemperatur, eine Spannung an der Probe, Die Endwertvorgabe (Entweder counts:Biis zu der Zahl an Ereignissen wird gezählt oder Zeit: vorgebenene Messzeit), die Abfolge der Hochspannungen (Entweder von der höchsten zur Niedrigsten oder andersrum), die Konfiguration der Hochspannungen und welche Hochspannungen angefahren werden soll zu bestimmen. Dafür müssen nur die entsprechenden Eingabefelder gefüllt, bzw. die nötigen Hochspannungen mit einem Häkchen markiert werden.

Manual Measurement Control

Dieser Reiter ist dafür gedacht Messungen manuell durchzuführen und erste Auswertungen durchzuführen.



Abbildung 12-24: Aufteilung Manual Measurement Control

1

Hier wird das Rohspektrum gezeigt, analog zu [->Overview->1](#) Außerdem hat man den 3 kleinen Schaltflächen links unter dem Spektrum die Möglichkeit in dem Graph zu zoomen, ihn zu verschieben oder Marker zu setzen. Für die ersten beiden Funktionen muss man aber vorher die Autoskalierung deaktivieren (einfach über Rechtsklick auf die Skala und Menüführung folgen).

2

An dieser Stelle werden die Ergebnisse gezeigt, die berechnet werden, wenn in Bereich 10 auf **background correction** geklickt wird.

Overall counts gibt die Summe aller Ereignisse an.

Bkg counts zeigt an wieviele Ereignisse davon Untergrund sind, ausgehend von der Position des **background** Markers.

ROI counts zeigt alle Ereignisse zwischen dem „left ROI“ und „right ROI“ Marker an.

ROI / overall gibt das Verhältnis von Ereignissen im ROI und Gesamtereignisse an.

Peak/bg ist das Peak zu Untergrund Verhältnis, ausgehend von dem „Peak“ und dem „background“ Markern.

3

Hier werden Einstellungen für die Berechnungen des **static moments** im Bereich 10 festgelegt. Der erste Wert gibt den Endpunkt der Berechnung an. Dabei ist der Wert die relative Höhe des Spektrums im Vergleich zum Maximum ab dem das Spektrum für die Berechnung abgeschnitten wird. Der zweite Wert gibt den Offset in Kanälen rechts neben dem Maximum an, ab dem das Spektrum ebenfalls abgeschnitten wird.

4

Hier werden die Ergebnisse aus den **static moments** bzw. **ROI moment** Berechnungen aus Bereich 10 angezeigt.

5

Falls aktiv, wird auf diesem Anzeigefeld die am Probenhalter angelegte Spannung angezeigt.

6

In diesem Bereich werden die Ergebnisse der Berechnungen der Schaltfläche **max counts in 2 ns** aus Bereich 10 angezeigt. Dieser Algorithmus nutzt die angegebene Kanalbreite und sucht dann den 2 ns breiten Bereich, in dem die meisten Ereignisse sind. **Center** gibt daraufhin das Zentrum dieses Bereich als Kanalnummer an, **counts** die Anzahl der Ereignisse **und counts / overall** den Anteil des Fensters an den Gesamtereignissen des Spektrums.

7

Dieser Bereich dient zur manuellen Steuerung des Canberra VKAs sowie der Hochspannung bzw. des Beckhoff Systems.

- **Start:** Hier wird der gewählte Eingang des VKA gestartet.
- **Stop:** Mit diesem Button wird die aktuelle Messung des gewählten Eingangs gestoppt.
- **Clear:** Hier wird der Inhalt sowie vergangene Messzeit des gewählten Eingangs gelöscht. Daher eignet sich diese Schaltfläche auch, um eine bereits laufende Messung neuzustarten.
- **Set time / set counts:** Durch Anwahl einer dieser Schaltflächen wird die Zielvorgabe des Einganges bestimmt, bis zu der gemessen werden soll. **Achtung:** Dies ist nur möglich, wenn der gewählte Eingang nicht aktiv ist, d.h. keine Daten aufnimmt.
- **Set HV:** Mit dieser Schaltfläche öffnet sich eine Dialogbox, in welchem man eine Hochspannungseinstellung einer Konfiguration anlegen kann. Die tatsächlich eingestellten Werte übernimmt er aus der Datenbank -> [Datenbanken](#)
- **Clear HV:** Hier werden einfach alle mit dem Beckhoff angesteuerten Hochspannungen sowie die Driftspannung und der Phase shift auf 0 gesetzt.

- **Set sample holder voltage / clear sample holder voltage:** Die an den Probenhalter angelegte Spannung kann hier manuell angelegt werden. In Bereich 5 wird der Wert angezeigt.
- **Save:** Diese Schaltfläche dient dazu das gewählte Spektrum zu speichern. In einem Pop up muss man dann noch die aktuell anliegende Hochspannungskonfiguration angeben, damit diese in der Rohdatei korrekt gespeichert wird. Unter dem Reiter [->Setup->1](#) ist es zudem noch möglich `lt` und `poswin` Speicherformate zusätzlich speichern zu lassen.

8

Hier wird einfach zwischen der linearen und logarithmischen Auftragung der y-Achse des Spektrums gewechselt.

9

Dieser Bereich dient zur Kontrolle der Marker im Spektrum. Die oberste Zeile zeigt die jeweilige Position der Marker auf der X-Achse (Kanalnummer) an. Bei dem **peak** Marker gibt es zu dem die Funktion den Marker stets auf den höchsten Wert zu setzen, dafür muss nur das Häkchen bei dem Feld **auto** gemacht werden. Zur besseren Übersicht sind die Anzeigefelder für die Positionen mit den Farben des jeweiligen Markers umrandet. Die zweite Zeile beginnt mit der Anzahl der Ereignisse des Kanals, auf dem der **peak** Marker sitzt, gefolgt von der Breite des Bereichs zwischen dem **left ROI** sowie dem **right ROI** Markers und zuletzt die Anzahl der Ereignisse in dem Bereich. Die letzte Zeile gibt die y-Position des **background** Markers an und definiert den Untergrund des Spektrums. Mit der Schaltfläche **estimate** wird der Mittelwert aus dem Bereich 20 Kanäle links und 20 Kanäle rechts der x-Achsenposition des **background** Markers gebildet und dieser auf diesen Wert gesetzt.

10

Hier besteht die Möglichkeit für erste direkte Auswertungen und Berechnungen am Spektrum.

- **Background correction:** Siehe Bereich 2 für Details
- **ROI Moments:** Berechnet das erste und zweite Moment zwischen dem **left ROI** und dem **right ROI** Marker. Das Ergebnis erscheint in einer Dialogbox sowie in Bereich 4.
- **Static moments:** Berechnet das erste und zweite Moment in dem von Bereich 3 definierten Bereich. Das Ergebnis wird ebenfalls mit einer Dialogbox sowie in Bereich 4 dargestellt.
- **Search lowest bg:** Das gesamte Spektrum wird nach dem niedrigsten Untergrundwert abgesucht. Dabei wird der Suchbereich so definiert, dass am linken und rechten Rand mindestens 2 Ereignisse im Randkanal stattgefunden haben müsse, so dass er nicht ausserhalb des tatsächlichen Spektrums sucht. Außerdem wird immer der Mittelwert aus 40 Kanälen gebildet, um einmalige Ausreißer nach unten auszugleichen. Der **background** Marker wird dann auf die x- und y- Position des gefundenen Wertes gesetzt.
- **Max. counts in 2ns:** Hier wird die maximale Anzahl von Ereignissen in 2 ns gesucht. Das Ergebnis wird in Bereich 6 angezeigt.
- [->Gauss fit:](#) Es wird versucht eine Gaußfunktion über das Spektrum zu fitten. Das Ergebnis wird einer Dialogbox angezeigt. Der Fitbereich ist der Bereich zwischen dem **left ROI** und dem **right ROI** Marker.

Abschnitt 12.5: Anleitung der Ablaufsteuerung

- **->Exp fit:** Hier wird versucht ein exponentiellen Abfall an das Spektrum zu fitten. Das Ergebnis sowie eine mittlere Lebenszeit dieses Bereiches werden in einem Dialog gezeigt. Der Fitbereich ist der Bereich zwischen dem **left ROI** und dem **right ROI** Marker. **ACHTUNG:** Die ermittelte Lebenszeit ist nur ein Schätzwert, da keine Auflösungsfunktion beachtet ist.
- **->HWHM fit:** Um die Breite der Auflösungsfunktion, welche die Detektor Auflösung sowie die Pulsung beinhaltet ungefähr und Unabhängig von der Lebenszeit der Probe zu bestimmen, wird dieser Fit benutzt um die Breite der rechten Flanke des Spektrums zu bestimmen. Dabei wird in dem Bereich zwischen **peak** und **right ROI** ein polynomfit gelegt und die Ergebnisse in einer Dialogbox gezeigt.
- **->FWHM fit:** Dieser Fit ist geeignet um die gesamte Breite des Spektrums zu bestimmen. Hier werden in dem Bereich zwischen **left ROI** und **right ROI** die Flanken des Spektrums durch Polynome angenähert und so die Breite bestimmt. Die Ergebnisse werden in einer Dialogbox dargestellt.

Fits

In diesem Kapitel werden Beispiele und Möglichkeiten der grundlegenden Fitfunktionen des Programmes näher betrachtet.

Gauß fit:



Abbildung 12-25: Gauß Fit

Das Bild zeigt ein Spektrum des Vorbunchers ohne weitere Pulsung und entspricht daher in etwa einer Gaußkurve. Die grünen Punkte sind dabei das Spektrum und die rote Kurve die angenäherte Gaußfunktion. Die grünen senkrechten Linien geben die Positionen der Halbwertsbreite des Spektrums bzw. das Zentrum, also den maximalen Wert. Die rote senkrechte Linie markiert das Zentrum der Fitfunktion. Die genauen Positionen dieser Linien werden zusätzlich im Kästchen oben rechts angezeigt.

