

Strukturuntersuchungen an intrinsisch leitfähigen Polyanilin/PMMA-Blends

SAXS als Meßverfahren zur Bestimmung
der Morphologie synthetischer Metalle

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Werner Lennartz
aus Hürth

Hundt Druck, Köln
2004

Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Nimtz
Prof. Dr. D. Stauffer

Tag der mündlichen Prüfung:

18.2.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	7
1.1	Historie	7
1.2	Molekularer Leitungsmechanismus konjugierter Polymere	8
1.3	Problembeschreibung und Untersuchungsobjekte	10
2	Probencharakterisierung	13
2.1	Probensystem	13
2.2	Strukturformeln	13
2.3	Probenserien und Gleichstromleitfähigkeit	15
2.4	Mikroskopische Befunde	16
3	Röntgenkleinwinkelstreuung	21
3.1	Experimenteller Aufbau	21
3.1.1	Strahlungsquelle	21
3.1.2	Kratky-Kamera	24
3.2	Theorie	26
3.2.1	Streuung	26
3.2.2	Interferenz	27
3.2.3	Korrelationsfunktion	30
3.2.4	Partikelstreuung	31
3.2.5	Verteilungsfunktionen	35
3.3	Apparative Effekte	35
3.3.1	Längenverschmierung	36
3.3.2	Breitenverschmierung	37
3.3.3	Wellenlängenverschmierung	38
3.3.4	Experimentelle Streuintensität	39
3.4	Auswertewerkzeuge	40
3.4.1	Struktur-Interferenz-Methode	40
3.4.2	Entschmierung der Meßdaten	43

3.5	Messungen	43
3.5.1	Vorbereitung	43
3.5.2	Durchführung	44
3.6	Auswertung der Kleinwinkelmessungen	45
3.6.1	Primäre Datenverarbeitung	45
3.6.2	Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelmessungen	46
4	Dielektrische Spektroskopie	65
4.1	Experimenteller Aufbau	65
4.2	Theorie	67
4.2.1	Grundlagen	67
4.2.2	Die Debye-Funktion	68
4.2.3	Größenbestimmung leitfähiger Bereiche	69
4.3	Messungen und Auswertung der Dielektr. Spektroskopie	73
5	Diskussion der Ergebnisse	81
6	Zusammenfassung	87
7	Abstract	89
	Literaturverzeichnis	91
	Versicherung	99

Abbildungsverzeichnis

1.1	Die Strukturformel von Polyacetylen	10
2.1	Strukturformel von Polyanilin	14
2.2	Strukturformel des Anions	15
2.3	Strukturformel des Matrixmaterials PMMA.	15
2.4	PAni-Probe eingebettet in Technovit	18
2.5	Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Blend-Probe	19
2.6	CT-Aufnahme einer Blend-Probe	20
3.1	Aufbau der Röntgenanlage	22
3.2	Skizze des Blockkollimationssystems	25
3.3	Prinzip eines Röntgenkleinwinkelexperimentes	27
3.4	Zur Definition von \vec{h} (nach GLATTER und KRATKY)	28
3.5	Das Faltungsquadrat einer Kugel.	29
3.6	Strukturfaktor einer Kugel im Vergleich zu Guinier- und Po- rodnäherung	33
3.7	Typischer Verlauf einer Kleinwinkel-Streukurve mit ihren vier charakteristischen Bereichen.	34
3.8	Geometrie der Strahllängenverschmierung	37
3.9	Geometrie der Strahlbreitenverschmierung	38
3.10	Typisches Wellenlängenprofil der Drehanode	39
3.11	Vergleich einer Blindmessung mit einer Probenmessung	47
3.12	Matrixmessung im Vergleich zu den Proben mit dem jeweils höchsten Füllfaktor	48
3.13	Blindstreukorrigierte Streukurven	50
3.14	Invariante einer Streukurve (voller Meßbereich)	51
3.15	Invariante einer Streukurve ($h < 0.3$ nm)	52
3.16	Guinier-Anpassung	53
3.17	Entschmierte und geglättete Streukurven.	54

3.18	2D-Kleinwinkel-Streukurve einer flüssigen PANi-Dispersion, gemessen an der JUSIFA-Beamline des HasyLab in Hamburg. Die Rotationssymmetrie der Messung entspricht der räumlichen Isotropie des Probensystems.	55
3.19	Willkürlich skalierte Anpassungen der flood-Rechnungen an die gemessenen Kleinwinkelstreudaten.	57
3.20	Anzahlverteilungen aus flood-Rechnungen	59
3.21	Anzahlverteilungen der Serie TKM528 für $r \geq 30$ nm	60
3.22	Normiertes Volumen	61
3.23	Normierte Anzahlverteilung	62
3.24	Schwerpunktradius	63
4.1	Meßaufbau zur Dielektrischen Spektroskopie.	66
4.2	Realteil der spezifischen Leitfähigkeit	74
4.3	Die spezifischen Gleichstromleitfähigkeiten	75
4.4	Real- und Imaginärteil ε_1 und ε_2 der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega, T)$ der Probenserie TKM 528, aufgetragen über der Frequenz.	76
4.5	Real- und Imaginärteil ε_1 und ε_2 der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega, T)$ der Probenserie TKM 578, aufgetragen über der Frequenz.	77
4.6	Cole-Cole-Auftragung am Beispiel der Probe TKM 528 9.	78
4.7	Cole-Cole-Plot einer temperaturabhängigen Messung der nichtleitfähigen Probe TKM 528 7.	79
4.8	ε_∞ , aufgetragen über dem PANi-Füllfaktor für die Probenserie TKM 528.	80
5.1	Morphologie der Blends	85

Tabellenverzeichnis

2.1	Spezifische Leitfähigkeiten TKM528	17
3.1	Zur Veranschaulichung des Rechenzeitbedarfs: Anzahl der Einzellösungen und benötigte Rechenzeit (brutto) zu jeder Probe.	58
4.1	Füllfaktor PANi, ε_∞ für beide Probenserien für nichtleitfähige Proben und Teilchengröße L	79
5.1	Berechnete Partikelgrößen nach PELSTER [14]	84

1 Einführung

1.1 Historie

Polymere bestehen aus vielen sich wiederholenden Moleküleinheiten. Üblicherweise sind die Elektronen hier an die Moleküle gebunden und können sich im Gegensatz zu Elektronen in Metallen nicht frei bewegen. Wie die Alltagserfahrung bestätigt, macht diese Eigenschaft Kunststoffe meist zu guten Isolatoren.

Der Nobelpreis für Chemie des Jahres 2000 wurde an drei Wissenschaftler vergeben, die den Kunststoffen die isolierenden Eigenschaften nahmen:

Der japanische Chemiker HIDEKI SHIRAKAWA fand in den 70er Jahren eine neue Syntheseroute zur Herstellung von Polyacetylen. Versehentlich fügte er eines Tages die tausendfache Menge eines Katalysators hinzu und erhielt an den Wänden des Reaktionsgefäßes einen silbrig glänzenden Film aus nahezu reinem trans-Polyacetylen. Durch Variation der Reaktionstemperatur konnte ein ähnlicher, aber kupferfarbener Film aus cis-Polyacetylen synthetisiert werden [1].

ALAN MACDIARMID lud SHIRAKAWA zu einem Forschungsaufenthalt ein und modifizierte mit ihm gemeinsam das Polymer durch Oxidation mit Jod. Offensichtlich veränderten sich hierdurch die optischen Eigenschaften des Polymers.

Nun war es notwendig, die physikalischen Eigenschaften des Materials genauer zu betrachten und ALAN HEEGER wurde hinzugezogen. Als dieser die elektrische Leitfähigkeit des Materials untersuchte, mußte er überrascht feststellen, daß sie um den Faktor 10^7 gestiegen war.

Der Grundstein für die interdisziplinäre Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet sogenannter synthetischer Metalle war gelegt. Seitdem wurden auch viele andere Polymere wie z.B. die Fullerene, Thiophene oder Aniline in einen stromleitenden Zustand überführt. Diese Materialien haben inzwischen ihren Weg in eine ganze Reihe von Anwendungen gefunden. So wurden z.B. Transistoren aus leitenden Polymeren realisiert [2], organische Leuchtdi-

oden [3, 4] und Solarzellen [5] hergestellt sowie das Potential zum Einsatz in Festkörperlasern demonstriert [6]. Als käufliche Produkte findet man Korrosionsschutzsysteme [7], Antistatikbeschichtungen und Leuchtdisplays, die zur Zeit z.B. von *Pioneer* in ihre neuesten Autoradios integriert werden [8].

In den ersten Jahren nach der Entdeckung dieser neuen Materialklasse beschäftigten sich viele Forscher weltweit mit dem Phänomen der elektrischen Leitfähigkeit in organischen Materialien. Man untersuchte die grundlegenden Mechanismen, hielt sie für verstanden und wandte sich dann verstärkt “modernerer” Dingen wie den organischen Leuchtdioden zu. Die Untersuchung der Leitfähigkeit bei Polymeren ist allerdings noch nicht abgeschlossen: zwar sind die relevanten Prozesse bekannt, doch beeinflussen sich die Leitfähigkeitsparameter gegenseitig und das Verhalten eines Materials ist schwer vorhersagbar. Insbesondere die Morphologie dieser Polymere läßt noch viel Spielraum zur Verbesserung der Volumenleitfähigkeit durch strukturelle Veränderungen auf unterschiedlichen Längenskalen.

1.2 Molekularer Leitungsmechanismus konjugierter Polymere

Leitfähige Polymere werden häufig als *intrinsisch* leitfähig bezeichnet. Im Sinne der Halbleiterphysik sind sie das aber nicht: mit der intrinsischen Leitfähigkeit eines Halbleiters ist dessen Leitfähigkeit im undotierten Zustand gemeint, intrinsisch leitfähige Polymere sind aber “dotiert” (oxidiert oder reduziert). Man nennt sie trotzdem so, um sie von Polymeren zu unterscheiden, die ihre Leitfähigkeit durch die Hinzufügung leitfähiger Partikel erhalten (Ruß, Metallspäne etc.). ROTH erklärt in [9], daß es sich bei *intrinsisch leitfähigen Polymeren* um die Klasse der *konjugierten Polymere* handelt, dieser Name aber zu wissenschaftlich klingt, um finanzielle Unterstützung zu erhalten oder die Aufmerksamkeit von Anwendungingenieuren zu gewinnen, daß man aber glücklicherweise auch den Begriff *Synthetische Metalle* verwenden kann.

Leitfähige Polymere weisen stets eine π -Konjugation auf. Sie wird durch den Überlapp der π -Elektronen-Orbitale hervorgerufen und kann sich über weite Bereiche eines Moleküls erstrecken. Es bilden sich Molekülorbitale, die mit Valenz- und Leitungsband im Halbleiter vergleichbar sind¹. Das resultie-

¹ Das energetisch höchstgelegene gefüllte Orbital entspricht dem Valenzband (**highest occupied molecular orbital** (HOMO)) und das energetisch günstigste, gerade nicht mehr besetzte Orbital entspricht dem Leitungsband (**lowest unoccupied molecular orbital** (LUMO)).

rende elektronische Valenzband ist analog zum Halbleiter im Grundzustand gefüllt und ein Ladungstransport ist nicht möglich. Die Anregung der Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband führt zu typischen Merkmalen angeregter Zustände wie Photolumineszenz und nichtlinearen optischen Eigenschaften.

Die Reduktion oder Oxidation der Polymerkette kann Elektronen ins Leitungsband bringen oder aus dem Valenzband entfernen. Die dabei auf der Kette entstehenden Ladungen sind durch die delokalisierten π -Orbitale über mehrere Monomereinheiten verschmiert.

Beispiel: Polyacetylen

Polyacetylen war nicht nur das zuerst entdeckte leitfähige Polymer, es ist wegen seines einfachen Aufbaus auch ein ideales System, um die Voraussetzungen für den Ladungstransport entlang einer Polymerkette detaillierter zu erklären: In Abbildung 1.1 ist die Strukturformel dieses Polymers dargestellt. Der Wechsel von Einfach- und Doppelbindung zwischen den C-Atomen wird als konjugierte Doppelbindung bezeichnet; die π -Elektronen sind an den Doppelbindungen lokalisiert. Die Kette hat eine regelmäßige Struktur, die einem Kristall in einer Dimension ähnelt. Wegen der unterschiedlichen Bindungsstärke ist der Abstand der C-Atome im Falle einer Doppelbindung geringer als bei einer Einfachbindung. Die eigentliche Periodizität der Struktur entspricht also immer dem Abstand der jeweils übernächsten C-Atome. Dieser Umstand führt auf die von PEIRLS vorhergesagte Instabilität linearer Metalle [10], die mit der Bildung einer Energielücke verbunden ist und den Ladungstransport behindert. Alle Zustände unterhalb der Lücke sind belegt und bilden das Valenzband, alle Zustände oberhalb sind unbelegt und bilden das Leitungsband.

An Defektstellen der Kette wie in Abbildung 1.1b ist die Peirls-Störung aufgehoben und es bildet sich ein Zustand in der Energielücke zwischen den Bändern. Für eine hohe Leitfähigkeit muß die Peirls-Störung so gering wie möglich sein; eine hohe Anzahl von Defektstellen ist deshalb wünschenswert. Defektstellen sind als Ergebnis einer niemals perfekten Synthese stets in einer Größenordnung von etwa 500 ppm in Polyacetylen vorhanden. Für ein leitfähiges Material ist das nicht ausreichend. Künstliche Defekte werden durch die Oxidation oder Reduktion der Kette generiert. Dabei werden entweder Elektronen aus einer Doppelbindung entnommen oder zu einer Einfachbindung hinzugefügt, die Peirlsstörung wird aufgehoben und die Kette wird leitfähig.

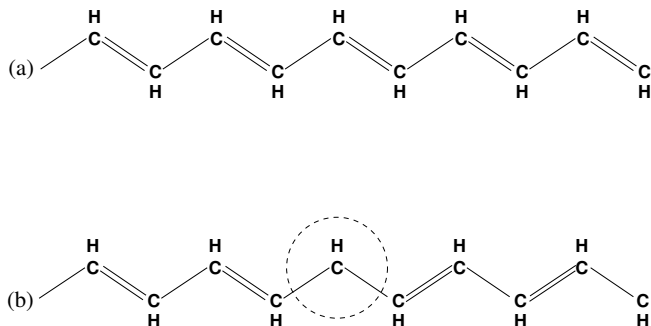


Abbildung 1.1: Die Strukturformel von Polyacetylen: (a) Kette mit idealen Bindungen, (b) Störung der Gitterstruktur durch einen konjugativen Defekt.

1.3 Problembeschreibung und Untersuchungsobjekte

Die Möglichkeit des eindimensionalen Ladungstransports entlang einer Kette ist die Grundvoraussetzung für die Leitfähigkeit eines Polymers. Damit allein ist jedoch noch kein Volumentransport gegeben. Dazu ist es notwendig, daß die Ladungsträger die einzelne Kette verlassen. Beim Sprung auf die Nachbarkette sind ebenso Barrieren zu überwinden, wie beim Wechsel gut leitfähiger mesoskopischer Domänen (z.B. Fasern aus Polymerketten), wie sie bei vielen synthetischen Metallen beobachtet wurden (z.B. [9, 11, 12, 13]). Die Barrieren zwischen den Ketten oder den Domänen beschränken die Volumenleitfähigkeit des Materials. Zur Reduzierung des Materialwiderstands ist es deshalb notwendig, diese Barrieren und ihren Einfluß auf die Leitfähigkeit zu kennen. Ebenso notwendig ist die Kenntnis über den Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Bildung solcher Barrieren. Anschließend besteht die Aufgabe des Chemikers auf Basis der gewonnenen Informationen darin, eine Synthese- bzw. Verarbeitungsrouten zu entwickeln, die die Barrierenbildung minimiert.

Die Grundsubstanz für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ist vollständig protoniertes Polyanilin (PAni). Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Volumenleitfähigkeit dieses Materials, das ebenso wie Polyacetylen ein

konjugiertes Polymer ist, ist erstaunlicherweise die Herstellung einer Dispersion und deren Verblendung mit nichtleitfähigen Matrixmaterialien [17, 18]. Trotz eines sehr hohen Anteils isolierenden Materials in diesen Mischungen zeigt sich ein starker Anstieg der Volumenleitfähigkeit verglichen mit reinem PANi. Solche Polymerblends bilden die Untersuchungsobjekte dieser Arbeit, die sich mit dem Zusammenhang der strukturellen Eigenschaften und der Leitfähigkeit von dotiertem PANi in einer Polymermatrix beschäftigt. Da andere Arbeiten Hinweise auf leitfähige Domänen in der Größenordnung zwischen 1 nm und etwa 100 nm geben, wurde dieser Bereich mit Röntgenstreuexperimenten, insbesondere im Kleinwinkelbereich, untersucht. Damit kann das Volumen des Materials zerstörungsfrei im interessierenden Größenbereich untersucht werden. Im benötigten Größenbereich ist es bedingt durch die notwendigen Präparationsschritte und die Leitfähigkeit des Materials für die Elektronenmikroskopie schwer zugänglich. Ebenso versagt die Methode der Rasterkraftmikroskopie, die für elastische Proben mit ausgeprägt dreidimensionaler Oberfläche in diesen Größenordnungen nicht geeignet ist.

Zum Vergleich mit [12, 13, 14] wurden außerdem dielektrische Messungen im Frequenzbereich zwischen 5 Hz und 2 GHz durchgeführt.

2 Probencharakterisierung

2.1 Probensystem

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um binäre Mischungen (Blends) aus protoniertem PANi und Polymethylmethacrylat (PMMA)¹ in variierenden Konzentrationsverhältnissen. Das Material wurde von der Firma *Ormecon* zur Verfügung gestellt. Das Hauptinteresse der Untersuchungen gilt der leitfähigen Komponente, dem PANi. Leitfähiges PANi ist ein unschmelzbares und unlösliches Polyradikalkationensalz. Diese Eigenschaften erschweren die Verarbeitung und motivierten die Firma Ormecon zur Entwicklung eines patentierten Dispersionverfahrens, das die Herstellung der Blends überhaupt erst ermöglicht. Durch die Dispersion des PANi in PMMA entsteht nicht nur ein mechanisch einfacher handhabbares Material, sondern auch die Leitfähigkeit wird deutlich verbessert [17, 18].

2.2 Strukturformeln

Die chemische Struktur des PANi und seine Oxidationszustände sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Das Polymer ist aus Wiederholungseinheiten aufgebaut, die aus vier Monomeren bzw. zwei Dimeren bestehen. Ausgehend von der nicht leitfähigen Emeraldin-Base bringt man durch Zugabe von Säure deren Anionen an die Kette und entfernt dem PANi so pro Anion ein Elektron. Durch diese Behandlung wird die Kette p-leitend.

Das PANi der untersuchten Proben ist vollständig protoniert, d.h. jedes Dimer besitzt ein Anion und damit im Mittel eine freie Ladung. Als Säure kommt bei den hier untersuchten Proben Paratoluolsulfonsäure (pTSA) zum Einsatz, deren Struktur in Abbildung 2.2 dargestellt ist.

¹ PMMA ist landläufig als Plexiglas bekannt.

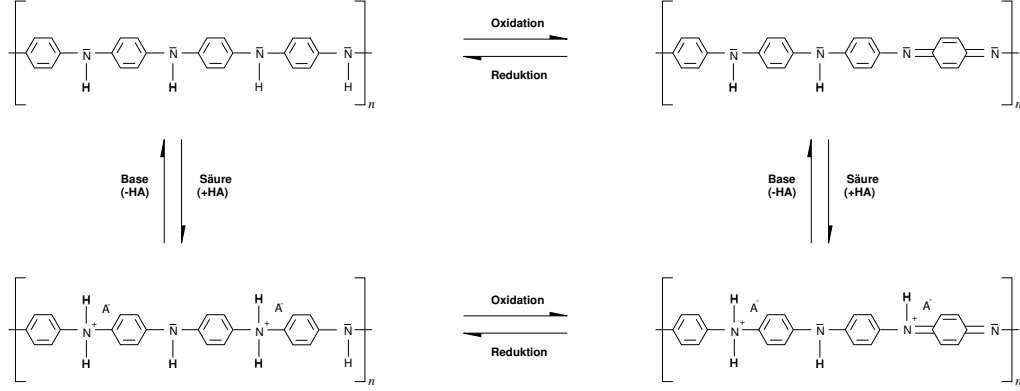


Abbildung 2.1: Strukturformel des PAni in unterschiedlichen Oxidations- und Protonierungszuständen nach [16].

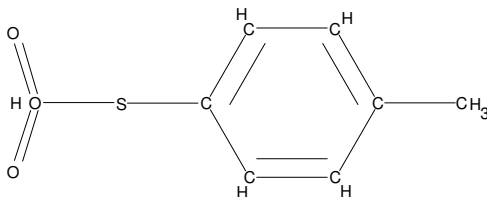


Abbildung 2.2: Strukturformel des Anions pTSA des protonierten PANi.

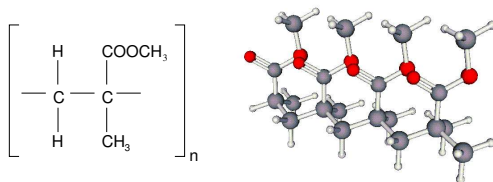


Abbildung 2.3: Strukturformel des Matrixmaterials PMMA.

PMMA ist ein aus dem Monomer Methylacrylat (MMA) aufgebautes Polymer. Als Volumenmaterial ist es im sichtbaren Bereich transparent. Außerdem ist es nicht leitfähig. Die Strukturformel zeigt Abbildung 2.3.

Die Blends aus leitfähig protoniertem PANi und PMMA sind schwarz glänzend.

2.3 Probenserien und Gleichstromleitfähigkeit

Für die Untersuchungen standen zwei PANi/PMMA-Probenserien zur Verfügung, die vom Hersteller TKM528 und TKM578 benannt wurden. Zur Produktion der Serien wurden Ausgangspulver mit unterschiedlicher Leitfähigkeit eingesetzt. Die Leitfähigkeit der Pulver ist von den Parametern der Polymerisation wie der Temperatur oder der chemischen Umgebung abhängig. In den Blends wurde der Gewichtsanteil der Pulver zwischen ca. 5% und 42% variiert.

Zu beiden Serien wurde die Gleichstromleitfähigkeit durch die Firma Ormecon unmittelbar nach der Herstellung sowie 10 Monate darauf vermessen

(Tabelle 2.1). Dabei fällt auf, daß beide Serien nach Lagerung, insbesondere bei geringem Füllfaktor, über eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit verfügen und die Serie TKM578 über den ganzen Konzentrationsbereich besser leitet, als Probe TKM528. Nach Aussage von DR. WESSLING (Fa. Ormecon) ist auch die Leitfähigkeit gepreßter 578er Pulver besser als die der 528er Serie. Auffällig war außerdem, daß sich die Serie TKM528 ungewöhnlich schwer dispergieren ließ, was sich vor allem in einer längeren Prozeßdauer zeigte.

Über die Dichten und die Gewichtsanteile beider Phasen ergibt sich der Volumenfüllfaktor der Proben. Mit $\rho_{PAni} = 1.5 \text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{PMMA} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$ liefert die Beziehung

$$f_{Vol} = \frac{m_{PAni}/\rho_{PAni}}{m_{PAni}/\rho_{PAni} + m_{PMMA}/\rho_{PMMA}} \quad (2.1)$$

die in Tabelle 2.1 aufgeführten Werte des Volumenfüllfaktors f_{Vol} von PANi.

Unabhängig von der Lagerdauer wird die Serie TKM528 ab einem PANi-Gewichtsanteil von $\leq 11.7\%$ im Volumen leitfähig. Unmittelbar nach der Herstellung liegt der Leitfähigkeitsdurchbruch der Serie TKM578 auf ähnlichem Niveau ($\leq 10.5\%$); er sinkt jedoch nach etwa 12 Monaten unter 8.2% .

2.4 Mikroskopische Befunde

Zur Sammlung ergänzender Informationen wurden mit Unterstützung des *Hahn-Meitner-Instituts Berlin* Proben für mikroskopische Untersuchungen präpariert. Dazu wurde das Material zunächst in *Technovit* eingebettet (Abbildung 2.4), dann geschliffen und anschließend poliert. Lichtmikroskopische Aufnahme der polierten Probe sind in Abbildung 2.5 zu sehen.

Deutlich erkennbar sind durch die Herstellung bedingte Schlieren, die in einer REM²-Aufnahme als nicht leitfähig identifiziert wurden und damit dem PMMA zugeordnet werden können. Die Schlieren befinden sich in leitender Umgebung, die aus PANi-PMMA-Gemisch besteht.

