

**Optische und schwingungsspektroskopische
Hochdruckuntersuchungen von Ladungsträgereigenschaften
in herkömmlich und nach der Template-Methode synthetisierten
leitfähigen Polypyrrolschichten**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

in der Wissenschaftsdisziplin Festkörperphysik

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von

Jürgen E. R. Mikat

Potsdam, März 2001

Angefertigt im
Institut für Physik, Universität Potsdam
Department of Physics, Colorado State University, USA
Texas Center for Superconductivity at the University of Houston, USA

Gutachter:

Prof. Dr. Ludwig Brehmer
Lehrstuhl Physik kondensierter Materie
Universität Potsdam

Prof. Dr. Hans D. Hochheimer
Colorado State University
Fort Collins
Colorado, USA

Dr. Ernst-Heiner Korte
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Berlin-Adlershof

INHALTSVERZEICHNIS

1	MOTIVATION UND ZIELE	1
2	EINLEITUNG	3
2.1	MOLEKULARE STRUKTUR LEITFÄHIGEN POLYPYRROLS	3
2.2	LADUNGSTRANSPORT UND ELEKTRONISCHE ZUSTÄNDE IN LEITFÄHIGEM POLYPYRROL	4
2.3	TEMPLATE-SYNTHESE	4
2.4	STRUKTUR UND LADUNGSTRANSPORT IN TEMPLATE-SYNTHETISIERTEM POLYPYRROL	6
2.5	HOCHDRUCK ALS MESSMETHODE	7
3	MATERIALIEN	7
3.1	TEMPLATE-MEMBRANEN	7
3.2	SYNTHESE VON POLYPYRROL	8
3.3	HERSTELLUNG FREISTEHENDER FILME UND FILMSTAPEL	9
4	EXPERIMENTELLE METHODIK	9
4.1	MESSUNGEN UNTER DRUCK	9
4.1.1	EIGENSCHAFTEN VON FLUORINERT ALS DRUCKÜBERTRAGER	10
4.1.2	FESTE DRUCKÜBERTRAGER FÜR IR-SPEKTROSKOPIE UNTER DRUCK	11
4.2	OPTISCHE MESSUNGEN	11
4.2.1	OPTISCHER AUFBAU (ÜBERSICHT)	11
4.2.2	RAMANSTREUUNG	11
4.2.3	ABSORPTIONSMESSUNGEN UV-VIS-NIR	12
4.2.4	IR-ABSORPTION	13
4.3	ELEKTRISCHE MESSUNGEN	13
4.4	MESSUNGEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN	14
4.5	STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG	14
5	LADUNGSTRÄGEREIGENSCHAFTEN IN POLYPYRROL PLAIN-FILMEN	15
5.1	UV-VIS- UND NIR-ABSORPTION	15
5.1.1	MEßMETHODE UND AUSWERTUNG	16
5.1.2	ERGEBNISSE	16
5.1.3	DISKUSSION	18
5.2	RAMANSPEKTROSKOPIE	22
5.2.1	MEßMETHODE UND AUSWERTUNG	22
5.2.2	ERGEBNISSE	23
5.2.3	DISKUSSION	30
5.3	INFRAROTSPEKTROSKOPIE	34
5.3.1	MEßMETHODE UND AUSWERTUNG	34
5.3.2	ERGEBNISSE	35
5.3.3	DISKUSSION	37

5.4	LADUNGSTRÄGER IN PPYPLAIN - RESULTATE	43
5.4.1	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	43
5.4.2	NATUR UND STABILITÄT DER LADUNGSTRÄGER IN PPYPLAIN	43
5.4.3	SCHLUßFOLGERUNGEN: BIPOLARONEN-POLARONEN-ÜBERGANG UND VERBESSERTER LADUNGSTRANSPORT	51
6	EIGENSCHAFTEN UND TRANSPORT VON LADUNGSTRÄGERN IN POLYPYRROL TEMPLATE-PROBEN	55
6.1	RAMANSPEKTROSKOPIE	56
6.1.1	MEBMETHODE UND AUSWERTUNG	56
6.1.2	ERGEBNISSE	57
6.1.3	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION	71
6.2	INFRAROTSPEKTROSKOPIE	75
6.2.1	MEBMETHODE UND AUSWERTUNG	75
6.2.2	ERGEBNISSE	75
6.2.3	DISKUSSION	78
6.3	ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN VON TEMPLATE-SYNTHESTISIERTEM POLYPYRROL	82
6.3.1	MEBMETHODE UND AUSWERTUNG	82
6.3.2	ERGEBNISSE	83
6.3.3	DISKUSSION	86
6.4	LADUNGSTRÄGER UND LADUNGSTRANSPORT IN TEMPLATE-PROBEN - RESULTATE	88
6.4.1	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	88
6.4.2	EIGENSCHAFTEN DER LADUNGSTRÄGER UND ORDNUNG DER POLYMERKETTEN	88
6.4.3	SCHLUßFOLGERUNGEN: HÖHERER POLARONENANTEIL UND LADUNGSTRANSPORT MIT HÖHERER DIMENSION	91
7	ZUSAMMENFASSUNG	93
8	AUSBLICK	97
ANHANG: STRUKTUR UND FILMBILDUNG VON POLYPYRROL-NANORÖHREN		99
A	STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN	99
B	MIKROSKOPISCHE STRUKTUR	106
C	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON FILMEN AUS POLYPYRROL-RÖHREN	108
D	ZUSAMMENFASSUNG	115
REFERENZEN		117

1 Motivation und Ziele

Elektrisch leitfähige Polymere haben aufgrund der möglichen Kombination von spezifischen Eigenschaften organischer Materialien und Halbleitern in einer einzigen Synthese große Aufmerksamkeit erlangt. Ihre außergewöhnlichen und manchmal einmaligen strukturellen und elektronischen Eigenschaften können gezielt für optische, elektrische oder opto-elektronische Anwendungen eingestellt und optimiert werden. Die Bedeutung dieses Forschungsbereiches wurde durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2000 an A.J. HEEGER, A.G. MACDIARMID und H. SHIRAKAWA hervorgehoben, deren Arbeiten entscheidend zum grundlegenden Verständnis dieser Materialien beigetragen haben. Ein Hauptanliegen der aktuellen Forschung ist die Erzielung eines besseren und tieferen Verständnisses der Beziehung zwischen der molekularen und supramolekularen Struktur und den elektronischen und optischen Eigenschaften. Hierzu will diese Arbeit mit Untersuchungen von chemisch dotiertem Polypyrrol beitragen.

Polypyrrol zeichnet sich in der Gruppe elektrisch leitfähiger Polymere durch eine hohe Leitfähigkeit bei einer guten Langzeitstabilität aus. Es zählt zu den mit am besten charakterisierten leitfähigen organischen Materialien und gilt als eine der Modellsubstanzen für die Klasse der konjugierten Polymere mit nichtdegeneriertem Grundzustand. Grundlegende Fragen bezüglich des Ladungstransports bzw. der Charakteristik der Ladungsträger konnten jedoch noch nicht vollständig geklärt werden. Verglichen mit anderen leitfähigen Polymeren besitzt Polypyrrol eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität und kann durch einfache Prozesse synthetisiert werden. Ein Überblick über die Eigenschaften von Polypyrrolen findet sich in NALWA¹ und SKOTHEIM^{2,3}.

Motivation für die vorliegenden Untersuchungen bilden die Arbeiten von MARTIN ET AL., die eine von ihnen entwickelte und als „Template-Synthese“ bezeichnete Herstellungsmethode⁴ dazu nutzten, Polymere mit besonderen Eigenschaften herzustellen⁵⁻⁸. Diese bietet Möglichkeiten zur Herstellung nanoskopischer Strukturen und dünner Filme und ermöglicht eine gezielte Beeinflussung der Eigenschaften durch die Wahl spezifischer Syntheseparameter. Bei dieser Synthesemethode findet der Polymerisationsprozeß in den Poren einer dünnen Membran statt. Die so erzeugten polymeren Röhren oder Fasern weisen einen höheren Ordnungsgrad der Polymerketten auf^{6,9}, woraus unter anderem eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit resultiert. Aus den Nanoröhren lassen sich supramolekulare Architekturen aufbauen, die in technologischen Bauelementen potentiell Anwendung finden können.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen an elektrisch leitfähigen Polypyrrolfilmen vorgestellt, die mit herkömmlicher sowie mit der von C. R. MARTIN⁴ entwickelten Template-Methode synthetisiert wurden. Ziel ist das Studium grundlegender physikalischer Eigenschaften, die die optischen und elektrischen Eigenschaften bestimmen. Sie werden durch die molekulare und supramolekulare Struktur beeinflusst, die durch die spezifischen Synthesemethoden verändert werden kann. Durch Variation des Drucks lassen sich die das System beschreibenden physikalischen Parameter beeinflussen, ohne gleichzeitig chemische Änderungen oder eine thermische Anregung zu bewirken. Insbesondere sollen die für die makroskopisch meßbaren Charakteristiken maßgeblichen Ladungsträgereigenschaften untersucht und verglichen werden.

Die Charakterisierung herkömmlich synthetisierter Polypyrrolfilme und die Interpretation der Messungen bezüglich der Ladungsträgereigenschaften bildet den Schwerpunkt der Untersuchungen. Im Mittelpunkt steht die Bestimmung der druckabhängigen optischen Eigenschaften der Polypyrrol-Filme. Die Messungen wurden sowohl bei Normaldruck wie auch unter hohem Druck bis 5 GPa durchgeführt. Die induzierten Änderungen der elektronischen und Schwingungseigenschaften wurden mit Absorptionsspektroskopie im UV-Vis-NIR-Bereich, Raman- und Infrarotspektroskopie beobachtet. Aus den Ergebnissen werden Schlußfolgerungen über den Charakter der dominierenden Ladungsträgerart sowie Konsequenzen für die Stabilität von lokalisierten Ladungsträgern und den damit verbundenen Ladungstransport abgeleitet. Insbesondere wird in der Diskussion der Einfluß der Dotandionen und die Möglichkeit der Paarung von Ladungsträgern auf benachbarten Ketten näher betrachtet.

Die Charakterisierung der Template-Proben bildet einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit und erfolgt auf der Basis der erarbeiteten Methoden und Ergebnisse der herkömmlich synthetisierten

Polypyrrol-Filme. Dabei kommen dieselben Meßmethoden zur Anwendung. Diese werden durch Untersuchungen der besonderen elektrischen Eigenschaften mittels druckabhängiger Messungen des elektrischen Widerstands ergänzt. Zusätzlich wurden die äußere Gestalt und Beschaffenheit sowie die mechanischen Eigenschaften der polymeren Nanoröhren mittels Raster- und Transmissions-elektronenspektroskopie (REM, TEM) bestimmt. Die erzielten Ergebnisse werden für ausgewählte Template-Proben diskutiert und mit den Ergebnissen der herkömmlichen Filmprobe verglichen.

Die Untersuchungen ergänzen bisher vorliegende Kenntnisse über die Art der Ladungsträger und den Ladungstransportprozeß in Polypyrrol. Die Einordnung in die Beschreibung leitfähiger Polymere liefert wichtige Hinweise zu aktuellen Diskussionen über den Charakter von Ladungsträgern in nichtdegenerierten leitfähigen Polymeren. Es werden zusätzlich Informationen über den Einfluß der Synthesemethode auf die Struktur der Polymerketten und die damit verbundenen elektronischen Eigenschaften gewonnen. Die vorgestellte Kombination optischer Untersuchungsmethoden mit der Hochdrucktechnik bietet somit eine wichtige experimentelle Methodik zur Charakterisierung leitfähiger Polymerproben.

Die erforderlichen Untersuchungen wurden in den Einrichtungen des HOCHDRUCKLABORS DES INTERDISZIPLINÄREN FORSCHUNGSZENTRUMS FÜR DÜNNE ORGANISCHE UND BIOCHEMISCHE SCHICHTEN AN DER UNIVERSITÄT POTSDAM, des LEHRSTUHL FÜR PHYSIK KONDENSIRTER MATERIE, der MOLEKÜLPHYSIK DER UNIVERSITÄT POTSDAM, dem TEXAS CENTER FOR SUPERCONDUCTIVITY AT THE UNIVERSITY OF HOUSTON, dem DEPARTMENT OF CHEMISTRY und dem DEPARTMENT OF PHYSICS, jeweils COLORADO STATE UNIVERSITY, USA, durchgeführt.

2 Einleitung

2.1 Molekulare Struktur leitfähigen Polypyrrols

Elektrisch leitfähiges Polypyrrol läßt sich in die Gruppe der eindimensionalen Polymere mit Polymer-Rückgrat einordnen. Es zählt zur Klasse der leitfähigen Polymere mit nichtdegeneriertem Grundzustand. Die Synthese ist sowohl auf chemischem wie auf elektrochemischem Weg möglich. Ein Überblick über die Methoden wird in NALWA¹ gegeben. Die für die untersuchten Proben verwendete chemische Synthese kann dabei als oxidative Polymerisation in einer Lösung oder einer Gasphase ablaufen. Die Pyrrolmonomere verbinden sich dabei mittels einer α,α' -Bindung der Ringe über einen radikalischen Zwischenzustand zu einer polymeren Kette¹⁰. Dabei wird das Polymer chemisch dotiert, d.h. es werden Elektronen vom Polymer entfernt. Die entstehende positive Ladung ist an das Polymer gebunden und es entstehen Radikal-Kationen oder Dikationen. Die Ladung auf der Kette wird durch die Anlagerung von Gegenionen (Anion des oxidierenden Salzes, Dotandion) zwischen den Ketten kompensiert. Die Synthese von leitfähigem Polypyrrol kann mit einer sehr großen Bandbreite verschiedener oxidierender Substanzen erfolgen, z.B. metallischen Salzen, Halogensalzen oder Halobenzoquinonen. In Abb. 2.2 ist die chemische Struktur von hochdotiertem Polypyrrol abgebildet. Im Vergleich zu undotiertem Polypyrrol (Abb. 2.1) besitzt dieses eine quinoide Struktur mit Doppelbindungscharakter zwischen den Ringen. Die Konjugation der π -Bindungen ermöglicht eine Delokalisation der Elektronen entlang der Kette.

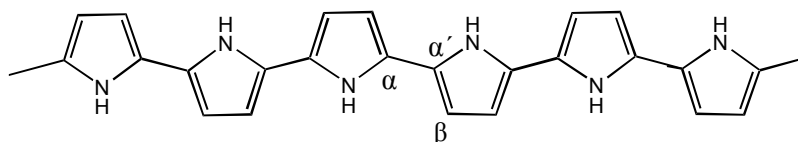


Abb. 2.1: Chemische Struktur von neutralem Polypyrrol.

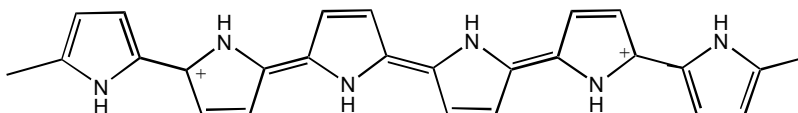


Abb. 2.2: Chemische Struktur von maximal dotiertem Polypyrrol mit schematischer Darstellung eines Dikations, das durch Paarung zweier Radikal-Kationen gebildet wird (nach SCOTT ET AL.¹¹).

Der maximal erreichbare Dotierungsgrad beträgt etwa 30 %^{12,13}. Auf eine Einheit von ca. 4 Monomeren kommen dabei eine (Radikal-Kation) oder zwei (Dikation) Ladungen. Die Kristallinität von Polypyrrol beträgt meist weniger als 5 %, in einzelnen Arbeiten werden 50 %, PPY(PF₆⁻), und 25 %, Polypyrrol dotiert mit para-Toluolsulfonsäure PPY(pTS⁻), berichtet¹².

In verschiedenen experimentellen Arbeiten wird eine lineare, vollständig planare Struktur mit einer α,α' -Kopplung vorgeschlagen¹¹. Nach AVLYANOV ET AL.¹⁴ induzieren dabei planare Dotanden bevorzugt planare Polymerstrukturen. Daneben wurde ein hoher Anteil von β -Defekten gefunden. SCOTT ET AL.¹⁵ beschreiben verschiedene Mechanismen zur Bildung von radikalischen Defekten. Diese können die Entfernung des Wasserstoffs des N-Atoms, oder zusätzliche Wasserstoffe an der α - oder β -Position beinhalten. Verknüpfungen der Ringe durch Eliminierung des β -Wasserstoffs kann zu einer Vernetzung des Polymers führen. Zudem ist eine fehlende Doppelbindung im Ring möglich, was zu energetisch unterschiedlichen Konfigurationen links und rechts des Defekts führt. SKOTHEIM ET

AL.¹⁶ schätzen den Anteil der Ringe, die nicht durch α, α' -Bindungen verbunden sind, auf 1/3. Es wird angenommen, daß die Ketten in unsubstituiertem Polypyrrol (im Gegensatz zu Oligomeren) zufällig angeordnet und nicht parallel ausgerichtet sind. Die Länge einer Kette wird durch sterische Reaktionen der Kettenenden begrenzt. Einige Autoren verweisen auf die Möglichkeit einer helikalen Struktur für heterozyklische Polymere¹⁷ und speziell Polypyrrol¹⁸⁻²⁰. Neben einer linearen, vollständig planaren Kette wird für Polypyrrol eine helikale Struktur der Kette mit 10-12 Ringen pro Umgang vorgeschlagen²¹. Diese kommt aber insgesamt weniger häufig als die lineare Struktur vor²². Zu den möglichen Anwendungsbereichen von leitfähigem Polypyrrol gehören antistatische Beschichtungen, elektromagnetische Abschirmungen, leitfähige Gewebe, Sensoren, Kondensatoren, polymere Batterien und Membranen für Gastrennung. Bisher konnten maximale Leitfähigkeiten bis zu 10^3 S/cm für sehr stark dotierte Systeme bei Verstreckung der Probe erreicht werden²³.

2.2 Ladungstransport und elektronische Zustände in leitfähigem Polypyrrol

Die Beschreibung der elektrischen Transporteigenschaften und die Natur der Ladungsträger sind Kernprobleme der Charakterisierung elektrisch leitfähigen Polypyrrols. Die Thermokraft zeigt ein typisches Verhalten von metallischer Leitfähigkeit, wohingegen Messungen des Halleffekts ein falsches Vorzeichen für die Ladungsträger und einen ungewöhnlich kleinen Hallkoeffizienten zeigen. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist dagegen nichtmetallisch²⁴ und von spinlosen Ladungsträgern dominiert²⁵. Sie läßt sich am besten mit einem dreidimensionalen Variable Range Hopping Modell (VRH) beschreiben²⁵. Andere Modelle (z.B. SHENG²⁶, KIVELSON^{27,28}, Fluktuationsinduziertes Tunneln (FIT)) fanden ebenfalls Anwendung²⁹. Bei Untersuchungen der Leitfähigkeit und des ESR-Signals in Abhängigkeit vom Dotierniveau wurde eine Zunahme der Spinkonzentration und der Leitfähigkeit gemessen. Die Leitfähigkeit erreicht mit zunehmender Dotierung ein Plateau, während die Spinkonzentration wieder abnimmt. Der anfängliche Anstieg wurde mit der Bildung von Polaronen, oder Radikal-Kationen, die sowohl Spin wie auch Ladung besitzen, in Übereinstimmung mit einer hohen Unordnung der Polymerketten, die zur Lokalisation von Ladungsträgern führt³⁰, erklärt. Bei einem höheren Dotierniveau verschwinden die Polaronen und ihr zugehöriger Spin, da sie gegenüber spinlosen Bipolaronen, oder Dikationen, instabil sind. BREDAS ET AL.³¹ berechneten, daß die Bildung von Bipolaronen gegenüber zwei einzelnen Polaronen favorisiert ist. Die Berechnungen zeigen auch, daß die Anwesenheit eines Polarons auf der Kette zwei lokalisierte Zustände in der Bandlücke erzeugt, einen einfach besetzten bindenden Zustand oberhalb der Valenzbandkante und einen unbesetzten antibindenden Zustand unterhalb des Leitungsbandes. In Spektren der optischen Absorption sind daher vier Banden zu beobachten. Bei höherer Dotierung wechselwirken die Polaronen untereinander und bilden Bipolaronen. Die Bipolaronen induzieren ebenfalls zwei Zustände in der Bandlücke, die jedoch beide unbesetzt sind. In der optischen Absorption sind daher nur drei Banden zu beobachten. Für Details zu den Berechnungen von BREDAS ET AL. und der Abhängigkeit des Absorptionsspektrums vom Dotierniveau siehe Abschnitt 5.1. Untersuchungen jüngerer Zeit unterstützen Annahmen eines Gleichgewichtszustands an polaronischen und bipolaronischen Ladungsträgern in den Proben^{32,33} und betonen den Einfluß von Kettenlängen³⁴ und benachbarten Ketten³⁵.

2.3 Template-Synthese

Die Template-Synthese, wie sie in dieser Arbeit behandelt wird, stellt im Gegensatz zur chemischen Templatisierung eine rein physikalische Methode dar und wurde im wesentlichen von MARTIN ET AL.⁴ entwickelt. Sie ermöglicht die Herstellung von nahezu einheitlichen Mikro- und Nanoröhren in den Poren einer Membran. Als Membranen können polymere Filtrationsmembranen aus Polycarbonat oder Polyester verwendet werden, deren Poren durch den Beschuß mit schweren Ionen und anschließendem chemischen Ätzen entstehen (Kernspurmbranen). Bedingt durch den Beschuß sind die Poren in der Membran statistisch verteilt und weisen eine Winkelabhängigkeit auf. Durch Anodisierung von Aluminium in einer sauren Lösung lassen sich ebenfalls poröse Membranen mit einheitlichen Porendurchmessern erzielen. Die Poren sind dabei weniger geneigt, allerdings sind nur wenige Membranen unterschiedlicher Porengröße kommerziell erhältlich. Ebenso lassen sich diese Membranen meist nicht ohne Probleme auflösen. DEMOUSTIER ET AL. haben unabhängig von MARTIN ET AL. eigene Methoden entwickelt, um die Qualität der Membranen zu verbessern³⁶⁻³⁸.

Bei dem Syntheseprozess lagern sich zuerst die Monomere an den Wänden ab und wirken als Nukleationskerne für die Polymerisation. Durch den nahezu einheitlichen Durchmesser der Poren besitzen die entstehenden Nanoröhren entsprechend gleiche Außendurchmesser^{36,37,39}. Der Innendurchmesser wird durch die Synthesedauer bestimmt und bei langen Synthesenzeiten können vollständig gefüllte Fasern entstehen. Innerhalb der Membran sind die Nanostrukturen, bedingt durch die Synthese in getrennten Poren, voneinander separiert. Das Template-Material induziert bei der Synthese eine Strukturierung des Polymers. Durch die spezifische Auswahl des Template-Materials lassen sich damit verbundene Eigenschaften auf das Polymer übertragen, die Natur des Templates bestimmt also die Polymerisation mit. Neben den leitfähigen Polymeren wie in dieser Arbeit können auch Röhren aus Metallen, Halbleitern, Kohlenstoff und anderen Materialien nach dieser Methode hergestellt werden. Als kleinster Durchmesser für eine leitfähige polymere Nanoröhre werden 3 nm angegeben⁴. Die Synthese kann dabei chemisch oder elektrochemisch ausgeführt werden. Nach Abschluß der Synthese können die Röhren aus der Membran gelöst und gesammelt werden. Eine Übersicht über die Arbeiten findet sich in HULTEEN und MARTIN⁴ sowie CEPAK und MARTIN⁸. Durch die Variation des Porendurchmessers, der Syntheszeit, der Synthesetemperatur sowie der Zusammensetzung der Lösungen kann der Polymerisationsprozess gezielt gesteuert werden. Dabei werden die Eigenschaften des resultierenden Polymers mitbeeinflusst. Demnach weisen bei der Template-Synthese leitfähiger Polymere die Ketten eine bessere Ordnung und weniger Defekte auf als bei der üblichen chemischen Synthese im Volumen^{7,40,41}. Geringe Außendurchmesser und kurze Synthesenzeiten erhöhen den Ordnungsgrad. Abb. 2.3 zeigt die Template-Synthese am Beispiel von Polypyrrol, dotiert mit para-Toluolsulfonsäure, pTS.

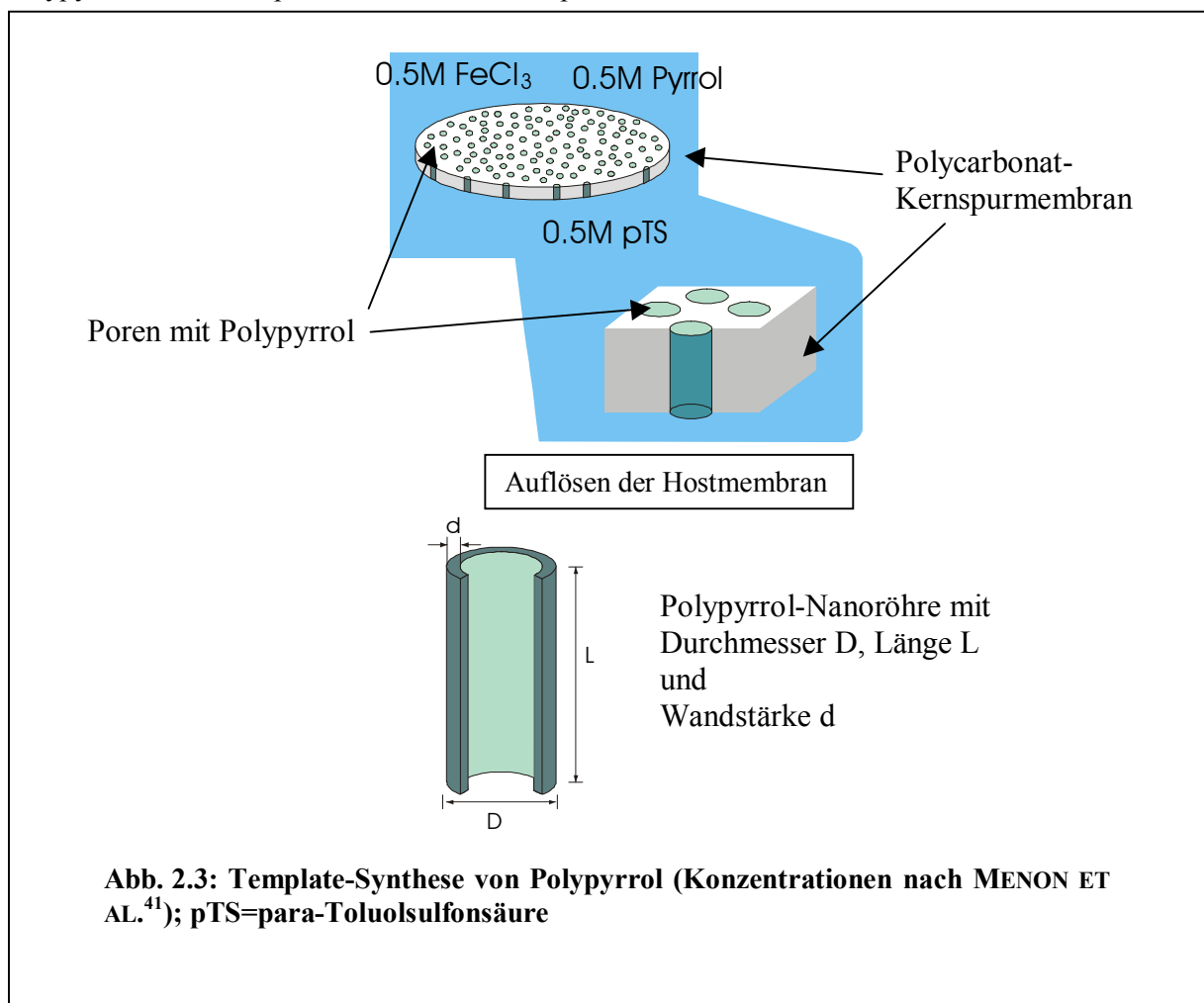


Abb. 2.3: Template-Synthese von Polypyrrol (Konzentrationen nach MENON ET AL.⁴¹); pTS=para-Toluolsulfonsäure

2.4 Struktur und Ladungstransport in Template-synthetisiertem Polypyrrol

Im Rahmen der Erforschung des Einsatzpotentials der Template-Synthese wurde von MARTIN ET AL. auch leitfähiges Polypyrrol untersucht^{7,41,42}. Durch Variation des Porendurchmessers, der Synthesezeit, damit der Wandstärke der Röhren, und der Synthesetemperatur wird geschlußfolgert, daß die Polymerisation zuerst an der Porenwand stattfindet, das entstehende Polypyrrol hoch orientiert ist und die Polymerketten eine große Konjugationslänge besitzen. Als Meßmethoden kamen PIRAS (Polarised Infrared Absorption Spectroscopy), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie und XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) zum Einsatz. Die Orientierung wird von den die Porenwände bildenden Polycarbonatketten aufgeprägt, die durch Verstrecken der Template-Membran hochorientiert sind. Mit zunehmender Synthesezeit der entstehenden Röhre nimmt die Ordnung von der Oberfläche der Membran ins Innere der Röhre ab und die Polymerketten bekommen eine zufällige Orientierung. Es wird ein Modell entwickelt, bei dem die fertige Röhre aus einer dünnen hochorientierten Wandschicht mit großer Konjugationslänge besteht und diese einen Kern aus ungeordnetem Material mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit umschließt. Für Röhren mit kleinerem Durchmesser wird eine bessere Leitfähigkeit erwartet, da in solchen der Anteil an hochgeordnetem Polymer größer ist.

Zur Unterstützung der in den Arbeiten für die elektrischen Messungen benutzten Zwei-Punkt-Methode wurden von LORENZ ET AL. zur Eliminierung von Kontaktwiderständen Messungen nach der 4-Punkt-Methode unter Druck durchgeführt⁴³⁻⁴⁵. Zusätzlich wurden vergleichende Messungen an elektrochemisch synthetisiertem Polypyrrol ohne Verwendung einer Template-Membran (Bulk-Material) durchgeführt⁴⁶. Von den möglichen Modellen zur Beschreibung von Ladungstransportprozessen in ungeordneten Systemen (z.B. nach SHENG²⁶, KIVELSON^{27,28}, Modell des Fluktuationsinduzierten Tunnelns (FIT)⁴⁷; siehe auch Übersicht in ULANSKI ET AL.²⁹) läßt sich die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Verhaltens demnach am besten mit dem Mott Variable Range Hopping³⁰ (MVRH) beschreiben. Aus den Modellen ergibt sich insbesondere, daß Messungen oberhalb 77 K nicht ausreichen, um die physikalischen Prozesse vollständig zu erfassen.

Die nachfolgend zusammengefaßten Resultate wurden an Proben festgestellt, die bei Raumtemperatur synthetisiert wurden. Sie bilden die Grundlage für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Template-Proben tieferer Synthesetemperatur.

In den Bulk-Proben kann der Ladungstransport bei Temperaturen im Bereich 300 - 40 K sehr gut durch das Modell des Nearest-Neighbour-Hoppings (NNH) beschrieben werden. Bei tieferen Temperaturen wird ein Übergang zum MVRH mit einem eindimensionalen Verhalten beobachtet. Bei Erhöhung des Drucks nimmt die charakteristische Mott-Temperatur T_0 ab. Dies entspricht einer schwächeren Lokalisation der Ladungsträger und damit verbunden einer besseren Leitfähigkeit. Gleichzeitig verschiebt sich der Übergang vom NNH zum MVRH zu niedrigeren Temperaturen. Eine Verringerung der Temperaturabhängigkeit und Verbesserung der Leitfähigkeit unter Druck ist auch von anderen Untersuchungen bekannt (Referenzen in FEDORKO ET AL.⁴⁸).

Für die Template-Proben wurde ein analoges Verhalten gefunden. Der Übergang zwischen NNH und MVRH liegt bei höheren Temperaturen als bei den Bulk-Proben. Innerhalb des MVRH Regimes liegt Leitfähigkeitsverhalten mit einer höheren Dimension als bei Bulk-Material vor. Bei Röhren mit großen Durchmessern dominiert eine dreidimensionale Abhängigkeit während für Röhren mit kleinen Durchmessern zweidimensionales Verhalten vorliegt. Bei sehr kleinen Temperaturen (<4 K) folgt die Leitfähigkeit einem eindimensionalen Verhalten (dimensional crossover). Bei kleinerem Durchmesser liegt der Übergangsbereich zu kleineren Dimensionen bei höheren Temperaturen. Mit Erhöhung des Drucks kommt es zu einer Verschiebung des Übergangsbereichs zu tieferen Temperaturen. Für abnehmenden Röhrendurchmesser findet man eine abnehmende Temperatur- und Druckabhängigkeit der Proben.

Aus den Ergebnissen konnte geschlossen werden, daß Bulk-Proben durch eine stärkere Lokalisation der Ladungsträger gegenüber den Template-Proben gekennzeichnet sind. Die Ursache hierfür wird in einer durch die Template-Methode induzierten erhöhten intra- und intermolekularen (supramolekularen) Ordnung und eine mit dem Faserdurchmesser abnehmende Anzahl an Defekten und zunehmende Konjugationslänge gesehen. Dieser Ordnungszustand tritt bei Bulk-Proben erst unter hohem Druck auf.

2.5 Hochdruck als Messmethode

In der vorliegenden Arbeit spielen Untersuchungen unter hohem Druck eine besondere Rolle. Sie tragen wesentlich zum Verständnis von Probeneigenschaften bei. Die Hochdruckforschung findet in Physik, Chemie, Geowissenschaften, Biochemie und Biologie, Ingenieurwissenschaften u.a. Anwendung. Auch im Falle der Festkörperphysik konnte der Druck sich als Untersuchungsmethode etablieren. Der Druck ändert die Bandstruktur des Festkörpers, und bewirkt die Verbreiterung von Bändern und die Verringerung von Bandlücken. Insbesondere druckabhängige Untersuchungen von Schwingungsmoden liefern zahlreiche Informationen über Bindungen und chemische Eigenschaften. Elektrische Messungen unter Druck ermöglichen Rückschlüsse auf die Art des Ladungstransports und die Überprüfung der theoretischen Modelle. Im Falle organischer nichtkristalliner Festkörper beschränkt sich der Anwendungsbereich vorwiegend auf Untersuchungen molekularer Eigenschaften, wie z.B. Konformationsänderungen, Defekte, Substituenten etc., und Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten oder Kettensegmenten. Bei konjugierten Systemen werden die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen erhöht und es kommt zu einer Zunahme der Lokalisierungslänge durch stärkere Überlappung der π -Elektronensysteme⁴⁹. Druck ist ebenso ein thermodynamischer Parameter wie Temperatur. Ein erheblicher Vorteil von Druckuntersuchungen besteht darin, daß keine thermische Anregung stattfindet und somit keine Aktivierungsenergien aufgebracht werden. Druckinduzierte Änderungen sind üblicherweise nicht mit großen Änderungen der Entropie verbunden, wie sie durch Temperatur induziert werden⁵⁰. Generell ist der Druck ein in der Materialforschung vielfach genutzter Parameter zur gezielten Eigenschaftsmodifikation und zur Erzeugung spezifischer Materialien mit besonderen Eigenschaften, die unter Normalbedingungen nicht erzeugbar wären⁵⁰. Die Arbeiten von SCHILLING⁵¹ und JAYARAMAN⁵² geben einen Überblick über die Methoden und Anwendungen der Hochdruckmethodik. FERRARO⁵³ geht zusätzlich auf organische Substanzen ein.

3 Materialien

3.1 Template-Membranen

Die für die Template-Synthese verwendeten Kernspurmembranen der Firma PORETICS wurden ursprünglich als Filtermembran konzipiert und stellen unregelmäßige zweidimensionale, mikroporöse Gitter dar. Sie werden aus uniaxial verstrecktem Polycarbonat hergestellt, in das mittels Bestrahlung mit gebündelten Schwerionen Poren eingeschossen werden. Durch anschließendes Ätzen werden die Poren begradigt (PCTE=Polycarbonate Track-Etch Verfahren). Dadurch entsteht eine zufällige Verteilung der Poren in der Membran, deren Dichte durch die Dauer der Bestrahlung und deren Durchmesser durch die Temperatur und die Stärke der Ätzlösung kontrolliert werden kann. Die Winkelabweichung der Poren wird mit $\pm 34^\circ$ von der Normalen angegeben. Es lassen sich Porendurchmesser zwischen 10 nm und 20 μm erzeugen, die Abweichung der aktuellen Größe vom deklarierten Nominalwert kann zwischen +0 % und -20 % betragen⁵⁴. Die Dicke der Membranen liegt zwischen 6 und 14 μm . Herstellungsbedingt kann dieser Wert bei einer Lieferung von Membran zu Membran um 5 % variieren. Genaue Angaben über die Dicke der Membranen und die entsprechende Porendichte in Abhängigkeit vom Porendurchmesser sind im Herstellerkatalog von PORETICS⁵⁴ aufgeführt. Tabelle 3.1 faßt die Charakteristika der in dieser Arbeit verwendeten Membranen zusammen.

Nomenklatur der Template-Membranen

Die verwendeten Polycarbonat-Membranen werden mit „PCplain“ oder „PCn“ benannt. „PCplain“ bezeichnet dabei eine porenfreie Membran, „PCn“ Membranen mit Poren mit Nominaldurchmesser n. Der Nominaldurchmesser bezieht sich dabei auf die Herstellerangaben zum Durchmesser der Poren einer Membran. Bezeichnungen in Klammern weisen auf unterschiedliche Porendichten hin (nur bei PC200). HD („high density“) und LD („low density“) bezeichnen eine hohe bzw. geringe Porendichte.

Bezeichnung	Nominaldurchmesser der Poren [nm]	Porendichte [Poren/cm ²]	Nominaldicke [μ m]
PC1000	1000	$2 \cdot 10^7$	11
PC400	400	$1 \cdot 10^8$	10
PC200(HD)	200 (hohe Porendichte)	$3 \cdot 10^8$	10
PC200(LD)	200 (geringe Porendichte)	$7 \cdot 10^7$	10
PC50	50	$6 \cdot 10^8$	6

Tabelle 3.1: Porendichte und Nominaldicke in Abhängigkeit vom Porendurchmesser (nach PORETICS Herstellerkatalog⁵⁴)

3.2 Synthese von Polypyrrol

Vor dem Gebrauch wurde Pyrrol (TCI 99 %) zweifach unter Stickstoff destilliert und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argongas aufbewahrt. Das für die Herstellung wässriger Lösungen benötigte Wasser wurde mittels eines MILLI-Q (MILLIPORE) Reinigungssystems gewonnen. Für die Template-Synthese wurden PORETICS Membranen mit verschiedenen Porendurchmessern wie geliefert verwendet. Die für die Plain-Probe verwendete porenfreie Membran wurde in Eisessig (wasserfreie Essigsäure) gewaschen, um Polyvinylpyrrolidon (PVP) von der Oberfläche zu entfernen.

Für die Synthese aller Proben wurden eine wässrige Lösung von 0.2 M Pyrrol mit einer Lösung von Eisenchlorid und para-Toluolsulfonsäure (ALDRICH) (0.5 M in $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 0.5 M in pTS) gemischt. Die PC-Trägermembran wurde in die Lösung vollständig eingetaucht und die Lösung bei konstanter Temperatur (Raumtemperatur, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) gehalten. Anschließend wurden die Membranen mit großen Mengen von Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die auf der Membran entstehenden Oberflächenschichten wurden mit einem mit Methanol getränkten Zellstofftuch oder bei stabilen Filmen mittels Sauerstoffplasma (TECHNICS SERIES 85-RIE) entfernt. Die Auswirkungen dieser Behandlungen auf die Röhren wurde mit REM- und TEM-Aufnahmen kontrolliert. Es zeigte sich, daß die letztere Methode den Nachteil besitzt, die Oberflächenschicht nicht sehr homogen zu entfernen und durch die hohe Temperatur die Enden der Röhren zu beschädigen. Sie wurde daher bei Proben, die für elektrische Messungen synthetisiert wurden, nicht angewandt. Die Methode des mechanischen Entfernens der Oberflächenschicht kann unter Umständen ebenfalls die Röhrenden beschädigen (siehe Anhang).

Alle Proben wurden im DEPARTMENT OF CHEMISTRY der COLORADO STATE UNIVERSITY in der Gruppe von PROF. C. R. MARTIN synthetisiert.

Nomenklatur der Template-synthetisierten Polypyrrolproben

Die synthetisierten Proben werden nach der jeweils verwendeten Synthesemethode bezeichnet. Es wird zwischen Polypyrrol, das im freien Volumen der Lösung, auf der Oberfläche einer porenfreien Membran (diese läßt nur eine Synthese dünner Filme auf ihrer Oberfläche zu) oder in den Poren einer Template-Membran synthetisiert wurde, unterschieden. Diese Proben tragen jeweils die Bezeichnung „Bulk“, „Plain“ oder „PPYn“, wobei sich n auf den Nominaldurchmesser der Poren einer Membran bezieht. Bezeichnungen in Klammern weisen auf die verwendete Dotierung hin: PPY(pTS) steht für Polypyrrol, dotiert mit p-Toluolsulfonionen. Proben unterschiedlicher Synthesedauer werden mit der Angabe in Minuten hinter einem Schrägstrich gekennzeichnet: bei PPY400/60 dauerte die Polymerisation 60 Minuten.

Mit Fasern wird eine spezielle Form der Röhren, die durch sehr lange Syntheszeiten vollständig gefüllt sind, bezeichnet. In dieser Arbeit wird daher der allgemeinere Begriff der Röhren verwendet, falls nicht die speziellen Eigenschaften der Fasern behandelt werden.

3.3 Herstellung freistehender Filme und Filmstapel

Aus den polymergefüllten PC-Membranen lassen sich freistehende Filme herstellen, die aus den Einzelröhren zusammengesetzt sind. Dazu wird die Oberflächenschicht entfernt. Anschließend wurde die umgebende Hostmembran aus Polycarbonat mit großen Mengen von Dichlormethan, CH_2Cl_2 , oder alternativ mit Chloroform, aufgelöst. Abhängig von den Röhreneigenschaften (siehe Anhang) können bereits bei der Auflösung der Membran stabile Filme entstehen. Solche Filme lassen sich mit einem beliebigen Träger aufsammeln. Auf besonders glatten Substraten wie Glas, Silizium, ITO o.ä. gelingt es bei diesen Filmen, eine dünne Schicht aus lediglich einer Lage nebeneinander liegender oder stehender Röhren aufzuziehen. Ebenso ist es möglich, diese Filme freitragend über einem Loch aufzuziehen. Durch Raman- und Infrarotmessungen wurde nachgewiesen, daß sich keine meßbaren Lösungsmittelbestandteile in den Filmen befanden.

Bei Röhren geringen Durchmessers, kurzer Syntheszeit oder großen Abstands bilden sich keine stabilen Filme mehr in der Lösung (siehe Anhang). Um aus diesen Röhren dennoch Filme herstellen zu können, wurde die Kompositmembran auf einen Filter aus Zellulose oder Aluminiumoxid aufgelegt und mit dem Lösungsmittel gespült. Das Lösungsmittel mit dem gelösten Polycarbonat wird mit einer Filternutsche nach unten abgesaugt und die freigesetzten Röhren auf dem Filterpapier gesammelt⁵⁵. Die Prozedur kann mehrfach wiederholt werden, bis ein freistehender Film erzielt worden ist. Der Film kann anschließend ohne weitere Probleme abgehoben werden.

Aufgrund der besonderen filmbildenden Eigenschaften bestimmter Röhrentypen (abhängig von den Syntheseparametern, vgl. Anhang) wurde versucht, die Filme zu kompakten orientierten Proben weiterzuverarbeiten. Dazu wurden Filme ausgewählt, die bereits eine hohe Stabilität besitzen. Bei diesen Filmen wird die Filternutsche zur Stapelung benutzt, ein einzelnes aufgelöstes Probenstück ergibt jedoch bereits einen durchgängigen Film mit orientierten Röhren. Durch wiederholtes Anwenden der Methode läßt sich nun eine große Anzahl von Filmen übereinanderstapeln. Mit fortschreitender Zahl an Filmen nimmt die Menge des zur Spülung notwendigen Lösungsmittels erheblich zu. Ebenso nehmen die Spannungen im Stapel beim Trocknen zu. Dadurch ist die Anzahl der zu einem Stapel verarbeitbaren Filme beschränkt.

4 Experimentelle Methodik

4.1 Messungen unter Druck

Von der Vielzahl möglicher Druckerzeugungsmethoden⁵⁶ wurden insbesondere die Diamantstempeltechnik für die optischen Messungen und die Clamp-Technik für die elektrische Charakterisierung verwendet (Abb. 4.1). Die Erzeugung des Drucks geschieht in der Diamantstempelzelle (Diamond Anvil Cell, DAC) durch das Gegeneinanderfahren zweier gleich geschliffener Diamanten. Dies kann, wie im Fall der verwendeten Diamantstempelzelle vom Typ Piermarini-Block, durch ein Hebelsystem geschehen⁵⁷. Die Diamanten sind durch ein Metallplättchen, das Gasket, voneinander getrennt. Dieses enthält eine Bohrung, das die Probe, einen Druckübertrager zur Erzeugung hydrostatischer Bedingungen sowie einen oder mehrere Druckmarker zur Bestimmung des Drucks aufnimmt. Das Gasketloch ist die Probenkammer, das Gasketmaterial dichtet diese Probenkammer gleichzeitig ab. Typische Lochgrößen liegen bei 200-300 μm , die Probengröße liegt deutlich darunter. Als Gasketmaterial wurde Kupfer mit einer Dicke von 200 μm verwendet, ausreichend für den relativ geringen aufgebrachtten Druck für die Untersuchung organischer Materialien. Aufgrund der chemischen Eigenschaften von dotiertem Polypyrrol wurden Paraffinöl und FLUORINERT F-77 (3M) als Druckübertrager ausgewählt. Sie gewähren hydrostatische Bedingungen bis ca. 3.5 GPa und bleiben bis etwa 70 GPa quasi-hydrostatisch. FLUORINERT ist bisher in der Hochdruckforschung bei optischen Messungen ein wenig benutzter Druckübertrager und wurde daher

im Detail untersucht (siehe unten). Für die IR-Messungen wurde NaCl als fester Druckübertrager verwendet (siehe unten). Zur Druckbestimmung wurde die Verschiebung kalibrierter Fluoreszenzlinien von Markern unter Druck gemessen. Als Druckmarker standen Rubin⁵⁸ (Fluoreszenzlinie R1 bei 694 nm) und mit Samarium dotiertes SrFCl (SrFCl: Sm^{2+})⁵⁹ zur Verfügung und wurden entsprechend der Anwendung und benötigten Genauigkeit eingesetzt.

Für die elektrischen Messungen wurde eine Klemmzelle¹⁸ verwendet (Abb. 4.1). Sie besteht aus einem Beryllium-Kupfer-Körper, in den ein Teflon-Container eingepaßt wird. Der Container dient als Probenkammer und enthält eine Flüssigkeit (FLUORINERT, s.u.) als Druckübertrager, die Probe, einen Temperatursensor und einen Drucksensor. Zur Druckerzeugung wird der Container mit einer Kappe, durch die die Meßdrähte durchgeführt sind, verschlossen und in seiner Längsachse mit einer hydraulischen Handhebelpresse komprimiert. Der komprimierte Container wird anschließend durch eine Schraube im Be-Cu-Körper geklemmt. Dadurch können Drücke bis etwa 2 GPa erreicht werden. Die Klemmzelle paßt in einen Heliumkryostaten, der Messungen zwischen 300 und 1.2 K gestattet. Der Druck wurde durch die Verschiebung des supraleitenden Übergangs von hochreinem Blei unter Druck bei ca. 7 K bestimmt. Die Genauigkeit der Druckbestimmung ist besser als 0.1 GPa.

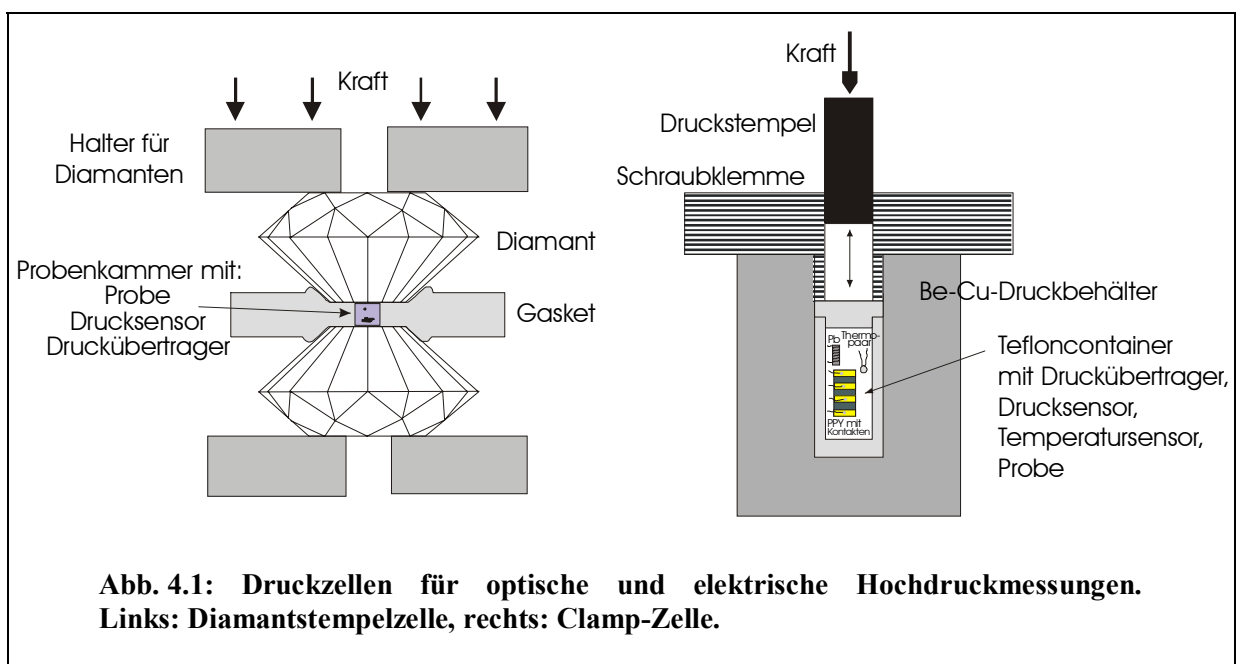


Abb. 4.1: Druckzellen für optische und elektrische Hochdruckmessungen. Links: Diamantstempelzelle, rechts: Clamp-Zelle.

4.1.1 Eigenschaften von Fluorinert als Druckübertrager

Für die Messungen der optischen Absorption wurden die Präparations- und Absorptionseigenschaften von FLUORINERT (3M) als Druckübertrager untersucht. FLUORINERT ist bereits als Druckübertrager aus elektrischen Messungen⁴⁴⁻⁴⁶ bekannt. Es ist für organische Substanzen chemisch inert und läßt sich sehr gut wieder entfernen. Bei Normaldruck bleibt es nach Herstellerangaben von -50 bis +180 °C flüssig. Die Dichte beträgt 1.78 g/ml. Durch die ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit ist es sehr gut für temperaturabhängige Messungen geeignet.

Die Absorptionseigenschaften im UV-Vis-Bereich wurden mit dem EG&G-Spektrometer (siehe Abschnitt 4.2.1) bestimmt. Zwischen 180 und 1000 nm sind keine Absorptionslinien erkennbar. Die Eigenschaften als Druckübertrager wurden bis ca. 5.0 GPa untersucht. Die Auswertung der Halbwertsbreite der Rubinfluoreszenz R1 ergab bis 3.5 GPa eine hydrostatische Druckverteilung. Oberhalb dieses Drucks liegen quasihydrostatische Bedingungen vor. Durch die sehr geringe Oberflächenspannung und den niedrigen Dampfdruck ist es für Präparationen ähnlich gut geeignet wie die Methanol/Ethanol-Mischung bei etwas geringerer Flüchtigkeit bei Raumtemperatur.

4.1.2 Feste Druckübertrager für IR-Spektroskopie unter Druck

Für die IR-Spektroskopie können die üblicherweise benutzten flüssigen Druckübertrager nicht verwendet werden, da diese in den relevanten Bereichen zwischen 500 und 2000 cm^{-1} starke Absorptionen aufweisen. Idealerweise wird eine Gasdruckzelle benutzt, die jedoch nicht zur Verfügung stand. Die verwendete IR-Technik mit einem Mikroskoptisch (siehe Abschnitt 4.2.4) gestattet eine Einstrahlmessung, wodurch *in situ* Differenzmessungen nicht möglich waren. Um die Meßfehler gering zu halten, wurden geeignete Druckübertrager gesucht, die keine Absorptionen im gewünschten Bereich zeigen.

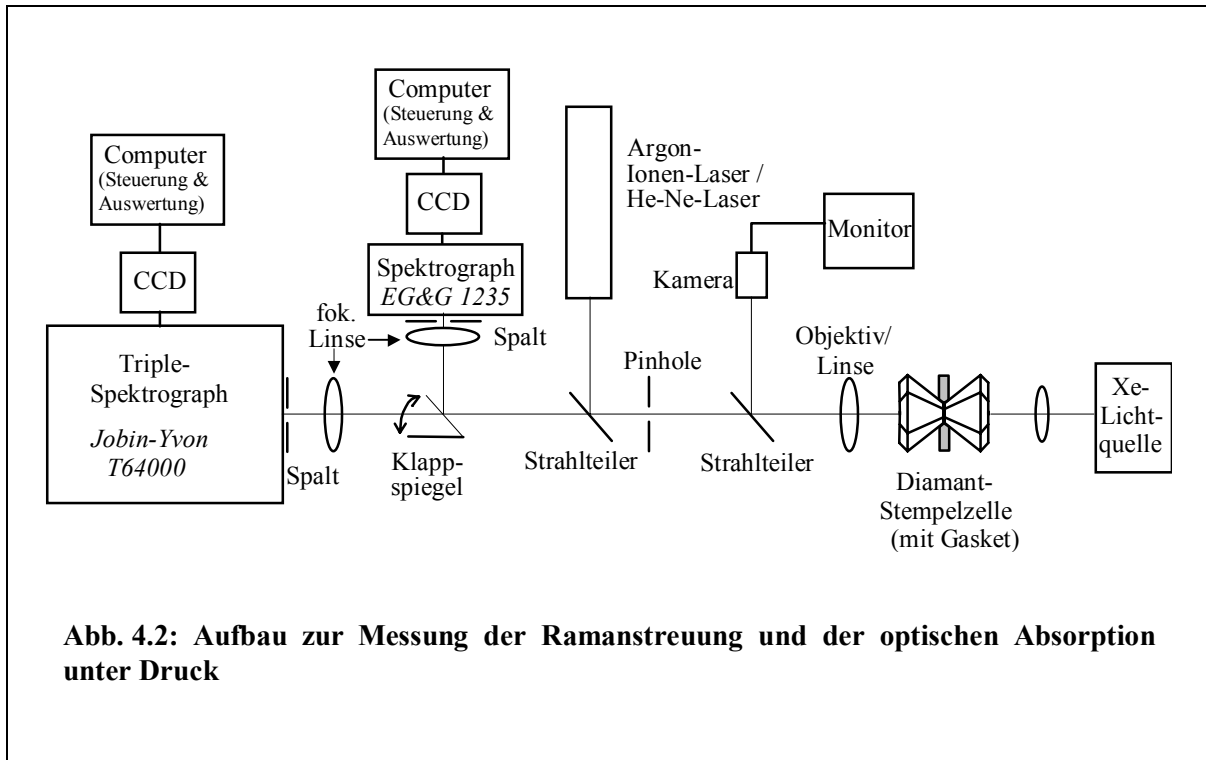
Steinsalz (NaCl) wird in der IR-Technik häufig als Material für Preßpellets verwendet. Es ist als Druckübertrager bei Röntgenmessungen bekannt, sehr gut als Druckübertrager charakterisiert⁵² und besitzt keinerlei Absorptionen im interessierenden Bereich zwischen 500 und 2000 cm^{-1} . NaCl gewährleistet hydrostatischen Druck bis zu 10 GPa⁵⁷. Eine Phasenumwandlung der Kristallstruktur von B1 nach B2 findet bei 25 °C bei 30 GPa statt⁶⁰. Das Vorliegen quasi-hydrostatischer Bedingungen in der DAC bei Verwendung von NaCl wurde an mehreren Punkten innerhalb der Zelle im gemessenen Druckbereich durch die Breite der Rubinfluoreszenz R1 kontrolliert und konnte bestätigt werden. Es wurde NaCl mit einer Reinheit von 99.5 % verwendet. Vor der Präparation wurde das Salz in einem Mörser zerstoßen und hygroskopisch aufgenommenes Wasser in einem Ofen ausgeheizt. Unmittelbar danach wurde die Präparation durchgeführt. Durch die hohe Festigkeit von NaCl ist diese Präparationsmethode nur für sehr dünne Proben geeignet, da ansonsten die mechanischen Kräfte beim Komprimieren zu groß werden und die Proben (z.B. organische Kristalle) zerstört werden können.

Das in der IR-Methodik häufig verwendete Kaliumbromid (KBr) wurde ebenfalls auf seine Eignung als Druckübertrager untersucht. Es besitzt keinerlei Absorptionen unterhalb 2000 cm^{-1} . Es ist bekannt⁶⁰, daß KBr bei Raumtemperatur einen Phasenübergang bei 1.8 GPa aufweist. Die Ramanspektren von KBr, präpariert in einer DAC, zeigen starke Änderungen in der Nähe des Phasenübergangs. Die Umkristallisation führt dabei zu starker Streuung innerhalb der Zelle. Durch die eingeschränkte Geometrie ist der Phasenübergang stark gehemmt, so daß die Umwandlung in einem großen Druckbereich mit nichthydrostatischen Bedingungen abläuft. Bis zu einem Druck von 3.5 GPa war die Umwandlung in der Zelle nur zu ca. 90 % abgeschlossen. KBr ist somit als hydrostatischer Druckübertrager für die DAC bis ca. 1.8 GPa geeignet, jedoch oberhalb der Phasenumwandlung nicht geeignet.

4.2 Optische Messungen

4.2.1 Optischer Aufbau (Übersicht)

Für Raman- und Absorptionsmessungen stand ein kombinierter Strahlengang mit zwei Spektrometern im HOCHDRUCKLABOR zur Verfügung (Abb. 4.2). Dadurch konnten an der gleichen Präparation zeitlich kurz hintereinander unabhängige Messungen durchgeführt werden (z.B. Druckmessung und Absorptionsmessung). Die Probenhalterung steht frei im Raum und kann Probenkammern verschiedenster Art aufnehmen (Druckzellen, Kryostaten, etc.). Der Strahlengang ist für konfokale Optiken optimiert, so daß Mikroramanspektroskopie bzw. Mikroabsorptionsspektroskopie als Standardmeßmethode verwendet wurden. An einem separaten Gerät waren FTIR-Messungen möglich. Das FTIR-Gerät ist mit einem Mikroskop-Zusatz versehen, so daß es ebenfalls möglich war, Mikroinfrarotmessungen durchzuführen. Das an die jeweiligen Aufbauten angeschlossene Kamerasystem mit Monitor ermöglichte die Beobachtung der Probe und die Auswahl des Meßpunktes.



4.2.2 Ramanstreuung

a) Meßaufbau

Als Raman-Spektrometer wurde ein Triple-Spektrometer T64000 der Firma JOBIN-YVON mit 0.75 m fokaler Länge im Subtraktiv-Betrieb verwendet. Ein mit Flüssigstickstoff gekühlter CCD-Chip mit 1024x256 Pixeln mit jeweils 27 μm Seitenlänge wurde als Detektor benutzt. Die Auflösung bei 100 μm Eingangsspaltbreite und 200 μm Ausgangsspaltbreite und einem Gitter mit 1200 Strichen beträgt bei $\lambda=632\text{ nm}$ etwa 1 cm^{-1} . Das Bild der Probe wird mit einem Mikroskop-Objektiv FLUOTAR der Firma ZEISS und der Linse vor dem Eingangsspalt des Spektrometers ($f=50\text{ mm}$) auf diesen fokussiert (Abb. 4.2, Klappspiegel in Ausgangsposition).

Als Anregung standen die Linien 632.8 nm eines He-Ne-Lasers, sowie die Emissionen eines Argon-Ionen-Lasers (457.9, 487.9 und 514.5 nm) zur Verfügung.

b) Meßmethode

Für die Messungen wurde, wenn nicht anders erwähnt, die Anregung des He-Ne-Lasers benutzt, um eine größtmögliche Auflösung zu erzielen. Da die Absorption der Pyrrolproben zudem bei dieser Anregung gering ist, wurde dadurch gleichzeitig der Einfluß der Bestrahlung durch den Laser verringert.

Die Laserleistungen am Probenort wurde durch Defokussierung des Laserspots stark reduziert, um Beschädigungen der Probe zu vermeiden. Als Maß für die Stärke der notwendigen Defokussierung wurde die Änderung des Raman-Spektrums in Abhängigkeit von der Belichtungszeit beobachtet und das Optimum zwischen geringstmöglicher Änderung und Höhe des registrierten Signals gewählt. Die so verringerte Strahlleistung betrug $<1\text{ mW}$. Zusätzlich wurden alle Proben 1 Stunde lang vor der Messung belichtet, um photoinduzierte Änderungen, z.B. Fluoreszenz, während der Messung auszuschließen und gleichartige Bedingungen für alle Proben zu schaffen.

Der beobachtete Bereich lag zwischen 200 und 1700 cm^{-1} und wurde in vier Abschnitten hintereinander ohne Verzögerung gemessen. Die Abschnitte wurden mit je 25 min bei 5 min Integrationszeit und 5 Akkumulationen aufgenommen. Vor und nach jeder Messung wurde jeweils ein

Eichspektrum mit einer Neon-Pen-Ray Eichlampe (LOT) aufgenommen, um mögliche thermische oder mechanische Drift des Spektrometers zu korrigieren.

4.2.3 Absorptionsmessungen UV-Vis-NIR

Für die Absorptionsmessungen wurde ein 0.275 m Czerny-Turner Spektrometer MODEL 1235 DIGITAL TRIPLE GRATING der Firma EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH in Kombination mit einem UV-verstärkten CCD-Detektor mit 512x512 Pixeln verwendet (Abb. 4.2, Strahlengang mit angestelltem Klappspiegel). Die Probe wird mit einer kurzbrennweitigen Quarzlinse ($f=19$ mm) auf die Blende (1 mm Durchmesser) abgebildet und anschließend auf den Eingangsspalt des Spektrographen fokussiert. Die Dispersion wurde mit einem geblazeten Gitter mit 150 Strichen erzeugt. Als Lichtquellen standen zwei Xenon-Lampen zur Verfügung, eine Halogenlampe und eine Bogenlampe XBO 75W/2 OFR der Firma LOT.

Für weitere Absorptionsmessungen wurde das modulare Fluoreszenzspektrometer ALPHASCAN von PHOTON TECHNOLOGIES INDUSTRIES, PTI der Abteilung MOLEKÜLPHYSIK der UNIVERSITÄT POTSDAM benutzt. Es wird mit einer Xenon-Kurzbogenlampe USHIO UXL-75XE (75 W) und einem Photoelektronenverstärker R1527P HAMAMATSU bei -850 V Betriebsspannung zusammen mit einem Monochromator 1359 von PTI betrieben. Der Meßbereich liegt zwischen 275 und 650 nm. Mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm ergab sich eine spektrale Spaltbreite von 4 nm/mm und daraus eine maximale Auflösung von 0.5 nm. Die Lichtquelle wird über eine Lichtleitfaser (Quarz, 0.8 mm Durchmesser) mit speziell angefertigtem Adapter in die Diamantstempelzelle eingekoppelt und mit einer gleichartigen Faser in das Spektrometer wieder ausgekoppelt. Da das Gasketloch üblicherweise einen Durchmesser kleiner 600 μm besitzt, wird auf diese Weise die gesamte Transmissionsstrahlung analysiert.

Zur Charakterisierung freistehender Filme bei Normaldruck wurden zudem noch die Fluoreszenzspektrometer LAMBDA 19 von PERKIN-ELMER (Abteilung MOLEKÜLPHYSIK) und das UV-Vis-Absorptionsspektrometer U3001 von PERKIN-ELMER (DEPARTMENT OF CHEMISTRY, CSU) benutzt.