Die untere Reihe ist zur Anzeige der Fitergebnisse sowie zur Anpassung des Fitbereichs vorgesehen. Die rot umrandeten Kästchen zeigen Ergebnisse der Fitfunktion und die grün umrandeten Ergebnisse des reinen Spektrums. Die Ergebnisse werden alle in zuerst in Kanälen und dann in Pikosekunden angezeigt, ausgehend von dem in [-> setup](#) unter Kanalbreite angegebenen Wert. Die **peak to bg.** Werte berechnen sich mithilfe des Maximums des Spektrums bzw. des Fits sowie dem **background cursor**, der vor dem Aufrufen der Fitprozedur gelegt werden muss. Mithilfe von **left ROI** und **right ROI** lässt sich der Fitbereich verschieben und mithilfe von **logarithmic** die Skalierung ändern.

Exp fit

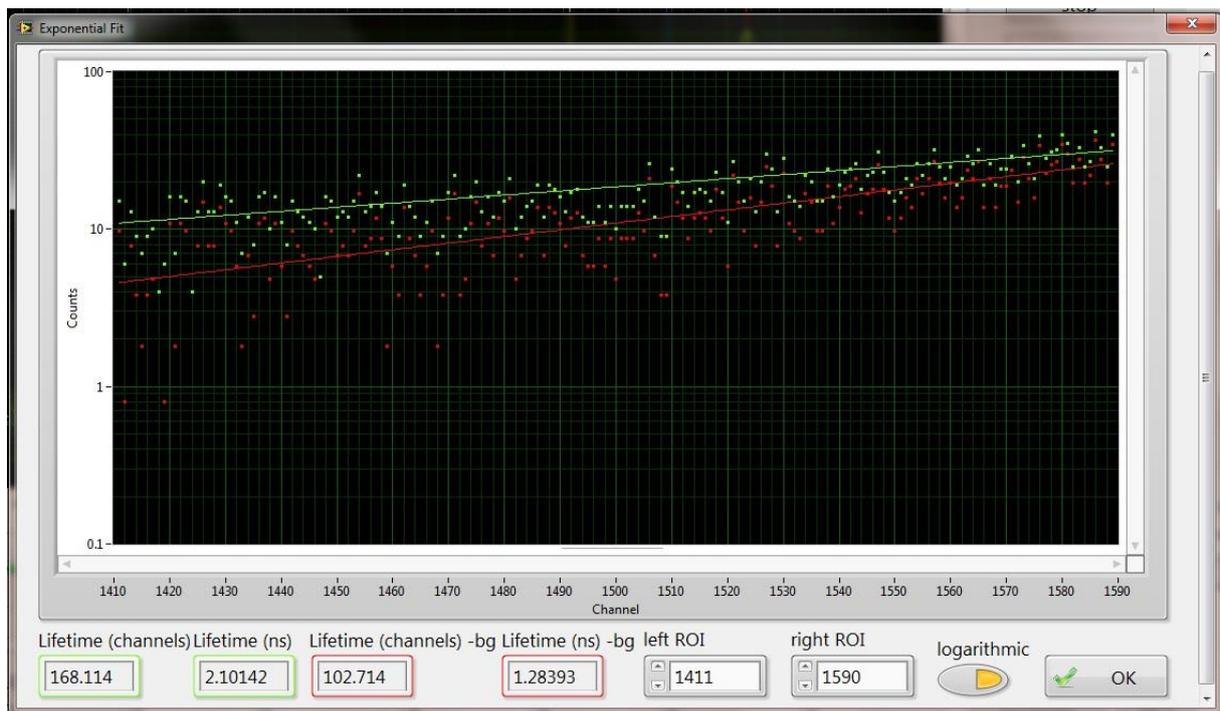


Abbildung 12-26: Exp Fit

Der Exponentialfit kann in einem durch den mithilfe der **left ROI** and **right ROI** Marker definierten Bereich eine Lebenszeit annähern. Diese wird im Fit einmal in Kanälen und einmal in Nanosekunden, ausgehend von dem in [-> setup](#) unter Kanalbreite angegebenen Wert, angezeigt. Die grünen Punkte sind das Rohspektrum, die grüne Linie der exponentielle Fit und die grün umrandeten Felder die dazu gehörigen Ergebnisse. Bei den roten Punkten, Linien und Feldern wurde zusätzlich ein fixer Untergrund abgezogen, der durch den **background cursor** vorher definiert wurde.

FWHM Fit (polynomial):



Abbildung 12-27: FWHM Fit

Der FWHM Fit bestimmt die Halbwertsbreite eines Peaks, indem er die linke und die rechte Flanke mit einem Polynom annähert. Mithilfe dieser kann dann die Halbwertsbreite genau bestimmt werden. Das Beispiel zeigt erneut ein Vorbuncher Spektrum, was diesmal durch die Polynome angenähert wurde. Die gestrichelten Linien zeigen hier die Position der Halbwerte des Spektrums. Es ist darauf zu achten, dass sie auf derselben Höhe liegen, da es andernfalls möglich ist, dass sie falsch berechnet wurden.

Die berechnete Halbwertsbreite wird unten links in Kanälen sowie Pikosekunden angezeigt, ausgehend von dem in [->setup](#) unter Kanalbreite eingestelltem Wert.

Um die Fits zu korrigieren hat man noch die Möglichkeit den Fitbereich anzupassen, einmal mithilfe der **ROI left** bzw **ROI right** Schaltfläche, welche die linke bzw. rechte Grenze bestimmt und außerdem mithilfe der Schaltflächen **offset left** und **offset right**, welche den Fitbeginn als Offset vom Maximalwert bestimmen.

HWHM Fit

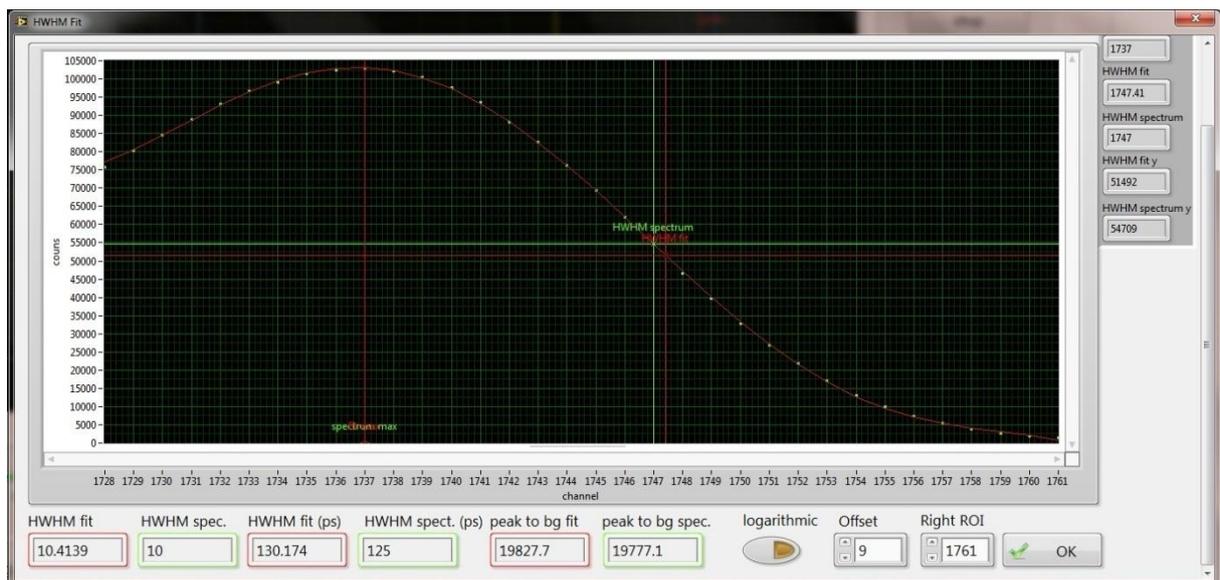


Abbildung 12-28: HWHM Fit

Der HWHM Fit arbeitet so ähnlich wie der FWHM Fit, nur dass diesmal nur die rechte Flanke des Peaks betrachtet wird. Hier wird wieder anhand des Spektrums ein Polynom Fit erstellt, mit dessen Hilfe die Halbwertshalbbreite bestimmt wird. Im Spektrumsfenster ist dieser Wert der Abstand der beiden roten Marker, die einmal das Maximum des Fits sowie dessen Halbwert darstellen. Das gleiche wird noch numerisch mit dem Spektrum selbst gemacht, dafür stehen die grünen Marker. Dadurch sind in der Ergebniszeile auch alle Ergebnisse doppelt, einmal rot – als Ergebnis des Fits und grün – als Ergebnis des Rohspektrums.

Mithilfe von **Offset** (Abstand links vom Peak) und **Right ROI** (rechte Grenze) lässt sich der Fitbereich verschieben.

Spectrum ADC2

Wenn beide Eingänge aktiv sind, besteht unter diesem Reiter die Möglichkeit das Spektrum des zweiten Eingangs des VKAs anzusehen. Gesteuert wird er gemeinsam mit dem ersten Eingang entweder automatisch oder über [-> Manual Measurement control](#).

Manual Temperature Control

Dieser Reiter dient zur manuellen Steuerung der Temperatur des Kryostaten und deren Überwachung, sowie der Definition Temperatur relevanter Parameter.