Keines der zur Verfügung stehenden Verfahren erlaubte die Ausdünnung der Probe bis zu einer Dicke, die eine TEM³-Aufnahme mit einer Auflösung im nm-Bereich ermöglicht hätte. Auch in der Literatur sind TEM-Untersuchungen an PANi mit einer Auflösung im sub- μm -Bereich bisher nur mit speziell für die Messungen hergestellten Filmen [19] oder auf präparierte Oberflächen aufgedampften PANi-Partikeln veröffentlicht worden [20]. Gleiches gilt für STM⁴

² Raster-Elektronen-Mikroskopie

³ Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

TKM528			
FF Gew.% (PAni)	FF Vol.% (PAni)	$\sigma_H [Sm^{-1}]$	$\sigma_M [Sm^{-1}]$
5.3	4.2	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
6.9	5.5	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
9.0	7.2	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
11.7	9.4	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
15.2	12.4	$6 \cdot 10^{-3}$	4.7
19.7	16.2	$2.6 \cdot 10^1$	1.0^2
25.3	21.1	$1.6 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^2$
32.5	27.5	$4.1 \cdot 10^2$	$8.4 \cdot 10^2$
41.6	35.9	$1.5 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^3$
TKM578			
FF Gew.% (PAni)	FF Vol.% (PAni)	$\sigma_H [Sm^{-1}]$	$\sigma_M [Sm^{-1}]$
6.3	5.0	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
8.2	6.6	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$
10.5	8.5	$1.1 \cdot 10^1$	$6.8 \cdot 10^1$
13.3	10.8	$2.4 \cdot 10^1$	$3.0 \cdot 10^1$
16.9	13.8	$1.6 \cdot 10^1$	$3.9 \cdot 10^2$
21.4	17.7	$7.0 \cdot 10^2$	$6.0 \cdot 10^2$
27.0	22.6	$1.3 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$
33.6	28.5	$1.8 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^3$
41.6	35.9	$4.1 \cdot 10^3$	$5.1 \cdot 10^3$
100.0 (gepresstes Pulver)	100.0	$3.7 \cdot 10^3$	

Tabelle 2.1: Spezifische Leitfähigkeiten der untersuchten PAni-PMMA-Serien in Abhängigkeit von der Gewichts- bzw. Volumenkonzentration des PAni unmittelbar nach der Herstellung (σ_H) und nach zwölfmonatiger Alterung (σ_M).

Untersuchungen [21].

Neben den optischen Oberflächeninformationen wurden am *BESSY*⁵ mittels einer Mikrofokus-Computertomographieaufnahme Volumeninformationen zu der Probe mit der höchsten PAni-Konzentration in der Serie TKM578 gewonnen. Dabei wurden von der Probe in 0.25°-Schritten auf einem Halbkreis 720 Radiographien aufgenommen und über eine gefilterte Rücktransformation (Radon-Transformation) zu einem Tomogramm zusammengesetzt. Das Ergebnis der Messung zeigt Abbildung 2.6. Die Auflösungsgrenze der verwen-

⁴ Scanning-Tunnel-Microscopy

⁵ Berliner ElektronenSpeicherring für Synchrotronstrahlung

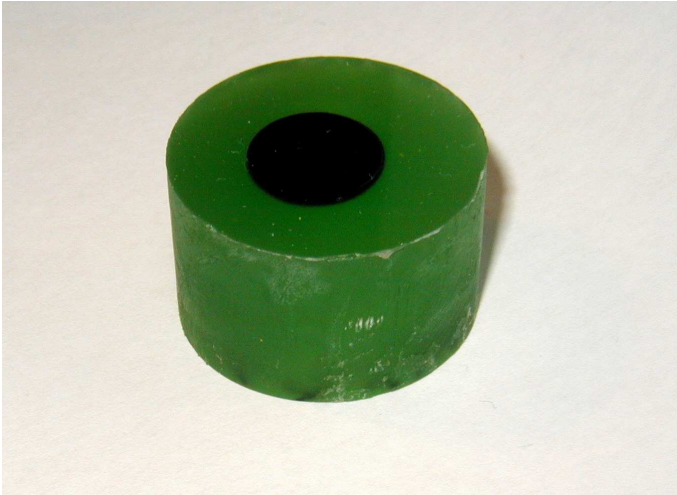


Abbildung 2.4: Zur Präparation für mikroskopische Aufnahmen in Technovit eingegossene Probe der Serie TKM578 mit 10.5% Gewichtsanteil PANi.

deten Apparatur liegt bei einem Voxelvolumen von $5.4 \mu\text{m}^3$.

Die in Abb. 2.6 dargestellte Farbpalette zeigt, von links (grün) nach rechts (rot) ansteigend, die röntgenographische Dichte an. Der schwarze Bereich (geringste Dichte) entspricht dem mitgemessenen Hintergrund und wurde von der Messung abgezogen.

Die Probe enthält aus diesem Farbspektrum nur den grünen Anteil, d.h. der Absorptionskoeffizient μ des Materials ist über das gesamte betrachtete Probenvolumen nahezu konstant. Die Probe weist also eine gleichmäßige Dichteverteilung auf und besitzt auf dieser Größenskala keine Inhomogenitäten.

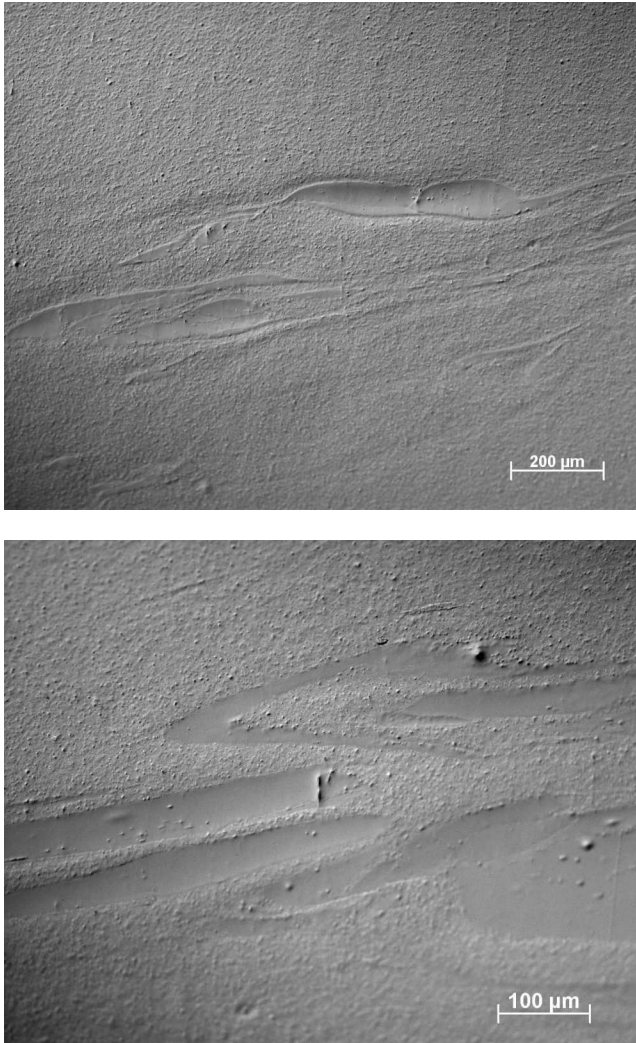


Abbildung 2.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Probe der Serie TKM578 mit 10.5% Gewichts- bzw. 8.5% Volumenanteil PANi.

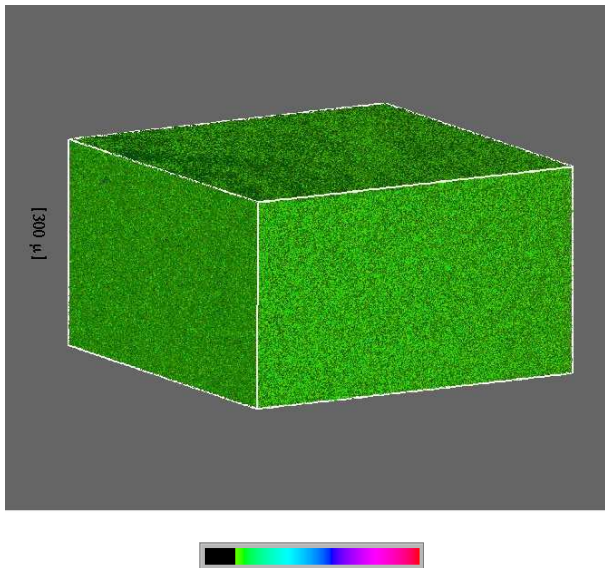


Abbildung 2.6: CT-Aufnahme einer Probe der Serie TKM 578 mit 41.6% Gewichts- bzw. 35.9% Volumenanteil PANi. Die Farbpalette reicht bei steigender röntgenographischer Dichte von grün über blau und pink nach rot. Die Messung zeigt dabei nur den grünen Farbanteil, d.h. die Probe besitzt eine auf der μm -Größenskala homogene Dichte.

3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Kleinwinkelstreuexperimente dienen der Strukturaufklärung im Bereich zwischen 1 nm und 100 nm. **UltraSmallAngleScattering**-Experimente (USAS), wie sie z.B. an der Beamline BW4 am Hasylab¹ möglich sind, erlauben sogar eine Auflösung bis hinauf in den μm -Bereich. Gestreut werden Röntgenstrahlen, Neutronen oder Licht, wobei je nach verwendeter Strahlung die Elektronen (Röntgen, Licht) oder die Atomkerne (Neutronen) als Streuzentren dienen. Röntgenstrahlung und Neutronen können die zu untersuchende Materie durchdringen und erlauben so bei Transmissionsmessungen einen (indirekten) Blick in das Volumen des Materials.

Zur Untersuchung der PANi-Blends wurde die Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlung (SAXS) genutzt. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über den verwendeten experimentellen Aufbau und die theoretischen Grundlagen des Verfahrens.

3.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau der für die Messungen verwendeten Röntgenkleinwinkel-Anlage besteht aus zwei wesentlichen Komponenten: einer Hochleistungsquelle für Röntgenstrahlung und einer Kamera zur eindimensionalen winkelabhängigen Registrierung der an der Probe gestreuten Intensität.

3.1.1 Strahlungsquelle

Zur Durchführung der Messungen stand eine Röntgenanlage XP18 der Firma *Siemens* zur Verfügung, deren Struktur in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Neben einem Kleinwinkelmeßplatz steht zusätzlich ein Großwinkel-Goniometer zur Verfügung. Das Gerät zeichnet sich durch den Einsatz einer Drehanode als

¹ **Hamburger-Synchrotron-Labor**

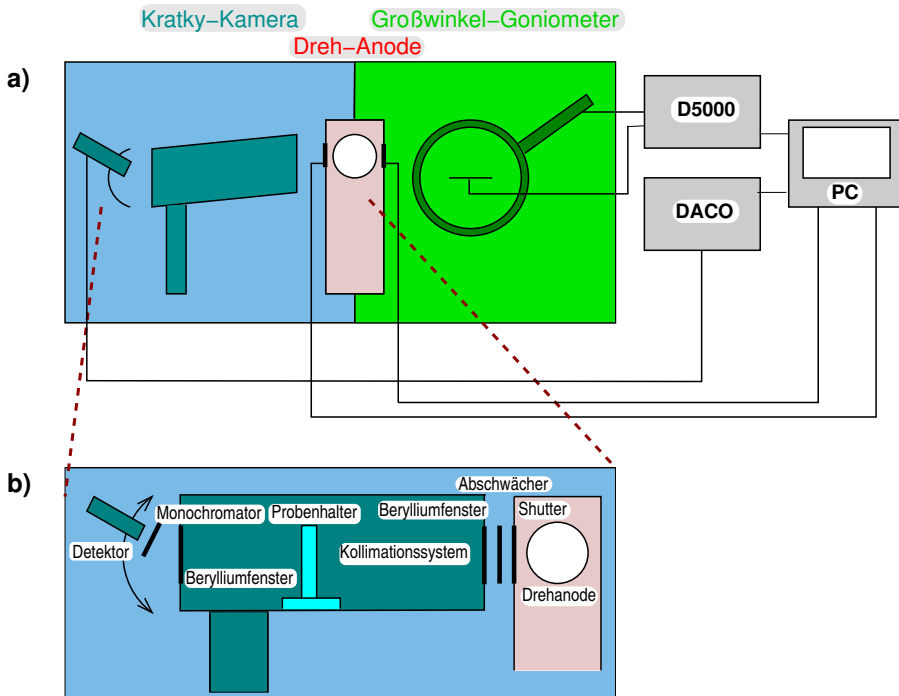


Abbildung 3.1:

a) *Komplette Meßanlage: Der Röntgenaufbau befindet sich in einer Strahlenschutzbox und besteht aus einem Kleinwinkel- und einem Großwinkel-Meßplatz, sowie der mittig angeordneten Strahlungsquelle (Drehanode). Jeder Meßplatz verfügt über eine eigene Meßelektronik, die über einen PC kontrolliert wird. Dadurch sind voll-automatische Messungen möglich.*

b) *Kleinwinkelkamera-Anordnung: Ein sogenannter Shutter regelt die Verfügbarkeit der Strahlung an den Meßplätzen. Ein Strahlabschwächer kann zur Reduzierung der Strahlungsintensität zwischen Kratky-Kamera und Shutter geschaltet werden. Zur Kontrolle der Strahlgeometrie ist dies z.B. bei Justierungsarbeiten erforderlich. Der Eintritt der Strahlung in die evakuierte Kamera erfolgt durch ein Berylliumfenster, hinter dem das Kollimationssystem den auf die Probe treffenden Strahl ausschneidet. Unmittelbar hinter dem Kollimationssystem befindet sich die Probe, an der die Strahlung gestreut wird, bevor sie über das Austrittsfenster auf den Monochromator und von dort in den Detektor gelangt.*

Strahlungsquelle aus, die den Betrieb mit maximal 18 kW Elektronenstrahlleistung bei starker Fokussierung erlaubt: der Anodenbrennfleck hat hier nur eine Ausdehnung von $0.5 \times 10 \text{ mm}$ und bringt so im Vergleich zu herkömmlichen Vakuumröhren eine wesentlich höhere Brillanz². Konventionelle Vakuumröhren werden dagegen mit einer Maximalleistung von etwa 1.5 kW bei deutlich größerem Brennfleck betrieben.

Die hohe Brillanz und die große Intensität einer Drehanodenquelle sind wegen der damit in kurzer Zeit erreichbaren guten Meßstatistik in den meisten Anwendungsfällen erwünscht. Außerdem reduziert sich der Zeitbedarf für die Messungen erheblich und das Signal/Rauschverhältnis wird stark verbessert. Wegen des in erster Näherung linearen Zusammenhangs zwischen Elektronenstrahlleistung und Röntgenstrahlintensität ist dieses Verhältnis bei einer Drehanode um über eine Größenordnung besser als bei einer konventionellen Quelle. Insbesondere bei Kleinwinkeluntersuchungen benötigt man die so erzielbare Signalqualität, da der an der Probe aufgeweitete Primärstrahl schnell zu geringer Intensität abfällt.

Exkurs: Spezielle Anlagenkomponenten

Die Intensitätsvorteile der Quelle sind im Falle der hier beschriebenen Anlage durch großen Wartungsaufwand und damit verbundene lange Standzeiten verknüpft. Seit Inbetriebnahme der Anlage wurden vorhandene Komponenten beständig weiterentwickelt und verbessert, so daß die Wartungsintervalle deutlich verlängert werden konnten. Insbesondere die Lagerung der Luft/Vakuum-Drehdurchführung für die mit 6000 min^{-1} rotierende Anode und die Anode selber wurden optimiert. Trotzdem gibt es beständig Verbesserungspotential. Während der Polymermessungen zu dieser Arbeit war es z.B. zunächst nicht möglich, Strom und Spannung der Quelle zu stabilisieren. Nach zahlreichen Abstürzen und einem verbrannten Hochspannungskabel fand sich der Stelltransformator als Fehlerursache. Dieser Transformator regelt die Eingangsspannung des eigentlichen Hochspannungstransformators. Geregelt wird durch Kohleelektroden, die die Spannung auf einem Widerstandsdraht abgreifen. Pro Phase existieren zwei solcher Regler, die parallel geschaltet sind, so daß beide zur Vermeidung von Ausgleichsströmen unbedingt synchron laufen müssen. Die Elektroden werden mechanisch positioniert. Der zunächst unauffällige Bruch eines Elektrodenmitnehmers führte zur Fehleinstellung der zugehörigen Elektroden und damit zu großen Ausgleichsströmen, die die Widerstandsbahnen überhitzten und zu deren Zerstörung führten. Im Ergebnis standen nur noch

² Die Brillanz ist die emittierte Strahlung pro Fläche.

zwei Phasen zur Hochspannungserzeugung zur Verfügung.

Als Ersatz für den ausgefallenen Stelltransformator wurde ein Austauschaggregat eingebaut, dessen Mitnehmer auch bereits Gebrauchsspuren aufwiesen. Zur Erhöhung der Standfestigkeit wurde sie deshalb mechanisch verstärkt. Zusätzlich wurde eine Luftkühlung des Reglers installiert. Ebenso konnten durch den Einbau einer Drehzahlregelung für die Abluftventilatoren des angeschlossenen Kühlgerätes Probleme mit diesem Gerät beseitigt werden.

3.1.2 Kratky-Kamera

Für die meisten Röntgenuntersuchungen sollte die Strahlgeometrie idealerweise punktförmig sein. Diese Geometrie ist aus Intensitätsgründen auch an einer Drehanode nicht realisierbar³. Deshalb arbeitet man üblicherweise mit Strichfokussen. Bei Untersuchungen im Kleinwinkelbereich benötigt man einen möglichst divergenzfreien Strahl, damit die eigentliche Probenstreuung beobachtbar ist. Der Primärstrahl muß also unter Vermeidung von Beugungseffekten scharf ausgeschnitten werden.

Ein Goniometer, das diese Forderung erfüllt, ist das Kratky-Kompakt-Kleinwinkel-System. Der schematische Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Oberflächen des Mittelstegs und der Brücke sind geläppt (besonders hochwertig poliert) und liegen exakt in einer Ebene. Das Zusammenspiel dieser beiden Blöcke ergibt bei einem präzise gefertigten Kollimationssystem einen scharfen Primärstrahl, gleichzeitig wird das Auftreten unerwünschter parasitärer Strahlung oberhalb des Hauptschnittes verhindert. Diese Anordnung erlaubt es, den Primärstrahl auf $70\ \mu\text{m}$ Strahlbreite zu begrenzen.

Der brillante Feinfokus der Drehanode ermöglicht Messungen ohne Eintrittsspalt (STABINGER und KRATKY [22]) wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Dieses Vorgehen erhöht die Strahlungsintensität deutlich.

Nahezu der vollständige Strahlweg verläuft durch das evakuierte Innere der Kamera, in der sich auch die Probe auf halbem Weg zwischen Quelle und Detektor befindet. Die Detektionseinheit besteht aus einem Szintillationszähler mit vorgesetztem Monochromator und Detektorspalt, die durch ein Schrittschaltwerk verfahren werden. Der Eintrittswinkel wird dabei durch die Position des Detektorspaltes definiert. Das Schrittschaltwerk erlaubt eine Ortsauflösung von $5\ \mu\text{m}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 1\ \mu\text{m}$. Der verfahrbare

³ Meßplätze mit Punktfokus im Kleinwinkelbereich sind auf Synchrotron- und Neutronenquellen beschränkt.

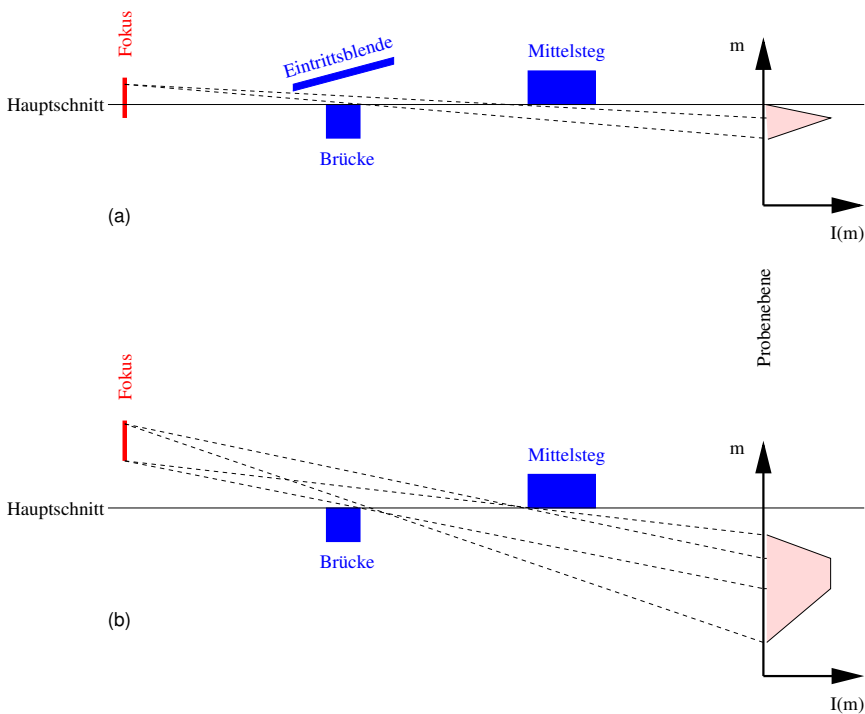


Abbildung 3.2: Skizze des Blockkollimationssystems:

(a) Die Eintrittsblende schneidet den Primärstrahl zusammen mit Brücke und Mittelsteg aus dem Fokus aus. Die Intensität in der Probenebene steigt unterhalb des Hauptschnitts langsam an, erreicht ihr Maximum und fällt sofort wieder ab.

(b) Verfahren nach STABINGER und KRATKY [22]: durch Entfernung der Eintrittsblende und Anhebung des Fokus vom Hauptschnitt ergibt sich eine vergrößerte Basisbreite. Die Strahlintensität ist direkt der skizzierten Fläche proportional. Der Intensitätsgewinn liegt bei bis zu 350%.

Bereich beträgt 30 mm. Damit ergibt sich ein beobachtbarer Winkelbereich von $2\theta \approx 9^\circ$ mit einer Auflösung von $0.014^\circ \pm 0.003^\circ$.

Der Monochromator dient der Filterung des Wellenlängenspektrums der Anode und ermöglicht damit hochauflösende Messungen. Durch einen Graphit-Kristall mit Mosaikstruktur läßt er nur die $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Linien des Kupfers in den Detektor gelangen, was einer zentralen Wellenlänge von rund 1.54 nm entspricht.

3.2 Theorie

Unter Röntgenkleinwinkelstreuung versteht man diffuse elastische Streuung in kleine Winkelbereiche ($2\Theta \leq 10^\circ$). Grundlegende Arbeiten zur lange bekannten Theorie finden sich z.B. bei GUINER & FOURNET [23], POROD [24, 25, 26] und GEROLD [27]. Das Standardwerk zur Einführung in dieses Gebiet stammt von GLATTER & KRATKY [28]; theoretische Grundlagen und Wege zur Auswertung von Kleinwinkelkurven beschreibt KRATKY in [29]. Einen guten Anwendungsüberblick geben die etwas aktuelleren Bücher von FEIGN & SVERGUN [30] und BRUMBERGER [31]. Da die Grundlagen der physikalischen Theorie der Kleinwinkelstreuung in den vergangenen Jahrzehnten nicht modifiziert wurden, lehnt sich die folgende Einführung an das Kapitel “*Die Theorie der Röntgenkleinwinkelstreuung*” in [32] an.

3.2.1 Streuung

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so werden die Elektronen der Materie zu Oszillationen angeregt, wodurch Sekundärwellen emittiert werden. Da die Energie eines Röntgen-Photons im Vergleich zur Bindungsenergie der Elektronen in der Regel sehr groß ist, verhalten sich die Elektronen als ob sie frei wären: sie emittieren Kugelwellen mit der Frequenz der einfallenden Strahlung und fester Phasenbeziehung zur einfallenden Welle. Die wohlbekannte Thomson-Formel [33]

$$I_e(\Theta) = I_0 \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m \cdot c^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \left(\frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{2} \right) \quad (3.1)$$

gibt die winkelabhängige Intensität der entstehenden Sekundärwelle an. Dabei entspricht I_0 der einfallenden Primärintensität, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m \cdot c^2}$ dem klassischen Elektronenradius, a dem Abstand vom Streuzentrum, $\frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{2}$ und 2Θ dem Streuwinkel.

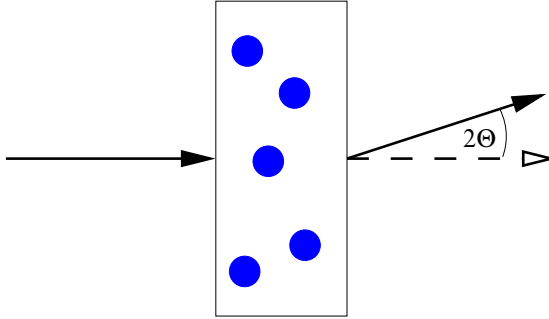


Abbildung 3.3: Prinzip eines Röntgenkleinwinkelexperimentes: der kollimierte Röntgenstrahl fällt von links auf die Probe, die aus zwei verschiedenen Phasen besteht (Matrix und eingeschlossene Partikel). Beide Phasen besitzen eine unterschiedliche Elektronendichte, die Strahlung wird an den Partikeln gebeugt und kann rechts unter dem Winkel 2Θ detektiert werden.