4.2.4 IR-Absorption

Messungen im Wellenlängenbereich >1000 nm wurden mit einem kommerziellen PERKIN-ELMER SYSTEM 2000 FTIR mit Mikroskopisch und stickstoffgekühltem CCD-Detektor durchgeführt. Um die Verwendung der Diamantstempelzelle zusammen mit dem FTIR-Gerät zu ermöglichen, wurde ein Adapter zur Halterung der Zelle im Strahlengang zwischen den Spiegelobjektiven konstruiert. Die Messungen konnten im IR-Bereich zwischen 10000 cm^{-1} und 500 cm^{-1} durchgeführt werden.

4.3 Elektrische Messungen

a) Meßtechnik

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden am TEXAS CENTER OF SUPERCONDUCTIVITY, UNIVERSITY OF HOUSTON, USA durchgeführt. Zur Charakterisierung der Proben bei hohem Druck und tiefen Temperaturen standen ein Helium-Dewar und eine Clamp-Zelle (siehe Abschnitt 4.1) sowie die zugehörige elektrische Meßtechnik zur Verfügung. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit einer LR-700 AC RESISTANCE BRIDGE von LINEAR RESEARCH. Die Meßbrücke wird mit 16 Hz betrieben und ermöglicht es, Spannungen zwischen 20 mV und 20 μV bzw. Impedanzen zwischen $2\text{ M}\Omega$ und $2\text{ m}\Omega$ zu messen. Zur Eliminierung der Zuleitungs- und Kontaktwiderstände wurde die 4-Punkt AC Lock-Balance-Technik verwendet. Die Nutzung der AC-Technik anstelle einer Gleichstrommessung erlaubt eine wesentlich höhere Spannungsempfindlichkeit und eliminiert thermische bzw. thermoelektrische Effekte und Aufladungen.

Die Meßbrücke wurde mit einer Anregungsspannung von 600 μV und einer Integrationszeit von 3 sec betrieben und der jeweils niedrigste mögliche Meßbereich für die Widerstandsmessung ausgewählt. Die Kontaktwiderstände lagen bei etwa 60 Ω .

b) Probenpräparation

Für die elektrischen Messungen wurden verschiedene Filme und Filmstapel wie unter Abschnitt 3.3 beschrieben verwendet. Je nach gewünschter Filmdicke wurden bis zu 12 Schichten aufeinander aufgelöst und anschließend mit 5 kPsi (34 MPa) kompaktiert, um guten Kontakt zwischen den Röhren zu gewährleisten.

c) Meßmethode

Die Kontaktierung der ca. $5 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Probenstreifen erfolgte durch Aufspütern von vier parallel liegenden Goldkontakten mit einer Breite von ca. 0.3 mm bei 15 mA und 60 mTorr für 8 Minuten. Auf diesen Kontakten wurden mit Hilfe von Silberleitpaste (TED PELLA INC.) getemperte Platindrähte angebracht. Die Temperung ermöglicht eine von mechanischen Spannungen freie Kontaktierung. Der Platindraht mit einer Reinheit von 99% besaß einen Durchmesser von 100 μm . Die weitere Verkabelung zur Meßbrücke erfolgte über 0.2 mm Kupferleitungen.

4.4 Messungen bei tiefen Temperaturen

Die elektrischen Messungen wurden unter verschiedenen Drücken bis zu sehr tiefen Temperaturen durchgeführt. Temperaturen bis zu 1.4 K wurden mit einem Helium-gekühlten Glasdewar erzeugt. Nach einer Vorkühlung bis zu 77 K in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar wurde die Probe auf den Heliumdewar umgesetzt. Die Temperaturregelung erfolgte mittels der Einfahrhöhe im Dewar. Die Kühlrate betrug in der Regel etwa 0.9 K/min, bis zu einer Rate von ca. 4 K/min konnte kein Temperaturgradient festgestellt werden. Die Messung der Temperatur wurde mit einer Kombination eines Ge-Thermometers mit einer KEITHLEY 224 Konstantstromquelle ($I=10 \mu\text{A}$) und einem KEITHLEY 182 Voltmeter im Temperaturbereich $T < 50 \text{ K}$ sowie einem Platin-Widerstand für $T > 50 \text{ K}$ ($I=100 \mu\text{A}$) im Falle der freien Probe ohne Druck bzw. einem Chromel/Alumel-Thermoelement zusammen mit einem KEITHLEY 195A Multimeter bei Druckmessungen durchgeführt. Optische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen mußten aus technischen Gründen kurzfristig abgebrochen werden. Nach Anpassung eines Heliumkryostaten der Firma CRYO INDUSTRIES an den vorhandenen optischen Aufbau wurden vorläufige erste Messungen durchgeführt. Die Messungen sollen zu einem späteren Zeitpunkt wieder aufgenommen werden.

4.5 Strukturelle Charakterisierung

Aufgrund der wesentlich anderen mechanischen Eigenschaften Template-synthetisierter Proben wurden Untersuchungen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) von PHILIPS (Modell 505, Beschleunigungsspannung 20 kV, COLORADO STATE UNIVERSITY), und einem DSM 962 der Firma ZEISS (ebenfalls 20 kV Beschleunigungsspannung, GEOFORSCHUNGSZENTRUM POTSDAM) durchgeführt. Die Proben wurden nach der Synthese nicht weiter behandelt, insbesondere nicht bedampft oder besputtert, da sie intrinsisch leitfähig sind. Die erzielte Auflösung betrug ca. 200-300 nm. Untersuchungen des Aufbaus einzelner Röhren wurden mit einem Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) der Firma JEOL, Modell 2000 (Beschleunigungsspannung 100 kV, COLORADO STATE UNIVERSITY) mit 80 cm Kameralänge durchgeführt. Hierfür wurden die Membranen über einem für TEM-Aufnahmen konzipierten Kupfergitter aufgelöst. Es konnten Strukturen $< 10 \text{ nm}$ abgebildet werden.

5 Ladungsträgereigenschaften in Polypyrrol Plain-Filmen

5.1 UV-Vis- und NIR-Absorption

Für das Verständnis der elektrischen Transporteigenschaften von Polypyrrol und anderer leitfähiger Polymere sind neben den elektrischen Messungen, die Aussagen über den Ladungstransport geben, Untersuchungen zur Natur der Ladungsträger notwendig. Messungen der optischen Absorption von YAKUSHI ET AL.⁶¹ an Polypyrrol in verschiedenen Oxidationsstadien (Abb. 5.5, Seite 20) zeigen eine starke Absorption bei 3.2 eV für das fast neutrale Polymer. Diese Bande, die dem π - π^* -Übergang zugeschrieben wird, nimmt mit zunehmender Oxidation ab und wird zu höheren Energien nach 3.6 eV verschoben. Die im neutralen Zustand schwach vorhandenen Banden bei 0.7 und 2.1 eV gewinnen bei Oxidation an Intensität und verschieben zu 1.0 und 2.7 eV. Das Fehlen eines ESR-Signals hochdotierter Proben¹⁵ wurde durch das Vorhandensein zweifach geladener spinloser Bipolaronen gedeutet, die auch die Ladungsträger für den Stromtransport sind^{15,62}. Im Übergangsbereich zwischen neutralem und voll oxidiertem Zustand werden Polaronen gebildet. Berechnungen der energetischen Zustände der Polaronen und Bipolaronen von BREDAS ET AL. mittels "tight-binding" Hückel-Theorie unter Berücksichtigung der Kompressibilität der σ -Bindungen und des Zusammenhangs zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge zeigen die Bildung von zwei Defektzuständen in der Bandlücke (Abb. 5.1) (Referenzen 31 und 63, siehe auch Referenzen 64, 65). Bei Polaronen entsteht ein einfach besetzter bindender Zustand oberhalb der Valenzbandkante (VB+0.49 eV) und ein unbesetzter Zustand unterhalb der Leitungsbandkante (CB-0.53 eV)³¹. Dadurch sind insgesamt vier optische Übergänge erlaubt. Bei höherem Dotierniveau entstehen die beiden Defektzustände etwas weiter von den Bandkanten entfernt (VB+0.75 eV, CB-0.79 eV) und sind im Gegensatz zu den Polaronenzuständen beide unbesetzt (Bipolaron). Somit sind lediglich zwei optische Übergänge innerhalb der Bandlücke möglich. Die Absorptionsspektren können daher mittels dotierinduzierter Defektzustände in der Bandlücke erklärt werden. Die Bandlücke zwischen den Bipolaronen-Zuständen schließt sich auch bei höchstem Dotierniveau nicht. Damit ist ein echtes metallisches Verhalten wie etwa beim Polyacetylen nicht gegeben.

Die Absorptionsspektroskopie im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts sowie im nahen Infrarot (UV-Vis-NIR) erlaubt daher Auskunft über den Dotierzustand einer Probe. Das Verhalten der optischen Absorption bei Druckerhöhung liefert Informationen über die Änderung der elektronischen Übergänge unter Druck. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß YAKUSHI ET AL.⁶¹ die optische

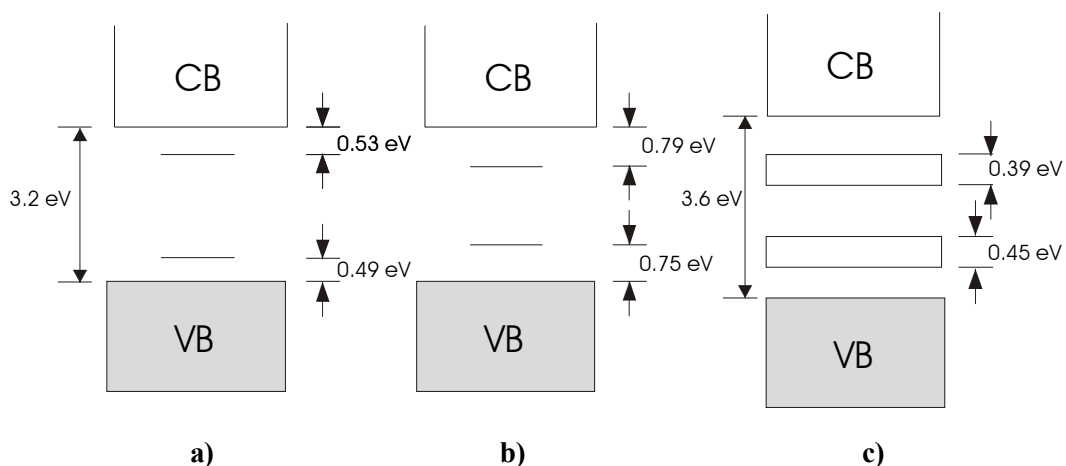


Abb. 5.1: Entwicklung der Bandstruktur von Polypyrrol beim Dotieren: a) niedriges Dotierniveau, Bildung von Polaronen; b) mittleres Dotierniveau, Bildung von Bipolaronen; c) hohes Dotierniveau (33 %), Bildung von Bipolaron-Bändern (nach BREDAS ET AL.⁶⁶). CB: Leitungsband, VB: Valenzband.

Absorption von PPY(CIO₄) im Bereich von 0.6 bis 4.0 eV bei einem konstanten Druck von ca. 1 GPa untersuchten. Die Autoren stellten dabei fest, daß es zu keinen nennenswerten Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum kommt⁶¹. Wie im Folgenden gezeigt wird, führt eine Druckerhöhung bei PPY(pTS) dennoch zu Änderungen der spektralen Charakteristik der optischen Absorption. Diese Änderungen lassen aus dem Vergleich mit den Untersuchungen bei unterschiedlichem Dotierungsniveau Rückschlüsse auf die Natur der Ladungsträger zu.

Nachfolgend wird zur besseren Darstellung der allgemeineren Begriff der „optischen Absorption“ anstelle der korrekteren Bezeichnung „optische Dichte“ verwendet. „Optische Absorption“ schließt dabei, wie allgemein in der Literatur gebräuchlich, sowohl den UV- wie auch den NIR-Bereich mit ein.

5.1.1 Meßmethode und Auswertung

Ein auf der Oberfläche einer porenfreien Membran synthetisierter Polypyrrolfilm wurde in einer C₂Cl₂-Lösung von der Membran abgelöst. Ein Stück dieses Films mit ca. 200 µm Durchmesser wurde in einer Diamantstempelzelle (Diamanten vom Typ IIa) mit FLUORINERT als Druckübertrager präpariert. Der Druck wurde mit der Rubin-Fluoreszenz bei 694 nm bestimmt. Die Messungen wurden mit dem modularen Fluoreszenzspektrometer der Firma PTI mit Faserankopplung an die Diamantstempelzelle durchgeführt. Eventuell auftretende zeitliche Schwankungen der Intensität oder der spektralen Charakteristik der Lichtquelle wurden durch Mehrfachscans ausgeschlossen.

Bei der Auswertung sind insbesondere additive Interferenzeffekte von Reflexionen an den Grenzflächen Luft-Diamant und Diamant-Druckübertrager an jeweils beiden Diamanten sowie prinzipiell auch an den Grenzflächen des Probenfilms zum Druckübertrager zu beachten. Letzterer Einfluß konnte anhand einer außerhalb der Zelle gemessenen Probe ausgeschlossen werden. Die Interferenzen führen zu einem veränderten Untergrund, wobei der Abstand der Interferenzen bei allen Präparationen wesentlich größer als die Änderung der Bandencharakteristik ist. Dieser Untergrund ist wegen gleichbleibender Probendicke weitgehend druckunabhängig. Für die Auswertung wurde daher eine Anpassung des Untergrunds der Druckspektren an das Spektrum der freien Probe durchgeführt. Dieses wurde zur Kontrolle mit voneinander unabhängigen Methoden (Fluoreszenzspektrometer LAMBDA19, UV-Vis-Absorptionsspektrometer U3001 (PERKIN-ELMER), und Spektrograph von EG&G) aufgenommen. Die mit dem Fluoreszenzspektrometer im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹ durchgeführten Absorptionmessungen erfaßten einen makroskopischen Bereich und stellen daher eine Mittelung über ein großes Probenstück (ca. 30 mm²) dar. Die Ergebnisse stimmen mit denen mit dem EG&G-Spektrographen erhaltenen Messungen der mikrooptischen Absorption der Probe überein. Es konnten dabei über die Probe (ca. 100 µm) hinweg nur vereinzelt Inhomogenitäten mit anderer spektraler Charakteristik gefunden werden. Für die graphische Darstellung wurden die Spektren mittels 20-Punkt Nächster-Nachbar-Methode geglättet. Das Maximum wurde mit Hilfe des Programmes PEAKFIT (JANDEL SCIENTIFIC) angefitet.

Die Messungen im nahen Infrarotbereich wurden mit dem PERKIN-ELMER FTIR 2000 durchgeführt (Meßmethode siehe Abschnitt 4.2.4). Auf die apparativen Details der verschiedenen Meßstände wird in Kapitel 4 eingegangen.

5.1.2 Ergebnisse

5.1.2.1 Normaldruck

Abb. 5.2 zeigt im rechten Teil die mikrooptische Absorption eines freistehenden, über einem Loch einer Aluminiumscheibe aufgezogenen Polypyrrol Plain-Films. Das Spektrum wird dominiert durch eine breite Bande bei 2.59 eV (479 nm). Durch ein Minimum bei 2.0 eV getrennt erscheint bei kleineren Energien eine weitere Bande mit hoher Intensität. Da der Meßbereich auf Wellenlängen <1000 nm beschränkt ist, ist das Spektrum bei ca. 1.3 eV abgeschnitten. Im Anschluß daran ist im linken Teil der Abbildung das NIR-Spektrum dargestellt, aufgenommen mit dem FTIR-Spektrometer. Der Anstieg der Bande zwischen 2.1 und 1.3 eV setzt sich wie erwartet im nahen Infrarot fort und bildet ein Maximum bei 1.05 eV aus. Anschließend nimmt die Intensität bis zum Bereich der charakteristischen IR-Schwingungsbanden bei <0.18 eV wieder monoton ab.

Die Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten von YAKUSHI ET AL.⁶¹, BLACKWOOD ET AL.⁶⁷, und KANAZAWA ET AL.²⁵. Nach BREDAS ET AL.³¹ ist die Bande bei 2.59 eV dem antibindenden Bipolaronenzustand zuzuweisen, und die Teilbande der UV-Vis-Messung unterhalb 1.8 eV bzw. die Bande im NIR mit Maximum bei 1.05 eV dem bindenden Bipolaronenzustand.

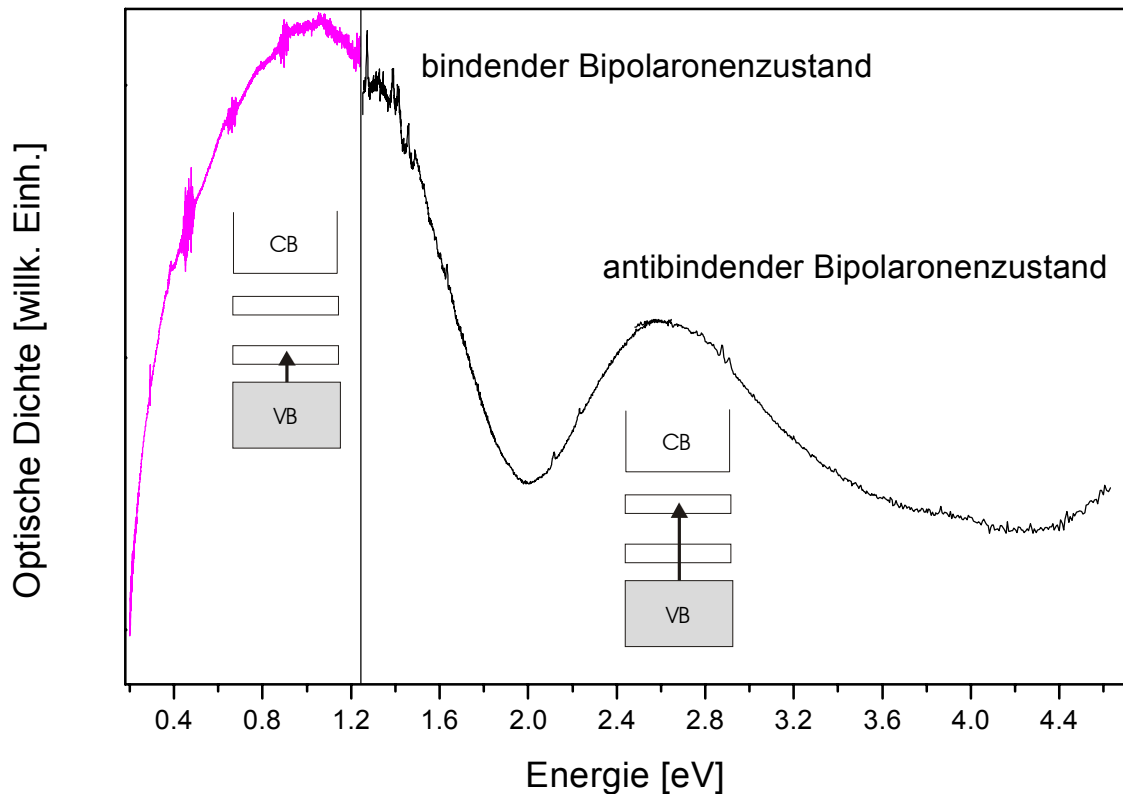


Abb. 5.2: Spektrum von PPY plain bei Normaldruck im UV-Vis-NIR-Bereich. Die Teilspektren wurden mit dem Spektrographen von EG&G (UV-Vis) und dem FTIR-System von PERKIN-ELMER (siehe Abschnitt 5.3) aufgenommen und in der Intensität angepaßt.

5.1.2.2 Druckabhängigkeit

Abb. 5.3 zeigt die Entwicklung der optischen Absorption bei verschiedenen Drücken im UV-Vis-Bereich zwischen 1.85 und 3.8 eV. Dieser Bereich umfaßt bei Normaldruck die Bande der Anregung vom Valenzband in den antibindenden Zustand („antibindende Bipolaronbande“), wie sie als unterste Kurve in der Abbildung dargestellt ist. Die Erhöhung des hydrostatischen Drucks führt zu einer Verschiebung des Maximums bei 2.59 eV zu niedrigeren Energien und zu einer Verringerung der Intensität. Beim mittleren Druck von 1.8 GPa zeigt das Spektrum kein ausgeprägtes Maximum. Es ist ein leichtes Minimum bei ca. 2.6 eV und ein starker Abfall bei niedrigen Energien zu erkennen. Bei weiterer Erhöhung des Drucks entwickelt sich eine neue Bande bei 2.2 eV, die mit steigendem Druck anwächst. Betrachtet man diese neue Bande als die verschobene antibindende Bipolaronbande, erhält man eine Verschiebung von -0.085 eV/GPa. Bei 3.6 eV kann man einen Anstieg der Intensität erkennen, der beim höchsten Druck als flaches Maximum einer neuen Bande erscheint.

Die Druckabhängigkeit der optischen Absorption von Polypyrrol im NIR-Bereich ist in Abb. 5.4 dargestellt. Dieser Bereich enthält bei Normaldruck das Maximum der Bande, die den Übergang zwischen dem Valenzband und dem dotierinduzierten bindenden Zustand beschreibt („bindende Bipolaronbande“). Durch die Druckerhöhung kommt es zu einer starken Verschiebung des

Bandenmaximums zu kleineren Energien, von 1.05 eV nach 0.71 eV bei 3.3 GPa. Hieraus ergibt sich eine Verschiebung von -0.10 eV/GPa. Damit einhergehend wird die Bandenform asymmetrisch: dem relativ flachen Anstieg auf der hochenergetischen Seite folgt bei hohem Druck ein steiler Abfall auf der niederenergetischen Seite.

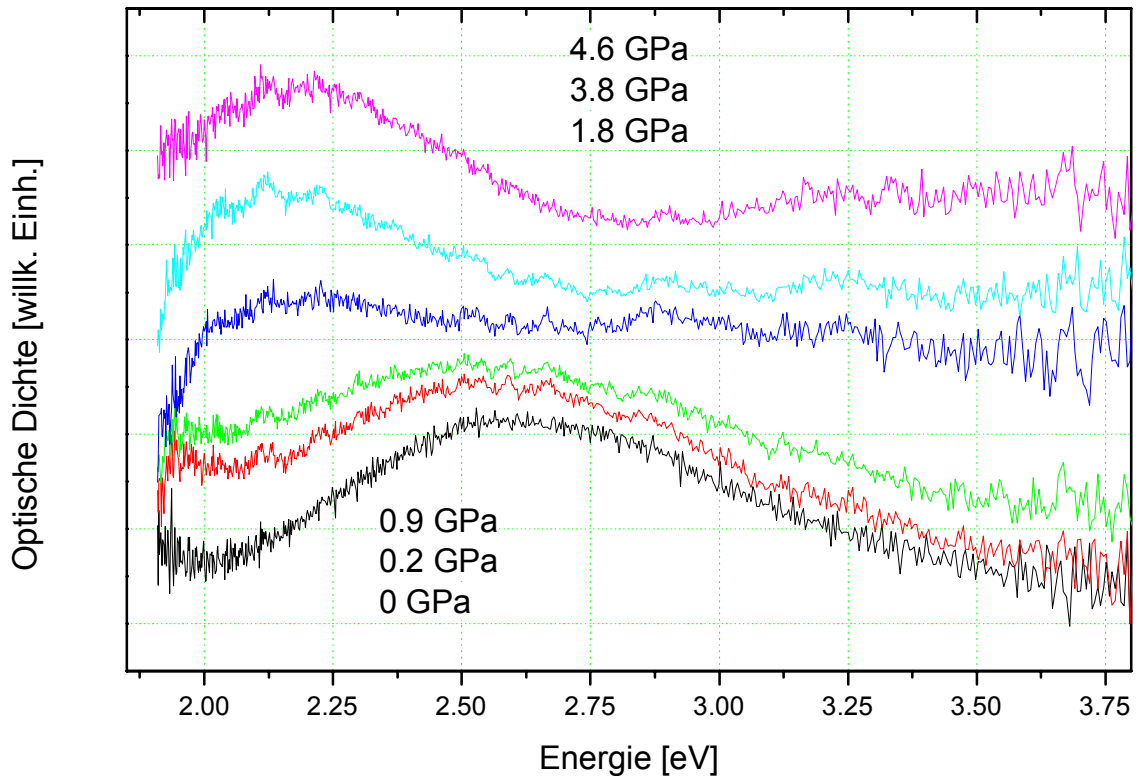


Abb. 5.3: Abhängigkeit der optischen Dichte von PPYplain im UV-Vis-Bereich vom Druck. Der Druck steigt vom unteren zum oberen Graphen hin an.

5.1.3 Diskussion

Das Spektrum bei Normaldruck entspricht dem Spektrum voll oxidierten Polypyrrols, wie es auch von YAKUSHI ET AL.⁶¹ berichtet wurde (vgl. Abb. 5.5). Das Maximum der antibindenden Bipolaronbande (2.59 eV) liegt bei den untersuchten Proben etwa 0.1 eV niedriger als bei YAKUSHI ET AL. Bei einer Druckerhöhung kommt es zu ähnlichen Änderungen des Absorptionsspektrums wie bei einer Reduktion des Polymers. Bei niedrigen Drücken verschiebt sich das Maximum der antibindenden Bipolaronbande zu kleineren Energien. Gleichzeitig kommt es zu einer Intensitätsverringern und einer Anhebung des Untergrunds bei niedrigen Energien. Beim höchsten Druck dominiert dann die Bande bei 2.2 eV.

Bei Reduktion verschiebt sich das Bandenmaximum ebenfalls zu kleineren Energien und die Intensität der Bande nimmt ab⁶¹. Vergleicht man Spektren oxidierten und teilweise reduzierten Polypyrrols, findet man anstelle des Maximums bei 2.7 eV ein Maximum bei 2.25 eV. Die Banden werden nach BREDAS ET AL.³¹ dem Übergang zwischen dem Valenzband und dem antibindenden Zustand von Bipolaronen bzw. Polaronen zugeordnet. In den dazwischen liegenden Reduktionsstufen liegt die Bande zwischen den beiden Werten. Der Vergleich mit den Druckspektren zeigt für diese ein analoges Verhalten mit steigendem Druck. Der Anstieg der Intensität bei ca. 3.6 eV findet sich ebenfalls auch bei Reduktion von Polypyrrol. Im voll oxidierten Zustand der Probe befindet sich ein kleines

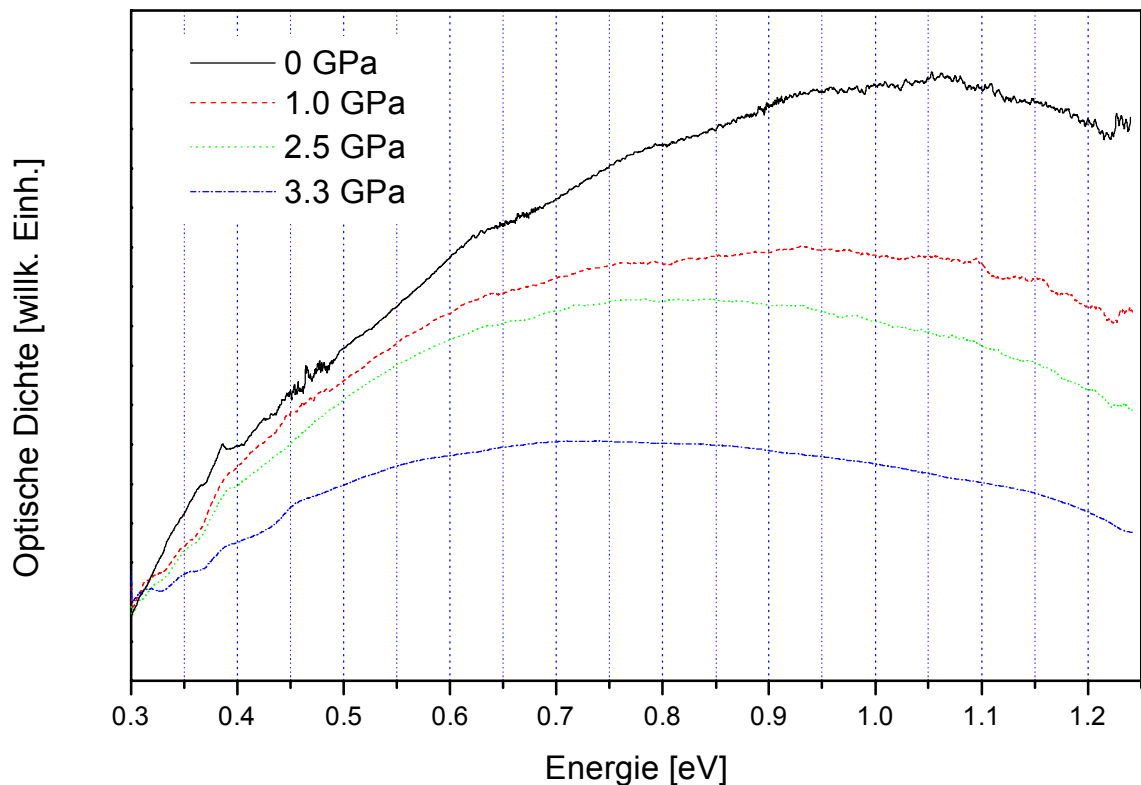


Abb. 5.4: Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums von PPYplain im NIR-Bereich zwischen 1.25 und 0.3 eV. Die Spektren wurden zur besseren Unterscheidung skaliert dargestellt.

Maximum bei 3.6 eV, das sich mit zunehmender Reduktion zu niedrigeren Energien verschiebt und dabei an Intensität gewinnt. Diese Bande wird dem Bandlückenübergang π - π^* zugeordnet. Mit der Ausbildung der Defektbander in der Bandlücke bei Oxidation nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Prozeß ständig ab. Bei Normaldruck findet sich auch außerhalb des bei den Druckmessungen erfaßten Spektralbereichs (siehe Abb. 5.2) keine diesem Übergang entsprechende Bande. Aus den Änderungen der Druckspektren im UV-Vis-Bereich läßt sich also schlußfolgern, daß der höchste untersuchte Druck Änderungen in Polypyrrol bewirkt, die einer teilweise reduzierten Probe entsprechen.

Im NIR-Bereich findet sich eine hervorragende Übereinstimmung der Lage des Maximums der bindenden Bipolaronenbande bei Normaldruck mit dem Spektrum von YAKUSHI ET AL.⁶¹ bei höchster Oxidationsstufe. Wiederum lassen sich Gemeinsamkeiten beim Verhalten unter Druck und bei Reduktion feststellen. Bei der Reduktion verschiebt sich das Maximum bis zu mittlerer Dotierung zu kleineren und anschließend bis zur Erreichung eines nahezu neutralen Zustands wieder zu höheren Energien. Die Erhöhung des Normaldrucks bewirkt ebenfalls eine Verschiebung der Bande zu kleineren Energien. Eine weitere Verschiebung zurück zu höheren Energien wurde in dem untersuchten Druckbereich nicht festgestellt. Dies läßt wiederum auf einen beim höchsten Druck erreichten Zustand schließen, der dem eines mittleren Dotierniveaus entspricht. Ein analoger steiler Abfall der niederenergetischen Seite wie unter Druck läßt sich bei YAKUSHI ET AL.⁶¹ aufgrund des dargestellten limitierten Meßbereichs nur vermuten.

Nach BREDAS ET AL.³¹ führt die Erhöhung der Dotierung zu einem Abrücken der dotierinduzierten Energieniveaus von der jeweiligen Bandkante des Valenz- bzw. Leitungsbandes. Der energetische Abstand zwischen den beiden Niveaus nimmt dabei ab. BREDAS ET AL.³¹ errechneten ohne

Berücksichtigung der Verbreiterung der Bänder zwischen Polaronen und Bipolaronen einen Unterschied im Abstand der Niveaus von der jeweiligen Bandkante von 0.26 eV. Die umgekehrte Tendenz, die Verringerung des Abstands von der Bandkante, wie sie auch bei der Reduktion vorkommt, läßt sich bei Druckerhöhung feststellen. Für den im IR beobachteten Druckbereich ($\Delta p=3.3$ GPa) fällt der Unterschied mit 0.28 eV für das antibindende und 0.32 eV für das bindende Energieniveau größer als der errechnete Wert aus. Die Berücksichtigung der Bandverbreiterung kann in Abhängigkeit von der Zustandsdichte des Bandes zu einer Veränderung der Lage des Maximums und damit zu einer unterschiedlichen Druckverschiebung führen. Der Vergleich der Verschiebungen

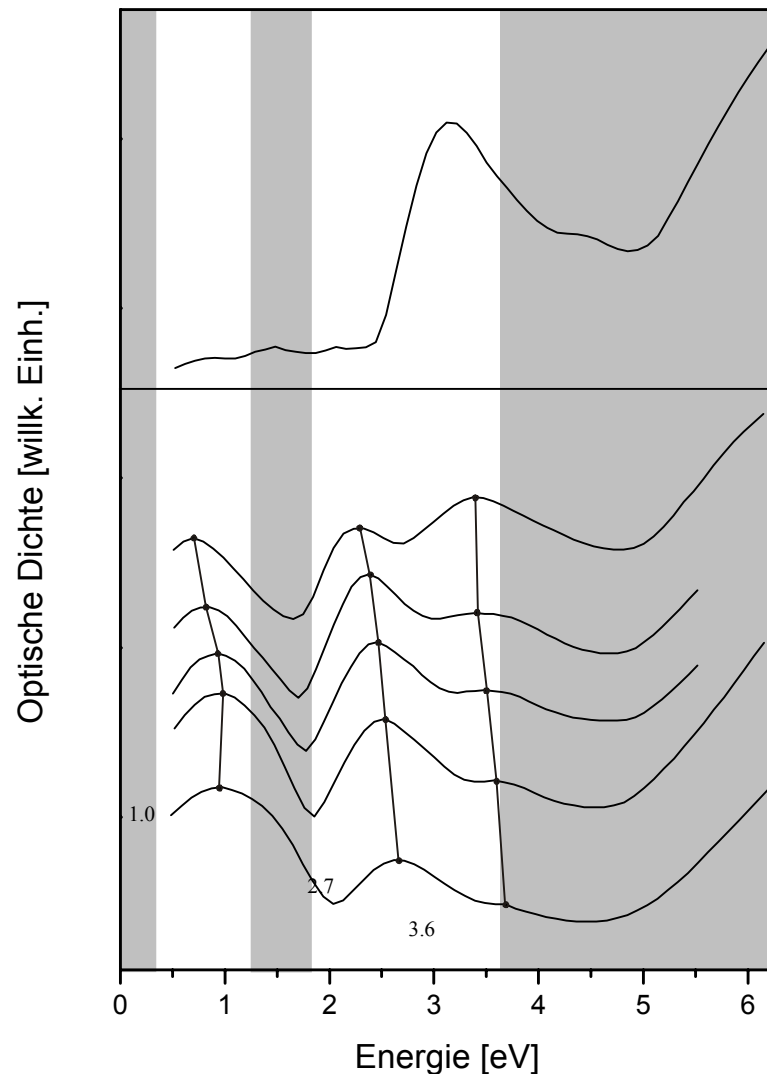


Abb. 5.5: Entwicklung des optischen Absorptionsspektrums als Funktion des Dotierniveaus (nach YAKUSHI ET AL.⁶¹, für PPY(ClO₄)). Das Dotierniveau nimmt von oben nach unten zu. Unterste Kurve: voll oxidierter Zustand (33%). Ergänzend ist das Spektrum fast neutralen Polypyrrols als oberster Graph dargestellt. Helle Bereiche kennzeichnen den bei den Druckmessungen zugänglichen Meßbereich.

der Maxima bei YAKUSHI ET AL.⁶¹ und den Druckmessungen zeigt, daß die ermittelte Verschiebung einem mittleren Reduktionsniveau mit einer Verschiebung von -0.3 eV bezogen auf den voll oxidierten Zustand entspricht.

Kleine Unterschiede in der Lage der Maxima im Vergleich zur Literatur können mit unterschiedlichem Dotierniveau oder dem Grad der Unordnung zusammenhängen. Dadurch ändert sich die energetische Lage der Polaronen- oder Bipolaronen-Niveaus, deren Bandbreite sowie die Größe der Bandlücke.

Nach BREDAS ET AL.³¹ kommt es bei der Oxidation neutralen Polypyrrols zunächst zur Bildung von Polaronenbändern, bei steigender Dotierung zu Bipolaronenbändern und anschließend zu einer Verbreiterung der Bänder sowie zu einer Öffnung der Bandlücke (Abb. 5.1, Seite 15). Bei sehr starker Dotierung kann demnach einerseits die Lage der π - π^* -Absorption zu höheren Energien verschoben sein. Hierdurch, und durch die Erhöhung der Zustandsdichte der Bipolaronenbänder nimmt gleichzeitig die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Absorption weiter ab. Dies führt zu der zunächst bei Normaldruck fehlenden und dann unter Druck auftauchenden Absorptionsbande bei 3.6 eV.

Bei der Diskussion des Druckeinflusses auf die Absorptionscharakteristik muß in Betracht gezogen werden, daß eine Druckerhöhung mehrere Parameter eines optischen Übergangs beeinflusst. Neben der Änderung der charakteristischen Energie kann dies, wie bei der Untersuchung anorganischer Halbleiter festgestellt wurde, die Zustandsdichte, die effektive Masse oder die dielektrische Konstante sein⁵⁶. Hierdurch kann sich die Oszillatorstärke und somit die Intensität eines Übergangs ändern. Eine Änderung der Bandenform kann ebenfalls eine mögliche Konsequenz sein. Ergebnisse von Absorptionmessungen werden daher im Falle von anorganischen Halbleitern meist mit Hilfe verschiedener physikalischer Modelle (z.B. Modelle von ELLIOTT, TOYOZAWA, DUMKE) interpretiert⁵⁶. Bei der Untersuchung organischer Polymerkristalle aus polymerem Toluolsulfondiazetylen wurde eine Verschiebung der Hauptbande bei 2.0 eV von -73 meV/GPa bestimmt⁶⁸. COTTLE ET AL.⁶⁸ betonen, daß mit der Druckerhöhung lediglich eine Verschiebung der Bande verbunden ist. Es wurde keine Änderung der Bandenform festgestellt. Bei der Untersuchung ungeordneter Polymere unter Druck wurde bei der Absorptionsbande von poly(*p*-Phenylenvinyl) keine Änderung der Bandenform festgestellt⁴⁹. Die Bande erfährt eine Rotverschiebung von ca. 54 meV/GPa und die Intensität der Bande nimmt zu. Untersuchungen der druckabhängigen Absorption von Polyparaphenylen zeigen⁶⁹, daß der π - π^* -Übergang mit einer Rate von ca. 41 meV/GPa zu kleineren Energien verschoben wird und die Bandenform dabei erhalten bleibt. In allen Fällen war die druckinduzierte Änderung bei Druckentlastung reversibel. Die für PPYplain gefundenen Werte liegen im typischen Bereich für π - π^* -Übergänge aromatischer Verbindungen unter Druck, bei denen gewöhnlich eine Verschiebung von einigen zehn meV/GPa beobachtet wird⁷⁰.

Gegenüber den genannten zu erwartenden Druckeinflüssen deuten die Beobachtungen bei den hier diskutierten Messungen darauf hin, daß die Änderung der optischen Absorption durch Änderungen von Ladungsträgereigenschaften dominiert ist. Die bei den vorgestellten Messungen festgestellte Bandenverschiebung zwischen -0.085 und -0.1 eV/GPa für defektinduzierte Bänder liegt oberhalb der Werte für π - π^* -Übergänge undotierter Polymerkristalle oder Polymere. Die Intensität der antibindenden Bipolaronenbande nimmt unter Druck ab und bei höherem Druck bildet sich die Polaronenbande heraus. Es kommt zu einer Änderung der Bandenform, die insbesondere bei der Absorptionsbande im nahen Infrarot (Abb. 5.4) gut zu beobachten ist. Die geschilderten Änderungen wurden bisher für organische Materialien unter Druck nicht berichtet. Sie stimmen jedoch außergewöhnlich gut mit den Berechnungen von BREDAS ET AL.³¹ und den Absorptionsspektren von YAKUSHI ET AL.⁶¹ bei der Reduktion von Polypyrrol überein.

Der Vergleich der Druckspektren mit den Spektren in Abhängigkeit vom Oxidationszustand⁶¹ läßt die Schlußfolgerung zu, daß der bei höchstem Druck erreichte Zustand von Polypyrrol vergleichbar ist mit dem eines mittleren Reduktionsniveaus. Unter dem Gesichtspunkt der Ladungsträger bedeutet dies, daß unter Druckerhöhung eine Verschiebung von einem von Bipolaronen dominierten System zu einem System, in dem zunehmend Polaronen auftreten, stattfindet. Anders ausgedrückt, nimmt der bipolaronische Charakter der Gesamtheit der Ladungsträger mit steigendem Druck ab, während der polaronische Charakter zunimmt.

5.2 Ramanspektroskopie

Bei der Untersuchung konjugierter Systeme stellte sich heraus, daß die Ramanspektroskopie eine geeignete Methode zur Charakterisierung und Analyse solcher Systeme darstellt⁷¹⁻⁷³. Insbesondere ist sie zur Analyse der chemischen Struktur leitfähiger Polymere, insbesondere der Unterschiede zwischen undotierten und dotierten Systemen, geeignet. Ebenso ist sie zur strukturellen Analyse von Kettenkonfigurationen geeignet und ermöglicht daher, Defekte entlang des Rückgrats aufzudecken⁷⁴. Viele leitfähige Polymere besitzen ein ausgedehntes π -Elektronensystem, das bei der Ramanspektroskopie zu resonanter Verstärkung einzelner Banden führt. VIGMOND ET AL.⁷⁵ und FURUKAWA ET AL.⁷⁶ zeigten für Polypyrrol, daß Änderungen der elektronischen Struktur oder der Anregungswellenlänge einen erheblichen Einfluß auf das Ramanspektrum haben. Die optische Anregung nahe der elektronischen Absorption verstärkt dabei die A_g -Moden. Eine Änderung der Anregungswellenlänge führt daher aufgrund unterschiedlicher Resonanzbedingungen zu unterschiedlicher Verstärkung der Ramanmoden. Da die elektronische Struktur stark vom Dotierniveau des Polymers und von den durch das Dotieren erzeugten Ladungsträgern abhängt (siehe auch Abschnitt 5.1), werden die Ramanmoden ebenfalls durch den Dotierprozeß beeinflusst. Ramanspektroskopie stellt daher eine erfolgreiche Methode zur Untersuchung des Ladungsträgercharakters dar. In Kombination mit der Hochdruckmethodik lassen sich weitere Informationen gewinnen. Die Änderung der Bindungsabstände und der Bindungsordnung unter Druck hängt von der Bindungsstärke und dem Einfluß der chemischen Umgebung ab. Diese Größen besitzen wiederum Einfluß auf den Charakter der Ladungsträger, der durch die Wechselwirkung der Ladungsträger mit der Kette bestimmt ist. Unter Druck lassen sich demnach Änderungen der durch die Ladungsträger beeinflussten Ramanbanden erwarten.

In diesem Kapitel wird die Veränderung des Ramanspektrums von Polypyrrolfilmen unter Druck bei besonderer Berücksichtigung der Änderung der relativen Intensitäten und Verschiebungen von Banden diskutiert und mit möglichen Änderungen des Ladungsträgertyps in Verbindung gebracht. Die Ergebnisse werden qualitativ mit der Bandzuordnung nach FURUKAWA ET AL.⁷⁶ diskutiert, die durch Messungen des Ramansignals bei Reduktion von Polypyrrol gewonnen wurde. Die Reduktion des Polymers entspricht einer Verringerung des Dotierniveaus durch Hinzufügen von Elektronen. Umgekehrt werden bei der Oxidation Elektronen vom Polymer entfernt. Entsprechend der Arbeit von FURUKAWA ET AL.⁷⁶ werden die Ladungsträger mit Radikal-Kationen (Polaronen) und Dikationen (Bipolaronen) bezeichnet.

5.2.1 Meßmethode und Auswertung

Ein aus mehreren Lagen bestehender Polypyrrolfilm wurde in einer Diamantstempelzelle präpariert. Als Druckübertrager wurde Paraffinöl verwendet und der Druck mit der R1 Fluoreszenz des Rubins bestimmt. Für die Anregung wurde der Helium-Neon-Laser verwendet. Diese Anregungswellenlänge ($\lambda_0=632.8$ nm) besitzt den Vorteil hoher Auflösung sowie einer guten Unterscheidung zwischen den Ladungsträgern⁷⁶. Die Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 300 s aufgenommen und mit 5 Akkumulationen gemittelt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Alle Spektren wurden zum Vergleich an verschiedenen Punkten derselben Probe sowie bei verschiedenen Präparationen unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Zur Verringerung der Fluoreszenz wurde der Meßpunkt vorab 1 h belichtet. Um die Probe durch die hohe Energiedichte des Laserspots nicht zu zerstören wurden die Spektren mit defokussiertem Laserstrahl aufgenommen.

Für die Bestimmung der Bandenlagen und der relativen Intensitäten wurden die Bandenmaxima ausgewertet. Die Anwendung von Fitprozeduren unter Verwendung von Gauß- oder Lorentzprofilen stellte sich aufgrund der starken Überlappung mehrerer Banden, der Breite der Banden und der Bandenformen als sehr schwierig heraus. Mit diesen Methoden konnten keine über den gesamten Druckbereich konsistente Beschreibung gewonnen werden. Da ein Gewinn an Genauigkeit im Vergleich mit einer visuellen Auswertung nicht erzielt werden konnte, wurde auf ein Anfitten der Banden verzichtet.

5.2.2 Ergebnisse

Für die Diskussion der Ergebnisse werden die spektralen Änderungen gruppenweise betrachtet (Tabelle 5.1). Mit Gruppe I werden Banden der Ringdeformationsmode (RingDef) bezeichnet, Banden der Gruppe II gehören der symmetrischen ebenen Deformationschwingung der CH-Bindung (CH-in-plane bending mode, CHip- δ) an, und die C=C-Dehnungsmode (C=C(ν)) wird als Gruppe III bezeichnet. Jede Gruppe besteht aus mindestens zwei Banden, die dem jeweiligen Ladungsträgertyp, Radikal-Kation (RK) bzw. Dikation (DK), zugeordnet sind. Die Bande bei 1247 cm^{-1} (antisymmetrische ebene Deformationschwingung der CH-Bindung, CH-in-plane bending mode) weist lediglich einen Beitrag des Dikations auf und wird einzeln behandelt. Die Bandenzuweisung beruht auf der Arbeit von FURUKAWA ET AL.⁷⁶. Abb. 5.6 zeigt typische Spektren eines Polypyrrolfilms aufgenommen außerhalb und innerhalb der Diamantstempelzelle.

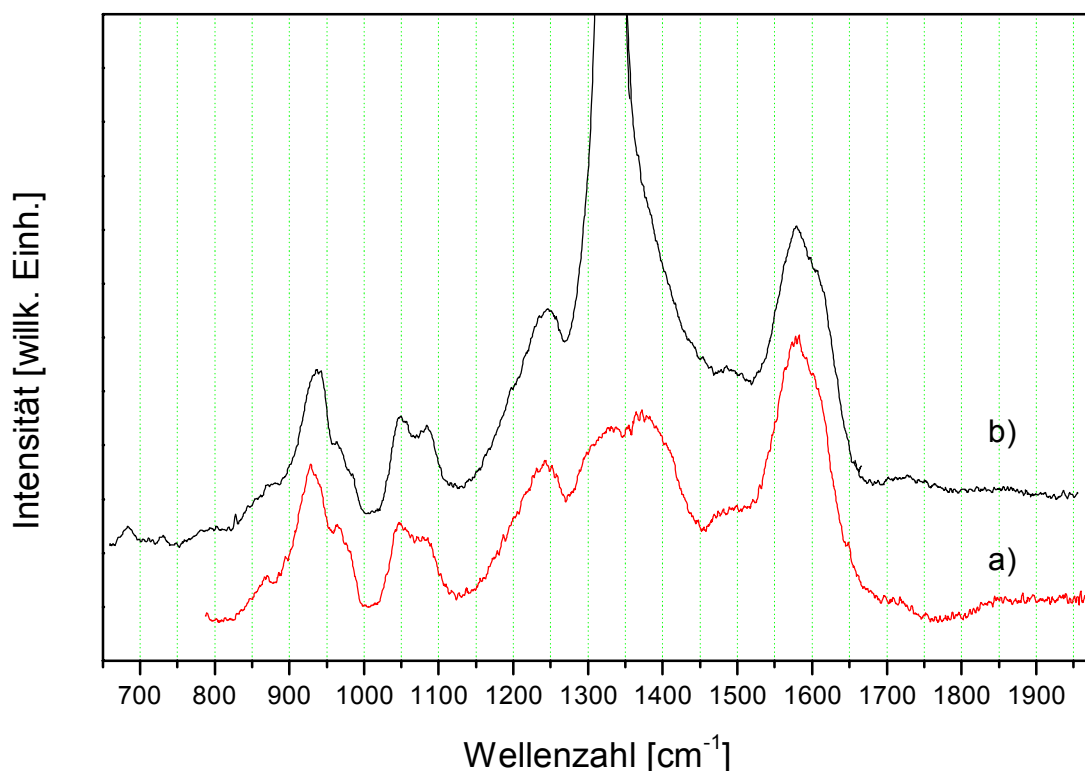


Abb. 5.6: Ramanspektren von PPY plain zwischen 650 und 1970 cm^{-1} bei Normaldruck, aufgenommen an einem freien Film (a) und innerhalb der Diamantstempelzelle (b). Die starke Linie bei 1332 cm^{-1} ist durch die Diamanten der Diamantstempelzelle bedingt.

Bei Spektren aus der Druckzelle wird die spektrale Region zwischen 1300 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} durch die Ramananregung der verwendeten Diamanten überdeckt. Bei Messungen außerhalb der Zelle wird diese Region von zwei Banden bei 1343 und 1384 cm^{-1} dominiert, die der Ringdehnungsmode zugewiesen werden (Abb. 5.6a).

In der Diskussion wird die von FURUKAWA ET AL.⁷⁶ während des Reduktionsprozesses beobachtete spektrale Entwicklung von ClO_4^- -dotiertem Polypyrrol bei einer Anregung bei 632.8 nm herangezogen, und mit den Resultaten der Druckmessungen verglichen.

Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III
Ringdeformationsmode	Symm. CH-in-plane Bendingmode	C=C-Dehnungsmode
RingDef	symm. CHip- δ	C=C(ν)
DK: 937 cm^{-1}	DK: 1083 cm^{-1}	?: 1580 cm^{-1}
RK: 983 cm^{-1}	RK: 1051 cm^{-1}	?: 1616 cm^{-1}

Tabelle 5.1: Übersicht über die im Text verwendeten Bezeichnungen. RK, DK: Banden die den Radikal-Kationen bzw. den Dikationen zugewiesen sind. Die Zuweisungen beruhen auf der Arbeit von FURUKAWA ET AL.⁷⁶. Für die Gruppe III wurde bisher keine Zuweisung angegeben. Die genannten Ramanfrequenzen beziehen sich auf das Spektrum bei Normaldruck.

a) Gruppe I: Ringdeformationsmode

Bei Normaldruck wird die Gruppe von einer großen Bande bei 937 cm^{-1} dominiert (Abb. 5.7). Die Bande wird von einer hochfrequenten Schulter bei 964 cm^{-1} und einer weiteren kleineren Schulter bei ca. 983 cm^{-1} , die in der Flanke fast verschwindet, begleitet. Eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 880 cm^{-1} liegt links der Hauptbande und trägt zu einem zusätzlichen Untergrund bei. FURUKAWA

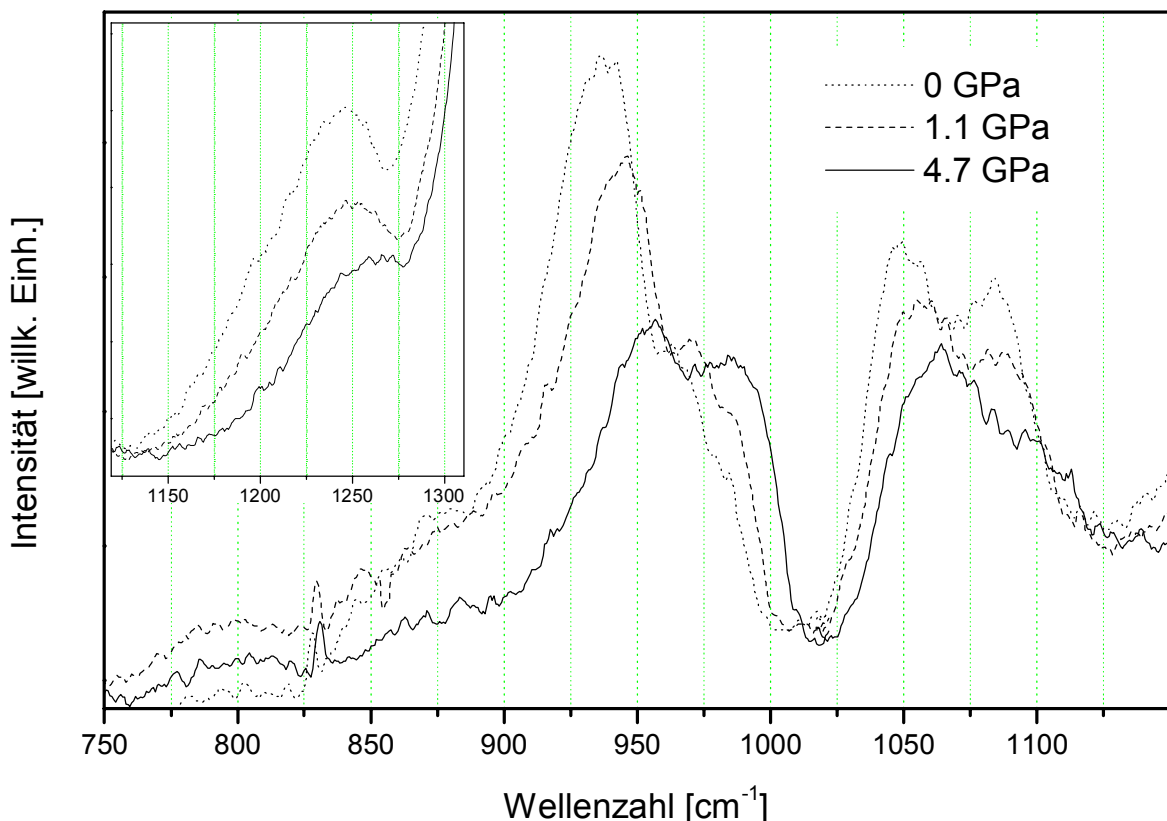


Abb. 5.7: Druckabhängigkeit des Ramanspektrums von PPY plain im Bereich unterhalb der Diamantlinie. Der Einsatz zeigt das Verhalten der antisymmetrischen CHip- δ -Mode.

ET AL.⁷⁶ weisen die Hauptbande den Dikationen und den rechten Teil der Gruppe den Radikal-Kationen zu. Bei Normaldruck ist der Teil der Gruppe, der die Radikal-Kationen repräsentiert, in ClO_4^- -dotiertem Polypyrrol dominanter als in der pTS-dotierten Probe (Abb. 5.8). Beide Banden sind gut definiert und es ist eine klare Unterscheidung zwischen ihnen möglich. Die breite darunterliegende Bande trägt bei FURUKAWA ET AL.⁷⁶ ebenfalls zum Untergrund der Hauptbande bei.

Bei Erhöhung des Drucks ändert sich die Struktur der gesamten Gruppe (Abb. 5.7). Die Intensität der dominierenden DK-Bande und des darunterliegenden Untergrunds nehmen ab. Die Intensität des hochfrequenten Teils der Gruppe wächst an. Bei 1.1 GPa können drei Banden unterschieden werden. Mit weiter ansteigendem Druck erreicht die Intensität beider Schultern etwa denselben Wert, die dann ein gemeinsames, leicht asymmetrisches Band bei 986 cm^{-1} bilden. Beim höchsten erzeugten Druck von 4.7 GPa besitzen der RK-Anteil und der DK-Anteil ungefähr dieselbe Intensität. Die darunterliegende breite Bande ist fast nicht mehr erkennbar. Abb. 5.9 zeigt den relativen Anstieg der RK-Bandenintensität, Tabelle 5.2 die Veränderung für drei einzelne Druckwerte.

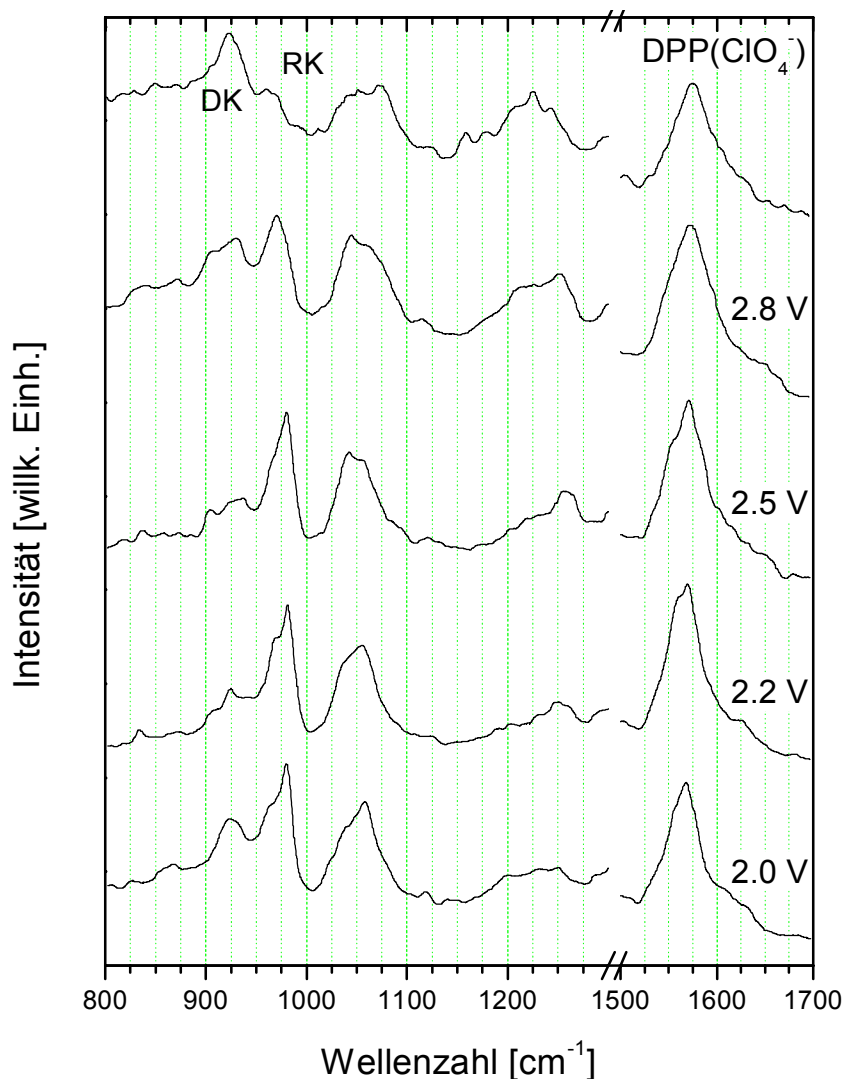


Abb. 5.8: Ramanspektren von $\text{PPY}(\text{ClO}_4^-)$ bei verschiedenen Reduktionsstadien bei einer Anregung mit 632 nm , aus FURUKAWA ET AL.⁷⁶ $\text{DPP}(\text{ClO}_4^-)$ bezeichnet den höchsten Oxidationszustand.

Druck [GPa]	$R1=I(RK)/I(DK)$
0.0	0.32
1.1	0.44
4.7	0.88

Tabelle 5.2: Verhältnis der Intensitäten der Hauptbande und der hochfrequenten Schulter der Ringdeformationsmode unter Druck für drei ausgewählte Drücke.

Im Vergleich der gemessenen Druckspektren mit der Arbeit von FURUKAWA ET AL.⁷⁶ werden ähnliche Änderungen bei der Reduktion des voll oxidierten Polymers beobachtet. Die DK-Bande bei 931 cm^{-1} nimmt in der Intensität stark ab (Abb. 5.8). Während des ersten Reduktionsschritts findet eine Umkehrung des Verhältnisses der relativen Intensitäten des Radikal-Kationteils und des Dikationteils statt. Die RK-Bande bei 969 cm^{-1} nimmt in der Intensität zu und verschiebt um ca. 10 cm^{-1} zu höheren Frequenzen. Bei den untersuchten Proben erfährt die Hauptbande (DK) von Normaldruck zum höchsten Druck eine Linienverschiebung von 937 cm^{-1} nach 956 cm^{-1} . Die mittlere Druckverschiebung wurde mittels linearer Regression zu $3.5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ bestimmt. Zur Abschätzung der Druckverschiebung des RK-Anteils wurden beide Schultern, so lange wie sie noch deutlich unterscheidbar waren, separat

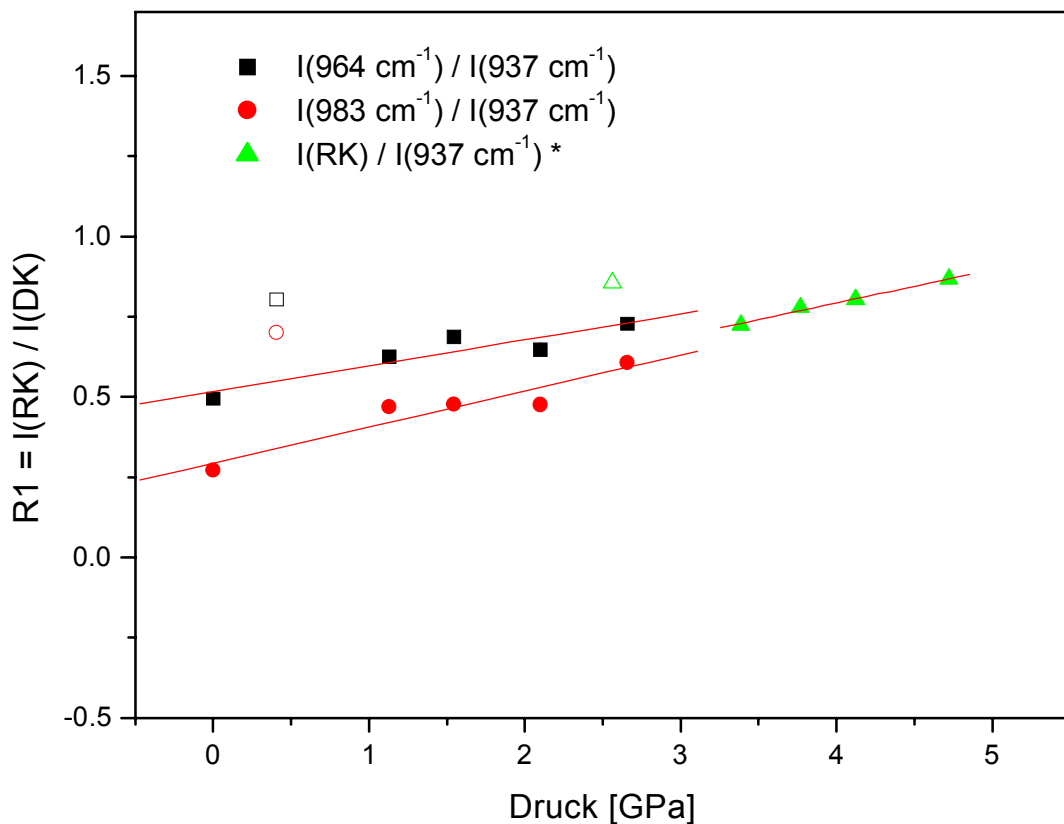


Abb. 5.9: Änderung des Intensitätsverhältnisses $R1=I(RK)/I(DK)$ der RingDef-Mode mit dem Druck. Offene Symbole: Meßwertaufnahme bei Druckentlastung. *: Banden bei 964 und 983 cm^{-1} wurden gemeinsam ausgewertet. Angaben in Wellenzahlen beziehen sich auf die jeweilige Bandenposition bei Normaldruck.

betrachtet. Für die niederfrequente bzw. hochfrequente Schulter ergibt sich eine Druckverschiebung von $3.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ bzw. von $1.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Bei höheren Drücken wurden beide Schultern gemeinsam ausgewertet. Die Druckverschiebung betrug dann $2.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (vgl. Abb. 5.13, Seite 31).

b) Gruppe II: Symmetrische CH-in-plane Bendingmode

Das Spektrum bei Normaldruck zeigt zwei überlappende Banden bei 1051 und 1083 cm^{-1} , die den Radikal-Kationen bzw. den Dikationen zugewiesen sind. In der Arbeit von FURUKAWA ET AL.⁷⁶ besitzt der DK-Anteil eine leicht höhere Intensität als der RK-Anteil, während in den vorliegenden Proben eine leicht höhere Intensität für die Radikal-Kationen beobachtet wird. Die Unterscheidung zwischen den Banden ist bei der pTS-dotierten Probe deutlicher als bei der ClO_4^- -dotierten Probe. Es können keine Nebenbanden beobachtet werden.