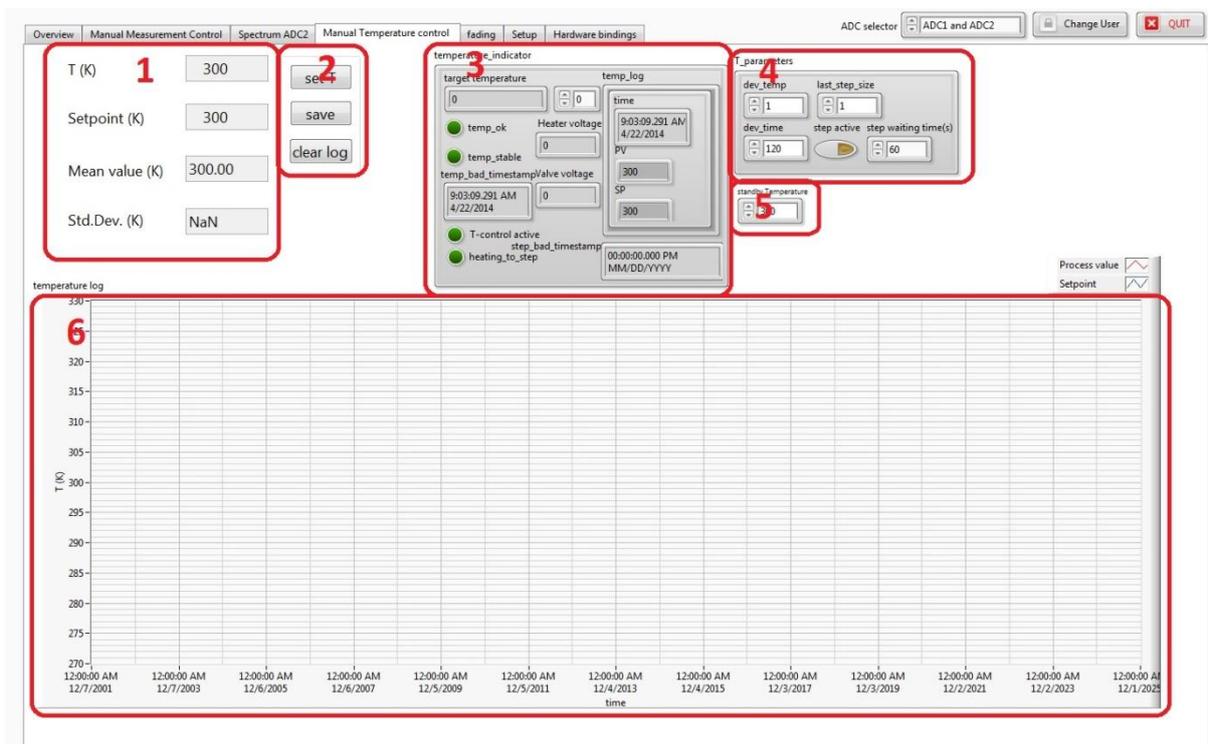


Abbildung 12-29: Manual Temperature Control

1

Der Bereich links oben ist zur Anzeige der aktuell gemessenen Temperatur (Ist-Temperatur /process value) und dem Setpoint, also der Solltemperatur. Außerdem wird noch der Mittelwert der Temperatur über den im Graphen angezeigten Bereich sowie die Standardabweichung berechnet.

2

In dem Bereich daneben hat man die Möglichkeit mit **set T** die Zieltemperatur auf einen gewünschten Wert zu setzen, mit **save** den aktuellen Temperaturverlauf in einem xml-Format zu speichern und mit **clear log** diesen zu löschen.

3

Der **temperature_indicator** enthält viele nützliche Informationen der Temperatursteuerung und des Kryostaten.

- Die **target temperature** ist die vom Benutzer gesetzte Zieltemperatur. Diese ist nicht zu verwechseln mit der tatsächlichen gesetzten Solltemperatur, die eine andere sein kann, wenn man zB die Funktion aktiviert hat, dass er nur bis zu einer Stufe vor der Zieltemperatur heizen soll. -> [siehe Bereich 4](#)
- Die **temp_ok** LED leuchtet auf, wenn die Solltemperatur der Zieltemperatur entspricht und außerdem die Ist-Temperatur nicht mehr als dem in Bereich 4 vorgegebenen Wert (**dev_temp**) von der Solltemperatur abweicht.
- Die **temp_stable** LED leuchtet auf, wenn die Bedingung für **temp_ok** für eine im Bereich 4 definierte Zeit (**dev_time**) ununterbrochen erfüllt war.
- Der **temp_bad_timestamp** gibt den Zeitpunkt an, an dem die Bedingung **temp_ok** das letzte Mal nicht erfüllt war.
- Die **T-Control active** LED ist aktiv wenn entweder der Temperaturcontroller über [->Hardware bindings](#) aktiviert wurde oder der [->offline Test modus](#) aktiv ist.
- Die **heating_to_step** LED leuchtet auf, wenn im Bereich 4 der **step active** Schalter aktiviert wurde. In diesem Modus wird der Sollwert zunächst nur bis auf einen definierten Wert vor dem Zielwert gesetzt (Bereich 4, **last_step_size**) und dort eine definierte Zeit gewartet (Bereich 4, **step waiting time**), bevor der tatsächliche Zielwert gesetzt wird. Dies ist nützlich, wenn bei großen Temperatursprüngen ein großes Überschwingen der Temperatur verhindert werden soll.
- Die **Heater voltage** zeigt die aktuelle Spannung am Heizungsausgang des Kryostaten an
- Die **Valve Voltage** zeigt die Spannung am Ventilausgang des Kryostaten an. Dabei wird das Ventil linear über einen Bereich von 0 bis 10 V gesteuert, wobei 10 V für eine komplette Öffnung steht. Der Standardwert beträgt 0,5 V und entspricht einer 5 %igen Öffnung des Ventils.
- **Temp_log** ist einfach das Array aus Zeitstempeln sowie Ist- und Sollwerten. Grafisch wird dieses im Bereich 6 dargestellt.
- **Step_bad_timestamp** gibt den Zeitwert an, an dem die Temperatur zuletzt unter der letzten Stufe vor dem Zielwert war. Nur von Bedeutung, wenn **step active** aktiviert wurde.

4

- **Dev_temp** gibt das Temperaturintervall um den Zielwert an, in dem die Temperatur schwanken darf, um trotzdem **temp_ok** zu aktivieren.
- **Dev_time** gibt die Zeit in Sekunden an, die die Temperatur im Bereich um **dev_temp** sein muss, bevor sie als stabil gilt und **temp_stable** aktiviert.
- **Step_active** aktiviert die Funktion, dass das Programm zunächst nur bis zu einer Stufe unter der Zieltemperatur heizt. **Last_step_size** ist dabei die Größe der Stufe und **step_waiting_time** die Zeit die dort gewartet werden soll.

5

Mit dieser Bedienfläche wird eine Standby Temperatur definiert, zu der geheizt werden soll, wenn die Messung fertig ist.

Abschnitt 12.5: Anleitung der Ablaufsteuerung

6

Der Graph zeigt die Ist- und Solltemperatur als Funktion der Zeit.

Fading

Dieser Reiter dient dazu den Verlauf der Zählrate über die Zeit zu verfolgen, was besonders hilfreich beim Fädeln des Strahls mithilfe der magnetischen Korrekturspulen ist.

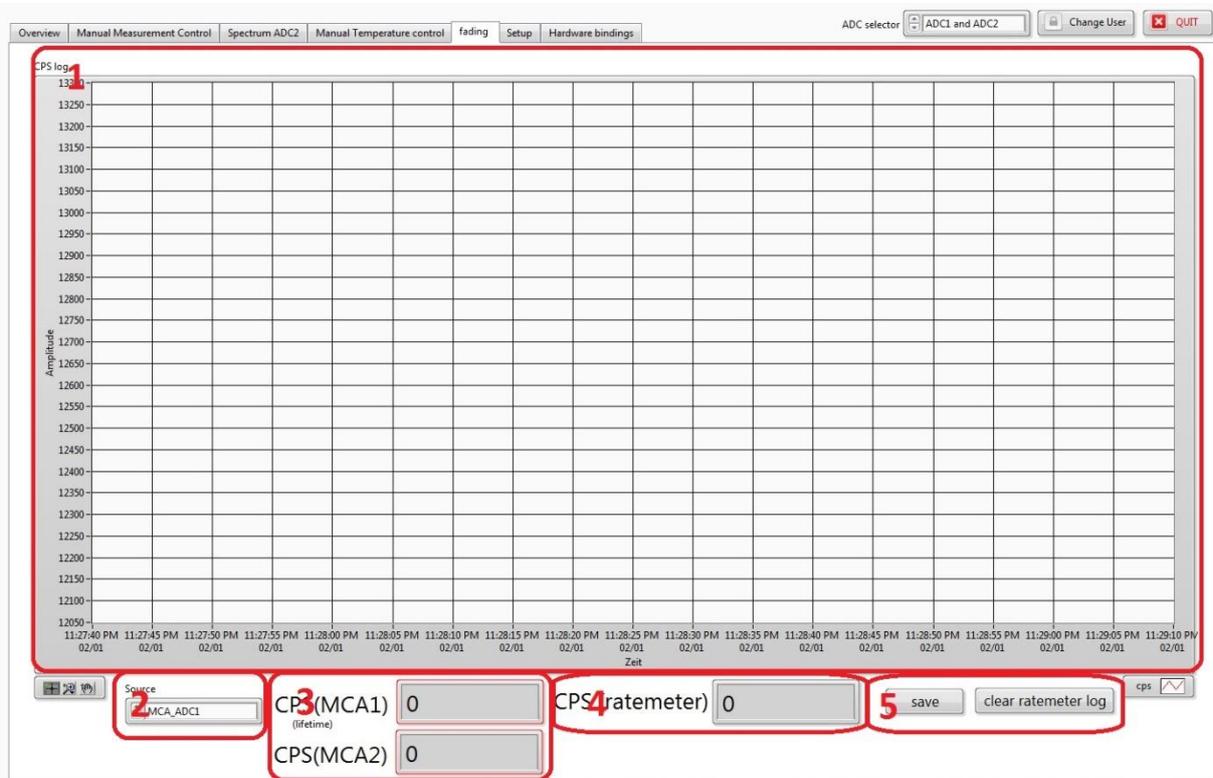


Abbildung 12-30: Fading

1

In diesem Bereich wird die Zählrate über die Zeit angezeigt. Dazu muss die jeweilige Quelle, die im Bereich 2 gewählt wird aktiv sein, bzw. wenn es sich um einen Eingang des VKA handelt, muss dieser auch gerade Daten aufnehmen.