3.2.2 Interferenz

Im Kleinwinkelregime genügt es, elastische Streuung zu behandeln; inelastische Comptonstreuung tritt wegen $\Delta\lambda \propto \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right)$ praktisch nicht auf. Die Streuintensität ergibt sich deshalb aus dem Quadrat der phasenrichtigen Addition der Sekundärwellenamplituden. Wegen der großen Zahl an Elektronen in einem realen System führt man die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ein. Anschließend geht man von der Summation über einzelne Streuzentren zur Integration über die Elektronendichte über und erhält für die Streuamplitude:

$$F(\vec{h}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp^{-i\vec{h}\vec{r}} dV. \quad (3.2)$$

Der reale Raum ist also über die Fouriertransformierte der Elektronendichte mit der Streuamplitude verknüpft. Für die Streuintensität gilt deshalb:

$$I(\vec{h}) = F(\vec{h})F^*(\vec{h}) = \int_V \tilde{\rho}(\vec{r})^2 \exp^{-i\vec{h}\vec{r}} dV, \quad (3.3)$$

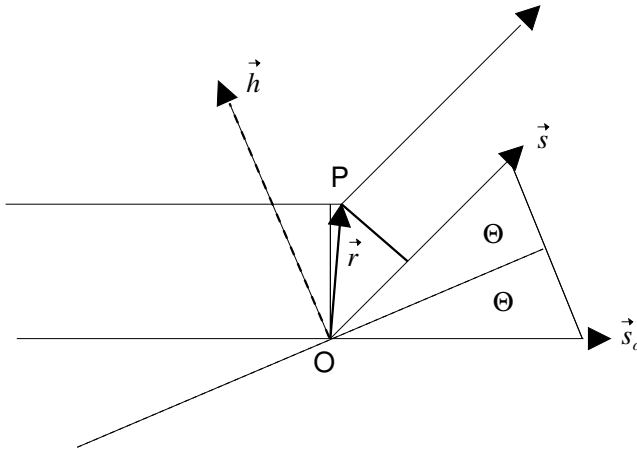


Abbildung 3.4: Zur Definition von \vec{h} (nach GLATTER und KRATKY): Die Referenzwelle wird im Punkt **O** gestreut, die Streuwelle im Punkt **P**. Der Verbindungsvektor zwischen **O** und **P** ist \vec{r} , \vec{s}_0 bezeichnet den Einheitsvektor der einfallenden Strahlung, \vec{s} entspricht dem Einheitsvektor der gestreuten Strahlung. Der optische Gangunterschied zwischen beiden Wellen ergibt sich zu $\vec{r}\vec{s}_0 - \vec{r}\vec{s}$. Für die Phase gilt deshalb: $\phi = -(2\pi/\lambda)\vec{r}(\vec{s} - \vec{s}_0)$. Diese Gleichung definiert \vec{h} : $\phi = -\vec{h}\vec{r}$ und $|\vec{h}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta)$.

wobei durch

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_1 - \vec{r})dV_1 \quad \text{mit} \quad \vec{r} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \text{konst.} \quad (3.4)$$

die Autokorrelationsfunktion eingeführt wird. Die Definition des Streuvektors \vec{h} ist in Abbildung 3.4 illustriert.

Gleichung (3.3) beschreibt die gestreute Strahlungsintensität für beliebige Probensysteme vollständig durch die Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion.

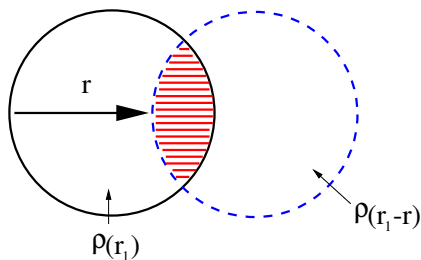


Abbildung 3.5: *Das Faltingsquadrat einer Kugel.*

Zur Veranschaulichung: Von der Ladungsdichte zur Autokorrelationsfunktion einer Kugel

Der Übergang von der Streuamplitude zur Streuintensität im Meßraum (reziproker Raum) korrespondiert mit dem Übergang von der Ladungsdichte zur Autokorrelationsfunktion. Letztere entspricht der Integration über alle Faltingsquadrate einer Kugel. GEROLD [27] beschreibt ein anschauliches Verfahren zur Bestimmung dieses Faltingsquadrates bei konstanter Elektronendichte ρ_0 und gegebenem \vec{r} :

- zeichne eine Kugel mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r}_1)$ (durchgezogene Kugel)
- zeichne die gleiche Dichteverteilung um \vec{r} verschoben (gestrichelte Kugel)
- multipliziere beide Verteilungen (schraffiertes Gebiet)
- Resultat: innerhalb des schraffierten Gebiets ρ_0^2 , außerhalb 0.

Die anschließende räumliche Integration liefert als weiteren Faktor das Volumen des schraffierten Gebiets. Die Autokorrelationsfunktion entspricht damit der Wahrscheinlichkeit, im Abstand $|\vec{r}|$ von einem Punkt innerhalb eines Partikels wieder auf einen Punkt im gleichen Partikel zu stoßen.

3.2.3 Korrelationsfunktion

Für eine beliebige Elektronenverteilung führt Gleichung (3.3) auf die experimentell bestimmbare Streuintensität. Durch den Übergang von der Autokorrelationsfunktion $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ zur Korrelationsfunktion $\gamma(\vec{r})$ wird die Behandlung eines Zweiphasen-Systems erleichtert. Sie wird durch die räumliche Mittelung über das Produkt der Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho = \rho - \bar{\rho}$ zwischen den Streuern und der mittleren Elektronendichte $\bar{\rho}$ des Systems definiert:

$$\gamma(\vec{r}) = \langle \Delta\rho(\vec{r}) * \Delta\rho(-\vec{r}) \rangle = \tilde{\rho}^2(\vec{r}) - V\bar{\rho}^2. \quad (3.5)$$

γ ist die durch die Messung zugängliche Systeminformation, weil die Streuung der Strahlung nur von der Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho$ verursacht wird.

Mit zwei weiteren Voraussetzungen, die in vielen realen Systemen in guter Näherung erfüllt sind, läßt sich die Situation weiter vereinfachen:

1. Das Streusystem ist isotrop \rightarrow der Phasenfaktor kann durch seine räumliche Mittelung ersetzt werden (DEBYE [34]):

$$\langle e^{-i\vec{h}\vec{r}} \rangle = \frac{\sin(hr)}{hr}. \quad (3.6)$$

2. Das Streusystem besitzt keine Fernordnung \rightarrow die Autokorrelationsfunktion nimmt für betragsmäßig große \vec{r} den konstanten Wert $V\bar{\rho}^2$ an.

Einsetzen der räumlichen Mittelung und der Korrelationsfunktion in Gleichung (3.3) liefert

$$I(h) = V \int_0^{\infty} \gamma(r) \cdot 4\pi r^2 \frac{\sin(hr)}{hr} dr \quad (3.7)$$

als allgemeinen Fall für die Streuung von Systemen, die die Bedingungen 1 und 2 erfüllen.

$\gamma(r)$ läßt sich aus (3.7) durch inverse Fourier-Transformation gewinnen:

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} h^2 dh \cdot I(h) \frac{\sin(hr)}{hr}. \quad (3.8)$$

Beide Formeln sind von herausragender Bedeutung für die Kleinwinkelstreuung.

Die Betrachtung der Grenzwerte der Formeln (3.7) und (3.8) für $h = 0$ bzw. $r = 0$ überführen sie in eine einfache Form, da dann offensichtlich der Debye-Faktor den Wert 1 annimmt:

$$I(0) = V \int_0^{\infty} \gamma(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (3.9)$$

$$V\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} h^2 dh \cdot I(h) dh = V\overline{\Delta\rho^2}. \quad (3.10)$$

Bei exakt $h = 0$ sind alle Sekundärwellen in Phase (Vorwärtsstreuung), so daß $I(0)$ nach Gleichung (3.9) dem Quadrat aller im Volumen V bestrahlten Elektronen proportional sein könnte. Allerdings darf diese Gleichung nur in dem Sinne interpretiert werden, daß jedes Elektron im Volumen V nur mit seiner durch $\gamma(r)$ gegebenen Umgebung in Kohärenz ist. Deshalb kann $I(0)$ nur als ein extrapoliertes Wert betrachtet werden und ist nicht meßbar.

Nach Gleichung (3.10) ist das Integral der Intensität über den reziproken Raum direkt mit der mittleren quadratischen Elektronendichtefluktuation korreliert, ohne strukturelle Merkmale zu berücksichtigen. Deshalb ändert sich nur die Streukurve, nicht aber das Integral, wenn sich Teile des Systems verschieben oder deformieren. Das Integral bleibt invariant:

$$\text{Invariante } Q = \int_0^{\infty} h^2 dh \cdot I(h) dh. \quad (3.11)$$

3.2.4 Partikelstreuung

Zur Strukturaufklärung durch Kleinwinkelstreuung werden meist Modelle entwickelt, deren freie Parameter durch Fits an die gemessenen Streudaten angepaßt werden. Häufig wird dazu ein Zweiphasenmodell benutzt, bei dem sich homogen zusammengesetzte Partikel in einer homogenen Matrix befinden. Zur strukturierten Betrachtung der Partikelstreuung wird die Streuamplitude aus Gleichung (3.2) in das Produkt aus Partikelvolumen V_P und einem geometrie-abhängigen Formfaktor Φ_P zerlegt:

$$F(\vec{h}) = \Delta\rho \cdot V_P \cdot \Phi(\vec{h}). \quad (3.12)$$

Für den allgemeinen Fall einer Kugel mit dem Radius R hat RAYLEIGH [35] den Formfaktor im Jahr 1911 ausgerechnet. Aus Symmetriegründen hängt er nur von $h = |\vec{h}|$ ab:

$$\Phi_{Kugel}(h) = \left[3 \frac{\sin(hR) - hR \cos(hR)}{(hR)^3} \right]. \quad (3.13)$$

Für nicht-sphärische Partikel ist die Situation komplizierter und im allgemeinen kann der Formfaktor nur numerisch bestimmt werden. Ein Ausnahmestellen Ellipsoide dar, die die Situation durch ihre Symmetrieeigenschaften erleichtern. HOSEMAN zeigte, daß der Formfaktor für jede Orientierung eines Ellipsoids so erscheint, wie der einer Kugel mit einem bestimmten Radius [36, 37]. Ist die Orientierung des Partikels zwischen den Halbachsen a , b und c durch die Winkel α , β und γ gegeben, so erhält man durch die Substitution

$$R \rightarrow \sqrt{a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \cos^2 \beta + c^2 \cos^2 \gamma} \quad (3.14)$$

in Gleichung 3.13 den Formfaktor eines Ellipsoids.

Direkter struktureller Informationsgehalt von Röntgenkleinwinkel-Streukurven am Beispiel kugelförmiger Streuzentren

Das Quadrat des Kugelformfaktors $\Phi_{Kugel}(h)^2$ wird als Strukturfaktor $S(h)$ bezeichnet. Die Betrachtung dieses Strukturfaktors erlaubt einige allgemeine Aussagen über den Zusammenhang des Streukurvenverlaufs mit den Partikeleigenschaften.

Die quadrierte Gleichung (3.13) entspricht dem Strukturfaktor. Wie man sofort sieht, folgt für $h \rightarrow 0$ der Wert 1. Unter Berücksichtigung der Gleichung (3.12) erhält man bei gleichzeitiger Kenntnis des Elektronendichtekontrastes das von der Partikelform unabhängige quadrierte Partikelvolumen V_p^2 . In realen Systemen sind stets viele Partikel am Streuprozeß beteiligt, deshalb muß dieses Ergebnis noch mit der Partikelzahl N multipliziert werden.

Die Entwicklung des Phasenfaktors $\frac{\sin(hr)}{hr}$ aus Gleichung (3.7) in eine Taylorreihe und einige weitere Umformungen ergeben das Guinier-Gesetz:

$$S(h)_{Guinier} \propto 1 - \frac{h^2 R^2}{5}. \quad (3.15)$$

Die Streukurve fällt also in guter Näherung im Bereich $h \cdot R \leq 2$ exponentiell mit $(h \cdot R)^2$ ab. Durch die Auftragung von $\ln(I(h))$ vs. h^2 läßt sich so der Gyrationradius R_G bestimmen. Für den Radius homogener kugelförmiger Teilchen folgt

$$R_K = \sqrt{\frac{5}{3}} R_G. \quad (3.16)$$

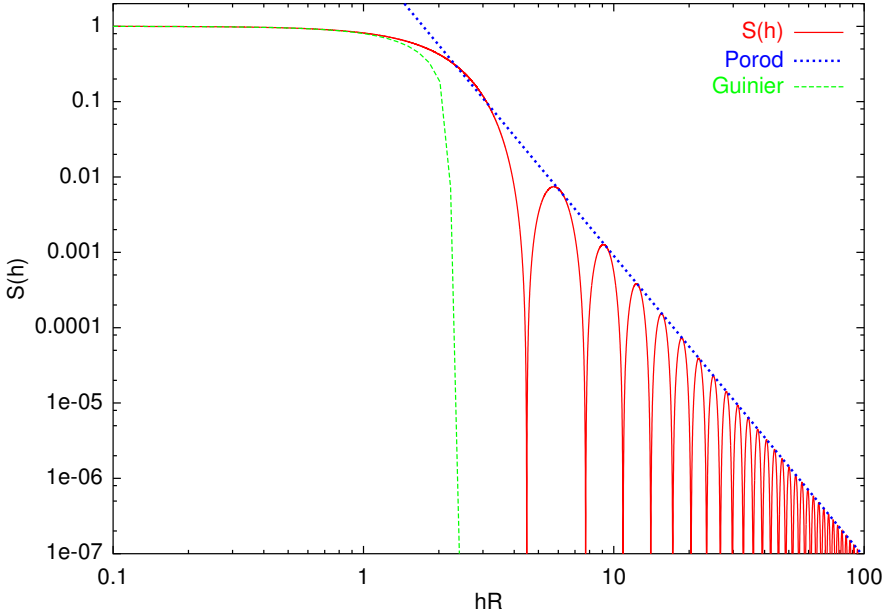


Abbildung 3.6: *Strukturfaktor einer Kugel im Vergleich zu Guinier- und Porodnäherung*

Im Bereich $hR \geq 4.5$ greift das Porod-Gesetz, falls die Streuer eine glatte Grenzfläche zur Matrix haben. An diesem Punkt beginnt in der Theorie eine Folge scharfer Nullstellen. Die Höhe der Maxima des Strukturfaktors nimmt im Mittel mit h^{-4} ab. Für den Strukturfaktor gilt dort im Mittel:

$$S(h)_{Porod} = 2\pi \frac{A}{V^2} Q^{-4}, \quad (3.17)$$

woraus sich für alle Probenpartikel zusammen die Streuintensität

$$I(h)_{Porod} = 2\pi \cdot \Delta\rho^2 \cdot N \cdot A \cdot h^{-4} \quad (3.18)$$

ergibt. Der Faktor A ist hier die Oberfläche eines Partikels und $N \cdot A$ folglich

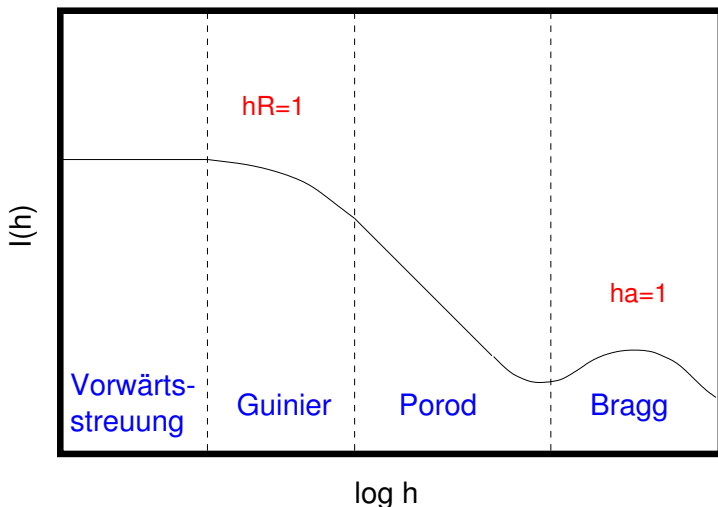


Abbildung 3.7: Typischer Verlauf einer Kleinwinkel-Streukurve mit ihren vier charakteristischen Bereichen.

die gesamte innere Oberfläche des Zweiphasensystems. Durch die Auftragung von $I_{Porod} \cdot h^4$ vs. h^4 läßt sich diese Größe bestimmen.

Die Überlagerung der beschriebenen Bereiche ergibt eine typische Streukurve wie sie in Abbildung 3.7 skizziert ist: bei $h \rightarrow 0$ herrscht Vorwärtsstreuung. Im Bereich $hR \approx 1$ wird die Form der Streukurve durch Partikelform und -volumen bestimmt. Darauf folgt der Porod-Bereich als Maß für die innere Oberfläche. Außerdem finden sich bei größeren Winkeln bereits Bragg-Reflexe, die einen Einblick in die innere Struktur der Partikel vermitteln.

Sind die Partikel in der Probe dicht gepackt, so kommt es zusätzlich zu Interferenzeffekten zwischen ihnen. Man spricht von interpartikulärer Interferenz, die die Auswertung experimenteller Daten erheblich erschweren kann. Ein allgemeiner Ansatz zur Behandlung dieses Phänomens ist die Hinzunahme eines Interferenzterms $\xi(h)$:

$$I(h) = N \cdot \Delta\rho^2 \cdot V^2 \cdot S \cdot \xi(h). \quad (3.19)$$

$\xi(h)$ entsteht durch die Fourier-Transformation einer Paar-Korrelationsfunktion $g(\vec{r})$ zwischen den Partikeln:

$$\xi(h) = 1 + V_{Probe}^{-1} \int_{V_{Probe}} g(r) \cdot \exp^{ihr} d^3r \leq 1. \quad (3.20)$$

3.2.5 Verteilungsfunktionen

Bisher wurde die Situation für den Spezialfall eines Zweiphasensystems mit Streuern fester Größe behandelt (monodisperses Streusystem). Reale Systeme erfüllen diese Voraussetzung häufig nicht.

Eine Verallgemeinerung besteht z.B. darin, zu Systemen mit Partikeln variabler Größe überzugehen (polydisperses Streusystem). Die gesammte Streuintensität ergibt sich dann aus der Summe der Partikelstreuintensitäten, falls interpartikuläre Streuung ausgeschlossen werden kann (verdünnte Systeme). Außerdem soll die Form der Partikel festgelegt sein:

$$I_{Gesamt}(h) = I_e(\Delta\rho)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int_0^\infty D_n(R) \cdot R^6 \cdot \phi(hR) dR. \quad (3.21)$$

Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der anzahlgewichteten Größenverteilung $D_n(R)$ eines Systems und dessen integraler Streuintensität über alle Partikel.

3.3 Apparative Effekte

In der formalen Behandlung der Streuintensität wurde die einfallende Strahlung als vollständig monochromatisch und punktförmig kollimiert angenommen. Gleichzeitig muß der Detektor eine beliebig feine Ortsauflösung bieten und die Probe darf keinerlei Ausdehnung in Strahlrichtung aufweisen. Bei einer realen Messung liegen die Verhältnisse anders und einige Abweichungen von den idealen Voraussetzung sind so stark, daß sie für die Datenaufbereitung zwingend berücksichtigt werden müssen.

Die Effekte, die beim Übergang von der idealen theoretischen zur realen praktischen Beschreibung zu berücksichtigen sind, werden bei Kleinwinkelmessungen als *Verschmierungen* bezeichnet. Die drei wichtigsten sind in der Reihenfolge ihres Einflusses die Längen-, Breiten- und Wellenlängenverschmierung.

Da die Verschmierungen den Unterschied zwischen der Theorie und den experimentellen Gegebenheiten beschreiben, ist es zur weiteren Behandlung notwendig, den Zusammenhang zwischen dem Streuvektor \vec{h} und der experimentellen Skala m herzustellen:

$$|\vec{h}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\Theta) \quad \text{und} \quad 2 \sin(\Theta) \simeq \frac{m}{a}. \quad (3.22)$$

Daraus ergibt sich

$$m = \frac{\lambda \cdot a}{2\pi} \cdot h. \quad (3.23)$$

Hier bezeichnet a den Abstand von der Probe zur Registrierebene und m die Registrierposition des Detektors (in Längeneinheiten) oberhalb des einfallenden Primärstrahls (Hauptschnitt).

3.3.1 Längenverschmierung

Die Längenverschmierung ist ein geometrischer Effekt, der durch die Quelle und das Blockkollimationssystem der Kratky-Kamera verursacht wird. Beim benutzten Meßaufbau wird aus Intensitätsgründen kein Punkt- sondern ein Strichfokus verwendet. Dieser Fokus besitzt senkrecht zur Ausbreitungs- und zur Streurichtung eine laterale Ausdehnung von etwa 20 mm. Wie in Abbildung 3.8 skizziert, wird an einer feststehenden Detektorposition m auch Strahlung detektiert, die zu größeren Winkeln gehört:

$$m' = \sqrt{m^2 + t^2}. \quad (3.24)$$

Mit dem normierten Strahllängenprofil $P(t)$ am Ort der Probe folgt für die bei m tatsächlich registrierte Intensität:

$$\tilde{I}(m) = \int_{t1}^{t2} P(t) \cdot I(\sqrt{m^2 + t^2}) dt. \quad (3.25)$$

Auch der verwendete Detektor ist nicht punktförmig: ein Eintrittsspalt vor dem eigentlichen Szintillator gibt auch der aktiven Registrierfläche eine strichartige Geometrie. Um diesen Effekt in der Längenverschmierung mit zu berücksichtigen, ist das Profil $P(t)$ mit dem Detektorspaltprofil (Rechteckfunktion Π_{DS}) zu falten, das Resultat zu normieren und in (3.25) einzusetzen:

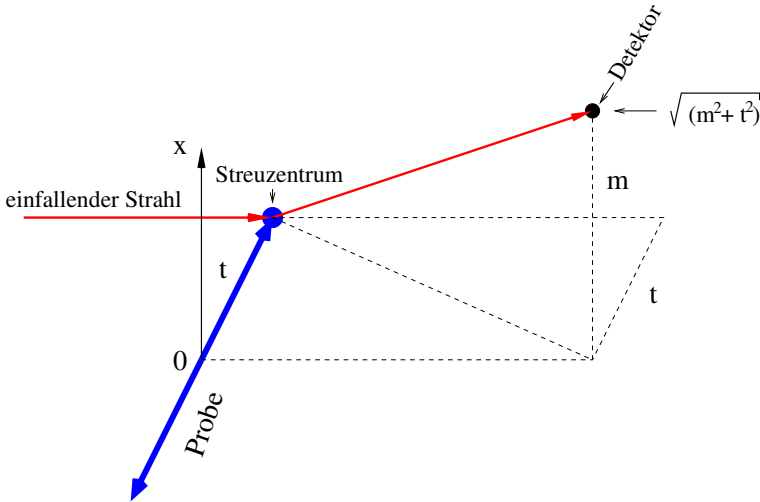


Abbildung 3.8: Geometrie der Strahllängenverschmierung: der einfallende Strahl trifft ein Streuzentrum in der Probenebene im Abstand t vom Probenzentrum (Punkt 0). Von dort wird die Strahlung in den Detektor gestreut und im Abstand m vom Hauptschnitt registriert. Bezogen auf das Streuzentrum liegt damit die reale Detektorposition im Punkt $\sqrt{m^2 + t^2}$.

$$\tilde{I}_L(m) = \int_{t_1}^{t_2} (P * \Pi_{DS})(t) \cdot I(\sqrt{m^2 + t^2}) dt. \quad (3.26)$$

3.3.2 Breitenverschmierung

Ebenso wie die Längenverschmierung ist die Breitenverschmierung ein rein geometrischer Effekt. Sie wird durch die endliche Ausdehnung des Primärstrahls senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und zur Strahllänge am Ort der Probe verursacht. Die Verhältnisse sind in Abbildung 3.9 illustriert: befindet sich der Detektor in Höhe m , werden auch Strahlen oberhalb und unterhalb

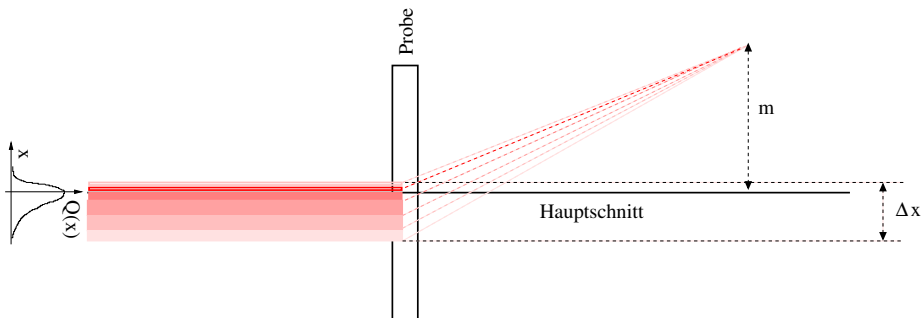


Abbildung 3.9: Geometrie der Strahlbreitenverschmierung: der Primärstrahl hat seinen Schwerpunkt im Hauptschnitt der Kamera. Da er nicht ideal punktförmig ist, tragen auch die Anteile ober- und unterhalb des Hauptschnittes zur Streuung bei.

des Hauptschnitts dorthin gestreut. Die detektierte Intensität ist mit der Breite des Strahls gefaltet und die tatsächlich gemessene Intensität ist mit dem normierten Intensitätsprofil $Q(x)$ am Ort der Probe gefaltet:

$$\tilde{I}_B(m) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(x) \cdot I(m - x) dx. \quad (3.27)$$

Typische Halbwertsbreiten für das Breitenprofil liegen beim verwendeten Aufbau um $100 \mu\text{m}$.