Mit steigendem Druck verschiebt sich die gesamte Gruppe zu höheren Frequenzen und die Einzelbanden verbreitern sich. Die Intensitäten beider Beiträge nehmen ab, etwas stärker für den DK-Anteil. Beim höchsten Druck ist die Struktur in eine breite und stark asymmetrische Bande aufgelöst, deren maximale Intensität bei ca. 1062 cm^{-1} liegt (Abb. 5.7). Eine kleine Schulter bei 1097 cm^{-1} weist möglicherweise auf noch vorhandene Beiträge der DK-Bande hin.

Als Maß für die Änderungen der relativen Intensitäten der RK- und DK-Anteile wurde das Verhältnis der Intensitäten der Bandmaxima, $R2=I(\text{RK})/I(\text{DK})$, ausgewertet. Für den höchsten Druck wurde angenommen, daß die kleine Schulter der noch verbleibende Teil der DK-Bande ist. Die Ergebnisse zeigen einen relativen Anstieg der Intensität der RK-Bande (Tabelle 5.3, Abb. 5.10). Im Vergleich erhöht die Reduktion des voll oxidierten Polypyrrols ebenfalls die Intensität der RK-Bande. Wie bei der Gruppe I findet bei Reduktion eine Umkehrung der Intensitätsverhältnisse im ersten Reduktionsschritt statt. Die Tendenz der Abnahme der DK-Bande ist wiederum unter Druck und bei Reduktion ähnlich. Die Druckverschiebung für die RK-Bande beträgt $2.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ und für die DK-Bande $3.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (vgl. Abb. 5.13, Seite 31).

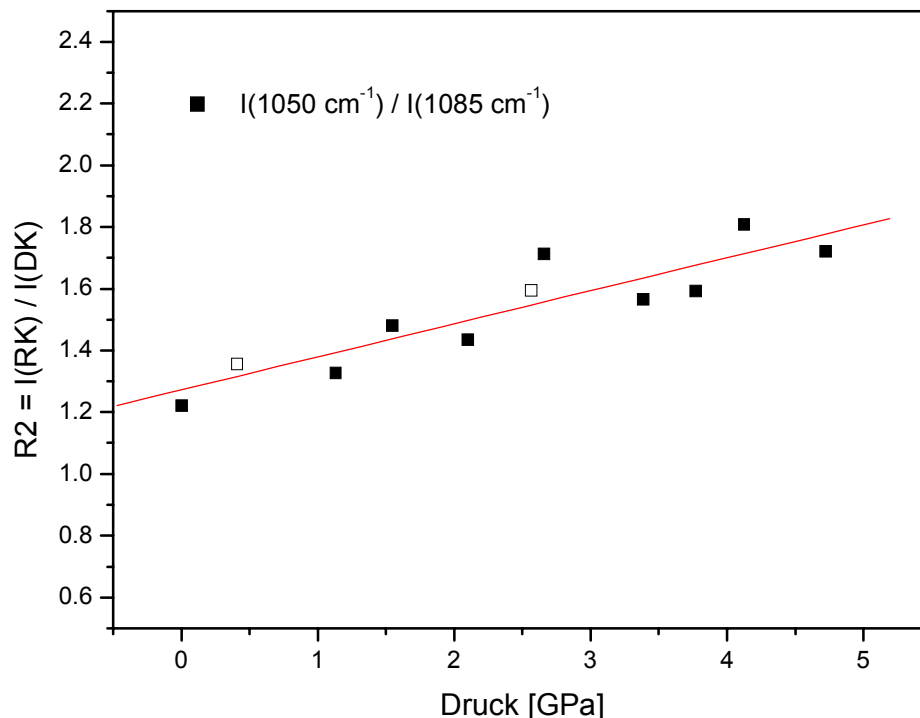


Abb. 5.10: Änderung des Intensitätsverhältnisses $R2=I(\text{RK})/I(\text{DK})$ der CHip- δ -Mode. Offene Symbole kennzeichnen bei Entlastung aufgenommene Meßpunkte.

Druck [GPa]	R2=I(RK)/I(DK)
0.0	1.22
1.1	1.32
4.7	1.72

Tabelle 5.3: Verhältnis der Intensitäten R2 der CHip- δ -Mode unter Druck für drei verschiedene Drücke.

c) Antisymmetrische CH-in-plane Bendingmode

Im Vergleich zur symmetrischen CHip- δ -Mode zeigt diese Bande lediglich einen breiten Anteil (siehe Einsatz in Abb. 5.7). Die Bande ist sehr gut von den anderen Gruppen separiert und besitzt ein Maximum bei 1247 cm^{-1} . In der Arbeit von FURUKAWA ET AL.⁷⁶ liegt das Bandzentrum bei 1229 cm^{-1} mit Schultern bei 1210 und 1250 cm^{-1} . Die unterschiedlichen Positionen der Maxima und die unterschiedliche Bandstruktur können auf einen Einfluß der Umgebung auf diese Mode vermutlich durch die unterschiedlichen Gegenionen hindeuten. Von der Bande wird angenommen, daß sie den Dikationen zuzuordnen ist⁷⁶. Bei einer Druckerhöhung nimmt die Intensität ab und die Bande verbreitert stark. Die Druckverschiebung beträgt $4.5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Beim höchsten Druck verschwindet die Bande nahezu in der Flanke der Diamantlinie. Die Flanke nimmt wie erwartet unter Druck in diesem

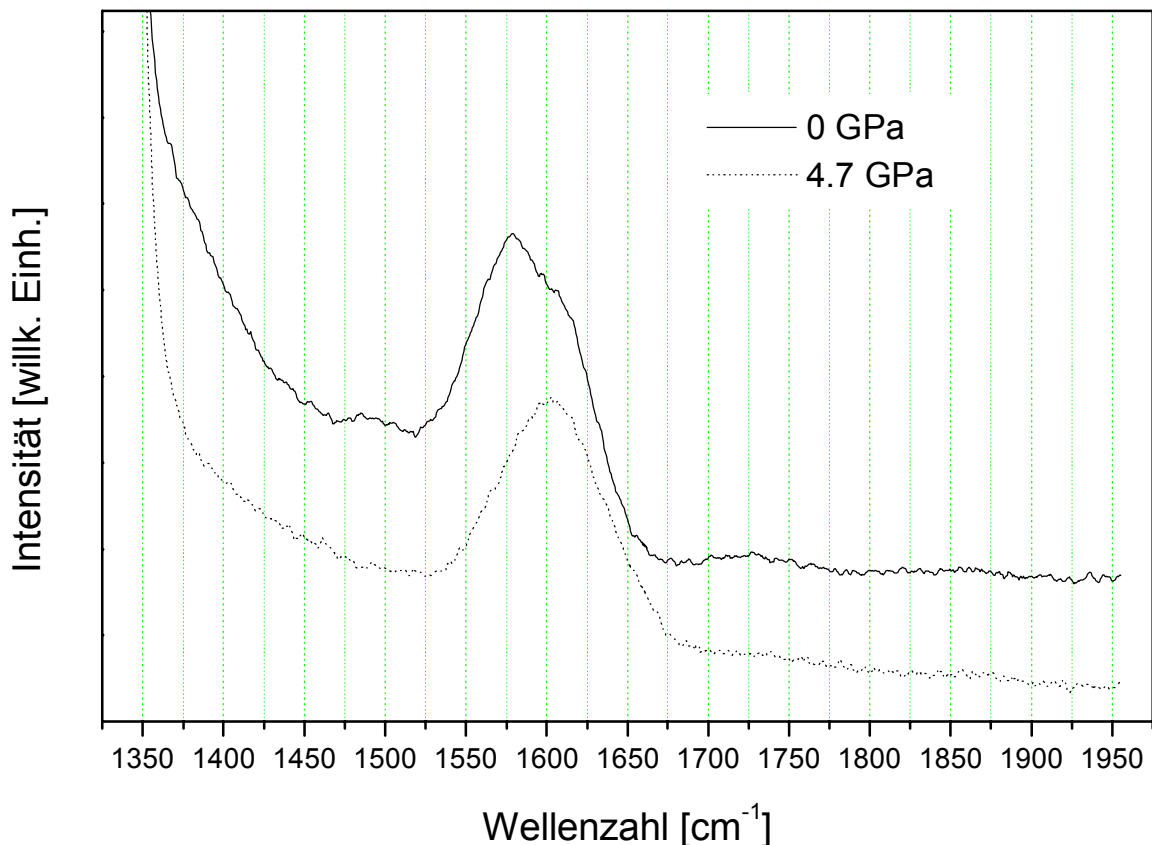


Abb. 5.11: Ramanspektrum von PPY plain bei Normaldruck (oben) und höchstem Druck (4.7 GPa, unten); zur besseren Darstellung wurde dem Normaldruckspektrum ein Offset hinzuaddiert.

Spektralbereich in der Intensität ab. Bei Reduktion tritt insgesamt eine Abnahme der Intensität der Bande auf. Diese Abnahme ist stärker für die mittlere Bande und die niederfrequente Schulter und die Bande bei 1251 cm^{-1} wird vorherrschend. Letztere bleibt unter Reduktion erhalten und nimmt nur bei sehr hohen Reduktionsstufen weiter ab. Sie kann daher den Radikal-Kationen zugewiesen werden.

d) Gruppe III: C=C-Dehnungsmode

Abb. 5.12 zeigt das Spektrum in der Region oberhalb der Diamantlinie zwischen 1325 und 1800 cm^{-1} bei zwei verschiedenen Drücken. Zum Zweck einer besseren Darstellung wurde zu dem Spektrum bei Normaldruck ein kleiner Offset hinzuaddiert. Eine breite Bande von ca. 150 cm^{-1} dominiert das Spektrum sowohl bei Normaldruck wie auch beim höchsten Druck.

Die Bande wurde der C=C(v)-Mode zugeordnet und es wird angenommen, daß sich die Banden von Dikationen und Radikal-Kationen stark überlappen⁷⁶. Bei Normaldruck besteht die Bande eindeutig aus zwei verschiedenen Anteilen. Die Hauptbande mit Maximum bei 1580 cm^{-1} wird von einer hochfrequenten Schulter mit einem Maximum bei 1616 cm^{-1} begleitet. Weitere kleine und breite Banden sind bei 1500 cm^{-1} und bei 1730 cm^{-1} zu erkennen. Bei Druckerhöhung schiebt sich die Hauptbande zu höheren Frequenzen (Abb. 5.12, Originalintensitäten). Die Intensität des Bandenmaximums nimmt ab und die Schulter wird kleiner. Beim höchsten Druck ist die Schulter nahezu nicht mehr sichtbar. Die Bandenform ist stark asymmetrisch, was auf einen Beitrag der bisherigen Schulter hinweist. Durch Vergleich der Änderung der relativen Intensitäten mit den Ergebnissen der Gruppen, die bereits diskutiert und bei denen eine Abnahme des Anteils der DK-Banden beobachtet wurden, läßt sich die Schulter der C=C(v)-Bande bei Normaldruck zunächst den Dikationen und die Hauptbande den Radikal-Kationen zuordnen.

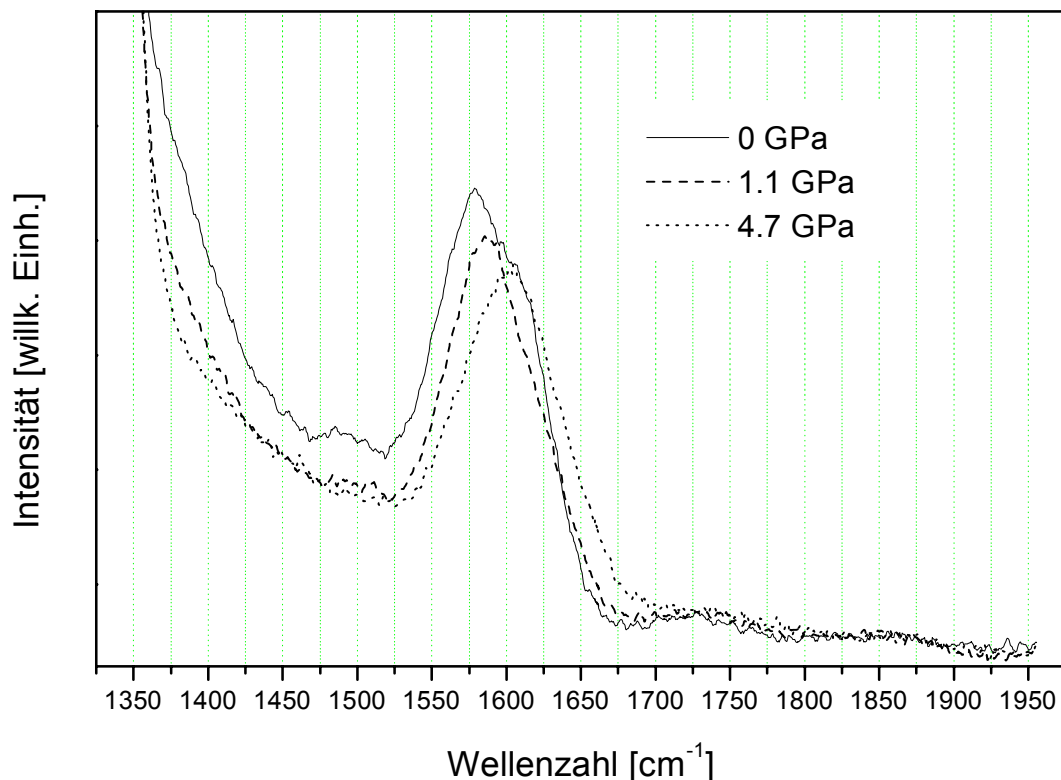


Abb. 5.12: Druckabhängigkeit des Ramanspektrums von PPY plain oberhalb der Diamantlinie.

Zur Unterstützung dieser Schlußfolgerung wird die Charakteristik dieser Mode in Abhängigkeit vom Dotierniveau genauer untersucht. In der Literatur wurden bisher nur wenige Ergebnisse von Ramanuntersuchungen von Polypyrrol in verschiedenen Dotierzuständen bei Verwendung großer Anregungswellenlängen berichtet. Im Spektrum voll dotierten Polypyrrols tritt eine flache hochfrequente Schulter der C=C(v)-Mode auf, die bei Reduktion der Probe abnimmt⁷⁶. Dieses Verhalten kann durch die Zuweisung der hochfrequenten Schulter zu den Dikationen und des Hauptmaximums zu den Radikal-Kationen erklärt werden. ZHONG ET AL.⁷⁷ (632.8 nm), VIGMOND ET AL.⁷⁵ und JENDEN ET AL.⁷³ (beide 1064 nm) präsentierten Daten von voll oxidiertem oder voll reduziertem Polypyrrol. Nur ZHONG ET AL.⁷⁷ zeigten ein Spektrum für mittleres Dotierniveau. In ihren Experimenten wurde eine Überoxidation der Proben erreicht. Das Bandmaximum liegt dann bei 1623 cm⁻¹. Die Bande weist eine starke Asymmetrie mit einer Schulter auf der niederfrequenten Seite bei ca. 1590 cm⁻¹ auf. Da eine Erhöhung der Oxidation im allgemeinen mit einer Zunahme des Dikationen-Anteils einhergeht¹⁵, ist die hohe Bandlage ein Indiz für die Dominanz von Dikationen in der Probe. Die Schulter ist ein Hinweis auf verbleibende Anteile von Radikal-Kationen. Bei Reduktion verschiebt sich die Bande nach 1586 cm⁻¹. Sie besitzt nunmehr eine Schulter auf der hochfrequenten Seite bei ca. 1620 cm⁻¹. Die Bandlagen, die Intensität der Schultern sowie die Verschiebung bei Reduktion ist mit den bisher diskutierten Ergebnissen vergleichbar. Ein Zusammenhang zwischen der in den untersuchten Proben klar zu erkennenden hochfrequenten Schulter und dem Anteil an Dikationen ist daher naheliegend.

Für die Auswertung der Bandverschiebung wurde versucht, eine Fitprozedur auf die gesamte Bande anzuwenden. Eine Analyse mit zwei oder drei Linien und Untergrund ergab jedoch keine konsistenten Ergebnisse. Unter der Annahme, daß das Bandmaximum stets zur selben Ladungsträgerart (Radikal-Kationen) gehört, kann eine Bandverschiebung von 6.1 cm⁻¹/GPa abgeleitet werden (Abb. 5.13).

Bisher wurde noch keine eindeutige Zuordnung der intensitätsschwachen breiten Banden oberhalb und unterhalb der Hauptgruppe zu Radikal-Kationen oder Dikationen gegeben. Die Bande bei 1725 cm⁻¹ bleibt bei Druckerhöhung konstant. Die kleine Bande bei 1500 cm⁻¹ nimmt mit zunehmendem Druck in der Intensität ab und ist beim höchsten aufgebrachtten Druck nicht mehr sichtbar. Die nächste Bande bei niedrigeren Wellenzahlen wurde der antisymmetrischen C-N-Dehnungsmode^{75,78} zugewiesen. Sie besitzt ihr Maximum bei 1400 cm⁻¹ und wird weitgehend von der Diamantlinie überdeckt. Die genaue Betrachtung der Diamantlinie zeigt eine Abnahme der Intensität der Flanke (Abb. 5.12). Dies ist ein Hinweis darauf, daß die überdeckte Bande in der Intensität abnimmt oder zu kleineren Frequenzen verschoben wird. Es sei angemerkt, daß die Diamantlinie bei Druckaufbringung durch Gradienten in den Druckstempeln verbreitert wird und somit eher eine Anhebung der Intensität in diesem Spektralbereich erwartet werden kann. Die Banden wurden ebenfalls von JENDEN ET AL.⁷³ beobachtet und die Bande bei 1500 cm⁻¹ als „Skelettbande“ bezeichnet.

Da die bisher diskutierten Gruppen eine Abnahme des Dikationenanteils unter Druck nahelegen, sind die abnehmenden Banden den Dikationen zuzuordnen, während die unter Druck verbleibenden Banden eher von Radikal-Kationen beeinflusst werden.

Generell wurde für alle Gruppen eine vollständige Reversibilität gefunden. Abb. 5.13 zeigt die Druckabhängigkeit für alle diskutierten Gruppen. Bis zum höchsten gemessenen Druck läßt sich das Druckverhalten für alle Banden mit linearen Beziehungen unterschiedlicher Steigung beschreiben. Nach vollständiger Entlastung der Druckzelle zeigten die Spektren dieselbe spektrale Charakteristik wie zu Beginn der Messungen. Wie auch von anderen Gruppen^{76,79} bereits festgestellt, finden sich im Ramanspektrum keine Banden, die den Dotandionen zugeordnet werden können.

5.2.3 Diskussion

Alle Schwingungsgruppen, die unter Druck beobachtet werden konnten, zeigen eine Abnahme des Dikationenanteils relativ zum Anteil der Radikal-Kationen. Eine Abnahme der Dikationbanden tritt ebenfalls bei einer Reduktion des Polymers auf, wie sie von FURUKAWA ET AL.⁷⁶ gefunden wurde. Die Bandzuweisung legt nahe, daß es während der Reduktion zu einer Änderung der Art des vorherrschenden Ladungsträgertyps kommt. Hohe Dotierniveaus bewirken eine große Anzahl an

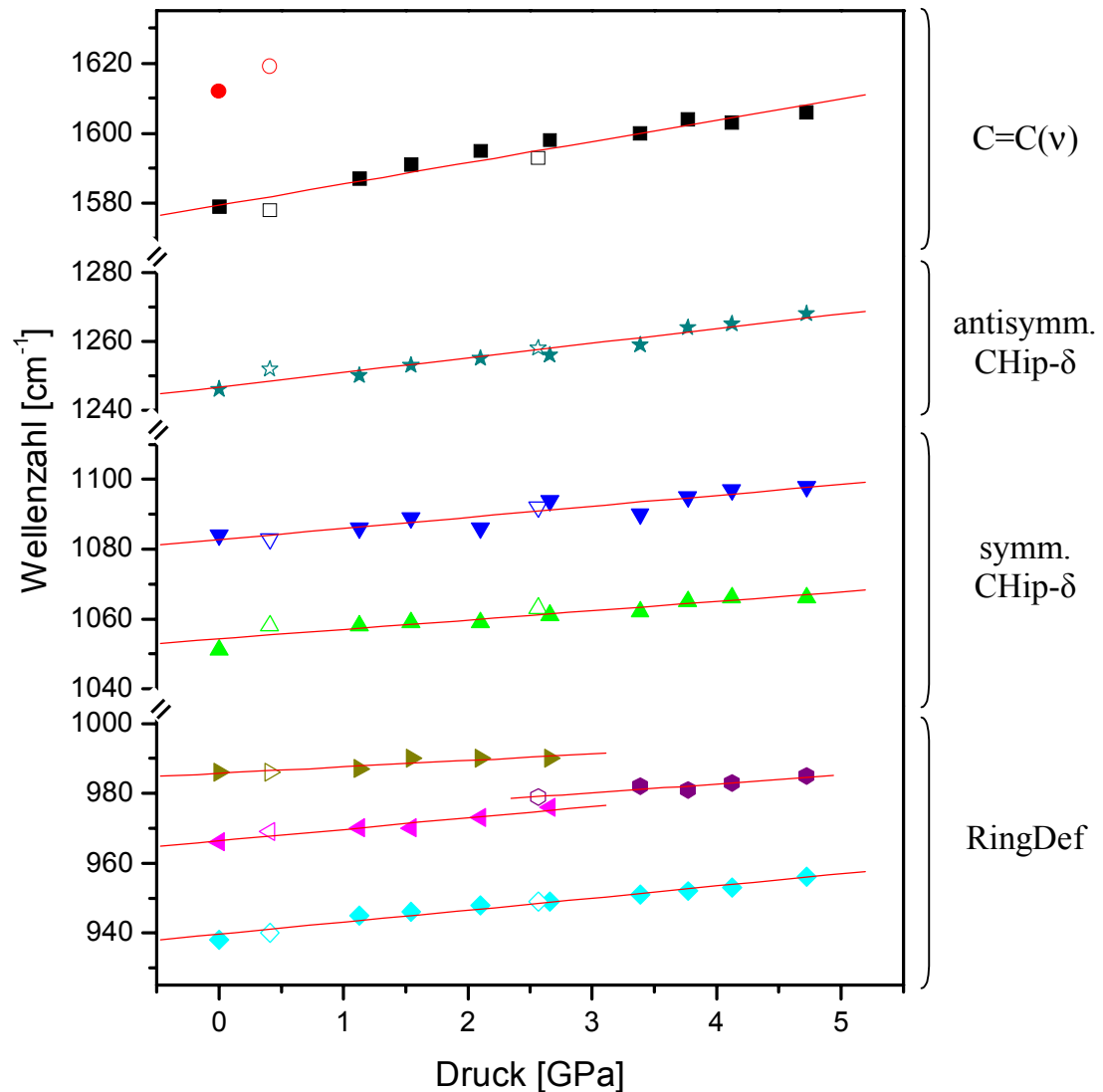


Abb. 5.13: Druckabhängigkeit der Bandenlagen der C=C(v)-Gruppe (um 1600 cm⁻¹), der antisymmetrischen CHip-δ-Mode (um 1250 cm⁻¹), der symmetrischen CHip-δ-Gruppe (um 1070 cm⁻¹) und der RingDef-Gruppe (um 960 cm⁻¹). Offene Symbole kennzeichnen Meßpunkte, die bei der Entlastung der Zelle aufgenommen wurden; Linien: lineare Regression.

Dikationen. Der Reduktionsprozeß reduziert diese Anzahl zugunsten von Radikal-Kationen. Die Ähnlichkeit des Verhaltens der Schwingungsmoden bei den Druckexperimenten und bei Reduktion deutet auf eine analoge Abnahme der Dikationen bei Druckerhöhung hin.

Es stellt sich die Frage, ob die Intensitäten der RK- und DK-Banden eine Bestimmung der Anzahl der jeweiligen Ladungsträger in der Probe erlauben. Im allgemeinen treten im Ramanspektrum bei der RingDef- wie auch bei der CHip-δ-Gruppe beim höchsten Dotierniveau stets Banden auf, die sowohl mit Radikal-Kationen als auch mit Dikationen zusammenhängen. Dies weist auf eine Koexistenz der beiden Ladungsträger hin. Das Ramanspektrum kann daher prinzipiell Informationen über den Dotierzustand liefern. Das Verhältnis der Ladungsträger kann jedoch bei einem bestimmten Dotierniveau durch die Wahl des Dotanden, der Syntheseprozedur usw. zugunsten eines der Ladungsträger verschoben sein. Die Anzahl der Dikationen kann daher sogar beim höchsten erreichbaren Dotierniveau von den speziellen Synthesebedingungen abhängen und sich daher zwischen einzelnen Proben unterscheiden. Eine weitere Schwierigkeit kommt durch die

unterschiedlichen relativen Intensitäten der ladungsträgerbezogenen Banden in der RingDef- und der CHip- δ -Gruppe bei gleicher Probe zustande. In den untersuchten Proben ist bei Normaldruck der DK-Teil der RingDef-Mode stärker als der RK-Teil, während bei der CHip- δ -Mode beide Anteile etwa gleich groß sind. In der Literatur wurden Ramanspektren mit unterschiedlichen relativen Bandintensitäten beider Gruppen veröffentlicht, wobei keine genauen Angaben zur Dotierstärke des höchsten Oxidationszustands gemacht wurden^{73,75,77,80}. Ein Vergleich der Ramanintensitäten verschiedener Proben erscheint daher schwierig, wenn die Synthesebedingungen nicht vergleichbar und die resultierenden Proben eingehend charakterisiert sind.

Auf der anderen Seite erlauben Druckmessungen, wie gezeigt, Untersuchungen, die unabhängig vom anfänglichen Dotierzustand sind. Die relativen Änderungen der Radikal-Kation- und Dikationbanden unter Druck können Informationen über die Stabilität der Ladungsträger liefern. Diese Änderungen beruhen stark auf den Ketteneigenschaften, z.B. Kettendeformation, Lokalisationsstärke, Fallenzustände („trap states“) aufgrund von Konformationsdefekten usw. Durch die Auswertung der Bandenverhältnisse bei Druckuntersuchungen können also Informationen über den Einfluß von Syntheseparametern auf die Struktur abgeleitet werden.

Es muß betont werden, daß im Gegensatz zur Reduktion des Polymers chemische Prozesse unter Druck vollständig ausgeschlossen werden können. Nach abgeschlossener Syntheseprozedur und anschließender Relaxation sind keine reaktiven Elemente mehr vorhanden. Durch die Verwendung inerter Druckübertrager wird sichergestellt, daß es zu keinem chemischen Austausch zwischen dem Übertrager und der Probe kommt.

Aus den Experimenten ist zu erkennen, daß bestimmte Ramanbanden empfindlicher auf Druckänderungen und somit auf Änderungen bzgl. der Ladungsträger reagieren als andere. Eine Bewertung der Empfindlichkeit von Banden kann auf der Basis der Bandverschiebungen und Intensitätsänderungen erfolgen. Bei der Diskussion der Bandverschiebungen müssen verschiedene Beiträge berücksichtigt werden. Unter Druck wird die Bewegungsfreiheit von Knickschwingungen eingeschränkt und Valenzbindungen werden verkürzt. Der Einfluß des Drucks hängt dabei von der Bindungsordnung ab. Schwingungsmoden starker Bindungen werden unter Druck nur schwache Änderungen aufweisen. Ändert die Druckerhöhung jedoch auch die elektronischen Zustände maßgeblich, wie es im Fall von Polypyrrol der Fall ist (siehe Abschnitt 5.1), kann dies zu Bandverschiebungen unabhängig von der Verkürzung der Bindungen führen. Beide Effekte überlagern sich und tragen zu den unterschiedlichen Verschiebungen der Moden bei. Die symmetrische CHip- δ -Mode zeigt nahezu keinen Unterschied $\Delta=\delta_{p,v}(\text{RK})-\delta_{p,v}(\text{DK})$ in der Verschiebung der beiden Ladungsträgerbanden ($\Delta\sim 0.5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), während die RingDef-Mode einen großen Unterschied aufweist ($\Delta\sim 2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Dies deutet darauf hin, daß die Ladungsträger unterschiedlichen Einfluß auf die Schwingungsmoden der RingDef-Gruppe ausüben. Die für die RingDef-Mode größere Änderung der relativen Intensitäten unterstützt diese Schlußfolgerung (Abb. 5.9 und 5.10). Ein weiterer Hinweis für diese Interpretation ergibt sich aus der Zunahme der Radikal-Kationen, die bei der Dissoziation von Dikationen zu erwarteten ist. Dies kann tatsächlich in der RingDef-Mode beobachtet werden, ist bei der CHip- δ -Mode jedoch nicht so klar zu erkennen. Die Abhängigkeit der Bandintensitäten von den elektronischen Zuständen ist ebenso ein Grund für die unterschiedlichen Spektren verschiedener Proben in der Literatur. Ein Vergleich von Bandenverschiebungen der publizierten Spektren ist kaum möglich, da die Synthese- bzw. die Aufnahmebedingungen sehr unterschiedlich waren. Bei ZHONG ET AL.⁷⁷ fand für alle Banden bei Reduktion des überoxidierten Zustands eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen statt. Bei FURUKAWA ET AL.⁷⁶ lassen sich keine eindeutigen Aussagen ableiten.

Aus der Struktur der C=C(v)-Bande und den Resultaten der Druckabhängigkeit kann geschlossen werden, daß die Dikationen einen erheblichen Beitrag zu dieser Bande liefern. BOKOWSKA ET AL.⁸¹ fanden bei ihren Untersuchungen keine Struktur der C=C(v)-Bande und schlossen daraus, daß es keine Koexistenz der Radikal-Kationen und Dikationen gibt. Im Unterschied zu den vorliegenden Untersuchungen wurde nur mit kurzen Wellenlängen (488 und 514 nm) angeregt. Um die Bande zur Charakterisierung des vorherrschenden Ladungsträgertyps zu benutzen sind große Anregungswellenlängen sinnvoller. VIGMOND ET AL.⁷⁵ wiesen darauf hin, daß die Unterschiede zwischen neutralem und voll oxidiertem Polypyrrol in Bezug auf die C=C(v)-Mode bei Anregung im nahen Infrarot stärker hervortreten.

Schlußfolgernd stimmen die bei Normaldruck beobachteten spektralen Charakteristiken mit den in der Literatur berichteten Spektren gut überein. Die Spektren werden von Banden gleicher Schwingungsmoden dominiert, die entweder Radikal-Kationen oder Dikationen zugeordnet sind. Bei Druckerhöhung nehmen Banden die durch Wechselwirkung mit Dikationen beeinflusst werden in der Intensität ab. Die Druckabhängigkeit der RK- und DK-Anteile weist auf eine Koexistenz beider Ladungsträgerarten hin. Die Druckerhöhung bewirkt eine Verschiebung des Verhältnisses der Ladungsträgerarten zugunsten von Radikal-Kationen. Bei hohem Druck sind Radikal-Kationen die vorherrschenden Ladungsträger. Die unterschiedlichen relativen Intensitäten der Ringdeformations- und der CH-in-plane-Mode erlauben beim Vergleich verschiedener Polypyrrolproben keine eindeutigen Aussagen über das Verhältnis von Radikal-Kationen zu Dikationen. Für solche Aussagen muß die Art der Wechselwirkung zwischen den Moden und den Ladungsträgern bekannt sein. Bei Berechnungen der Schwingungsmoden in der Literatur blieb bisher die unterschiedliche Natur der Ladungsträger unberücksichtigt. Druckabhängige Ramanmessungen bieten hier eine Möglichkeit, das Ladungsträgerverhältnis unabhängig vom ursprünglichen Dotierzustand zu studieren. Die Eigenschaften der Ladungsträger werden durch die Eigenschaften der Probe, z.B. der Elastizität der Polymerkette, Wechselwirkung mit den Dotandionen, Wechselwirkungen mit benachbarten Ketten etc., bestimmt. Aus der Änderung der DK- und RK-Anteile der Schwingungsmoden unter Druck lassen sich daher Informationen über molekulare oder supramolekulare Eigenschaften der Probe wie etwa Ordnungszustände, ableiten. Der Einfluß verschiedener Synthesebedingungen kann studiert und die Syntheseparameter optimiert werden.

5.3 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektroskopie kann bei der Untersuchung leitfähiger Polymere bedeutende Informationen zu deren Charakterisierung liefern. Bei einer Vielzahl leitfähiger Polymere zeigte sich, daß sich mit der IR-Spektroskopie Dotierprozesse charakterisieren lassen⁷¹. Die Leitfähigkeit hochleitender Polymere beruht meist auf einem ausgedehnten π -Elektronensystem. Zur Beschreibung solcher Polymere verwendete KUZMANY⁷¹ das Konzept der Konjugationslänge. IR-Messungen stellen eine Möglichkeit dar, Informationen über die Konjugation des Systems zu erhalten. Nach TIAN und ZERBI⁸² ist dies insbesondere bei dotierten Polymeren von Bedeutung, da hier durch die Erniedrigung der Symmetrie durch den Dotierungsprozeß ursprünglich ramanaktive Normalmoden nun im IR aktiviert werden.

Ein interessanter Punkt bei Untersuchungen im IR-Bereich ist der Zusammenhang zwischen der spektralen Charakteristik und dem Ladungstransportverhalten. In der Arbeitsgruppe um A. J. HEEGER wurden DC-Leitfähigkeitsmessungen an Polypyrrolproben durchgeführt, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden^{83,84}. Das Ladungstransportverhalten dieser Proben konnte in Abhängigkeit der Synthesezeit mit einem Mott Variable Range Hopping-Mechanismus oder einem durch Lokalisation der Ladungsträger modifiziertem Drudemodell beschrieben werden. Für bestimmte Proben konnte bei Messungen unter Druck ein Übergang zwischen diesen Transportverhalten festgestellt werden. Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines Isolator-Metall-Übergangs interpretiert und mit der Ordnung der Polymerketten korreliert (Modell eines ungeordneten Metalls, „disordered metal“)⁸⁴. Für einzelne Polypyrrolproben auf der isolierenden und der metallischen Seite des Übergangs wurden auch Messungen der optischen Reflektivität, jedoch nur bei Normaldruck, durchgeführt⁸⁵.

Historisch gesehen wurde die Diamantstempelzelle für die IR-Spektroskopie unter hohem Druck entwickelt⁵². Die Hauptschwierigkeit liegt dabei in der beschränkten Apertur, die durch die Druckfläche des Diamanten und die Verwendung des Gaskets vorgegeben ist. Während bisher vornehmlich Hochdruckmessungen im mittleren IR-Bereich zur Messung von Ladungsträgerdichten in leitfähigen Materialien durchgeführt wurden, sind Hochdruckmessungen im fernen Infrarot trotz ihrer Nützlichkeit selten⁵⁶. Im fernen Infrarot nimmt die Leistungsdichte der IR-Quelle stark ab. Dies bedingt einen hohen apparativen Aufwand mit Verwendung eines im IR durchlässigen Kondensators oder Mikroskops. Ebenso ist mit der Präparation ein hoher Aufwand verbunden, um Falschlicht, das neben der Probe durchtritt, zu vermeiden. Aus diesen Gründen wurden bisher nur relativ wenige Arbeiten zu diesem Thema durchgeführt^{56,86}. Für leitfähige Polymere sind bisher keine IR-Messungen unter Druck bekannt.

Mit den Untersuchungen unter Druck im IR-Bereich sollen ergänzend zu den Ramanmessungen mikroskopische Probeneigenschaften untersucht werden. Insbesondere sollen Änderungen von Banden, die erst durch Dotierung im IR-Spektrum aktiviert werden, beobachtet werden. Es soll untersucht werden, ob sich die Konjugation der Probe, die für den Ladungstransport von Wichtigkeit ist, unter Druck ändert. Die Untersuchungen sollen weiterhin Aufschluß über die Einordnung von PPYplain im Rahmen eines Modells ungeordneter Metalle und eines möglichen Isolator-Metall-Übergangs (IMT) geben, und die Beobachtung druckinduzierter Veränderungen der IR-Charakteristik in Ergänzung zu früheren Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit ermöglichen.

5.3.1 Meßmethode und Auswertung

Für die Messungen wurde eine Diamantstempelzelle (DAC) mit Diamanten vom Typ IIa verwendet. Bei dieser treten zwischen 4 und 6 μm starke Zwei-Phononen-Absorptionsbanden auf, die sich jedoch für die Messungen nicht als störend erwiesen, da nur der Bereich kleinerer Wellenzahlen von Interesse ist. Als Druckübertrager wurde höchstreines NaCl verwendet. Die Messungen wurden im Spektralbereich von 2200-600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} durchgeführt.

Für die Probenpräparation wurde ein auf einer porenfreien Polycarbonatmembran synthetisierter Film in einer C_2Cl_2 -Lösung von der Membran abgelöst. Ein kleines Filmstück wurde anschließend in der Druckzelle präpariert, an einem weiteren, über einem Loch eines freien Probenträgers aufgezogenen Filmstück wurde die IR-Absorption außerhalb der Zelle gemessen. Durch das Fehlen der typischen Absorptionslinie bei 1800 cm^{-1} wurde nachgewiesen, daß sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein

Polycarbonat aus dem Lösungsmittel wieder auf den Filmen abgelagert. Die Proben wurden in der DAC so plaziert, daß neben ihnen eine Referenzmessung durch die Diamanten ermöglicht wurde. Der dadurch wesentlich erhöhte präparative Aufwand wird durch den Vorteil einer genauen *in situ* Untergrundkorrektur aufgewogen. Die Referenzmessungen wurden bei jedem Druckschritt erneut durchgeführt, um Druckgradienten der Diamanten und die damit verbundenen Veränderungen der Absorptionseigenschaften auszugleichen. Änderungen des Brechungsindex des NaCl wurden auf diesem Weg ebenfalls kompensiert. Anhand der fehlenden charakteristischer Banden von Diamant bei 2500, 3219 und 3651 cm^{-1} wurde die weitgehende Kompensation der Diamantlinien bestätigt.

Ein Problem bei der Verwendung von DACs in der IR-Spektroskopie stellt das Auftreten von Interferenzen zwischen den Diamanten dar. Die Diamanten sind zur Gewährleistung einer hydrostatischen Druckverteilung parallel ausgerichtet, so daß bei bestimmten Stempelabständen Interferenzen das Probenspektrum überlagern. Da die Breite der Interferenzbanden in etwa derjenigen der Absorptionsbanden des Polypyrrols entspricht ist eine Separation nicht ohne weiteres möglich. Es sei angemerkt, daß die Auflösung der IR-Banden bei dotiertem Polypyrrol weniger gut ist, die Banden breiter und eher schlecht definiert sind verglichen mit neutralem Polypyrrol⁸². Die Dicke und das Material des Gaskets wurden daher sorgfältig so gewählt, daß Interferenzen weitgehend vermieden werden konnten.

Bei Transmissionsmessungen muß zudem Streulicht berücksichtigt werden, das durch Reflexionen innerhalb der Zelle entstehen kann⁵⁶. Dieser Fehler kann zu einem gegenüber der freien Probe leicht veränderten Untergrund führen, ist jedoch bei allen Druckmessungen gleich. Pro Messung wurden 150 Scans durchgeführt. Im Bereich 1400-1800 cm^{-1} sind eine Vielzahl scharfer Peaks zu erkennen. Sie sind auf Linien des Wasserdampfs zurückzuführen, die sich bedingt durch den experimentellen Aufbau und die Präparation nicht vollständig kompensieren ließen (experimentelle Details zum apparativen Aufbau siehe Kapitel 4).

Bei der Diskussion der Bandenintensitäten werden in der Regel nur relative Intensitäten und deren Änderungen betrachtet. Als Maß für die Intensität wurde die maximale Höhe der Bande, bezogen auf die entsprechende Grundlinie, gewählt⁸⁷.

5.3.2 Ergebnisse

5.3.2.1 Normaldruck

Abb. 5.14 zeigt das Spektrum eines freistehenden Polypyrrolfilms, der auf der Oberfläche einer porenfreien Membran synthetisiert wurde (PPYplain). Das Spektrum zeigt die für dotiertes Polypyrrol charakteristischen, dotierinduzierten Banden⁸² bei 1165 und 890 cm^{-1} (Abb. 5.14 unten). Im oberen Teil der Abbildung ist das Gesamtspektrum bis 10 000 cm^{-1} zu sehen. Bei Wellenzahlen unterhalb 1800 cm^{-1} wird das Spektrum durch breite intensitätsstarke Banden dominiert. Oberhalb dominiert ein starker Intensitätsanstieg. Dieser weist außer einer Absorption bei ca. 3100 cm^{-1} keine weiteren charakteristischen Polypyrrol-Banden auf. Die auftretenden einzelnen Gruppen bei 3800, 5400 und 7400 cm^{-1} sind Obertöne der Schwingungen von Wasserdampfmolekülen. Der starke Intensitätsanstieg oberhalb der charakteristischen Banden geht in eine breite Bande mit einem deutlich erkennbaren Maximum bei ca. 8500 cm^{-1} , entsprechend einer Energie von 1.06 eV, über. Dies stimmt hervorragend mit den Messungen der optischen Absorption von YAKUSHI ET AL.⁶¹ für den höchsten Oxidationszustand überein und kann nach BREDAS ET AL.³¹ der bindenden Bipolaronenbande zugeordnet werden (siehe Abschnitt 5.1).

TIAN ET AL.⁸² stellten fest, daß sich die IR-Spektren dotierten Polypyrrols verschiedener Laboratorien mit Ausnahme kleinerer Intensitätsänderungen stark ähneln. Eine genaue Betrachtung der bisher veröffentlichten IR-Spektren von Polypyrrol^{12,13,80,88-90} zeigt tatsächlich Übereinstimmungen der spektralen Charakteristik im Bereich oberhalb 900 cm^{-1} mit Abweichungen bei den Bandenlagen um ca. $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ und unterschiedlichen relativen Intensitäten. Unterhalb von 900 cm^{-1} treten jedoch sehr deutliche Unterschiede, vor allem der Intensitäten, auf. ODDI ET AL.⁷⁹ stellten hierzu fest, daß die einzelnen Komponenten verschiedener Polypyrrol-Spektren gut übereinstimmen, für unterschiedliche Dotandionen jedoch unterschiedliche statistische Wichtungen auftreten können. In der untersuchten Filmprobe dominiert eine Schulter bei 867 cm^{-1} sowie eine Bande bei 788 cm^{-1} den Bereich unterhalb der dotierinduzierten Bande bei 889 cm^{-1} . Die Bandenlagen und relativen Intensitäten des Films

stimmen insbesondere mit denen bei TURCU ET AL.¹² aus Reflektivitätsmessungen gewonnenen Spektren für elektrochemisch synthetisiertes, pTS-dotiertes Polypyrrol bei maximaler Dotierung überein. FURUKAWA ET AL.⁸⁹ weisen die Banden bei 961, 783 und 670 cm^{-1} Deformations-schwingungen der CH-Gruppe der Pyrrolringe zu. Das Bandenpaar 1460/1540 cm^{-1} wird der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Ringdehnungs-mode, die Bande bei 1300 cm^{-1} einer Skelettschwingung zugewiesen.

Wie bei den Ramanmessungen konnten keine IR-Banden gefunden werden, die dem Dotandion zugewiesen werden können. Dies wird auch von anderen Gruppen bestätigt^{79,88,91}.

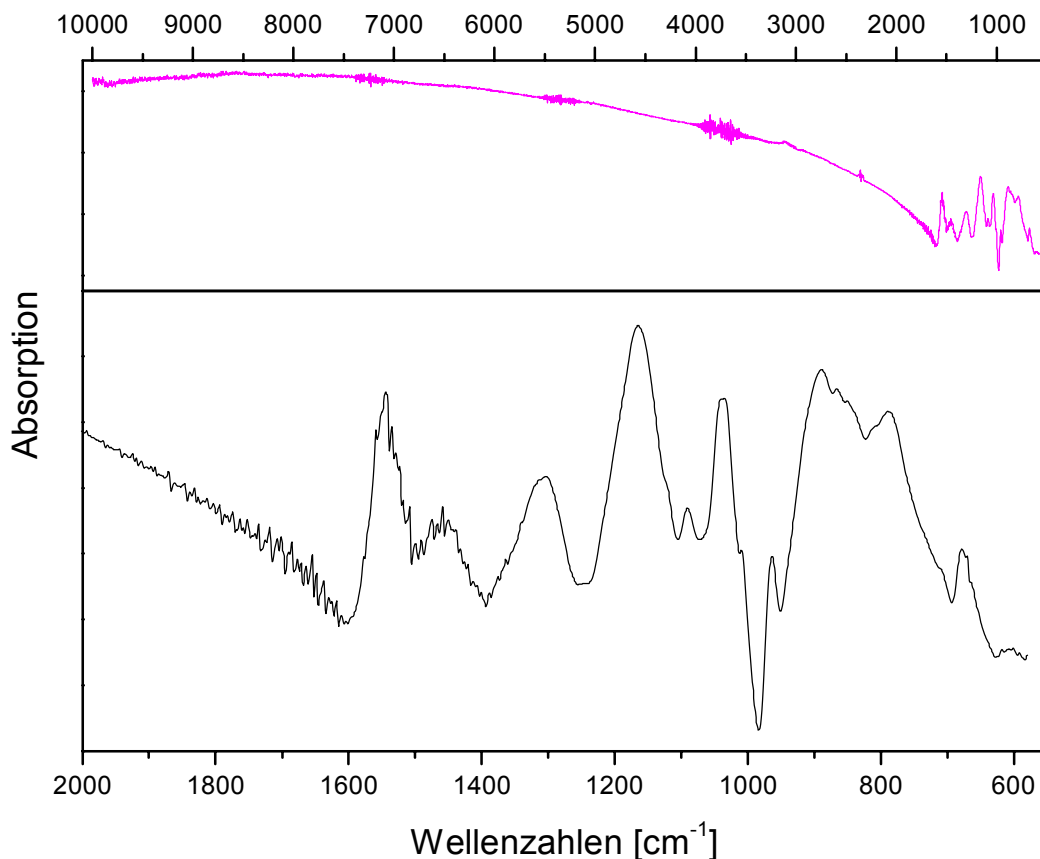


Abb. 5.14: Spektrum eines freistehenden PPYplain-Films. Obere Kurve: Gesamtspektrum im Bereich 500 - 10 000 cm^{-1} ; untere Kurve: Region zwischen 550 und 2000 cm^{-1} .

5.3.2.2 Druckabhängigkeit

Abb. 5.15 zeigt die Veränderung des IR-Spektrums von PPYplain bei steigendem Druck im Bereich unterhalb 1800 cm^{-1} . Die Charakteristik des Spektrums bleibt dieselbe, d.h. vorhandene Banden bleiben erhalten und es erscheinen keine neuen Banden. Die symmetrische Ringdehnungs-mode bei 1460 cm^{-1} wird mit zunehmendem Druck stark gestört. Die Linienbreite nimmt zu und die Intensität verringert sich. Beim höchsten Druck von 2.9 GPa ist sie als einzelne Linie nicht mehr auflösbar. Die antisymmetrische Mode bei 1540 cm^{-1} bleibt hingegen gut definiert. Im Bereich unterhalb von 950 cm^{-1} geht die Intensität mit steigendem Druck stark zurück. Insbesondere die Bande bei 788 cm^{-1} nimmt sehr stark ab. Bei einer Druckerhöhung auf 1.0 GPa erscheint sie als breite Bande und ist beim höchsten Druck nahezu nicht mehr zu identifizieren. Weitere kleine Banden in diesem Bereich sind auf einsetzende Interferenzen zurückzuführen.

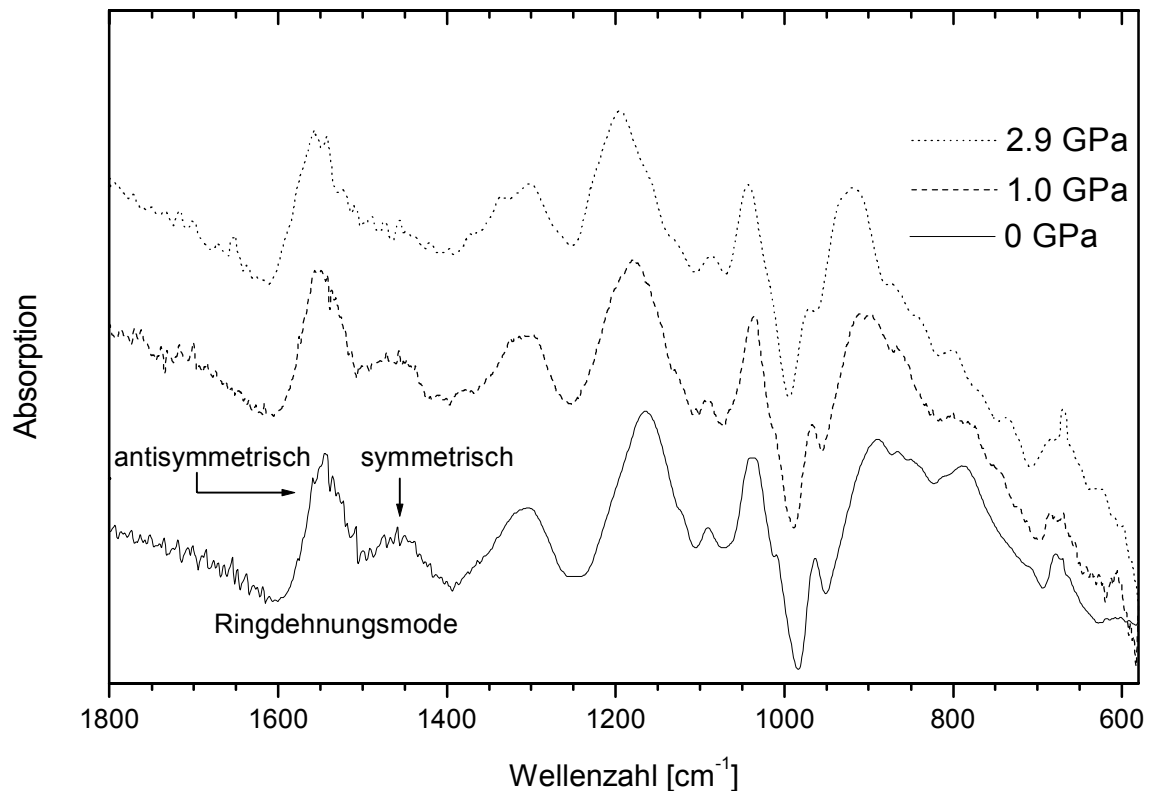


Abb. 5.15: Infrarotspektrum von PPYplain unter Druck. Das Spektrum bei Normaldruck (0 GPa) wurde außerhalb der DAC aufgenommen.

Die Bandenlagen der Banden bei 1540, 1460, 1300, 1037, 1090, 788 und 678 cm^{-1} bleiben unter Druck nahezu unverändert. Die Banden bei 1165 und 889 cm^{-1} bei Normaldruck verschieben sich dagegen stark um +10 bzw. +11 $\text{GPa}/\text{cm}^{-1}$ nach 1195 bzw. 921 cm^{-1} beim höchsten angelegten Druck. Die von den starken Verschiebungen betroffenen Banden gehören beide zu den dotierinduzierten Banden, während die Banden, die auch in undotiertem Polypyrrol zu finden sind⁸² (bei 1300, 1043 und 786 cm^{-1}) nur gering verschoben werden ($<3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$).

TURCU ET AL.¹² untersuchten pTS-dotiertes Polypyrrol in Abhängigkeit vom Dotierniveau. Die IR-Spektren zeigen im Bereich unterhalb von 950 cm^{-1} mit zunehmender Dotierung einen Anstieg der Bande bei 795 cm^{-1} . Bei höchster Dotierung sind die Intensitäten der Banden bei 795 und 896 cm^{-1} gleich. Der Unterschied in der Bandenlage der Bande bei 896 cm^{-1} von geringer zu starker Dotierung beträgt -21 cm^{-1} . Die Bande bei 1177 cm^{-1} verschiebt sich bei zunehmendem Dotierniveau um 26 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen.

5.3.3 Diskussion

Im Folgenden werden die Spektren bei Normaldruck und bei Druckerhöhung in Hinsicht auf drei Aspekte untersucht. Zunächst wird erörtert, welche Aussagen aus den IR-Spektren für den Ladungstransport in PPYplain abgeleitet werden können. Die Behandlung dieses Aspekts findet im Rahmen eines Modells eines Isolator-Metall-Übergangs⁸³ (IMT) statt. Das Ergebnis hat Einfluß auf die Untersuchung von PPYplain hinsichtlich der Konjugation der Polymerketten, die anschließend diskutiert wird. Die Druckerhöhung unter Beibehaltung anderer Bedingungen führt im allgemeinen zu einer Verbesserung der Konjugation eines Systems, indem Kettendefekte beseitigt werden und eine größere Planarität der Ketten durch Verringerung der Bindungsrotation zwischen benachbarten Ringen induziert wird⁹². Die Spektren sollen daher auf Merkmale untersucht werden, die Hinweise auf eine

Erhöhung der Konjugation unter Druck geben. Die Theorie der Effektiven Konjugationslänge (ECC-Theorie) stellt hierzu den theoretischen Hintergrund.

Des Weiteren werden die Spektren auf Hinweise untersucht, die analog der Ramanspektroskopie auf eine Dissoziation von Ladungsträgern hindeuten. Die Spektren werden dazu mit Arbeiten verglichen, in denen die Abhängigkeit der IR-Spektren vom Dotierniveau untersucht wurde.

a) IR-Charakteristik unter Druck und Ladungstransport

Bei der Betrachtung der IR-Spektren in Abhängigkeit vom Druck ist die Beobachtung des Untergrunds unter den charakteristischen Banden ($<1600 \text{ cm}^{-1}$) neben Änderungen dieser Banden selbst ebenfalls von Bedeutung. Unter der Annahme, daß im fernen IR Intrabandübergänge im Leitungsband dominieren⁸³, läßt sich dieser in Abhängigkeit von der Art des elektrischen Transportprozesses beschreiben. In bisherigen in der Arbeitsgruppe untersuchten Polypyrrol-Proben konnte aus Messungen des temperaturabhängigen elektrischen Widerstands auf ein durch Mott Variable Range Hopping dominiertes Transportverhalten geschlossen werden⁴⁴⁻⁴⁶. Geht man davon aus, daß in Polypyrrol Anderson-Lokalisation vorliegt, und das Fermi-Niveau im Bereich der lokalisierten Zustände unterhalb der Mobilitätskante liegt, kann die optische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ bei kleinen Frequenzen durch $\sigma(\omega) \sim \omega^2$ für $\omega < \omega_c$ und durch $\sigma(\omega) \sim \omega^{1/3}$ für $\omega > \omega_c$ ausgedrückt werden⁸³. ω_c ist dabei die Übergangsfrequenz unterhalb derer die Lokalisation wesentlich ist. Oberhalb dieser Frequenz spielt die Lokalisation für die Ladungsträgermobilität eine untergeordnete Rolle, da durch photonenassistiertes Hopping zwischen lokalisierten Zuständen ein quasi-metallisches Leitfähigkeitsverhalten auftritt^{30,93}. Für Polypyrrol liegt die Übergangsfrequenz im Bereich der charakteristischen IR-Banden⁸⁵. Im Rahmen eines Modells eines Isolator-Metall-Übergangs (IMT)⁸⁴ können die IR-Spektren mit der optischen Absorption von Proben verglichen werden, die sich auf der isolierenden Seite des Übergangs befinden.

Die Frequenzabhängigkeit des IR-Spektrums von PPYplain bei Normaldruck wird durch die beiden Regime der optischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ oberhalb und unterhalb der Übergangsfrequenz ω_c bestimmt. Die Erhöhung des Drucks bewirkt nun eine Änderung des Untergrunds unter den charakteristischen Banden (Abb. 5.15). Sie kann der Änderung der Frequenzabhängigkeiten der beiden Regime, die druckabhängig unterschiedlich zum Untergrund der charakteristischen Gruppenschwingungen beitragen, und einer Verschiebung der Übergangsfrequenz ω_c zugeschrieben werden. Durch die Verschiebung von ω_c bei Druckerhöhung zu kleineren Frequenzen nimmt der Beitrag des durch die Lokalisation bestimmten Regimes im beobachteten Spektralbereich mit dem Druck ab. Hierdurch wird durch die Druckerhöhung der Verlauf des Untergrunds unter den charakteristischen Banden durch das Frequenzverhalten von photonenassistierten Hoppingprozessen dominiert.

Es wurde versucht, eine Anpassung der Spektren an die beiden Abhängigkeiten $\omega^{1/3}$ und ω^2 vorzunehmen. Aufgrund des unbekanntes und zusätzlich vom Druck abhängigen Proportionalitätsfaktors der Frequenzabhängigkeit gelang dies jedoch nicht. Für eine genaue Bestimmung der ω^2 -Abhängigkeit ist zudem die Kenntnis des Bereichs unterhalb 600 cm^{-1} erforderlich. Die grobe Lage der Übergangsfrequenz kann aus dem Druckverhalten abgeleitet werden. Im unteren Druckbereich (zwischen 0 und 1.0 GPa) findet eine starke Änderung und im Vergleich dazu im hohen Druckbereich (zwischen 1.0 und 2.9 GPa) eine geringe Änderung des Untergrunds statt. Die geringere Änderung bei hohem Druck kann erwartet werden, wenn sich ω_c mit steigendem Druck zu Frequenzen außerhalb des beobachteten Bereichs verschiebt. Der Vergleich der Spektren läßt auf eine Lage von ω_c bei ca. 900 cm^{-1} bei Normaldruck schließen.

Die von LEE ET AL.⁸⁵ bei Normaldruck gemessene optische Leitfähigkeit von PPY(PF₆⁻)-Proben, die entsprechend der Temperaturabhängigkeit ihres elektrischen Widerstands auf der isolierenden, d.h. durch Hopping-Transport dominierten, Seite des IMT eingeordnet wurden^{83,85}, stimmt tatsächlich sehr gut mit dem IR-Spektrum von PPYplain bei Normaldruck überein. Für PPY(PF₆⁻) wurde $\omega_c \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ abgeleitet.

Wie gezeigt wurde, befindet sich PPYplain bei Normaldruck auf der isolierenden Seite des Isolator-Metall-Übergangs. Durch Druckerhöhung kann prinzipiell ein Übergang auf die metallische Seite erfolgen⁸³. Die Ergebnisse bisheriger elektrischer Messungen deuten darauf hin^{44-46,83}, daß bei den untersuchten Proben für den beobachteten Druckbereich kein Übergang zur metallischen Seite des

IMT stattfindet. Durch die Druckerhöhung konnte jedoch eine bessere Leitfähigkeit und eine geringere Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands erzielt werden. Die Druckabhängigkeit der IR-Absorption von PPYplain unterstützt diese Ergebnisse. Demnach verbleiben die Proben bei Druckerhöhung auf der isolierenden Seite des IMT, der Vergleich mit IR-Spektren auf der metallischen Seite des Übergangs zeigt keine Übereinstimmung⁸⁵. Die Verschiebung von ω_c zeigt, daß innerhalb des isolierenden Bereichs des IMT eine kontinuierliche Änderung in Richtung des Isolator-Metall-Übergangs stattfindet, bevor ein Übergang zur metallischen Seite erfolgen kann. Ausgehend von den bei Normaldruck vorliegenden Bedingungen ist die relative Position des Systems bezogen auf den Übergang mit dem Parameter Druck einstellbar. Untersuchungen des kontinuierlichen Verhaltens der optischen Leitfähigkeit im isolierenden oder metallischen Bereich des IMT sind bisher nicht bekannt. Anhand von elektrischen DC-Messungen an PPY(PF₆⁻) konnten YOON ET AL. zeigen, daß eine Druckerhöhung bei Proben, die sich aufgrund der Synthesebedingungen nahe des IMT befinden, eine solche Änderung und anschließend einen Übergang zur metallischen Seite mit Drude-ähnlichem, durch Lokalisation modifiziertes Ladungstransportverhalten bewirken kann⁸³. Ein solcher Übergang wurde insbesondere für Proben mit niedrigerer Synthesetemperatur und höherer Ordnung gefunden. Die Änderung der IR-Charakteristik unter Druck läßt daher auf eine Beeinflussung der molekularen und supramolekularen Struktur im Sinne einer höheren Ordnung der Polymerketten schließen.

Die IR-Spektren von PPYplain bei Normaldruck und unter hohem Druck bis 2.9 GPa zeigen, daß sich die Probe auf der isolierenden, durch Hopping-Transport dominierten Seite eines Isolator-Metall-Übergangs (IMT) befindet. Der Untergrund im Bereich der charakteristischen IR-Banden wird durch ein von der Lokalisation unabhängiges und ein davon dominiertes Regime bestimmt, die durch eine Übergangsfrequenz ω_c bei ca. 700 cm⁻¹ voneinander getrennt sind. Bei Druckerhöhung verschiebt sich ω_c zu niedrigeren Frequenzen, wodurch der Beitrag des durch die Lokalisation bestimmten Regimes im beobachteten Spektralbereich abnimmt. Die spektralen Änderungen unter Druck deuten darauf hin, daß sich PPYplain in Richtung des IMT verschiebt, diesen jedoch nicht überschreitet und auf der isolierenden Seite verbleibt. Es konnte gezeigt werden, daß die Verschiebung des Systems auf der isolierenden Seite in Richtung des Übergangs zur metallischen Seite kontinuierlich erfolgt. Die Verschiebung von ω_c unter Druck weist auf druckinduzierte Ordnungseffekte in der Probe hin.

b) IR-Charakteristik unter Druck und Konjugation der Ketten

Es soll geprüft werden, ob sich aus den beobachteten Spektren Aussagen über die Konjugation ableiten lassen. Der Grad der Delokalisierung des π -Elektronensystems kann auf der Grundlage der von TIAN ET AL.⁸² entwickelten Theorie der „Effektiven Konjugationskoordinate“ („Effective Conjugation Coordinate“, ECC) qualitativ bewertet werden. Durch das Dotieren neutralen Polypyrrols entstehen neue Banden im IR-Spektrum. Nach der ECC-Theorie sind die experimentell gefundenen Banden²⁴ bei 1547, 1473, 1195 und 912 cm⁻¹ ursprünglich totalsymmetrische A_g-Moden, die durch Dotieren im Infrarotspektrum aktiviert werden. Ihre Intensität wird durch den Anteil der sogenannten \mathcal{A} -Skelettmode an diesen Moden bestimmt. Die \mathcal{A} -Mode ist eine totalsymmetrische Summenmode, die vor allem die π -Elektronen berücksichtigt. Die Banden bei 786, 1043 und 1300 cm⁻¹ werden nicht-totalsymmetrischen, infrarotaktiven Moden von dotierten oder undotierten Segmenten des Polymers zugeordnet.

In Abhängigkeit von der Delokalisierung werden die Banden unterschiedlich durch die \mathcal{A} -Mode verstärkt. Die Intensität ist proportional zum Quadrat des Anteils der \mathcal{A} -Mode, der in der Amplitude der Normalmode enthalten ist. Das Intensitätsverhältnis $I(1195 \text{ cm}^{-1})/I(912 \text{ cm}^{-1})$ und $I(1547 \text{ cm}^{-1})/I(1473 \text{ cm}^{-1})$ verringert sich mit zunehmender Delokalisierung entsprechend einer höheren Dotierung. Zusätzlich zur Intensitätsänderung findet eine spektrale Verschiebung der Banden statt. Diese ist dabei für das erste Bandenpaar wesentlich größer als für das zweite.