2

Hier wird die Quelle für die Daten des Graphs in Bereich 1 definiert. Zur Auswahl stehen die Beiden Eingänge des VKA sowie der Ratemeter, also ein externen Zähler. Dieser hat 2 Logs, einen für die aktuelle Messung, welcher bei jeder Messung neu gestartet wird und einen gesamt log, der nur mit der Schaltfläche im Bereich 5 neu gestartet wird.

3

Hier werden einfach die aktuellen Zählraten der beiden Eingänge des VKA dargestellt.

4

Das gleiche wie in Bereich 3, nur für das Ratemeter.

5

Hier besteht die Möglichkeit die Daten des Graphs in Bereich 1 zu speichern. Dabei ist zu beachten, dass unter 2 die korrekte Quelle angegeben ist. Außerdem besteht hier die Möglichkeit das Log des Ratemeters zu löschen.

Setup

In diesem Reiter können verschiedene programmrelevante Einstellungen vorgenommen werden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

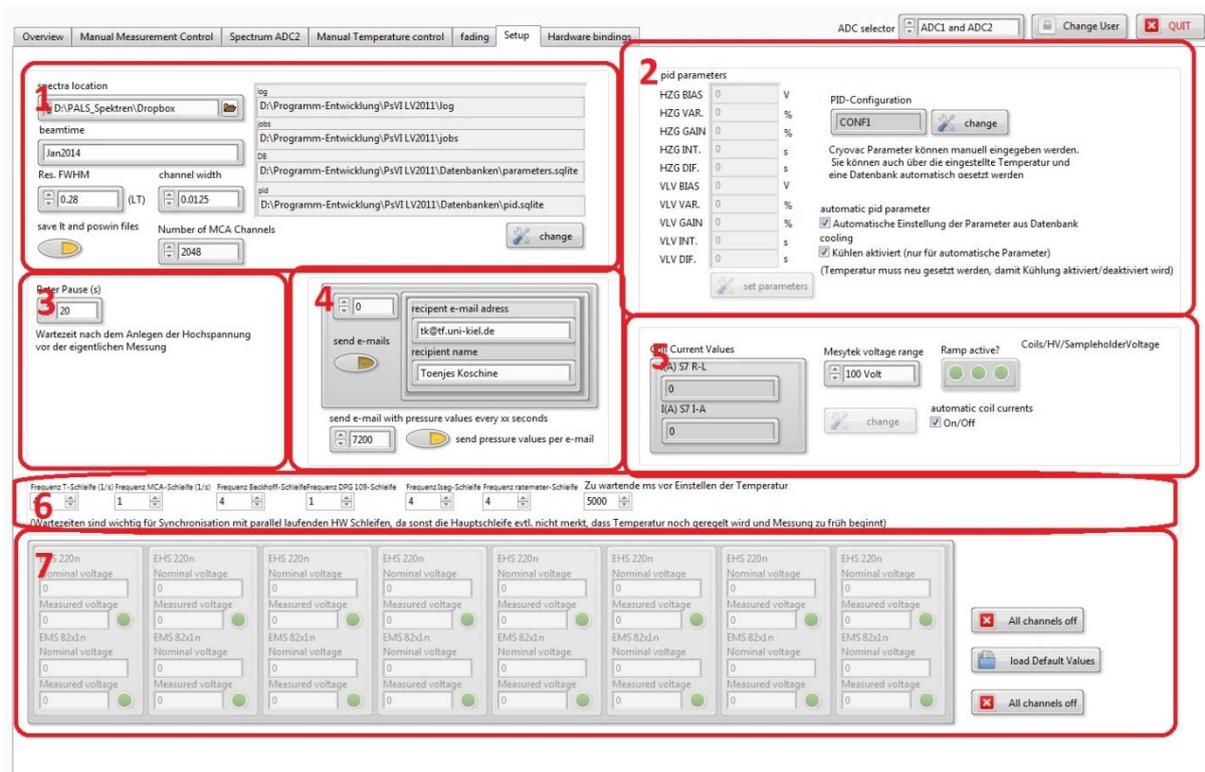


Abbildung 12-31: Setup

1

Dateispeicherung: In diesem Bereich werden Einstellungen zur Dateispeicherung und Pfade für notwendige Dateien festgelegt.

- **Spectra location \ beamtime:** Das sind Komponenten für den Grundpfad des Standarddateispeicherpfad für automatische Messungen, der falls unter [->overview -> configure measurement](#) nicht manuell geändert, folgende Struktur hat:

D:\spectra location\beamtime\user\samplename\xxx.dat

Anmerkung: Wenn die Spektren im [->Dropbox](#) Verzeichnis gespeichert werden, sind sie direkt auf anderen Rechnern verfügbar und müssen nicht umständlich verschickt / auf Speichermedien geladen werden.

- **Res. FWHM:** Diese Funktion ist nur wichtig für Spektrendateien für LT. Der hier eingestellte Wert wird dann in den Kopf der Messdatei geschrieben.
- **Channel width:** Dieser Wert gibt die Kanalbreite in Nanosekunden an und ist wichtig für Berechnungen in [->manual measurement Control](#). Außerdem wird er in die gespeicherten Dateien geschrieben und ist somit für die Auswertung der Lebenszeiten relevant.
- **Save It and poswin files:** Ist dieser Schalter aktiv, werden zusätzlich zum Rohspektrum bereits für die Auswertungsprogramme LT und POSWIN aufbereitete Dateien gespeichert.
- **Number of MCA Channels:** Wichtig für das Messen einer vordefinierten Anzahl von Ereignissen, die dann im Kanal 1 bis **Number of MCA Channels** stattfinden müssen.

Auf der rechten Seite besteht mit der Schaltfläche **change** außerdem noch die Möglichkeit die Dateipfade für die log, jobs und Datenbanken zu ändern. Wenn diese nicht vorhanden sind, wird bereits beim Programmstart darauf hingewiesen, da das Programm ohne diese nicht arbeiten kann.

2

Dieser Bereich ist für die Konfiguration des Temperaturcontrollers reserviert. Es besteht die Möglichkeit seine Parameter automatisch und manuell zu setzen. Wenn sie automatisch gesetzt werden sollen muss das Häkchen im entsprechenden Feld gesetzt sein. Dabei besteht außerdem noch die Möglichkeit die Kühlung zu aktivieren oder zu deaktivieren. Bei deaktivierter Kühlung ist das Ventil standardmäßig komplett verschlossen. Bei der automatischen Einstellung der Parameter wird bei jedem setzen einer Temperatur in einer Datenbank nach den am besten geeigneten Parametern gesucht und diese werden dann gesetzt. Dabei nimmt er immer die Parameter der in der Datenbank gespeicherten Temperatur, die am nächsten an der gesetzten Temperatur liegt.

Die zweite Möglichkeit ist die manuelle Einstellung der Parameter. Dies ist nur möglich, wenn die automatische Einstellung deaktiviert ist. Dabei muss die Schaltfläche **set parameters** angeklickt werden, woraufhin sich ein Dialogmenü mit den Einstellungsmöglichkeiten öffnet. In diesem kann man dann die gewünschten Änderungen vornehmen. Hier ist noch zu beachten, dass das Häkchen bei **write** für die zu ändernden Parameter gesetzt ist, bei den anderen aber nicht.

3

Die Peter Pause wird nach dem Hochfahren der Hochspannung und vor Beginn der Messung gewartet. Sie sollte bei einem Wert von 20 Sekunden liegen, um der Hochspannung genug Zeit zu geben hochzufahren und einzuschwingen. Besonders wenn die Hochspannung mit einer Rampe hochgefahren wird [-> Bereich 5](#).

4

Dieser Bereich ist für die Konfiguration der E-Mail Funktion reserviert. In dem Feld können mehrere E-Mail Adressen angegeben, an die das Programm E-Mails schreiben kann. Dafür muss der Schalter **send e-mails** aktiviert sein. Wenn aktiv, sendet das Programm E-Mails wenn:

1. Ein Spektrum gespeichert wurde
2. Ein (Temperatur)-Messschritt absolviert wurde
3. Das Messprogramm beendet ist

Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit die Messwerte der Druckmessröhren in einem definierten Zeittakt per E-Mail zu schicken. Dazu muss man am unteren Rand des Bereiches die Zeit in Sekunden definieren, die zwischen 2 E-Mails liegen soll, sowie den Schalter **send pressure values per e-mail** aktivieren. [Siehe ->E-Mail](#)

5

Dieser Bereich ist für Konfigurationen des Beckhoffsystems vorbehalten.

Links sieht man die aktuell eingestellten Werte des letzten Spulenpaares 7 R-L und I-A. Dies sind die Korrekturspulen, die den Positronenstrahl auf die Probe zentrieren sollen. Standardmäßig sind diese Werte automatisch gesetzt und werden beim Setzen jeder Hochspannung aus einer Datenbank gelesen. Wenn das Häkchen bei **automatic coil currents** aber deaktiviert ist, können die Werte mit der Schaltfläche **change** manuell gesetzt werden. Nähere Informationen zu den Korrekturspulen und der korrekten Bedienung des Netzgerätes bei der [->Strahlzentrierung](#).

Bei **ramp active?** kann man anhand der 3 LEDs sehen, ob die Rampen für die 3 verschiedenen Bereiche gesetzt sind, das sind

1. Korrekturspulen (wieder nur das letzte Paar 7)
2. Alle Hochspannungen
3. Spannung An der Probe

Es besteht außerdem die Möglichkeit durch klicken auf die LEDs diese zu aktivieren oder zu deaktivieren.