3.3.3 Wellenlängenverschmierung

Von den hier behandelten hat die Wellenlängenverschmierung den geringsten Anteil an den Verschmierungen der Streuintensitäten. Da der Streuvektor nach Gleichung (3.22) von der Wellenlänge abhängt, führt eine Wellenlängenverteilung ebenfalls zu einer Verschmierung. Mit der willkürlich auf das Maximum der $K_{\alpha 1}$ -Linie festgelegten zentralen Wellenlänge λ_0 , dem normierten Wellenlängenspektrum $W(\lambda')$ und $\lambda' = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ lassen sich die Verhältnisse durch eine einfache Integraltransformation beschreiben:

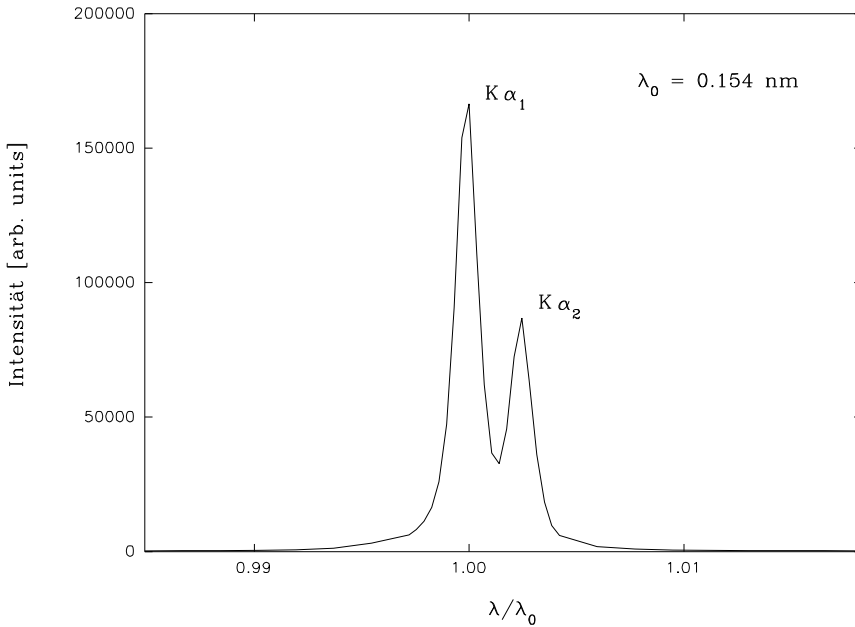


Abbildung 3.10: Typisches Wellenlängenprofil an der Siemens XP-18 Quelle bei Einsatz einer Kupferanode und eines Monochromators. Nur die Kupfer K α -Linien tragen signifikant zur Intensität bei.

$$\tilde{I}_\lambda(m) = \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} W(\lambda') \cdot I\left(\frac{m}{\lambda'}\right) d\lambda'. \quad (3.28)$$

3.3.4 Experimentelle Streuintensität

Durch die beschriebenen Verschmierungseffekte unterscheiden sich die ideale und die reale Streuintensität deutlich. Der Zusammenhang zwischen beiden ergibt sich durch Hintereinanderausführung der Integrale aus den Gleichungen

(3.26), (3.27) und (3.28):

$$I_{exp} = \int_{-\infty}^{\infty} Q(x) \int_{t_1}^{t_2} (P * \Pi_{DS})(t) \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} W(\lambda') \cdot I\left(\frac{\sqrt{(m-x)^2 + t^2}}{\lambda'}\right) d\lambda' dt dx. \quad (3.29)$$

3.4 Auswertewerkzeuge

In Abschnitt 3.2 wurde erläutert, wie die Streukurve bei vorgegebenen Partikeleigenschaften bestimmt werden kann. Nach der experimentellen Bestimmung der Streukurven muß aber der umgekehrte Weg beschritten werden: Aus den gemessenen Daten ist die Struktur des Probensystems zu bestimmen.

In der Röntgenkleinwinkelstreuung werden Partikel durch ihre Elektronendichtedifferenz zu ihrer Umgebung identifiziert. Nach Gleichung (3.3) auf Seite 27 ist die Beziehung zwischen der Elektronendichteverteilung bzw. der Autokorrelationsfunktion und der gestreuten Intensität über eine Fouriertransformation eindeutig festgelegt. Zur Auswertung muß außerdem die Verschmierungstransformation aus Gleichung (3.29) berücksichtigt werden. Zwar ist es in günstigen Fällen möglich, durch Anwendung der in Gleichung (3.15) gegebenen Gesetzmäßigkeit in einem Guinier-Plot einen (mittleren) Kugelradius zu bestimmen, doch nutzt man durch diese Art der Auswertung nie den vollen Informationsgehalt der Meßdaten aus.

Außerdem wird sich zeigen, daß PANi im Meßbereich des hier verwendeten Aufbaus auch Streuung ähnlich der Bragg-Streuung verursacht. Diese Strukturen sind durch die im letzten Kapitel beschriebenen Verschmierungen verbreitert. Zur Positionsbestimmung ist ein Verfahren zur Entschmierung der Streukurven notwendig.

Die notwendigen Werkzeuge zur Extraktion der Strukturinformationen aus den Streukurven werden in den folgenden Abschnitten beschreiben.

3.4.1 Struktur-Interferenz-Methode

Die **Struktur-Interferenz-Methode** (SIM) ist ein Verfahren zur Analyse inverser Probleme, das im Umfeld der Kleinwinkelstreuung entwickelt und zwischenzeitlich auch auf andere Probleme übertragen wurde [38, 39, 40, 42]. Sie soll hier dazu beitragen, aus der experimentell ermittelten Streuintensität die Größenverteilung $D_n(R)$ der streuenden Objekte zu bestimmen.

Inverser Ansatz

Der formale Zusammenhang zwischen der theoretisch zu detektierenden Intensität und der sie verursachenden Größenverteilung ist durch Gleichung (3.21) gegeben und sei als Transformation T_1 bezeichnet. Die theoretisch resultierende Intensität ist nochmals mit der durch Gleichung (3.29) gegebenen und hier T_2 genannten Transformation zu verschmieren, so daß sich insgesamt folgender Zusammenhang zwischen Partikelanzahlverteilung und experimenteller Streuintensität ergibt:

$$I_{exp}(h) = T_2 \circ T_1 \circ D_n(R). \quad (3.30)$$

Die Transformationen T_2 und T_1 sind wegen der nicht idealen Messungen (diskrete Meßwerte, eingeschränkter h -Bereich, Verlust der Phaseninformation) nicht direkt umkehrbar. Deshalb geht SIM das Problem von der anderen Seite an.

Die Verteilungsfunktion $D_n(R)$ wird zunächst in eine Summe von Ansatzfunktionen $\phi_\mu(r)$ zerlegt:

$$D_n(R) = \sum_{\mu=1}^N c_\mu \cdot \phi_\mu(R) = \vec{c} \cdot \vec{\phi}(R). \quad (3.31)$$

Die für die Auswertung eingesetzte Umsetzung des SIM-Algorithmus in ein Programm heißt **food**. In diesem Programm werden die charakteristischen Funktionen des jeweiligen Intervalls eingesetzt:

$$\phi_\mu(r) = \begin{cases} 1 & \text{für } R \in [R_\mu, R_{\mu+1}[\\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.32)$$

Die gesuchte Verteilungsfunktion $D_n(R)$ ist deshalb dem Koeffizientenvektor \vec{c} äquivalent und für die berechnete Streuintensität der Ansatzfunktionen im Meßraum gilt:

$$I_{\vec{c}}(h) = T_2 \circ T_1 \circ \vec{c} \circ \vec{\phi}(R). \quad (3.33)$$

Diese so berechnete Streuintensität $I_{\vec{c}}(h)$ ist durch Variation von \vec{c} so einzustellen, daß sie von Intensität und Verlauf möglichst "gut" mit der gemessenen Streuintensität übereinstimmt. Als Maß für die Anpassungsqualität wird die Summe der Abweichungsquadrate zwischen beiden Kurven gebildet und mit der Varianz der Meßwerte $\sigma(h)$ gewichtet:

$$\chi^2(\vec{c}) = \sum_{i=1}^M \left[\frac{I_{exp}(h_i) - I_{\vec{c}}(h_i)}{\sigma(h_i)} \right]^2. \quad (3.34)$$

Die Funktion χ^2 ist nun geeignet zu minimieren.

Idee des Verfahrens

Sowohl die Zahl der Ansatzfunktionen $\phi_\mu(r)$ in Gleichung (3.31) als auch die Größe der Intervalle $[R_\mu, R_{\mu+1}[$ in Gleichung (3.32) sind willkürlich wählbar. Viele solcher Ansätze werden eine “gute” Anpassung an die Streukurve erlauben und sind so als Lösung gleichwertig. Doch welche ist die “richtige”? Regularisierungsverfahren wie die *Indirekte Transformationsmethode* von GLATTER [28] schränken den Lösungsraum durch die Wahl expliziter a priori Voraussetzungen an die Form oder Glätte der Lösungen ein. Die SIM verzichtet auf solche Beschränkungen der Kurvenform und geht zur Beschränkung des Lösungsraumes anders vor. KRAUTHÄUSER gibt in [40] folgende Vorschrift an:

Eine physikalisch sinnvolle Ortsraumverteilung muß unabhängig von der zu ihrer Darstellung gewählten Diskretisierung sein. Strukturen einer Lösung, die von der Diskretisierung abhängen, sind physikalisch irrelevant.

Um eine von Diskretisierungsartefakten befreite Lösung zu erlangen, ermittelt die SIM die Lösungen zu vielen einzelnen Diskretisierungen. Wegen der Linearität der Transformation vom Orts- in den Meßraum ist auch der Mittelwert der Einzellösungen wieder eine Lösung des Problems. Die Überlagerung der Einzellösungen fördert systematische Strukturen; unsystematische Anteile der Einzellösungen werden durch Interferenz unterdrückt. Bei hinreichend vielen Einzellösungen ist die resultierende Lösung von Diskretisierungsartefakten und unphysikalischen Strukturen weitgehend befreit⁴.

⁴ Man könnte auch sagen: SIM findet die Problemlösung mit dem geringst möglichen Informationsgehalt. Jede weitere Information ohne zusätzliche begründete Modellannahme entspricht einer Überinterpretation der Meßergebnisse. Im physikalischen Sinne entspricht dies einer Lösung mit maximaler Entropie. Interessanterweise existieren Regularisierungsverfahren zur Lösung indirekter Probleme, die auf der Idee maximaler Entropie basieren (in [41] wird ein Algorithmus vorgestellt). Überraschenderweise konnte KRAUTHÄUSER in [40] demonstrieren, daß SIM in kritischen Situation strukturlosere Lösungen (weniger Information \rightarrow größere Entropie) als ein *Maximum Entropie Verfahren* liefert.

3.4.2 Entschmierung der Meßdaten

In der Kleinwinkelstreuung kann man inverse Verfahren analog der Methoden zur Bestimmung von Verteilungsfunktionen auch zur Entschmierung von Streukurven nutzen. Dazu startet man wie in Gleichung (3.31) mit einem Satz von Testfunktionen:

$$I(h) = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu} \cdot \phi_{\mu}(h), \quad (3.35)$$

die in die Transformation (3.29) eingesetzt und an die gemessenen Daten angepaßt werden. Leider sind die so gewonnenen Streukurven wegen der stets mit Rauschen behafteten Meßwerte, des endlichen Meßbereichs und der nicht eindeutigen Lösung des Problems meist wenig befriedigend.

Analytische Verfahren arbeiten in diesem Fall erfolgreicher. Eine harte Methode zur analytischen Entschmierung der Streukurven wird von GUINIER und FOURNET in [23] beschrieben. Vorausgesetzt wird ein "unendlich" langer Primärstrahl. In der Praxis ist dieses Modell anwendbar, wenn der Primärstrahl "länger" als der Bereich großer Streuintensität ist. Dann gilt für die unverschmierte Intensität

$$I(h) = -\frac{1}{\pi c} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{I}'(\sqrt{h^2 + t^2})}{\sqrt{h^2 + t^2}} dt \quad (3.36)$$

mit der Ableitung der experimentellen Streuintensität $\tilde{I}'(x) = \frac{d\tilde{I}(x)}{dx}$ und der über t konstanten Intensität des Längenprofils c . Zur Berechnung unverschmierter Streukurven wurde eine Implementierung der Berechnungsvorschrift (3.36) von KOPS eingesetzt [43].

3.5 Messungen

3.5.1 Vorbereitung

Jede Kleinwinkelmessung an einer Kratky-Kamera bedarf einiger Vorbereitung. Zunächst muß die Kamera vor dem Röhrenturm justiert werden. Die dazu notwendigen Schritte sind in der Gebrauchsanleitung zur Kratky-Kamera beschrieben [44]; die Besonderheiten der benutzten Drehanodenanlage schildert [32].

Die in Kapitel 3.3 beschriebenen Verschmierungen müssen in die Auswertung einbezogen werden und deshalb bekannt sein. Das Wellenlängenprofil

wurde von KRAUTHÄUSER vermessen [45] und stand für die Auswertung zur Verfügung.

Wichtig ist die Bestimmung des Strahllängen- und Strahlbreitenprofils vor dem Beginn einer Meßreihe, da sonst im Falle eines Strahlungsausfalls⁵ oder einer Veränderung der Geometrie⁶ alle bis dahin gemessenen Streukurven nicht für eine detaillierte Auswertung verwendet werden können. Die Durchführung der Profilmessungen ist u.a. in [32, 45] beschrieben.

3.5.2 Durchführung

Zur Eliminierung parasitärer Streuung aus Kamera und Probenhalterung ist eine Blindmessung notwendig. Dazu wird die Probe aus dem Strahlengang entfernt und die Kamera mit eingebautem leeren Probenhalter vermessen. Mit der Blindmessung werden alle parasitären Streueinflüsse registriert, so daß sie von der eigentlichen Probenmessung abgezogen werden können.

Die Messungen wurden mit der *multiple scanning technique* nach ZIPPER [46] durchgeführt. Hierbei wird die Streukurve mehrfach in kurzer Zeit vermessen und anschließend über die Einzelmessungen gemittelt. Diese Vorgehensweise hat gegenüber einer einmaligen langen Untersuchung mehrere Vorteile:

- Bei einer Anlagenstörung können die bereits aufgenommenen Streukurven zur Auswertung genutzt werden.
- Unerwünschte Veränderungen der Geometrie oder der Strahlintensität während der Gesamtmessung können durch die automatische Aufnahme des Primärstrahlprofils vor jeder Einzelmessung gut kontrolliert werden.
- Andere systematische Fehler, wie z.B. die strukturelle Veränderung einer Probe durch Strahlungsschäden, können erkannt und berücksichtigt werden.

⁵ Strahlungsausfälle werden üblicherweise durch eine Notabschaltung, wie z.B. bei Wassermangel oder Überschlagen zwischen Kathode und Anode ausgelöst.

⁶ Eine Geometrieänderung tritt z.B. durch eine während der Messung wegen mechanischer Vibrationen verkippte Kathode auf. Die damit verknüpfte Positionsveränderung der Elektronenquelle zieht eine Änderung der Potentialverhältnisse und dadurch auch des Elektronenbremsortes nach sich. Der Fokus verschiebt sich dabei, so daß sich die Position des Primärstrahls relativ zum Detektor ändert. Im schlimmsten Fall wird der Fokus sogar durch die Anode abgeschattet und es kann keine Strahlung mehr in die Kamera gelangen. Andere geometrische Veränderungen können z.B. durch schleichende Korrosion der Anodenoberfläche entstehen.

Die Messung erfolgt rechnergesteuert durch das von HEITMANN und KOPS erstellte Programm **XM**. Es unterstützt die *multiple scanning technique* und den Einsatz eines Wanderspaltens zur Strahlabschwächung bei der automatischen Aufnahme eines Primärstrahlprofils.

Eine typische Meßserie bestand aus 25 Einzelmessungen von je 48 Minuten Dauer, so daß die Vermessung einer Probe insgesamt etwa einen Tag in Anspruch nahm.

3.6 Auswertung der Kleinwinkelmessungen

3.6.1 Primäre Datenverarbeitung

Einfluß der Meßelektronik

Die von der Elektronik registrierte Zählrate ist durch Detektorblindstrom und -totzeit verfälscht, deshalb muß die tatsächliche Zählrate um diese Fehler korrigiert werden.

Der Blindstrom der Meßelektronik beträgt 0.45 Impulse pro Sekunde und wird von den Meßdaten abgezogen. Die Detektortotzeit macht sich ab einer kritischen Zählrate von etwa 80.000 Impulsen pro Sekunde signifikant bemerkbar, unterhalb arbeitet der Detektor in guter Näherung linear. Die Meßwerte wurden durch die Formel

$$N_0 = N_T \cdot \exp^{-N_T \cdot \tau_d} \quad (3.37)$$

nach QUINTANA [47] korrigiert. Dabei bezeichnet N_T die wahre Zählrate, N_0 die registrierte Zählrate und τ_d die Totzeit des Detektors, die hier bei $5.76 \cdot 10^{-7}$ s liegt.

Mittelung

Die zu jeder Probe gehörenden 25 Einzelmessungen werden geeignet gemittelt. Hierzu wird ein Algorithmus von ZIPPER [46] eingesetzt, der offensichtlich mit systematischen Fehlern behaftete Daten, wie sie z.B. durch die spontane Regelung der Generatorleistung entstehen, aussortiert.

Alle Meßwerte zu einem Punkt (h -Vektor), die um mehr als das C -fache der Standardabweichung vom Mittelwert abweichen, werden als fehlerbehaftet interpretiert und verworfen. Für die verbleibenden Werte wird das Verfahren wiederholt. C ist hier eine willkürliche Schranke, für die sich der Wert 3 bewährt hat. Für den statistischen Fehler des Mittelwerts $\bar{I}(m)$ gilt mit der verbleibenden Anzahl $\sum_i N_i(m)$ von Pulsen:

$$\sigma(m) = \frac{\bar{I}(m)}{\sqrt{\sum_i N_i(m)}}. \quad (3.38)$$

Parasitäre Streuung

Parasitäre Streuung ist unerwünscht aber leider unvermeidlich. Sie setzt sich im wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen:

Blindstreuung entsteht durch das Kollimationssystem, das Strahlfenster oder den Probenhalter.

Matrixstreuung entsteht durch die kurzreichweitige Elektronendichtefluktuationen des Matrixmaterials.

Die Korrektur der Blindstreuung und die damit verbundenen Probleme sind in [32, 45, 48] und [49] ausgiebig beschrieben. Prinzipiell wird dabei die Intensität der Blindmessung I_B mit dem Transmissionskoeffizienten t der Probe gewichtet und von der Probenintensität I_P subtrahiert:

$$I_K(m) = I_P(M) - t \cdot I_B(m). \quad (3.39)$$

Die Bestimmung des Transmissionskoeffizienten t ist jedoch nicht trivial, weil hierzu keine wirklich genaue Methode existiert. Ein Indikator für die korrekte Wahl dieses Koeffizienten ist der in Abbildung 3.11 erkennbare Reflex in der Blindstreuurve, der auf eine nicht vollständig entfernbare Verunreinigung des Berylliumfensters der Kamera zurückzuführen ist. Dieser zunächst ärgerliche erscheinende apparative Defekt ist hier hilfreich: von der Probenstreuurve wird genau soviel abgezogen, daß der Reflex vollständig verschwindet und sich auch nicht in seiner negativen Form in der Streuurve bemerkbar macht.

Nach der Blindsteukorrektur wird der Einfluß der Matrixstreuung korrigiert. Dazu wird die Streuurve in der aus Gleichung (3.18) folgenden Porodaufragung gezeichnet und die Geradensteigung bestimmt. Hier ist allerdings noch der Effekt der Schlitzlängenverschmierung zu berücksichtigen und deshalb ist $I(h) \cdot h^3$ gegen h^3 aufzutragen [28]. Die Streuurve wird um die Größe der Geradensteigung verringert.

3.6.2 Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelmessungen

Die Kleinwinkelmessungen wurden mit beiden Probenserien TKM 528 und TKM 578 zu allen PANi-Konzentrationen durchgeführt; damit stehen zu jeder Serie Daten von Proben mit gewichtsbezogenen Füllfaktoren von 5.3% bis

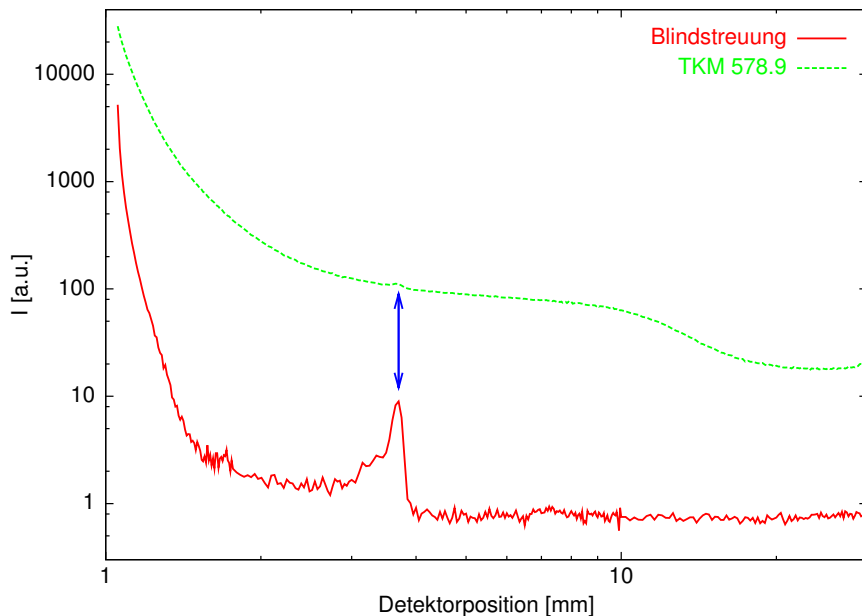


Abbildung 3.11: Vergleich einer Blindmessung mit einer Probenmessung: der aus einem apparativen Defekt resultierende Peak in der Blindstreu Kurve wird zur Korrektur der Meßdaten genutzt.

41.6% PANi-Konzentration zur Verfügung. Zusätzlich wurde eine Probe des reinen Matrixmaterials PMMA vermessen.

Streukurven

Die rohen Streukurven der Proben mit der jeweils höchsten PANi-Konzentration einer Probenserie sind im Vergleich zu einer Matrixmessung in Abbildung 3.12 dargestellt. Diese Kurven wurden lediglich über die Einzelmessungen gemittelt, es fand keine weitere primäre Datenverarbeitung statt. Insbesondere sind die gezeigten Daten nicht blindstreu korrigiert und die Detektorposition

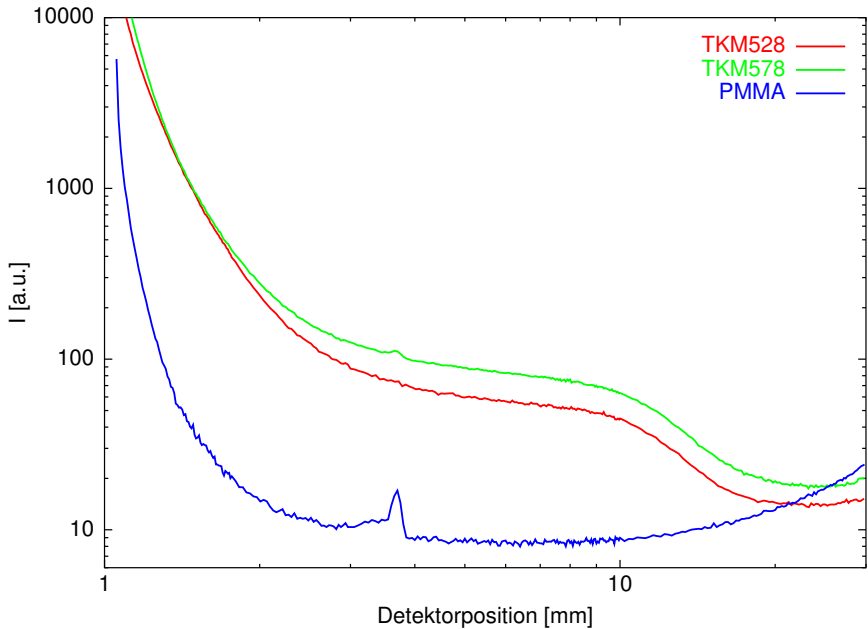


Abbildung 3.12: Unbehandelte Meßdaten (nur gemittelt): Matrixmessung im Vergleich zu den Proben mit dem jeweils höchsten Füllfaktor in beiden Serien. Insbesondere in der Streukurve der Matrix ist der Defekt-Peak der Apparatur gut erkennbar.

wurde nicht in Streuvektoren umgerechnet. Ebenso wurde die Skalierung der gemessenen Intensität nicht verändert.

Deutlich erkennbar ist der qualitativ ähnliche Streukurvenverlauf der beiden PANi-Proben. Im Vergleich dazu zeigt das Matrixmaterial PMMA eine wesentlich geringere Streuintensität. Ohne explizite Berechnung des für die Streuung verantwortlichen Elektronendichtekontrastes $\Delta\rho$ zwischen PANi und PMMA ist erkennbar, daß dieser für Röntgenkleinwinkelexperimente mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufbau hinreichend groß ist und einen deutlichen Effekt bewirkt.

Zur weiteren Auswertung wurden die Streukurven zunächst vom inkohären-

ten Streuuntergrund und der Kamerastreuung befreit (Blindstreukorrektor). In Abbildung 3.13 sind die korrigierten Intensitäten der Messungen beider Probenreihen zu allen Konzentrationen logarithmisch skaliert gegen den ebenfalls logarithmisch skalierten Streuvektor aufgetragen. Jede Streukurve verfügt über eine Dynamik von etwa vier Größenordnungen; der Bereich der h -Vektoren überdeckt etwa drei Größenordnungen. Alle Kurven lassen sich dabei in zwei signifikante Anteile zerlegen: der Bereich für $h < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ entspricht einer Primärstrahlaufweitung, die durch Guinier-Plots oder die Anpassung von Partikel-Größenverteilungen ausgewertet werden kann. Der zweite Teil der Kurven bei $3 \text{ nm}^{-1} > h > 0.3 \text{ nm}^{-1}$ besteht aus einem Plateau, das in eine leicht abfallende Flanke mündet. Damit ähnelt dieser Abschnitt dem in Abbildung 3.7 dargestellten typischen Verlauf einer Partikelstreukurve. Aber auch ein durch Verschmierungseffekte verbreiteter Bragg-Reflex (interpartikuläre Streuung) kommt hier als mögliche Ursache in Frage.