Für die Auswertung der Intensitäten ist die Berücksichtigung des Untergrunds im Bereich zwischen 1600 und 600 cm⁻¹ von besonderer Bedeutung. Wie in Abschnitt a) gezeigt, wird der Untergrund durch zwei Regime bestimmt, in denen die Lokalisation der Ladungsträger eine Rolle spielt. Die Frequenzabhängigkeit und der Frequenzbereich dieser Regime ändert sich mit dem Druck. DECHANT⁸⁷ weist darauf hin, daß die Grundlinie, die zur Auswertung der Intensität einer Bande herangezogen

wird, nicht durch zusätzliche Komponenten der Probe oder andere Einwirkungen verändert werden darf. Die üblicherweise in der IR-Spektroskopie verwendeten Tangentenverfahren können daher bei der Auswertung nur unter Beachtung einer konstanten oder nahezu konstanten Grundlinie Anwendung finden, und für überlappende Banden muß ein gemeinsamer Untergrund gewählt werden.

Im Folgenden soll PPYplain durch Betrachtung der Intensitätsverhältnisse $I(1195 \text{ cm}^{-1})/I(912 \text{ cm}^{-1})$ und $I(1547 \text{ cm}^{-1})/I(1473 \text{ cm}^{-1})$ auf eine Änderung der Konjugation hin untersucht werden. Für die Auswertung der Bandenintensitäten wurde angenommen, daß im Bereich knapp unterhalb des Einsetzens der charakteristischen Gruppenschwingungen ($<1600 \text{ cm}^{-1}$) die Lokalisation eine untergeordnete Rolle spielt. Der Untergrund unter den Banden 1540 und 1460 cm^{-1} läßt sich dann für alle Drücke mittels einer Tangente an die Absorptionsbande des bindenden Bipolaronenzustands bei 1600 cm^{-1} annähern. Aus den so bestimmten Intensitätsverhältnissen $I(1540 \text{ cm}^{-1})/I(1460 \text{ cm}^{-1})$ ergibt sich eine Zunahme des Verhältnisses mit zunehmendem Druck (Tabelle 5.4). Die Genauigkeit der Bestimmung der Intensität der Bande bei 1460 cm^{-1} nimmt mit zunehmendem Druck jedoch ab, da die Bande stark verbreitert wird (vgl. Abb. 5.15). Die Bandenpositionen bleiben dabei unverändert.

Für die Bestimmung der Intensität der einfachen Bande bei 1165 cm^{-1} wurde eine Tangentenkonstruktion zwischen den benachbarten Minima durchgeführt, und für die Bande bei 889 cm^{-1} die Intensität mit einer Parallelen zur Abszisse als Grundlinie bestimmt. Das relative Intensitätsverhältnis $I(1165 \text{ cm}^{-1})/I(889 \text{ cm}^{-1})$ nimmt über den beobachteten Druckbereich ab (Tabelle 5.4). Die Position der Banden wird mit zunehmendem Druck stark zu höheren Wellenzahlen verschoben (Abb. 5.15).

Die relativen Intensitäten der Banden nicht-totalsymmetrischer Moden (788 und 867 cm^{-1}) nehmen bezogen auf die totalsymmetrische Bande bei 889 cm^{-1} mit zunehmendem Druck ab (Tabelle 5.5). Das Normaldruckspektrum kann für den Vergleich nicht herangezogen werden, da die Übergangsfrequenz ω_c bei Normaldruck bei ca. 700 cm^{-1} liegt und somit die Voraussetzungen für Grundlinien (siehe Abschnitt a) nicht erfüllt ist.

Die Erhöhung des Drucks hat also Auswirkungen auf dotierinduzierte Moden, die im neutralen Polymer totalsymmetrisch vorlagen, wie auch auf nicht-totalsymmetrische Moden. Die Intensitätsverhältnisse ursprünglich totalsymmetrischer Moden $I(1540 \text{ cm}^{-1})/I(1460 \text{ cm}^{-1})$ und

Druck [GPa]	$I(1540 \text{ cm}^{-1})/I(1460 \text{ cm}^{-1})$	$I(1165 \text{ cm}^{-1})/I(889 \text{ cm}^{-1})$
0	1.16	0.64
1.0	1.20	0.59
2.9	1.32	0.48

Tabelle 5.4: Intensitätsverhältnis der konjugationsrelevanten Banden⁹⁴ bei 1540 und 1460 cm^{-1} , sowie der Banden bei 1165 und 889 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Druck.

Druck [GPa]	$I(M)/I(889 \text{ cm}^{-1})$	
	M1= 788 cm^{-1}	M2= 867 cm^{-1}
1.0	0.70	0.90
2.9	0.58	0.71

Tabelle 5.5: Intensitätsverhältnis der nicht-totalsymmetrischen Moden mit Bandenlagen bei M1 und M2, zur totalsymmetrischen Mode bei 889 cm^{-1} bei 1.0 GPa und 2.9 GPa .

$I(1195\text{ cm}^{-1})/I(912\text{ cm}^{-1})$ nehmen ab, die dotierinduzierten Banden bei 889 cm^{-1} und 1165 cm^{-1} werden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Erhöhung des Drucks unter Beibehaltung anderer Bedingungen führt im allgemeinen zu einer Verbesserung der Konjugation eines Systems, indem Kettendefekte aufgelöst werden und eine größere Planarität der Kette durch Verringerung der Bindungsrotation zwischen benachbarten Ringen induziert wird⁹². Bewertet man die Konjugation entsprechend TIAN UND ZERBI⁸² mit Hilfe der genannten Intensitätsverhältnisse wie von MARTIN ET AL. mehrfach benutzt^{13,41,94}, wäre jedoch eine Verringerung der Delokalisation zu erwarten, im Widerspruch zu der erwarteten Erhöhung der Delokalisation unter Druck.

Aufgrund der Differenzen zwischen dem mit der ECC-Theorie erwartetem und unter Druck beobachtetem Verhalten lassen sich mit Hilfe dieser Theorie keine klaren Hinweise über eine Korrelation der Änderung bestimmter IR-Banden unter Druck mit der Delokalisation der Ladungsträger gewinnen.

c) IR-Charakteristik unter Druck und mögliche Dissoziation von Bipolaronen

In diesem Abschnitt werden die IR-Spektren auf Hinweise untersucht, die auf eine Dissoziation von Ladungsträgern unter Druck hindeuten. Dazu werden die Spektren mit solchen aus der Literatur verglichen, die bei verschiedenen Dotierniveaus aufgenommen wurden. Unter Druck werden bei PPYplain die dotierinduzierten Banden bei 889 cm^{-1} und 1165 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Wie in Tabelle 5.4 dargestellt, verringert sich das Bandenverhältnis $I(1165\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$ mit dem Druck und das Bandenverhältnis $I(1540\text{ cm}^{-1})/I(1460\text{ cm}^{-1})$ steigt an. RABOLT ET AL.^{95,96} zeigten, daß eine Reduktion von voll oxidiertem Polypyrrol zu einer Blauverschiebung der dotierinduzierten Banden führt. TURCU ET AL.¹² stellten entsprechend bei der Erhöhung des Dotierniveaus von PPY(pTS) eine starke Verschiebung der dotierinduzierten Banden zu kleineren Frequenzen fest. Das relative Intensitätsverhältnis $I(1165\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$ ändert sich nur wenig. Das Bandenverhältnis $I(1540\text{ cm}^{-1})/I(1460\text{ cm}^{-1})$ nimmt mit zunehmender Dotierung ab. Der Untergrund im Bereich der charakteristischen Frequenzen ändert sich bei der Dotierung der pTS-dotierten Probe ebenfalls. Bei kleinen Wellenzahlen verläuft der Untergrund weniger steil als in der voll dotierten Probe. Diese Änderungen sind gerade umgekehrt als das beobachtete Verhalten von PPYplain bei Druckerhöhung. Daraus ergeben sich Hinweise darauf, daß die unter Druck beobachteten Spektren analog den Spektren sind, die bei der Reduktion voll oxidierten Polypyrrols auftreten.

Unterstützung erhält diese Hypothese durch die Untersuchung der IR-Charakteristik unterhalb 950 cm^{-1} . In diesem Bereich dominieren Banden nicht-totalsymmetrischer Moden bei 788 cm^{-1} und 867 cm^{-1} das Spektrum. Bei Erhöhung des Drucks nehmen die beiden Banden relativ zu der dotierinduzierten Bande bei 889 cm^{-1} stark ab (Tabelle 5.5). Eine entsprechende Abnahme der Banden unterhalb 950 cm^{-1} ist auch bei TURCU ET AL.¹² für abnehmendes Dotierniveau zu finden. Die Beobachtung des Verlaufs des Untergrunds liefert weitere Hinweise auf analoge Änderungen von Druckerhöhung und Reduktion der Probe. Bei beiden Prozessen steigt der Untergrund im Bereich $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ an (vgl. Abschnitt 5.3.2.2a).

Die druckinduzierten Änderungen der Banden beider Modenarten in PPYplain sowie des Verlaufs des Untergrunds jeweils verglichen mit den Beobachtungen an Polypyrrol in verschiedenen Dotierzuständen von TURCU ET AL.¹² deuten daher darauf hin, daß durch die Druckerhöhung in PPYplain Änderungen analog einer Reduktion von Polypyrrol bewirkt werden.

Abschließend kann zusammengefaßt werden, daß die Erhöhung des Drucks bei PPYplain Änderungen totalsymmetrischer und nicht-totalsymmetrischer Banden sowie des Untergrunds im Bereich der charakteristischen Banden des IR-Spektrums hervorruft. Änderungen derselben Banden und ebenso des Untergrunds treten auch bei der Reduktion von Polypyrrol auf und gelten als Indikatoren für den Dotierzustand leitfähiger Polymere⁷¹. Die Untersuchungen legen daher den Schluß nahe, daß die Druckerhöhung zu einer Dissoziation der bei Normaldruck vorherrschenden Ladungsträgerart, den Bipolaronen, führt. Dabei erhöht sich der Anteil an Polaronen an der Gesamtzahl der Ladungsträger. Die Interpretation der Spektren im Rahmen eines Isolator-Metall-Übergangs zeigt, daß unter Druck eine Verbesserung der Ordnung der Polymerketten auftritt und sich das System in Richtung des Übergangs verschiebt. Eine Korrelation der IR-Spektren mit der Konjugationslänge anhand der ECC-Theorie⁸² konnte nicht hergestellt werden.

5.4 Ladungsträger in PPYplain - Resultate

5.4.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden optische Untersuchungen mit UV-Vis-NIR-, Raman- und IR-Spektroskopie an einem chemisch synthetisierten homogenen Polypyrrolfilm, dotiert mit para-Toluolsulfonsäure, durchgeführt. Dabei wurde der Druck als zusätzlicher Meßparameter unter Nutzung der Hochdruckmethodik eingeführt.

Die drei Meßmethoden UV-Vis-NIR-, Raman- und IR-Spektroskopie zeigen übereinstimmend, daß sich bei einer Druckerhöhung spektrale Änderungen ergeben, wie sie bei der Reduktion von voll oxidiertem Polypyrrol auftreten^{24,61,76}. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität der Banden, die mit Bipolaronen assoziiert sind, ab und die Intensität von den Polaronen zugewiesenen Banden nimmt zu. Die Banden verschieben sich zu Positionen, wie sie bei einem mittleren Dotierniveau erwartet werden und die Bandenformen sind Änderungen unterworfen, wie sie auch bei Reduktion des Polymers auftreten. Aus Messungen der Elektronenspinresonanz¹⁵ und Berechnungen der elektronischen Zustände⁶³ sowie aus der Betrachtung gekoppelter lokalisierter Ladungsträger⁶² wurde geschlossen, daß sich mit fortschreitender Oxidation der Anteil an Polaronen verringert und der Anteil an Bipolaronen zunimmt^{31,66}. Aus der Analogie der Änderungen bei Druckerhöhung und bei Reduktion konnte geschlußfolgert werden, daß die Druckerhöhung einen Übergang von einem von Bipolaronen dominierten Zustand zu Zuständen mit zunehmendem Polaronenanteil bewirkt. Bedingt durch die spezielle Hochdruckmethodik befinden sich die Proben in einem chemisch abgeschlossenen System. Der Übergang muß daher mit einem physikalischen Prozeß, einer Dissoziation von Bipolaronen, verbunden sein. Die Möglichkeit einer Umwandlung von Bipolaronen in Polaronen aufgrund unterschiedlicher Bedingungen auf der Polymerkette weisen FESSER ET AL. in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen am Beispiel von Berechnungen an *cis*-Polyazetylen theoretisch nach⁹⁷.

Im Folgenden sollen mögliche Ursachen und Bedingungen für die beobachtete Umwandlung von Bipolaronen in Polaronen unter Druck betrachtet werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf Modelle gerichtet, die den Einfluß benachbarter Ketten mit und ohne Ladungsträger berücksichtigen. Die Ergebnisse der Diskussion bieten eine Grundlage für den späteren Vergleich der Einflüsse verschiedener Synthesen auf die Struktur von Polypyrrol (vgl. Kapitel 6).

5.4.2 Natur und Stabilität der Ladungsträger in PPYplain

Ein bedeutendes Problem bei leitfähigen Polymeren betrifft den Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Polymerketten auf die Ladungsträger. Die Problematik ist seit längerem bekannt und noch immer Gegenstand der Diskussion^{33,35,98,99}. Die druckabhängigen Messungen an PPYplain können weitere Informationen zu dieser Fragestellung liefern, da die Erhöhung des Drucks wesentliche Eigenschaften der Kettenstruktur und der Wechselwirkung der Ketten untereinander beeinflusst. Generell führt eine Druckerhöhung zu einer Verringerung des Abstands benachbarter Ketten⁶⁹, zu einer Verkürzung von Bindungslängen zwischen den Atomen des Polymers und zur Einschränkung von Schwingungen lokaler Gruppen¹⁰⁰. Entlang des polymeren Rückgrats bewirkt der Druckanstieg insbesondere eine Verkürzung der Bindungen zwischen den Monomereinheiten. Mit steigendem Druck können Knicke und Störungen in dem ungeordneten Polymer beseitigt⁴⁹ und die Konjugation erhöht werden.

In Beschreibungen des Ladungstransports in ungeordneten Materialien wird häufig von einem eindimensionalen Prozeß ausgegangen. Bei Messungen der makroskopischen elektrischen Transporteigenschaften konnte jedoch vielfach keine Anisotropie beobachtet werden. Dieser Widerspruch kann durch die Berücksichtigung benachbarter Ketten bei der Beschreibung des Ladungstransports teilweise gelöst werden. Die Wechselwirkung der lokalisierten Ladungsträger mit benachbarten Ketten durch die Einführung einer transversalen Hopping-Komponente bewirkt eine höhere Wahrscheinlichkeit für den Transport senkrecht zur Kette^{101,102}. Die Berechnungen zeigten jedoch auch eine Destabilisierung der Polaronen durch die zusätzliche Wechselwirkung und damit verbunden eine stärkere Lokalisation. Ein Tunnelprozeß zwischen benachbarten Ketten unter

Mitwirkung der Coulombanziehung der Gegenionen kann dahingegen einen effizienten Transport von einer Kette zur anderen bewirken, und gleichzeitig Polaronen und Bipolaronen stabilisieren. STAFSTRÖM¹⁰³ und BUSSAC¹⁰⁴ wiesen auf den möglichen Einfluß der Dotandionen hin. Durch den Tunnelprozeß erstreckt sich die Wellenfunktion der Ladungsträger auch auf die benachbarte Kette. Die Ladungsträger erhalten dadurch eine zusätzliche transversale Komponente. Sie werden als „transversale Polaronen“ oder „transversale Bipolaronen“ bezeichnet, zur Unterscheidung zu longitudinalen Ladungsträgern, deren Wellenfunktionen sich nur auf der Kette ausbreiten an der sie lokalisiert sind^{105,106}. Für die Diskussion muß daher zwischen den verschiedenen Arten lokalisierter Ladungsträger unterschieden werden^{105,106}.

Die Stabilität von Bipolaronen hängt allgemein von der durch die Lokalisation bewirkten Anziehung zwischen den Ladungsträgern und somit von den Ketteneigenschaften und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ab¹⁰⁷. Die Stabilität transversaler Bipolaronen wird zusätzlich von der Stärke der Wechselwirkung der Dotandionen mit den Ladungsträgern bestimmt. Durch die Dotandwechselwirkung wird dabei die Bildung transversaler Bipolaronen gegenüber einzelnen Polaronen begünstigt. Nach ZUPPIROLI ET AL. sind transversale Bipolaronen dann stabil, wenn die Dotandionen eine vermittelnde Brücke niedrigeren Potentials bilden. Die Stabilität der Bipolaronen hängt dabei vom gegenseitigen Abstand der Dotandionen ab¹⁰⁶.

Andere Modelle betrachten den Einfluß benachbarter Ketten ohne lokalisierte Ladungsträger und lassen den Einfluß der Dotandionen unberücksichtigt. Die Wechselwirkung von lokalisierten Ladungsträgern mit einer undotierten Nachbarkette ist dabei etwa zwei Größenordnungen geringer als die Wechselwirkung mit der Kette auf der er lokalisiert ist¹⁰⁸. Die Stabilität der Bipolaronen hängt von der Stärke der Kettenwechselwirkung ab¹⁰⁸. BLACKMAN und SABRA stellten auf der Basis eines erweiterten SU-SCHRIEFFER-HEEGER-Modells für *trans*-Polyazetylen bei Berücksichtigung der Kettenwechselwirkung eine Stabilisierung der Bipolaronen fest¹⁰⁹, während Bipolaronen in Systemen mit nichtdegeneriertem Grundzustand, wie Polypyrrol, nur gering beeinflusst werden.

Nachfolgend sollen in der Diskussion Modelle betrachtet werden, die den Einfluß der Dotandionen miteinbeziehen.

a) Ladungsträgerkopplung zwischen Polymerketten

Ziel der Untersuchungen in diesem Abschnitt ist eine Antwort auf die Frage, ob in den vorliegenden PPYplain-Filmen die Kopplung zwischen benachbarten Ketten eine wesentliche Rolle spielt, d.h. ob die Ladungsträger in PPYplain auch transversalen Charakter besitzen. Durch die Messungen unter Hochdruck bietet sich die Möglichkeit, den Einfluß von Nachbarketten direkt zu studieren, da eine Druckerhöhung sich auf die supramolekulare Struktur, den Abstand zwischen den Ketten und der Dotandionen zu den Ketten, auswirkt. Für die festgestellte druckinduzierte Dissoziation von Bipolaronen in Polaronen ergeben sich dann verschiedene Möglichkeiten: bei Vorliegen transversaler Bipolaronen können diese direkt in transversale oder longitudinale Polaronen, oder indirekt über den Umweg über longitudinale Bipolaronen in Polaronen dissoziieren. Es soll daher untersucht werden, ob transversale Bipolaronen in PPYplain vorhanden sind, und welcher Art der Dissoziation möglich ist.

Ein sehr allgemeines Modell der Ladungsträgerbildung zwischen benachbarten Ketten entwickelten BUSSAC ET AL.¹⁰⁶. Sie berücksichtigten dabei sowohl den Einfluß der Dotanden und deren gegenseitige Lage wie auch die Kettenwechselwirkung. Es werden Konfigurationen für dotiertes Polypyrrol untersucht, bei denen jeweils zwei benachbarte Dotandionen die Bildung von Bipolaronen beeinflussen. ZUPPIROLI ET AL. stellten den besonderen Einfluß der Dotandionen auf die Ladungsträger heraus^{105,106}. Die attraktive Wechselwirkung U_d zwischen Ladungsträgern und Dotandionen erhöht die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den Ketten und kann die Ladungsträger stabilisieren. U_d ist die Erniedrigung der Energie des Ladungsträgers durch die Ausbreitung der Wellenfunktion auf Orte benachbarter Ketten aufgrund des Einflusses des dazwischenliegenden Dotandions. Der Einfluß der Wechselwirkung U_d hängt von der Coulombabstoßung zwischen den Polaronen U relativ zum Energiegewinn durch die Kettendeformation E_b und dem gegenseitigen Abstand der Dotandionen D ab. Transversale Bipolaronen können dann entstehen, wenn die Wechselwirkungsenergie U_d groß gegen die Gitterdeformationsenergie E_b ist.

Anhand von Phasendiagrammen für die Stabilität von Ladungsträgerpaaren kann gezeigt werden, daß abhängig von der Coulombabstoßung U , der Ladungsträger-Dotand-Wechselwirkung U_d und dem Abstand der Dotandionen D jeweils longitudinale oder transversale Polaronen oder Bipolaronen vorliegen können. Der Dotandabstand ist dabei nur für große Werte von U und U_d von Bedeutung (Abb. 5.16). Die Phasendiagramme für kleine und große Dotandabstände unterscheiden sich im Bereich $U_d/E_b < 1/6$ und $U/E_b > 2$. Bei geringem Abstand der Dotandionen zueinander sind transversale Polaronen nicht mehr möglich. Statt dessen dehnt sich das Gebiet transversaler Bipolaronen auf den Bereich großer Coulombabstoßung aus. Die Phasengrenze zwischen longitudinalen und transversalen Bipolaronen ist bei kleiner Coulombabstoßung unabhängig vom Abstand D der Dotandionen. Dies bedeutet, daß in diesem Fall unabhängig von U_d stets Bipolaronen, longitudinal oder transversal, vorliegen.

Aus den Resultaten vieler Experimente insbesondere zu Messungen der magnetischen Suszeptibilität läßt sich für Polypyrrol eine Coulombabstoßung U nahe bei $2E_b$ ableiten¹⁰⁶. Die Phasengrenze zwischen longitudinalen und transversalen Bipolaronen liegt daher für Polypyrrol nahe bei $U_d/E_b = 1/6$. Geringe Änderungen von U_d oder U können das System über Phasengrenzen hinweg in ein anderes Gebiet schieben.

Bei den vorliegenden maximal dotierten Plain-Filmen dominieren Bipolaronen. Für den Fall $U \sim 2E_b$ kann sich das System in drei unterschiedlichen Bereichen des Phasendiagramms befinden (Positionen ①, ② und ③ in Abb. 5.16). a) Longitudinale Bipolaronen für geringe Wechselwirkung zwischen Ladungsträger und Dotand und geringe Coulombabstoßung ($U_d/E_b < 1/6$, $U < \sim 2E_b$); dieser Fall ist unabhängig vom Abstand der Dotandionen voneinander (Position ①). b) Transversale Bipolaronen für $U_d/E_b > 1/6$, $U < \sim 2E_b$; ebenfalls unabhängig vom gegenseitigen Abstand der Dotandionen (Position ②). c) Transversale Bipolaronen bei kleinem Dotandabstand für $U_d/E_b > 1/6$, $U > \sim 2E_b$ (Position ③).

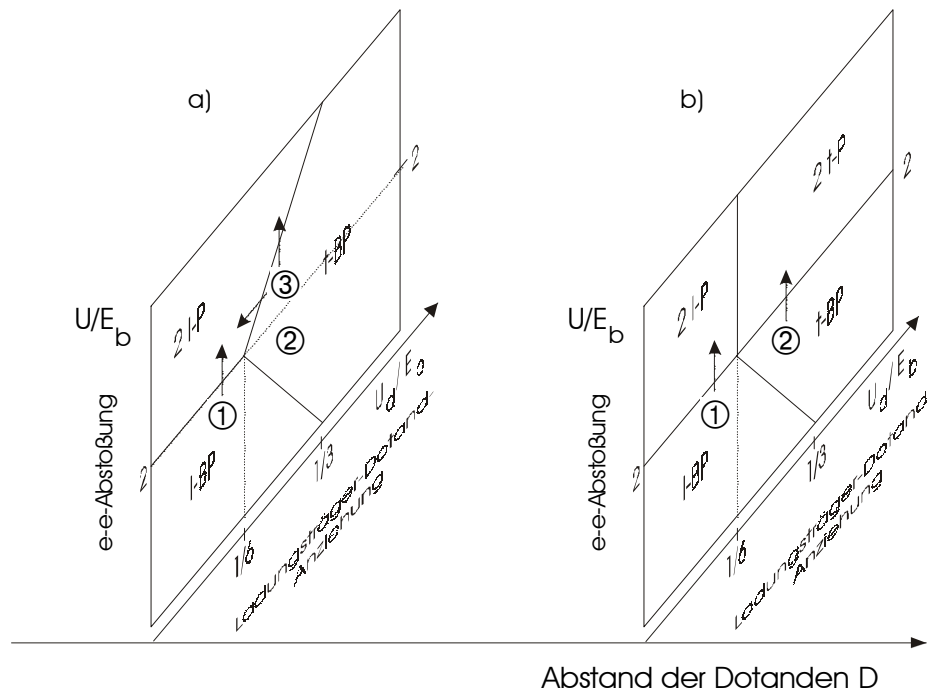


Abb. 5.16: Phasendiagramme für die Stabilität eines Ladungsträgerpaars in Abhängigkeit von der Anziehung der Dotandionen auf die Ladungsträger U_d und dem Abstand der Dotandionen D . P, BP: Polaronen bzw. Bipolaronen; t, l: transversaler bzw. longitudinaler Charakter (nach BUSSAC ET AL.¹⁰⁴). Ziffern kennzeichnen verschiedene Gebiete für Bipolaronen, Pfeile mögliche Phasenübergänge (siehe Text).

Dadurch ergeben sich folgende mögliche Übergänge zu einem von Polaronen dominierten System (Pfeile in Abb. 5.16). Im Fall a) durch Erhöhung der Coulombabstoßung der Ladungsträger U/E_b . Im Fall b) führt die Erhöhung von U/E_b nur dann zu Polaronen, wenn die Dotandionen einen großen Abstand voneinander haben. In beiden Fällen würde die Erhöhung der Dotandwechselwirkung bei konstantem U/E_b keine Spinänderung der Ladungsträger herbeiführen. Im Fall c) können Bipolaronen sowohl durch eine starke Erhöhung von U/E_b wie auch durch Verringerung der Dotandwechselwirkung U_d/E_b zu Polaronen dissoziieren. In Abb. 5.16 sind die Größen U und U_d in Einheiten von E_b aufgetragen. Damit sind die Übergänge unabhängig vom Energiegewinn durch Kettendeformation und der Einfluß einer Änderung von U und U_d läßt sich einzeln diskutieren.

Die Änderungen von U und U_d sollen nun vor dem Hintergrund einer Druckerhöhung diskutiert werden. Bei einer Druckerhöhung kommt es zu einer Kompression der Gesamtprobe, die eine Annäherung der Ketten, einer Verringerung des Abstands zwischen Dotandionen und Ketten sowie zwischen benachbarten Dotandionen bewirkt. Zudem werden auch die Bindungen auf der Polymerkette gestaucht. Übersetzt in das Modell von BUSSAC ET AL. bedeutet dies eine Zunahme der Ladungsträger-Dotand-Wechselwirkung U_d und der Coulombabstoßung U , sowie eine Abnahme des Energiegewinns durch die Kettendeformation E_b und des Abstands zwischen den Dotandionen.

In Systemen mit sehr hoher Dotierung ist der Abstand zwischen den Dotandionen gering. Bei gestreckten Ketten kommen auf eine Bipolaronen-Wiederholungseinheit mit 6-8 Monomereinheiten 2 Dotandionen. Der Abstand zwischen den Zentren der Dotandionen beträgt etwa 4 Monomereinheiten, dies entspricht etwa der halben Ausdehnung L eines Polarons. ZUPPIROLI ET AL. untersuchten Polypyrrolproben mit verschiedenen sulfonierten Dotandionen, die eine starke Ähnlichkeit mit den in dieser Arbeit vorliegenden Proben besitzen¹⁰⁶. Sie zeigten für den Fall konstanter Coulombwechselwirkung $U \sim 2E_b$, daß der kritische Abstand für einen Übergang zwischen weit voneinander entfernten (Abb. 5.16b) und nahe beieinander liegenden Dotandionen (Abb. 5.16a) bei $1.5L$ liegt und gehen davon aus, daß bei hoher Dotandkonzentration dieser Wert unterschritten wird¹⁰⁶. In einem System mit maximaler Dotierung wie in den vorliegenden Proben ist daher der Abstand zwischen den Dotandionen bereits gering. Bei Druckerhöhung verringert sich der Abstand noch weiter. Dies hat zur Folge, daß Übergänge von Bipolaronen zu transversalen Polaronen ausgeschlossen werden können. Ein Übergang zu Polaronen erfolgt unter der Voraussetzung geringer Ladungsträger-Dotand-Wechselwirkung $U_d < 1/6 E_b$ und geringem Abstand der Dotandionen für $U \sim 2E_b$ bereits bei geringer Erhöhung der Coulombabstoßung (Position ① in Abb. 5.16). Dies impliziert, daß in dem System longitudinale Bipolaronen vorliegen, die in zwei longitudinale Polaronen dissoziieren. Alternativ kann ein Übergang auch vom Phasenbereich transversaler Bipolaronen erfolgen, wenn die Zunahme der Coulombabstoßung größer als die Zunahme der Dotandanziehung ist (Position ③). Dies setzt $\Delta U/\Delta U_d > 1$ und eine Lage des Systems nicht zu tief im Phasenraum transversaler Bipolaronen sondern im Gegenteil nahe der Phasengrenze voraus.

Da sich bereits bei geringem Druck die spektralen Charakteristiken der UV-Vis-NIR-, Raman und IR-Spektren zugunsten eines Systems mit einem erhöhten Anteil an Polaronen ändern, muß U/E_b in der Nähe der Phasengrenze liegen. Läge $U \ll 2E_b$ vor, wäre im unteren Druckbereich nur eine geringe Änderung der Spektren zu erwarten. Die beobachteten Änderungen setzen dann erst bei der Annäherung an den Phasenübergang bei höherem Druck ein. Hieraus folgt wiederum, daß unter der Annahme von $U \sim 2E_b$ bei kleinen Dotandabständen keine transversalen Bipolaronen vorliegen. Diese Schlußfolgerung ist unabhängig von der Stärke der Änderung unter Druck und eine Folge der bereits bei geringem Druck auftretenden spektralen Änderungen.

b) Ladungsträgerkopplung auf der Polymerkette

Im vorigen Abschnitt konnte aufgrund der experimentellen Befunde geschlußfolgert werden, daß die Ladungsträger in den untersuchten PPYplain-Filmen Bipolaronen mit longitudinalem Charakter sind. Im Folgenden sollen die Bedingungen untersucht werden, unter denen eine Dissoziation dieser Bipolaronen stattfinden kann. Die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und den Dotandionen U_d beschränkt sich dabei auf die Ausdehnung der Wellenfunktionen entlang einer Kette.

BUSSAC und ZUPPIROLI berechneten die Bipolaronenenergie unter Berücksichtigung der Dotandionen¹⁰⁴. Für die Berechnung des Diagramms wurde die Selbstlokalisierung eines Ladungsträgerpaares als großes Bipolaron im adiabatischen Holstein-Kontinuumsmodell betrachtet und Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern mit dem Heitler-London-Ansatz einbezogen¹⁰⁴. Zusätzlich wurde eine Ladungsträger-Dotand-Wechselwirkung eingeführt. Analog wie im Falle ohne Dotandionen tritt eine Aufspaltung der Energiezustände auf. Diese wird durch die Austauschenergie $2J$ charakterisiert und kennzeichnet den Energieunterschied zwischen zwei getrennten Polaronen (identisch mit dem Triplettzustand von Bipolaronen) und einem Bipolaron (Singulettzustand), $|E_{\text{Singulett}} - E_{\text{Triplett}}| = |2J|$. Mit Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Dotandionen U_d wird die Austauschenergie modifiziert. Es läßt sich eine Grenzenergie $U_i = 2.5(1 - 0.75 U_d)$ finden, unterhalb derer die Coulombabstoßung U zu gering für eine Dissoziation in Polaronen ist. In diesem Fall bleibt die Austauschenergie für alle Dotandabstände endlich. $U_{BP} = 2.5(1 + 0.75 U_d)$ beschreibt die Obergrenze für die Coulombabstoßung. Für $U > U_{BP}$ ist die Bildung von Bipolaronen nicht mehr möglich, es liegen getrennte Polaronen vor. Im dazwischenliegenden Bereich $U_i < U < U_{BP}$ verschwindet die Austauschenergie exponentiell in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Dotandionen. In Abb. 5.17 ist die Bipolaronenenergie E_{bp} in Abhängigkeit des Abstands zwischen den Dotandionen D mit der Coulombabstoßung U als Parameter dargestellt. E_{bp} ist dabei in Einheiten der Polaronbindungsenergie E_p , D in Einheiten der Ausdehnung eines Polarons L wiedergegeben. Die Austauschenergie $|2J|$ zwischen Bipolaronen und getrennten Polaronen ist bei geringen Abständen der Dotandionen nahezu unabhängig vom Dotandabstand (Abb. 5.17). Für $D < 2$ gilt $2J = 8(1 + 1.1U_d - 0.2U)^2 - 2(1 + 1.5U_d)^2$.

Die druckabhängigen Messungen an PPYplain bieten die Möglichkeit, die Auswirkungen von Änderungen von U und U_d auf die Bipolaronenenergie an einer einzelnen Probe zu untersuchen. Zunächst wird der Einfluß von U und U_d auf die Grenzwerte U_i und U_{BP} bei einer Erhöhung des Drucks untersucht und später die Änderung dieser Größen unter Druck selbst. U und U_d werden dabei in Einheiten der Gitterdeformationsenergie E_b geführt. Die Gitterdeformationsenergie E_b eines Polarons hängt von der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante F und der Elastizitätskonstanten k der Kette ab, $E_b = F^2/2k$. Die Energie eines Polarons E_p ist abhängig von der Gitterdeformation, $E_p \sim E_b^2$. E_p beträgt etwa 0.1 eV³¹.

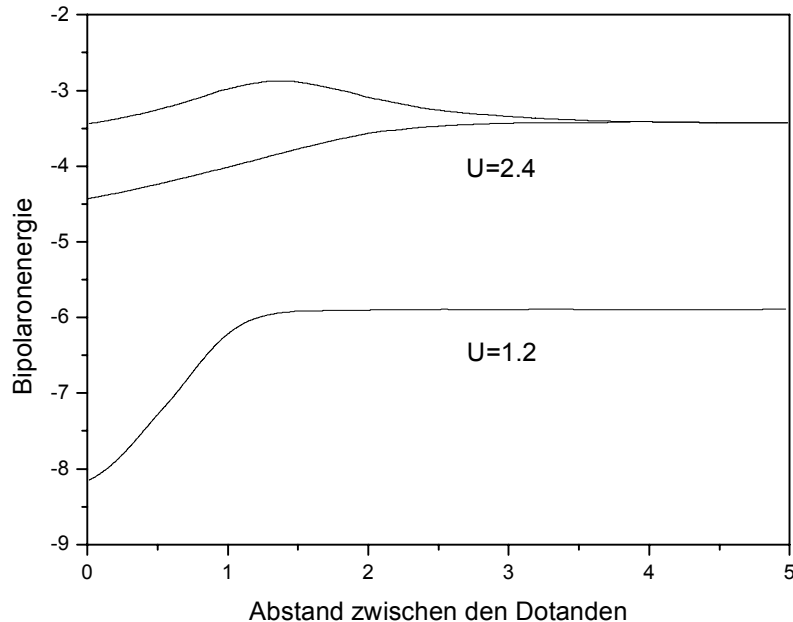


Abb. 5.17: Bipolaronenenergie als Funktion des Abstands zwischen den Dotandionen in Einheiten der Polaronbindungsenergie E_p . Der Abstand ist auf die Ausdehnung eines Polarons L , die Coulombabstoßung U auf die Gitterdeformationsenergie E_b normiert. Die oberste Kurve stellt die Energie des Triplett-Zustands, die unteren Kurven die Energien der Singulett-Zustände für zwei verschiedene Werte von U . Kurven sind berechnet für $U_d = 0.2$ (nach BUSSAC und ZUPPIROLI¹⁰⁴).

Eine Erhöhung der Anziehung der Dotanden U_d auf die Ladungsträger unter Druck führt zu einer Verringerung der Grenzenergie $U_t = 2.5(1 - 0.75 U_d)$ (Einsatz in Abb. 5.18). Dadurch ist eine Dissoziation bereits bei kleineren Werten von U möglich. Mit dem Anstieg von U_d verschiebt sich die Stabilitätsgrenze für Bipolaronen $U_{BP} = 2.5(1 + 0.7U_d)$ zu größeren Werten und erfordert dadurch eine stärkere Coulombabstoßung für eine vollständige Dissoziation von Bipolaronen. Die Austauschenergie $2J$ nimmt mit der Erhöhung von U_d zu (Abb. 5.18). Die resultierenden möglichen Energiedifferenzen $2J$, bei denen eine Dissoziation in Polaronen noch möglich ist ($U > U_t$), sind in Abb. 5.18 dargestellt.

Für U_d erscheinen bei Normaldruck Werte zwischen 0.1 und 0.5 realistisch (ZUPPIROLI ET AL.¹⁰⁶). BUSSAC ET AL.¹⁰⁴ legten U_d zwischen 0.2 und 0.3, dies entspricht einem erlaubten Bereich von $1.94 < U_t < 2.13$. Demnach folgt, daß für $U > 2.13$ in jedem Fall eine Dissoziation möglich ist und für $U < 1.94$ unabhängig von der Coulombwechselwirkung nur Bipolaronen erlaubt sind. Die in den Druckexperimenten beobachtete Dissoziation longitudinaler Bipolaronen in Polaronen legt nahe, daß in den vorliegenden Proben bei Normaldruck $U > \sim 2.13$ gelten muß.

Die Druckerhöhung bewirkt ebenfalls eine Erhöhung der Coulombabstoßung U . Damit bewegt sich das System von der Grenzenergie U_t und somit vom Regime nichtdissoziierbarer Bipolaronen fort. Die Erhöhung von U hat keinen Einfluß auf die Lage der Bipolaronenstabilitätsgrenze U_{BP} , bewirkt aber eine Verringerung der Austauschenergie $2J$ bei konstantem U_d (Abb. 5.18). Nähert sich $U \rightarrow U_{BP}$ verschwindet die Austauschenergie $2J$. Für $0.2 < U_d < 0.3$ ergibt sich $2.85 < U_{BP} < 3.03$.

Für die Diskussion einer durch Druck induzierten Dissoziation, wie sie bei PPYplain beobachtet wird, ist es wichtig, in welchem Bereich sich das System vor der Druckerhöhung aufhält und wie sich die Parameter bei Druckerhöhung ändern dürfen, um eine Dissoziation zu bewirken. BUSSAC ET AL. leiteten aus Spinresonanzmessungen an Polypyrrolproben für Normaldruck $U = 2.35$ und $U_d = 0.2$ ab¹⁰⁴. Damit befinden sich die Proben innerhalb des von U_{BP} und U_t vorgegebenen möglichen Wertebereichs $1.94 < U < 2.85$ und es tritt ein exponentielles Abklingen der Austauschenergie auf (Abb. 5.17). Die Verschiebung der Grenzenergie U_t spielt daher keine Rolle für das Verhalten unter Druck ($U > U_t$, U ansteigend unter Druck).

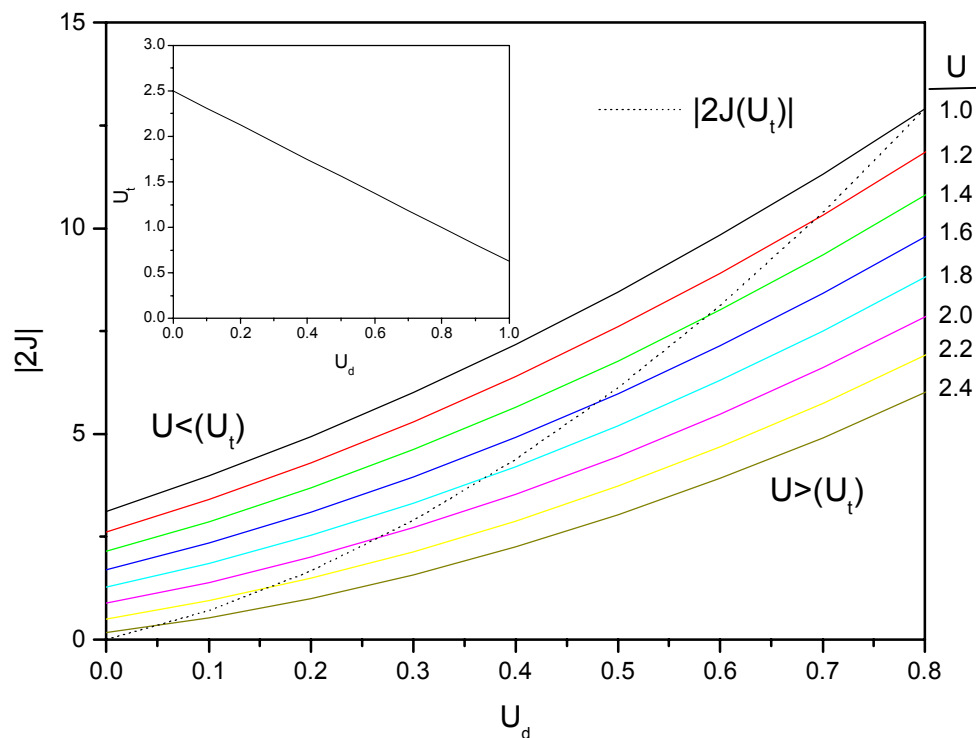


Abb. 5.18: Abhängigkeit der Energiedifferenz zwischen Polaronen und Bipolaronen, $|2J| = |E_{\text{Singular}} - E_{\text{Triplet}}|$, von der Coulombabstoßung U und der Dotandanziehung U_d in Einheiten von E_b . Der Einsatz zeigt U_t in Abhängigkeit von U_d . Um eine Dissoziation von Bipolaronen zu ermöglichen muß $U > U_t$ sein (siehe Text).

Mit $U=2.35$ befindet sich das System bei Normaldruck weit entfernt von der Bipolaronenstabilitätsgrenze U_{BP} . Die Erhöhung von U mit steigendem Druck bewirkt eine Annäherung an U_{BP} , das sich jedoch durch die Erhöhung von U_d zu höheren Werten verschiebt. In erster Näherung (für kleine Änderungen von U_d) führt die Änderung von U_d zu einer Erhöhung von U_{BP} um einen Faktor 1/5. Durch das Verhältnis der Änderungen von U_d und U , $\Delta U_d/\Delta U$, wird demnach festgelegt ob eine vollständige Dissoziation durch Überschreiten der Bipolaronenstabilitätsgrenze eintreten kann. Die Austauschenergie $2J$ erhöht sich in erster Näherung (für kleine Änderungen von U_d) proportional zu U_d . Dem wirkt die Verringerung der Austauschenergie durch den Anstieg von U entgegen. Für eine Dissoziation von Bipolaronen ist die Verringerung von J unter Druck Voraussetzung. Das Verhältnis der Änderungen von U und U_d , $\Delta U_d/\Delta U$, bestimmt daher ob eine Dissoziation von Bipolaronen möglich ist. Im Folgenden soll untersucht werden, welche Werte $\Delta U_d/\Delta U$ für die geforderte Dissoziation möglich sind.

Um eine Dissoziation zu bewirken, muß zunächst die Austauschenergie $2J$ unter Druck abnehmen. In Abb. 5.19 ist die Beziehung zwischen den Änderungen ΔU_d und ΔU bei konstantem $2J$ in Abhängigkeit der Parameter U_d und U dargestellt. Generell gilt, daß für kleine Werte ΔU eine praktisch lineare Beziehung zwischen ΔU_d und ΔU besteht, wenn die Austauschenergie konstant bleiben soll. Das Verhältnis $\Delta U_d/\Delta U$ hängt von den Parametern U_d und U ab. Mit ansteigender Coulombabstoßung U steigt $\Delta U_d/\Delta U$ für $J=const.$ an. Das umgekehrte Verhalten erhält man bei ansteigendem U_d . Mit wachsendem U_d verringert sich für $J=const.$ das Verhältnis $\Delta U_d/\Delta U$. Im untersuchten Fall mit $U=2.35$ und $U_d=0.2$ ergibt sich z.B. für kleine Änderungen in linearer Näherung $\Delta U_d/\Delta U=0.43$. Ein Verhältnis kleiner als 0.43 führt demnach zu einer Verringerung der Aufspaltung J wie sie für eine Vergrößerung des Polaronanteils notwendig ist. Für eine Änderung der Coulombabstoßung um $\Delta U=0.1$ ($=0.04 U$) muß die Änderung von U_d kleiner als $\Delta U_d=0.04$

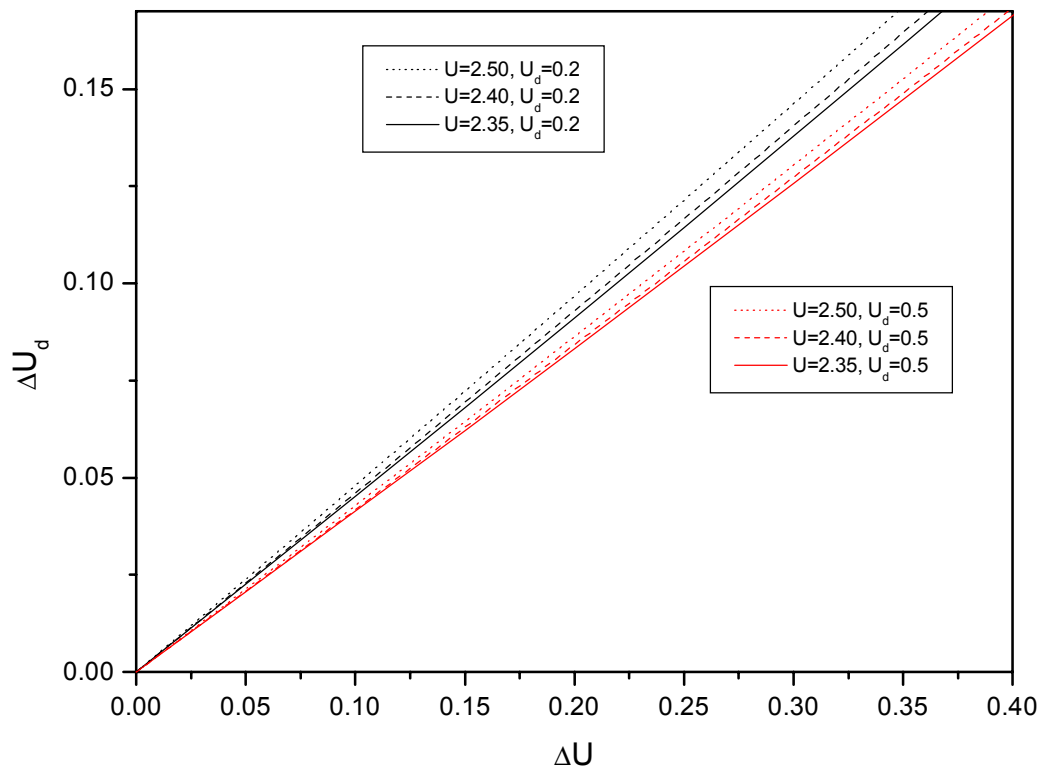


Abb. 5.19: Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit von ΔU und ΔU_d unter der Bedingung einer konstanten Bandlücke J für verschiedene Ausgangswerte U und U_d . Für Wertepaare unterhalb der jeweiligen Kurve verringert sich J , für Paare oberhalb vergrößert sich die Austauschenergie.

($=0.13 U_d$) bleiben. Damit ist die Anziehung der Dotandionen auf die Ladungsträger unter Druck durch die Stärke der Änderung der Coulombabstoßung beschränkt. Dies ist zunächst nicht zu erwarten, da im allgemeinen davon ausgegangen wird, daß eine Druckerhöhung zunächst die Verringerung des Abstands zwischen Dotandionen und Kette bewirkt. Dadurch würde die Dotandanziehung U_d vergrößert und Bipolaronen würden stabilisiert. Die experimentellen Resultate weisen nun darauf hin, daß die Dotandanziehung unter Druck nicht beliebig erhöht wird. Für eine Dissoziation von Bipolaronen ist daher eine begrenzte Erhöhung der Dotandanziehung Voraussetzung. Der physikalische Hintergrund für eine solche Begrenzung kann in der sterisch gehinderten Beweglichkeit oder der Größe der Dotandionen liegen, die eine weitere Annäherung der Ionen untereinander oder näher an die Ketten verhindert. Bemerkenswert ist, daß für konstantes J die relative Änderung von U_d wesentlich größer als die Änderung von U ist.

Die Druckmessungen an PPYplain zeigen, daß sich die spektralen Charakteristiken bereits bei geringem Druck zugunsten von Polaronen verändern. Das System befindet sich daher bei Normaldruck in einem Zustand, bei dem durch eine geringe Druckänderung ein Anstieg des Polaronenanteils bewirkt wird. Eine Dissoziation kann nur dann bei geringer Druckerhöhung stattfinden, wenn sich das System im bzw. nahe des Bereichs des exponentiellen Abfalls der Austauschenergie, $2 < D < D_{crit}$, befindet. Der exponentielle Abfall der Austauschenergie und der Abstand zwischen den Dotandionen spielt daher für die Dissoziation eine wichtige Rolle. Im Übergang von kleinen zu großen Dotandabständen nimmt die Austauschenergie exponentiell mit $|J_e| = |2J^{-2(D-2)}|$ ab, mit J der Austauschenergie bei kleinen Dotandabständen ($D < 2$) (Abb. 5.17). Die Austauschenergie läßt sich dabei nur mit einer Genauigkeit $\Delta J = 3/2 A^2 U_d$ bestimmen. A beschreibt das Verhältnis zwischen der Wiederholeinheit der Kette und der Breite des Zustands des einzelnen selbstlokalisierten Ladungsträgers. Die Polaronposition kann dabei nicht genauer als die Wiederholeinheit bestimmt werden und legt dadurch die Genauigkeit ΔJ fest. Austauschenergien J kleiner als ΔJ sind daher nicht relevant. Die Genauigkeit mit der die Austauschenergie bestimmt werden kann, legt einen kritischen Abstand D_{crit} fest oberhalb dessen die Polaronen unabhängig voneinander sind¹⁰⁴. Mit ansteigendem Druck verringert sich mit der Austauschenergie J auch J_e für konstantes D . Die Genauigkeitsgrenze ΔJ wird dann bei geringeren Dotandabständen als bei Normaldruck unterschritten und D_{crit} wird unter Druck zu kleineren Werten D verschoben. Bei einer Druckerhöhung findet die Destabilisierung der Bipolaronen daher bei kleineren Dotandabständen als unter Normaldruck statt. Mit der Annäherung an die Bipolaronenstabilitätsgrenze U_{BP} wird die Austauschenergie J auch bei geringen Abständen der Dotandionen ($D < 2$) kleiner als ΔJ . Anzumerken ist, daß die Unschärfe in J mit unter Druck ansteigendem U_d ebenfalls ansteigt. Für eine vollständige Dissoziation der Bipolaronen ist es daher nicht notwendig, daß die Coulombabstoßung größer als die Bipolaronenstabilitätsgrenze U_{BP} wird.

Für den Vergleich verschiedener Proben ist ein Maß für die Bewertung der Ordnung nützlich. Ein Parameter der die Ordnung beeinflusst, ist der Abstand zwischen den Dotandionen. Die untersuchten PPYplain-Filmproben wiesen keine spezifische Ordnung aus. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß die Abstände zwischen den Dotandionen innerhalb der Probe variieren. Aus dem Vorhandensein einer solchen Verteilung der Dotandabstände folgt, daß auch eine Verteilung der Bipolaronenbindungsenergien E_{bp} vorliegt. Ein Teil der Ladungsträger wird unter Normaldruck als Polaronen vorliegen ($D > D_{crit}$), ein weiterer Teil als Bipolaronen undissoziiert sein ($D < 2$), und für ein Teil der Bipolaronen liegt die Austauschenergie nahe bei ΔJ . Der Dotandabstand für die letztgenannten Ladungsträger befindet sich in der Nähe der kritischen Distanz D_{crit} . Aufgrund der Unordnung der Polymerketten kann der Abstand der Dotandionen in einem weiten Bereich variieren. Bei den vorliegenden Proben müssen Coulombabstoßung, Ladungsträger-Dotand-Anziehung und Abstand der Dotandionen bei Werten liegen, daß bei Druckerhöhung die Anzahl der Polaronen vergrößert wird. Mit der Ladungsträger-Dotand-Wechselwirkung $U_d = 0.2$ und der Coulombabstoßung der Ladungsträger $U = 2.35$ ¹⁰⁴ ergibt sich bei Normaldruck $2J = 1.12$ und $\Delta J = 0.04$. Für den kritischen Dotandabstand bei Normaldruck folgt hieraus $D_{crit} = 3.72$ (Abb. 5.17). Da mit der Druckerhöhung die Dissoziation unmittelbar einsetzt, muß für die genannten Parameter zumindest für einen Teil der Probe der Dotandabstand in der Nähe von D_{crit} liegen. Für das Vorhandensein einer Verteilung der

Bipolaronenbindungsenergien und der Dotandabstände sprechen resonanzverstärkte Ramanbanden der gleichen Mode, die Dikationen bzw. Radikal-Kationen zugeordnet werden können.

Ein Maß für die Breite der Verteilung von E_{bp} und somit auch für die Ordnung in einer Probe läßt sich aus der Änderungsrate der Zunahme des Polaronenanteils ableiten. Mit einsetzendem Druck beginnt die Dissoziation mit einer Umwandlungsrate $R_{BP \rightarrow P}(p)$ von Bipolaronen in Polaronen. Mit der Annäherung des Systems an das Maximum der Verteilung mit steigendem Druck steigt $R_{BP \rightarrow P}$ an. Bei einer schmalen Verteilung der Bipolaronenenergien setzt die Dissoziation bei Annäherung an einen kritischen Druck $p^{s_{crit}}$ ein und läuft dann mit hoher Rate $R^s_{BP \rightarrow P}(p)$ ab. Bei einer breiten Verteilung beginnt die Dissoziation bereits bei einem geringeren Druck $p^w_{crit} < p^s_{crit}$ und wird auch bei sehr hohem Druck noch zu beobachten sein. Die Rate $R^w_{BP \rightarrow P}(p)$ wird dabei für alle Drücke geringer bleiben als bei einer schmalen Verteilung. Die Ergebnisse über die Natur und Stabilität der Ladungsträger erlauben somit auch Auskünfte über die Verteilung der Bipolaronenenergien. Experimentell drückt sich $R_{BP \rightarrow P}(p)$ in der Druckabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse im Ramanspektrum, $R=I(RK)/I(DK)$, wie sie auch in dieser Arbeit ausgewertet wurden (vgl. Abschnitt 5.2), aus. Die Methode spielt für die vergleichende Analyse verschiedener Proben eine sehr nützliche Rolle, da trotz unterschiedlicher Synthesemethoden in Ergänzung zu den üblichen Messungen bei Normaldruck charakteristische Eigenschaften verglichen werden können.

5.4.3 Schlußfolgerungen: Bipolaronen-Polaronen-Übergang und verbesserter Ladungstransport

Zusammenfassend wurde aufbauend auf den Resultaten der optischen Messungen unter hohem Druck die Natur und Stabilität der Ladungsträger in Polypyrrol, dotiert mit p-Toluolsulfonsäure, untersucht. Dabei wurde insbesondere die Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Dotandionen berücksichtigt. Diese können die Ladungsträger durch Coulombwechselwirkung stabilisieren und ermöglichen gleichzeitig deren Ausdehnung auf benachbarte Ketten. Es konnte anhand von Phasendiagrammen gezeigt werden, daß in PPYplain die Ladungsträger longitudinalen Charakter besitzen müssen, um die beobachtete Dissoziation in Polaronen zu ermöglichen. Die Bildung der Bipolaronen wird dabei durch den gegenseitigen Abstand der Dotandionen mitbeeinflusst. Abhängig von der Coulombabstoßung der Ladungsträger und der Anziehung der Dotandionen auf die Ladungsträger bleibt die Aufspaltung der Bindungsenergie in Singulett- und Triplettzustände endlich oder verschwindet mit dem Dotandabstand. Durch den Druck wird sowohl eine Erhöhung der Coulombabstoßung zwischen den Ladungsträgern wie auch eine Erhöhung der Anziehung der Dotanden auf die Ladungsträger bewirkt. Es zeigte sich, daß die Dotandanziehung unter Druck nicht beliebig ansteigen kann, damit die Dissoziation stattfinden kann. Sie wird durch den Anstieg der Coulombabstoßung beschränkt. Durch die Druckerhöhung verschiebt sich der kritische Dotandabstand, oberhalb dessen die Ladungsträger als Polaronen vorliegen, zu kleineren Werten. Aus der beobachteten Druckabhängigkeit der spektralen Charakteristiken konnte geschlossen werden, daß für ein Teil der Probe die Bindungsenergien von Bipolaronen und Polaronen bei Normaldruck vergleichbar groß sind. Mit steigendem Druck sind die Bedingungen für eine Dissoziation auch für höhere Bindungsenergien erfüllt.

Diese Ergebnisse bieten zusätzliche Informationen für die Diskussion der Natur und der Stabilität von Ladungsträgern in leitfähigen Polymeren mit nichtdegeneriertem Grundzustand. Die vorliegenden Resultate und Interpretationen, insbesondere die bei geringer Druckerhöhung einsetzende Dissoziation von Bipolaronen und weisen auf eine ähnlich große Bildungsenergie von Bipolaronen und Polaronen in Teilen der Probe bei Normaldruck hin. Es ist dabei anzunehmen, daß die Struktur des Polymers einen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der Bildungsenergien besitzt. Die Ergebnisse unterstützen die Vermutung, daß ein Gleichgewicht zwischen Bipolaronen und Polaronen in diesen Proben vorliegt³². Die Betrachtung der Stabilität der Ladungsträger unter Druck gibt indirekt Auskunft über die Verteilung der Bipolaronenenergien. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit des Ladungsträgergleichgewichts erlaubt durch die Beobachtung der Dissoziationsrate Aussagen über die Verteilung der Bindungsenergien. Die Resultate werden durch Berechnungen der Bildungsenergien

von Bipolaronen unter Berücksichtigung der Coulombabstoßung von CONWELL und MIZES unterstützt. Demnach favorisiert der Energiegewinn nicht zwingend Bipolaronen, im Gegenteil seien die Energien der beiden Ladungsträgerarten vergleichbar³³. NECHTSCHEN und GENOUD schlußfolgerten aus ESR-Messungen, daß sich auf den Kettensegmenten bis zu einer bestimmten Spindichte keine Bipolaronen als stabile Ladungsträger bilden können, sondern durch Kombination mit neutralen Plätzen sofort in Polaronen in verschiedenen Einheitszellen, bestehend aus 6 Pyrroleinheiten, zerfallen^{110,111}. Es wird festgestellt, daß erst dann das Paaren von Spins einsetzt, wenn alle Einheitszellen besetzt sind und daß durch endliche Kettenlängen die Paarung aller vorliegenden Spins verhindert werden kann. Die Autoren schlagen daher ein ebenfalls ein probenspezifisches Gleichgewicht der polaronischen und bipolaronischen Ladungsträger vor.

Die beobachtete Dissoziation der Bipolaronen unter Druck in PPYplain wirkt sich auch auf das Ladungstransportverhalten aus. Durch die Dissoziation treten an die Stelle eines doppelt geladenen Ladungsträgers mit entsprechender Lokalisierungslänge zwei einfach geladene, räumlich weiter voneinander entfernte Ladungsträger mit jeweils eigener Lokalisierungslänge. Die höhere Dichte voneinander unabhängiger Ladungsträger verbessert durch eine größere Überlappung der Wellenfunktionen den Transport entlang der Kette. Anstelle eines Ladungstransports mit Bipolaronen als vorherrschende Hauptladungsträger dominiert mit steigendem Druck eine stetig anwachsende Zahl an Polaronen das Leitfähigkeitsverhalten. Für eine vollständige Beschreibung des Transportprozesses muß daher auch der Charakter der Ladungsträger und die Zunahme der Ladungsträgerdichte durch Dissoziation unter Druck berücksichtigt werden.

Bisherige Untersuchungen des elektrischen Widerstands von Polypyrrolproben unter hohem Druck ergaben eine Abnahme der Temperaturabhängigkeit mit zunehmendem Druck (z.B. MENON ET AL.¹¹², Referenzen in FEDORKO ET AL.⁴⁸, ORZALL ET AL.⁴⁶). In vielen Fällen erwies sich das Mott Variable Range Hopping Modell zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse als geeignet^{12,45,48,85}. Die Abnahme der Temperaturabhängigkeit wird mit einer Zunahme der Lokalisierungslänge aufgrund einer besseren Überlappung der π -Elektronenwellenfunktionen unter Druck in Verbindung gebracht. Berücksichtigt man in der Druckabhängigkeit die allmähliche Dissoziation der Bipolaronen in Polaronen wird die Abnahme des temperaturabhängigen Widerstands auch durch die bessere Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen aufgrund der Zunahme unabhängiger Ladungsträger beeinflusst.

Es ist erwähnenswert, daß die bei vielen Synthesen von Polypyrrol festgestellte Obergrenze für das Dotierniveau von 33 % unter Druck an Bedeutung verliert. WALLER und COMPTON fanden bei simultanen ESR- und AC-Messungen heraus, daß oberhalb einer bestimmten Konzentration von injizierten Ladungsträgern die Leitfähigkeit nicht weiter zunimmt, jedoch die Spinkonzentration abnimmt⁹². Daraus wird auf eine vom polaronischen oder bipolaronischen Charakter der Ladungsträger unabhängige konstante Anzahl von Ladungsträgern geschlossen, die im Falle höchster Dotierung zum Ladungstransport beitragen. Diese Limitierung des Ladungstransports wird unter Druck aufgehoben und die Anzahl der unabhängigen Ladungsträger kann durch druckinduzierte Dissoziation von Bipolaronen erhöht werden.

Für die Interpretation von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind daher Aussagen bezüglich der Stabilität und der Verteilungsfunktion der Ladungsträger von Bedeutung, da durch druckinduzierte Dissoziation eine Änderung ihrer Anzahl abgeleitet werden kann. Die spektroskopischen, druckabhängigen Untersuchungen stellen damit eine ausgezeichnete Ergänzung zu elektrischen Messungen und zu Messungen der Spinsuszeptibilität dar.

Abschließend erlaubt somit die Änderung der spektralen Charakteristiken mit der besonderen Methode des Hochdrucks auf experimentellem Wege die Aufklärung der Natur und der Stabilität der Ladungsträger. Im Falle von PPYplain konnte insbesondere festgestellt werden, daß bei Normaldruck die dominierenden Ladungsträger Bipolaronen mit longitudinalem Charakter sind, deren Wellenfunktionen sich vorwiegend entlang der Polymerketten, nicht aber auf benachbarte Ketten ausdehnen. Die beobachtete Dissoziation der Bipolaronen bei Druckerhöhung beruht auf der begrenzten Zunahme der Wechselwirkung der Dotandionen mit den lokalisierten Ladungsträgern. Durch die Beobachtung der experimentell bestimmbar Dissoziationsrate der Bipolaronen lassen sich

Aussagen über den Ordnungszustand der Proben ableiten. Dabei kann von einem probenspezifischen Gleichgewicht zwischen Polaronen und Bipolaronen ausgegangen werden. Die druckinduzierte Dissoziation der Bipolaronen wirkt sich auch auf den Ladungstransport aus. Sie bewirkt eine bessere Überlappung der Wellenfunktionen und vergrößert dadurch die Lokalisierungslänge, resultierend in einer besseren Leitfähigkeit der Proben unter Druck.

6 Eigenschaften und Transport von Ladungsträgern in Polypyrrol Template-Proben

In diesem Kapitel werden Untersuchungen von Polypyrrol-Proben vorgestellt, die unter Verwendung der Template-Synthese nach C. R. MARTIN hergestellt wurden. Bei dieser Methode findet die Synthese des Polymers in den Poren einer Kernspurmembraan statt (siehe Abschnitt 2.3). Dabei werden den Polymerketten die Eigenschaften der Template-Membraan aufgeprägt. Durch die Synthese in den Poren entstehen Röhren oder Fasern, die sich durch veränderte elektrische und optische Eigenschaften auszeichnen^{4,113}. MARTIN ET AL. entwickelten ein Modell, nach dem die Polymerketten in den Außenbereichen der Röhren hochgeordnet sind und die Ordnung zum Zentrum hin abnimmt.