6

Die Frequenzen in diesem Bereich sollen das System etwas entlasten, so dass diverse Hardwareschleifen nur mit einer reduzierten Frequenz arbeiten. Dadurch bleibt mehr Performance für den Hauptprozess, der so flüssiger läuft. Die Wartezeit vor dem Einstellen der Temperatur ist wichtig für die Synchronisierung und sollte nicht reduziert werden. Wenn sie zu klein gewählt ist, kann es passieren, dass er direkt nach dem Setzen einer Temperatur mit dem Messen anfängt, ohne zu warten bis sie tatsächlich erreicht ist.

Außerdem kann man noch die **Mesytek Voltage Range** einstellen, dies ist notwendig, wenn man Lebenszeiten bei verschiedenen Spannungen an der Probe messen möchte.

7

Der untere Bereich steuert die Iseg Hochspannungsversorgung zur Kontrolle der Spannungen an der Pulsung. Die ober Reihe ist für das EHS, die unter für das EMS Modul reserviert. Jeder Kanal verfügt dabei über 3 Anzeigen:

- **Nominal voltage:** Das ist die gesetzte Spannung -> veränderbar
- **Active (LED):** Zeigt an ob dieser Kanal angeschaltet ist -> durch Mausklick veränderbar
- **Measured voltage:** Tatsächlich gemessene Spannung am Kanal -> nicht veränderbar

Außerdem besteht noch die Möglichkeit alle Kanäle auf einmal auszuschalten und eine Standardeinstellung aus der ->[Datenbank](#) zu laden.

Weitere Funktionen

Dropbox

Für das pleps ist ein Dropbox account registriert. Benutzername ist „plepsnepomuc@gmail.com“ und Passwort ist „pleps2011“. Diese Informationen sind zusätzlich auch noch in der Datei „accounts.txt“ enthalten. Mithilfe dieser Funktion ist es möglich, dass Messdateien von beliebigen Rechnern, mit Benutzername und Passwort, direkt heruntergeladen und ausgewertet werden können, ohne dass diese umständlich vom PC über USB oder sonstiges geladen werden müssen.

Standardmäßig ist der Dropbox Ordner in D:\PALS_Spektren\Drobox\. Außerdem ist das Programm standardmäßig so konfiguriert, dass es alle neuen Messdateien direkt in den Ordner speichert, wo sie sofort und automatisch synchronisiert werden.

E-Mail

Für das pleps wurde ein E-Mail account bei googlemail eingerichtet, den es nutzen kann um automatisch generierte E-Mails zu senden. Die E-Mail Adresse ist „plepsnepomuc@gmail.com“ und das Passwort „pleps2011“ (Analog zum Dropbox Account). Dieser kann genutzt werden, um den User über den Fortschritt der Messungen zu informieren und wird über ->setup im Programm aktiviert. Dabei ist aber zu beachten, dass der Messrechner korrekt mit dem Internet verbunden ist.

Datenbanken

Das Programm greift auf sqlite Datenbanken für die Parameter des Temperaturcontrollers (Datenbanken/pid.sqlite), eine für die vom Beckhoff Gerät gesteuerten Spannungen (Datenbanken/parameters.sqlite) und eine für die Spannungen an der Beamline, die vom Iseg Gerät gesteuert werden (Datenbanken/iseg.sqlite).

Diese Datenbanken können mit externen Programmen geöffnet und editiert werden, als besonders einfach und nutzerfreundlich hat sich „SQLite Expert Personal“ herausgestellt, welches zudem freeware ist und, falls nicht bereits installiert, unter „Installationsdateien“ gefunden werden kann.

Beim Bearbeiten der Datenbanken ist darauf zu achten, dass nur Werte aber nicht die Form der Tabellen geändert wird, da das Programm sonst abstürzen kann. Es können innerhalb von Datenbanken natürlich auch neue Tabellen mit anderen Konfigurationen angelegt werden, die müssen dann aber die gleiche Form haben wie die bereits vorhandenen (z.B. Namen, Art und Anzahl der Spalten)

Zusatzinformationen Temperatursteuerung und Fehlerbehebung

Offline test modus.

Dieser Modus kann unter [->hardware bindings](#) aktiviert werden, wenn kein Temperaturcontroller angeschlossen ist. Dieser existiert nur zu Testzwecken und wird für den Messbetrieb nicht benötigt. Dort wird bei nicht angeschlossenem Temperaturcontroller die Temperaturkontrolle komplett deaktiviert, um Zeit zu sparen.

PID Parameter

Die PID-Parameter sind für verschiedene Temperaturen in einer [->Datenbank](#) gespeichert. Bei Bedarf können sie aber manuell eingestellt [->Setup](#) oder in der Datenbank variiert werden. Der Temperaturcontroller hat außerdem eine Autotuning Funktion, welche eine optimale Einstellung ermittelt.

Neukalibrierung Cryovac – EEPROM ERROR

Wenn es beim Cryovac zu einem **EEPROM Error** gekommen ist, ist es nötig das gesamte Gerät neu zu kalibrieren.

Eingestellte Werte und Tabellen neu einlesen:

Am einfachsten last sich dies mit dem Programm „GERMAN_plus_Allrounder_version.vi“ in dem Verzeichnis

D:\Kalibrierungsdaten_cryovac\Cryovac_labview_steuerung

erledigen. Dieses Programm wurde direkt von der Firma Cryovac geschrieben und ermöglicht eine Bedienung des Temperaturcontrollers. Dafür ist es in mehrere Reiter aufgeteilt:

- **TEMP:** Hier ist es möglich eine Solltemperatur zu definieren sowie den Regelsensor auszuwählen. Dieser soll Sensor 1 sein.
- **HZG:** Hier werden die PID Parameter der Heizung eingestellt, die der Datenbank des Temperaturcontrollers entnommen werden können. (pfad lv programm/Datenbanken/pid.sqlite)
- **VLV:** Hier werden die PID Parameter der Ventilsteuereinheit eingestellt, hier ist der BIAS Wert 0,5 V, während der Rest standardmäßig 0 ist.
- **TAB1/TAB2:** hier werden die Kalibrierungen für die beiden Sensoren gespeichert. Bei einem EEPROM Error müssen diese neu eingelesen werden. Dafür einfach die Schaltfläche write from file to tab auswählen und die Datei mit der korrekten Kalibrierung suchen. Standardmäßig ist sie: D:\Kalibrierungsdaten_cryovac\cryovac_tab_98_used.txt. Für beide Sensoren sollte eine Kalibrierung eingestellt werden, jedoch ist es nur für Sensor 1 wichtig, dass sie korrekt ist.
- **TEMP MAX:** Hier muss noch der Maximalwert der Temperatur eingegeben werden, der 720 K beträgt.

AD –Wandler neu kalibrieren:

In Folge des EEPROM Errors geht außerdem die Kalibrierung des AD-Wandlers verloren, die dann erneut durchgeführt werden muss. Dafür ist neben dem Temperaturcontroller noch das **Kalibrierkabel** (Wird in der Regel direkt am Temperaturcontroller aufbewahrt) und eine **Spannungsquelle, die genau 8.500 V ausgeben** kann notwendig.

Die Vorgehensweise ist folgende:

- Bei eingeschaltetem Gerät wird zunächst die Frontplatte geöffnet.
- Die Fühlerkarten der beiden Sensoren werden herausgezogen. Es ist nicht notwendig sie ganz zu entfernen, sie müssen lediglich aus ihren Steckverbindungen gezogen werden.
- Die Frontplatte wird wieder geschlossen.
- Jetzt wird die Spannungsquelle mit Ground an Pin #6 und mit Pin #2 und #3 zusammen an der anderen Seite angeschlossen.
- Eine Spannung von 0 V anlegen oder die beiden Leitungen kurzschliessen.
- Tasten * und 1 gleichzeitig am Temperaturcontroller drücken (erst * dann beide)
- Eine Spannung von 8.500 V anlegen.
- Tasten * und 2 gleichzeitig am Temperaturcontroller drücken (erst * dann beide)
- Kalibrierkabel entfernen
- Fühlerkarten wieder einstecken.

Dadurch wurde der AD-Wandler neu kalibriert. Man kann das Kalibrierkabel jetzt noch nutzen, um zu sehen, ob die Kalibrierung erfolgreich war. Dafür bei angeschlossenem Kabel zwischen Pin #2 und Pin #6 ein Multimeter schalten und den angezeigten Spannungswert mit dem vom Cryovac im entsprechenden Menü angezeigten vergleichen.

Wenn diese Schritte alle korrekt ausgeführt wurden, funktioniert der Temperaturcontroller wieder und der EEPROM Fehler ist behoben. Gegebenenfalls müssen einzelne oder alle Schritte wiederholt werden.

Zusatzprogramme

Visualisierung

Dieses Zusatzprogramm befindet sich im Unterordner **visualization** als **visualization.vi** bietet einem die Möglichkeit das aktuell gemessene Spektrum mit anderen bereits aufgenommenen zu vergleichen sowie erste Auswertungen durchzuführen.