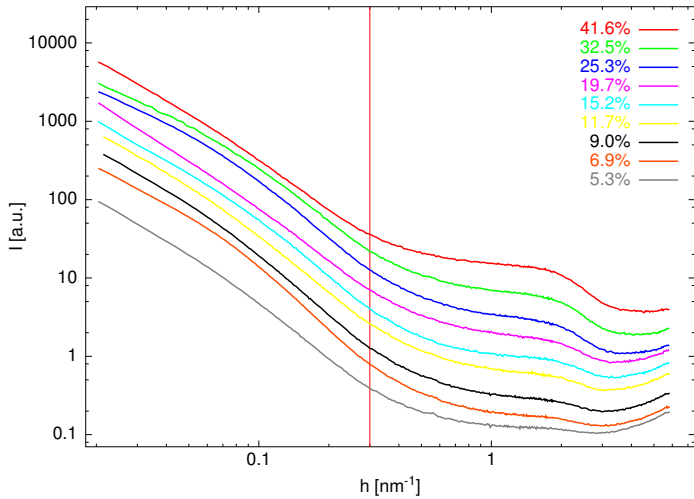
Für $h > 3 \text{ nm}^{-1}$ steigt die Intensität wieder an. In diesem Bereich werden kurzreichweitige Elektronendichtefluktuationen relevant, die üblicherweise der Grund für Röntgenreflexe sind, die bei der Betrachtung größerer Winkel sichtbar werden. Dieser Bereich ist deshalb nicht Gegenstand der Kleinwinkeluntersuchungen.

Nach einer kurzen Betrachtung der Invarianten der Kleinwinkelstreuung werden die beiden relevanten Bereiche der Streukurve $h < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ und $3 \text{ nm}^{-1} > h > 0.3 \text{ nm}^{-1}$ im folgenden getrennt untersucht.

Invariante

Nach Gleichung (3.10) kann die Invariante als Fläche unterhalb der Streukurve in der Auftragung $h \cdot I(h)$ gegen h ermittelt werden. In Abbildung 3.14 wurde die Invarianten-Auftragung exemplarisch am Beispiel einer Probe der Serie TKM578 durchgeführt. In dieser Darstellung wird ebenso wie aus der einfachen Auftragung der Streukurven in Abbildung 3.13 deutlich, daß zwei relevante Regionen zu betrachten sind, deren Grenze sich ungefähr bei $h = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ befindet. Das auffälligste Merkmal dieser Invariantendarstellung ist das Maximum h_{max} , das unabhängig von Serie und Füllfaktor bei 1.7 nm^{-1} liegt. Daß in dieser Auftragung ein solches Maximum durch einen Bragg-Reflex in der Streukurve entsteht, ist wegen des zugehörigen Intensitätsmaximums unmittelbar einsichtig. Die nach (3.15) unter Berücksichtigung des Streuuntergrundes angepaßte Guinier-Kurve zeigt, daß auch für diese Näherung ein solches Maximum erwartet wird und deshalb hier keine unmittelbare Aussage über den Ursprung der Streuung möglich ist. Falls es sich um Partikelstreuung handelt, liefert eine einfache Extremwertrechnung eine Relation zwischen der

TKM528



TKM578

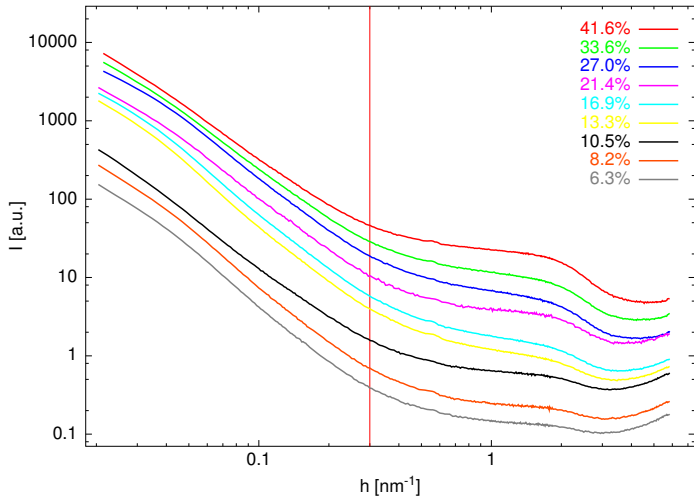


Abbildung 3.13: Blindstrekorrigierte Streukurven der Probenserien TKM528 und TKM578. Für die gemeinsame Darstellung aller Messungen wurden die Intensitäten durch konstante Faktoren skaliert.

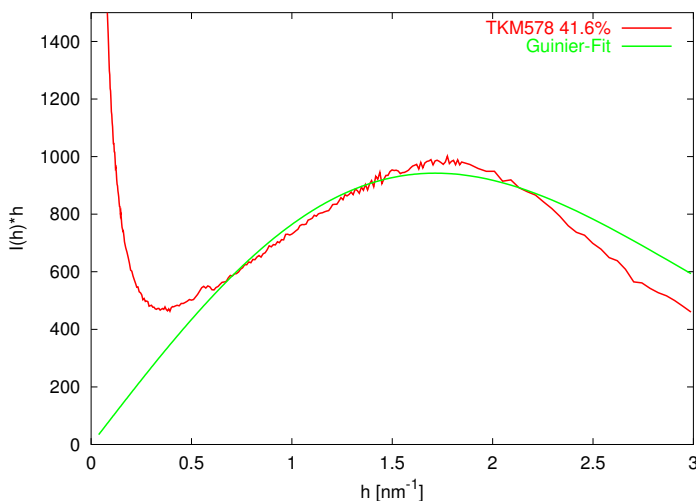


Abbildung 3.14: *Invariantenauftragung einer Streukurve der Serie TKM578.*

Lage des Maximums und dem Guinierradius:

$$h_{max} = \frac{\sqrt{1.5}}{R_G}. \quad (3.40)$$

Mit dem vorher bestimmten Wert des Maximums entspricht das $R_G = 0.7 \text{ nm}$.

Abbildung 3.15 zeigt den vorderen Teil der Invariante für $h < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ in logarithmisch skaliertem Auftragung. In diesem Bereich existiert deutliche Streuintensität aber kein weiteres Maximum. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Streuung von mehr als eine Teilchensorte erzeugt wird. Auch die Oberflächenstreuung großer Strukturen (Porodstreuung) kann hier schon deutlichen Einfluß zeigen.

Da der Wert der Invariante unabhängig von strukturellen Partikelmerkmalen ist, kann das Integral (3.11) zur Normierung der Streukurven oder der nach (3.21) bestimmten Größenverteilungen genutzt werden und so eine wertvolle Information liefern. Das Maximum der Streukurven zwischen 0.3 nm^{-1}

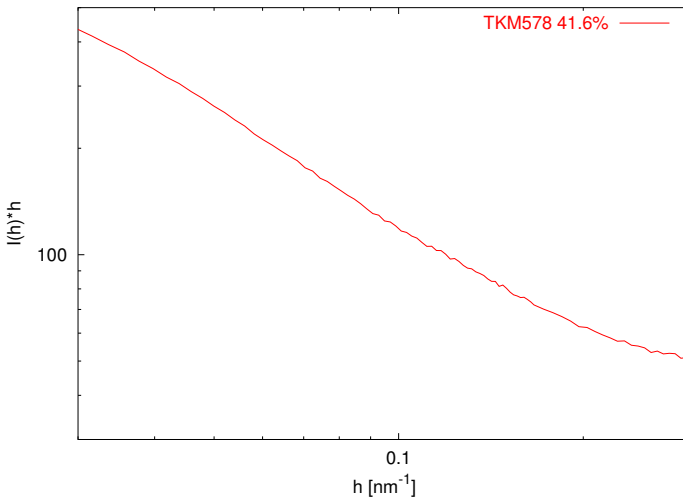


Abbildung 3.15: Logarithmische Darstellung der Invariantenauftragung einer Streukurve der Serie TKM578 für $h < 0.3 \text{ nm}^{-1}$.

und 3 nm^{-1} ist offensichtlich mit dem PANi-Füllfaktor korreliert. Deshalb wurde dieser Bereich der Invariante zur Integration herangezogen, nachdem die Streukurven zuvor durch quadratische Anpassung des Bereichs $h > 3 \text{ nm}^{-1}$ von der inkohärenten Matrixstreuung befreit wurden. Zur exakten Bestimmung der Invarianten ist es notwendig, die Intensität für $I(0)$ zu bestimmen. Mit einem bekannten Streumodell ist die Extrapolation dieses Wertes möglich. In Ermangelung eines besseren Modells wurden Guinier-Anpassungen wie in Abbildung 3.14 durchgeführt und im Bereich von 0 nm^{-1} bis 0.5 nm^{-1} als Ersatzstreukurvenverlauf angenommen. Die gewonnenen Ergebnisse werden zur Analyse der aus dem Streukurvenverlauf für $h < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ berechneten Verteilungsfunktionen genutzt.

Auswertung I: $h > 0.3 \text{ nm}^{-1}$

Wie bereits bei der Beschreibung der Streukurven und der Invariantenbetrachtung erwähnt, ist zunächst der Ursprung des Streukurvenverlaufs im Bereich

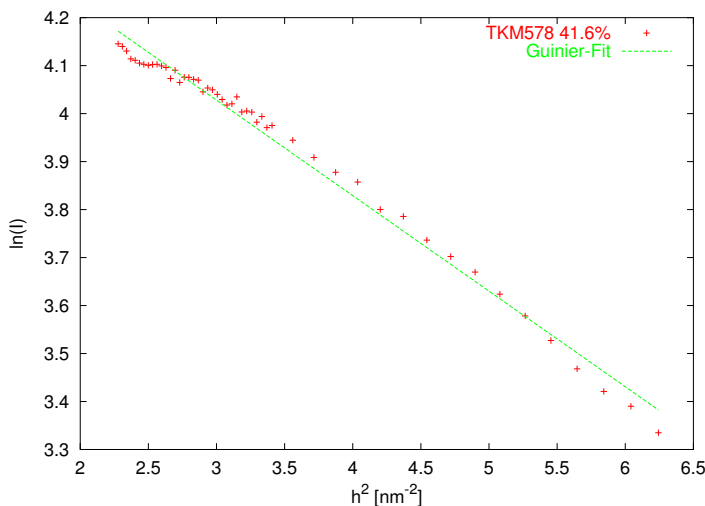


Abbildung 3.16: Guinier-Anpassung am Beispiel einer Probe der Serie TKM578.

$h > 0.3 \text{ nm}^{-1}$ nicht klar, da er sowohl von partikulärer als auch von interpartikulärer Streuung induziert sein kann. Für eine erste Analyse wurde deshalb zunächst der Bereich zwischen $0.25 \text{ nm}^{-1} > h > 0.15 \text{ nm}^{-1}$, wie in Abbildung 3.16 dargestellt, gemäß (3.15) einer Bestimmung des Gyrationradius unterzogen. Die so bestimmten Gyrationradien liegen unabhängig von Füllfaktor und Probenserie zwischen 0.8 nm und 0.9 nm , was im Falle kugelförmiger Partikel nach (3.16) einem Radius zwischen 1.03 nm und 1.16 nm entspricht. Die durch Geradenanpassung ermittelten Gyrationradien liegen über den aus den Maxima der Invarianten ermittelten Werten, obwohl der Zusammenhang zwischen der Position des Invarianten-Maximums und R_G in (3.40) durch die Ableitung der Guinier-Formel bestimmt wurde. Auch in Abbildung 3.14 ist gut erkennbar, dass eine Guinier-Kurve dem Verlauf der Invarianten insbesondere im abfallenden Bereich nicht exakt zu folgen vermag. Das verwendete Streumodell eignet sich also nicht zur exakten Erklärung des Kurvenverlaufs im hier betrachteten Bereich.

Da es sich bei dem verwendeten Goniometer um eine Kratky-Kamera mit Schlitzkollimation handelt, muß zur Untersuchung der Fragestellung, ob die

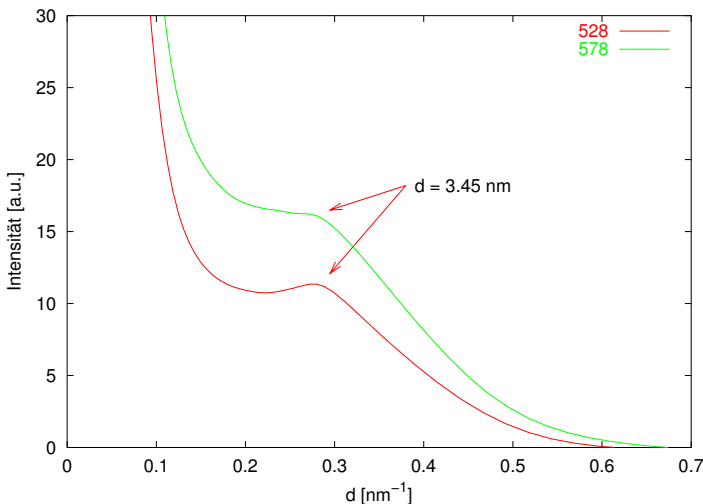


Abbildung 3.17: Entschmierte und geglättete Streukurven.

beobachtete Struktur eher einem Reflex entspricht, zunächst die Streukurve entschmiert werden. Dazu wurde das durch Gleichung (3.36) beschriebene Werkzeug eingesetzt. Für die beiden höchsten Füllfaktoren sind die Ergebnisse in Abbildung 3.17 zu sehen. In dieser Darstellung ist für die Probe der Serie TKM578 an der Position des vermuteten Reflexes ein Plateau in der Streukurve sichtbar; für TKM528 erscheint ein Reflex. Die Reflexposition entspricht einem charakteristischen Abstand von 3.45 nm. Damit liegt er in der Nähe eines Reflexes, der bei einer früheren Messung an einer flüssigen PANi-Dispersion im leitfähigen Zustand an einer Kleinwinkel-Beamline des Hasylab beobachtet wurde. Die Position des dort registrierten Reflexes entspricht 3.14 nm. Für Dispersionen mit unprotoniertem PANi konnten während dieser Übersichtsmessungen am Hasylab keinerlei Reflexe und auch sonst keine Streuung beobachtet werden. Weitergehende Auswertungen waren damals wegen des mangelnden Elektronendichtekontrastes zum Lösungsmittel nicht möglich.

Die Maxima der entschmierten Kurve und der flüssigen Dispersion der Hamburger Messung machen klar, daß Bragg-Streuung in jedem Fall an der

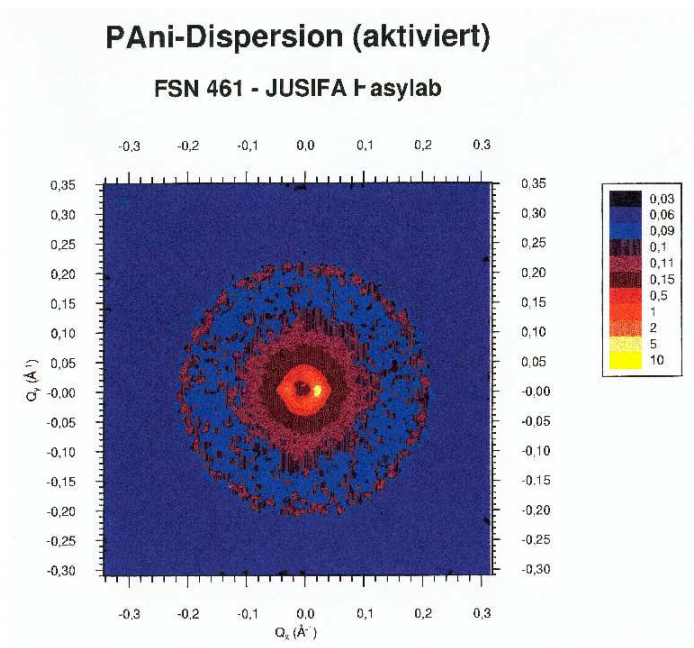


Abbildung 3.18: 2D-Kleinwinkel-Streukurve einer flüssigen PAni-Dispersion, gemessen an der JUSIFA-Beamline des Hasylab in Hamburg. Die Rotationssymmetrie der Messung entspricht der räumlichen Isotropie des Probensystems.

Entstehung der Streuung in diesem Bereich beteiligt ist. PEDERSEN erinnert in ähnlicher Situation in [54] an das Streuverhalten amorpher Festkörper mit Überstruktur, daß sich allgemein mit Gleichung (3.20) beschreiben läßt. Die Streuintensität ist also dem Quadrat des Partikelformfaktors und einem zusätzlichen Strukturfaktor $S(h)$ proportional. KALER berechnet in [55] die Strukturfaktoren für unterschiedliche Potentiale. In allen Beispielrechnungen

zeigt sich ein Maximum im Strukturfaktor zwischen $2 < hR < 4$. Für die oben ermittelten formfaktorabhängigen Guinier-Radii von rund 1 nm bedeutet dies, daß sie aus einem stark durch den Strukturfaktor beeinflussten Bereich der Streukurve gewonnen wurden und der ermittelte Radius allenfalls als Maß für die Größenordnung der beteiligten Streuer interpretiert werden darf. Die Extraktion des Partikelformfaktors ist unmittelbar aus den Streukurven nicht möglich.

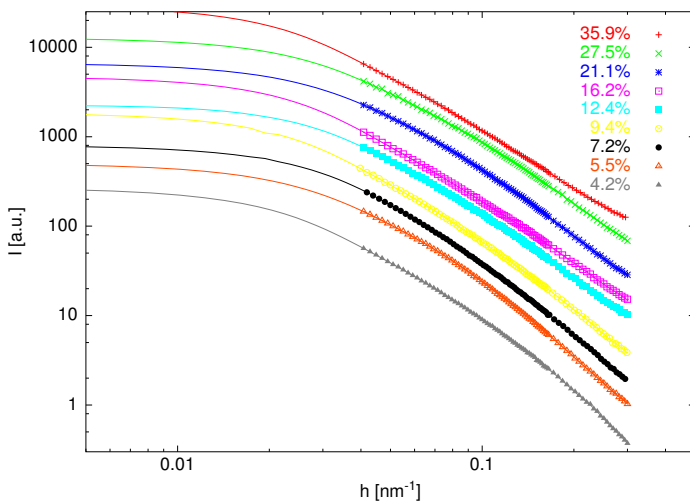
Auswertung II: $h < 0.3 \text{ nm}^{-1}$

Der Streukurvenbereich für $h < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ wurde durch die Anpassung von Größenverteilungen mit dem bereits beschriebenen SIM-Verfahren (Abschnitt 3.4.1) ausgewertet. Da die Form der Streuer nicht bekannt ist, wurden sie als kugelförmig angenommen. Mit der Transformation (3.14) lassen sich die Ergebnisse auf Partikel ellipsoider Gestalt übertragen, wodurch viele einfache Körperformen angenähert werden können. Wie schon die Invariantendarstellung wegen fehlender Maxima vermuten läßt, versagt die Guinier-Auswertung hier, weil die Auftragung $\ln(I)$ gegen h^2 in diesem Meßbereich keine Gerade liefert. Die Gründe dafür werden nach der SIM-Auswertung klarer.

Nach den Überlegungen von Krauthäuser in [40] sollte für die Auflösung im Ortsraum eine Diskretisierung gewählt werden, so daß $\Delta R < \pi/h_{max}$ gilt. Außerdem liegen die größten noch auflösbaren Strukturen bei etwa $D_{max} \leq \pi/h_{min}$. Im vorliegenden Fall entspricht dies einem D_{max} von etwa 84 nm und mehr als 105 Punkten. Diese Angaben sind als Anhaltspunkt für die Wahl der Parameter zu verstehen. Tests unterschiedlicher Parametersätze führten zum Einsatz von 380 Ansatzfunktionen im Ortsraum im Bereich zwischen]0 nm-109.5 nm]. Diese Konfiguration ermöglicht den Einzellösungen gute Konvergenz bei moderatem Rechenzeitverbrauch. Eine Gesamtlösung wurde als hinreichend "gut" bewertet, wenn die Hinzunahme weiterer Lösungen nicht zu einer erkennbaren Veränderung der Verteilungsfunktion beitrug. Dieser Zustand war ab einer Anzahl von etwa 2000 Lösungen stets erreicht. Die Rechnungen wurden ab etwa 3000 ermittelten Lösungen abgebrochen und in einem Fall wurden über 28000 Lösungen eingesammelt. In Tabelle 3.1 sind die Summe der Einzellösungen und die Gesamtverweildauer auf den jeweiligen Rechnern angegeben.

Die in Abbildung 3.19 visualisierte Anpassung an die Meßkurven wird durch die in Abbildung 3.20 gezeigte Partikel-Anzahlverteilung der beiden Meßreihen erreicht. In den Verteilungskurven ist für beide Serien eine deutlich ausgeprägte Struktur zwischen 3 nm und 16 nm erkennbar; zwischen 13 nm und 21 nm taucht eine zweite, deutlich schwächere Struktur auf. Die Betrachtung

TKM528



TKM578

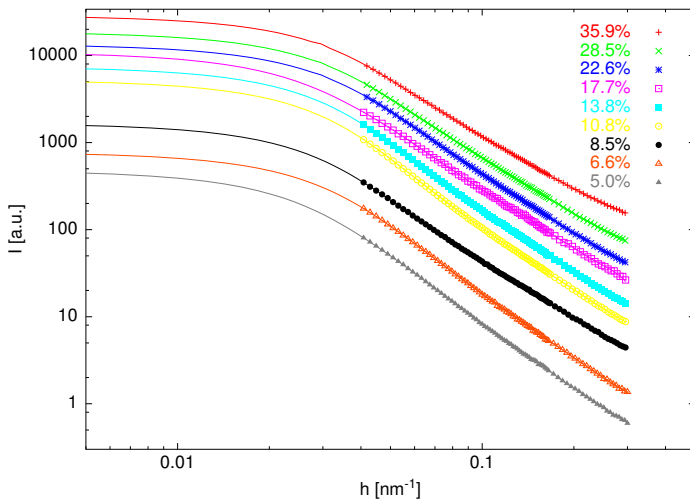


Abbildung 3.19: Willkürlich skalierte Anpassungen der flood-Rechnungen an die gemessenen Kleinwinkelstreudaten.

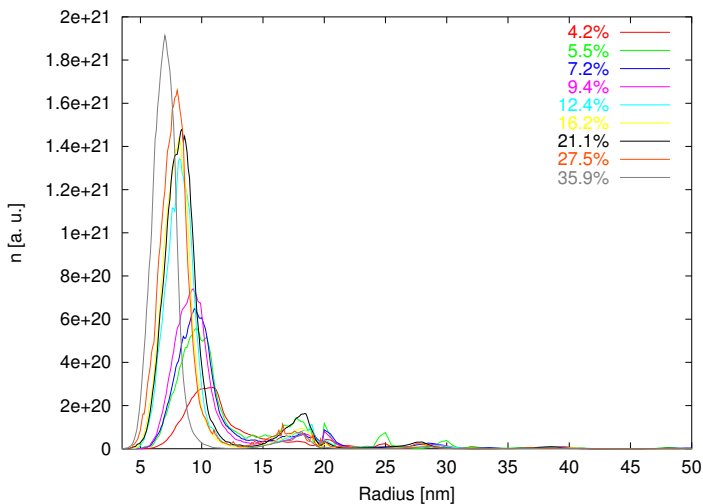
TKM528		
PAni Gew.%	Lösungen	Laufzeit [Tage]
5.3	28642	16
6.9	6768	3.5
9.0	8347	5
11.7	7305	3
15.2	6206	5
19.7	8173	5
25.3	8625	4.5
32.5	4128	3
41.6	3989	7
TKM578		
PAni Gew.%	Lösungen	Laufzeit [Tage]
6.3	3897	3
8.2	5744	5
10.5	4498	4
13.3	3080	4
16.9	6825	9
21.4	6332	10
27.0	3379	4
33.6	3054	4
41.6	3365	4

Tabelle 3.1: Zur Veranschaulichung des Rechenzeitbedarfs: Anzahl der Einzellösungen und benötigte Rechenzeit (brutto) zu jeder Probe.

tion bei größeren Radien zeigt, daß auch hier noch Anteile zur Anpassung eingeschaltet werden müssen (Abbildung 3.21). Wegen ihrer Größe dürfte es sich dabei bereits um eine Mischung aus Materialinhomgenitäten und Oberflächenartefakten handeln. Eine eindeutige Zuordnung dieser Strukturen ist hier nicht möglich. Die beobachtete Überlagerung von Streuanteilen ist auch verantwortlich für die fehlende erkennbare Gerade in der Guinierauftragung.

Die kräftigere der beiden Hauptstrukturen bei kleinen Radien wächst systematisch mit der Pani-Konzentration, für die zweite und alle weiteren Strukturen ist es nicht möglich, eine solche Aussage zu machen. Im Vergleich der beiden Serien wirken die Verteilungen der Serie TKM578 „ruhiger“ als die der Serie TKM528.

TKM528



TKM578

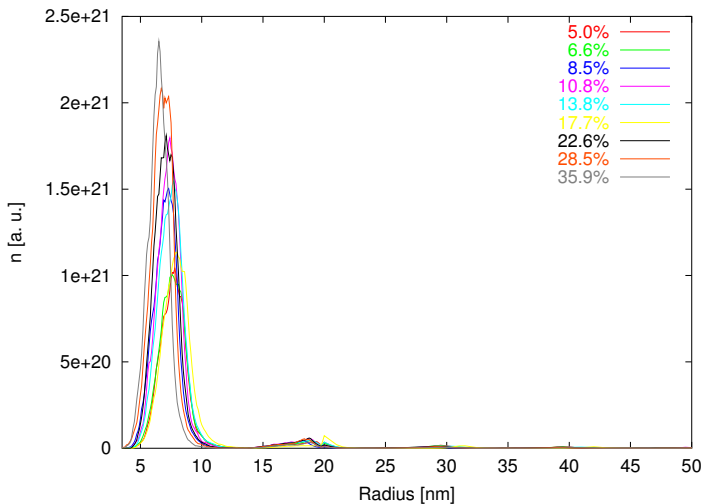


Abbildung 3.20: Ergebnisse der flood-Rechnungen: Anzahlverteilungen der Partikelradien der beiden Probenreihen TKM528 und TKM578 auf die Invariante normiert.