Die Template-synthetisierten Polypyrrol-Proben werden basierend auf den Ergebnissen und Schlußfolgerungen aus den vorgestellten optischen Untersuchungen an PPYplain charakterisiert. Mit druckabhängiger Raman- und IR-Spektroskopie wird das Verhalten der sich unter Druck ändernden Schwingungsbanden der Template-Proben untersucht. Aufgrund des Einflusses der Template-Membraan auf die Struktur der Polymerketten sind Unterschiede in den spektralen Charakteristiken bei Normaldruck und in der Druckabhängigkeit im Vergleich zu PPYplain zu erwarten. Die Bedeutung dieser Unterschiede für die Stabilität von Ladungsträgern und der Dissoziation von Bipolaronen in Polaronen soll untersucht werden. Die daraus ableitbaren Schlußfolgerungen werden im Hinblick auf die Unterschiede in der Synthese betrachtet. Dabei werden die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen bezüglich der Art der Ladungsträger und der Änderung der Coulombabstoßung sowie der Dotandanziehung unter Druck bei PPYplain berücksichtigt. Die Resultate werden im Rahmen des von C. R. MARTIN entwickelten Modells hochgeordneter Wandschichten bei Template-synthetisierten Polypyrrol-Röhren und -Fasern interpretiert.

Für die Untersuchungen der Template-Proben sind Kenntnisse über die Filmbildungsfähigkeit der Röhren nach Auflösung der Membran eine wichtige Voraussetzung. Wie vorbereitende Experimente zeigten, hängt diese Fähigkeit sehr stark von den Eigenschaften der Template-Membraan und der Synthesedauer, ab. Der Zusammenhang zwischen der Template-Membraan und der Synthesezeit mit den filmbildenden Eigenschaften wurde daher systematisch untersucht. Die Untersuchungen umfassen die Gestalt und Struktur der einzelnen aus der Membran freigesetzten Röhren, die Betrachtung ihrer mechanischen Stabilität und ihrer Eignung zur Herstellung freistehender Filme in Abhängigkeit vom Porendurchmesser, der Porendichte und der Synthesedauer. Es wurden zudem verschiedene Verfahren zur Herstellung von Schichtstrukturen mit einer möglichst einheitlichen Ausrichtung der Röhren, und die mögliche Verbesserung dieser Ausrichtung mittels mechanischer Methoden begutachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang dargestellt.

6.1 Ramanspektroskopie

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen von Template-Proben PPY400 mit unterschiedlichen Synthesenzeiten (270 und 45 min) vorgestellt. Dabei wird die aus den Ergebnissen der Plain-Probe abgeleitete Methode zur Charakterisierung der Art der mehrheitlich vorliegenden Ladungsträger in Polypyrrol zur Interpretation herangezogen. Die Ramanspektren der Template-synthetisierten Proben werden mit Hilfe der Resultate des Plain-Films bewertet. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den durch die Präsenz verschiedener Ladungsträger aufgespaltenen Moden, den Intensitäten und Positionen der den Radikal-Kationen bzw. den Dikationen zugeordneten Banden. Insbesondere sind mögliche unterschiedliche Druckabhängigkeiten in der Positionsverschiebung und der relativen Intensitätsverhältnisse dieser Banden Gegenstand der Untersuchungen. Das Modell der hohen Ordnung in den äußeren Röhrenschichten und zunehmender Unordnung in Richtung des Zentrums der Röhren (siehe Abschnitt 2.4) beinhaltet mögliche Unterschiede in den Kettenkonformationen gegenüber dem Plain-Film. Diese Unterschiede wirken sich auch auf die Eigenschaften der Ladungsträger aus. Für die durch die Ladungsträger beeinflussten Ramanbanden sind dementsprechend andere Intensitäten und Bandpositionen als bei der Plain-Probe zu erwarten. Die Konformationsunterschiede können ebenfalls Auswirkungen auf die Druckabhängigkeit der Intensitäten und Bandpositionen der betroffenen Banden haben. Die beobachteten Abweichungen der Ramanspektren der PPY400-Proben bei Normaldruck und bei Druckerhöhung gegenüber PPYplain werden zum Ordnungsmodell der Röhren in Bezug gesetzt. Die unterschiedliche Kettenkonformation in den geordneten und ungeordneten Bereichen der Röhren und die Auswirkungen auf die Ladungsträgereigenschaften lassen ebenfalls Unterschiede in den Ramanspektren der Template-Proben erwarten. Die Template-Proben mit variierender Syntheszeit unterscheiden sich voneinander hauptsächlich durch den Anteil an geordnetem Material. Der Vergleich der Ramanspektren der Template-Proben kann Hinweise auf Eigenschaften der hochorientierten Wandschicht liefern.

6.1.1 Meßmethode und Auswertung

Die Synthese der Template-Proben fand unter denselben Bedingungen wie die der Plain-Probe statt (s. Kapitel 4). Die Oberflächenschichten wurden mit Sauerstoffplasma abgeätzt. Tabelle 6.1 faßt die Daten der untersuchten Proben zusammen.

Als Druckmarker wurde SrFCI:Sm^{2+} und als Druckübertrager FLUORINERT eingesetzt. Für die Ramanuntersuchungen wurden dieselben Meßparameter wie bei der Plain-Probe verwendet. Analog zur Plain-Probe wurden die experimentell erzielten Spektren untergrundkorrigiert und geglättet.

Probenbezeichnung	PPY400/270	PPY400/40
Syntheszeit	4.5 hrs = 270 min	40 min
Ätzdauer O ₂ (Vorder-/ Rückseite)	17 min + 13 min	6 min + 5 min
Außendurchmesser der Röhren (gemessen mit TEM)	570-640 nm	450-550 nm
Wandstärke der Röhren (gemessen mit TEM)	100-140 nm	35-50 nm

Tabelle 6.1: Probenbezeichnung, Prozeßspezifikationen und Charakteristika der mit Ramanspektroskopie untersuchten Template-synthetisierten Filme.

6.1.2 Ergebnisse

Zunächst werden die Ramanspektren der Template-synthetisierten Proben denen der Plain-Probe bei Normaldruck gegenübergestellt. Die Diskussion der Banden erfolgt analog wie bei der Plain-Probe (siehe Abschnitt 5.2) für die Ringdeformationsmode (Gruppe I, RingDef), symmetrische CH-in-plane Bendingmode (Gruppe II, symm. CHip- δ), antisymmetrische CH-in-plane Bendingmode, C=C Dehnungsmode (Gruppe III, C=C(v)) jeweils separat. Anschließend wird die Druckabhängigkeit der Ramanspektren der Template-Proben gruppenweise untersucht. Die nachfolgende Zusammenfassung gibt einen vergleichenden Überblick über die Resultate. Die Nomenklatur folgt der in Abschnitt 5.2. Die Angaben der Wellenzahlen in der Bezeichnung einzelner Banden bei der Auswertung der Intensitätsverhältnisse R1 und R2 im Druckvergleich beziehen sich auf die Lage der Banden bei der Plain-Probe bei Normaldruck.

6.1.2.1 Untersuchungen bei Normaldruck

In Abb. 6.1 ist eine vergleichende Übersicht der Ramanspektren der Plain-Probe und der beiden Template-Proben im untersuchten Meßbereich dargestellt. Wie erwartet weisen die Template-Proben im wesentlichen die gleichen charakteristischen Banden auf wie die Plain-Probe. Bei der Gruppe II tritt jedoch bei den Template-Proben ein umgekehrtes relatives Intensitätsverhältnis $R2=I(RK)/I(DK)$ als bei der Plain-Probe auf, mit RK und DK Radikal-Kationen bzw. Dikationen. Bei der C=C(v)-Mode (Gruppe III) ist die hochfrequente Schulter im Spektrum der Plain-Probe deutlicher ausgeprägt. Im Folgenden werden die Gruppen einzeln analysiert.

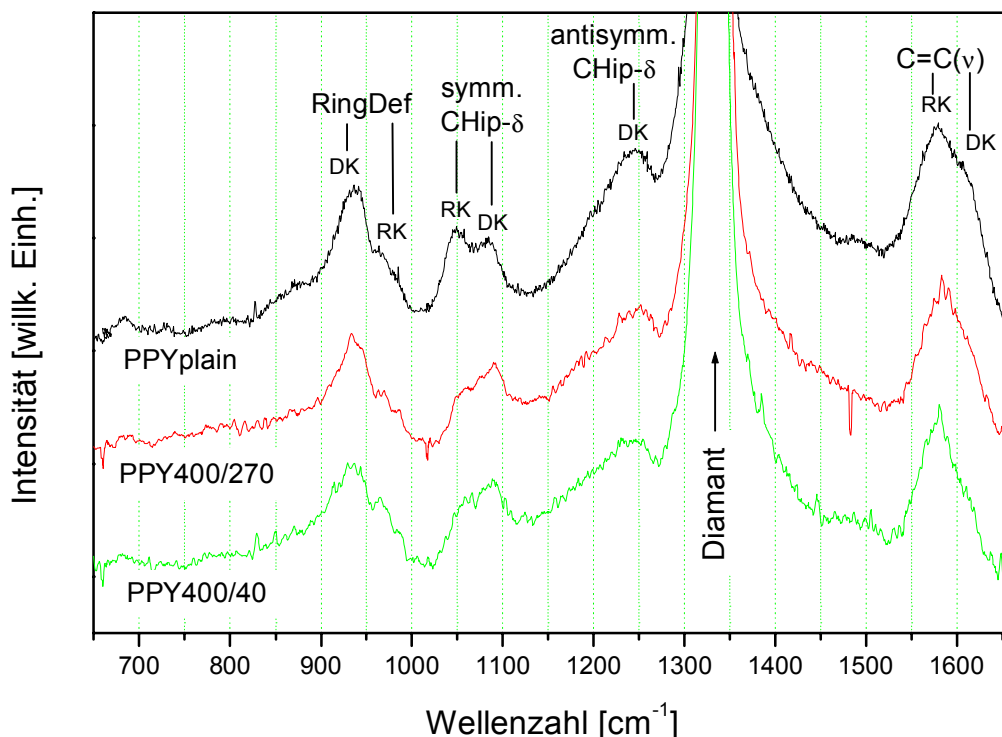


Abb. 6.1: Vergleich der Ramanspektren der Plain- und der Template-Proben PPY400/270 und PPY400/40 bei Normaldruck, aufgenommen in der Diamantstempelzelle.

Probe	R=I(RK)/I(DK)	
	RingDef	CHip- δ
PPY Plain	0.32	1.22
PPY400/270	0.48	0.83
PPY400/40	0.61	0.85

Tabelle 6.2: Vergleich der Intensitätsverhältnisse R für die RingDef- und die CHip- δ -Gruppe der Plain-Probe und PPY400-Proben mit unterschiedlicher Synthesezeit bei Normaldruck.

a) Gruppe I: Ringdeformationsmode

Die Gruppe wird bei den Template-Proben wie bereits bei der Plain-Probe von einer starken Bande bei 937 cm^{-1} dominiert (Abb. 6.2). Diese wird wiederum begleitet von einer starken und einer schwächeren hochfrequenten Schulter bei 965 bzw. 984 cm^{-1} . Die Lage der Banden ist bei allen drei Proben nahezu gleich. Das Intensitätsverhältnis R1 von DK-Anteil zu RK-Anteil ist bei den Template-Proben zugunsten der RK-Bande erhöht (Tabelle 6.2). Dabei ist bei der Probe mit kürzerer Synthesezeit eine weitere Zunahme von R1 zu beobachten. Die bei der Plain-Probe ausgeprägte Bande bei ca. 880 cm^{-1} tritt bei den Template-Proben nur sehr schwach auf.

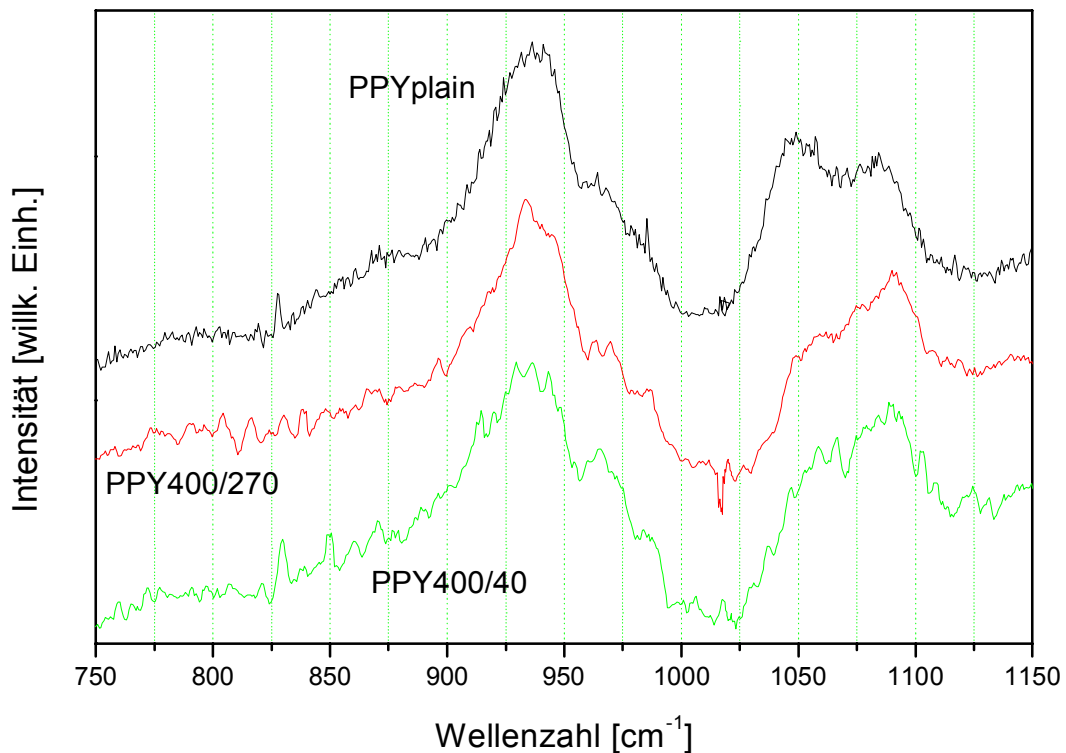


Abb. 6.2: Vergleich der Ramanspektren der Plain- und Template-Proben im RingDef- und CHip- δ Bereich.

b) Gruppe II: Symmetrische CH-in-plane Bendingmode

Im Vergleich mit der Plain-Probe (Abb. 6.2) ist bei den Template-Proben ein inverses Intensitätsverhältnis der beiden Banden dieser Gruppe zu beobachten. Die höherfrequente Bande bei 1090 cm^{-1} , die den Dikationen zugeordnet ist, besitzt bei beiden Template-Proben eine höhere Intensität als die RK-Bande. Das Intensitätsverhältnis $R2=I(RK)/I(DK)$ ist bei den Template-Proben etwa gleich (Tabelle 6.2). Die DK-Bande ist gegenüber der Plain-Probe um ca. 6 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben. Die niederfrequente Bande liegt bei beiden Template-Proben etwa gleich bei ca. 1056 cm^{-1} und somit ebenfalls um ca. 6 cm^{-1} höher als bei der Plain-Probe. Es ist ebenfalls bemerkenswert, daß der Untergrund unter der Gruppe im Vergleich zur Plain-Probe stark angehoben ist.

c) Antisymmetrische CH-in-plane Bendingmode

Die Bande der antisymmetrischen CHip- δ -Mode ist bei den Template-Spektren weniger gut ausgeprägt als bei der Plain-Probe (Abb. 6.1). Die Bandenposition bei 1248 cm^{-1} bleibt unverändert. Die Halbwertsbreite ändert sich stark von der Plain- zur PPY400/270-Probe um ca. 16 cm^{-1} von 65 cm^{-1} zu 81 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite nimmt zudem von PPY400/270 zu PPY400/40 um weitere 14 cm^{-1} zu. Die relative Intensität dieser Mode gegenüber der RingDef-Mode und der C=C(v)-Mode ist bei beiden Template-Proben etwa gleich wie bei der Plain-Probe.

d) Gruppe III: C=C-Dehnungsmode

Die Template-Spektren zeigen ebenso wie das Spektrum der Plain-Probe eine dominierende Bande bei ca. 1580 cm^{-1} und eine Schulter bei ca. 1616 cm^{-1} (Abb. 6.3). Die Schulter ist bei der Plain-Probe wesentlich ausgeprägter als bei den Template-Proben. Die relative Intensität der Bande nimmt dabei von der Plain-Probe über PPY400/270 zu PPY400/40 hin ab (Tabelle 6.3).

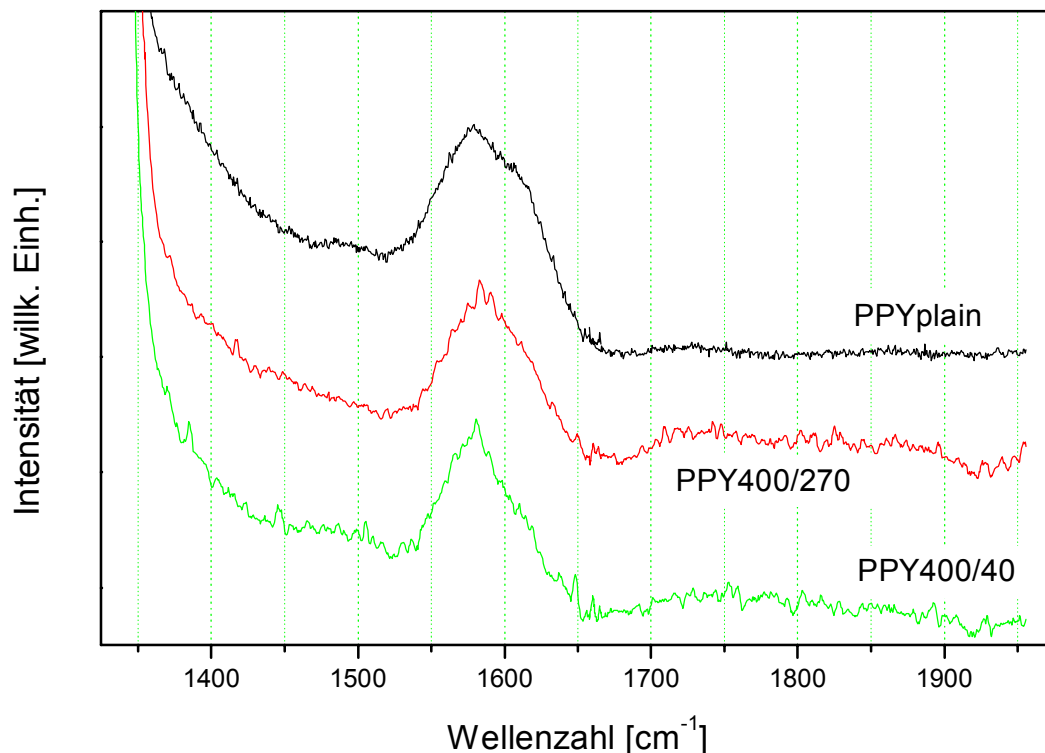


Abb. 6.3: Vergleich der Ramanspektren der Plain- und der Template-Proben im Bereich der C=C(v)-Mode.

Probe	I(RK)/I(DK)
PPY Plain	1.22
PPY400/270	1.54
PPY400/40	1.69

Tabelle 6.3: Vergleich des Intensitätsverhältnisses I(RK)/I(DK) der C=C-Dehnungs-mode für Plain- und Template-Proben bei Normaldruck.

Zusammenfassung der Ergebnisse bei Normaldruck

Die Spektren Template-synthetisierten Polypyrrols weisen bei Normaldruck die charakteristischen Merkmale von Polypyrrol auf. Im Vergleich Template- und Plain-Polypyrrol unterscheiden sich die Spektren hauptsächlich in den relativen Intensitäten von Banden, die der gleichen Mode zugeordnet sind. Die stärksten Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen finden sich für die symmetrische CHip- δ -Mode, bei der das Intensitätsverhältnis der RK- zu DK-Bande umgekehrt zur Plain-Probe ist. Die RK- und DK-Bande dieser Mode wie auch der C=C(ν)-Mode ist leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Positionen der Banden der RingDef-Mode sind bei den Template-Proben und bei PPYplain gleich. Im Übergang von der Plain-Probe zu den Template-Proben erhöht sich das Intensitätsverhältnis $R1=I(RK)/I(DK)$ der RingDef-Mode zugunsten von Radikal-Kationen. Die antisymmetrische CHip- δ -Mode ist bei den Template-Proben stark verbreitert und die hochfrequente Schulter der C=C(ν)-Bande weniger stark ausgeprägt.

Diese Unterschiede sind insofern bemerkenswert, wie die Synthesebedingungen, abgesehen von der Polymerisation in den Poren der Membran bei den Template-Proben, für alle Proben identisch waren. Die beobachteten spektralen Änderungen sind also nicht auf unterschiedliche chemische Prozesse, z.B. durch Variation des Dotanden oder des Oxidationsmittels und unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Lösungen, zurückzuführen.

Die Template-Proben untereinander unterscheiden sich in Bandencharakteristik und Bandenlage nur geringfügig. Unterschiede treten bei den Intensitätsverhältnissen von RK- und DK-Banden auf. Die relative Intensität der jeweiligen DK-Bande nimmt mit der Synthesezeit bei der RingDef-Mode und der C=C(ν)-Mode ab. Sie bleibt unverändert für die symmetrische CHip- δ -Mode. Die antisymmetrische Mode gleichen Typs verbreitert sich mit Abnahme der Synthesezeit.

Zusammengenommen erhöht sich das Verhältnis $R1$ von PPYplain über PPY400/270 zu PPY400/40 bei gleicher Position der Banden der RingDef-Mode. $R2$ besitzt bei den Template-Proben einen höheren Wert und ist bei diesen unabhängig von der Synthesezeit. Die Position der CHip- δ -Banden ist in den Template-Proben um $+6 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Die antisymmetrische CHip- δ -Bande weist bei den Template-Proben eine größere Breite und eine geringere Intensität bei gleicher Bandenlage gegenüber PPYplain auf. Der DK-Anteil der C=C(ν)-Mode nimmt von PPYplain zu PPY400/270 nach PPY400/40 ab.

6.1.2.2 Untersuchung der Druckabhängigkeit von PPY400/270

a) Gruppe I: Ringdeformationsmode

Abb. 6.4 zeigt die Druckabhängigkeit der Banden der RingDef-Mode für drei verschiedene Drücke im Bereich zwischen 900 cm^{-1} und 1025 cm^{-1} . Die bei Normaldruck erkennbare Struktur mit Hauptbande

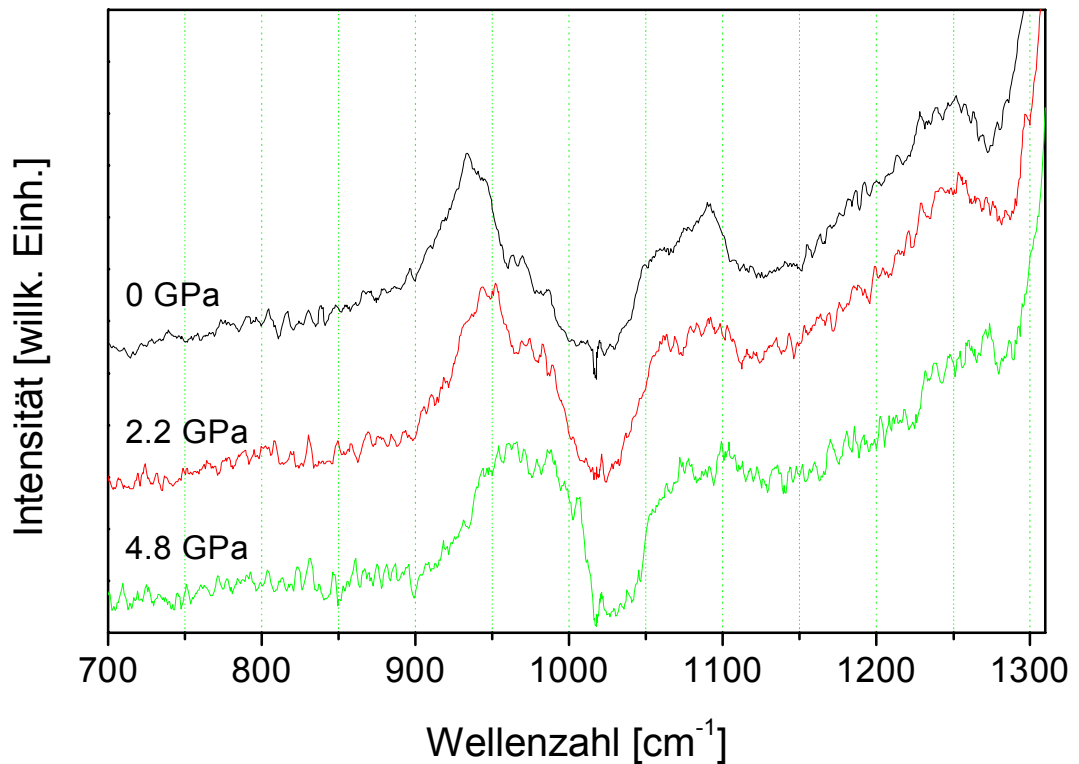


Abb. 6.4: Änderung des Ramanspektrums von PPY400/270 unterhalb der Diamantlinie in Abhängigkeit vom Druck. Zur besseren Darstellung wurde ein Offset zu den Spektren addiert und die Spektren skaliert.

und zwei höherfrequenten Schultern ändert sich unter Druck zunehmend in eine klar erkennbare Struktur mit zwei Banden. Dabei nimmt die Intensität der höherfrequenten Banden (Radikal-Kationen-Anteil) gegenüber der niederfrequenten Bande (Dikationen-Anteil) stetig zu. Beim höchsten erreichten Druck bei 4.79 GPa sind die relativen Intensitäten R1 nahezu gleich. Tabelle 6.4 zeigt die Entwicklung von R1 in Abhängigkeit vom Druck für drei verschiedene Drücke. Für R1 ergibt sich mit linearer Regression eine Druckabhängigkeit von 0.093 /GPa (Abb. 6.5).

Druck [GPa]	$R1=I(RK)/I(DK)$
0	0.48
2.2	0.66
3.1	0.74
4.8	0.90

Tabelle 6.4: Intensitätsverhältnis R1 der Bandmaxima der RingDef-Mode von PPY400/270 unter Druck für Normaldruck und drei verschiedene Drücke.

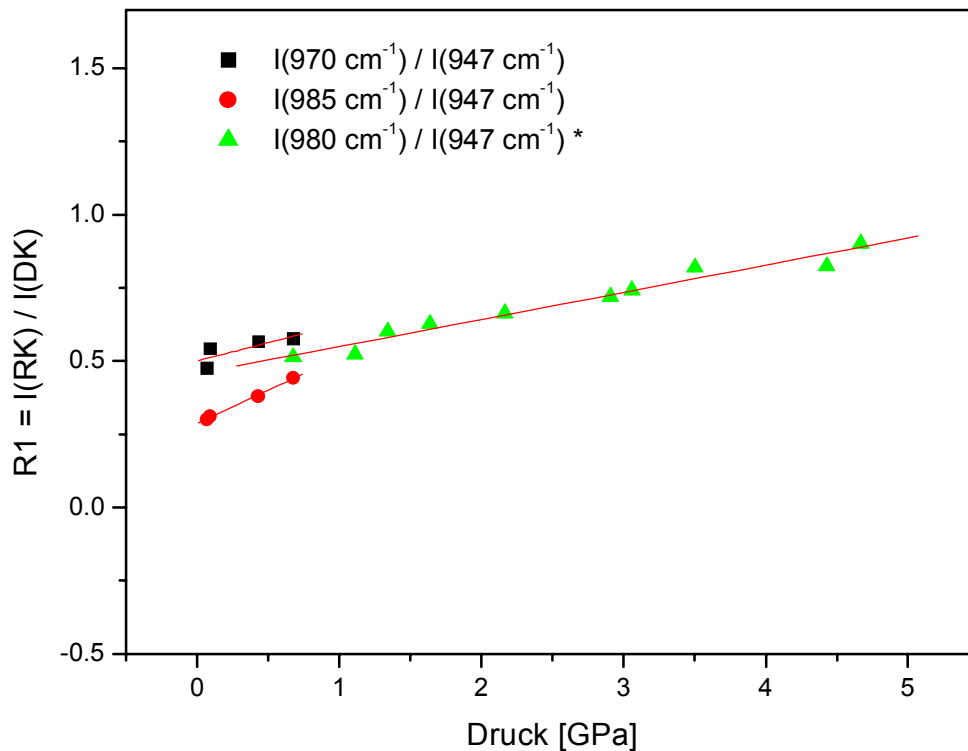


Abb. 6.5: Änderung des Intensitätsverhältnisses $R1 = I(RK)/I(DK)$ der RingDef-Mode unter Druck. Die Angaben der Bandpositionen in Wellenzahlen beziehen sich auf die Lage bei Normaldruck. Oberhalb 0.8 GPa ist nur noch eine gemeinsame Bande erkennbar (*).

Die Druckverschiebung beträgt für die DK-Bande $5.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ und für die RK-Bande $3.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (siehe Abb. 6.8, Seite 65).

Der Vergleich mit der Plain-Probe zeigt, daß sich die relativen Intensitäten PPY400/270 unter Druck sehr ähnlich verhalten (vgl. Abschnitt 5.2). Bei der Plain-Probe kommt es beim höchsten Druck (4.7 GPa) ebenfalls fast zu einer Intensitätsangleichung der Banden. Die Änderung von $R1$ mit dem Druck beträgt $0.10/\text{GPa}$. Die Druckverschiebungen der Banden fallen jedoch für die Plain-Probe geringer aus. Die niederfrequente DK-Bande verschiebt um $3.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, die höherfrequente RK-Bande um $1.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

b) Gruppe II: Symmetrische CH-in-plane Bendingmode

Die bei Normaldruck intensitätsstarke DK-Bande bei 1085 cm^{-1} verliert unter Druck stark an Intensität (Abb. 6.4), so daß sich das Intensitätsverhältnis $R2$ zugunsten des RK-Anteils verändert. Dabei kommt

Druck [GPa]	$R2 = I(RK)/I(DK)$
0	0.83
2.2	1.35
3.1	1.62

Tabelle 6.5: Intensitätsverhältnis $R2$ der Bandmaxima der symmetrischen CHip- δ -Mode von PPY400/270 unter Druck für drei verschiedene Drücke.

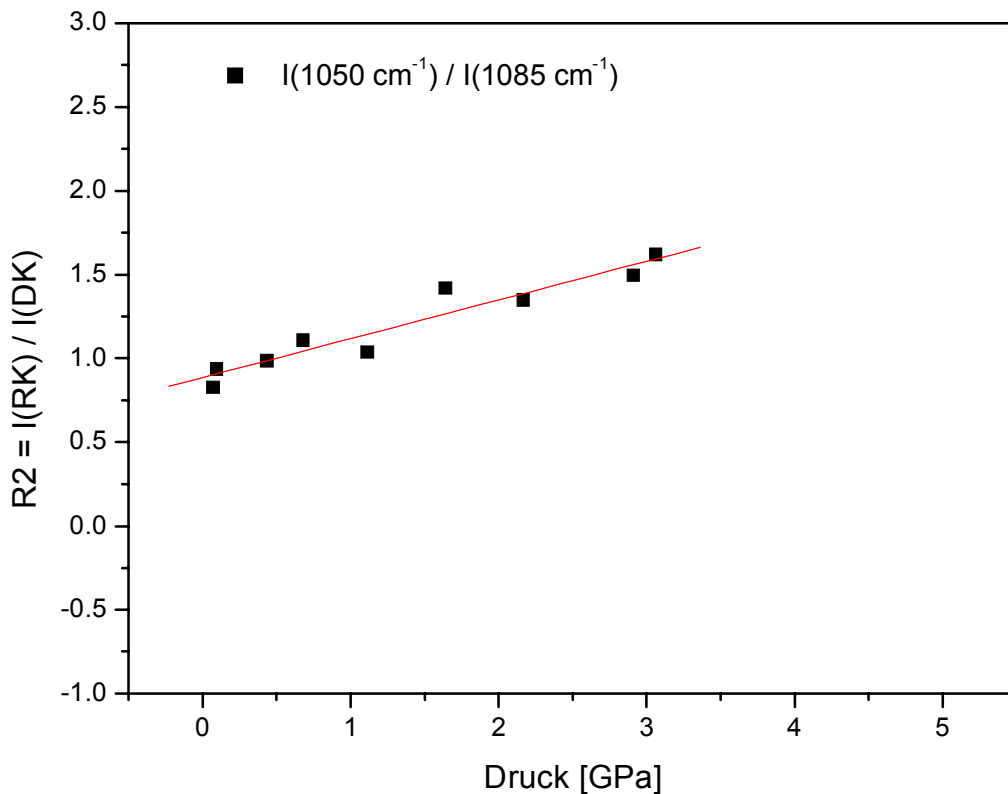


Abb. 6.6: Druckabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $R2=I(RK)/I(DK)$

es zu einer Inversion von $R2$ (Tabelle 6.5). Mit steigendem Druck verbreitern sich die Einzelbanden und lassen sich oberhalb von 3.1 GPa nicht mehr voneinander trennen. Die Gruppe verschiebt sich unter Druck zu höheren Frequenzen. In Abb. 6.6 ist das Verhältnis $R2$ über dem Druck aufgetragen. Für $R2$ ergibt sich mit linearer Regression eine Druckabhängigkeit von 0.131/GPa. Die Druckverschiebung für die DK-Bande beträgt $2.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ und für die RK-Bande $2.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (siehe Abb. 6.8, Seite 65).

Im Vergleich nimmt $R2$ bei der Plain-Probe ebenfalls ab (vgl. Abschnitt 5.2). Die Intensität der DK-Bande bleibt dabei stets kleiner als die des RK-Anteils, so daß eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses nicht stattfindet. $R2$ ändert sich dabei mit dem Druck um $0.107/\text{GPa}$ und fällt somit für die Template-Probe höher aus. Die Druckverschiebungen unterscheiden sich geringfügig. Die RK-Bande verschob um $2.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, die DK-Bande um $3.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

c) Antisymmetrische CH-in-plane Bendingmode

Bei einer Druckerhöhung nimmt diese Mode in der Intensität stark ab und verbreitert sich. Bereits bei einer geringen Druckerhöhung von ca. 2.0 GPa ist das Maximum nur schwer auflösbar. Eine analoge Intensitätsabnahme findet bei der Plain-Probe ebenfalls statt, ist jedoch nicht so stark. Beim höchsten Druck von 4.7 GPa ist die Bande noch vergleichsweise gut zu identifizieren, während sie bei der Template-Probe kaum mehr erkennbar ist. Aus den Druckschritten unterhalb von 2.0 GPa kann eine Druckverschiebung der Bande von $4.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ermittelt werden (Abb. 6.8, Seite 65). Dies ist vergleichbar mit der Druckverschiebung von $4.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ der Plain-Probe.

d) Gruppe III: C=C-Dehnungsmode

In Abb. 6.7 sind die druckabhängigen Ramanspektren der Template-Probe im Bereich oberhalb der Diamantlinie wiedergegeben. Im Spektrum bei Normaldruck ist die hochfrequente Schulter noch zu erkennen (Abb. 6.3 und Einsatz in Abb. 6.7.). Bei Druckzunahme nimmt die Intensität der gesamten Gruppe stark ab. Sie sinkt bis 4.8 GPa gegenüber dem Normaldruckspektrum um ca. 50 %. Bei 4.8 GPa ist die hochfrequente Schulter nicht mehr aufzulösen. Die gesamte Gruppe verschiebt zu höheren Wellenzahlen. Die Druckverschiebung der Hauptbande beträgt $8.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Abb. 6.8).

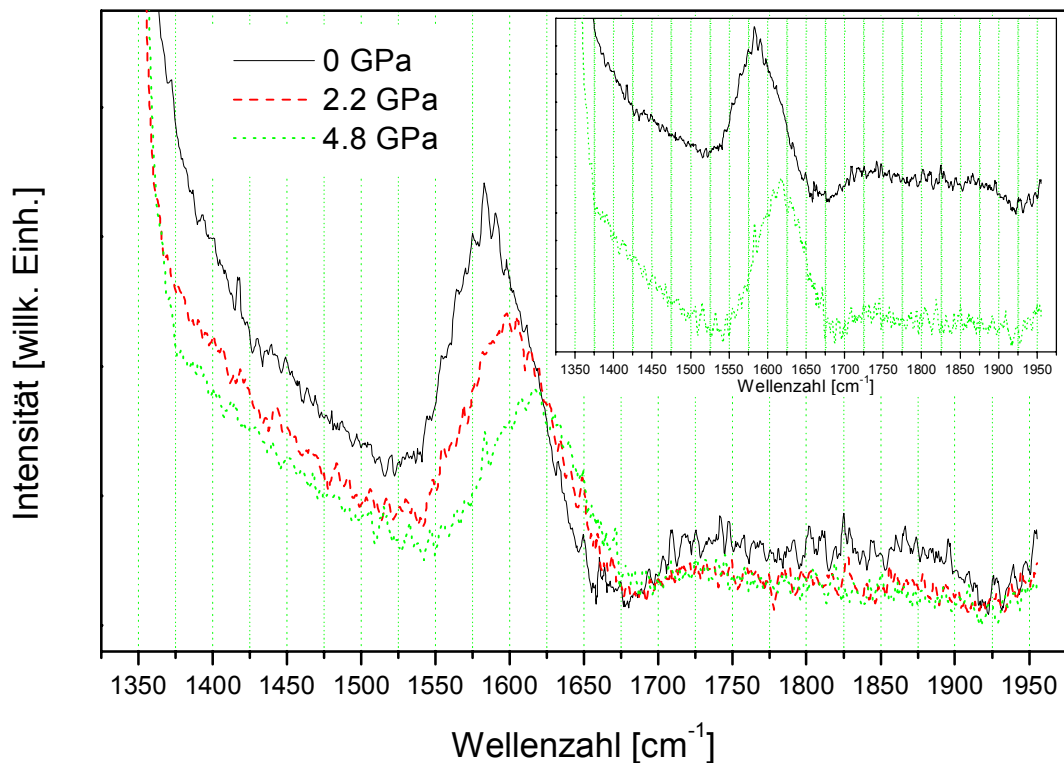


Abb. 6.7: Druckabhängigkeit des Ramanspektrums von PPY400/270 im Bereich der C=C(v)-Mode. Der Einsatz zeigt zum besseren Vergleich die Spektren bei Normaldruck und höchstem Druck auf die gleiche Intensität skaliert mit Offset.

Im Vergleich des Verhaltens dieser Mode mit der Plain-Probe unter Druck nimmt die Intensität der Gruppe wesentlich stärker ab. Bei 4.8 GPa beträgt die Abnahme der Mode bei der Plain-Probe lediglich ca. 80 %. Ebenso wie beim Plain-Film nimmt die Intensität der Flanke der Diamantlinie ab, ein Hinweis auf die Abnahme der Bande mit Maximum bei 1400 cm^{-1} bei Normaldruck. Die Druckverschiebung der Template-Probe ist gegenüber der Plain-Probe ($6.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) deutlich größer.

Zusammenfassung der Ergebnisse von PPY400/270 unter Druck

Bei einer Druckerhöhung treten bei PPY400/270 ähnliche spektrale Änderungen wie bei PPYplain auf. Die relativen Intensitäten der DK-Banden nehmen ab und die Banden schieben zu höheren Frequenzen. Unterschiede bestehen im Ausmaß der Änderungen. Die C=C-Dehnungsmode nimmt sehr viel stärker an Intensität als bei der Plain-Probe ab und erfährt eine wesentlich größere Druckverschiebung. Ebenfalls zu einer größeren Druckverschiebung als bei der Plain-Probe kommt es bei der RingDef-Mode, während die Bandenverschiebungen der anderen Gruppen ähnlich wie bei der Plain-Probe sind. Es ist bemerkenswert, daß die symmetrische und die antisymmetrische CHip- δ -Mode ebenfalls größere Intensitätsänderungen aufweisen als bei der Plain-Probe. Bei der symmetrischen Mode kommt es zu einer Inversion des Intensitätsverhältnisses RK/DK und die Intensitätsabnahme mit dem Druck ist stärker als bei PPYplain. Die antisymmetrische Mode verbreitert sich stark und nimmt stark ab, so daß sie oberhalb von 2.0 GPa vor dem Untergrund praktisch nicht mehr auflösbar ist. Abschließend läßt sich feststellen, daß vor allem die Moden, die den Dikationen zugeordnet sind, bei PPY400/270 eine größere Druckabhängigkeit aufweisen als bei der Plain-Probe.

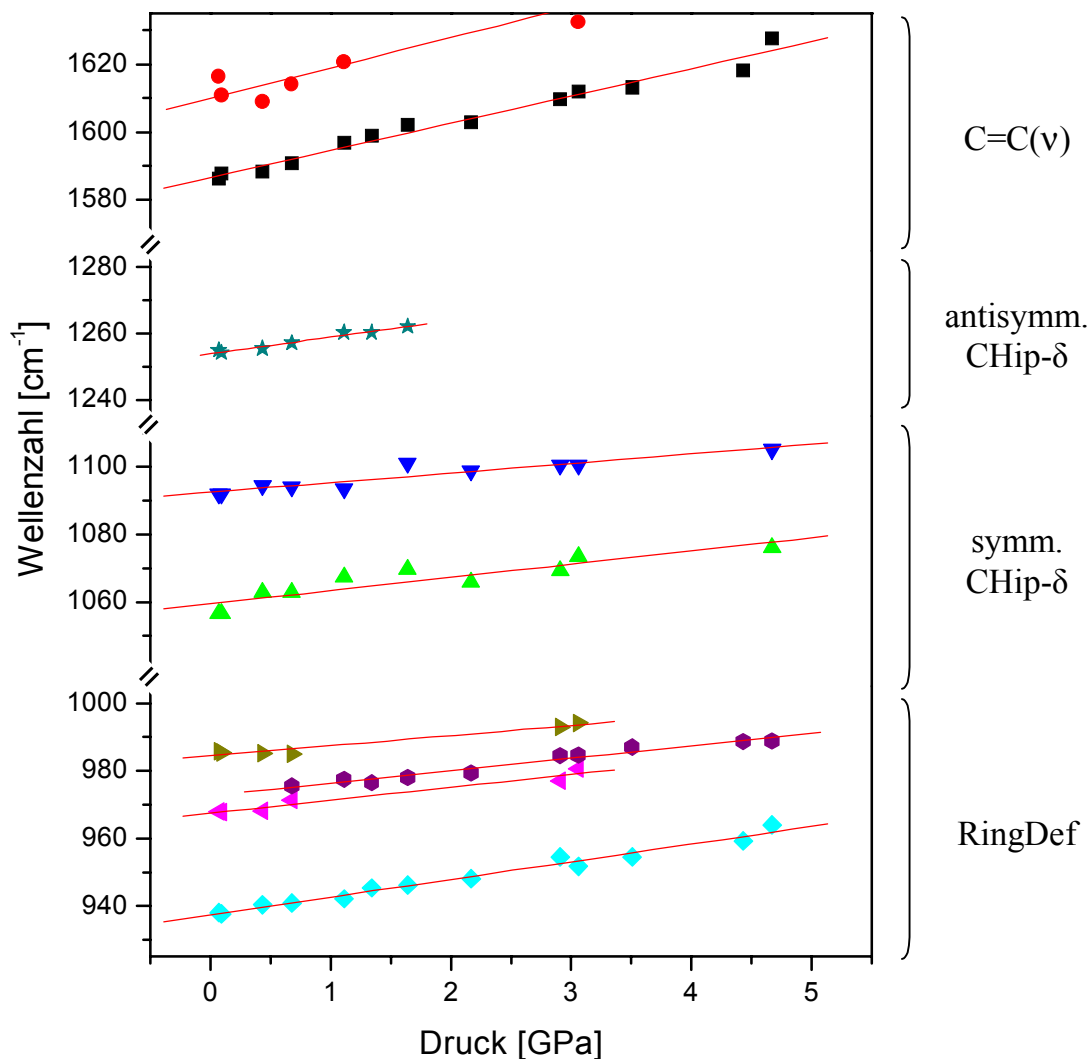


Abb. 6.8: Zusammenfassung der Druckabhängigkeit der Bandenlagen der C=C(v)-, der antisymmetrischen CHip- δ -, der symmetrischen CHip- δ - und der RingDef-Mode (Achsenabschnitte von oben nach unten); Linien sind Regressionsgeraden an die Meßpunkte.

6.1.2.3 Untersuchung der Druckabhängigkeit von PPY400/40

a) Gruppe I: Ringdeformationsmode

Abb. 6.9 zeigt die Änderung des Ramanspektrums von PPY400/40 mit dem Druck. Analog dem Plain-Film und der PPY400/270-Probe kommt es zu einer Intensitätsabnahme der 947 cm^{-1} -Bande gegenüber dem höherfrequenten Teil der Gruppe. Diese Abnahme ist jedoch im gleichen Druckbereich wesentlich stärker als bei den bisher diskutierten Proben. Bei ca. 3.5 GPa kommt es zu einer Inversion des Intensitätsverhältnisses R1 (Abb. 6.10). Oberhalb dieses Drucks beginnt der RK-Anteil die Gruppe

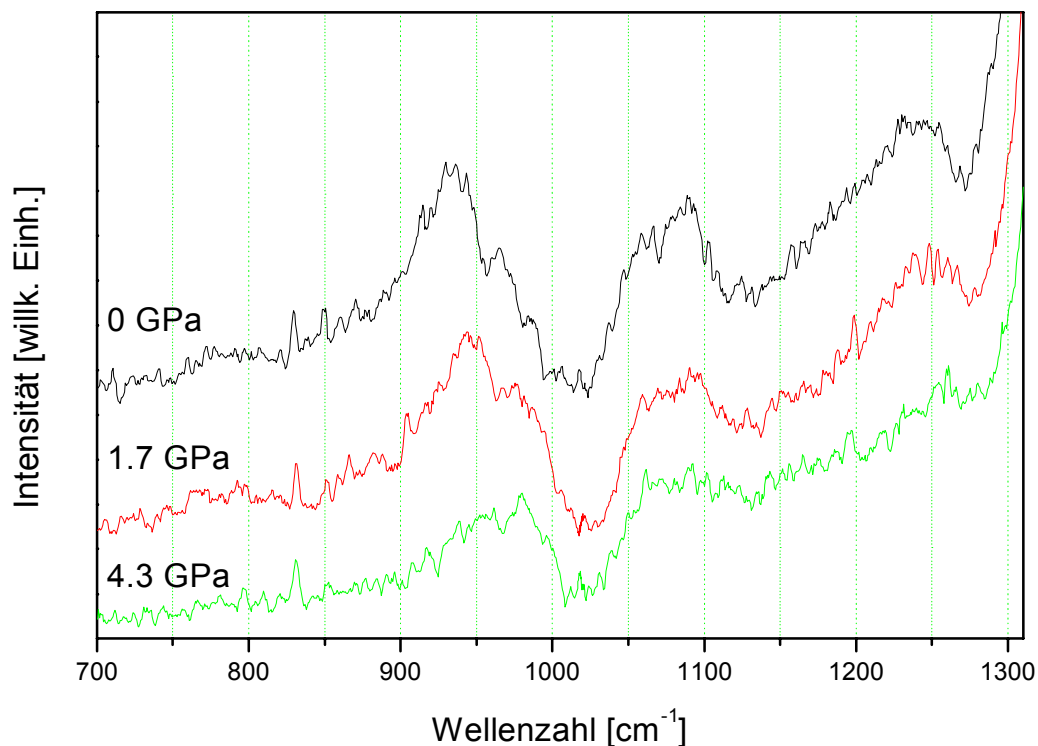


Abb. 6.9: Druckabhängigkeit des Ramanspektrums von PPY400/40 unterhalb der Diamantlinie.

zu dominieren. Beim höchsten gemessenen Druck von 4.3 GPa ist der DK-Anteil deutlich geringer als der RK-Anteil. In Tabelle 6.6 ist die Entwicklung von R1 am Beispiel dreier Drücke gezeigt. Die Druckabhängigkeit von R1 beträgt 0.115/GPa und ist somit größer als bei PPY400/270 (0.093/GPa) und bei der Plain-Probe (0.10/GPa). Unter Druck nimmt die Intensität der Gruppe gegenüber dem Untergrund insgesamt stark ab.

Druck [GPa]	$R1=I(\text{RK})/I(\text{DK})$
0	0.61
2.4	0.94
4.3	1.16

Tabelle 6.6: Intensitätsverhältnis R1 der Bandmaxima der RingDef-Mode von PPY400/40 unter Druck für drei verschiedene Drücke. Für RK wurden beide Schultern gemeinsam ausgewertet.

Die Druckverschiebung beträgt für die DK-Bande $5.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ und für den RK-Anteil $3.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Abb. 6.13, Seite 70). PPY400/270 im Vergleich zeigte eine Verschiebung von $5.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ bzw. $3.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, PPYplain $3.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ bzw. $1.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

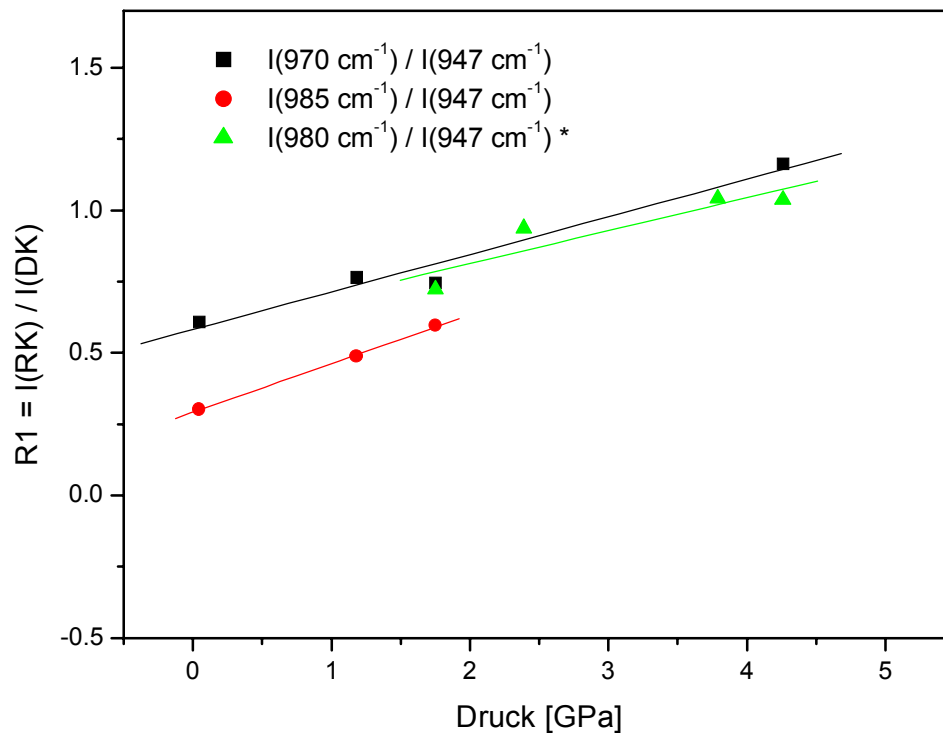


Abb. 6.10: Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses R1 der RingDef-Mode vom Druck. Die Angaben der Bandpositionen beziehen sich auf die Lage bei Normaldruck. *: Gemeinsame Auswertung der RK-Banden.

b) Gruppe II: Symmetrische CH-in-plane Bendingmode

Die Mode zeigt, ebenfalls wie bei der Plain- und der PPY400/270-Probe, eine Abnahme des DK-Anteils (Abb. 6.9). Dabei kommt es analog der Template-Probe mit 270 min Synthesezeit zu einer Inversion des Intensitätsverhältnisses $R2=I(\text{RK})/I(\text{DK})$. Wie in Abb. 6.11 dargestellt, nimmt R2 mit dem Druck um $0.108/\text{GPa}$ zu (Plain: $0.107/\text{GPa}$, PPY400/270: $0.131/\text{GPa}$). Tabelle 6.7 listet R2 für drei unterschiedliche Drücke auf.

Die ermittelte Druckverschiebung beträgt für die niederfrequente Bande $1.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ und für die höherfrequente Bande $3.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Abb. 6.13, Seite 70). Im Vergleich hierzu betrug bei PPYplain die Druckverschiebung $2.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ bzw. $3.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ und bei PPY400/270 $2.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ bzw. $2.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Druck [GPa]	$R2=I(\text{RK})/I(\text{DK})$
0	0.85
2.4	1.17
4.3	1.30

Tabelle 6.7: Intensitätsverhältnis R2 der Bandmaxima der symmetrischen CHip- δ -Mode von PPY400/40 unter Druck für drei verschiedene Drücke.

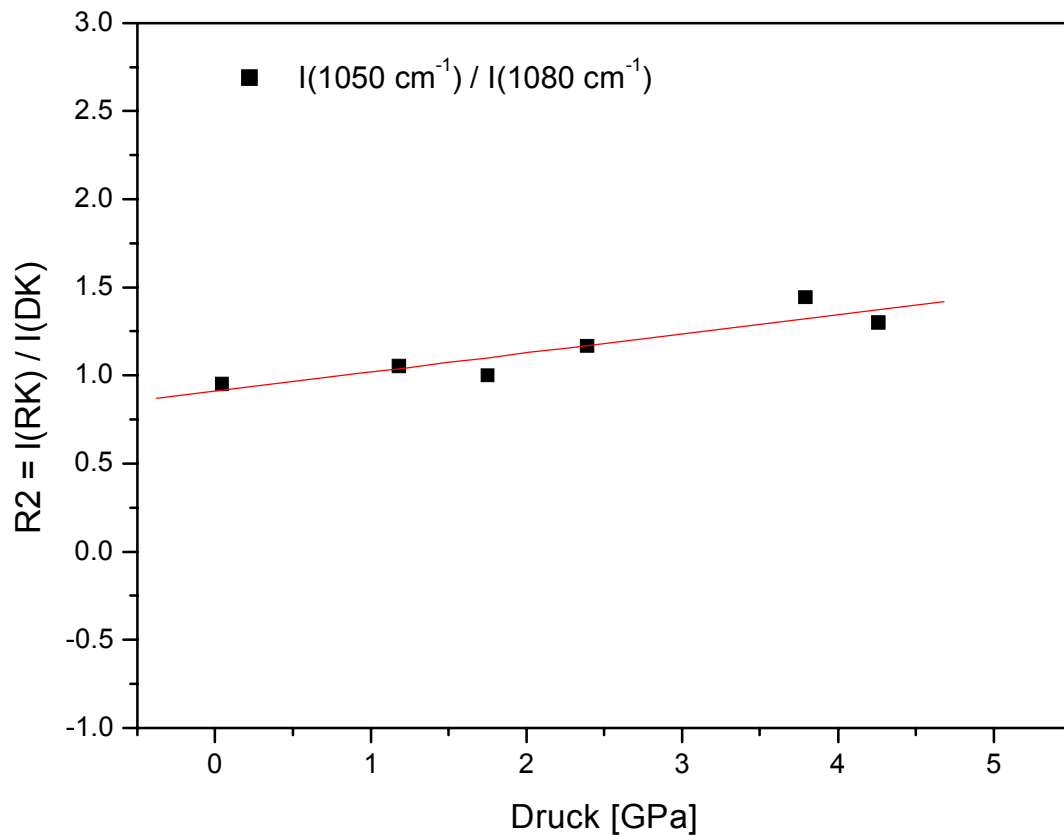


Abb. 6.11: Druckabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses R2 (CHip- δ -Mode) von PPY400/40.

c) Antisymmetrische CH-in-plane Bendingmode

Bei einer Erhöhung des Drucks verbreitert sich die Bande stark und die Intensität nimmt ab. Oberhalb von ca. 1.7 GPa ist die Bande nur noch schwach erkennbar und oberhalb von ca. 2.4 GPa nicht mehr vom Untergrund unterscheidbar. Die Verbreiterung und die Intensitätsabnahme sind vergleichbar bei PPY400/270 zu finden. Aus den Messungen bis 1.7 GPa läßt sich eine Druckverschiebung von $4.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ableiten (Abb. 6.13, Seite 70). Dieser Wert ist im Rahmen der geringen Genauigkeit vergleichbar mit dem von PPY400/270 ($4.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) und PPYplain ($4.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$).

d) Gruppe III: C=C-Dehnungsmode

Abb. 6.12 zeigt die Druckabhängigkeit des Ramanspektrums von PPY400/40 im Bereich oberhalb der Diamantlinie. Die im Spektrum bei Normaldruck noch erkennbare hochfrequente Schulter (siehe auch Abb. 6.3, Seite 59) nimmt mit steigendem Druck schnell ab und ist ab 2.4 GPa nicht mehr auflösbar. Die Intensitätsabnahme der gesamten Gruppe gegenüber dem Spektrum bei Normaldruck ist vergleichbar groß wie bei der Probe PPY400/270 und liegt bei ca. $0.53 I_0$, gegenüber ca. $0.80 I_0$ bei PPYplain, mit I_0 Intensität bei Normaldruck. Mit steigendem Druck verschieben sich die Banden zu höheren Wellenzahlen. Die Verschiebung der Hauptbande mit steigendem Druck beträgt $8.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Abb. 6.13). Sie ist somit etwas größer als die Verschiebung bei PPY400/270 ($8.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) und sehr viel größer als die Verschiebung bei der Plain-Probe ($6.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$).

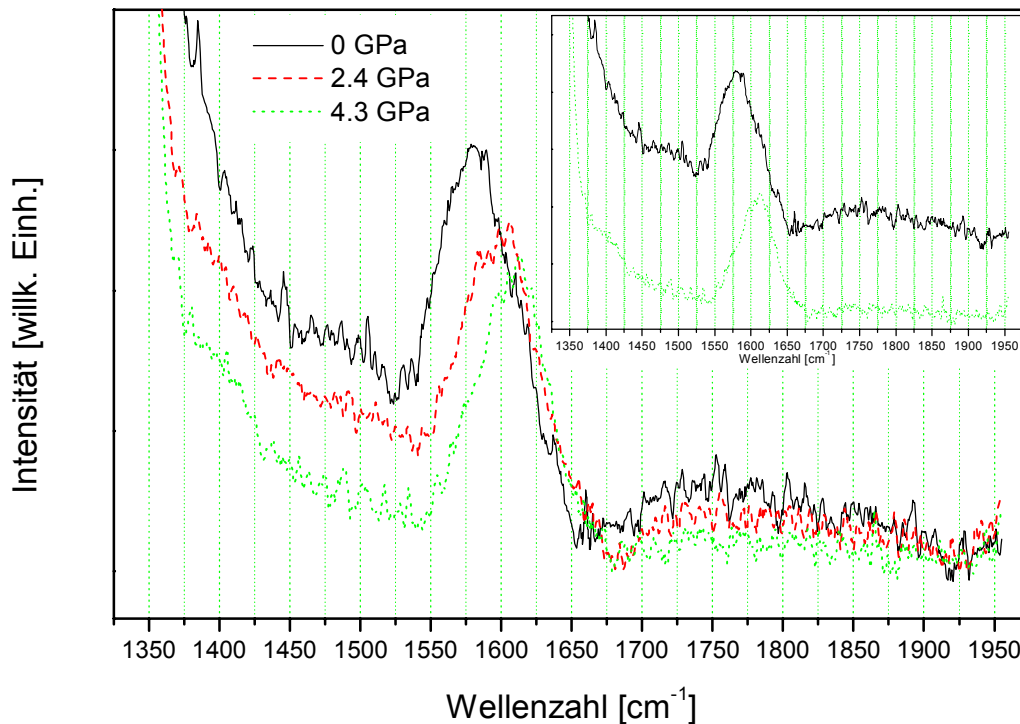


Abb. 6.12: Druckabhängigkeit des Ramanspektrums von PPY400/40 oberhalb der Diamantlinie. Der Einsatz zeigt zum besseren Vergleich die Spektren bei Normaldruck und höchstem Druck mit Offset.

Zusammenfassung der Ergebnisse von PPY400/40 unter Druck

Die druckinduzierten Änderungen von PPY400/40 bewirken im Ramanspektrum eine Abnahme der relativen Intensität der DK-Banden. Dabei kommt es ebenso wie bei PPY400/270 zu einer Inversion des Intensitätsverhältnisses R2 der symmetrischen CHip- δ -Mode. Eine solche Inversion tritt bei PPY400/40 zudem auch bei der RingDef-Mode für das Verhältnis R1 auf. Durch die Abnahme der DK-Intensität und eine starke Verbreiterung der Bande lässt sich die antisymmetrische CHip- δ -Mode bei einem Druck größer ca. 2.4 GPa nicht mehr bewerten. Ebenso nimmt die Intensität der C=C(ν)-Banden stark ab. Diese Intensitätsabnahmen treten vergleichbar auch bei PPY400/270 auf. Beim höchsten Druck wird das Ramanspektrum von Banden dominiert, die den Radikal-Kationen zugeordnet sind. Die Probe weist zudem eine hohe Druckverschiebung der RingDef- und C=C(ν)-Banden auf. Diese ist dabei für die RingDef-Mode etwa vergleichbar und für die C=C(ν)-Mode etwas erhöht gegenüber PPY400/270.

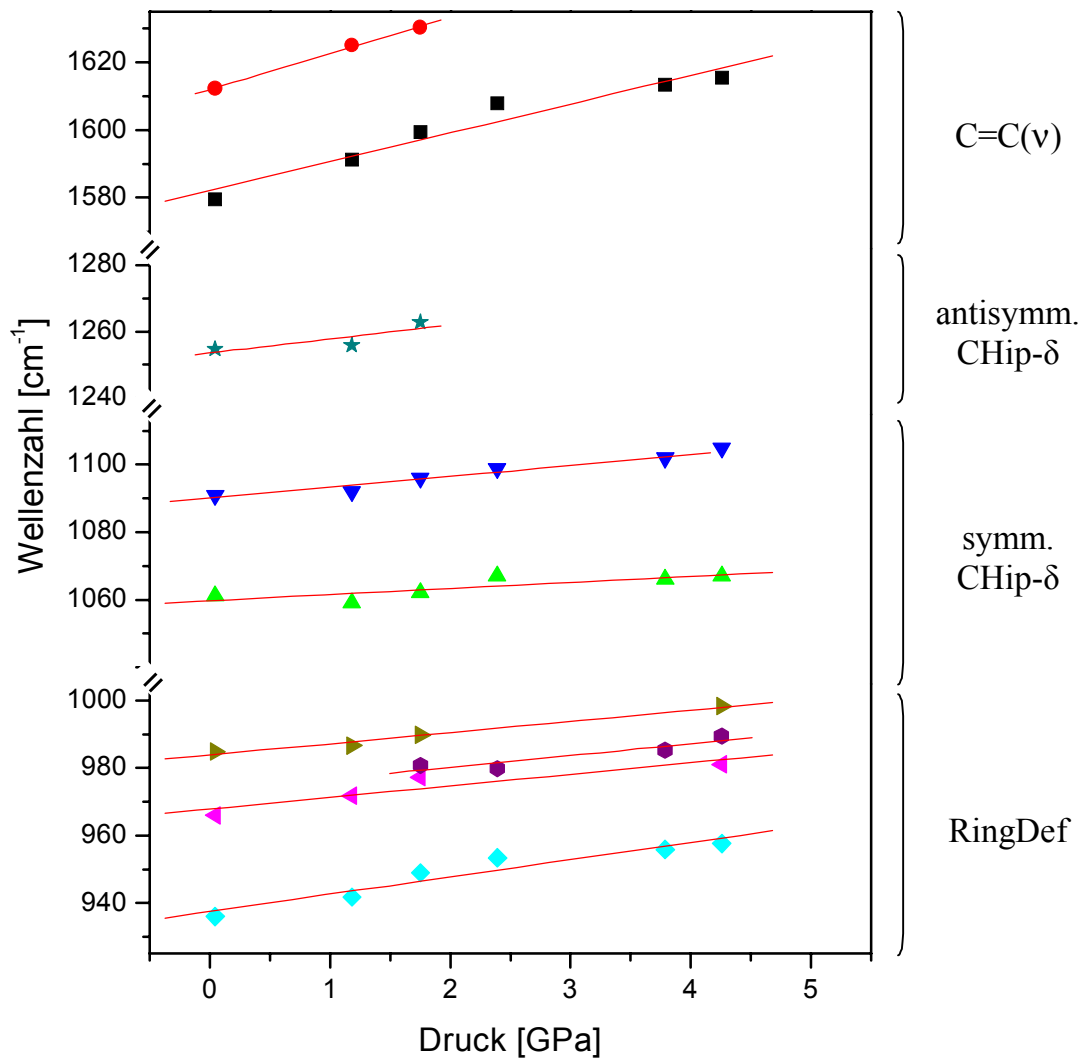


Abb. 6.13: Verschiebung der Bandlagen, von oben nach unten: C=C(v)-Gruppe, antisymmetrische CHip- δ -Mode, symmetrische CHip- δ -Gruppe und RingDef-Gruppe; Linien stellen Regressionsgeraden an die Meßpunkte dar.