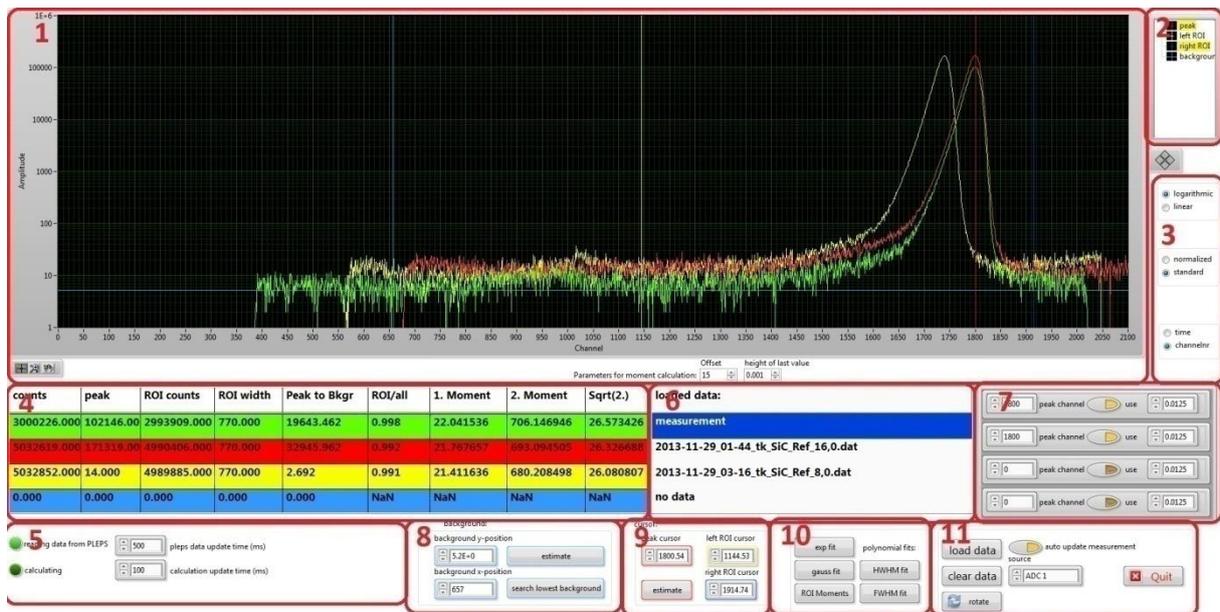


Abbildung 12-32: Visualisierung

1

Dieser Graph ist für die verschiedenfarbige Darstellung der Spektren reserviert. Es können maximal vier Spektren gleichzeitig angezeigt und verglichen werden. Die Farben der Spektren sind die gleichen wie in der Tabelle im Bereich 4. Man hat, falls man die Autoskalierung deaktiviert hat, außerdem mit den kleinen Symbolen unten links die Möglichkeit zu zoomen und das Spektrum zu verschieben.

2

Dieser Bereich ist nur für die Identifizierung der vier Marker und deren Farben.

3

Hier besteht die Möglichkeit die x- und y- Achsendarstellung des Graphen 1 zu ändern:

- **Logarithmic/linear:** logarithmische oder lineare Darstellung der y-Achse
- **Normalized/standard:** Entweder werden die Spektren auf den Maximalwert normiert oder sie werden normal dargestellt.
- **Time/channelnr.:** Hier wird auf der x-Achse entweder die Kanalnummer oder die Zeit angezeigt. Bei der Umrechnung werden die Faktoren aus Bereich 7 berücksichtigt. Besonders hilfreich ist diese Funktion um Spektren mit 20 / 40 ns Fenster zu vergleichen.

4

Dieser Bereich zeigt Berechnungen zu den jeweiligen Spektren anhand der gesetzten Marker an. Außerdem sind die Ergebnisse in derselben Farbe wie das jeweilige Spektrum in Graph 1.

- **Counts:** Gesamtanzahl der Ereignisse im Spektrum
- **Peak:** Ereignisse im **peak**-Marker
- **ROI counts:** Ereignisse zwischen **left ROI** und **right ROI** Marker
- **ROI width:** Breite des Bereiches zwischen **left ROI** und **right ROI** Marker
- **Peak to Bkgr:** Anzahl der Ereignisse im **peak**-Marker durch Höhe **Background** Marker
- **ROI / all:** Ereignisse zwischen **left ROI** und **right ROI** Marker durch Gesamtanzahl der Ereignisse im Spektrum
- **1. Moment/2. Moment/Sqrt(2.):** 1. Bzw 2. Moment des Spektrums in den im Bereich 1 unten definierten Grenzen. -> [Manual measurement control->3](#)

5

Hier werden die Frequenzen zweier Unterschleifen definiert und diese als blinkende LEDs angezeigt. Höhere Frequenzen liefern schnellere Ergebnisse, beanspruchen aber die PC-Performance.

1. Pleps data update: Diese Schleife liest die Daten direkt aus dem PLEPS Programm.
2. Calculations: Diese Schleife berechnet die Werte aus Bereich 4.

6

In diesem Fenster können Zeilen mit oder ohne Spektrum ausgewählt werden. Außerdem sieht man anhand der Position auch in welcher Farbe es dargestellt wird, da es der Position in der Tabelle in Bereich 4 entspricht.

7

Hier kann für jedes Spektrum ein **peak** Kanal ausgewählt werden. Ist dieser mit **use** aktiviert, so wird der höchste Punkt des jeweiligen Spektrums auf diesen Kanal verschoben. So können verschiedene Spektren übereinander verschoben werden, um sie besser vergleichen zu können. Außerdem kann noch die **Kanalbreite** in Nanosekunden angegeben werden.

8

Dieser Bereich dient der Kontrolle des background Markers. Auf der linken Seite sind die y- und x-Achsenpositionen angegeben, während er mit den Schaltflächen auf der rechten Seite automatisch bestimmt werden kann:

- **Estimate:** Hier wird in dem ausgewählten Spektrum der Mittelwert eines 40 Kanal breiten Bereiches um die x-Achsenposition des **background** Markers gebildet und die y-Achsenposition auf diesen Wert gesetzt.

- **Search lowest background:** Hier wird der niedrigste Wert des Untergrunds in dem ausgewählten Spektrum gesucht (Mittelwert aus 40 Kanälen) und die y- und x-Achsenposition des **background** Markers angepasst.

9

Dieser Bereich dient zur Kontrolle der anderen Marker. In den farbig umrandeten Kästen ist die jeweilige x-Achsenposition des Markers angegeben, die Farbe entspricht auch der Farbe im Graph 1. Die **estimate** Schaltfläche sucht in dem ausgewählten Spektrum den höchsten Punkt und setzt den **peak** Marker auf diese x-Achsenposition.

10

Hier kann man an dem ausgewählten Spektrum diverse Fits durchführen. Mehr Informationen unter [manual measurement control ->10](#) und [Fits](#).

11

In diesem Bereich kann man an der gewählten Zeile mit **load** ein neues Spektrum laden oder es mit **clear** löschen. Wenn **man auto update measurement** aktiviert, wird auf der ersten Zeile das gerade im PLEPS gemessene Spektrum angezeigt. Das funktioniert nur, wenn das PLEPS Programm gleichzeitig läuft. Bei **Source** hat man dann noch die Möglichkeit zu wählen, ob man das Spektrum aus dem ersten oder zweiten Eingang anzeigen lassen möchte. Außerdem hat man mit **rotate** noch die Möglichkeit das gewählte Spektrum zu rotieren.

Strahlzentrierung – Optimization Programm

Dieses Programm befindet sich im Unterordner **Optimization** als **optimization.vi** und dient zur Zentrierung des Strahls auf der Probe mithilfe des letzten Spulenpaares S7. Diese können vom Programm automatisch angefahren werden, wenn das Netzteil ordnungsgemäß angeschaltet und aktiviert wurde. Dafür muss es zunächst angeschaltet werden, dann das Spannungslimit für beide Kanäle auf das Maximum gesetzt werden, damit es sich nur im Stromregelungsmodus befindet und anschließend die Ausgänge mit **exec** aktiviert werden. Außerdem muss sich die dicke Wolfram Probe mit dem kleinen (ca. 1mm) oder dem großen (ca. 3mm) Loch in der Probenstation befinden, denn das Programm zentriert den Strahl über die maximale Zählrate, die mithilfe eines Downhill Simplex Algorithmus gesucht wird.

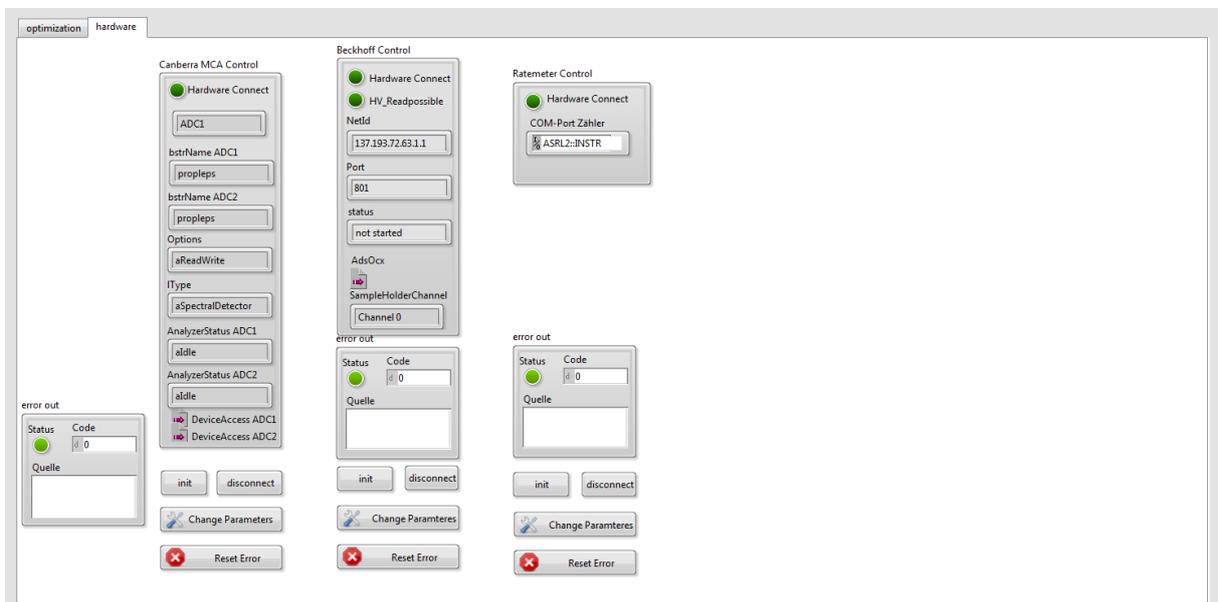


Abbildung 12-33: Hardwareverbindungen des Strahlzentrierungsprogrammes.