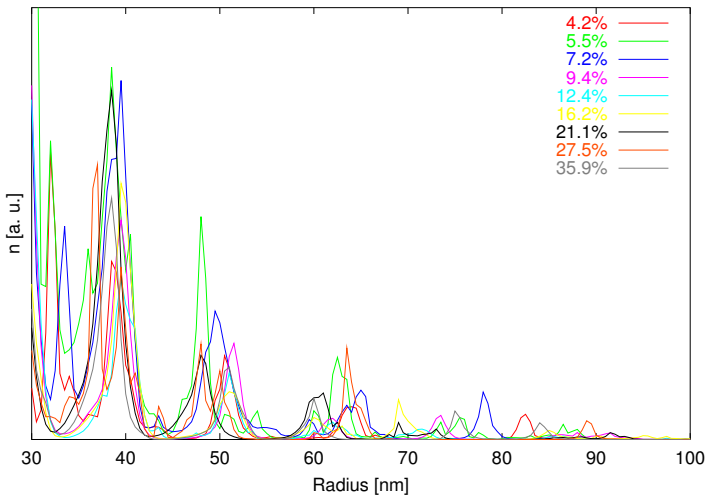


Abbildung 3.21: Willkürlich skalierte Anzahlverteilungen der Serie TKM528 für Partikelradien ≥ 30 nm. Deutlich sind weitere Strukturen erkennbar.

Die in Abbildung 3.20 dargestellten Verteilungsfunktionen sind durch die Ergebnisse der Integration über die Invarianten des *Peaks* ihrer Streukurven normiert. Dieser Peak gehört aber nicht zu dem Teil der Streukurve, aus dem die Verteilungsfunktionen berechnet wurden. Er ist der Repräsentant des im letzten Abschnitt identifizierten Strukturfaktors, dessen Auftreten mit der Präsenz von leitfähig protoniertem PANi verbunden ist. Unter der Prämisse, daß die in den auf diese Invarianten normierten Verteilungsfunktionen beobachteten Strukturen durch PANi-Partikel hervorgerufen werden, erwartet man also auf den ersten Blick in der Darstellung vom Füllfaktor unabhängige Partikelzahlen. Dazu muß die Anzahlverteilung allerdings zuvor mit dem Partikelvolumen gewichtet werden. Anders formuliert muß das in der ersten Struktur vorhandene Volumen nach der Normierung füllfaktorunabhängig sein:

$$\frac{4\pi}{3} \int_3^{16} n(r) dr^3 \approx konst. \quad (3.41)$$

Das Ergebnis dieser Integration ist für beide Probenreihen in Abbildung 3.22 in Abhängigkeit vom Füllfaktor grafisch dargestellt. Die in dieser Abbildung erkennbaren durchgezogenen Linien zeigen die Durchschnittswerte über alle

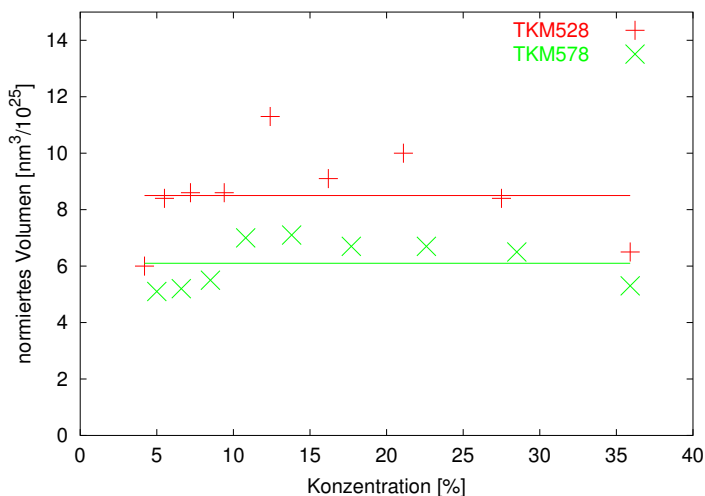


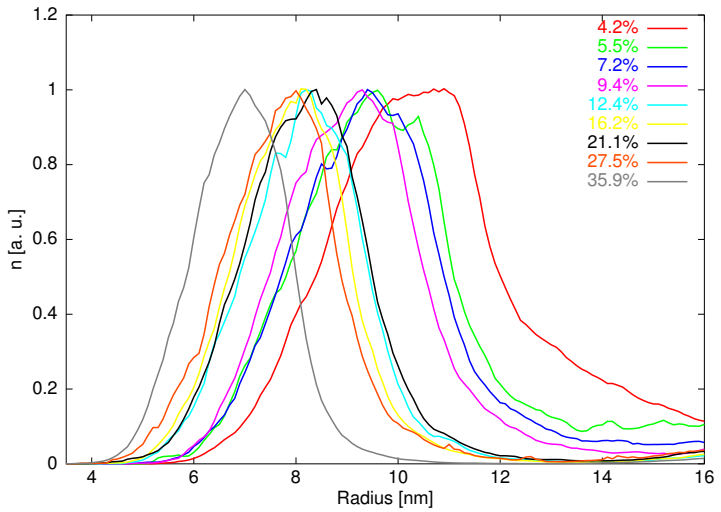
Abbildung 3.22: Grafische Darstellung des zur ersten Struktur gehörigen normierten Volumens für beide Serien. Die durchgezogene Linie entspricht den Mittelwerten der Serien.

Verteilungen einer Serie. Für beide Probenserien beträgt die mittlere Abweichung vom Mittelwert rund 12%, was in Anbetracht der potentiellen Fehler insbesondere bei der Bestimmung des Invariantenintegrals als gute Übereinstimmung zu bezeichnen ist.

Zur besseren optischen Vergleichbarkeit der Konzentrationsserien wurden die Verteilungskurven auf die Maxima der Hauptstruktur normiert (Abbildung 3.23). Innerhalb einer Serie verschieben sich die Strukturen zu kleineren Radien. Der Vergleich zwischen beiden Serien zeigt, daß dieser Effekt für TKM578 weniger stark ausgeprägt ist als für TKM528.

Zur Verdeutlichung der Kleinwinkelergebnisse wurden die Schwerpunkte der ersten Struktur der Verteilungskurven bestimmt und in Abbildung 3.24 durch Auftragung der Radii gegen die Füllfaktoren dargestellt. Als Resultat ist deutlich die Abnahme der Partikelgröße mit zunehmendem Füllfaktor erkennbar.

TKM528



TKM578

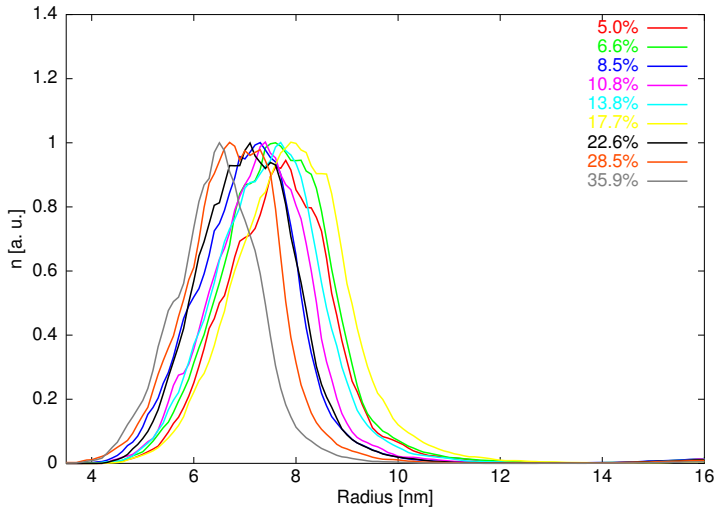


Abbildung 3.23: Zur besseren Übersicht vergrößerte und normierte Darstellung der ersten Struktur aus Abbildung 3.20. Deutlich ist die Abnahme der Partikelradien mit steigendem Füllfaktor erkennbar.

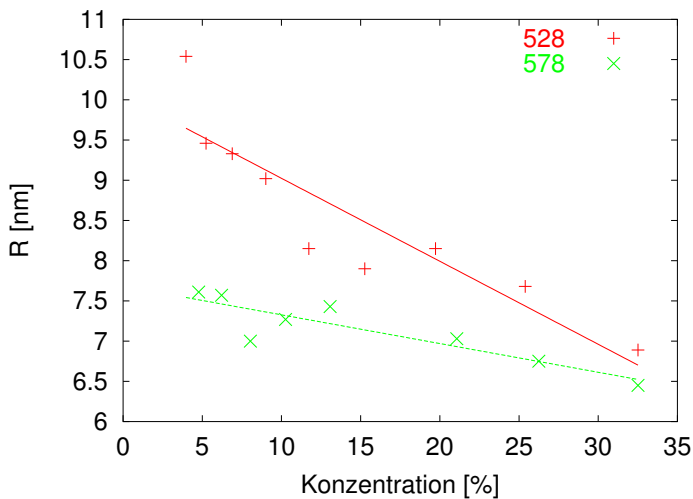


Abbildung 3.24: Aus den Ergebnissen der flood-Rechnungen ermittelter Schwerpunktradius der ersten Struktur in Abhängigkeit vom Volumenfüllfaktor. Der Schwerpunktradius der PANi-Partikel innerhalb der PMMA-Matrix nimmt mit steigendem Füllfaktor ab.

4 Dielektrische Spektroskopie

Mittels Dielektrischer Spektroskopie wurden durch PELSTER Dispersionen von stöchiometrisch protoniertem PANi in einer nichtleitfähigen Matrix¹ auf ihren Ladungstransport untersucht [12, 13, 14]. Zwei voneinander unabhängige Modellrechnungen ergaben leitfähige Bereiche mit einem Durchmesser von etwa $d_L \simeq 8$ nm, die von einer Barrierendicke von $s \simeq 1.4$ nm umgeben sind. Zum Vergleich mit diesen Messungen und zur Unterstützung der Kleinwinkeluntersuchungen wurde dieses Verfahren auch auf die Pani/PMMA-Blends angewandt.

4.1 Experimenteller Aufbau

Die Apparatur zur Durchführung der Dielektrischen Messungen erlaubt die Spektroskopie im Frequenzbereich zwisch 5 Hz und 2 GHz über den Temperaturbereich zwischen 100 K - 500 K.

Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Kombination der für den Meßaufbau genutzten Komponenten. Als Meßzelle dient ein modifizierter Plattenkondensator aus zwei runden, nickelbeschichteten Kondensatorplatten mit einem Durchmesser von 13mm. Die Platten sind mit den Innenleitern der Zuleitungskabel verbunden. Die Kabelschirmung ist mit der metallischen Meßkammer verbunden, in der sich der Plattenkondensator befindet. Den Kern der Anlage bilden die beiden Netzwerkanalysatoren HP3577B und HP8753D von HEWLETT PACKARD. Sie dienen als Signalquellen und Detektoren. Der Einsatz von zwei Analysatoren ist wegen der Breitbandigkeit des von PELSTER entwickelten und in [14, 15] beschriebenen Verfahrens erforderlich. Zur Messung des vollständigen Spektrums muß während der Messung zwischen beiden Analysatoren umgeschaltet werden. Diese Aufgabe erledigen zwei hochwertige bistabile Relais HP8765D. Den Frequenzbereich von 5 Hz -20 MHz über-

¹ Als Matrixmaterial diente PETG, das auf PET (Polyethylenterephthalat) basiert.

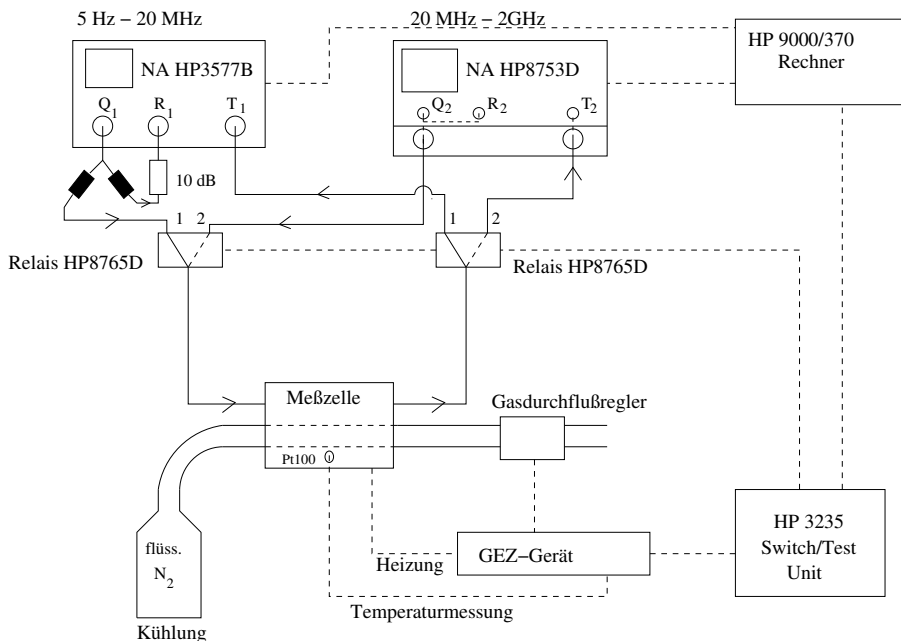


Abbildung 4.1: Meßaufbau zur Dielektrischen Spektroskopie.

nimmt der Analysator HP3577B, zwischen 20 MHz - 2GHz mißt der Analysator HP8753D. Die Steuerung der Relais und die Temperaturregelung über das GEZ-Gerät² leistet der Switch/Test-Unit HP3235. Die Temperatur der Meßzelle wird durch Stickstoffkühlung und Widerstandsdrathheizung variiert und durch einen unmittelbar auf Probenniveau angebrachten PT100-Sensor gemessen. Heiz- und Kühlrateneinstellung sowie Temperaturkontrolle sind Aufgabe des GEZ-Gerätes. Ein Program von SCHROEDER, daß auf den Switch geladen wird, implementiert einen PID-Regler und steuert die Temperaturen in der Meßzelle an.

Die Messungen werden vollautomatisch durchgeführt und über die HP9000-

² Benannt nach seinen Entwicklern: Grünert, Enders, Zorn.

/370-Workstation kontrolliert. Die Netzwerkanalysatoren und der Switch verfügen über eigene Prozessoren und eigenen Speicher; sie sind über einen HP-IP-Bus untereinander und mit der Workstation verbunden. Bei Start einer Messung werden die Geräteeinstellungen und das PID-Programm auf die Analysatoren bzw. den Switch geladen und dort gespeichert. Die eigentliche Messung wird durch einen Trigger ausgelöst. Nach der Messung werden die aufgenommene Phase und die Dämpfung zur Workstation übertragen und dort gespeichert. Erst der Einsatz entsprechender Auswertesoftware übersetzt die Rohdaten in für Physiker verständliche Information. Ursprünglich kam die in *Rocky Mountain Basic* geschriebene Auswertesoftware ebenfalls auf der Workstation zum Einsatz. Zwischenzeitlich wurden die Programme plattformunabhängig in *Java* mit graphischer Benutzeroberfläche reimplementiert, wodurch die Auswertung auf jedem Standard-PC mit Java-Virtual-Machine problemlos möglich ist.

4.2 Theorie

4.2.1 Grundlagen

Unter Vernachlässigung nichtlinearer Terme läßt sich für die dielektrische Verschiebung \vec{D} in einem isotropen System

$$\vec{D} = \epsilon^* \epsilon_0 \vec{E} \quad (4.1)$$

in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke \vec{E} schreiben. Hier ist ϵ^* die komplexe dielektrische Funktion des Materials und ϵ_0 die dielektrische Permeabilität des Vakuums³. Die Polarisation \vec{P} des Materials ergibt sich aus Formel (4.1) durch Subtraktion der dielektrischen Verschiebung des Vakuums $\vec{D}_0 = \epsilon_0 \vec{E}$:

$$\vec{D} - \vec{D}_0 = (\epsilon^* - 1) \epsilon_0 \vec{E} = \chi^{mat} \vec{E} = \vec{P}. \quad (4.2)$$

$\chi^{mat} = (\epsilon^* - 1) \epsilon_0$ entspricht der Suszeptibilität des Materials.

Nach [51] kann unter Berücksichtigung des zur Änderung der Polarisation beitragenden Stromdichteanteils \vec{j}_{mat} ein Zusammenhang zwischen der komplexen dielektrischen Funktion $\epsilon^* = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ und der komplexen Leitfähigkeit $\sigma^* = \sigma_1 + i\sigma_2$ hergestellt werden. Zunächst gilt

$$\vec{j}_{mat} = \frac{d\vec{P}}{dt}. \quad (4.3)$$

³ $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Unter Berücksichtigung eines periodischen äußeren Feldes $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ und des verallgemeinerten Ohmschen Gesetzes

$$\vec{j}_{mat} = \sigma^* \omega \vec{E} \quad (4.4)$$

gilt

$$\epsilon^* = 1 - i \frac{\sigma^*}{\epsilon_0 \omega}. \quad (4.5)$$

4.2.2 Die Debye-Funktion

Die Verschiebung der negativen Elektronenwolke relativ zum positiven Atom- oder Moleküllern im elektrischen Feld erfolgt wegen der geringen Elektronenmasse quasi instantan ($< 10^{-12}$ s). Das gilt ebenfalls für die Verschiebung der Atome zueinander. In beiden Fällen wirken Rückstellkräfte auf die durch das elektrische Feld verzerrten Ladungsverteilungen. Wegen der Zeitskala, die diesen Prozessen zu Grunde liegt, sind sie im UV-Bereich spektroskopierbar. Für die beteiligte Verschiebungspolarisation kann

$$\vec{P}_{ind} = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\vec{E} \quad (4.6)$$

geschrieben werden.

Für die dielektrische Spektroskopie im nutzbaren Frequenzbereich des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Aufbaus ist die Orientierungspolarisation \vec{P}_{or} der permanenten Dipole interessant. Die relevante Zeitskala erstreckt sich für die Orientierungspolarisation von 10^{-11} s bis 10^5 s (je nach Material auch darüber hinaus). In [52] findet sich für die Orientierungspolarisation

$$\vec{P}_{or}(t) = \epsilon_0(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)(1 - \Phi(t - t_1))\vec{E}. \quad (4.7)$$

Die Relaxationsfunktion $\Phi(t)$ entspricht dabei der Differenz zwischen der Polarisation $P(t)$ zum Zeitpunkt t und deren asymptotischen Grenzwert $P(t \rightarrow \infty)$. ϵ_{st} und ϵ_∞ ergeben sich aus dem Realteil der dielektrischen Funktion für die Grenzfälle $t \gg \tau$ bzw. $t \ll \tau$. Der Einschaltzeitpunkt des Feldes ist mit t_1 bezeichnet. Die Summe aus Verschiebungs- und Orientierungspolarisation ergibt die Gesamtpolarisation $\vec{P} = \vec{P}_{ind} + \vec{P}_{or}$:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\vec{E} + \epsilon_0(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)(1 - \Phi(t - t_1))\vec{E}. \quad (4.8)$$

Mit $\vec{P} = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0\vec{E}$ folgt nach [52] bei weiteren Störungen $\Delta\vec{E}_i$ und dem Übergang zu beliebigen Zeitverläufen des äußeren Feldes:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_{st} - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty e^{i\omega t} \left[-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right] dt. \quad (4.9)$$

Um zu weiteren Ergebnissen zu gelangen, müssen Annahmen über die Relaxationsfunktion gemacht werden. Als einfachste Näherung sei die Polarisation $\vec{P}(t)$ proportional zu ihrem Betrag:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\frac{1}{\tau}\vec{P}. \quad (4.10)$$

Damit folgt für die Relaxationsfunktion ein exponentielles Zerfallsgesetz:

$$\Phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.11)$$

Einsetzen von (4.11) in (4.9) führt auf die *Debye-Funktion* im Frequenzbereich:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{st} - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}. \quad (4.12)$$

Für Auswertung und Interpretation ist es leichter, Real- und Imaginärteil getrennt zu betrachten. Sie haben die Formen

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{st} - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.13)$$

und

$$\epsilon_2(\omega) = (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4.14)$$

Das Maximum von ϵ_2 liegt bei $\omega = 2\pi f_D = 1/\tau$. τ ist im allgemeinen thermisch aktiviert und es gilt:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\omega}{k_B T}}. \quad (4.15)$$

Bei niedrigen Frequenzen ($f_d \ll \frac{1}{2\pi\tau}$) nähert sich ϵ_1 dem Wert von ϵ_{st} ; bei hohen Frequenzen ($f_d \gg \frac{1}{2\pi\tau}$) nähert sich ϵ_1 dem Wert von ϵ_∞ .

4.2.3 Größenbestimmung leitfähiger Bereiche

PELSTER konnte in [12, 13, 14] dielektrische Messungen erfolgreich zur Größenbestimmung leitfähiger PANI-Bereiche in Blends einsetzen. Dieses Verfahren wird hier zur Unterstützung der Röntgenmessungen genutzt. Deshalb werden die den obigen Arbeiten zugrundeliegenden Annahmen zur Größenbestimmung im folgenden beschrieben.

Größenbestimmung aus der Hochfrequenz-DF für Proben unterhalb des Leitfähigkeitsdurchbruchs

Leitfähiges PANi sei in eine isolierende Matrix dispergiert und der Leitfähigkeitsdurchbruch ist noch nicht erreicht. Die Eindringtiefe des elektrischen Feldes beträgt nach einer Berechnung aus [14] bei 1 GHz etwa 1 mm und ist damit weit größer, als die Dimension erwarteter leitfähiger Partikel.

Die Größenbestimmung von PELSTER orientiert sich an einer Berechnung der DF isolierter leitfähiger Teilchen von CINI und ASCARELLI [56]. Für einen Kubus der Kantenlänge L mit unendlich hohen Potentialwänden und für $\omega = 0$ sowie $\pi/L \ll k_F$ erhalten sie:

$$\varepsilon_T = 1 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2}{\pi}\right)^5 \frac{m_e e^2 k_F}{\hbar} L^2. \quad (4.16)$$

m_e beschreibt die Elektronenmasse. Mit $k_F = (2\pi^2 n)^{1/3}$ (n entspricht der Konzentration der freien Ladungsträger) und unter Berücksichtigung des Polarisationsbeitrages der Atomrümpfe oder Molekülketten ε_c läßt sich ε_T schreiben als

$$\varepsilon_T = \varepsilon_c + G n^{1/3} L^2, \quad (4.17)$$

wobei sich G aus

$$G = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2}{\pi}\right)^5 \frac{m_e e^2 (3\pi^2)^{1/3}}{\hbar} = 6.09 \cdot 10^9 \text{ [m}^{-1}\text{]} \quad (4.18)$$

bestimmt.

Zuo et al. [57] schätzten ε_c aus ihren Messungen für nichtprotoniertes PANi ohne freie Ladungsträger mit einem Wert zwischen 5 und 10 ab. Die Ladungsträgerkonzentration entspricht nach [14]

$$n \leq n_{\max} = \frac{1}{V} \simeq 4 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}. \quad (4.19)$$

Zur Bestimmung der Partikelgröße aus Gleichung (4.17) wird jetzt noch die DK der Partikel benötigt: Mit zunehmendem PANi-Gehalt wird aufgrund des Mischungseffektes ein Anstieg der Hochfrequenz-DF der Proben erwartet (effektives Medium). Für ein solches effektives Medium ohne leitfähigen Kontakt zwischen den Partikeln kann z.B. die Maxwell-Wagner-Sillars-Formel zur Anwendung kommen, in der die durch freie Ladungsträger hervorgerufene Grenzflächenpolarisation explizite Berücksichtigung findet. Sie hat die Debye-Form aus Gleichung (4.12) mit

$$\epsilon_{eff} = \epsilon^* \quad (4.20)$$

$$\epsilon_{st} = \epsilon_m \left(1 + \frac{f}{D \cdot (1-f)} \right) \quad (4.21)$$

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_m \left(1 + f \cdot \frac{\epsilon_T - \epsilon_m}{\epsilon_m + D \cdot (1-f) \cdot (\epsilon_T - \epsilon_m)} \right) \quad (4.22)$$

$$\tau = \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon_m + D \cdot (1-f) \cdot (\epsilon_T - \epsilon_m)}{D \cdot (1-f) \cdot \sigma_T}. \quad (4.23)$$

f entspricht dem Volumenfüllfaktor und $\sigma_m = 0$ ist die Leitfähigkeit der Matrix mit der zugehörigen reellen Dielektrizitätskonstante ϵ_m , in die leitfähige Ellipsoide mit σ_T , ϵ_T und Depolarisationsfaktor D eingebracht werden.

Folgende Annahmen werden für die Interpretation gemacht:

- PANi liegt in Form kugelförmiger Partikel ($D = \frac{1}{3}$) vor
- Partikelleitfähigkeit⁴ $\sigma_T \geq 2000 \Omega^{-1} m^{-1}$
- $\epsilon_m = 2.3$ (PMMA)⁵
- $\epsilon_T \simeq \epsilon_m$
- $f \ll 1$

Damit ergibt sich $\tau \leq 3 \cdot 10^{-14}$ und bei $\nu_m \geq 4 \cdot 10^{12} s^{-1}$ wird ein Maximum der Dielektrischen Funktion erwartet. PELSTER bemerkt, daß das für den hier beobachtbaren Frequenzbereich $\omega\tau \ll 1$ bedeutet und keine Energie dissipiert wird. Stattdessen ist durch Polarisation der Teilchen eine auf die Frequenz des Maximums bezogene Erhöhung der reellen statischen Matrix-DK zu erwarten:

$$\epsilon_{eff}(\omega\tau \ll 1, f \ll 1) = \epsilon_m \left(1 + \frac{f}{D} \right). \quad (4.24)$$

PELSTER diskutiert auch die Grenzen dieses Modells und vermutet, daß die effektive Polarisierung vermutlich auf Grund der großen Leitfähigkeit das PANi die effektive Polarisierung unterschätzt wird. Wesentlich ist aber, daß bei tiefen Frequenzen keine Energie dissipiert werden kann. Die statische DK der PANi-Komponente wird zur Bestimmung der Partikelgrößen benötigt. Zu deren Bestimmung kommt die statistische Mischungsformel von LOOYENGA [59]

⁴ Die Mindestleitfähigkeit ergibt sich aus Messungen hochkomprimierter PANi-Pulver von SUBRAMANIAM ET AL. [58].