6.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

6.1.3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

a) Normaldruck

Die Spektren von PPYplain und den Template-synthetisierten Proben PPY400/270 und PPY400/40 zeigen bei Normaldruck zunächst die typischen Ramanbanden von Polypyrrol. Eine eingehendere Betrachtung zeigt Unterschiede zwischen den Spektren der Plain-Probe und der Template-Proben. Die relativen Intensitäten der RK- und DK-Banden jeweils gleicher Mode und die Breite und Intensität der antisymmetrischen CHip- δ -Bande fallen unterschiedlich aus.

Die relative Intensität des DK-Anteils der RingDef-Mode ist sowohl bei der Plain- wie auch bei den Template-Proben größer als der RK-Anteil (Tabelle 6.2, Seite 58). Bei der symmetrischen CHip- δ -Mode ist das Verhältnis bei der Plain-Probe umgekehrt und der RK-Anteil größer, wohingegen bei den Template-Proben ebenfalls die DK-Bande intensitätsstärker ist. Das Verhältnis R1 (RingDef-Mode) nimmt von der Plain- zu den Template-Proben, innerhalb derer von langer zu kurzer Syntheszeit, zu. R2 (CHip- δ -Mode) zeigt sich hingegen innerhalb der Template-Proben in etwa gleich, ist jedoch geringer als bei der Plain-Probe.

Die Halbwertsbreite der antisymmetrischen CHip- δ -Mode ist bei den Template-Proben größer als bei der Plain-Probe. Sie nimmt innerhalb der Template-Proben mit kürzerer Syntheszeit zu. Bei allen Proben besitzt die C=C(v)-Mode eine hochfrequente Schulter. Diese ist bei der Plain-Probe deutlich zu erkennen und besitzt bei den Template-Proben eine geringere Intensität. Im Vergleich der Template-Proben untereinander ist die Intensität wiederum bei der Probe mit kürzerer Syntheszeit (PPY400/40) geringer. Die Lage der Banden ist für die Plain- und die Template-Proben bei Normaldruck bis auf die symmetrische CHip- δ -Mode (+6 cm⁻¹ bei beiden Template-Proben) trotz der Intensitätsunterschiede dieser Banden praktisch identisch.

b) Druckerhöhung

Die Druckerhöhung bewirkt unterschiedliche Änderungen der Intensitäten und Bandpositionen in Plain- und Template-Proben. Tabelle 6.8 gibt eine Übersicht über die Änderung der Intensitätsverhältnisse R1 und R2 der Moden und Tabelle 6.9 über die Druckverschiebungen der einzelnen Banden. Zwischen PPYplain und PPY400/270 bzw. PPY400/40 ist keine eindeutige Tendenz in der Änderung der relativen Intensität der RK- und DK-Anteile der RingDef-Mode und der CHip- δ -Mode festzustellen.

Deutliche Unterschiede zwischen der Plain-Probe und den Template-Proben ergeben sich für die Druckabhängigkeit der Bandenverschiebungen (Tabelle 6.9). Die RingDef-Mode weist bei den Template-Proben für die RK-Bande eine etwa doppelt so große und für die DK-Bande eine etwa anderthalbfache größere Druckverschiebung auf. Die symmetrische wie auch die antisymmetrische CHip- δ -Mode erfahren bei allen Proben etwa gleich große Verschiebungen unter Druck. Die Druckverschiebung der C=C-Dehnungsmode ist bei den Template-Proben etwa um ein Drittel größer. Die Template-Proben unterscheiden sich untereinander in der Druckverschiebung ihrer Banden nur wenig.

R=I(RK)/I(DK)	Gruppe I: RingDef (R1)	Gruppe II: symm. CHip- δ (R2)
PPYplain	0.100/GPa	0.107/GPa
PPY400/270	0.093/GPa	0.131/GPa
PPY400/40	0.115/GPa	0.108/GPa

Tabelle 6.8: Übersicht über die Druckabhängigkeit der relativen Intensitätsverhältnisse R1 (RingDef-Mode) und R2 (symmetrische CHip- δ -Mode), $R=I(RK)/I(DK)$.

Die abgeleiteten Änderungen der Intensitätsverhältnisse und Bandenverschiebungen unter Druck zeigt Abb. 6.14 in der Übersicht. Es sind jeweils die Spektren für die Plain- und die beiden Template-Proben bei Normaldruck und höchstem Druck gegenübergestellt.

	Gruppe I: RingDef [cm ⁻¹ /GPa]		Gruppe II: symm. CHip- δ [cm ⁻¹ /GPa]		antisymm. CHip- δ [cm ⁻¹ /GPa]	Gruppe III: C=C(v) C=C(v) [cm ⁻¹ /GPa]
	RK	DK	RK	DK	DK	RK
PPYplain	1.8	3.3	2.7	3.2	4.5	6.1
PPY400/270	3.6	5.2	2.4	2.8	4.9	8.0
PPY400/40	3.4	5.1	1.8	3.2	4.2	8.5

Tabelle 6.9: Vergleich der druckabhängigen Verschiebungen der Ramanbanden von PPYplain, PPY400 mit 270 min Synthesedauer und PPY400 mit 40 min Synthesedauer.

6.1.3.2 Diskussion

Die Ramanspektren der Plain- und Template-Proben bei Normaldruck zeigen im wesentlichen die gleiche spektrale Charakteristik. Im Detail finden sich Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen und Bandenlagen. Ausgehend von den Spektren bei Normaldruck sind unterschiedliche Änderungen der Intensitätsverhältnisse und Bandenlagen für Plain- und Template-Proben bei einer Druckerhöhung zu beobachten. Dabei werden die unter Normaldruck festgestellten und durch die Synthese bewirkten Änderungen unter hohem Druck nicht einfach verstärkt oder abgeschwächt. Wie im Folgenden dargelegt wird, sind die durch Druckerhöhung bewirkten Änderungen in der Regel unabhängig von den bei Normaldruck festgestellten Unterschieden. Die daraus ableitbaren Konsequenzen für das Ladungsträgerverhalten unter Druck werden daran anschließend erörtert.

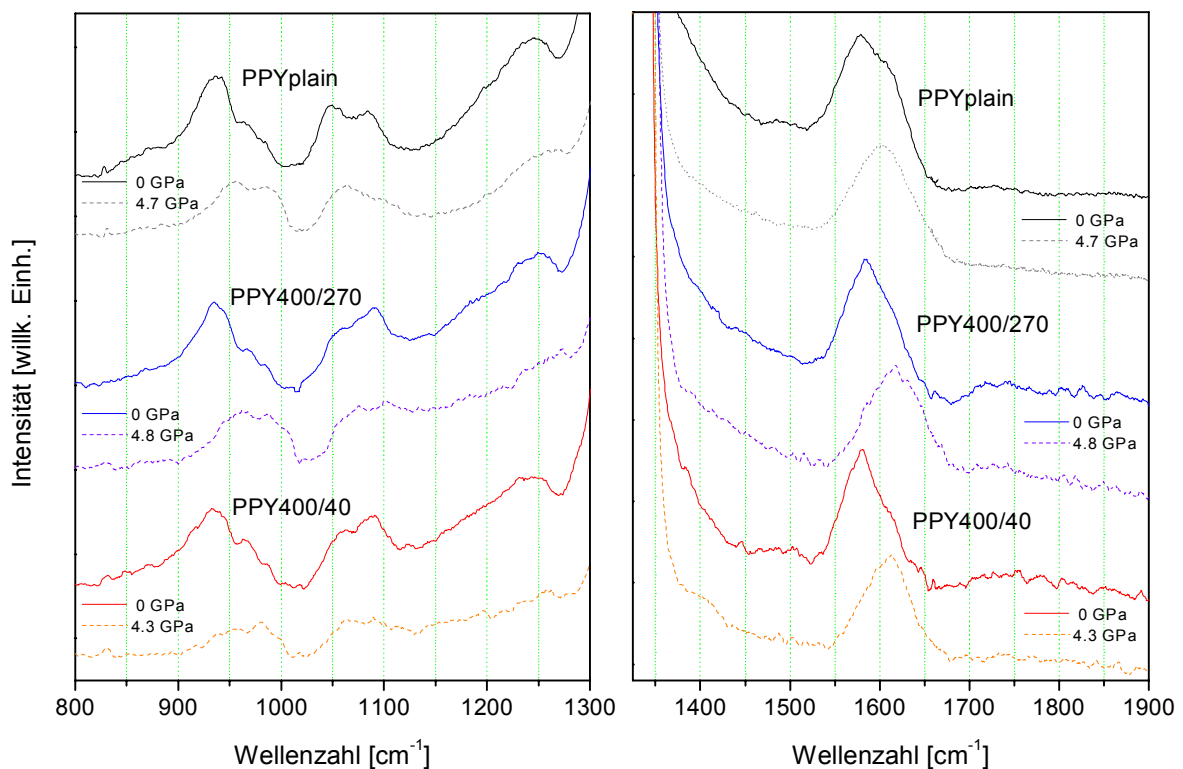


Abb. 6.14: Vergleich der Druckabhängigkeit der Ramanspektren von PPYplain, PPY400/40 und PPY400/270 für Normaldruck und jeweils höchsten Druck.

Bei Normaldruck liegen für Template- und Plain-Proben unterschiedliche Intensitätsverhältnisse R1 der RingDef-Mode vor. Die druckinduzierte Änderung von R1 ist hingegen für alle Proben gleich. Dies ist insbesondere interessant, da auch das Verhältnis R1 zwischen den Template-Proben bei Normaldruck unterschiedlich ist. Die bei hohem Druck auftretenden spektralen Unterschiede sind daher in erster Linie auf die bei Normaldruck vorliegenden unterschiedlichen Ausgangszustände zurückzuführen. Entsprechend erfolgt die bei PPY400/40 beobachtete und bei PPY400/270 nicht vorhandene Inversion von R1 unter Druck aufgrund des höheren Ausgangswerts der Probe kürzerer Synthesezeit (Tabelle 6.8). Das Verhältnis R2 der symmetrischen CHip- δ -Mode weist Unterschiede zwischen PPYplain und den Template-Proben bei Normaldruck auf, wohingegen bei der Änderung unter Druck keine eindeutige Tendenz zu erkennen ist.

Die Betrachtung der Bandenpositionen zeigt lediglich für die symmetrische CHip- δ -Mode durch die bei Normaldruck zu höheren Frequenzen verschobene Lage der RK- und der DK-Bande einen Einfluß der Template-Synthese. Bei Erhöhung des Drucks ist die Druckverschiebung dieser Bande jedoch für alle Proben gleich. Im Vergleich hierzu weisen weder die RingDef-Mode noch die C=C-Dehnungsmode bei Normaldruck unterschiedliche Bandenpositionen der Template-Proben gegenüber PPYplain auf. Für beide Moden konnte jedoch eine deutlich höhere Druckverschiebung der Banden bei den Template-Proben festgestellt werden. Die Template-Proben unterscheiden sich dabei untereinander praktisch nicht.

Zusätzliche Hinweise für eine weitgehende Unabhängigkeit der Druckabhängigkeiten von den Zuständen bei Normaldruck ergeben sich aus der Betrachtung der antisymmetrischen CHip- δ -Mode und der C=C(v)-Mode. Die Bande der antisymmetrischen CHip- δ -Mode besitzt bei Normaldruck bei PPY400/40 eine geringere Intensität als bei PPY400/270. Sie ist beim höchsten Druck (4.8 GPa) bei PPY400/270 noch zu erkennen, während sie bei PPY400/40 bereits bei 4.3 GPa nicht mehr aufzulösen ist. Bei der C=C(v)-Mode ist bei Normaldruck ein deutlich geringerer hochfrequenter Anteil in den Template-Proben zu erkennen. Mit steigendem Druck nimmt dieser Anteil weiter ab und liefert bei PPY400/40 bei höchstem Druck praktisch keinen Beitrag mehr zur Hauptbande. Bei beiden Moden kann man also schließen, daß das frühere Verschwinden der jeweiligen Bande unter Druck mit der bereits bei Normaldruck geringeren Intensität in Zusammenhang steht.

Die Ramanspektren unter Druck werden daher durch die bei der Synthese festgelegten Ausgangszustände und die für alle Proben etwa gleiche, von den Ausgangszuständen weitgehend unabhängige Druckabhängigkeit bestimmt.

Die Änderung der relativen Intensitäten der Radikal-Kation- und Dikationanteile an den Moden weist analog der Plain-Probe auf eine Änderung im Verhältnis der entsprechenden Ladungsträger hin. Die bei der Plain-Probe und den Template-Proben ähnliche Änderung von R1 und R2 unter Druck deutet auf einen ähnlichen Dissoziationsprozeß hin. Wie oben gezeigt wurde, ist die druckabhängige Änderung der Intensitätsverhältnisse von den Intensitäten bei Normaldruck weitgehend unbeeinflusst. Die Dissoziation ist daher ebenfalls unabhängig von diesem Initialzustand. Die unterschiedliche Art der Template-Synthese scheint den Dissoziationsprozeß kaum zu beeinflussen.

Bei den Template-Proben setzt die Dissoziation ebenfalls wie bei der Plain-Probe bei Druckerhöhung unmittelbar ein. In dem untersuchten Druckbereich konnte bis zum höchsten Druck keine Abweichung der Intensitätsänderungen vom linearen Verhalten beobachtet werden. Bei fortgesetzter Drucksteigerung über den untersuchten Bereich hinaus können daher weitere Änderungen der Intensitätsverhältnisse erwartet werden.

Bei den Untersuchungen an PPYplain wurde auf die Unterschiede zwischen den Intensitätsverhältnissen R1 und R2 hingewiesen. Demnach kann aus den Absolutwerten der Intensitäten im allgemeinen nicht auf das Verhältnis der Ladungsträgerarten in der Probe geschlossen werden. Es wurde gefolgert, daß die RingDef-Mode und die CHip- δ -Mode unterschiedlich durch die Ladungsträger beeinflusst werden. Eine entsprechende unterschiedliche Beeinflussung der beiden Moden aufgrund der Template-Synthese kann daher auch der Grund für die in diesen Proben beobachteten und von der Plain-Probe verschiedenen Intensitätsverhältnisse R1 und R2 bei Normaldruck sein.

Die bei Normaldruck beobachteten spektralen Änderungen können mit einer Template-induzierten Änderung der Ordnung in den Proben in Zusammenhang gebracht werden. Bei der Template-Synthese findet die Synthese abgesehen vom Substrat unter denselben Bedingungen statt wie bei der Synthese homogener Filme. Die beobachteten Änderungen des Ramanspektrums sind daher der Template-Methode zuzuschreiben. MENON ET AL.⁴¹ zeigten durch die Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses anhand von PIRAS (Polarised Infrared Absorption Spectroscopy), daß dünnwandige Röhren eine bessere Orientierung der Ketten aufweisen als Röhren mit großer Wandstärke (vgl. auch Kapitel 2). Nach dem Modell nimmt die Ordnung in den Röhren von der hochgeordneten Wandschicht ins Innere der Röhre ab⁴¹. Bei kurzen Synthesenzeiten bestehen die Röhren aus einem großen Anteil hochgeordneten Polymers. In den Ramanspektren drückt sich die erhöhte Ordnung demnach durch ein erhöhtes Radikal-Kationen/Dikationen-Verhältnis der RingDef-Mode, eine Inversion des Verhältnisses bei der CHip- δ -Mode sowie eine Verschiebung der Banden der CHip- δ -Mode zu höheren Wellenzahlen aus. Bei Druckerhöhung auftretende stärkere Bandenverschiebungen der RingDef- und C=C(ν)-Mode sind ebenfalls Anzeichen der Template-induzierten Ordnung. Die geringen Unterschiede zwischen den Template-Proben weist auf eine ähnliche Struktur dieser Proben hin.

Zusammenfassend werden die Ramancharakteristiken der Plain-Probe und der Template-Proben bei unterschiedlichen Drücken im wesentlichen durch die Zustände bei Normaldruck und den von diesen Zuständen unabhängigen Druckabhängigkeiten der Intensitäten und Bandenlagen bestimmt. Eine wichtige Rolle spielt dabei die für alle Proben etwa gleiche Druckabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse. Die spektralen Unterschiede bei ähnlichem Druck beruhen daher hauptsächlich auf den unterschiedlichen Ausgangszuständen bei Normaldruck. Der Dissoziationsprozeß der Dikationen wird durch die Template-Synthese wenig beeinflusst und ist insbesondere unabhängig von den Zuständen bei Normaldruck. Ebenso wie bei PPYplain setzt die Dissoziation unmittelbar mit der Druckerhöhung ein. Ausgehend vom Ordnungsmodell der Polypyrrol-Nanoröhren lassen sich die beobachteten Druckabhängigkeiten mit der durch die Template-Synthese verbundenen induzierten Ordnung in Verbindung bringen.

6.2 Infrarotmessungen

In diesem Abschnitt werden die bisher durchgeführten IR-Untersuchungen an PPYplain (Abschnitt 5.3) an einer Template-Probe fortgeführt. Die Messungen wurden wiederum bei Normaldruck und hohem Druck durchgeführt. Die mit der Template-Synthese eingeführte Variation der Synthesebedingungen führt zu Veränderungen der mikroskopischen Struktur der Probe¹¹⁴. Die Auswirkungen der auf molekularer Ebene induzierten Änderungen lassen sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie beobachten. Aus den druckabhängigen Messungen der IR-Absorption sollen zusätzliche Informationen gewonnen werden, die sich mit dem Modell der Template-Synthese (siehe Abschnitt 2.4) mit der höheren Ordnung der Polymere korrelieren lassen. Durch die kurze Synthesezeit der untersuchten Template-Probe liegt nach dem Modell hochgeordneter Wandschichten ein hoher Anteil geordneter Polymerketten vor^{6,114}. Es werden zunächst die IR-Spektren bei Normaldruck diskutiert und den Arbeiten von MENON ET AL.⁴¹ an Polypyrrolproben, die bei Raumtemperatur synthetisiert und in Abhängigkeit des Porendurchmessers, der Synthesezeit und der Synthesetemperatur charakterisiert wurden, sowie den Ergebnissen an PPYplain gegenübergestellt. Die druckabhängigen Spektren werden mit den an PPYplain erzielten Ergebnissen verglichen.

6.2.1 Meßmethode und Auswertung

Die Präparation der Proben wurde wie im Abschnitt 5.3 erläutert durchgeführt. Die Messungen erfolgten analog den dort beschriebenen Methoden. Die Meßbedingungen wurden wieder zur Minimierung von Interferenzen optimiert. Im Unterschied zur Untersuchung von PPYplain konnte präparationstechnisch kein Referenzspektrum durch die Diamanten aufgenommen werden. Um den Streuuntergrund und den Einfluß der Diamanten dennoch kompensieren zu können wurde eine Korrekturfunktion für die Druckmessungen durch Differenzbildung des Spektrums bei niedrigstem Druck und des Spektrums der freien Probe bestimmt.

6.2.2 Ergebnisse

6.2.2.1 Untersuchungen bei Normaldruck

In Abb. 6.15 ist das Infrarotspektrum der Template-Probe PPY400/40 im Vergleich mit PPYplain dargestellt. Bei beiden Spektren liegen im Frequenzbereich unterhalb von 2000 cm^{-1} unterschiedliche Grundlinien vor. Bei der Template-Probe sind die Banden bei 1165 und 890 cm^{-1} zu höheren Frequenzen gegenüber der Plain-Probe verschoben. Die Verschiebung beträgt $+10$ bzw. $+15\text{ cm}^{-1}$. Zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses $I(1540\text{ cm}^{-1})/I(1460\text{ cm}^{-1})$ wurde, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, als Grundlinie eine Tangente an den niederfrequenten Teil der Absorptionsbande vom Valenzband in den bindenden Bipolaronenzustand bei 1600 cm^{-1} gelegt. Für das Intensitätsverhältnis ergab sich daraus $I(1540\text{ cm}^{-1})/I(1460\text{ cm}^{-1})=1.24$, im Vergleich mit der Plain-Probe 1.16 . Die Auswertung der Bandenverhältnisse $I(1165\text{ cm}^{-1})/I(890\text{ cm}^{-1})$ und $I(M)/I(890\text{ cm}^{-1})$ mit $M1=788\text{ cm}^{-1}$ und $M2=867\text{ cm}^{-1}$ erfolgte mit der Wahl der Grundlinie analog wie bei der Plain-Probe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.10 zusammengefaßt.

	$I(1540\text{ cm}^{-1})/$ $I(1460\text{ cm}^{-1})$	$I(1165\text{ cm}^{-1})/$ $I(889\text{ cm}^{-1})$	$I(M)/I(890\text{ cm}^{-1})$	
			$M1=788\text{ cm}^{-1}$	$M2=867\text{ cm}^{-1}$
PPYplain	1.16	0.73	0.85	0.93
PPY400/40	1.24	0.73	0.78	0.86

Tabelle 6.10: Vergleich von Bandenverhältnissen bei PPY400/40 und PPYplain bei Normaldruck.

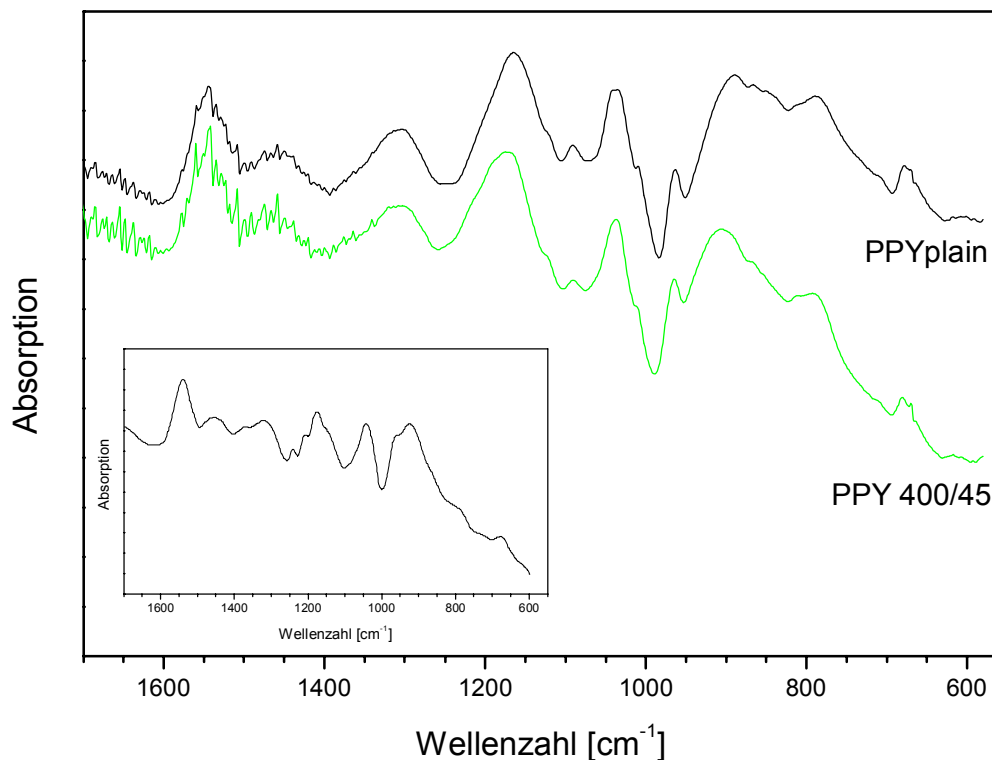


Abb. 6.15: IR-Spektren von PPYplain und PPY400/40 bei Normaldruck. Einsatz: IR-Spektrum von MENON ET AL. an PPY400 mit 300 sec Syntheszeit, synthetisiert bei Raumtemperatur⁴¹.

Abb. 6.16 zeigt vergleichend das Gesamtspektrum von PPYplain und PPY400/40 im Bereich von 500 bis 4000 cm⁻¹. Oberhalb von 1600 cm⁻¹ ist der Anstieg der Absorptionsbande des Übergangs zwischen Valenzband und bindendem Bipolaronenzustand zu sehen. Das Maximum des Übergangs läßt sich aus dem flachen Kurvenverlauf abschätzen und liegt für die Template-Proben etwa zwischen 4000 cm⁻¹ und 5000 cm⁻¹, entsprechend 0.50 und 0.62 eV. Insbesondere ist auch der unterschiedliche Verlauf der Grundlinie bei den charakteristischen Banden unterhalb 1600 cm⁻¹ zu erkennen.

MENON ET AL. untersuchten die IR-Absorptionseigenschaften von Polypyrrol-Röhren mit einem Außendurchmesser von 400 nm, die bei Raumtemperatur synthetisiert wurden, im Bereich der charakteristischen Frequenzen⁴¹. Sie stellten eine starke Abhängigkeit von der Syntheszeit fest. Die bei 300 sec erreichte Wandstärke beträgt ca. 50-70 nm und ist etwa vergleichbar mit der Wandstärke von PPY400/40 (35-50 nm). Die Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf des Untergrunds (Einsatz in Abb. 6.15). Die Bande bei 1165 cm⁻¹ ist zusätzlich von einigen kleinen Banden überlagert und die Bande bei 867 cm⁻¹ nur als schwache Schulter zu erkennen. Die Unterschiede sind auf die unvollständige Kompensation der PC-Membran zurückzuführen, da bei den Untersuchungen von MENON ET AL. die sich noch in der Trägermembran befindlichen Polypyrrol-Röhren gemessen wurden.

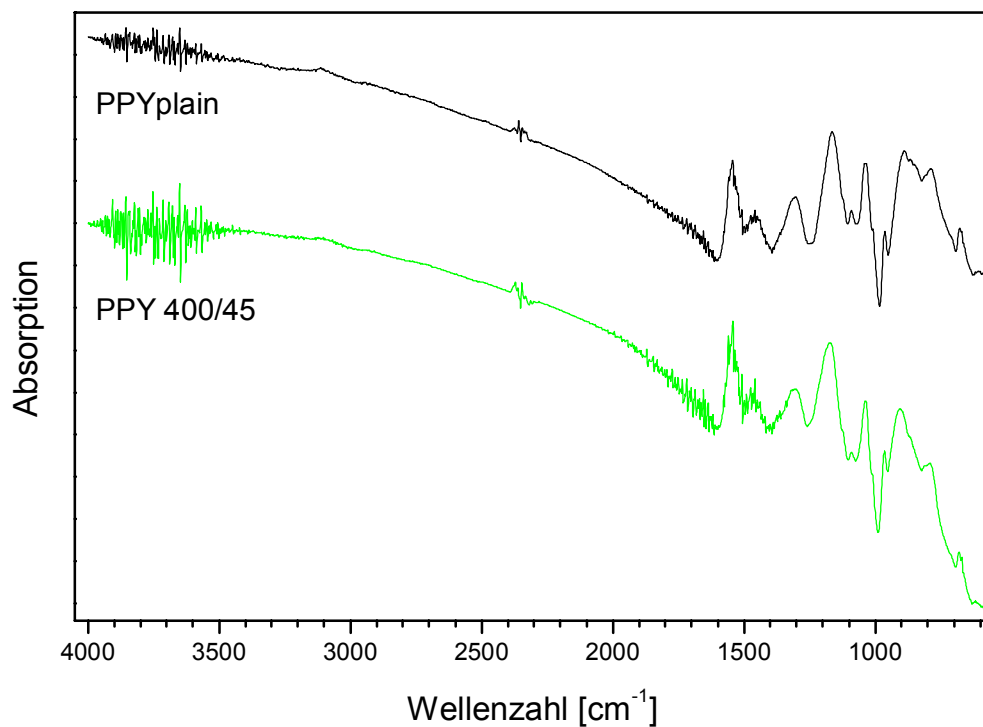


Abb. 6.16: Vergleich der IR-Spektren von PPYplain und PPY400/40 bei Normaldruck im mittleren und fernen Infrarotbereich.

6.2.2.2 Untersuchungen bei hohem Druck

Die Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von PPY400/40 wurde bei verschiedenen Drücken verglichen. Abb. 6.17 zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf des Untergrunds der Druckspektren im Bereich unterhalb 1700 cm^{-1} . Mit steigendem Druck nimmt, wie bereits auch bei PPYplain beobachtet, der Untergrund unterhalb von 1000 cm^{-1} ab. Die Banden bei 1175 cm^{-1} und 907 cm^{-1} verschieben sich um $+4.7$ bzw. $+2.4\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, während die Lage der anderen Banden praktisch druckunabhängig ist. Das Bandenpaar bei $1540/1460\text{ cm}^{-1}$ ist durch starke Absorptionen von Wassermolekülen überlagert. Tendenziell ist jedoch eine starke Verbreiterung der Bande bei 1460 cm^{-1} und eine Abnahme der Bandenintensität zu beobachten. Die Druckerhöhung bewirkt ebenfalls die Änderung relativer Bandenintensitäten, wie sie schon bei PPYplain unter Druck beobachtet wurden. Tabelle 6.11 fasst die Ergebnisse zusammen. Mit steigendem Druck ist wiederum eine Abnahme der Intensitätsverhältnisse zu beobachten.

Druck	$I(1165\text{ cm}^{-1})/$ $I(889\text{ cm}^{-1})$	$I(M)/I(889\text{ cm}^{-1})$	
		$M1=788\text{ cm}^{-1}$	$M2=867\text{ cm}^{-1}$
0 GPa	0.73	0.85	0.93
0.8 GPa	0.65	0.84	0.91
3.4 GPa	0.57	0.77	0.85

Tabelle 6.11: Vergleich von Bandenverhältnissen bei PPY400/40 bei zwei verschiedenen Drücken.

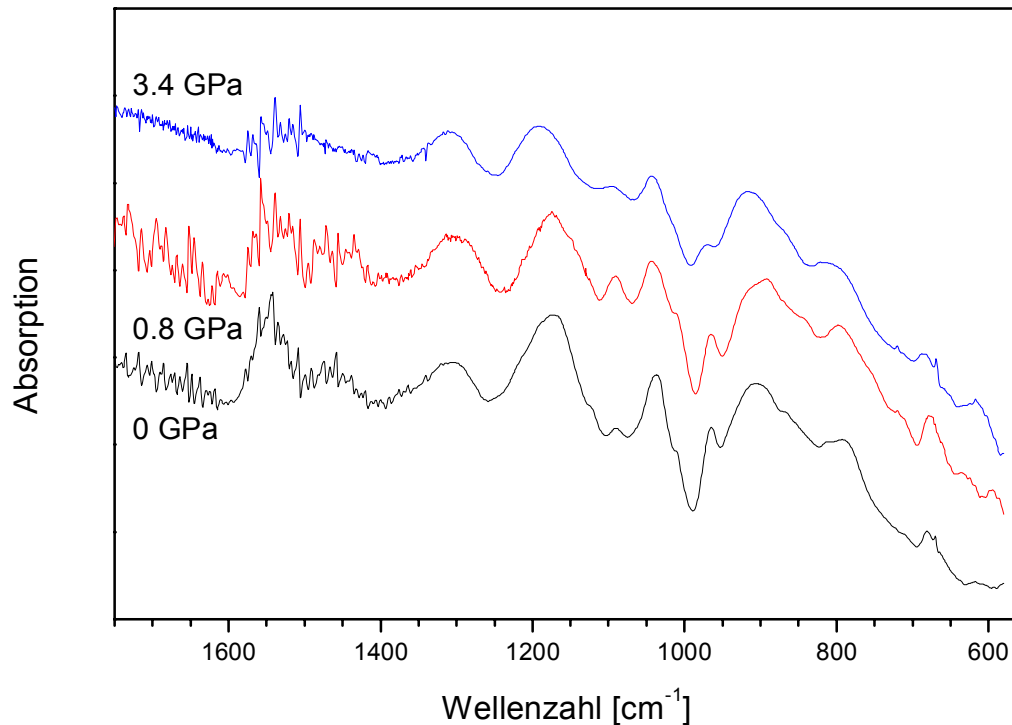


Abb. 6.17: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von PPY400/40, unten: Normaldruckspektrum, außerhalb der DAC aufgenommen, mitte und oben: Spektrum bei 0.8 GPa bzw. 3.4 GPa.

6.2.3 Diskussion

Der Vergleich der IR-Spektren von PPY400/40 mit PPYplain deutet auf einen grundlegenden Einfluß der Template-Synthese hin. Die an verschiedenen Proben durchgeführten Messungen zeigen, daß die beobachteten Unterschiede reproduzierbar sind und intrinsische Eigenschaften der Template-Probe reflektieren. Dies wird durch die von MENON ET AL.⁴¹ durchgeführten Messungen unterstützt, die eine ähnliche IR-Charakteristik Template-synthetisierter Proben zeigen.

Bei den Untersuchungen von PPYplain unter Druck wurde gezeigt, daß die IR-Absorption durch die elektronischen Zustände beeinflusst wird. Nach den Ausführungen in der Diskussion von Abschnitt 5.3 wird der Untergrund im Bereich der charakteristischen Frequenzen durch die Frequenzabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit σ bestimmt. Dabei trennt eine Übergangsfrequenz ω_c Bereiche, in denen die Lokalisation der Ladungsträger dominierend ist ($\sigma(\omega) \sim \omega^{1/3}$, $\omega < \omega_c$) von solchen in denen die ($\sigma(\omega) \sim \omega^2$, $\omega > \omega_c$). Für PPYplain wurde $\omega_c \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Der unterschiedliche Untergrund deutet auf verschiedene Lagen der Übergangsfrequenz ω_c bei Template- und Plain-Probe hin. Gegenüber dem Spektrum der Plain-Probe fällt der Untergrund bei der Template-Probe zu kleineren Frequenzen stark ab. Rückschließend kann gefolgert werden, daß in der Template-Probe die Übergangsfrequenz ω_c bei kleineren Frequenzen liegt und sich das Regime, in dem die Ladungsträgermobilität von der Lokalisation nur gering beeinflusst wird, auf den Bereich kleiner Frequenzen ausdehnt. In der Template-Probe scheint daher die Lokalisation der Ladungsträger eine geringere Rolle zu spielen. Im Rahmen des Modells eines Isolator-Metall-Übergangs läßt sich die niedrigere Lage von ω_c dahingehend interpretieren, daß sich die Template-Probe näher an diesem Übergang befindet als die Plain-Probe (vgl. Abschnitt 5.3).

Im hochfrequenten Bereich deutet die unterschiedliche Lage des Maximums von ca. 8500 cm^{-1} bei PPYplain (siehe Abschnitt 5.1) und ca. 4000 cm^{-1} bei PPY400/40 auf einen erheblichen Einfluß der

Template-Synthese auf die elektronische Struktur hin. Nach BREDAS ET AL.³¹ sind die Maxima dem Übergang vom Valenzband in den bindenden Bipolaronenzustand zuzuordnen. Aus den unterschiedlichen Lagen der Maxima ergibt sich ein Unterschied von -0.55 eV für diesen Übergang beim Vergleich der Template- mit der Plain-Probe. Nach den von BREDAS ET AL. durchgeführten Berechnungen³¹ ist eine Erhöhung der Übergangsenergie bei der Erhöhung des Dotierniveaus zu erwarten. Der hier auftretende umgekehrte Effekt, induziert durch die Template-Synthese, würde demnach auf ein geringeres Dotierniveau in der Template-Probe hindeuten. Durch Elementanalyse und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) konnte jedoch nachgewiesen werden, daß das Dotierniveau bei der Template-Synthese mit 32 % dem maximal erreichbaren Wert entspricht^{41,115}. Hieraus folgt, daß das IR-Spektrum der untersuchten Template-Probe nicht auf eine geringere Dotierung zurückzuführen ist, sondern aufgrund ansonsten gleicher Synthesebedingungen wie bei der Plain-Probe die Ursache in einer unterschiedlichen, Template-induzierten Struktur der Probe zu suchen ist. BREDAS ET AL. stellten fest, daß bei der Dotierung von Polypyrrol zunächst Polaronen entstehen und sich die Energiedifferenz zwischen Valenzband und bindendem Bipolaronenzustand mit der Bildung von Bipolaronen erhöht. Eine Verringerung der Übergangsenergie wie bei der Template-Probe gegenüber der Plain-Probe kann daher mit einer Änderung von einem von Bipolaronen dominierten System (PPYplain) zu einem System mit einem im Vergleich größeren Anteil an Polaronen (PPY400/40) zusammenhängen.

Im niederfrequenten Bereich unterscheidet sich das Spektrum der Template-Probe von der Plain-Probe abgesehen vom Verlauf der Grundlinie nur wenig. Die Bandencharakteristik von PPY400/40 ist praktisch mit der von PPYplain identisch. Lediglich zwei Banden, bei 1165 und 890 cm^{-1} , weisen eine unterschiedliche Bandenlage auf. Sie gehören der Klasse der dotierinduzierten Banden an. Wie noch gezeigt werden wird, kommt diesen beiden Banden eine besondere Bedeutung zu.

Bei einem Vergleich des Spektrums der Template-Probe bei Normaldruck mit den Spektren der Plain-Probe bei hohem Druck fällt eine große Übereinstimmung auf. Aus Abb. 6.18 ist zu ersehen, daß der

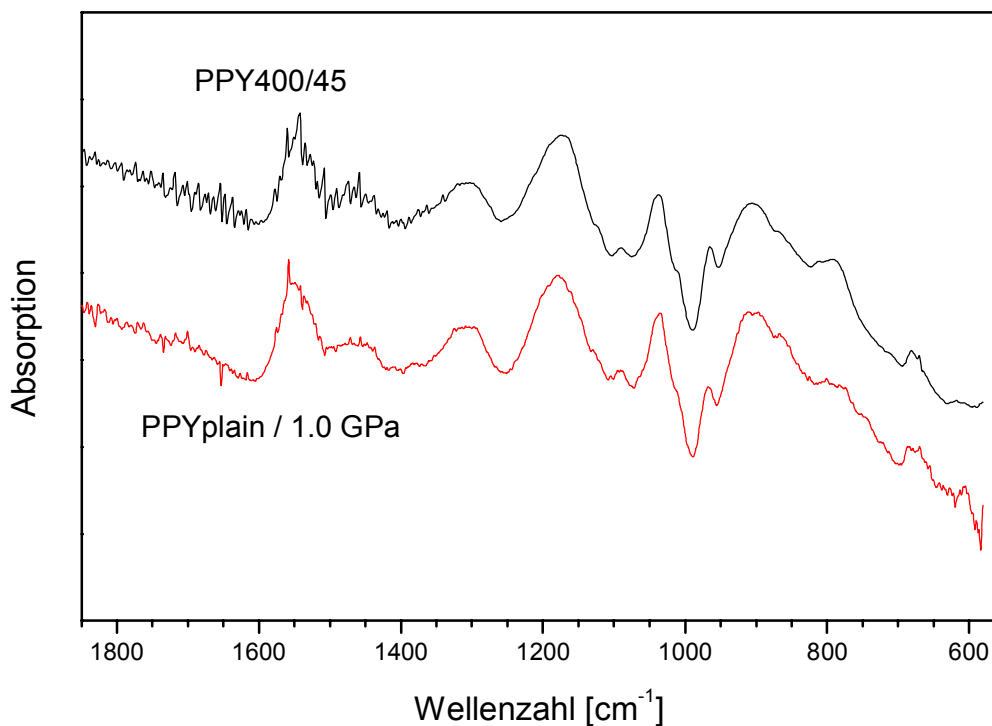


Abb. 6.18: Vergleich der IR-Spektren von PPY400/40 bei Normaldruck und PPYplain bei 1.0 GPa.

Anstieg der Absorption $>1600\text{ cm}^{-1}$ und der Verlauf des Untergrunds bei der Template-Probe und bei PPYplain bei 1.0 GPa nahezu gleich sind. Druckabhängige Messungen der NIR-Absorption von PPYplain (vgl. Abschnitt 5.1) weisen für das Absorptionsmaximum des Übergangs zwischen Valenzband und bindenden Bipolaronenzustand bei 1.0 GPa eine Lage bei ca. 0.92 eV entsprechend ca. 7420 cm^{-1} und bei 2.5 GPa eine Lage bei ca. 0.82 eV (ca. 6600 cm^{-1}) aus. Die Abschätzung des Maximums ergab für die Template-Probe eine Lage etwas oberhalb von 4000 cm^{-1} . Dies deutet auf eine Ähnlichkeit des einerseits durch die Template-Synthese und andererseits durch die Druckerhöhung auf die Plain-Probe erreichten Zustands hin. Unterstützt wird dies durch die Lage der Maxima der Banden bei 1165 cm^{-1} und 890 cm^{-1} die bei beiden Spektren nahezu identisch ist, während die Lage der anderen Banden sich nicht unterscheidet.

Die große Ähnlichkeit des Normaldruckspektrums von PPY400/40 mit dem 1.0 GPa-Spektrum von PPYplain deutet darauf hin, daß die Template-modifizierte Polymerstruktur molekulare Eigenschaften aufweist, die ansonsten nur unter hohem Druck erreicht werden. Die Template-Synthese und die dabei eingestellten Parameter induzieren in PPY400/40 Probeneigenschaften, wie sie bei PPYplain bei einem Druck zwischen 1.0 und 2.5 GPa erreicht werden. Bei PPYplain wurde festgestellt, daß die druckinduzierten strukturellen Änderungen mit einer Änderung der Ladungsträgerart einhergehen (vgl. Abschnitt 5.4) und mit Druckerhöhung ein Anstieg des Polaronenanteils zu beobachten ist.

Die unterschiedlichen Normaldruckspektren der beiden Proben deuten zunächst darauf hin, daß in der Template-Probe für die Ladungsträger Bedingungen vorliegen, die sich von denen der herkömmlichen Synthese unterscheiden. Die Ähnlichkeiten zwischen dem Normaldruckspektrum der Template-Probe und dem Druckspektrum von PPYplain zeigt, daß diese unterschiedlichen Bedingungen auch unter hohem Druck erzeugt werden können. Es kann geschlußfolgert werden, daß die Template-Synthese strukturelle Bedingungen erzeugt, die zu einem höheren Anteil an Polaronen, verglichen mit PPYplain, führen. Durch die Template-Synthese wird also ein Zustand erreicht, der sonst nur durch einen starken äußeren Einfluß wie Druck ermöglicht wird. Die Ergebnisse zeigen daher einen Einfluß der Template-Synthese auf die Bildung von Ladungsträgern.

Es stellt sich die Frage, ob die bei PPY400/40 induzierten strukturellen Änderungen bereits maximal sind oder ob in der Template-Probe noch weitere Änderungen möglich sind. Bei der Untersuchung von PPYplain konnten bis zum höchsten untersuchten Druck Änderungen des IR-Spektrums beobachtet werden. Bei einer Druckerhöhung darüber hinaus waren weitere Änderungen zu erwarten (vgl. Abschnitt 5.3). Die druckabhängigen IR-Messungen an PPY400/40 geben Auskunft darüber, ob auch für PPY400/40 ein solches Verhalten zu erwarten ist. Bei einer Druckerhöhung nehmen der Untergrund unterhalb von 1000 cm^{-1} und die Bandenverhältnisse $I(1165\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$, $I(788\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$ und $I(867\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$ ab. Die Banden bei 1175 und 907 cm^{-1} verschieben sich zu höheren Wellenzahlen. Analoge Änderungen treten im IR-Spektrum von PPYplain bei Druckerhöhung auf. Die Änderungen laufen jedoch bei PPY400/40 mit kleinerer Rate ab. Die Verschiebung der Bande bei 1175 cm^{-1} ist um $5.3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, diejenige der Bande bei 907 cm^{-1} um $8.6\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ geringer als bei der Plain-Probe. Die Änderung des Intensitätsverhältnisses $I(1165\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$ mit dem Druck ist mit $-0.043/\text{GPa}$ etwa vergleichbar mit PPYplain ($-0.024/\text{GPa}$), für $I(788\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$ und $I(867\text{ cm}^{-1})/I(889\text{ cm}^{-1})$ fallen sie mit $-0.024/\text{GPa}$ (PPYplain: $-0.083/\text{GPa}$) und $-0.023/\text{GPa}$ ($-0.083/\text{GPa}$) geringer aus. Bei den durch die Template-Synthese induzierten strukturellen Modifizierungen sind also ebenfalls noch weitere Veränderungen unter Druck möglich, diese fallen jedoch im Vergleich zu PPYplain geringer aus. Analog PPYplain ist daher mit der Druckerhöhung eine weitere Zunahme des Polaronenanteils, jedoch mit kleinerer Rate, zu erwarten.

Die Analogie der Template-Probe mit der Plain-Probe bei hohem Druck weist auf eine erhöhte Ordnung der Polymerketten durch die Template-Synthese hin. Im allgemeinen bewirkt eine Druckerhöhung eine bessere Ordnung der Ketten durch die Beseitigung von Strukturdefekten⁴⁹. Weitere Indizien hierfür sind die Lage des Bandenmaximums des Übergangs vom Valenzband in den bindenden Bipolaronenzustand und die Abnahme der Intensitätsverhältnisse $I(M)/I(889\text{ cm}^{-1})$, $M1=788\text{ cm}^{-1}$ bzw. $M2=867\text{ cm}^{-1}$. MENON ET AL.⁴¹ untersuchten die NIR-Absorption von PPY30 in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur. Die Verringerung der Synthesetemperatur bei der Polymerisation führt im allgemeinen zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Proben, die mit einer höheren

Ordnung der Polymerketten erklärt wird^{80,83,85}. Mit abnehmender Synthesetemperatur beobachteten MENON ET AL. das Bandenmaximum bei kleineren Energien. OGASAWARA ET AL. untersuchten Polypyrrol-Filme mit Dicken von ca. 30 μm ebenfalls bei verschiedenen Synthesetemperaturen⁸⁰. Die IR-Spektren zeigten eine Abnahme der Intensität der Banden bei 867 und 788 cm^{-1} gegenüber der Bande bei 889 cm^{-1} . PPY400/40 zeigt gegenüber PPYplain dieselben Änderungen wie sie bei der Verringerung der Synthesetemperatur beobachtet wurden. Die Erniedrigung der Übergangsenergie vom Valenzband zum bindenden Bipolaronenzustand und die Abnahme der Intensitätsverhältnisse $I(M)/I(889 \text{ cm}^{-1})$, $M=788 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $M=867 \text{ cm}^{-1}$, weisen daher auf eine durch die Template-Synthese induzierte höhere Ordnung der Polymerketten hin. Die Untersuchung von PPY(PF_6)-Proben zeigten ebenfalls, daß die Lage einer Probe auf der isolierenden oder metallischen Seite eines Isolator-Metall-Übergangs von der Synthesetemperatur und dem dadurch erzielten Ordnungsgrad der Proben abhängt^{83,85}.

Zusammenfassend bewirkt die Template-Synthese starke Änderungen der IR-Charakteristik gegenüber PPYplain. Die Unterschiede zwischen den Spektren bei Normaldruck weisen auf eine geringere Lokalisation der Ladungsträger in der Template-Probe und auf eine Lage des Systems näher an einem Isolator-Metall-Übergang, verglichen mit PPYplain, hin. Es kann auf einen höheren Anteil an Polaronen in der Template-Probe geschlossen werden. Der Vergleich des Normaldruckspektrums von PPY400/40 mit dem Spektrum von PPYplain bei einem Druck von 1.0 GPa läßt ebenfalls auf einen höheren Anteil an Polaronen in der Template-Probe schließen. Es kann gefolgert werden, daß die Template-Synthese einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung der Ladungsträger hat. Messungen bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen^{41,80} und die Betrachtung des Druckeinflusses auf die Polymerstruktur⁴⁹ weisen auf einen Zusammenhang zwischen den spektralen Veränderungen von PPY400/40 gegenüber PPYplain und der Ordnung der Polymere hin. Die bei Normaldruck beobachteten Spektren deuten auf eine bessere Ordnung, induziert durch die Template-Synthese, hin. Dies ergibt einen Zusammenhang zwischen der Ordnung der Polymerketten und der Art der hauptsächlich vorliegenden Ladungsträger. Die verbesserte Ordnung ist demnach mit einer Bevorzugung von Ladungsträgern mit polaronischem Charakter korreliert. Die relative Lage der Template-Probe näher zu einem Isolator-Metall-Übergang als PPYplain ist ebenfalls ein Hinweis auf die verbesserte Ordnung. Die Ähnlichkeit des Normaldruckspektrums der Template-Probe und des Druckspektrums der Plain-Probe zeigt auch, daß durch die Template-Synthese ein Zustand erreicht wird, der bei gewöhnlich synthetisierten Proben nur durch hohen Druck bewirkt werden kann. Weiterhin wurde gezeigt, daß der Einfluß des Dotierniveaus auf das IR-Spektrum vor allem durch die Ladungsträgereigenschaften bestimmt wird.

6.3 Elektrische Eigenschaften von Template-synthetisiertem Polypyrrol

In diesem Abschnitt werden elektrische Eigenschaften von Template-synthetisierten Polypyrrolfilmen mit niedriger Synthesetemperatur diskutiert. Die bei 0 °C synthetisierten Proben sollten eine bessere elektrische Leitfähigkeit als bei Raumtemperatur synthetisierte Proben¹¹⁶ aufweisen. In bisherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß zwischen der Synthesezeit, und somit der Wandstärke der Röhren, und dem Verhalten der Ladungsträger bei tiefen Temperaturen ein Zusammenhang besteht⁴⁴ (siehe Abschnitt 2.4). Die bei Raumtemperatur synthetisierten Proben zeigten mit abnehmender Temperatur eine Änderung der charakteristischen Dimension des Mott Variable Range Hopping (MVRH). Es wird angenommen, daß ein Anstieg des Verhältnisses von hochgeordneten Polymeren zu weniger gut geordneten Polymeren für die verbesserte Leitfähigkeit verantwortlich ist¹¹⁶. In der Fortführung der bisherigen Arbeiten von LORENZ ET AL.⁴³⁻⁴⁵ zu den Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit von Template-Proben durch Variation des Durchmessers und der Wandstärke der Röhren wurden nun Template-Proben untersucht, die bei niedrigerer Synthesetemperatur hergestellt wurden. Von diesen Proben kann eine verbesserte Ordnung der Polymerketten und damit Änderungen des Hoppingprozesses und eine Temperaturverschiebung der MVRH- und NNH-Bereiche (Nearest-Neighbour-Hopping) erwartet werden.

6.3.1 Meßmethode und Auswertung

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands wurden in einer Clamp-Zelle im Bereich von Raumtemperatur bis 1.2 K in einem Helium-Dewar durchgeführt (vgl. Kapitel 4). Die Proben wurden in linearer Vier-Punkt-Technik kontaktiert und der elektrische Widerstand mit einer linearen Meßbrücke bestimmt.

Zur Untersuchung des Einflusses der niedrigeren Synthesetemperatur wurden vier Template-Proben mit unterschiedlicher Synthesezeit hergestellt (vgl. Anhang). Tabelle 6.12 gibt einen Überblick über die Bezeichnungen und Syntheszeiten sowie die daraus resultierenden Wandstärken.

Probenbezeichnung	Synthesezeit [h]	Wandstärke [nm]
PPY400/30	0.5	35-50
PPY400/60	1	60-70
PPY400/180	3	80-90
PPY400/300	5	100-140

Tabelle 6.12: Syntheszeiten und Wandstärken der für Messungen des elektrischen Widerstands untersuchten Proben. Die Wandstärken wurden mit TEM bestimmt, die Synthesetemperatur betrug 0 °C (vgl. Anhang).

Für die Beschreibung des Ladungstransports in Template-synthetisierten Proben konnte das Mott Variable Range Hopping-Modell bisher erfolgreich angewendet werden⁴⁴. Nach dem MVRH-Modell ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands bei genügend kleinen Temperaturen aus

$$R \sim T^{-1/2} \exp\left\{\left(T_0/T\right)^n\right\}, \text{ mit } n=1/(1+D). \quad (1)$$

D beschreibt die Dimension des Leitungsprozesses und T_0 die charakteristische Mott-Temperatur³⁰. Der Vorfaktor $T^{-1/2}$ rührt von der Berücksichtigung von Multiphononenprozessen her³⁰ und ist im Bereich des Variable Range Hoppings von Bedeutung. Um einen besseren Einblick in den Ladungstransportprozeß sowohl bei tiefen wie auch bei hohen Temperaturen zu bekommen, wird

nachfolgend auch die Methode nach HILL^{117,118} für das Variable Range Modell angewandt. Nimmt man allgemein einen Widerstand der Form

$$R = AT^{-b} \exp(T_0/T)^p \quad (2)$$

an, mit A , b , T_0 und p als unbekannte aber bestimmbare Parameter, ist die Aktivierungsenergie durch

$$\Delta E = d(\ln R) / d(1/kT) = bkT + T_0^p / pkT^{1-p} \quad (3)$$

gegeben. Bei niedrigen Temperaturen kann der Vorfaktor in R vernachlässigt werden. Bei hochleitfähigen Materialien mit schwach lokalisierten Ladungsträgern verschiebt sich der Bereich, in dem dies gerechtfertigt ist, zu niedrigeren Temperaturen. Die Dimension D des Leitungsprozesses kann dann in einer Auftragung $\ln(\Delta E)$ gegen $\ln(T)$ (vgl. z.B. Abb. 6.20) aus der Steigung $p = 1/(1+D)$ abgeleitet werden. Für hohe Temperaturen dominiert der lineare Term und Nearest-Neighbour-Hopping (NNH) kann erwartet werden. Dies wird durch eine Steigung $p=1$ repräsentiert⁴⁵.

6.3.2 Ergebnisse

Die experimentellen Daten wurden mit Gleichung (1) an das MVRH-Modell für ein-, zwei- und dreidimensionales Variable Range Hopping angepaßt. Die Anpassung, bei der die Daten bei tiefen Temperaturen ein lineares Verhalten liefert, wurde für die Bestimmung der Dimension des Hoppingprozesses verwendet (vgl. Abb. 6.19). Die Ergebnisse werden mit denen unter Benutzung der Hill-Methode verglichen (vgl. Abb. 6.20).

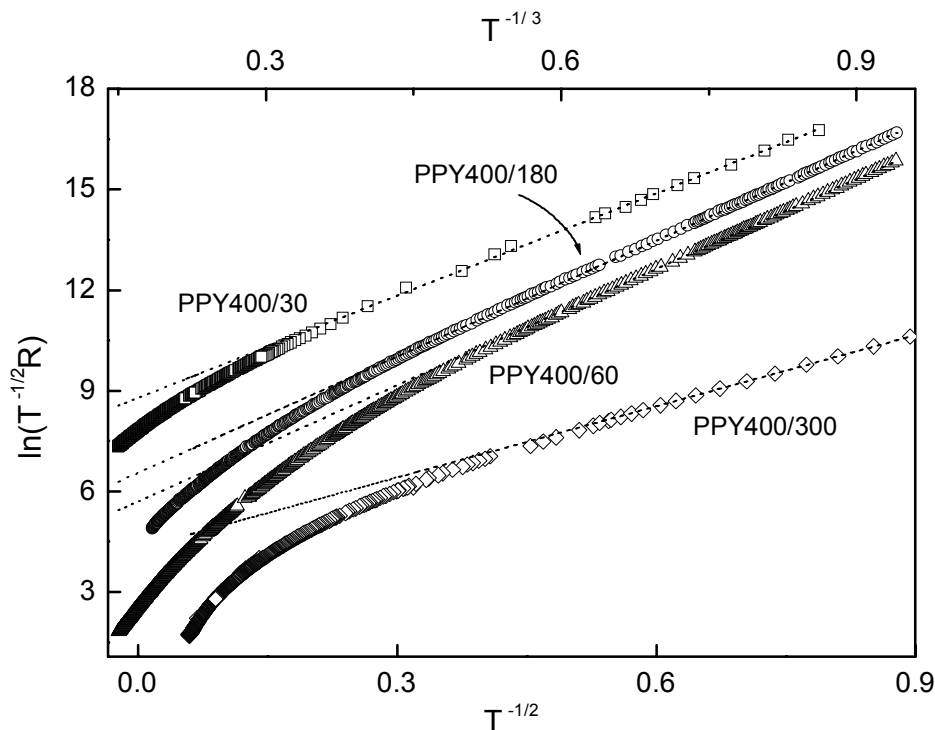


Abb. 6.19: Temperaturabhängigkeit des Widerstands der Proben PPY400/300, PPY400/180, PPY400/60 und PPY400/30 bei niedrigen Temperaturen (100 - 1.2 K). Die gestrichelten Linien stellen Anpassungen von Gleichung (1) an die Daten dar, mit einer $T^{-1/3}$ -Abhängigkeit für PPY400/30, PPY400/60 und PPY400/180, und einer $T^{-1/2}$ -Abhängigkeit für PPY400/300.

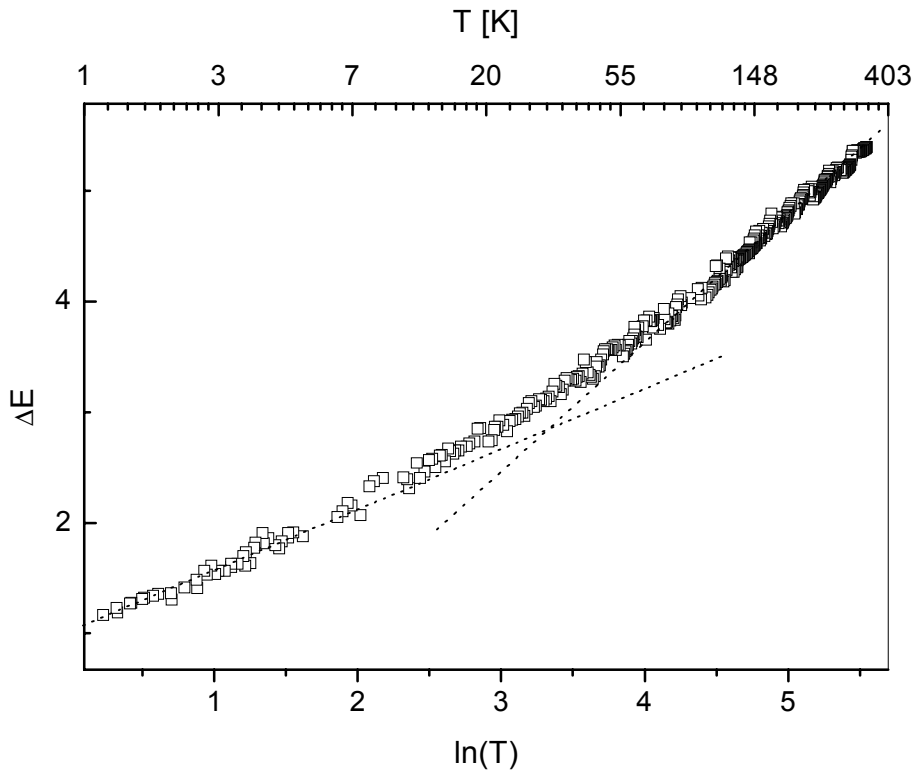


Abb. 6.20: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von PPY400/300 nach der Hill-Methode. Die gestrichelten Linien stellen Regressionsgeraden an die Daten im Hoch- bzw. Tieftemperaturbereich dar.

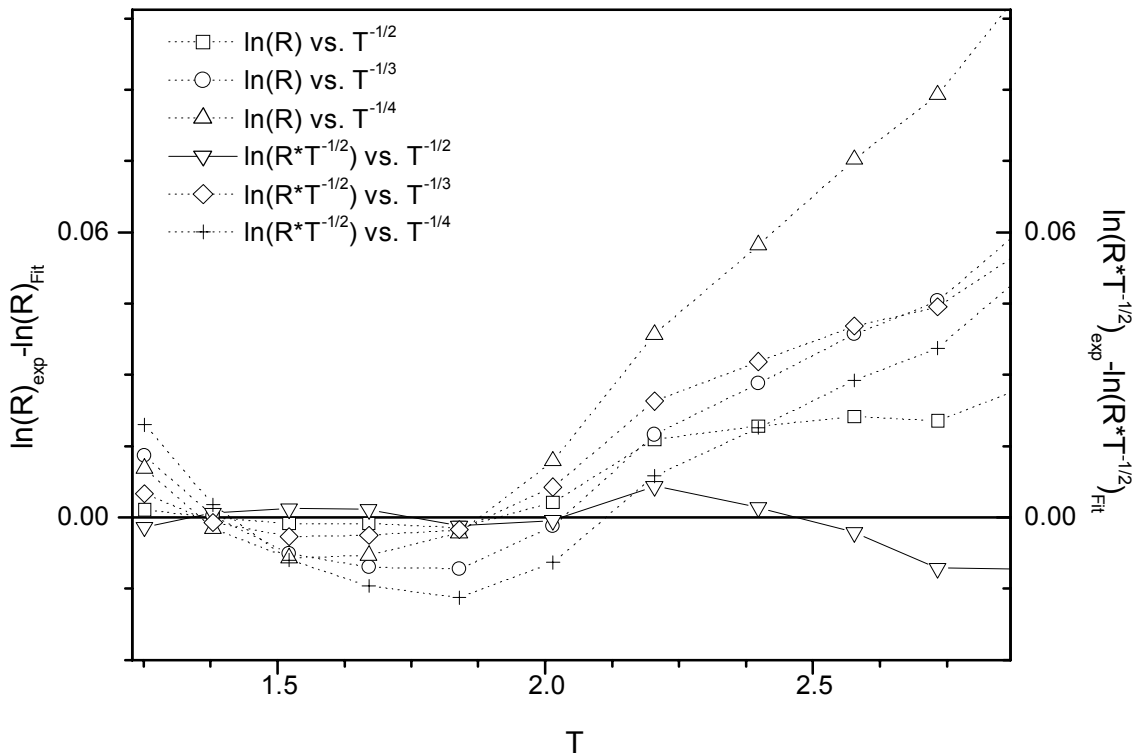


Abb. 6.21: Abweichung der experimentellen Daten von PPY400/300 vom MVRH-Modell bei Normaldruck für ein-, zwei- und dreidimensionales Hopping bei Berücksichtigung eines temperaturunabhängigen (linke Achse) und eines temperaturabhängigen (rechte Achse) Vorfaktors in Gleichung (1).

6.3.2.1 Messungen bei Normaldruck

Den besten linearen Fit für die Probe PPY400/300 im Tieftemperaturbereich wurde für die Abhängigkeit $\ln(RT^{-1/2})$ vs. $T^{-1/2}$ gefunden. Alle anderen Anpassungen mit unterschiedlichen Exponenten für T zeigen größere Abweichungen vom linearen Verhalten (vgl. Abb. 6.21). Die Proben PPY400/180, PPY400/60 und PPY400/30, die sich aus Röhren mit kürzerer Syntheszeit zusammensetzen, zeigen eine $T^{-1/3}$ -Abhängigkeit. PPY400/300 mit dem größten Anteil an ungeordnetem Material zeigt demnach eindimensionales Hopping. In den anderen Proben dominiert ein zweidimensionaler Ladungstransport (Tabelle 6.13). Aus den Darstellungen nach der Hill-Methode läßt sich ein Nearest-Neighbour-Hopping bei hohen Temperaturen ablesen. Der Übergang zum MVRH findet nicht unvermittelt statt. Vielmehr wird ein großer Bereich beobachtet, in dem dreidimensionales und im Fall von PPY400/300 auch zweidimensionales Verhalten vorherrscht. Eine genaue Bestimmung der Bereiche ist wegen des kontinuierlichen Übergangs schwierig.

6.3.2.2 Messungen bei hohem Druck

Die Temperaturabhängigkeit von PPY400/300 wurde bei fünf verschiedenen konstanten Drücken gemessen. Mit steigendem Druck kann ein Übergang zwischen Ladungstransportverhalten verschiedener Dimensionalität beobachtet werden (Tabelle 6.13). Die Dimension wurde dabei durch Anpassung der Daten an Gleichung (1) bestimmt. Bei Normaldruck und Temperaturen unterhalb von 3 K wird eindimensionales Verhalten beobachtet. Die Erhöhung des Drucks bewirkt einen Übergang zu zweidimensionalem und anschließend zu dreidimensionalem Variable Range Hopping. Dieses Verhalten wird durch einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit unter Druck begleitet. Die Proben mit kürzerer Syntheszeit zeigen zunächst das gleiche Druckverhalten. Bei Normaldruck ist zweidimensionales Verhalten zu beobachten. Es findet wiederum ein Übergang zu einem dreidimensionalem Verhalten statt, jedoch bei niedrigeren Drücken als bei PPY400/300.