Auch hier müssen zunächst die Hardwareverbindungen aktiviert werden. Das **Beckhoff System** ist hier auf jeden Fall notwendig, da es die Hochspannungen sowie die Ströme durch die Korrekturspule steuert. Dann hat man die Möglichkeit die Zählrate entweder mithilfe des **Canberra VKA** oder des **Ratemeters** zu bestimmen und muss daher nur eines der Systeme aktivieren. Beim Canberra VKA ist darauf zu achten, dass es nicht gleichzeitig auch vom PLEPS Programm genutzt wird also dort aktiviert ist. Sonst funktioniert das Fenster wie beim PLEPS Programm, [siehe Hardware Verbindungen](#).

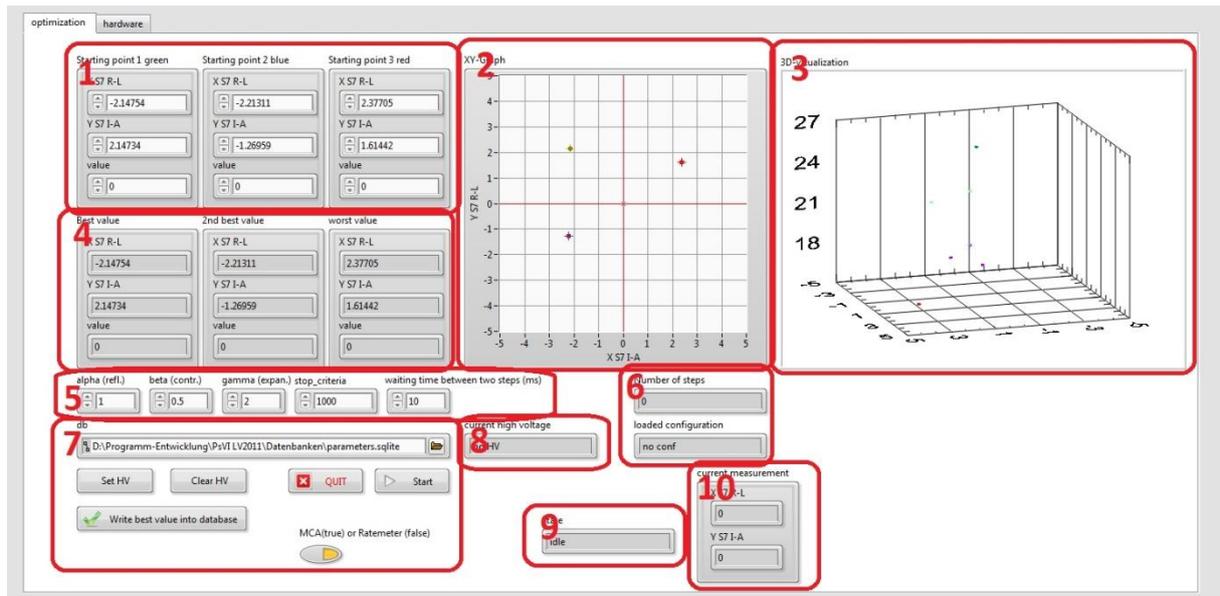


Abbildung 12-34: Strahlzentrierungsprogramm

Zur korrekten Bedienung des Programmes muss zunächst in **Bereich 7** unter **db** die korrekte Datenbank ausgewählt werden, aus der die Hochspannungswerte gelesen werden und in die die Spulenströme dann übernommen werden. Dann muss in dem Bereich noch unter **Set HV** die Hochspannung angelegt werden, im **Bereich 8** wird daraufhin die aktuelle Hochspannung angezeigt. Es muss auch noch gewählt werden, ob die Zählrate über den Canberra VKA oder über das Ratemeter bestimmt werden soll, das geschieht mit dem Schalter unten in **Bereich 7**. Als nächstes müssen im Bereich 5 noch die korrekten Parameter für den Algorithmus vorgegeben werden:

- **Alpha:** Faktor der hauptsächlich für die Reflektion verwendet wird, Standard ist 1
- **Beta:** Faktor der für die Kontraktion verwendet wird, Standard ist 0,5
- **Gamma:** Faktor der für die Expansions verwendet wird, Standard ist 2
- **Stop_criteria:** Das Abbruchkriterium für den Fit, wenn sich keine der Werte nach einem Durchlauf des Algorithmus um mindestens diesen Wert verbessert hat, wird der Algorithmus beendet.
- **Waiting time between steps:** Eine Wartezeit zwischen zwei Schritten, wird im Betrieb nicht benötigt und ist nur für Funktionstests im Softwaretest ohne angeschlossene Hardware relevant.

Bevor man die Optimierung starten kann, müssen noch 3 Startpunkte gewählt werden. Das geht entweder durch Eintragen der Startpunkte in **Bereich 1** oder durch Ziehen der Punkte im Graph in **Bereich 2**. Dabei ist darauf zu achten, dass der Algorithmus umso besser funktioniert, je besser die Startpunkte um den besten Wert liegen. Außerdem sollten sie nicht zu sehr an den Rand, d.h. zu hohen Strömen, gelegt werden, da es dort möglich ist, dass der Strahl an der Probe vorbeigeführt wird und so ein Nebenmaximum entsteht.

Abschnitt 12.5: Anleitung der Ablaufsteuerung

Wenn diese Voreinstellungen gemacht wurden, ist es möglich den Algorithmus mithilfe von **Start** in **Bereich 7** zu starten. Danach werden die Schaltflächen deaktiviert und der Algorithmus geht die verschiedenen Schritte des Downhill-Simplex Algorithmus durch. (Mehr Informationen bei Wikipedia unter Downhill Simplex)

Während der Optimierungsprozedur fährt er verschiedene Punkte anhand der Startvorgaben und der Berechnungen des Algorithmus an und bestimmt dort die Zählrate. Im Graph in **Bereich 2** wird der aktuelle gemessene Punkt durch ein rotes Kreuz markiert, außerdem wird er in **Bereich 10** zusätzlich dargestellt.

In **Bereich 4** werden dann die bisher besten, also die Punkte mit der höchsten Zählrate, angezeigt. Und in **Bereich 9** der aktuelle Prozessschritt.

Wenn der Algorithmus beendet ist, werden die Schaltflächen wieder aktiviert und in **Bereich 9** wird wieder **idle** angezeigt.

Wenn die Ergebnisse zufriedenstellend sind, können sie mit **write best value into database** in **Bereich 7** in die Datenbank geschrieben werden, andernfalls muss der Algorithmus mit anderen Startwerten wiederholt werden.

In Bereich 3 werden die bisherigen Messpunkte noch zusätzlich in einem 3d Graph dargestellt, der dient allerdings nur der Veranschaulichung der Messergebnisse.

Energieverteilung messen

Mithilfe des Programmes **energy_distribution_measure.vi** im Unterverzeichnis **Energy_distribution** ist es möglich die Energieverteilung am Energiefilter halb oder vollautomatisch zu messen. Für die vollautomatische Messung muss das Iseg Einschubnetzteil angeschlossen und funktionstüchtig sein. Bei der halbautomatischen Messung wird man bei jedem Schritt dazu aufgefordert die Spannung manuell einzustellen.

Auch für dieses Programm müssen zunächst die Hardware Verbindungen aktiviert werden. Das geschieht analog zu dem PLEPS Programm [->Hardware Verbindungen aktivieren](#) unter dem Reiter **hardware setup**. Da wieder die Zählrate gemessen wird, ist es nötig den **Canberra VKA** zu aktivieren, der dann auch nicht gleichzeitig in einem anderen Programm aktiv sein darf. Die anderen Hardwareverbindungen in diesem Programm dienen zur Steuerung des Netzgerätes zur Einstellung der Spannung am Energiefilter und muss nur für den vollautomatischen Betrieb aktiv sein.

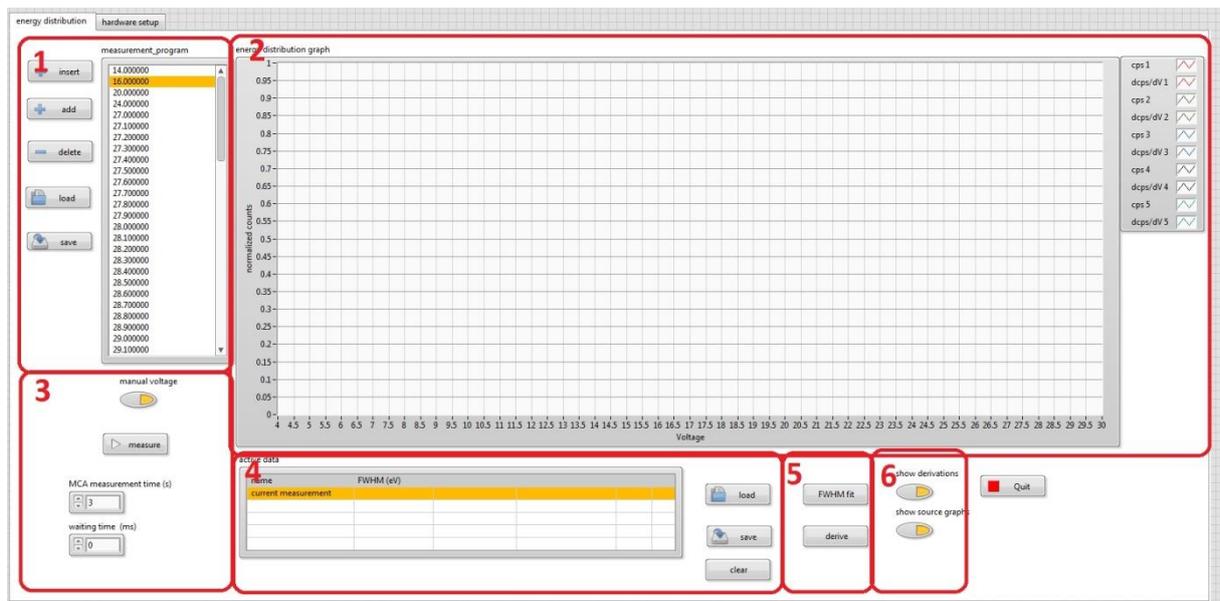


Abbildung 12-35: Energieverteilung messen

Die Grundfunktion des Programmes ist es verschiedene Spannungen am Energiefilter anzulegen und die jeweilige Zählrate zu messen. Dadurch kann man dann die Energieverteilung der Positronen am Energiefilter bestimmen. Nach dem Aufnehmen einer Messkurve werden die Zählraten auf das jeweilige Maximum normiert, um sie besser untereinander vergleichen zu können.