⁵ PELSTER: PETG mit $\epsilon_m = 3$.

zum Einsatz, die auf einem realistischeren Modell beruht, das allerdings von einer statistischen Verteilung ausgeht:

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{1/3} = f \varepsilon^{1/3} + (1-f) \varepsilon_{\text{m}}^{1/3} \quad (4.25)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_T = \left(\frac{\varepsilon_{\text{eff}}^{1/3} - (1-f)\varepsilon_{\text{m}}^{1/3}}{f} \right)^3 . \quad (4.26)$$

Auch die Gültigkeit dieses Modells ist begrenzt. Die Formel kann aber im gesamten Frequenzbereich benutzt werden, wenn der Einfluß der Grenzflächenpolarisation der freien Ladungsträger bekannt ist.

4.3 Meßergebnisse und Auswertung der Dielektrischen Spektroskopie

Die dielektrischen Messungen wurden dem verwendeten Aufbau entsprechend im Frequenzbereich von 5 Hz bis 2 GHz bei Raumtemperatur und teilweise temperaturabhängig durchgeführt. Die Proben wurden dazu entsprechend der Kondensatorgeometrie rund mit einem Durchmesser von 13 mm bei einer Dicke von ca. 1 mm präpariert. Um Meßfehler durch Oberflächenunebenheiten zu vermeiden, wurden sie vor der Messung geschliffen und poliert. Versuche, die Probenoberflächen leitfähig durch Goldbedampfung oder Silberleitlack zu kontaktieren waren wegen der schlechten Benetzbarkeit des Matrixmaterials PMMA nicht erfolgreich. Um dennoch möglichst keine Luftpinschlüsse zwischen Kondensator und Probenoberfläche zu haben, wurde dünne Kupferfolie auf die Proben gepreßt.

In Abbildung 4.2 ist der Frequenzgang des Realteils der Leitfähigkeit dargestellt. Mit zunehmender PANi-Konzentration steigt die Leitfähigkeit der Proben. Die auftretenden Plateaus sind ein Indikator für einsetzende Gleichstromleitfähigkeit. Die bei höheren Frequenzen erscheinende ansteigende Flanke deutet das Aufkommen einer Leitungsstrom-Relaxation an, wie sie bei PELSTER diskutiert wurde [14].

Aus den Einzelkurven der Abbildung 4.2 wurde die Gleichstromleitfähigkeit der Proben durch Extrapolation ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 zusammen mit den Vierpunktmessungen des Herstellers dargestellt. Wie bei der Vorstellung der Proben in Abschnitt 2.3 erwähnt, wurden die Proben durch ORMECON unmittelbar nach der Herstellung sowie 10 Monate darauf nochmals vermessen. In der Abbildung ist der in dieser Zeit erfolgte Leitfähigkeitsanstieg gut erkennbar. Nach der Lagerung wird die Serie TKM528 ab einem kritischen Füllfaktor (Volumen) von etwa 9.4% leitfähig. TKM578 ist bereits ab 6.6% leitend. Die durch die Dielektrische Spektroskopie ermittelten Leitfähigkeitswerte folgen zwar tendenziell dem Verlauf der beiden durch Vierpunktmessung bestimmten Kurven, allerdings mit deutlichen quantitativen Differenzen: die durch Extrapolation zur Frequenz 0 Hz gewonnenen Werte liegen deutlich unter denen einer Vierpunktmessung, was durch den wachsenden Einfluß von Kontaktwiderständen mit steigender Leitfähigkeit erklärbar ist. Auch PELSTER hatte dieses Problem für hochleitfähiges PANi-Material in [14]. Unterhalb des Leitfähigkeitsdurchbruchs sind die Kontaktwiderstände unkritisch. Für leitende Proben werden die Fehler aber so groß, daß insbesondere Auswertungen bezüglich thermisch aktivierter Leitungsprozesse nicht mehr möglich sind.

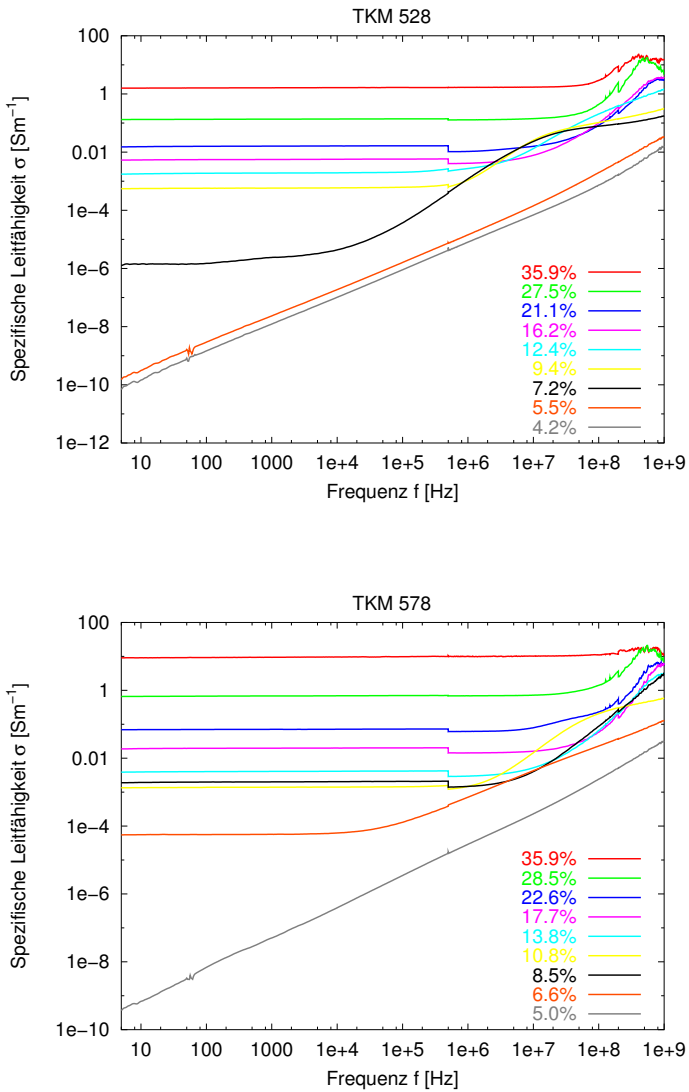


Abbildung 4.2: Realteil der spezifischen Leitfähigkeit σ der Probenserien TKM 528 und TKM 578, aufgetragen als Funktion der Frequenz f in doppeltlogarithmischer Auftragung.

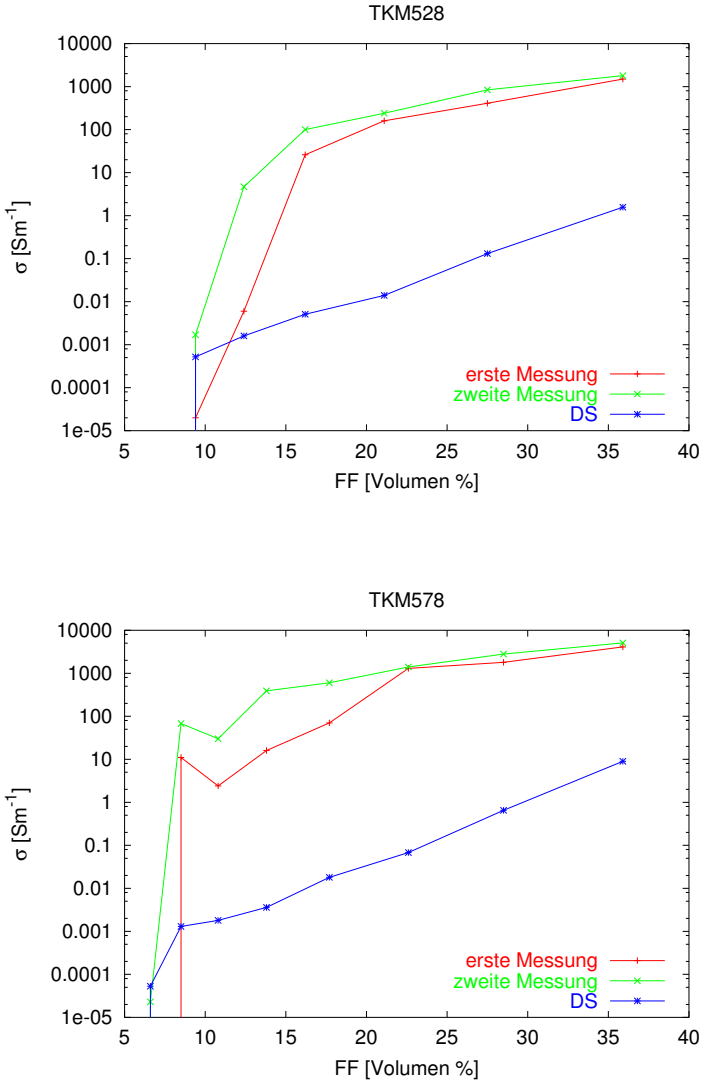


Abbildung 4.3: Spezifische Gleichstromleitfähigkeiten, bestimmt mittels Vierpunkt-messung (erste und zweite Messung) sowie extrapoliert aus den dielektrischen Messdaten (DS).

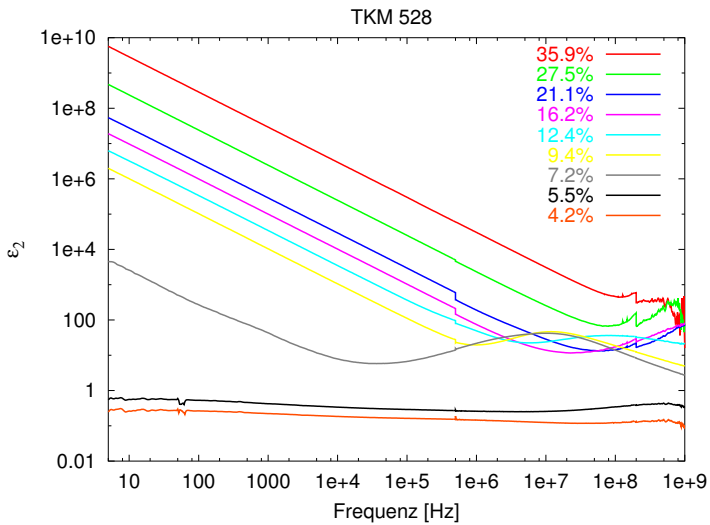
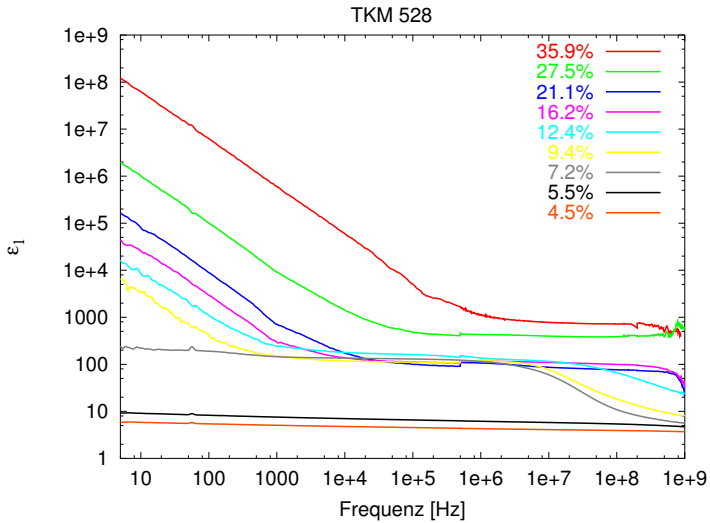


Abbildung 4.4: Real- und Imaginärteil ε_1 und ε_2 der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega, T)$ der Probenserie TKM 528, aufgetragen über der Frequenz.

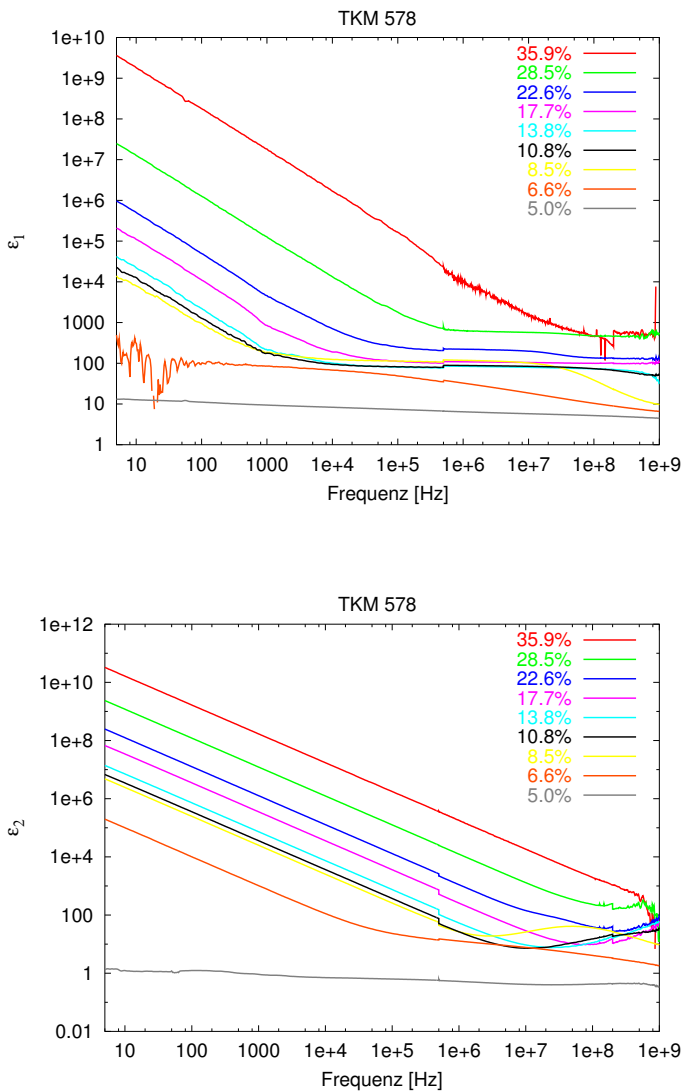


Abbildung 4.5: Real- und Imaginärteil ϵ_1 und ϵ_2 der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega, T)$ der Probenserie TKM 578, aufgetragen über der Frequenz.

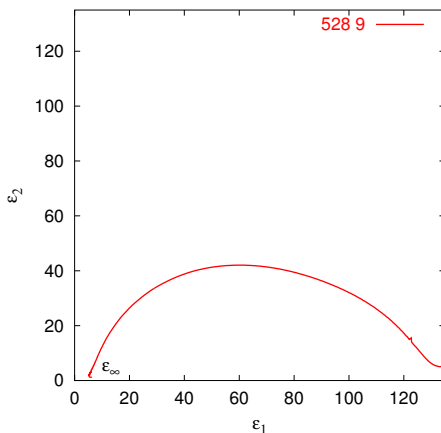


Abbildung 4.6: Cole–Cole–Auftragung (ε_2 über ε_1), dargestellt am Beispiel der Probe TKM 528 9. Der erste Schnittpunkt des bei dieser Auftragung entstehenden Halbkreises mit der ε_1 -Achse entspricht dem Wert ε_∞ .

Bestimmung der Größe der leitfähigen Bereiche im PANi für $f < f_c$

Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, ist es Ziel der dielektrischen Untersuchungen, die gewonnenen Daten für eine Partikelgrößenbestimmung zu nutzen. Aus der Serie TKM528 stehen dazu drei und aus der Serie TKM578 steht eine Probe mit $f < f_c$ zur Verfügung. Gleichung (4.17) muß zur Größenbestimmung nach L aufgelöst werden. Zuvor ist jedoch noch ε_T zu bestimmen. Dieser Wert ergibt sich aus der Formel von Looyenga (4.26), die wiederum die Kenntnis von ε_{eff} erfordert. ε_{eff} in dieser Formel entspricht der gemessenen Hochfrequenz-DK, die bezogen auf das Maximum des erwarteten Maxwell-Wagner-Prozesses bei $\nu_m \geq 4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ noch quasistatisch ist. In Abbildung 4.4 und 4.5 ist der Anstieg der Hochfrequenz-DK gut erkennbar. Aus HF-Extrapolationen von Cole-Cole-Diagrammen, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, können die gesuchten Werte ermittelt werden. Abbildung 4.7 zeigt, daß diese Werte im untersuchten Temperaturbereich konstant sind.

Die ermittelten HF-Werte von ε_{eff} sind in Abbildung 4.8 gegen den Volumenfüllfaktor aufgetragen. In dieser Darstellung ist der Anstieg dieses Wertes mit steigendem Füllfaktor gut erkennbar. Mit Hilfe der Gleichung 4.17 wurden für $f < f_c$ aus den ε_∞ -Werten die Größe L der PANi-Partikel bestimmt und

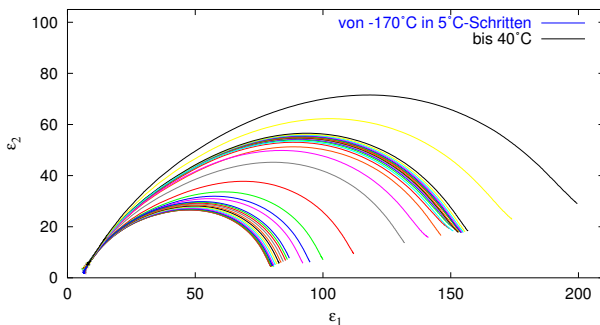


Abbildung 4.7: Cole-Cole-Plot einer temperaturabhängigen Messung der nichtleitfähigen Probe TKM 528 7. Die Temperatur wurde zwischen -170°C und 40°C in 5° -Schritten variiert. Man erkennt, daß ϵ_{∞} bei allen Temperaturwerten unverändert bleibt.

in Tabelle 4.1 dargestellt.

TKM528			TKM578		
FF Vol. %	ϵ_{∞}	L [nm]	FF Vol. %	ϵ_{∞}	L [nm]
0	2.33	–	0	2.33	–
4.2	3.8	5.8	5.0	4.8	8
5.5	4.2	5.3	6.6	–	–
7.2	4.7	4.9	8.5	–	–
9.4	–	–	10.8	–	–
12.4	–	–	13.8	–	–
16.2	–	–	17.7	–	–
21.1	–	–	22.6	–	–
27.5	–	–	28.5	–	–
35.9	–	–	35.9	–	–

Tabelle 4.1: Füllfaktor PANi, ϵ_{∞} für beide Probenserien für nichtleitfähige Proben und Teilchengröße L.

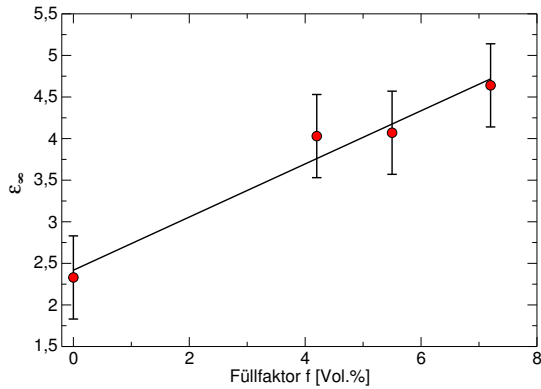


Abbildung 4.8: Dargestellt sind die ermittelten Werte von ϵ_{∞} , aufgetragen über dem PAni-Füllfaktor für die Probenserie TKM 528. Zur Auswertung kamen hier nur die nichtleitfähigen Proben TKM 528 7 (links) bis 9 (rechts). Der niedrigste Wert $\epsilon_{\infty}=2.33$ wurde aus der Messung des reinen Matrixmaterials ermittelt.

5 Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgenkleinwinkel-Experimente zeigen eine Struktur, die dem Bragg-Gesetz gehorchend, unabhängig von Probenserie und Füllfaktor, einer Periodizität von 3.45 nm entspricht. Von MIETZNER wurden in [61] und [62] Röntgen-Großwinkeluntersuchungen an PANi-Probensystemen durchgeführt. Diese Untersuchungen eröffnen wegen der größeren h -Werte den Blick auf kleinere strukturelle Details. Speziell in [61] wurden die kristallinen Reflexe der Blends der Serien TKM578 und TKM528 vermessen. Die Scherrer-Analyse der nach POUGET indizierten Kristallachsen zeigt eine kristalline Ausdehnung zwischen 3 nm und 3.5 nm senkrecht zur Kettenrichtung. Auch wenn es zwischenzeitlich, wie in [64, 65, 66, 67], zusätzliche Strukturmodelle mit teilweise anderer Reflexzuordnung gibt, so bleibt die vorgenommene Bestimmung der Kristallitgröße in einer Dimension auch ohne genaue Kenntnis der zugehörigen Kristallachse richtig. Wegen der Übereinstimmung dieser Größe mit der im Kleinwinkelregime beobachteten Struktur ist die Folgerung legitim, daß kleine Kristallite (Primärpartikel) in einer Überstruktur mit eben der gemessenen Periodizität angeordnet sind. Dabei ist nicht klar, ob diese Periodizität, wie von WINOKOUR in [68] vorgeschlagen, durch lamellare von ihren Anionen getrennte PANi-Stapel verursacht ist, durch die von LUZNY in [69] vorgeschlagene Anordnung erzeugt wird oder andere Strukturen die Ursache bilden. Der Großwinkelergebnisse von MIETZNER liefern außerdem eine Information über die Form der Primärpartikel: da sich bei den übrigen Reflexen eine Kristallitausdehnung zwischen 4 nm und 6 nm zeigt, sind die Ergebnisse nicht mit der Annahme einer Kugelform kompatibel; vielmehr ist eine Scheiben- oder Stäbchenform zu erwarten. Durch den Vergleich mit den Übersichtsmessungen an flüssigen PANi-Dispersionen am Hasylab, bei denen nur bei aktivierter Dispersion ein vergleichbarer Reflex beobachtet wurde, wird deutlich, daß das Anion wesentlichen Anteil an der Ordnung der Primärpartikel hat.

Die Auswertung der Primärstrahlauflösung mit der SIM liefert eine Hauptstruktur mit einem Schwerpunkt zwischen 6.5 nm und 10.5 nm Radius. In dieser Struktur können mehrere der primären Partikel beinhaltet sein. Die durch-

geführten Invarianten-Normierungsrechnungen untermauern die Vorstellung, daß die gefundene Teilchensorte aus den zuvor identifizierten Primärpartikeln besteht. Einen weiteren Hinweis darauf geben Laser-Doppler-Messungen der Firma ORMECON. In flüssigen PANi-Dispersionen wurden dort für die Emeraldin-Base (unprotoniertes PANi) Partikel oder einzelne Moleküle mit einer Größe von etwa 4 nm gefunden. Im Emeraldin-Salz (protoniertes PANi) werden Partikel mit einer mittleren Größe von 12-13 nm beobachtet. Die Teilchensorte aus den SIM-Rechnungen wird deshalb im folgenden Sekundärpartikel benannt. Die Größe dieser Sekundärpartikel sinkt mit steigendem PANi-Füllfaktor und dem damit verbundenen Leitfähigkeitsanstieg. Aber nicht nur innerhalb einer Serie reduziert sich die Partikelgröße mit erhöhter Probenleitfähigkeit, auch die beiden Serien unterscheiden sich voneinander. Die besser leitfähige Serie TKM578 beinhaltet im Vergleich zu Serie TKM528 insbesondere bei kleinen Füllfaktoren deutlich kleinere Partikel. Diese Beobachtung ähnelt der in [61] und [62] an reinem PANi vermessenen Tatsache, daß die Leitfähigkeit des Materials mit schrumpfender Elementarzelle steigt. Auch für dieses Ergebnis der Großwinkeluntersuchungen von MIETZNER gilt wieder, daß das Resultat unabhängig vom gewählten Kristallstrukturmodell richtig bleibt. Bei der Wahl einer anderen Elementarzelle ändert sich zwar die Indizierung, da sich die vermessenen Abstände aber reduzieren, wird sich das Volumen trotzdem verringern.

Eine Großwinkel-Untersuchung der Blends bezüglich schrumpfender Elementarzelle ist wegen der starken Streuung der amorphen Matrix beeinträchtigt, so daß bei kleinen Füllfaktoren keine genaue Vermessung der Reflexpositionen möglich ist und nicht festgestellt werden kann, ob sich auch hier die inneren Abstände mit dem Füllfaktor ändern. In den Untersuchungen von MIETZNER wird unter anderem eine PANi-Pulver-Probe vermessen, die zunächst nur leitfähig protoniert war. In diesem Zustand betrug die Leitfähigkeit 1300 Sm^{-1} und das Volumen der Elementarzelle 290 nm^3 . Anschließend wurde das Material in PMMA dispergiert und wieder extrahiert. Als Ergebnis war die Leitfähigkeit auf 4500 Sm^{-1} angestiegen und die Elementarzelle auf 277 nm^3 geschrumpft. Die aufgenommenen Spektren zeigen auch weniger klare Reflexe. Offensichtlich bewirkt der Dispersionsprozess eine Steigerung der Leitfähigkeit durch strukturelle Modifikation des Materials. Die Großwinkelstreuung ist auf der Größenskala der Kettenebene empfindlich. Damit gewährt sie den Blick in die Primärpartikel und mittels Kleinwinkelstreuung kann deren mittlerer Abstand zueinander im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant betrachtet werden. Ein mögliches Modell für dieses Verhalten ist die Stapelung der Primärpartikel in einer Richtung und die Reduzierung des Volumens nur in den beiden anderen Richtungen. Möglich wird dies z.B. durch die erhöhte

Oberflächenspannung in Anwesenheit von PMMA, wie WESSLING auch in der sogenannten *Dispersionshypothese* vermutet [70]. Dieser Effekt kann Druck auf die Partikel ausüben und damit dafür sorgen, daß die Kettenabstände reduziert werden oder die C_6 -Ringe einer Kette enger zueinander rücken. Es ist plausibel, sinkende Barrieren zwischen den Ketten durch einen verstärkten Überlapp ihrer Wellenfunktionen anzunehmen, wenn sich intermolekulare Abstände reduzieren und damit auch die Sprungdistanz der Ladungsträger sinkt.