Es ist erwähnenswert, daß im Bereich hohen Drucks die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors in Gleichung (1) abnimmt und die Leitfähigkeit hauptsächlich durch den Exponenten dominiert wird. Unter diesen Bedingungen kann die Methode nach Hill eine genauere Bestimmung der Dimension des Hopping-Prozesses als die Auswertung nach Mott liefern. Mit abnehmender Syntheszeit und dementsprechend geringerer Wandstärke kann dieses Verhalten bereits bei kleineren Drücken beobachtet werden. Wird nur die exponentielle Temperaturabhängigkeit in Gleichung (1) in Betracht gezogen, können die experimentell gewonnenen Daten von PPY400/300 nicht an das Modell angepaßt werden. Eine Anpassung an die Funktion ohne den Vorfaktor gelingt für die anderen Probe kürzerer

	PPY400/300			PPY400/180			PPY400/60			PPY400/30		
	p [GPa]	T_0	D	p [GPa]	T_0	D	p [GPa]	T_0	D	p [GPa]	T_0	D
$\ln(R \cdot T^{-1/2})$ vs. $T^{-1/(1+D)}$	0	50	1	0	658	2	0	659	2	0.1	831	2
	0.22	712	2	0.25	5283	3	0.28	5878	3			
	0.57	406	2	0.62	2521	3	0.65	2909	(3)			
	0.96	3669	3									
	1.3	2107	3									
$\ln(R)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$	-	-	-	1.05	24	2	0.65	62	(2)	0.48	93	2
				1.45	89	3	1.0	261	3	0.94	39/335	2/3
							1.43	149	3	1.3	220	3

Tabelle 6.13: Druckabhängigkeit der Dimension D und der Mott-Temperatur T_0 nach dem MVRH Modell. Im unteren Teil der Tabelle wird der Vorfaktor in Gleichung (1) als temperaturunabhängig angenommen. Die Klammern bzw. der Schrägstrich (/) um bzw. zwischen Werten verweist auf eine vergleichbar gute Anpassung für verschiedene Anpaßparameter.

Synthesezeit, PPY400/180 und PPY400/60 sowie PPY400/30. Dies läßt auf einen zweidimensionalen Hoppingprozeß schließen, der bei weiterer Druckerhöhung in einen dreidimensionalen Prozeß übergeht (Tabelle 6.13 unterer Teil). Die Ergebnisse der Auswertung nach Hill für die Proben kürzerer Synthesezeit bestätigen die Ergebnisse, die mit der Methode nach Mott erzielt wurden (Tabelle 6.13 unterer Teil und Tabelle 6.14).

PPY400/180		PPY400/60		PPY400/30	
p [GPa]	Steigung	p [GPa]	Steigung	p [GPa]	Steigung
1.05	0.64	1.0	0.75	0.48	0.67
1.45	0.65	1.43	0.78	0.94	0.69
-	-	-	-	1.3	0.72

Tabelle 6.14: Druckabhängigkeit der Steigung in der Hill-Darstellung der Proben PPY400/180, PPY400/60 und PPY400/30, vgl. Abb. 6.20.

6.3.3 Diskussion

Der Vergleich dieser Resultate mit Proben, die sich aus Nanoröhren mit gleichem Durchmesser und Wandstärken von 60 bzw. 20 nm zusammensetzten, jedoch bei Raumtemperatur synthetisiert wurden⁴⁴, zeigt neben Gemeinsamkeiten auch wesentliche Unterschiede.

Mit sinkender Temperatur wurde ein klar erkennbarer Übergang von einem drei- zu einem eindimensionalen Variable Range Hopping beobachtet. Der Übergang liegt für die Proben mit dünneren Wänden bei höheren Temperaturen. Eine Erhöhung des Drucks auf die Proben bewirkt eine Verschiebung der Übergangstemperatur zu kleineren Temperaturen, unter Druck wird ein dreidimensionales Verhalten bevorzugt. In allen Proben stieg mit dem Druck die Leitfähigkeit an. Die Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß sich die Dimension des Leitungsprozesses dann von 3D zu 1D ändert, wenn die mittlere Hopping-Distanz einen bestimmten kritischen Wert überschreitet. Dieser Wert wird von der Geometrie und der Größe der Nanoröhren beeinflusst.

Weitere Messungen an Proben, die sich aus Röhren, synthetisiert in Poren mit Durchmessern von 400 und 50 nm zusammensetzten und Wandstärken von 60 bzw. 20 nm besaßen, gaben erste Hinweise darauf, daß neben der Geometrie der Röhren auch der Grad der Ordnung der Ketten in den Röhren eine wesentliche Rolle für den Ladungstransport in diesen Proben spielt⁴⁵. Für diese Proben konnte bei allen Drücken ein eindimensionales Variable Range Hopping bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Die Mott-Temperatur T_0 nimmt mit steigendem Druck ab. Die Abnahme ist dabei für Proben aus 400 nm-Röhren stärker als in solchen, die sich aus Röhren mit 50 nm Durchmesser zusammensetzten.

Es konnte geschlossen werden, daß die Lokalisierungslänge sowohl durch die Wahl der Syntheseparameter wie auch durch die Anwendung hohen Drucks vergrößert werden kann. Im Falle der Template-Synthese wird eine erhöhte supramolekulare Ordnung der Polymerketten und eine Unterdrückung von Defekten durch die Wechselwirkung des Polymers mit den Porenwänden während der Synthese erwartet^{6,114}. Die Anwendung von hohem Druck bewirkt eine bessere Überlappung der Wellenfunktionen, eine Reduzierung topologischer Defekte und einen Anstieg der Konjugationslänge, und somit einen Anstieg der Lokalisierungslänge.

Die in den vorgestellten Untersuchungen mit Proben geringerer Synthesetemperatur gefundenen Ergebnisse unterstützen die bisherigen Interpretationen. Eindimensionales MVRH findet nur in Proben statt, die sich aus Röhren mit Wandstärken >90 nm zusammensetzen. Unterhalb dieses Wertes kann zweidimensionales Hopping beobachtet werden. Dies weist darauf hin, daß das Verhältnis von hochgeordnetem zu weniger geordnetem Material in den Röhren die Dimension des

Leitfähigkeitsprozesses bestimmt. Der Anstieg der Leitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich und das Erscheinen eines dreidimensionalen Verhaltens mit steigendem Druck unterstützt die Interpretation des Anstiegs der Lokalisierungslänge mit dem Druck.

In dem bisher entwickelten Modell der Nanoröhren wurde angenommen, daß diese aus einer hochgeordneten Wandschicht und einer Schicht ungeordneten Materials aufgebaut sind⁴³. Bei den hier vorgelegten Untersuchungen wurde festgestellt, daß bei Normaldruck keine scharfe Übergangstemperatur zwischen Nearest-Neighbour-Hopping bei hohen Temperaturen und MVRH bei tiefen Temperaturen vorliegt. Es konnten keine abgrenzbaren Temperaturbereiche festgelegt werden, in denen sich die Dimension des Hoppingprozesses ändert. Dies deutet darauf hin, daß die Röhren aus Schalen aufgebaut sind, in denen sich der Ladungstransport bezüglich der Dimension und der Größe der elektrischen Leitfähigkeit unterscheiden. Diese Schalen sollten jedoch nicht als Schichten mit jeweils konstanter Ordnung angesehen werden. Vielmehr ist es sinnvoll anzunehmen, daß die Ordnung kontinuierlich ins Innere der Röhren abnimmt. Es ist bereits bekannt, daß hochgeordnetes Material eine bessere elektrische Leitfähigkeit aufweist. Weiterhin ist bekannt, daß das Wechselspiel zwischen den geometrischen Parametern (Wandstärke und Durchmesser) und den intrinsischen physikalischen Parametern (Hopping-Distanz, Lokalisierungslänge, Zustandsdichte am Fermi-Niveau) die Dimension des Hoppingprozesses bestimmt. Es ist daher folgerichtig anzunehmen, daß die experimentell beobachtete Leitfähigkeit durch die dominierende Schale bestimmt wird. Die anderen Schalen tragen zwar zur Leitfähigkeit bei, der Beitrag der dominierenden Schale überwiegt jedoch.

Zusammenfassend zeigt sich, daß durch die Synthese bei niedrigerer Temperatur die supramolekulare Ordnung der Template-Proben erhöht wird. Dies führt zu einem besseren Verhältnis von hochgeordnetem zu weniger geordnetem Material in den Röhren. Das Verhältnis bestimmt die Dimension des Leitungsprozesses. Mit der Verkürzung der Synthesezeit nimmt der höher geordnete Anteil zu. Im Modell des Mott Variable Range Hoppings drückt sich dies in einer höheren Dimension bei Normaldruck aus. Unter Druck tritt zunehmend dreidimensionales Mott Variable Range Hopping auf. Bei Proben mit kurzer Synthesezeit findet der Übergang von zwei- zu dreidimensionalem Verhalten bereits bei kleineren Drücken statt. Bei sehr kurzer Synthesezeit wird der Widerstand schon bei geringem Druck durch die Exponentialfunktion ohne den temperaturabhängigen Vorfaktor beschrieben. Dies impliziert eine geringere Lokalisation der Ladungsträger und einen Anstieg der Lokalisierungslänge.

6.4 Ladungsträger und Ladungstransport in Template-Proben – Resultate

6.4.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die Charakterisierung optischer und elektronischer Eigenschaften der Template-Proben wurde die Raman- und IR-Spektroskopie unter Verwendung der Hochdruckmethodik benutzt. Ergänzend lieferten elektronenmikroskopische Verfahren Informationen über die Struktur der Nanoröhren. Analog den Polypyrrol-Proben, die als dünner Film auf der Oberfläche einer PC-Membran synthetisiert wurden (Kapitel 5), wurde festgestellt, daß es bei Druckerhöhung zu einer Dissoziation der bei Normaldruck dominierenden Bipolaronen kommt. Die Dissoziationsrate ist dabei für Plain- und Template-Proben vergleichbar groß. Andererseits konnte geschlossen werden, daß in Template-Proben bei Normaldruck ein höherer Anteil an Polaronen als in PPYplain vorliegt und durch die spezielle Synthesemethode eine bessere Ordnung der Polymerketten induziert wird. Die Template-Synthese bewirkt strukturelle Eigenschaften der Polymerketten, wie sie bei PPYplain nur unter Anwendung hohen Drucks auftreten. Dies demonstriert, daß die einerseits durch hohen Druck und andererseits durch die Template-Synthese verursachten Ordnungseffekte analog sind. Es ist zu vermuten, daß zwischen dem höheren Anteil an Polaronen in den Template-Proben und dem höheren Ordnungsgrad der Polymerketten ein Zusammenhang besteht, der in der molekularen oder supramolekularen Struktur zu suchen ist.

Bei den Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften von bei 0 °C synthetisierten Template-Proben im Vergleich zu früheren Untersuchungen an Raumtemperatur-Proben konnte ebenfalls auf eine verbesserte Ordnung geschlossen werden. Die Erhöhung des Drucks bewirkt eine bessere Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen und einen Anstieg der Lokalisierungslänge. Das Ordnungsmodell Template-synthetisierter Proben, nach dem die in den Poren der Template-Membran synthetisierten Polymerröhren aus einer hochgeordneten Wandschicht bestehen und die Ordnung der Polymerketten mit zunehmendem Abstand von der Außenfläche der Röhren nach innen hin abnimmt^{6,114}, steht in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

Aufbauend auf den Folgerungen aus der Druckabhängigkeit spektraler Charakteristiken von PPYplain und den theoretischen Betrachtungen bezüglich der Ladungsträgereigenschaften (vgl. Abschnitt 5.4) soll im weiteren die Natur der Ladungsträger und mögliche Rückschlüsse auf die Ordnung in den Template-Proben erörtert werden.

6.4.2 Eigenschaften der Ladungsträger und Ordnung der Polymerketten

Die Template-Proben zeigen eine kontinuierliche Änderung des Verhaltens der ladungsträger-sensitiven Banden im Ramanspektrum. Die Änderungen setzen bei geringer Druckerhöhung ein, und bis zum höchsten untersuchten Druck wurde eine lineare Abhängigkeit der Bandenpositionen und der relativen Intensitätsverhältnisse gefunden. Entsprechend den Phasendiagrammen für longitudinale und transversale Ladungsträger (Abschnitt 5.4) kommen bei hochdotierten Proben und unter der Voraussetzung einer Coulombabstoßung zwischen den Ladungsträgern von $U/E_b < 2.35$ ¹⁰⁴ nur longitudinale Bipolaronen als Ladungsträger in Frage. Bei den Template-Proben wurde das für Polypyrrol maximal mögliche Dotierniveau von 33 % erreicht. Demzufolge liegen in den Template-Proben vorwiegend Bipolaronen longitudinalen Charakters vor. Für PPYplain konnte anhand der Resultate der optischen Messungen unter hohem Druck ebenfalls gezeigt werden, daß die Ladungsträger in diesen Proben longitudinalen Charakter besitzen müssen.

Das Einsetzen spektraler Änderungen bei geringem Druck zeigt, daß sowohl Polaronen als auch Bipolaronen in den Template-Proben nebeneinander existieren. Ein Teil der Polymerketten befindet sich daher nahe des Phasenübergangs von Bipolaronen zu Polaronen, die Bindungsenergien von Polaronen und Bipolaronen sind in diesen Bereichen vergleichbar groß. Geringe Änderungen reichen daher aus, um eine Verschiebung des Gleichgewichts über die Phasengrenze zu bewirken.

Bei den Template-Proben konnte anhand der IR-Charakteristik nachgewiesen werden, daß sie einen höheren Anteil an Polaronen als die Plain-Probe besitzen. Vergleiche zwischen dem Spektrum der Template-Probe PPY400/40 bei Normaldruck und dem Spektrum von PPYplain bei 1.0 GPa zeigten

eine sehr große Ähnlichkeit. Das Gleichgewicht zwischen Polaronen und Bipolaronen bei Normaldruck ist in der Template-Probe daher gegenüber der Plain-Probe zugunsten der Polaronen verschoben. Trotz dieses höheren Anteils an Polaronen liegt jedoch ein genügend großer Anteil der Ladungsträger in Form von Bipolaronen vor, so daß über den gesamten untersuchten Druckbereich eine Dissoziation beobachtet werden kann. Dies bedeutet, daß in den Template-Proben im Vergleich mit PPYplain eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten von Polaronen vorliegt, aber aufgrund der Linearität der Druckabhängigkeit der Bandenverschiebung und der Intensitätsverhältnisse bis zum höchsten beobachteten Druck trotzdem die Bipolaronen auch in den Template-Proben einen großen Anteil der Ladungsträger stellen. Dies wird durch die Betrachtung der UV-Vis-NIR-Absorption von PPYplain (Abschnitt 5.1) und die Ähnlichkeit der IR-Spektren von PPY400/40 bei Normaldruck und PPYplain bei 1.0 GPa unterstützt. Das Spektrum der optischen Absorption von PPYplain bei 1.0 GPa weist gegenüber dem Normaldruckspektrum der Probe nur eine relativ geringe Änderung auf. Bei einem Druck von 1.0 GPa dominieren bei PPYplain noch immer Bipolaronen. Dies weist darauf hin, daß auch in den Template-Proben Bipolaronen die vorherrschende Ladungsträgerart stellen.

Anhand dieser Ergebnisse lassen sich aus dem Modell longitudinaler Ladungsträger (vgl. Abschnitt 5.4) weitere Rückschlüsse ableiten. Insbesondere die aus den Messungen abgeleitete höhere Ordnung der Polymerketten für die Template-Proben gibt weitere Hinweise auf grundlegende Probeneigenschaften. Durch die höhere Ordnung wird die Verteilung der Dotandionen in den Proben und dadurch der Abstand zwischen den Ionen gegenüber ungeordneten Proben beeinflusst. Der Abstand hat Auswirkungen auf die Bildungsenergien der Bipolaronen E_{bp} und die Austauschenergie $|2J|$. Diese ist definiert als Differenz zwischen dem Singulett-Zustand (Bipolaronen) und dem Triplett-Zustand (vollständig getrennte Polaronen) der Ladungsträger, $|2J| = |E_{\text{Singulett}} - E_{\text{Triplett}}|$.

Im Fall genügend großer Coulombabstoßung ($U > U_t$) nimmt die Austauschenergie exponentiell mit dem Abstand zwischen den Dotandionen D ab, $|J_e| = |2J^{-2(D-2)}|$. D ist dabei auf die Ausdehnung eines Polarons normiert. Für eine Dissoziation, die bereits bei geringer Druckerhöhung einsetzt, muß mindestens für ein Teil der Polymerketten der Abstand D so groß sein, daß sich das System im Bereich des exponentiellen Abklingens der Austauschenergie $|2J|$ befindet, $2 < D < D_{crit}$. Für $D < 2$ dominieren Bipolaronen, für $D > D_{crit}$ liegen Polaronen vor. Mit zunehmendem Druck verringert sich die Austauschenergie. Der kritische Abstand D_{crit} , oberhalb dessen die Ladungsträger als getrennt angesehen werden können, wird dadurch zu kleineren Werten D verschoben.

Zur Bewertung der Template-Proben werden die Verteilungsfunktionen für den Dotandabstand für besser geordnete und weniger gut geordnete Proben (PPYplain) miteinander verglichen. Die Verteilungsfunktion der Dotandionen bedingt eine Verteilungsfunktion der Bipolaronenenergien. Das Maximum der Verteilung der Bipolaronenenergien korrespondiert abhängig von der Coulombabstoßung U und der Wechselwirkung zwischen Ladungsträger und Dotandionen U_d , beide bezogen auf E_b , mit einem Dotandabstand D_{ord} . D_{ord} liegt in einem der Bereiche $D < 2$, $2 < D < D_{crit}$ oder $D > D_{crit}$. Hierdurch wird das Verhältnis von Bipolaronen zu Polaronen bei Normaldruck festgelegt. Für Proben mit höherer Ordnung der Polymerketten ist eine andere, schmalere Verteilung der Dotandionenabstände als für weniger geordnete Proben zu erwarten. Dementsprechend ist ebenfalls eine schmalere Verteilung der Bipolaronenenergien E_{bp} zu erwarten. Dies führt zu gegenüber der ungeordneten Probe veränderten Intensitätsverhältnissen der Banden, die durch die Ladungsträgerpräsenz beeinflusst werden.

Im Falle von $D_{ord} > D_{crit}$ liegt bereits bei Normaldruck die Mehrheit der Ladungsträger als Polaronen vor. Eine Erhöhung des Drucks bewirkt dann nur eine geringe Änderung der spektralen Charakteristik. In den anderen beiden Fällen ist die relative Lage von D_{crit} bezogen auf D_{ord} von größerer Bedeutung. Durch die druckinduzierte Verschiebung von D_{crit} zu kleineren Werten nähern sich beide Werte mit steigendem Druck. Liegt D_{ord} bei Normaldruck in der Nähe von D_{crit} setzt mit geringer Erhöhung des Drucks die Dissoziation der Bipolaronen ein. Der Druck p_{ord} wird dabei als der Druck definiert, bei dem eine lineare Zunahme des Polaronenanteils einsetzt. Bei $D_{ord} < 2$, kommt es mit steigendem Druck nur zu geringen spektralen Änderungen. Die spektrale Charakteristik ändert sich erst bei einem hohen Druck p_{ord} zugunsten eines typischen von Polaronen dominierten Spektrums, wenn sich durch die Verringerung der Austauschenergie D_{crit} an D_{ord} annähert. Bei Drücken $p \gg p_{ord}$ sind dann nur noch geringe Änderungen zu erwarten, da die Mehrzahl an Bipolaronen bereits dissoziiert ist. Die Höhe von

p_{ord} wird daher durch die Lage von D_{crit} und D_{ord} bei Normaldruck bestimmt. Sie ist damit ein Maß für die Lage des Maximums der Verteilungsfunktion.

Neben der Höhe des Drucks, der die Lage des Maximums der Verteilungsfunktion bestimmt, kann aus der Änderungsrate der Intensitätsverhältnisse auf die Breite der Verteilung geschlossen werden. Die Änderungsrate der Spektren von einer Bipolaronen-dominierten zu einer Polaronen-dominierten Charakteristik unter Druck hängt von der Breite der Verteilungsfunktion der Dotandabstände ab. Bei einer breiten Verteilungsfunktion wird ein Teil der Bipolaronen auch bei höheren Drücken noch vorliegen. Im Fall einer schmalen Verteilung setzt die Dissoziation bei p_{ord} ein und läuft dann mit einer hohen Rate ab. Die Beobachtung der Änderung des Verhältnisses von Bipolaronen zu Polaronen unter Druck in einem weiten Druckbereich liefert daher Anhaltspunkte für die Verteilung der Bipolaronenenergien. Die Abhängigkeit der Dissoziation von der Verteilung der Dotandabstände bietet ein mögliches Kriterium für die Beurteilung der Ordnung in der Probe. Durch Beobachtung der druckinduzierten Effekte können verschiedene Proben gegenübergestellt werden.

Bei den vorliegenden Template-Proben setzt die Dissoziation unmittelbar mit der Druckerhöhung ein. Die Dotandabstände liegen daher für einen Teil der Ketten in der Nähe von D_{crit} . Die Druckabhängigkeit der durch die Ladungsträger beeinflussten Banden ist im untersuchten Druckbereich linear, eine Verringerung der Dissoziationsrate konnte nicht beobachtet werden. Dies läßt den Schluß zu, daß in den Template-Proben nur eine kleine Verringerung der Breite der Verteilungsfunktion der Dotandabstände bewirkt wird und trotz der verbesserten Ordnung noch immer eine relativ breite Verteilung der Bipolaronenenergien vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit der früheren Feststellung (Abschnitt 6.2), daß trotz der verbesserten Ordnung der Template-Proben bei weiterer Druckerhöhung Änderungen zu beobachten sind und läßt sich auf den Einfluß des ungeordneten Teils in den Polypyrrol-Röhren zurückzuführen.

Aufgrund der gleichen Synthesebedingungen wie bei der Plain-Probe muß der höhere Polaronenanteil mit dem Einfluß der Template-Synthese zusammenhängen. Die Template-Synthese induziert auch eine höhere Ordnung in der Probe. Es soll nun geprüft werden, inwiefern sich die verbesserte Ordnung der Template-Proben und der höhere Polaronenanteil in diesen Proben im Rahmen des Modells longitudinaler Bipolaronen (vgl. Abschnitt 5.4) in Verbindung bringen lassen. Insbesondere spielt dabei der Abstand der Dotandionen eine Rolle, da sich Ordnungseffekte auf die Verteilung der Abstände zwischen den Dotandionen auswirkt. Hingegen bedeuten die gleichen Synthesebedingungen wie bei der herkömmlichen Synthese zunächst etwa gleiche Werte für die Coulombabstoßung und die Wechselwirkung zwischen den Dotandionen und den Ladungsträgern. Im Folgenden soll daher untersucht werden, welche Bedingungen für die Dotandionen vorliegen müssen, um die Beobachtungen erklären zu können.

Bei Normaldruck kann davon ausgegangen werden, daß der Abstand der Dotandionen von der Kette aufgrund gleicher chemischer Synthesebedingungen für Template- und Plain-Probe vergleichbar ist. Damit ist auch U_d für beide Proben vergleichbar. Bei gleicher Coulombabstoßung U wie in PPYplain folgt die Konstanz der Austauschenergie $2J$ und eine gleiche Lage für D_{crit} für Plain- und Template-Proben. U_d und U sind dabei auf die Kettendeformation E_b , D auf die Breite eines Polarons bezogen. Die Verringerung der Breite der Verteilungsfunktion der Dotandabstände bei gleicher Lage des Maximums führt dann zu einer Verringerung des Polaronenanteils. Abb. 6.22 veranschaulicht dies anhand der Abklingfunktion der Austauschenergie $|J_e|$, berechnet für PPYplain, und möglicher Verteilungsfunktionen für PPYplain und eine hypothetische Probe mit schmalerer Verteilungsfunktion. Für die Verteilungsfunktionen wurde ein Gauß-Profil angenommen. Die Lage des Maximums D_{ord} wurde unter der Vorgabe, daß die Mehrzahl der vorliegenden Ladungsträger Bipolaronen sind und im gesamten Druckbereich keine Abweichungen vom linearen Verhalten beobachtet wurde, mit $D_{ord} < D_{crit}$ und $D_{ord} \sim 3$ so festgelegt, daß sich bei Druckerhöhung ein nahezu linearer Zuwachs an Polaronen ergibt. Bei gleicher Lage von D_{crit} ist der Polaronenanteil der Probe mit schmalerer Verteilung geringer, im Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen. Für einen größeren Anteil an Polaronen ist daher eine Lage des Verteilungsmaximums bei größeren Abständen notwendig.

Zusammengenommen kann unter der Voraussetzung, daß sich die erhöhte Ordnung der Template-Proben vor allem auf die Verteilung der Dotandionen auswirkt, einerseits auf eine schmalere

Verteilung der Dotandabstände und andererseits auf eine Zunahme des mittleren Dotandabstands geschlossen werden.

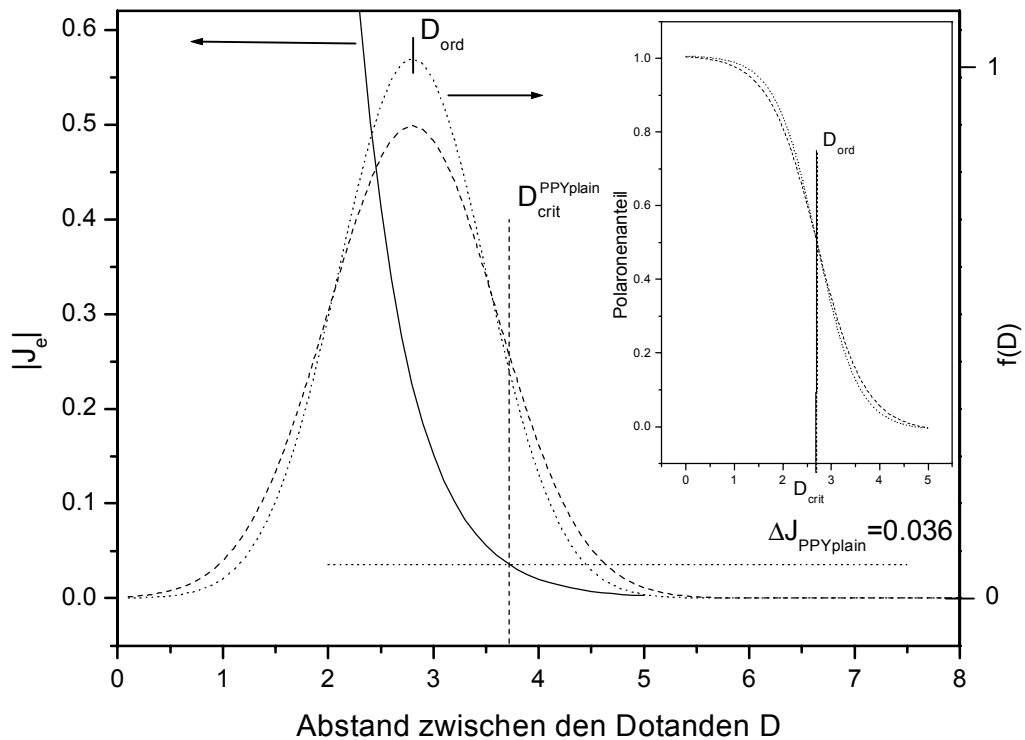


Abb. 6.22: Austauschenergie $|J_e|$ im Bereich $D > 2$ in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Dotandionen D (linke Achse, in Einheiten der Polaronenbreite L). ΔJ bezeichnet die Genauigkeitsgrenze, unterhalb derer die Ladungsträger als getrennte Polaronen vorliegen, D_{crit} den zu dieser Grenze gehörenden Dotandabstand (vgl. Abschnitt 5.4). Es sind zwei mögliche Verteilungsfunktionen der Dotandabstände mit Gauß-Profil dargestellt, die sich durch ihre Breite unterscheiden (rechte Achse). Die schmalere Verteilungsfunktion entspricht dabei einer im Vergleich besser geordneten Probe. Der Einsatz zeigt den Polaronenanteil in Abhängigkeit von D_{crit} bei konstantem ΔJ .

6.4.3 Schlußfolgerungen: Höherer Polaronenanteil und Ladungstransport höherer Dimension

Die Template-synthetisierten Polypyrrolproben wurden ausgehend von den Ergebnissen schwingungsspektroskopischer Messungen unter hohem Druck auf die Eigenschaften ihrer Ladungsträger untersucht. Die Betrachtung möglicher Phasenübergänge zwischen Bipolaronen und Polaronen zeigt, daß in den Template-Proben Bipolaronen, deren Wellenfunktionen entlang der Polymerkette aber nicht auf benachbarte Ketten ausgedehnt sind und somit longitudinalen Charakter besitzen, bei Normaldruck die dominierende Ladungsträgerart stellen. Die Bildungsenergien von Polaronen und Bipolaronen sind in den Template-Proben vergleichbar groß. Das Ladungsträgergleichgewicht ist in den Template-Proben gegenüber PPYplain jedoch zugunsten von Polaronen verschoben. Die experimentellen Befunde zeigen eine höhere Ordnung in den Template-Proben. Die Ordnung der Polymerketten hat Auswirkungen auf die Bildungsenergien der Bipolaronen. Eine höhere Ordnung führt zu einer schmaleren Verteilungsfunktion der Bildungsenergien. Da der Abstand zwischen den Dotandionen die Bildungsenergie der Ladungsträger direkt beeinflusst, stellt die Verteilungsfunktion der Dotandabstände ein Maß für die Verteilung der Bipolaronenenergien dar. Der

höhere Anteil von Polaronen in den Template-Proben korrespondiert mit einer schmalen Verteilung der Abstände zwischen den Dotandionen, dessen Maximum bei größeren Abständen liegt. Mit anderen Worten führt die größere Ordnung der Template-Proben zu einem größeren mittleren Abstand zwischen den Dotandionen. Trotz der besseren Ordnung liegt jedoch auch in den Template-Proben eine relativ breite Verteilung der Bipolaronenergien vor.

Das Ladungstransportverhalten der Template-Proben wird durch die Dissoziation der Bipolaronen mitbeeinflusst. Die verbesserten Transporteigenschaften unter Druck sind wie im Falle von PPYplain zunächst auf die Erhöhung der Lokalisierungslänge durch bessere Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen zurückzuführen. Im Vergleich mit PPYplain sind bei den Template-Proben mehrere Ursachen dafür verantwortlich. Die Überlappung wird durch die Template-induzierte und zudem durch die druckinduzierte Ordnung erhöht. Wie bei PPYplain wird diese verstärkte Überlappung durch die Zunahme voneinander unabhängiger Ladungsträger durch Dissoziation der Bipolaronen weiter gesteigert. Die in den Template-Proben festgestellte größere Ordnung und verbesserte Überlappung der Wellenfunktionen wird durch die geringere Druckabhängigkeit der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands bestätigt. Dieses Verhalten kennzeichnet bereits eine sehr gute Überlappung der Wellenfunktionen in den Template-Proben, so daß die druckinduzierten Effekte geringere Auswirkungen auf den elektrischen Ladungstransport haben. Dies wird durch die Beobachtung einer höheren Dimension des Mott Variable Range Hoppings bei Normaldruck in Template-Proben kurzer Synthesezeit und damit höherer Ordnung der Polymerketten, sowie das Auftauchen des Dimensionsübergangs von zwei- zu dreidimensionalem Verhalten bei geringerem Druck bei kurzen Synthesezeiten unterstützt.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß in den Template-Proben Bipolaronen mit longitudinalem Charakter vorliegen. Das Ladungsträgergleichgewicht ist gegenüber PPYplain zugunsten von Polaronen verschoben. Die höhere Ordnung der Template-Proben korrespondiert mit einem größeren Abstand zwischen den Dotandionen. Die durch die Template-Synthese erzielte Ordnung ist dabei noch nicht maximal und kann unter Druck weiter verbessert werden. Die Template-Synthese verstärkt die Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen der Ladungsträger und erhöht die Lokalisierungslänge. In Template-Proben kürzerer Synthesezeit wird dabei Mott Variable Range Hopping mit größerer Dimension bevorzugt.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden erstmalig optische Absorptions- und schwingungsspektroskopische Messungen an leitfähigem Polypyrrol unter hohem Druck durchgeführt. Hochdotiertes Polypyrrol gilt als Modellsubstanz für leitfähige Polymere mit nichtdegeneriertem Grundzustand. Das elektrische Transportverhalten in hochdotiertem Polypyrrol wird bei Normaldruck durch spinlose lokalisierte Ladungsträger doppelter Elementarladung, die Bipolaronen, bestimmt und kann durch Hopping-Modelle beschrieben werden. Die Ordnungs- und Dotierzustände in leitfähigen Polymeren lassen sich mit schwingungsspektroskopischen Methoden bestimmen. Die bei den vorliegenden Untersuchungen zusätzliche Verwendung hohen hydrostatischen Drucks ermöglicht die Beeinflussung charakteristischer physikalischer Parameter auf molekularer und supramolekularer Ebene, ohne eine thermische Anregung oder chemische Änderungen zu bewirken. Es konnte gezeigt werden, daß die vorgestellte Kombination spektroskopischer Untersuchungsmethoden mit der Hochdruckmethodik insbesondere die Möglichkeit bietet, den Einfluß der Struktur auf die mikroskopischen Eigenschaften und dadurch auch auf die Eigenschaften der Ladungsträger zu studieren. Durch unterschiedliche Synthesemethoden kann die Struktur beeinflußt werden.

Für diese Arbeit wurden herkömmlich und nach der von C. R. MARTIN entwickelten Template-Methode synthetisierte Polypyrrolproben, jeweils dotiert mit para-Toluolsulfonsäure, untersucht. Als optische Untersuchungsmethoden wurden Absorptionsspektroskopie im UV-Vis-NIR-Bereich, Raman- und Infrarotspektroskopie eingesetzt. Die spektralen Charakteristiken aller drei Methoden zeigen für beide Synthesarten bei Normaldruck typische Merkmale hochdotierten Polypyrrols. Die Erhöhung des Drucks bewirkt Änderungen der beobachteten Charakteristiken. Bei der UV-Vis-NIR-Charakteristik führt die Druckerhöhung zu einer Verschiebung und Intensitätsänderung der für Bipolaronen typischen Absorptionsbanden. Bei hohem Druck entspricht die gemessene Absorptionscharakteristik dem berechneten Bandschema von Polaronen in Polypyrrol. Die Ramancharakteristik wird durch resonanzverstärkte Banden, die der gleichen Schwingungsmode, aber verschiedenen Ladungsträgern zugeordnet sind, bestimmt. Das Intensitätsverhältnis dieser ladungsträgersensitiven Banden nimmt unter Druckerhöhung zugunsten von Banden, die den Polaronen zugeordnet sind, zu. Im niederfrequenten Bereich der IR-Spektren wird die Frequenzabhängigkeit des Untergrunds durch die Lokalisation der Ladungsträger bestimmt. Mit der Druckerhöhung nimmt der Einfluß der Lokalisation im Bereich der charakteristischen Banden ab. Bei den charakteristischen IR-Banden beeinflußt die Druckerhöhung die Bandenpositionen und Intensitäten sowohl durch Dotierung aktivierte, im undotierten Polypyrrol ursprünglich totalsymmetrische Banden, wie auch nicht-totalsymmetrische Banden.

Die beobachteten spektralen Änderungen bei Druckerhöhung wurden mit den jeweiligen Charakteristiken von Polypyrrol in unterschiedlich hohen Dotierniveaus verglichen. In Übereinstimmung aller Untersuchungsmethoden sind die bei hohem Druck beobachteten Spektren mit Spektren von Polypyrrol mit einem mittleren Dotierniveau vergleichbar. Da bei der Dotierung von Polypyrrol zunächst Polaronen gebildet werden, die bei hohem Dotierniveau zu Bipolaronen gepaart sind, weist die Analogie der Spektren bei hohem Druck und bei mittlerem Dotierniveau auf eine Zunahme des Polaronenanteils unter Druck hin.

Im Rahmen eines Isolator-Metall-Übergang-Modells (IMT) wurden die untersuchten Polypyrrolproben aufgrund der Frequenzabhängigkeit der Infrarot-Charakteristik bei kleinen Wellenzahlen auf der isolierenden Seite des Übergangs eingeordnet. Die Erhöhung des Drucks bewirkt eine Annäherung der Proben an den Übergang. Es wurde erstmals mit optischen Mitteln gezeigt, daß diese Annäherung kontinuierlich verläuft. Mit dem Druck läßt sich dabei die relative Lage des Systems bezüglich des Übergangs einstellen. Der Vergleich dieses mit optischen Mitteln beobachteten Druckverhaltens mit dem elektrischen Verhalten von Polypyrrolproben mit unterschiedlichem Ordnungsgrad zeigt, daß sowohl hoher Druck wie auch eine verbesserte Ordnung in den Proben analoge Änderungen auf molekularer und supramolekularer Ebene bewirken. Die Lage der Proben

bezüglich eines IMT kann daher mit der Natur der mehrheitlich vorkommenden Ladungsträgerart zusammenhängen.

Bei der Betrachtung von Ladungsträgern in real vorliegenden Materialien muß der Einfluß der Dotandionen und der benachbarten Ketten für die Stabilität der Ladungsträger berücksichtigt werden. Die Wechselwirkung der Dotandionen mit Bipolaronen führt zu deren Stabilisierung und wirkt der Coulombabstoßung der gepaarten Ladungsträger entgegen. Die Dotandionen können zudem als Brücke niedrigeren Potentials die Bildung von Bipolaronen aus Ladungsträgern auf benachbarten Ketten ermöglichen. Die Wellenfunktionen solcher transversaler Bipolaronen erstrecken sich nicht nur entlang der Polymerkette (longitudinaler Charakter) sondern auch über die Dotandionen auf die benachbarte Kette (transversaler Charakter). Die Ladungsträger in PPY(pTS⁻) Plain- und Template-Proben sind, wie aus theoretischen Betrachtungen der möglichen Phasenübergänge zwischen Bipolaronen longitudinalen oder transversalen Charakters in Polaronen geschlossen werden konnte, longitudinaler Natur. Die stabilisierende Wechselwirkung zwischen den Dotandionen und den Bipolaronen ist dabei begrenzt und läßt sich unter Druck nicht beliebig erhöhen. Unvoreingenommen kann erwartet werden, daß sich durch die Druckerhöhung die Abstände zwischen den Ketten verringern und demzufolge auch die attraktive Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Dotandionen erhöht wird. Gleichzeitig wird jedoch mit steigendem Druck die Coulombabstoßung der gebundenen Ladungsträger erhöht. Die druckabhängigen Untersuchungen zeigen, daß die Erhöhung der Coulombabstoßung die stabilisierende Wirkung der Dotandionen in den Proben überwiegt und ein Teil der Bipolaronen in ungekoppelte Ladungsträger dissoziiert.

Die untersuchten Proben befinden sich energetisch in der Nähe des Bipolaronen-Polaronen-Phasenübergangs, wie die unmittelbar mit dem Druck einsetzende Dissoziation der Bipolaronen zeigt. Dies legt vergleichbare Bildungsenergien der beiden Ladungsträgerarten nahe. Die auch bei hohem Druck beobachtete Dissoziation läßt auf eine breite Verteilung der Bildungsenergien schließen. Diese wurde mit der Verteilung der Dotandionen in den Proben korreliert. Die druckbedingte Verringerung der Energiedifferenz zwischen Bipolaronen- und Polaronenzuständen, die sog. Austauschenergie, die für die Dissoziation notwendig ist, verschiebt den kritischen Abstand zwischen den Dotandionen, oberhalb dessen ausschließlich Polaronen existieren, zu kleineren Werten. Die Verschiebung des kritischen Abstands mit dem Druck tastet dabei die Verteilung der Dotandionen ab. In den untersuchten Proben konnte bis zum höchsten untersuchten Druck von ca. 5 GPa keine Abnahme der Dissoziationsrate beobachtet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen der optischen Absorption, die auf einen Zustand der Probe analog einem mittleren Dotierniveau hindeuten. Bei weiterer Druckerhöhung kann daher eine weitere Dissoziation erwartet werden.

Diese Ergebnisse liefern wichtige Beiträge zu den aktuellen Diskussionen über die Stabilität und Natur der Ladungsträger in leitfähigen Polymeren. STREET ET AL.²⁴ betonten bereits Mitte der 1980er, daß ein wesentlicher Beweis der Existenz von Bipolaronen in leitfähigen Polymeren mit nichtdegeneriertem Grundzustand die direkte Beobachtung der Kombination von Polaronen zu Bipolaronen ist, und FESSER ET AL.⁹⁷ wiesen theoretisch die Möglichkeit eines solchen Übergangs nach. Bisher konnte nicht schlüssig geklärt werden, ob in Polypyrrol die Bildung von Bipolaronen oder von Polaronen energetisch bevorzugt ist. Insbesondere die Wechselwirkung der Dotandionen und benachbarter Ketten mit den lokalisierten Ladungsträgern spielen für diese Beurteilung eine wichtige Rolle. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß Bipolaronen bei Normaldruck die Mehrzahl der Ladungsträger stellen und liefern den experimentellen Nachweis für den umgekehrten Effekt, die Dissoziation von Bipolaronen in Polaronen sowie für die vergleichbar großen Bildungsenergien für die beiden Ladungsträgerarten. Es wurde festgestellt, daß die Ladungsträger in PPY(pTS⁻) longitudinalen Charakter besitzen. Diese Resultate werden durch die derzeit in der wissenschaftlichen Gemeinde vorwiegend vertretene Ansicht einer Koexistenz von Bipolaronen und Polaronen in leitfähigen Polymeren mit nichtdegeneriertem Grundzustand unterstützt^{32,119,120}.

Das mit druckabhängiger Spektroskopie beobachtete Verhalten der Polypyrrolproben und die Interpretation unter der Betrachtung der Bindungsenergien von Bipolaronen und Polaronen bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Dotandionen und Ladungsträgern ermöglicht den Vergleich molekularer und supramolekularer Eigenschaften verschiedener Proben. Ein

Beispiel hierfür ist der Einfluß des Substrats bei ansonsten gleichen chemischen Synthesebedingungen. Dieses kann die Ordnung in den Proben durch das Aufprägen spezifischer Eigenschaften verbessern. Das Abtasten der Verteilungsfunktion der Dotandionen durch Erhöhung des Drucks ermöglicht dann Aussagen über die Ordnung. Hochgeordnete Proben weisen eine schmalere Verteilungsfunktion der Dotandabstände auf als ungeordnete Proben. Für diese ist daher eine größere Dissoziationsrate und ein geringerer Druck, bei dem nahezu alle Ladungsträger dissoziiert sind, zu erwarten.

Template-synthetisierte Polypyrrolproben besitzen im Vergleich zu herkömmlich synthetisierten Proben eine bessere Ordnung der Polymerketten. Diese Schlußfolgerung aus dem Vergleich der spektralen Charakteristiken mit Spektren von Proben, die bei niedrigerer Synthesetemperatur hergestellt wurden, und mit der Druckabhängigkeit der Spektren von PPYplain sowie den Ergebnissen des Ladungstransportverhaltens bei Druckerhöhung wird durch das bisher verwendete Modell hochgeordneter Wandschichten unterstützt. Nach diesem Modell besteht der innere Teil der Polypyrrol-Nanoröhren aus ungeordneten Polymerketten, der von einer Wandschicht geordneten Materials umgeben ist. Für die Template-Proben konnte aus Änderungen von Bandenintensitäten der Schwingungsspektren unter Druck auf eine ähnlich große Dissoziationsrate der Bipolaronen wie in PPYplain geschlossen werden. Es wurden auch beim höchsten Druck noch spektrale Änderungen festgestellt, die auf eine Dissoziation schließen lassen. Die besser geordneten Template-Proben besitzen daher eine Verteilungsfunktion der Abstände Zwischen den Dotandionen mit im Vergleich zu PPYplain geringerer Breite. Als ein wesentliches Merkmal der Template-Proben wurde festgestellt, daß die Template-Synthese zu einem höheren Anteil der Polaronen an der Gesamtladungsträgerzahl führt. Dies konnte mit einem größeren gegenseitigen Abstand der Dotandionen entlang der Ketten erklärt werden.

Die bessere Ordnung der Template-Proben läßt sich auch aus der Druckabhängigkeit der Parameter im Mott Variable Range Hopping ablesen. Die den Ladungstransport im Hoppingprozeß beschreibende charakteristische Dimension nimmt bei Normaldruck mit abnehmender Synthesezeit der Proben zu. In den Proben kurzer Synthesezeit dominiert bei Normaldruck ein zweidimensionaler Hoppingprozeß. Bei Druckerhöhung findet bei allen Proben ein Übergang zu dreidimensionalem Verhalten statt. Dieser Übergang liegt bei Proben mit kürzerer Synthesezeit bei kleineren Drücken. Die besser geordneten Proben zeigen demnach eine geringere Druckabhängigkeit als solche mit einem größeren Anteil an ungeordneten Ketten.

Die Lokalisierungslänge der Ladungsträger nimmt durch die Template-Synthese zu. Die Zunahme läßt sich auf die bessere Ordnung und die stärkere Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen in den Proben zurückführen. Proben kürzerer Synthesezeit weisen eine größere Lokalisierungslänge auf. Durch die Erhöhung des Drucks nimmt ebenfalls die Lokalisierungslänge zu. In hochgeordneten Proben überlappen die Wellenfunktionen bereits bei Normaldruck in starkem Maß, so daß bei einer Druckerhöhung nur geringe Änderungen der Lokalisierungslänge und des Hoppingprozesses erwartet werden können. Dies wird durch die geringere Druckabhängigkeit der kurzsynthetisierten Proben bestätigt.

Aus der Zusammenfassung der Ergebnisse der elektrischen Messungen wurde das bisher verwendete Modell hochgeordneter Wandschichten erweitert. Die Polypyrrol-Nanoröhren sind aus Schalen aufgebaut, die unterschiedliches Ladungstransportverhalten bezüglich der Hopping-Dimension und der Größe der Leitfähigkeit zeigen. Diese Schalen gehen dabei kontinuierlich ineinander über. Die experimentell beobachtbare Leitfähigkeit wird durch die dominierende Schale bestimmt. Andere Schalen tragen zwar ebenfalls zur Leitfähigkeit bei, werden aber durch die dominierende Schale überdeckt.

Für den Ladungstransport in allen untersuchten Polypyrrolproben ist nach den Erkenntnissen der spektroskopischen Untersuchungen unter Druck auch die Dissoziation der Bipolaronen von Bedeutung. Durch die Dissoziation erhöht sich die Anzahl der voneinander unabhängigen Ladungsträger, die zum Ladungstransport beitragen können. Hierdurch wird effektiv die Ladungsträgerdichte auf den Polymerketten erhöht und durch die stärkere Überlappung der Wellenfunktionen der Ladungstransport verbessert.

In der vorliegenden Arbeit wurden auf experimenteller Basis mehrere Hinweise für einen Übergang zwischen Bipolaronen und Polaronen gefunden. Die Beobachtungen unterstützen die Annahmen der Koexistenz von Bipolaronen und Polaronen und vergleichbar großer Bildungsenergien für beide Ladungsträgerarten in leitfähigen Polymeren mit nichtdegeneriertem Grundzustand und Bipolaronen als Hauptladungsträger bei Normaldruck. Es wurde am Beispiel von Polypyrrol als Modellspezies für diese Klasse der Polymere gezeigt, daß durch die Kombination von Hochdruckmethodik und spektroskopischen Techniken Kenntnisse über die Stabilität und die Natur der Ladungsträger sowie über den Ordnungszustand in den Proben gewonnen werden können. Diese Kenntnisse tragen zum besseren Verständnis der Beziehung zwischen der molekularen und supramolekularen Struktur des Polymers und seinen optischen und elektronischen Eigenschaften bei. Die druckabhängige Spektroskopie bietet eine ausgezeichnete Möglichkeit Unterschiede der intrinsischen Eigenschaften verschiedener Proben, insbesondere solcher mit gleicher chemischer Synthese aber unterschiedlichen physikalischen Synthesebedingungen, aufzuzeigen, wie anhand von herkömmlich synthetisierten und verschiedenen nach der Template-Methode synthetisierten Polypyrrolproben demonstriert wurde.

8 Ausblick

In Erweiterung und Ergänzung der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zu Ladungsträgereigenschaften in leitfähigem Polypyrrol ergeben sich aus den Resultaten mehrere interessante Fragestellungen, die das physikalische Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen weiter vertiefen.

In Konsequenz der vorliegenden Ergebnisse sind Untersuchungen bei noch höheren Drücken sehr interessant. Es ist zu erwarten, daß sich die spektralen Charakteristiken weiter zugunsten von Polaronen ändern. Dies sollte sich in einem Abklingen der Dissoziationsrate ausdrücken. Nach dem Modell des Isolator-Metall-Übergangs sollten die Proben durch sehr hohen Druck auf die metallische Seite des Übergangs geschoben werden und die Charakteristiken von Proben der metallischen Seite zu beobachten sein. Weiter von Interesse sind Untersuchungen von Template-Proben mit kleinerem Außendurchmesser, die nach dem Modell hochgeordneter Wandschichten eine höhere Ordnung im Vergleich zu Template-Proben größerer Durchmesser aufweisen, sowie Proben dotiert mit anderen Dotanden. Insbesondere kann bei kleinen Dotandionen die Wechselwirkung der Ladungsträger mit benachbarten Ketten groß genug sein, um den Wellenfunktionen zusätzlich eine transversale Komponente zuzufügen.

Um den Einfluß der Ordnung auf die molekularen und supramolekularen Eigenschaften eingehender zu studieren, ist die Untersuchung von Proben, die auf anderen hochorientierten Substraten synthetisiert wurden, von besonderem Interesse. Verschiedene Materialien eignen sich für diese Experimente besonders gut, da die Ordnung des Substrats eingestellt werden kann. Ein solches Material stellt PTFE dar, bei dem durch Verstrecken bzw. Aufbringen einer ultradünnen Schicht auf Glas der Ordnungsgrad variiert werden kann. Diese Substrate dienen als Template, durch die ein höherer Ordnungsgrad in den Polypyrrolproben analog der Template-Methode nach C. R. MARTIN induziert wird.

Eine direkte Methode zur Bestimmung der Natur der Ladungsträger sind Messungen der Elektronenspinresonanz. Durch die Dissoziation der Bipolaronen unter Druck ist eine Erhöhung des ESR-Signals zu erwarten. Für die Durchführung solcher Messungen ist eine komplizierte Meßtechnik notwendig, die nur in wenigen Forschungsgruppen weltweit zur Verfügung steht.

Die Anwendung der in dieser Arbeit benutzten Methoden auch auf andere leitfähige Polymere mit nichtdegeneriertem Grundzustand und Bipolaronen als Hauptladungsträger bei Normaldruck ist ein Aspekt dem weitere Beachtung geschenkt werden sollte. Insbesondere Polythiophene stellen aufgrund ihrer chemisch ähnlichen Struktur mögliche Kandidaten dar. Sie wurden bisher ebenfalls sehr ausführlich charakterisiert und in verschiedenen Ordnungszuständen hergestellt, analog zu Polypyrrol ist die Natur der Ladungsträger jedoch nicht schlüssig nachgewiesen.

Erste Versuche zur Herstellung und Charakterisierung hochorientierter Polypyrrolproben auf PTFE-Substrat wurden bereits in Angriff genommen. Ebenfalls wurde zur Erarbeitung der ESR-Thematik vom Autor dieser Arbeit ein Projektvorschlag erarbeitet, der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft positiv beschieden wurde. Vorläufige Messungen zu dieser Thematik im Rahmen des Projekts wurden in Zusammenarbeit mit der BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY, PROVO, UTAH, USA bereits durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde zunächst ein neuartiger Druckmarker für ESR-Untersuchungen unter hohem Druck charakterisiert. Die Arbeiten werden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts im Frühjahr 2001 in den USA fortgeführt.

Anhang: Struktur und Filmbildung von Polypyrrol-Nanoröhren

In diesem Abschnitt werden die äußere Erscheinungsform von Polypyrrol-Nanoröhren und deren innerer Aufbau wie Wandstärke und Homogenität beschrieben. Es werden die mechanischen Eigenschaften einzelner Röhren sowie die daraus resultierenden Filmbildungseigenschaften diskutiert. Untersuchungen zur Teilkristallinität ergänzen die phänomenologischen Untersuchungen. Die Eigenschaften werden in Abhängigkeit von der Synthesezeit und dem Porendurchmesser bzw. -dichte der Template-Membran diskutiert. Als Untersuchungsmethoden dienten raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen.

A Strukturelle Eigenschaften

A.1 Untersuchung der äußeren Form und Oberflächenstruktur

Das äußere Erscheinungsbild der aus der Membran freigesetzten Röhren wird durch die Eigenschaften der verwendeten Template-Membran beeinflusst. Der Außendurchmesser wird durch den Porendurchmesser und die Länge durch die Dicke der Membran und den Winkel der Porenachse zur Oberflächennormalen (vgl. Kapitel 4) bestimmt. Abb. A.1 zeigt eine einzelne Röhre, die in einer Membran mit 1 μm -Poren synthetisiert wurde. Die Länge beträgt ca. 6 μm . Auf der Röhre sind senkrecht zur Röhrenachse Einschnürungen mit einem Abstand von ca. 200 nm erkennen. Sie sind ein Hinweis auf die Übernahme der Struktur der Porenwand und vermutlich auf das Verstrecken der Polycarbonat-Membran während des Herstellungsprozesses zurückzuführen. Durch das Verstrecken werden die kristallinen Regionen der Membran ausgerichtet, die während des nachfolgenden Ätzverfahrens langsamer als die amorphen Bereiche zwischen diesen Regionen geätzt werden⁴⁰. Die hakenförmigen Enden entstanden durch das mechanische Entfernen der Polypyrrol-Oberflächenschichten mit Kim-Wipes-Tüchern in Schleifrichtung.

Herstellungsbedingt kann es Abweichungen der Porendurchmesser vom Nominalwert geben⁵⁴. Die in Abb. A.1 gezeigte Röhre mit Nominaldurchmesser 1000 nm besitzt einen Außendurchmesser von lediglich 950 nm. Ebenso kann der Porendurchmesser über die Gesamtlänge variieren, was zu nicht vollständig zylindrischen Röhren führt. Abb. A.2 zeigt den Querschnitt der Röhre aus Abb. A.1 und das Durchmesserprofil. Im mittleren Bereich der Röhre besitzt diese einen nahezu konstanten Durchmesser, der sich zu den Enden hin verjüngt. Weitere REM-Aufnahmen zeigen ähnliche, jedoch nicht einheitliche Änderungen des Durchmessers über die Länge der Röhre (siehe nachfolgende Abbildungen). Eine prinzipiell zigarrenartige Form, wie sie von DUCHET ET AL. aus ihren Experimenten geschlossen wird¹²¹, konnte nicht bestätigt werden.

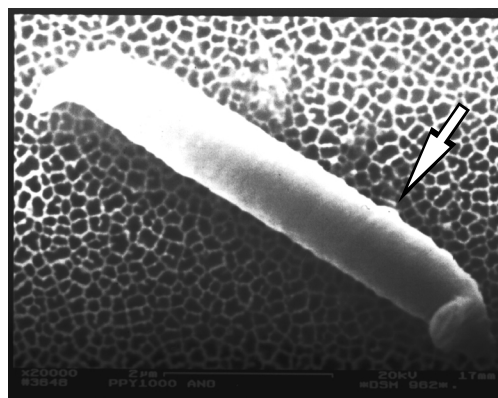


Abb. A.1: REM-Aufnahme einer aus einer PC1000-Membran freigesetzten einzelnen Polypyrrol-Röhre. Der Außendurchmesser beträgt in der Mitte etwa 950 nm.

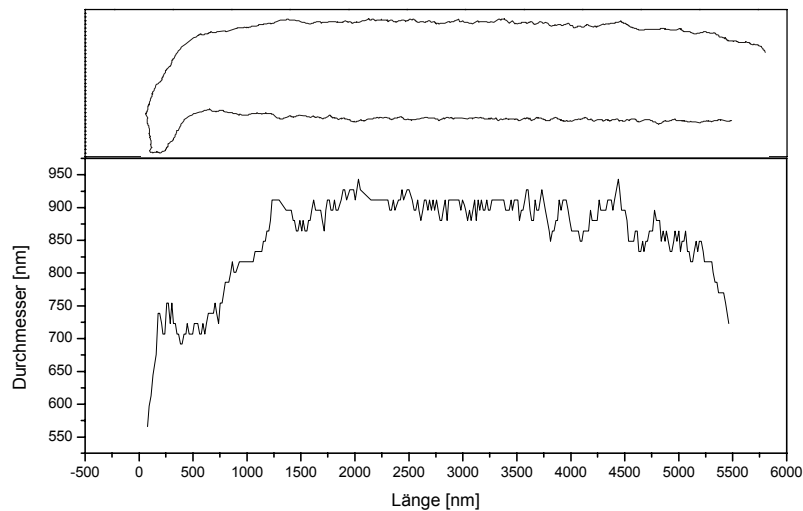


Abb. A.2: Durchmesserprofil der in Abb. A.1 dargestellten Einzelröhre. Oben: Querschnittsansicht; unten: Durchmesserprofil.

Abb. A.1 zeigt im unteren rechten Drittel am oberen Rand der Röhre eine kleine Blase (Pfeil). Diese Variation kann durch das Ätzverfahren entstehen. In solchen Polymer-Blasen wurde ein hoher teilkristalliner Anteil beobachtet¹²².

Bei verschiedenen Synthesen konnten bei Röhren Außendurchmesser festgestellt werden, die größer als der ursprüngliche Porendurchmesser inklusive der angegebenen Fehlertoleranz waren. Tabelle A.1 zeigt, daß diese Röhrenexpansion mit längerer Synthesedauer zunimmt. Bei sehr kleinem Porendurchmesser (50 nm) ist der Effekt auffallend stärker als bei größeren. Es kann daraus geschlossen werden, daß das Polypyrrol die umgebende Polycarbonat-Matrix mit zunehmender Synthesedauer und damit zunehmendem Anteil an Polypyrrol verdrängt. Hierdurch können wie im Falle der Röhren mit 50 nm Durchmesser Röhren entstehen, deren Wände so stark sind wie der ursprüngliche Porendurchmesser.

DUCHET ET AL.¹²¹ stellten einen analogen Effekt bei ihren Untersuchungen zur Herstellung vollständig gefüllter Polypyrrol-Röhren fest. Der Syntheseprozess bei Zimmertemperatur wurde dabei zweimal

Nominaler Porendurchmesser [nm]	Synthesedauer [h]	Wandstärke [nm]	Realer Außendurchmesser [nm]	Max. Abweichung vom Nominalwert	
				absolut	prozent.
50 ± 10	1	42 ± 7	100 - 120	70	140 %
200 ± 40	1	50 ± 10	185 - 280	80	40 %
200 ± 40	3	60 ± 10	200 - 300	100	50 %
200 ± 40	6	90 ± 10	240 - 370	170	85 %
400 ± 80	1	60 ± 10	400 - 530	130	33 %
1000 ± 200	1	100 ± 20	1250-1600	600	60 %

Tabelle A.1: Nominaler und realer Außendurchmesser von Template-synthetisierten Röhren in Abhängigkeit vom Porendurchmesser und von der Synthesedauer. Wandstärken und Außendurchmesser wurden mit TEM-Aufnahmen nach Auflösen der PC-Membran bestimmt; Synthesetemperatur: 0 °C.

nach 5 min unterbrochen, um die Monomer- und die Oxidationslösung zu erneuern. Als mögliche Erklärung schlagen die Autoren vor, daß bei jeder Erneuerung der Lösungen frische Monomere durch die bereits gebildete dünne Polymerröhre diffundieren und sich an den anionischen Stellen der Porenwand, an denen die Oxidation und Polymerisation stattfindet, anlagern. Mit steigender Konzentration der Pyrroleinheiten zwischen der Porenwand und dem bereits vorhandenen Polymer lösen die Monomere die Membran etwas auf¹²¹ und erlauben so eine Vergrößerung des Außendurchmessers. Die Synthese findet nun sowohl auf der Innenseite wie auch auf der Außenseite der Röhre zwischen dem Polypyrrol und der PC-Membran statt.

Diese Interpretation wird durch die vorgestellten Ergebnisse ergänzt. Die Synthese wurde bei den Proben kontinuierlich ohne den Austausch der Lösungen durchgeführt, die Ausgangskonzentrationen an Monomer- und Oxidationsmittel nehmen im Verlauf der Synthese ab. Trotzdem konnte weiteres Polypyrrol gebildet werden und eine Röhrenexpansion durch Vergrößerung des Außendurchmessers stattfinden. Die Ergebnisse der 50 nm-Röhren zeigen, daß trotz der letztlich durch die zunehmende Wandstärke sehr engen Öffnung die Diffusion in die Pore ausreicht, um sowohl innerhalb wie auch an der Grenzschicht der Polypyrrol-Röhre zur PC-Membran eine oxidative Polymerisation herbeizuführen. Die Röhrenexpansion ist für gleiche Synthesenzeiten in absoluten Werten um so größer, je größer der Porendurchmesser ist (Tabelle A.1). Sie hängt direkt vom Diffusionsvermögen in die Pore ab, ist der Syntheszeit proportional und nur von den Anfangskonzentrationen, nicht jedoch von der Erneuerung der Lösungen, abhängig. Monomere und Oxidationsmittel können demnach sowohl durch die mögliche Deckelung wie auch durch die bereits vorhandenen Röhrenwände diffundieren.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß die äußere Form der Röhren durch die Länge der Poren und den Porendurchmesser bestimmt wird. Die Struktur der Porenwände wird dabei auf die Polymerröhren übertragen. Mit zunehmender Syntheszeit tritt eine Röhrenexpansion, eine Vergrößerung des Außendurchmessers über den Durchmesser der Pore hinaus, auf. Die Stärke der Röhrenexpansion hängt von der Porengröße ab. Bei der Untersuchung polymerer Nanoröhren ist daher eine Charakterisierung mittels REM oder TEM und die Bestimmung der Dimensionen nach der Synthese notwendig.

A.2 Untersuchungen der inneren Struktur

Die innere Struktur der Polymerröhren wurde mit transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht. Abb. A.3a) zeigt in PC400 bei 0 °C synthetisierte Röhren mit einer

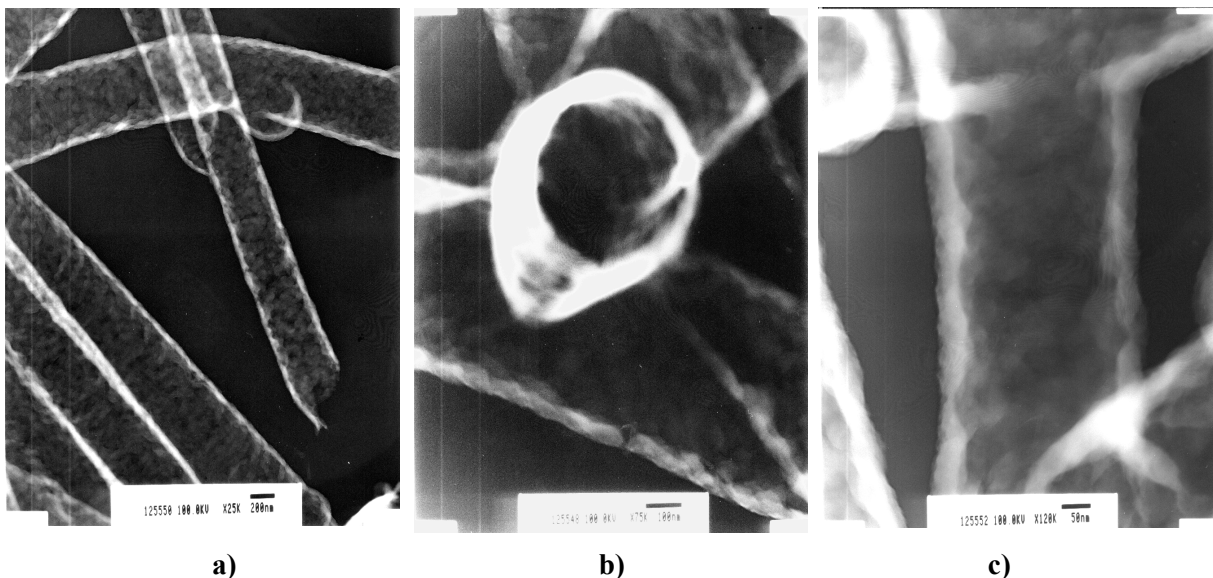


Abb. A.3: Polypyrrol-Röhren in PC400 bei 0 °C synthetisiert, Syntheszeit 40 min.