1

Hier wird das Messprogramm eingegeben und bearbeitet.

- **Insert:** Ein neuer Messpunkt wird an der gewählten Position zugefügt.
- **Add:** Ein neuer Messpunkt wird am Ende zugefügt.
- **Delete:** Der gewählte Messpunkt wird entfernt.

Abschnitt 12.5: Anleitung der Ablaufsteuerung

- **Load:** Ein Programm kann geladen werden.
- **Save:** Das Programm wird gespeichert.

2

Hier werden die gemessenen und geladenen Graphen dargestellt. Bis zu fünf Messkurven und deren Ableitungen können dargestellt werden.

3

Hier wird definiert, ob die Messung voll- oder halbautomatisch durchgeführt werden soll. Bei der halbautomatischen Messung (**manual voltage aktiviert**) fordert das Programm bei jedem Spannungsschritt in einer Dialogbox auf den jeweiligen Spannungswert manuell zu setzen und bei der vollautomatischen Messung (**manual voltage deaktiviert**) setzt das Programm die jeweilige Spannung vollautomatisch, vorausgesetzt das ein taugliches Netzgerät angeschlossen ist.

Weiterhin muss man vor der Messung noch die Zeit definieren, die gemessen werden soll (**MCA measurement time**), der Standard ist hier 3 Sekunden. Die **waiting time** ist nur für hardwareunabhängige Softwaretests interessant und kann für die Messung ignoriert werden.

Measure startet die Messung.

4

Die Tabelle zeigt die verschiedenen geladenen Kurven und deren berechnete Halbwertsbreite. Außerdem kann man hier die Zeilen markieren. Das ist wichtig, denn wenn man **im Bereich 3** die Messung mit **measure** startet, wird sie in die markierte Zeile geschrieben.

- **load** lädt ein Spektrum in die gewählte Zeile.
- **save** speichert das markierte Spektrum in eine Textdatei.
- **clear** löscht das gewählte Spektrum.

5

Um die tatsächliche Breite einer gemessenen Kurve zu bestimmen, muss sie zunächst mit **derive** abgeleitet werden um dann mit **FWHM Fit** ([siehe Fits->FWHM Fit](#)) die Halbwertsbreite zu bestimmen. Dieser Wert wird dann auch in die Tabelle in **Bereich 4** übernommen.

6

Hier wird festgelegt, was im Graph in **Bereich 2** sichtbar sein soll. Man kann also die Messkurven oder deren Ableitungen ausblenden um die Übersichtlichkeit zu wahren.

Buncher Phasen/Amplituden/Zwischendrift Optimierungsprogramm

Mithilfe des Programmes **phase_amplitude_calibration.vi** im Unterverzeichnis **calibration** lassen sich die eingestellte Buncherphase bzw. Amplitude für eine minimale Halbwertsbreite des Spektrums optimieren. Dabei wird bei einem festen Wert der Buncheramplitude und des Zwischendrifts die Phase in einem gewissen Bereich einmal nur mit dem Buncher und einmal mit zugeschaltetem Chopper variiert und die jeweiligen Abstände der Schwerpunkte der Spektren gemessen. Ein Minimum deutet auf einen optimalen Wert hin.

Das Programm arbeitet halbautomatisch, da es zurzeit keine Möglichkeit gibt die Phase des Bunchers automatisch zu justieren. Daher wird man bei jedem Schritt dazu aufgefordert dies manuell zu tun und zu bestätigen. Ebenso muss man die Amplitude manuell einstellen und den Wert dann im Programm eingeben.

Dieses Programm benötigt exklusive Hardwareverbindungen zum Canberra VKA, zu den Iseg Netzteilen zur Spannungsversorgung der beamline (Crate mit EHS und EMS Modul) und zu dem Beckhoffsystem (diese kann sich auch mit anderen Programmen geteilt werden). Die Einrichtung geht analog zu dem Pleps Programm unter [->Hardware Verbindungen aktivieren.](#)

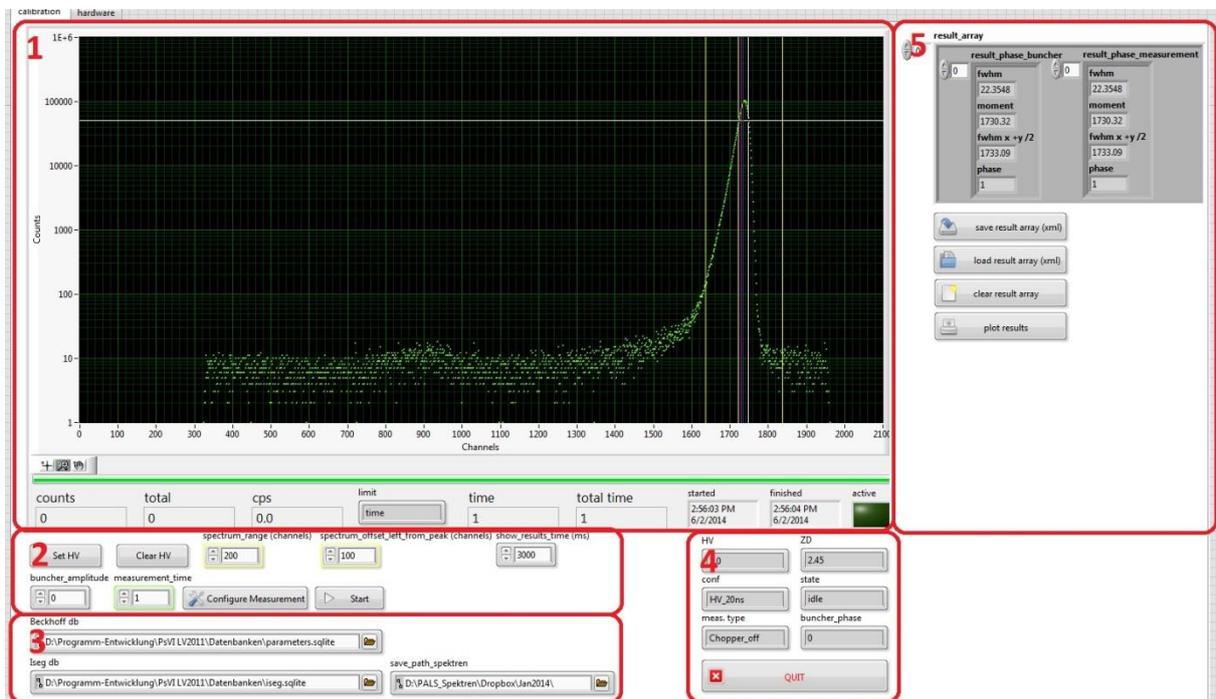


Abbildung 12-36: Buncher Optimierung

Die Programmoberfläche ist in folgende Bereiche aufgeteilt:

1

Hier wird das aktuell gemessene Spektrum mit denselben Informationen wie im Pleps Programm unter [->Overview->1](#) gezeigt.

2

Hier befinden sich die Einstellmöglichkeiten, die vor der Messung gemacht werden müssen.

- **Set HV:** Einstellen der Hochspannung (inkl. Zwischendrift)
- **Clear HV:** Löschen der Hochspannung
- **Spectrum range...:** Breite des für die Berechnungen relevanten Bereiches in Kanälen
- **Spectrum_offset...:** Beginn des für die Berechnungen relevanten Bereiches links vom Peak
- **Show_results_time:** Wartezeit nach jeder Messung zur Betrachtung der berechneten Ergebnisse
- **Buncher_amplitude:** Eingestellte Amplitude am Buncher
- **Measurement_time:** Messzeit pro Spektrum (Standardwert 30 Sekunden)
- **Configure Measurement:** Beim Betätigen öffnet sich eine Dialogbox in der man die abzufahrenden Phasen eingeben kann.
- **Start:** Startet die Messung.

3

Dieser Bereich definiert die Orte der Datenbanken für die Hochspannungen des Beckhoffsystems sowie für die Beamlinespannungen des Isegsystems sowie den Speicherort für die gemessenen Spektren.

4

Hier werden aktuelle Informationen zu den Einstellungen und zu den Messungen angezeigt

- **HV:** Eingestellte Hochspannung
- **ZD:** Anliegende Zwischendriftspannung
- **Conf:** Eingestellte Konfiguration der Hochspannung
- **State:** Aktueller Prozessschritt
- **Meas_type:** Gibt an ob gerade nur mit Buncher oder mit zugeschaltetem Chopper gemessen wird
- **Buncher_phase:** Die aktuelle Phase des Bunchers

Quit: Beendet das Programm

5

Dieser Bereich ist für die Verwaltung der Ergebnisse der Messungen reserviert.

Das **result_array** enthält die berechneten Ergebnisse aller Messungen und kann unter **plot results** grafisch dargestellt werden. Mit dieser Funktion öffnet sich eine Dialogbox in der die Abstände der Schwerpunkte bzw. Mittelpunkte der Halbwertsbreiten als Funktion der Phase dargestellt wird. Dort

ist es auch möglich diese als Textdatei zu speichern, um sie in externen Programmen weiter zu verarbeiten.

Außerdem ist es hier möglich das result array als xml Datei zu speichern (**save result array (xml)**), aus einer xml Datei zu laden (**load result array (xml)**) oder aus dem Programm zu löschen (**clear result array**).

Wenn das **result array** vor einer neuen Messung nicht gelöscht wird, werden die neue und alte Messung zu einer Gesamtmessung kombiniert.