Auf der Basis des vorhandenen Datenmaterials ist allerdings eine engültige Klärung, ob der Größenabbau der Sekundärpartikel durch Schrumpfung der Primärpartikel bedingt ist oder die Anzahl der am Aufbau eines Sekundärpartikels beteiligten Primärpartikel abnimmt, nicht möglich. Der Effekt, daß eine PANi-Probe, wie oben erwähnt, nach der Dispersion in PMMA ein kleineres Elementarzellenvolumen hat, deutet aber darauf hin, daß zumindest ein Teil des Größenverlustes der Sekundärpartikel durch Verkleinerung der Primärpartikel bedingt ist, da die großen Partikel aus den kleinen aufgebaut sind.

Die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie beruhen auf einem simplen Modell, daß von einem Kubus ausgeht. Im Mittel über beide Probenserien und alle auswertbaren Messungen ergibt sich eine Kubuslänge von $L \geq 6$ nm. Diese Größenangabe erlaubt es, den errechneten Wert entweder den Primärpartikeln oder den Sekundärpartikeln zuzuordnen:

- Legt man zum Beispiel einen lamelaren Aufbau mit dem gemessenen Abstand von 3.45 nm zu Grunde und interpretiert den Zwischenbereich als Barriere, ist zwar der Interebenen-Abstand geringer. Zum Ausgleich ist aber die Ausdehnung der Ebene senkrecht zur Stapelrichtung größer.
- Für $L \geq 6$ nm können aber größere Partikel nicht ausgeschlossen werden, die Barrieren entsprechen dann die Grenzen zwischen den Sekundärpartikeln.

PELSTER erhielt als Ergebnis seiner dielektrischen Untersuchung an PANi-PETG-Blends für $f < f_c$ eine Kubuslänge $L \geq 6.3$ nm. Er konnte zusätzlich die Daten für $f > f_c$ auswerten, da die Messungen wegen der geringeren Leitfähigkeit der Proben nicht durch Kontaktwiderstände behindert wurden. Das Resultat sind Partikel mit einer Größe von 8 nm, die von 1.4 nm dicken Barrieren umgeben sind. Dieses Ergebnis ergibt sich als Mittelwert aus den Rechnungen über eine Füllfaktorserie, in der die Größe der leitfähigen Bereiche tendenziell, wie die Ergebnisse der Kleinwinkeluntersuchungen dieser Arbeit, mit dem Füllfaktor abnimmt (siehe Tabelle 5.1). Zusammen mit der ebenfalls von PELSTER berechneten Barrierendicke von $s \approx 1.4$ nm besteht die Probe

FF Vol[%]	Partikeldurchmesser [nm]
10.03	10.65
11.15	6.8
12.40	7.8
13.80	18.2

Tabelle 5.1: *Berechnete Partikelgrößen nach PELSTER [14]*

mit 10.03% Füllfaktor aus Partikeln mit einer Größe von etwa 12 nm. Dieses Resultat liegt im Bereich der Sekundärpartikelgröße der Serie TKM578. Die hier untersuchten Proben unterscheiden sich durch das Matrixmaterial von den PELSTER-Proben. Obwohl in [17] und [18] gezeigt wurde, daß sich PANi in PMMA und PETG unterschiedlich verhält, legen die Ähnlichkeiten der Ergebnisse beider Messungen die Vermutung nahe, daß die dielektrisch von PELSTER beobachteten Partikel den hier gefundenen Sekundärpartikeln entsprechen.

Die lichtmikroskopische Aufnahme aus Abbildung 2.5 zeigt eine Phasentrennung zwischen PANi und PMMA-Matrix. Diese Beobachtung entspricht auch Beschreibungen von WESSLING, wonach sich Flöze aus PANi im Matrixmaterial bilden [70]. Unter Berücksichtigung der Röntgenklein- und Großwinkelresultate sowie der Daten der dielektrischen Spektroskopie (insbesondere nach PELSTER) kann das folgende Bild über die Morphologie auf der untersuchten Skala entwickelt werden (Abbildung 5.1): In den Proben gibt es Bereiche hoher PANi-Konzentration neben anderen Bereichen aus reinem PMMA. In diesen PANi-Domänen existieren zwei für den Ladungstransport relevante Barrieren. Sekundärpartikel mit einer Größe von etwa 13 nm, die von einer leitungshemmenden Hülle umgeben sind, führen zu Widerständen beim Ladungstransport beim Sprung über die Hülle. Die Größe dieser Partikel sinkt mit steigendem Füllfaktor. Die Sekundärpartikel sind durch Primärpartikel aufgebaut, die in einem fixen Abstand von 3.45 nm zueinander angeordnet sind. Hier reduziert die Barriere zwischen benachbarten Primärpartikeln die Leitfähigkeit. Die innere Struktur dieser Partikel kann in ihrer Größe schwanken, sie ist aber kristallin; für hohe Leitfähigkeiten müssen die PANi-Ketten in diesen Primärpartikeln möglichst kompakt liegen.

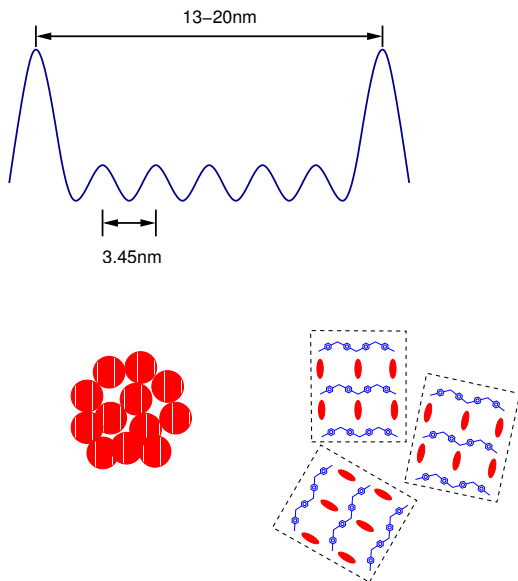


Abbildung 5.1: Die Morphologie der Blends liefert zwei den Ladungstransport dominierende Barrieren. Kleine Einheiten ordnen sich in einem Abstand von 3.45 nm an (innerer Barrierenabstand). Diese Einheiten gruppieren sich zu Partikeln mit einer Größe von bis zu 20 nm. Die Struktur der inneren Einheiten bleibt offen. Möglich ist z.B. eine lamelare Anordnung oder der Aufbau kugel- bzw. stäbchenförmiger Strukturen.

6 Zusammenfassung

Röntgenkleinwinkelmessungen zur Bestimmung der Morphologie zwischen 1 nm und 100 nm wurden an Dispersionen von stöchiometrisch protoniertem, hochleitfähigem PANi in PMMA durchgeführt. Dabei ergaben sich einige empirische Zusammenhänge zwischen Struktur auf einer mesoskopischen Skala und der Leitfähigkeit. Folgende Resulte wurden ermittelt:

- PANi in PMMA hat Partikelgestalt. Die Partikelgröße variiert zwischen 6.5 nm und 10.5 nm im Radius. Diese Partikel werden Sekundärpartikel genannt.
- Die Sekundärpartikel sind aus regelmäßig angeordneten kristallinen Primärpartikeln aufgebaut. Der Abstand zwischen den Primärpartikeln beträgt 3.45 nm.
- Mit steigendem Volumenfüllfaktor sinkt die Größe der Sekundärpartikel.
- Mit sinkender Sekundärpartikelgröße steigt die Leitfähigkeit.
- Die Systeme werden allgemein besser leitfähig, wenn sie dichter gepackt sind.

Zusätzliche dielektrische Messungen liefern die Abschätzung, daß leitfähige Bereiche mit einer kubischen Ausdehnung von $L \geq 6.3$ nm im Material enthalten sind. Für leitfähige Proben waren die Auswerteverfahren zur Größenbestimmung nach PELSTER [14] wegen zu großer Kontaktwiderstände nicht anwendbar. Ein Vergleich der Kleinwinkelresultate mit den Ergebnissen von PELSTER zeigt aber, daß beide miteinander vereinbar sind.

7 Abstract

SAXS studies of fully protonated, highly conductive polyaniline (PAni) blended with PMMA have been performed to investigate the mesoscopic morphology between 1 nm and 100 nm. Some interesting correlations between structure on a mesoscopic scale and the conductivity have been detected:

- PAni forms particles in PMMA. The particle size varies from 6.5 nm to 10.5 nm in radius. These particles will be called secondary particles.
- The secondary particles are build of periodically stacked crystalline primary particles. The distance between the primary particles amounts 3.45 nm.
- With growing PAni-concentration the size of the secondary particles shrinks.
- With shrinking secondary particle size the conductivity grows.
- The systems become higher conductive if they are more compact.

Additional dielectric measurements lead to the estimation, that conductive regions with a cubic extent of $L \geq 6.3$ nm exists in the material. For conductive samples the analysis of size-estimation according to PELSTER [14] are not applicable because of the high contact-resistors. The comparison to the results of SAXS studies shows that both are compatible.

Literaturverzeichnis

- [1] CHIANG C.K., FINCHER C.R., PARK Y.W., HEEGER A.J.
SHIRAKAWA H., LOUIS E.J. GAU S.C., MACDIARMID A.G.
Phys. Rev. Lett., **39**, 1089 (1977).
- [2] YANG Y., HEEGER A.J.
A new architecture for polymer transistors
Nature **372** (6504), 344-346 (1994).
- [3] BURROUGHES J.H. ET AL.
Light-emitting diodes based on conjugated polymers
Nature **347**, 539-541 (1990).
- [4] http://www.covion.de/technology/tech_summary.html
- [5] PEUMANS P., FORREST S.R. Appl. Phys. Lett. **79**, 126 (2001).
- [6] HIDE F. ET AL.
Semiconducting Polymers: a new class of solid state laser materials
Science **273**, 1833-1836 (1996).
- [7] Der Spiegel (2000), Nr.35, 227.
- [8] <http://www.pioneer.de/caraudio/>
- [9] ROTH S.
One-Dimensional Metals
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1995).
- [10] KITTEL, CH.
Einführung in die Festkörperphysik
8. erweiterte Auflage, R.Oldenbourg Verlag München Wien, 333 (1989).

- [11] MENKE K., ROTH S.
Metallisch leitfähige Polymere II
Chemie in unserer Zeit **20** (2), 33-43, (1986).
- [12] PELSTER R., NIMTZ G., WESSLING B.
Fully protonated polyaniline: Hopping transport on a mesoscopic scale
Phys. Rev. B **49** (18), 12718-12722, (1994).
- [13] PELSTER R., NIMTZ G., WESSLING B.
Mesoscale charge transport in polyaniline
J. Phys. I France **4**, 549 (1994).
- [14] PELSTER R.
Ladungstransport und dielektrische Relaxation in mesoskopischen Polyanilin/PETG-Blends
Dissertation, Universität zu Köln (1993).
- [15] PELSTER R.
A Novel Analytic Method for the Broadband Determination of Electromagnetic Impedances and Material Parameters
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **43** (7), 1494-1501 (1995).
- [16] <http://www.ormecon.de>.
- [17] KAISER A.B., SUBRAMANIAM C.K., GILBERD P.W., WESSLING B.
Electronic Transport Properties of Conducting Polymers and Polymer Blends
Synth. Met. **69**, 197 (1995).
- [18] SUBRAMANIAM C.K., KAISER A.B., GILBERD P.W., LIU C.-J.
Conductivity and Thermopower of Blends of Polyaniline with insulating Polymers (PETG and PMMA)
Solid State Communications **97** (3), 235-238, (1996).
- [19] YANG C.Y
Synth. Met. **53**, 293 (1993).
- [20] CORNELISON D.M., DILLINGHAM T.R., BULLOCK E., BENALLY N.T., TOWNSEND S.W.

- In-situ scanning tunneling microscopy on vapor deposited polyaniline thin films
Surf. Sci., **343**, 87-94 (1995).
- [21] WESSLING B., HIESGEN R., MEISSNER D.
STM investigation on primary particle morphology of polyaniline
Acta Polymer., **44**, 132 - 134 (1993).
- [22] STABINGER H., KRATKY O.
Erhöhung der Primärintensität bei Röntgenkleinwinkelmessungen durch Modifikation des Blockkollimationssystems.
Makromol. Chem. 180, 2995 - 2997 (1979).
- [23] GUINER A., FOURNET G.
Small-Angle Scattering of X-Rays
John Wiley & Sons Inc., New York (1955).
- [24] POROD G.
Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen; IV
Acta Physica Austriaca **2**, 255-292,(1948).
- [25] POROD G.
Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen: I. Teil
Kolloid Zeitschrift **124** (2), 83-114, (1951).
- [26] POROD G.
Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen: II. Teil
Kolloid Zeitschrift **125** (1-2), 51-57 & 108-122, (1952).
- [27] GEROLD V.
Die Kleinwinkelstreuung der Röntgenstrahlen und ihre Anwendung zur Teilchengrößenbestimmung
Zeitschrift für angewandte Physik, IX -1, 43-45, (1957).
- [28] GLATTER O., KRATKY O.
Small Angle X-ray Scattering
Academic Press, New York (1982).

- [29] KRATKY O.
Die Welt der vernachlässigten Dimensionen und der Kleinwinkelstreuung der Röntgen-Strahlen und Neutronen an biologischen Makromolekülen
Nova Acta Leopoldina, Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina **256** (55), (1983).
- [30] FEGIN L.A., SVERGUN D.I.
Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering
Plenum Press, New York (1987).
- [31] BRUMBERGER H. (Editor)
Modern Aspects of Small-Angle Scattering
NATO ASI Series (1995).
- [32] LENNARTZ W.
Strukturuntersuchung am mesoskopischen Zweiphasensystem Wasser-Butylkautschuk mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung und ergänzender Methoden
Diplomarbeit, Universität zu Köln, (1994).
- [33] JACKSON J. D.
Klassische Elektrodynamik
Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2. Auflage, 812 - 814 (1982).
- [34] DEBYE P.
Zerstreuung von Röntgenstrahlen
Annalen der Physik, **46**, 809 - 823 (1915).
- [35] LORD RAYLEIGH
Proc. Roy. Soc. (London), a-84, 25 - 46 (1911).
- [36] HOSEMANN R.
Z. Physik 113, 751 (1939).
- [37] HOSEMANN R.
Z. Physik 114, 113 (1939).
- [38] KRAUTHÄUSER H.G.
Deducing material properties from indirect measurements
Physica A, **211**, 317-326 (1994).

- [39] KRAUTHÄUSER H.G., LENNARTZ W., NIMTZ G.
Real space distributions from small angle scattering data: structure interference method versus indirect transformation method
J. Appl. Cryst., **29**, 7-15 (1996).
- [40] KRAUTHÄUSER H.G.
Analyse inverser Probleme
Dissertation, Shaker Verlag (Aachen), (1996).
- [41] SKILLING J., BRYAN R.K.
Maximum entropy image reconstruction: general algorithm
Mon. Not. R. astr. Soc. **211**, 111-124 (1984).
- [42] PELSTER R., KRUSE T., KRAUTHÄUSER H.G., GRUNOW V., NIMTZ G., PISSIS P.
Inversion of dielectric spectra into 2D distributions of activation energy and relaxation time
Jrl. Non-Cryst. Solids **235-237**, 160-163 (1998).
- [43] KOPS A.
Hochauflösende Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen an DPPC-Multimembranen mit Einfluß einer NMA-Dotierung
Dissertation, Shaker Verlag (Aachen), (1995).
- [44] ANTON PAAR K.G.
Kratky Kompakt Kleinwinkel System
Gebrauchsanleitung, Anton Paar K.G. (Graz) (1984).
- [45] KRAUTHÄUSER H.G.
Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen mesoskopischer Systeme mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung
Diplomarbeit, Universität zu Köln (1992).
- [46] ZIPPER P.
The Evaluation of Small-Angle Scattering Data by a Computer
Acta Physica Austriaca, **36** 27-38 (1972).
- [47] QUINTANA J.P.
Practical Equation for deadtime determination in X-ray counting systems
J. Appl. Cryst. **24**, 261-262 (1991).

- [48] HEITMANN W.
Einfluß der Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur von amorphen Co-P Legierungen
Diplomarbeit, Universität zu Köln (1991).
- [49] MÜLLER K.
in [28], 215-236.
- [50] SCHRÖDER A.
Ladungstransport und dielektrische Relaxation in granularen Systemen
Dissertation, Universität zu Köln (1994).
- [51] LENK R.
Theorie elektromagnetischer Felder
Studienbücherei, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1976).
- [52] KIRST U., KREMER F.
Dielektrische Spektroskopie, Teil II Methoden zur Bestimmung der Struktur und Dynamik von Festkörpern, in [53].
- [53] HAARER D., SPIESS H. W.
Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper
Dr. D. Steinkopf-Verlag, Darmstadt (1995).
- [54] PEDERSEN J.S.
Small-angle scattering from precipitates: Analysis by use of a polydisperse hard-sphere model
Phys. Rev. B, **47** (2), 657-665 (1993).
- [55] KALER E. W.
in: Modern Aspects of Small-Angle Scattering
NATO ASI Series, 329-353 (1995).
- [56] CINI M., ASCARELLI P.
Quantum size effects in metall particles and thin films by an extended RPA
J. Phys D **4**, 1998-2008, (1974).
- [57] ZUO F., ANGELOPOULOS M., MACDIARMID A.G., EPSTEIN A.J.
AC-conductivity of emeraldine polymer
Phys. Rev. B **39** (6), 3570-3578 (1989).

- [58] SUBRAMANIAM C.K., KAISER A.B., GILBERD P.W., WESSLING B.
Electronic Transport Properties of Polyaniline/PVC Blends
Jrl. Polymer Science B **31**, 1425 (1993).
- [59] LOOYENGA H.
Dielectric Constants of Heterogeneous Mixtures
Physica **31**, 401-406 (1965).
- [60] JONSCHER A.K.
Dielectric Relaxation in Solids
Chelsea Dielectric Press, London, 96 (1983).
- [61] TORSTEN MIETZNER
Strukturuntersuchungen an intrinsisch leitfähigem Polyanilin
mit Hilfe von Röntgen-Großwinkelstreuung
Diplomarbeit, Universität zu Köln (1997).
- [62] WESSLING B., SRINIVASAN D., RANGARAJAN G., MIETZNER T., LENNARTZ W.
Dispersion Induced Insulator-to-Metal Transition in Polyaniline
Eur. Phys J. E., **2**, 207-210 (2000).
- [63] POUGET J.P., JOZEFOWICZ M.E., EPSTEIN A.J., TANG X., MACDIARMID A.G.
X-ray Structure of Polyaniline
Macromolecules **24**, 779-789 (1991).
- [64] WINOKUR M.J., MATTES B.R.
Determination of the local structure in amorphous polyaniline
Phys. Rev. B, **54** (18), 12637-12640 (1996).
- [65] WINOKUR M.J., MATTES B.R.
Structural Studies of Halogen Acid Doped Polyaniline and the
Role of Water Hydration
Macromolecules, **31**, 8183-8191 (1998).
- [66] WANG H.-L., ROMERO R.J., MATTES B.R., ZHU Y., WINOKOUR M.J.
Effect of Processing Conditions on the Properties of High Molecular Weight Conductive Polyaniline Fiber
J. Polym. Sci., **38**, 194-204 (2000).

- [67] WINOKUR M.J., MATTES B.R.
Polyaniline as Viewed from a Structural Perspective
J. Reinforced Plastics and Composites, **18** (10), 875-884 (1999).
- [68] WINOKOUR M.J., GUO H., KANER R.B.
Structural Study of Chiral Camphorsulfonic Acid Doped Polyaniline
Synth. Met., **119**, (1-3) 403-404 (2001).
- [69] LUZNY W., SAMUELSEN E.J., DJURADO D., NICOLAU Y.F.
Polyaniline protonated with camphorsulfonic acid: modelling of its crystalline structure
Synth. Met. **90**, 19-23 (1997).
- [70] WESSLING, B.
Dispersion hypothesis and non-equilibrium thermodynamics: key elements for a materials science of conductive polymers. A key to understanding polymer blends or other multiphase polymer systems
Synth. Met. 45 119-149 (1991).

Versicherung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit — einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen —, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie — abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen — noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. G. Nimitz betreut worden.

(Werner Lennartz)

Teilpublikationen:

1. LENNARTZ W., MIETZNER T., NIMITZ G., WESSLING B.
Morphological changes in PAni/PMMA-Blends during dispersion studied by SAXS
Synth. Met., **119** (1-3), 425-426 (2001).
2. KRAUTHÄUSER H.G., LENNARTZ W., NIMITZ G.
Real space distributions from small angle scattering data: structure interference method versus indirect transformation method
J. Appl. Cryst., **29**, 7-15 (1996).

3. WESSLING B., SRINIVASAN D., RANGARAJAN G., MIETZNER T.,
LENNARTZ W.
Dispersion Induced Insulator-to-Metal Transition in Polyaniline
Eur. Phys J. E., **2**, 207-210 (2000).
4. DREJA M., LENNARTZ W.
Polymerizable Polyelectrolyte-Surfactant Complexes from Monomeric
Ammonium Cations and Polystyrenesulfonate
Macromolecules, (Technical Note), **32** (10), 3528-3530 (1999).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Werner Lennartz
Anschrift: Krankenhausstr. 68
50354 Hürth
geboren: 21. Januar 1966 in Köln
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Schulbildung

1972 - 1976 Katholische Grundschule Elsdorf
1976 - 1985 Erftgymnasium Bergheim
Mai 1985 Abitur

Studium

WS 1985 - SS 1994 Physikstudium an der Universität zu Köln
Diplomarbeit bei Professor Dr. G. Nimtz:
*Strukturuntersuchungen am mesoskopischen
Zweiphasensystem Wasser-Butylkautschuk
mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung und
ergänzender Methoden*
Seit WS 1994 Promotionsstudium, Universität zu Köln
Oktober 1994 - November 1996 Zusatzstudium *Medizinische Physik und Technik*, Universität Kaiserslautern

Berufliche Tätigkeit

1. 8. 1993 - 30. 9. 1994 Studentische Hilfskraft, II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln
1. 10. 1994 - 31. 1. 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln
1. 2. 2001 - 30. 6. 2001 Projektmanager bei synetix information management GmbH, Bergheim
seit 1. 10. 2001 Projektmanager Softwareentwicklung bei sms-eSolutions GmbH, Düren

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Professor Günter Nimtz, der mir die Möglichkeit zur Erstellung dieser Arbeit gab und die notwendige Geduld bis zu ihrer Fertigstellung aufbrachte. Ohne seine Unterstützung in wissenschaftlichen, technischen und finanziellen Fragen wären die aufwendigen Messungen nicht möglich gewesen. Die Herstellung der Proben wurde durch Dr. Bernhard Weißling von der Firma Ormecon veranlaßt. Dafür und für die spannenden Diskussionen und sein Coaching während der ICSM 1999 in Bad Gastein sowie sein Engagement im Feld der organischen Leiter möchte ich ihm danken. Die dielektrischen Untersuchungen von Dr. Rolf Pelster an verwandten Materialien und die Röntgenuntersuchungen von Dr. Torsten Mietzner bildeten die Motivation für diese Arbeit; das von Dr. Hans Georg Krauthäuser entwickelte Auswerteverfahren machte die Analyse der Daten erst möglich und ohne seinen sowie den Einsatz von Dr. Andreas Kops und Dr. Winfried Heitmann in Zusammenarbeit mit unseren Werkstätten bei Aufbau, Inbetriebnahme und Verbesserung der Hochleistungsrontgenanlage wären die Messungen nicht durchführbar gewesen.

In der Gruppe von Professor Nimtz herrschte durch die gewährten Freiheiten stets ein sehr angenehmes Arbeitsklima, das von den Mitgliedern der Gruppe getragen wurde. Außer den bereits erwähnten Mitarbeitern gilt mein Dank hier vor allem meinen beiden langjährigen Zimmergenossen Dr. Volker Grunow und Dr. Ralf Michal Vetter, mit denen ich immer gerne zum Skifahren ging und die bei auftretenden Problemen stets hilfreich zur Seite standen. Die Skitruppe wurde ergänzt von Kai Kaufhold, Dr. Tobias Kruse, Dr. Harald Leinders und Dr. Harald Spieker. Auch sie waren stets hilfsbereit zur Stelle, wenn es um Übersetzungen, Beurteilung von Arbeiten oder Rechnerprobleme ging. Dies gilt ebenso für Dr. Gazi Barut, Michael Hauke, Dr. Jürgen Jakumeit, Dr. Birgit Kraft, Dr. Anna Spanoudaki und Dr. Jing Ren, die leider nie mit in den Schnee kamen.

Wesentlichen Anteil an der finalen Fertigstellung der Arbeit trotz knapper Zeit hat meine langjährige Lebensgefährtin Dr. Astrid Haibel, die mich in schwierigen Situationen sehr unterstützte und damit auch über Phasen schwacher Konzentration getragen hat. Sie war der notwendige ruhende Pol und Quelle neuer Motivation vor allem in der Endphase.

Zum Schluß gilt mein spezieller Dank meinen Eltern, ohne die weder mein Studium noch diese Arbeit möglich gewesen wäre.