Syntheszeit von 40 min. Der Außendurchmesser der abgebildeten Röhren beträgt zwischen 430 und 570 nm. Die Wandstärke der Röhren ist sehr gut erkennbar über die gesamte Länge der einzelnen Röhre nahezu konstant. Sie liegt für verschiedene Röhren zwischen 45-60 nm und ist unabhängig vom realen Außendurchmesser. Bei den Röhren unten links im Bild sind Streifen quer zur Röhrenachse zu erkennen. Diese korrespondieren mit den Einschnürungen, die an den Außenseiten der Röhren zu erkennen sind (Abb. A.1) und sind Stellen mit höherer Polymerdichte. In Abb. A.3c) ist auf der Detailaufnahme eine wolkenartige gleichförmig über die Röhre verteilte Struktur zu erkennen. Die Aufnahmen zeigen, daß die Polymerisation zunächst an den Porenwänden beginnt und gleichzeitig an verschiedenen Stellen stattfindet. Die wolkenartige Struktur läßt vermuten, daß es zunächst zu einer Inselbildung kommt, möglicherweise durch örtliche Schwankungen in der Monomerkonzentration oder durch starken lokalen Verbrauch der Monomere bei der Polymerisation. Mit fortschreitender Synthesedauer wachsen die einzelnen Inseln zusammen.

In Abb. A.4 sind TEM-Aufnahmen der gleichen Synthese jedoch mit längerer Syntheszeit (4.5 h) abgebildet. Bei dieser längeren Syntheszeit ist die Wandstärke über die gesamte Länge hinweg ebenfalls gleichförmig (a). Der Außendurchmesser der Röhre in Teilbild b) beträgt im mittleren Bereich ca. 640 nm, im verjüngenden Bereich ca. 570 nm. Etwa links der Mitte ist ein scharfes Dreieck erkennbar, das auf einen Porendefekt zurückzuführen ist. Die Wandstärke beträgt in der gesamten Röhre, unabhängig vom Außendurchmesser, ca. 180 nm. Für verschiedene Röhren variiert sie zwischen 140 und 180 nm. Bei wesentlich längerer Syntheszeit (63 h, Abb. A.5) wird innerhalb der Röhre (Außendurchmesser 520-620 nm) weiteres Polymer gebildet. Dabei kann ein schmaler Kanal bestehen bleiben (Teilbild a), der sich mit konstantem Durchmesser durch die gesamte Röhre zieht. Die Wandstärke beträgt ca. 250 nm.

Abb. A.6a)-c) stellt Röhren synthetisiert in Poren mit 50 nm Nominaldurchmesser dar. Bei kurzer Syntheszeit (40 min, Teilbild a) beträgt der Außendurchmesser bereits ca. 110 nm mit unregelmäßiger Wandstärke. Bei 4.5 h Synthesedauer (b) erscheinen die Wände durchgängiger, und nach Ablauf von 63 h (c) sind die Röhren nahezu vollständig gefüllt. Die unregelmäßige Struktur kann Folge lokaler Defizite an Monomeren sein, die durch den Diffusionsprozeß nicht sofort ausgeglichen werden und dadurch die Inselbildung verstärken können.

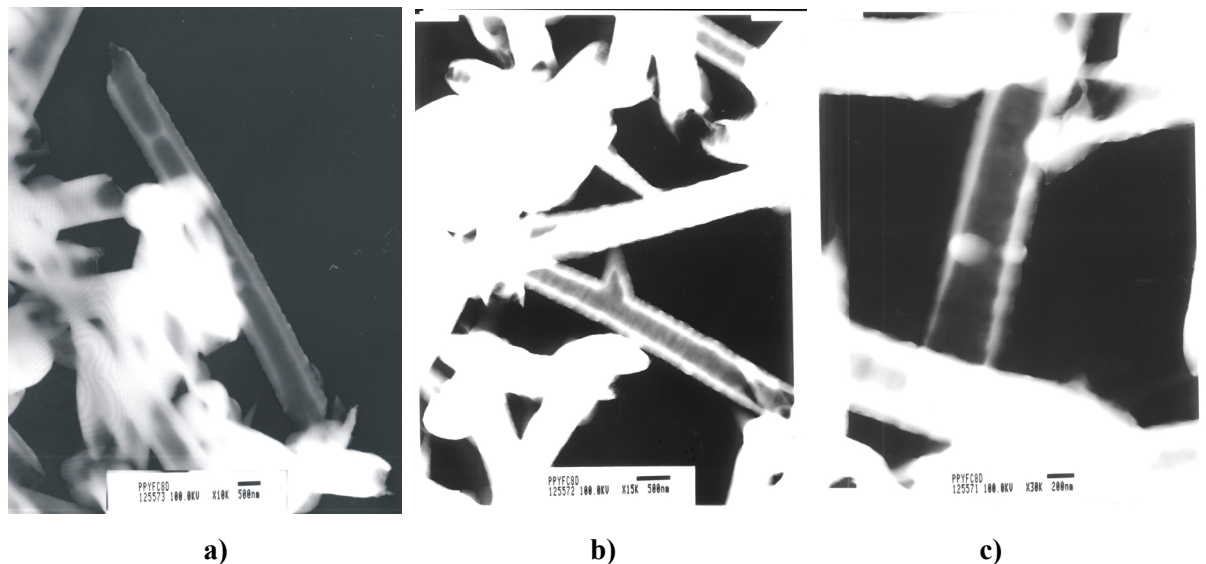


Abb. A.4: Polypyrrol-Röhren in PC400 bei 0 °C synthetisiert, Syntheszeit 4.5 h.

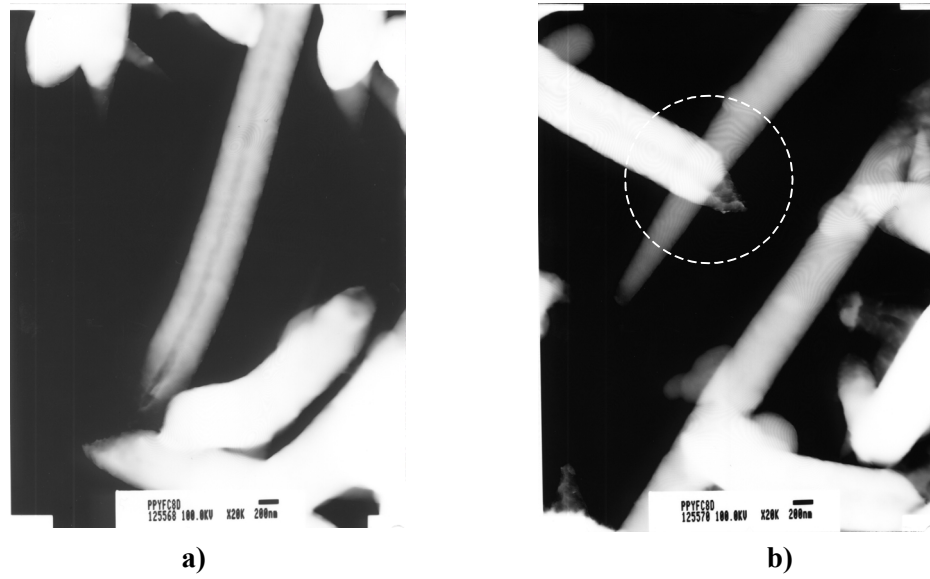


Abb. A.5: Polypyrrol-Röhren bei 0 °C in PC400 synthetisiert, Synthesezeit 63 h.

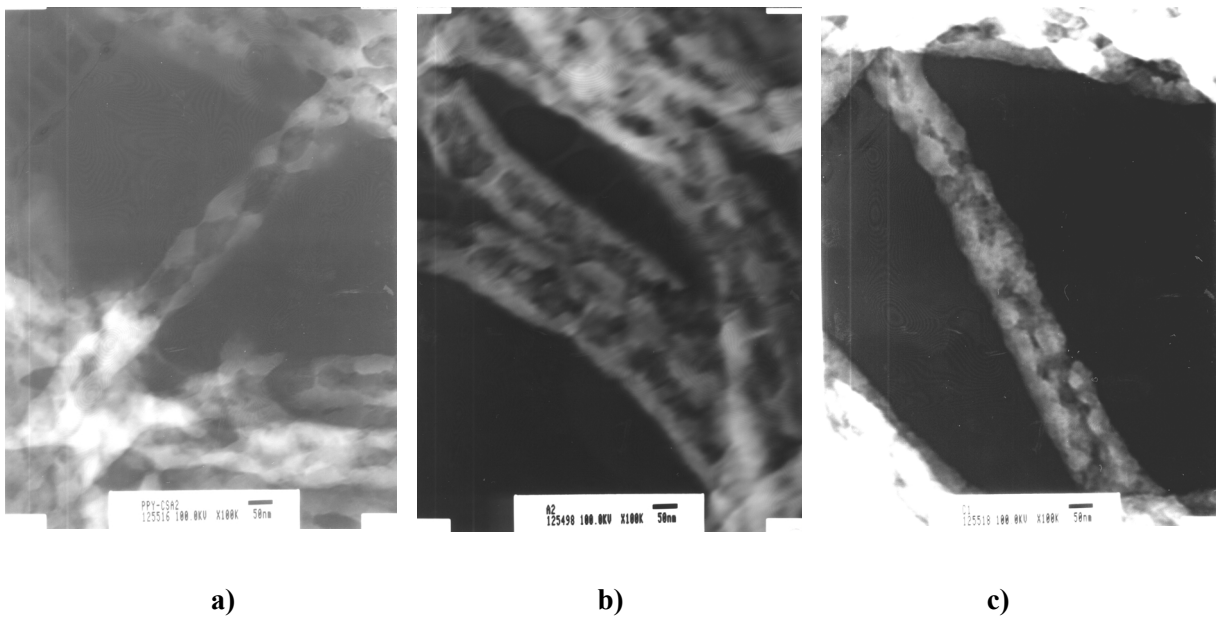


Abb. A.6: Polypyrrol-Röhren bei 0 °C in PC50 synthetisiert, Synthesezeit: a) 40 min, b) 4.5 h, c) 63 h.

Nach der gängigen Vorstellung müßten bereits nach kurzer Syntheszeit die Poren durch die Oberflächenpolymerschicht verschlossen und die Polymerisation in der Pore abgebrochen sein. DEMOUSTIER-CHAMPAGNE ET AL. stellten daher fest, daß sich keine vollständig gefüllten Röhren bilden. Der Verschluß der Porenöffnung beschränke die weitere Diffusion von Monomeren bzw. Oxidationsmittel in die Pore hinein und verhindere somit eine vollständige Füllung^{121,123}. Die hier vorgestellten TEM-Aufnahmen belegen jedoch, daß auch bei sehr langen Syntheszeiten noch eine Polymerisation in der Pore stattfindet. Bei allen untersuchten Porendurchmessern ist bei Verlängerung der Syntheszeit von 4.5 h auf 63 h eine größere Füllung der Röhren zu beobachten. Dies belegt, daß in den Poren trotz einer möglichen Deckelung und der Verengung der Öffnung durch Zunahme der Wandstärke und damit eigentlich limitierter Diffusion weitere Polymerisation möglich ist. Es läßt sich schließen, daß Monomere und Oxidationsmittel genügend gut durch das Polymermaterial diffundieren können, um in der gesamten Röhre vorhanden zu sein. Ein solcher Diffusionsprozeß wird auch von DUCHET ET AL.¹²¹ für die Erklärung der Röhrenexpansion mit der Syntheszeit vorgeschlagen und stimmt mit den eigenen Untersuchungen zur äußeren Struktur (Abschnitt A.1) überein. Für das Füllen der Röhre spielt der lokale Verbrauch an Monomeren daher zunächst eine untergeordnete Rolle und kann durch Diffusion ausgeglichen werden. Unterschiede in der Wandstärke bei gleicher Syntheszeit lassen sich auf die durch den Porendurchmesser der PC-Membran eingeschränkte Diffusion zurückführen. Die Diffusion in eine Pore mit kleinem Durchmesser ist somit wesentlich langsamer als die Diffusion durch eine Polymerröhre mit dem gleichem Innendurchmesser, aber größerem Außendurchmesser.

Weitere Untersuchungen an Röhren synthetisiert in PC200 (Abb. A.7) und PC1000 (Abb. A.8) mit verschiedenen Syntheszeiten bestätigen die beschriebenen Ergebnisse. Demnach gibt es einen kritischen Porendurchmesser, oberhalb dessen die Polymerisation diffusionsunlimitiert abläuft. Dieser liegt für die gegebenen Synthesebedingungen zwischen 50 und 200 nm. Für die Porendurchmesser 200, 400 und 1000 nm finden sich daher jeweils für dieselbe Syntheszeit etwa dieselben Wandstärken (Tabelle A.2).

Nominaler Porendurchmesser [nm]	Syntheszeit	Wandstärke [nm]		
		40 min	4.5 h	63 h
50		10-50	35-50	v.g. / 50
200		50-60	160	v.g.
400		45-60	140-180	v.g. / 250
1000		46-50	140-180	v.g.

Tabelle A.2: Wandstärken von Polypyrrol-Röhren in Abhängigkeit vom Porendurchmesser und der Syntheszeit; v.g.=vollständig gefüllte Röhren.

In summa wird die Wandstärke der Röhren diffusionsbedingt durch den Durchmesser der Poren der PC-Membran und die Syntheszeit bestimmt. Das sich ausbildende Polypyrrol hat auf das Diffusionsvermögen der Monomere und Oxidationsmittel nur wenig Einfluß. Ein möglicher Verschluß der Poren durch die Oberflächenpolymerschicht spielt eine geringe Rolle, da bei langen Syntheszeiten das Polymer weiterhin sowohl an der Innen- wie auch an der Außenseite der Röhre gebildet wird. Das Vorhandensein von Kanälen bei Langzeitsynthesen kann ein Indiz dafür sein, daß weiteres Polypyrrol vorwiegend an der Außenwand der Röhre gebildet wird. Die kontrollierte Synthese vollständig gefüllter Röhren („Nanowires“) erscheint daher schwierig. Die Nutzung mehrfach aufeinanderfolgender Syntheseschritte mit Erneuerung der Monomer- und Oxidationslösungen zur Herstellung solcher Röhren konnte von DUCHET ET AL.¹²¹ nicht schlüssig gezeigt werden, da lediglich REM- und keine TEM-Aufnahmen vorgestellt wurden.

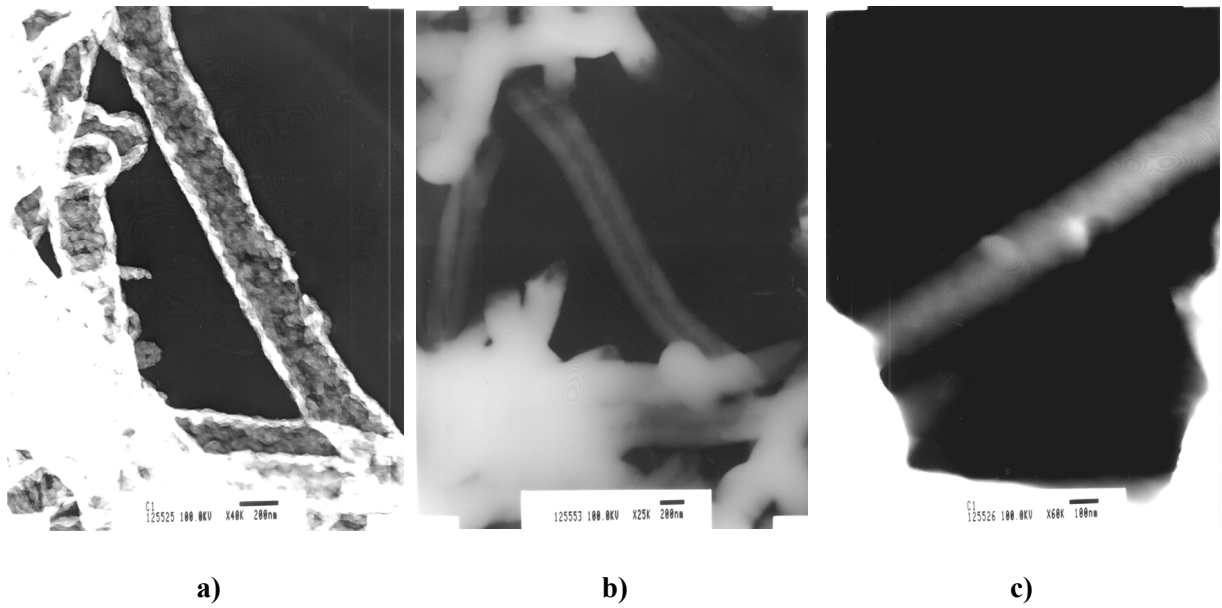


Abb. A.7: Polypyrrol-Röhren in PC200 bei 0 °C synthetisiert, Synthesezeit a) 40 min, b) 4.5 h, c) 63 h.

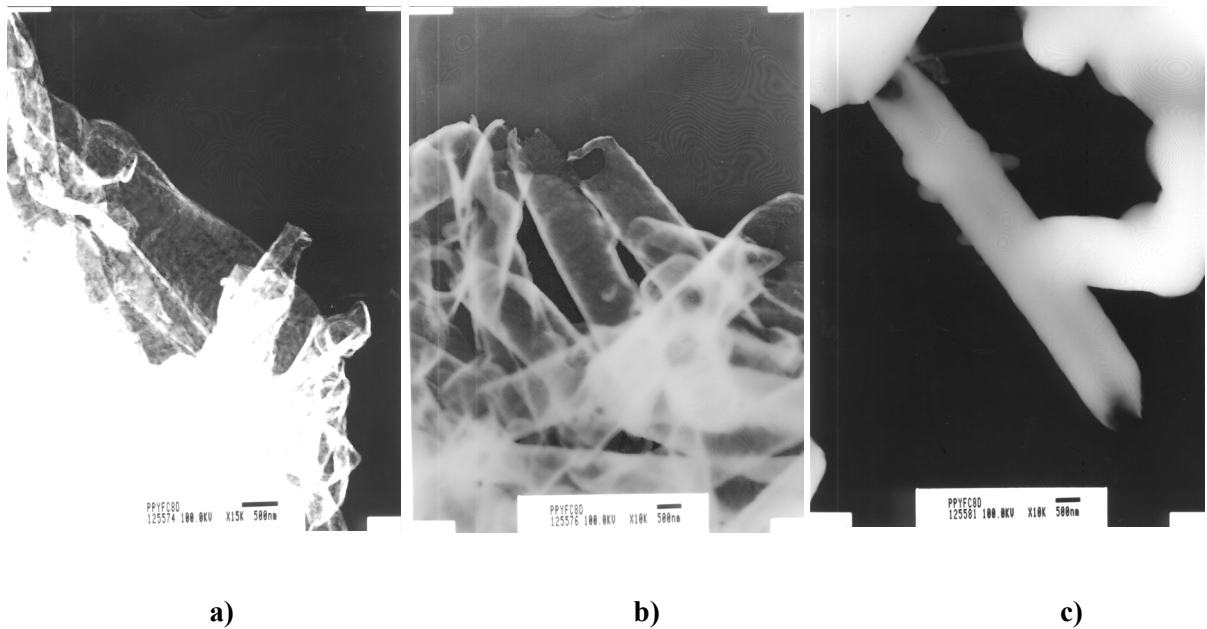


Abb. A.8: Polypyrrol-Röhren in PC1000 bei 0 °C synthetisiert, Synthesezeit a) 40 min, b) 4.5 h, c) 63 h.

B Mikroskopische Struktur

Aus den Ergebnissen der spektroskopischen Messungen wurde für die Template-Proben auf eine bessere Ordnung der Polymerketten geschlossen. Diese Schlußfolgerung wird durch bisherige Arbeiten unterstützt, nach denen die Polypyrrol-Nanoröhren aus einer hochgeordneten Wandschicht bestehen^{6,114}. In diesem Zusammenhang kann vermutet werden, daß die bisher bekannte Teilkristallinität von ca. 5 %¹² in den Template-Proben erhöht ist. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden in Zusammenarbeit mit S. DEVITO (Arbeitsgruppe C. R. MARTIN) an verschiedenen Template-Proben Elektronenbeugungsversuche durchgeführt und mit Molecular-Modeling-Simulationen verglichen. Die Ergebnisse werden nachstehend erläutert.

Bei den durchgeführten Elektronenbeugungsexperimenten konnte für Bulk-Polypyrrol sowie für Röhren mit Durchmessern von 1000 nm keine Elektronenbeugung festgestellt werden¹¹⁵. PPY400 und PPY200 zeigten gelegentlich schwache Beugungsringe. PPY50 zeigte dagegen häufig klare Ringmuster, wie sie für polykristalline Materialien charakteristisch sind. An einigen Stellen der Proben (<5 %) wurden punktförmige Beugungsmuster, typisch für Beugung an Einkristallen, gefunden. Diese Beugungsmuster zeigten eine sechsfache Symmetrie. Daraus läßt sich eine hexagonale Einheitszelle mit $a=1.82$ nm ableiten. Die Werte sind in Übereinstimmung mit den Arbeiten von GARNIER ET AL.¹⁷ und CHU ET AL.¹²⁴. Die Polypyrrolketten liegen dabei in helikaler Konformation vor und die Pyrroleinheiten befinden sich in *syn*-Stellung. Die c-Achse der Einheitszelle fällt mit der Richtung der Helixachsen zusammen. Die Länge der c-Achse hängt von der Anzahl der Pyrroleinheiten pro Umgang ab. Für einen Umgang mit zwölf Monomeren beträgt sie 0.564 nm, für zwei Umgänge mit je elf Monomere 1.13 nm. Zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wurden die d-Werte computergestützt angepaßt und aus den Ergebnissen auf eine höhere Plausibilität der größeren Einheitszelle geschlossen.

Ausgehend von diesen experimentellen Ergebnissen wurden Molecular-Modeling-Rechnungen in einem vereinfachten Trimermodell durchgeführt. Abb. B.1 zeigt die Energieflächen einer undotierten und einer dotierten Kette mit jeweils einer Wiederholeinheit von drei Pyrrolmonomeren¹²⁵. Für eine helikale Konformation ist ein Energieminimum für kleine Torsionswinkel um die α - α' -Bindung jeweils zwischen den Ringen notwendig¹²⁵. Im neutralen Fall liegen die Energieminima symmetrisch bei großen Torsionswinkeln, eine helikale Konformation ist daher unwahrscheinlich. Die Trimerkette liegt in einem gestreckten Zustand vor. Das geladene Trimer besitzt jedoch neben den Minima der gestreckten Kette ein zusätzliches lokales Minimum im Zentrum der Energiefläche (Abb. B.1b), charakteristisch für eine helikale Konformation. Die gestreckte Kette ist weiterhin die energetisch günstigste Konformation, es ist jedoch eine helikale Konformation mit höherer Energie möglich. Die besonderen Synthesebedingungen in den 50 nm Poren (geringe Diffusion der Lösungen in die Pore, geringe Synthesegeschwindigkeit, eingeschränktes Synthesevolumen) ermöglicht demnach die energetisch ungünstigere helikale Konformation. Die Wiederholeinheit der Helix muß aus Symmetriegründen eine gerade Anzahl an Monomeren bilden. Sie wurde mit 22 Monomereinheiten berechnet. Demnach sind neben der *all-trans*-Kette auch helikale Konformationen mit 11 Monomereinheiten je Umgang und einer Ganghöhe von 0.6 Å möglich.

Diese Ergebnisse werden durch Arbeiten von MARTIN ET AL.⁶ und GRANSTRÖM ET AL.¹²⁶ unterstützt, die bei Röntgenbeugungsexperimenten Hinweise auf eine mögliche erhöhte Kristallinität der Nanoröhren fanden. In guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Werten und der Struktur sind die Arbeiten von YANG ET AL.^{19,20} und GARNIER ET AL.¹⁷, die für heterozyklische Polymere und Polypyrrol im besonderen eine helikale Struktur vorgeschlagen¹⁷. Nach SEM-Untersuchungen von YANG ET AL.^{19,20} bildet Polypyrrol bei Synthesebeginn zunächst Bündel mit ca. 400 nm Länge, die aus Helices mit einem Durchmesser d zwischen 1.5-1.8 nm und einer Ganghöhe von ca. 0.5 nm zusammengesetzt sind. Bei weiter fortschreitender Synthese findet ein Übergang zu amorphem Material statt. Daneben schlugen STREET ET AL.¹²⁷ bei elektrochemisch synthetisiertem neutralem Polypyrrol, ausgehend von Elektronenbeugungsversuchen, eine monokline Einheitszelle mit $a=0.82$ nm, $b=0.735$ nm, $c=0.682$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=117^\circ$ vor. Ihrer Analyse zufolge liegen die Polypyrrolketten in einer *trans*-Konfiguration vor, bei der die Kettenachsen entlang der b-Achse der Einheitszelle liegen. Benachbarte Ketten bilden Ebenen, die in Schichten mit ABAB-Struktur angeordnet sind. MITCHELL¹²⁸ schlußfolgerten aus Röntgenbeugungsexperimenten an elektrochemisch synthetisiertem, pTS-dotiertem Polypyrrol eine planare Konformation, bei der die Polymerketten

vorzugsweise parallel zur Elektrodenoberfläche ausgerichtet sind. Weitere Arbeiten unterstützen diese Thesen^{129,130}. CHU ET AL.¹²⁴ regten ein Modell an, nach dem Polypyrrol abhängig von den Synthesebedingungen verschiedene Kristallstrukturen annehmen kann. Für fibrilläres PPY(Cl), synthetisiert an der Luft-Wasser-Grenzfläche, schlugen sie für kurze Fasern eine helikale Struktur einer Einzelkette mit $d=2$ nm, und für lange Fasern ein hexagonales Gitter aus Helices mit $a=2$ nm, $c=1.22$ nm vor.

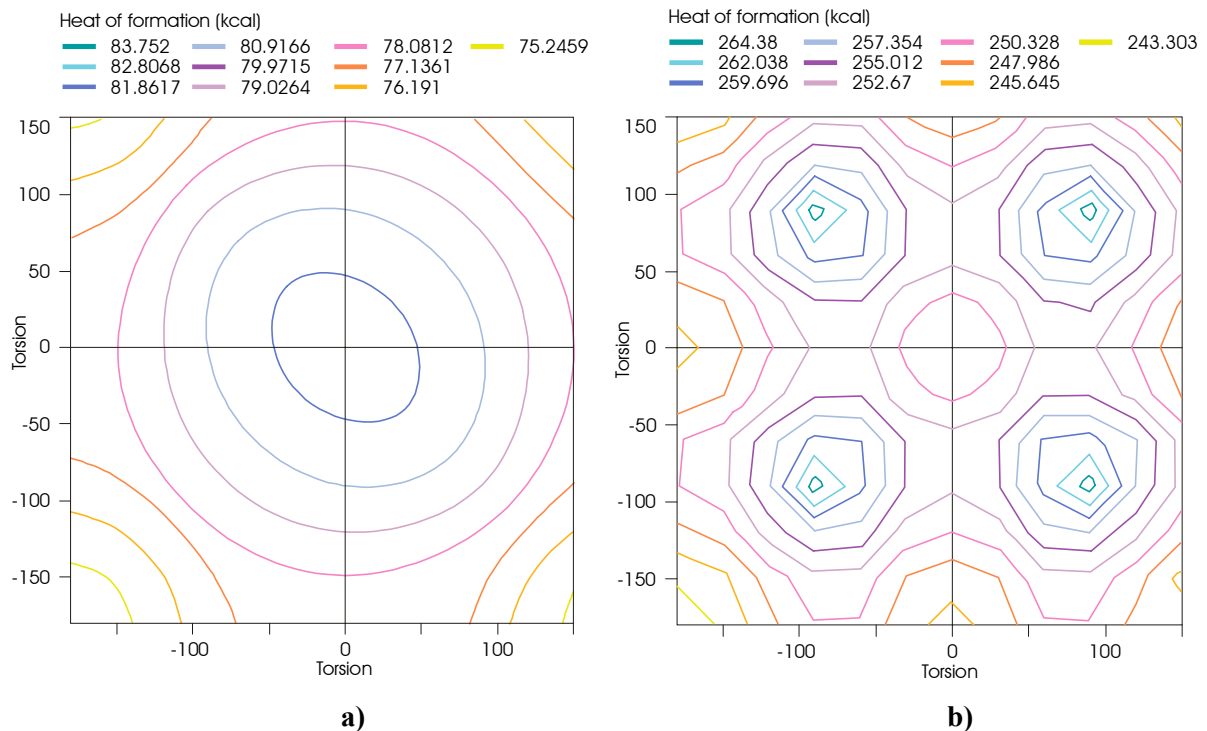


Abb. B.1: Berechnung der Bildungsenergien für ein Polypyrrol-Trimer in Abhängigkeit von der Torsion für den neutralen (a) und einfach geladenen Zustand (b).

Zusammenfassend wurden mit Elektronenbeugung für Polypyrrol-Röhren mit einem Nominaldurchmesser <50 nm kristalline Bereiche gefunden. Es konnte eine hexagonale Einheitszelle mit $a=b=1.82$ nm, $c=1.13$ nm zugewiesen werden, die Polypyrrolketten in helikaler Konformation und *syn*-Stellung der Pyrroleinheiten aufnimmt. Die Helices besitzen einen Durchmesser von 1.8 nm und eine Ganghöhe von 0.56 nm. Die Einheitszelle besitzt zwei Polypyrrolketten mit je zwei Helixumgängen mit 11 Monomereinheiten. Es wurden Molecular-Modeling-Simulationen an neutralen und geladenen Pyrroltrimeren durchgeführt. Für das geladene Trimer ergab sich zusätzlich zu den Energieminima der gestreckten Kette ein weiteres Minimum, das einer helikalen Konformation entspricht. Für die Helix läßt sich eine Ganghöhe von 0.6 Å mit 11 Monomereinheiten ableiten. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Elektronenbeugungsexperimenten. Die experimentell gefundene Kristallinität beträgt <5 %.

C Mechanische Eigenschaften von Filmen aus Polypyrrol-Röhren

Template-synthetisierte Polypyrrol-Proben verhalten sich wie im Folgendem gezeigt wird nicht nur in ihren elektrischen^{43-46,131} und strukturellen Eigenschaften⁴¹ sondern auch in ihren mechanischen Eigenschaften anders als herkömmlich synthetisierte Filme. Die Stabilität von Plain-Filmen wird von der Dicke und Homogenität des Films bestimmt, wohingegen sie in den Template-Proben durch die Eigenschaften der Röhren beeinflusst wird. Sie hängt u.a. von der Stabilität der Einzelröhren und der Porendichte der Membran ab. Die Auflösung der PC-Trägermembran ergibt daher abhängig von den Syntheseparametern unterschiedlich stabile Filme. Zwischen den Röhren auftretende Dipolkräfte¹³² können verhindern, daß die Röhren auseinandertreiben und im Lösungsmittel nicht mehr aufzufinden sind. In solchen Fällen lagern sich die Röhren zu Aggregaten zusammen, die stabile freistehende Filme bilden können. Im Gegenteil ist es schwierig die Röhren für Einzeluntersuchungen zu separieren¹³³.

Das Ziel bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen war es, herauszufinden, wie hochgeordnete Strukturen aus leitfähigen nanoskopischen polymeren Röhren auf physikalischem Weg erzeugt werden können. Diese lassen sich z.B. bei der Messung der Anisotropie des elektrischen Widerstands einsetzen. Hierzu wurde die Stabilität freistehender Filme aus aggregierten Röhren in Abhängigkeit verschiedener Syntheseparameter untersucht.

C.1 Struktur freistehender Filme aus Polypyrrol-Röhren

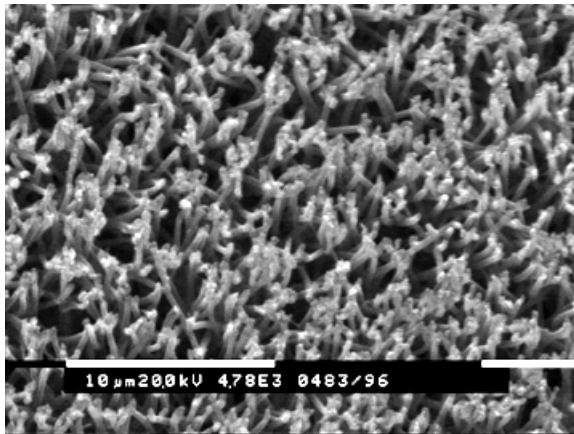
Die mechanische Stabilität der Filme hängt stark von verschiedenen Syntheseparametern ab. Neben der Porendichte und dem nominellen Porendurchmesser (Membraneigenschaften) spielen auch die Synthesezeit und die Synthesetemperatur eine wichtige Rolle.

a) Einfluß des Röhrendurchmessers und der Porendichte

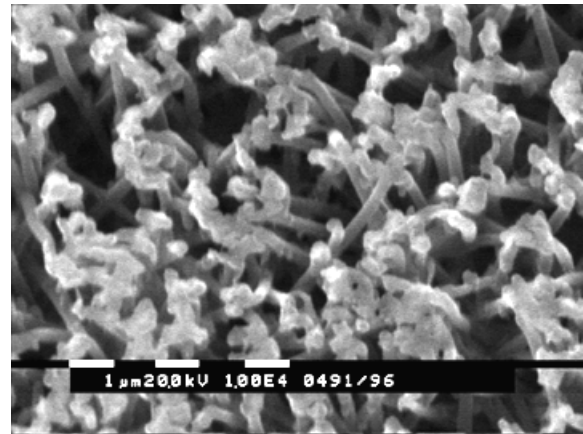
Prinzipiell läßt sich die Aussage treffen, daß die Filmstabilität bei vollständig gefüllten Röhren (Fasern) mit dem Durchmesser wächst. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht trivial, da sich mit dem Porendurchmesser auch die Porendichte ändert. Die Porendichte nimmt bei den untersuchten Proben mit kleiner werdendem Porendurchmesser zu (vgl. Kapitel 4). Die Aggregationsformen von Röhren, die in Poren verschiedener Nominaldurchmesser synthetisiert wurden, werden ebenfalls durch die unterschiedliche Porendichte beeinflusst. Freistehende stabile Filme bilden sich erst, wenn die Fasern in Membranen mit genügend großem Porendurchmesser und genügend hoher Porendichte synthetisiert wurden. Proben, die beide Voraussetzungen nicht erfüllen, bilden zwar kurzzeitig bei der Auflösung der PC-Membran lockere Konglomerate, diese lösen sich aber im Lösungsmittel schnell auf. Der Grund ist die Zunahme des mittleren Porenabstands, gemessen zwischen den Außenwänden der Poren, mit sinkendem Porendurchmesser trotz steigender Porendichte. Damit nehmen die Dipolkräfte zwischen den freigesetzten Röhren ab. Tabelle C.1 veranschaulicht dies anhand der Abnahme der Flächenbelegung. Abb. C.1 zeigt die Abhängigkeit der Filmstabilität von der Porendichte anhand von Filmen, die aus PPY200-Röhren, gebildet wurden.

Porendurchmesser [nm]	Flächenanteil [%]
1000	15.7
400	12.6
200 (hohe Porendichte)	9.4
200 (ger. Porendichte)	2.2
50	1.2

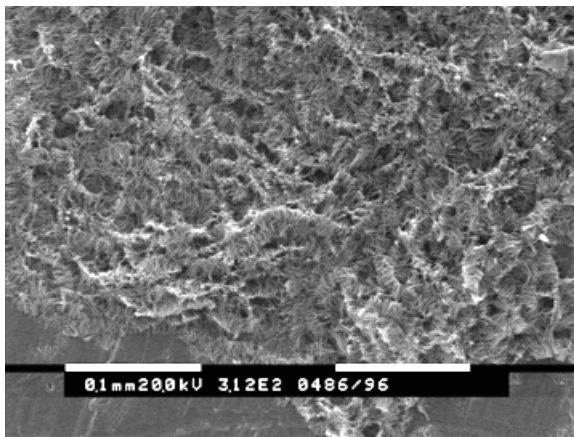
Tabelle C.1: Flächenanteil der Poren in Abhängigkeit vom Porendurchmesser



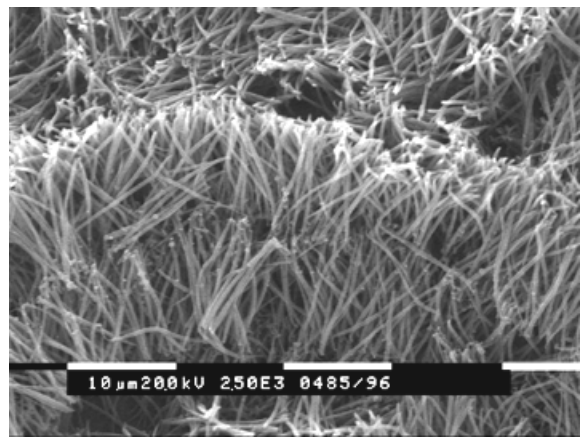
a)



b)



c)



d)



e)

Abb.C.1: Struktur von Filmen aus Polypyrrol-Röhren, die bei 0 °C in PC200 synthetisiert wurden, Syntheszeit 1 h. a) und b): Synthese in PC200 mit hoher Porendichte ($3 \cdot 10^8$ Poren/cm²); c), d) und e): Synthese in PC200 mit geringer Porendichte ($7 \cdot 10^7$ Poren/cm²); die Membran wurde direkt auf dem Substrat aufgelöst.

Fasern und Röhren mit genügend langer Syntheszeit und mit großem Durchmesser bilden eine Teppich- oder Bürstenstruktur durch eine annähernd parallele Ausrichtung der Röhren. Abb. C.2 zeigt die Seitenansicht eines aus Röhren mit ca. 400 nm Durchmesser aufgebauten Films und die Winkelverteilung der Röhren in solchen Filmen, bestimmt aus dem abgebildeten Einzelfilm und einem Mehrfachfilm mit sieben Schichten (siehe Abb. C.5a). Die Winkelverteilung entspricht recht gut den Angaben des Membranherstellers⁵⁴, demzufolge die Winkelabweichung der Poren von der Membrannormalen bis zu $\pm 34^\circ$ betragen kann. Mit abnehmendem Durchmesser weichen die Röhren in den freistehenden Filmen mehr und mehr von dieser nahezu parallelen Ausrichtung ab. Beim Übergang zu kleinen Durchmessern nehmen die Abstände zwischen den Röhren zu und es entstehen keine stabilen Bürstenstrukturen mehr. Insgesamt scheint die innere Stabilität der Röhren eine besondere Rolle zu spielen, wie auch im folgenden Abschnitt gezeigt werden kann.

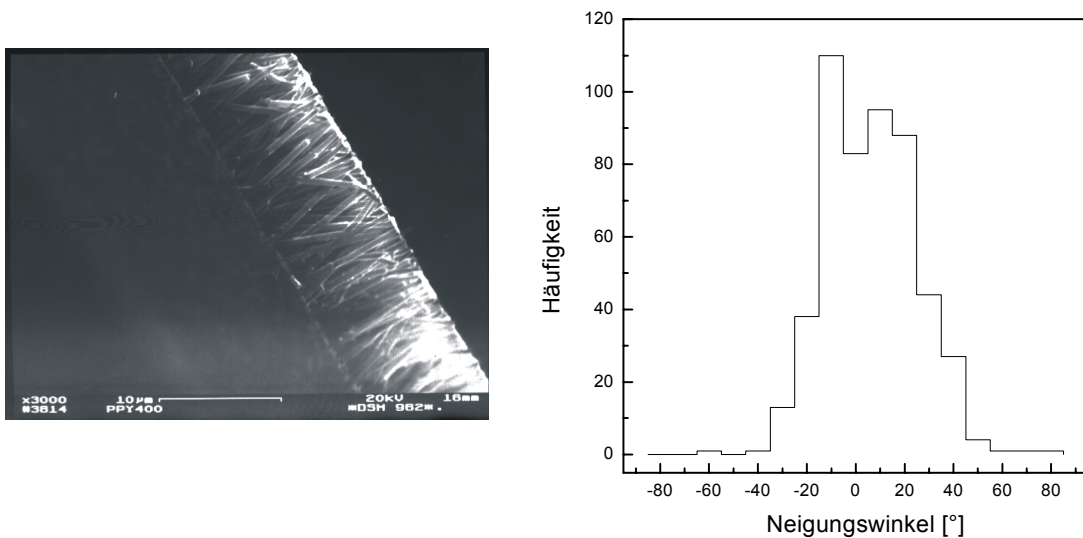


Abb. C.2: a) Freistehender Film aus Röhren synthetisiert in PC400 bei 0 °C, Syntheszeit 6 h. b) Winkelverteilung der Röhren in PPY400-Filmen, bestimmt aus dem Einzelfilm in a) und dem Mehrschichtfilm in Abbildung C.5. Gradeinteilung bezogen auf die Probennormale.

DUCHET ET AL.¹²¹ stellten ebenfalls eine Abhängigkeit der gegenseitigen Ordnung der Röhren vom Porendurchmesser fest und sehen eine Stabilitätsgrenze bei 100 nm. Oberhalb dieser Grenze bilden die Röhren demnach eine büstenartige, unterhalb eine seilartige Struktur. Dabei wurde eine Oberflächenschicht als Substrat beibehalten, die den Röhren als Unterstützung dient. Im Gegensatz hierzu wurden bei den hier vorgestellten Ergebnissen beide Oberflächenschichten entfernt, so daß die Röhren frei beweglich sind. Es zeigt sich, daß natürlicherweise ein kontinuierlicher Übergang von der Bürstenstruktur zur einer lockeren Röhrenanordnung besteht. Eine feste Grenze konnte nicht festgestellt werden. Die Änderung der Porendichte mit dem Porendurchmesser wurde von DUCHET AT AL. in ihren Betrachtungen nicht berücksichtigt.

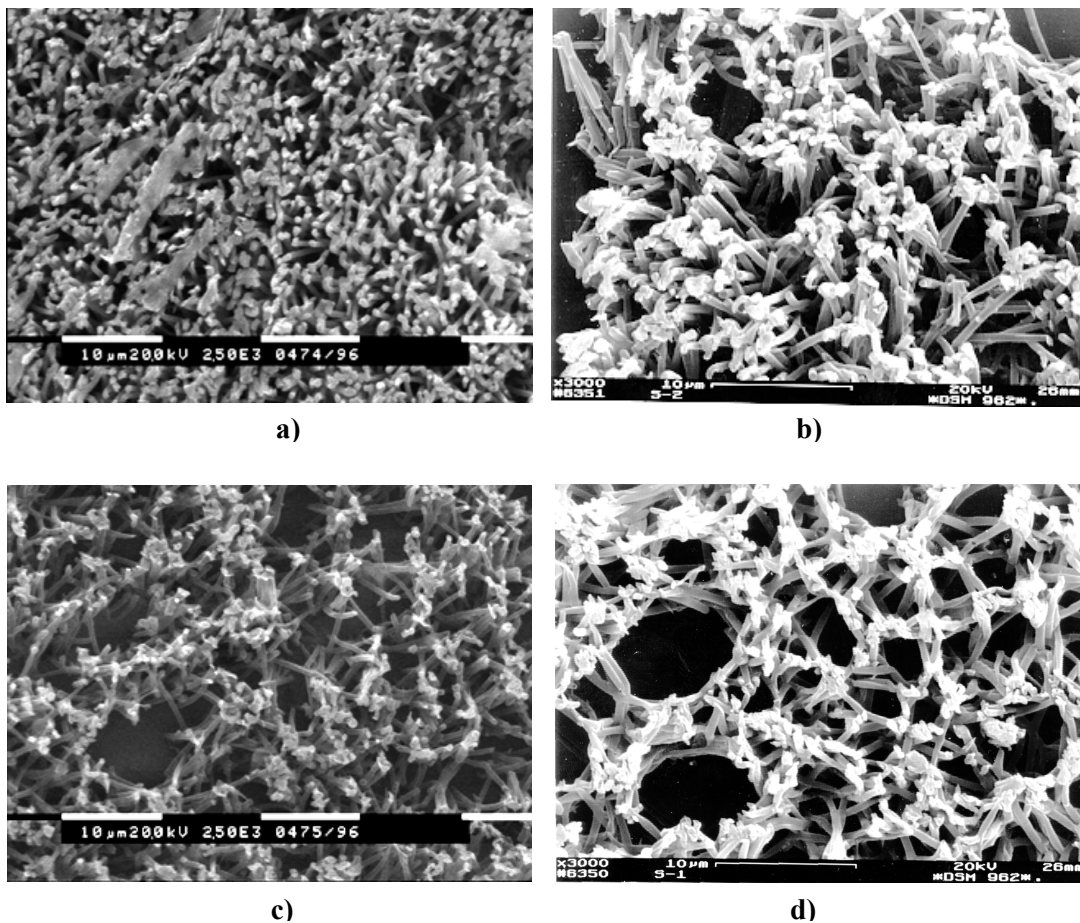


Abb. C.3: Struktur von Polypyrrol-Filmen PPY400 bei verschiedenen Synthesenzeiten: a) 48 h, b) 6 h, c) 1 h, d) 15 min.

b) Einfluß der Synthesezeit

Als weiterer struktureller Parameter geht die Synthesezeit direkt in die Stabilität der Filme mit ein. Bei konstant gehaltenem Porendurchmesser nimmt die Wandstärke der Röhren mit abnehmender Synthesezeit ab. Dabei geht die innere Stabilität verloren, es bildet sich anstelle einer gestreckten zylindrischen Röhre eine Röhre aus, die gebogen oder gewunden sein kann. Abb. C.3 zeigt die Entwicklung der Filmstruktur in Abhängigkeit von der Synthesezeit. Bei großen Synthesenzeiten bildet sich wieder eine büstenartige Struktur aus. Bei kürzerer Synthesezeit nimmt der Film eine wabenförmige Struktur an, deren Öffnungen weiter werden je dünner die Röhrenwände sind. Bei sehr kurzen Synthesenzeiten lassen sich aus der Lösung keine Filme mehr aufziehen, da die Röhren nicht mehr zu einem Film aggregieren.

Den Einfluß der Synthesezeit auf die mechanische Stabilität der Filme läßt sich sehr deutlich bei der Herstellung dünner kompakterter Filme, wie sie für elektrische Messungen verwendet wurden, erkennen (Abb. C.4). Es wurden bis zu 12 Schichten von Filmen aufeinandergelegt und jede einzelne Lage mit großen Mengen an CH_2Cl_2 zur Entfernung der PC-Membran gespült (siehe Abschnitt 3.3). Die Schichtstapel wurden anschließend mit 5 kpsi (=34 MPa) komprimiert. Bei der Probe mit der niedrigsten Synthesezeit wurde die Oberfläche weitgehend flachgedrückt (a), während mit zunehmender Synthesezeit größere Inseln geordneter Bereiche stehenblieben (b). Die Aufsicht auf die Röhrendenden zeigt ebenfalls trotz der Komprimierung einen größeren Anteil nahezu parallel gerichteter Bereiche für längere Synthesenzeiten (d).

Zusammenfassend wurde festgestellt, daß der Porendurchmesser wie auch die Synthesezeit einen direkten Einfluß auf die Stabilität der Einzelröhren hat. Mit abnehmendem Volumenanteil des Polymers verlieren die Röhren an Festigkeit und nehmen statt zylindrischer eine gebogene Form an. Die Filmbildung hängt von der Festigkeit der Röhren und zusätzlich von der Porendichte ab. Es lassen sich Filme mit nahezu paralleler Ausrichtung der Röhren bei großem Porendurchmesser und langer Synthesezeit, poröse Filme (mittlerer Durchmesser und mittlere Synthesezeit) als auch Filme mit geringer Ordnung (kleine Durchmesser, kurze Synthesezeit) herstellen. Abhängig von den Stabilitätseigenschaften bieten sich verschiedene Präparationsmethoden für die Messungen an.

C.2 Ordnung und Stabilität von Filmstapeln

Analog zu den gepreßten Mehrfachfilmen wurden Filmstapel zur Untersuchung der Ordnungseffekte, jedoch ohne Aufbringung von Druck, hergestellt. Ziel dieser Untersuchungen war die Frage nach der Stabilität solcher Filmstapel und dem gegenseitigen Einfluß der Schichten auf die Ordnung. Abb. C.5a) zeigt einen Filmstapel, der aus 7 einzelnen Filmen PPY400/360 aufgebaut ist. Der Stapel besteht aus nahezu parallel ausgerichteten Röhren der einzelnen Filmschichten, wobei diese deutlich voneinander getrennt sind. Trotz der relativ porösen Struktur, in Aufsicht gesehen, kommt es also nicht zu einem Ineinandergreifen der Einzelschichten, jede Schicht bleibt im wesentlichen von der

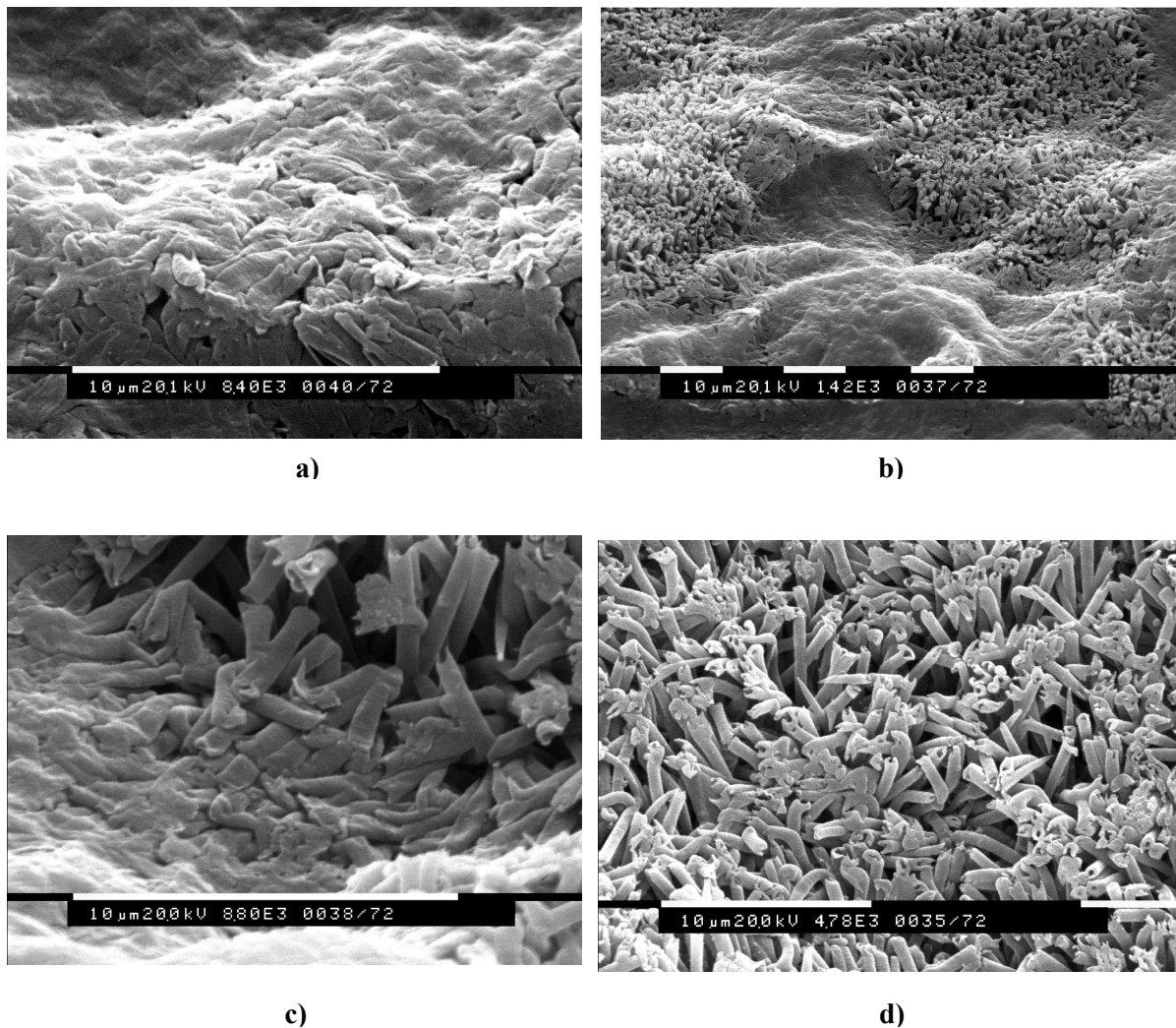
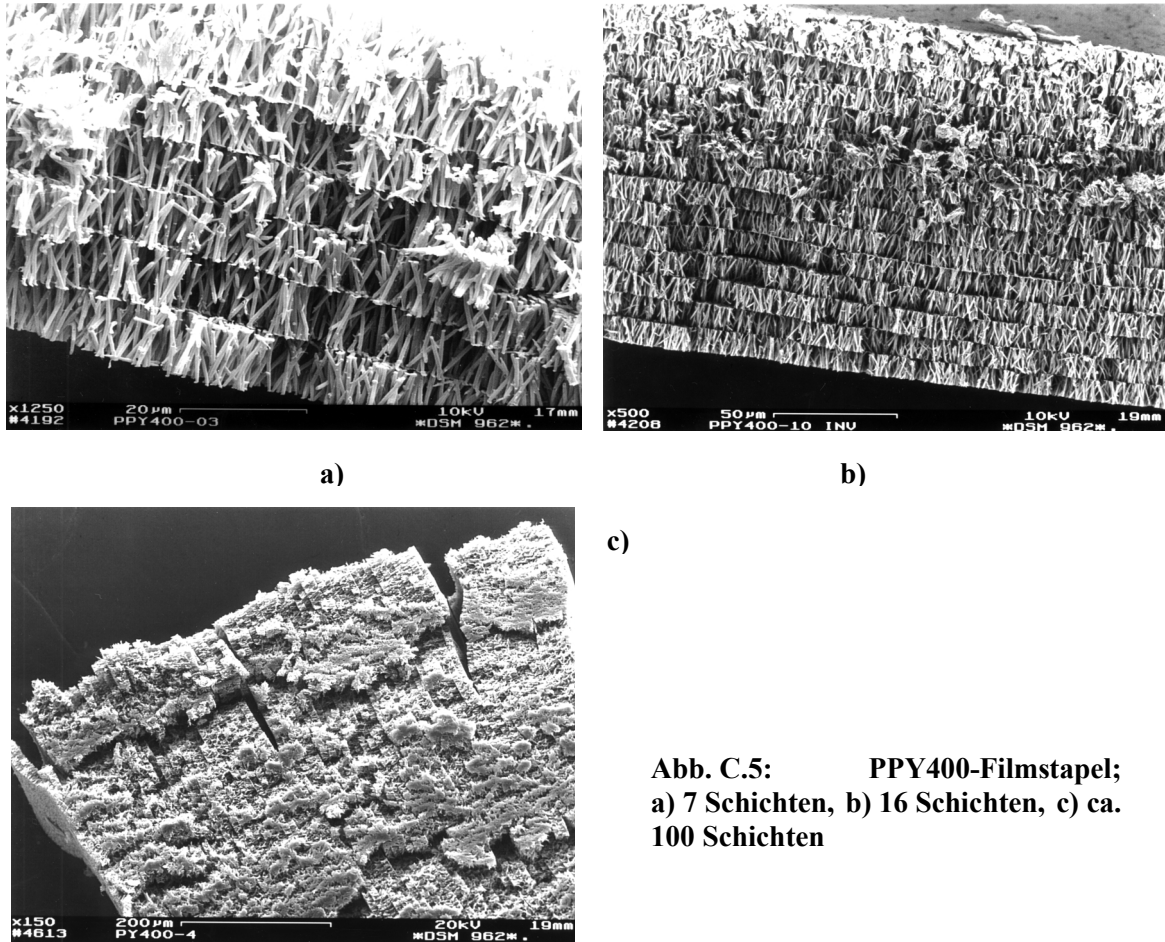


Abb. C.4: Komprimierte PC400-Mehrschichtfilme unterschiedlicher Synthesezeiten: a) 30 min (12 Schichten), b) und c) 1 h (10 Schichten), d) 3 h (7 Schichten). Die Filme wurden mit 5 kpsi (34 MPa) verdichtet.

nächsten unbeeinflusst. Die vermeintliche Trennschicht zwischen den Schichten ist visuell bedingt. Sie entsteht durch das nicht passende Aufeinanderstehen der Röhrendenden und besteht nicht etwa aus Resten von Polypyrrol oder Polycarbonat. Es gelang Filmstapel aus bis zu 100 Einzelschichten herzustellen (Abb. C.5b) und c). Eventuell auftretende Risse in den Filmstapeln sind auf den Trocknungsprozeß zurückzuführen



Anhand von Einzelfilmen wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, die bereits vorhandene Ordnung der Röhren in den Filmen bzw. den Filmstapeln zu erhöhen. Hierzu wurden in Ergänzung zu der Gruppe von C. R. MARTIN, in der chemische Methoden zur Ordnung der Röhren untersucht wurden, vor allem mechanische Methoden eingesetzt. Dazu wurden Einzelfilme (PPY400/360) auf goldbedampftem Silizium aufgelöst und mit CH_2Cl_2 gespült.

- **Scherung eines Einzelfilms**

Mit Hilfe eines aufgelegten Glimmerblättchens wurde versucht die Röhren gleichmäßig flachzulegen und so eine dünne Schicht von parallel ausgerichteten, eng benachbarten Röhren zu erhalten. Das Glimmerblättchen wurde dabei mit Daumendruck über den Film bewegt, so daß es zu einer Scherung der Röhren kommt. Die REM-Aufnahmen zeigten zwar teilweise die erwartete Ordnung, großmaßstäblich konnte ein höherer Ordnungsgrad jedoch nicht erreicht werden. In kurzer Entfernung vom Filmrand stieg die Unordnung rapide an.

- **Walzen eines Einzelfilms**

Hierzu wurde ein kleiner Saphirzylinder mit leichtem Druck über einen Film gerollt. Die Röhren wurden dabei teilweise flachgelegt, es konnte jedoch keine einheitliche Richtung induziert werden.

- **Kompaktierung eines Filmstapels**

Es wurden Filmstapel, zusammengesetzt aus unterschiedlich vielen Schichten, zwischen die Stempel einer Diamantstempelzelle gelegt und mit leichtem Druck kompaktiert. Die ausgerichteten Diamantstempel garantieren eine gleichmäßige Druckverteilung und eine sehr gute optische und mechanische Kontrolle über den aufgebrachtten Druck. Sehr hohe Drücke wurden vermieden um die Röhren selbst nicht zu zerstören. Der in Abb. C.6a) gezeigte Stapel mit 16 Schichten wurde leicht in Richtung der Röhrenachsen kompaktiert. Der Kontakt zwischen den Schichten wurde verbessert, und die Struktur der Einzelfilme praktisch nicht beeinträchtigt. Mit zunehmendem Druck werden die Röhren zusammengedrückt und gegeneinander gepreßt. Abb. C.6b) zeigt den Filmstapel aus Abb. C.5c) nach Kompaktierung in Richtung und anschließend senkrecht zur Probenormalen in gleicher Blickrichtung. Die Ebene der Filmschichten sind anhand von Rissen in der Probe noch zu erkennen. In der Detailvergrößerung (Abb. C.6c)) erkennt man, daß die Röhren flachgedrückt wurden und eine nahezu glatte Oberfläche bilden, wobei einzelne Röhren immer noch zu erkennen sind. Bemerkenswert ist, daß trotz des Drucks noch immer die Grenzflächen der vormals einzelnen Schichten zu erkennen sind. Es läßt sich nicht erkennen, ob die Kompaktierung durchgehend homogen erfolgt ist. Die Ausrichtung der Röhren bleibt bei diesem Verfahren sehr gut erhalten.

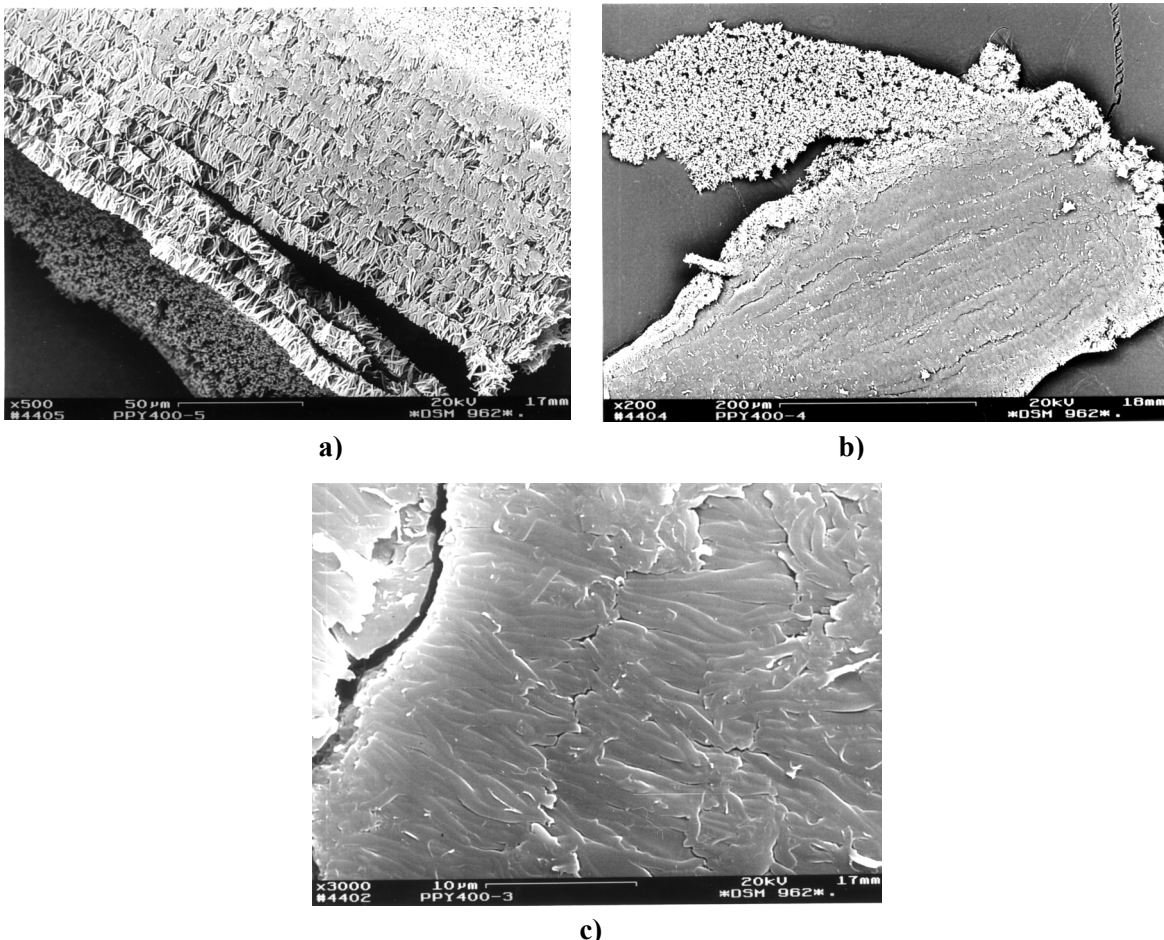


Abb. C.6: Komprimierte PPY400-Filmstapel; a) 16 Schichten, b) 100 Schichten, c) 15-fache Detailvergrößerung von b).

D Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der mittels der Template-Synthese hergestellten Polypyrrol-Nanoröhren konnte ein wesentlicher Einfluß der Syntheseparameter auf die Röhreneigenschaften festgestellt werden. Membraneigenschaften wie die Dicke der Membran, der Porendurchmesser und die Porendichte bestimmen die äußere Form der Röhren und beeinflussen die mechanische Stabilität der Template-Filme. Die Synthesezeit im Verhältnis zum Porendurchmesser legt den Außendurchmesser durch den Röhrenexpansionseffekt und die Wandstärke der Röhren fest. Es wurde nachgewiesen, daß die Polymerisation entlang der Porenwände durch Inselbildung erfolgt. Die mit fortdauernder Synthese entstehende Polymerröhre beeinflusst die Diffusion der Lösungen in die Pore und daher auch die nachfolgende Polymerisation nur wenig. Ein für die Füllung der Röhre nachteiliger Verschluß der Poren durch die Oberflächenpolymerschicht wurde nicht festgestellt. Auch bei sehr langen Synthesezeiten konnte eine Zunahme des Füllgrades festgestellt werden. Die kontrollierte Synthese vollständig gefüllter Polypyrrol-Röhren, sogenannter „Nanowires“, konnte für Poren großer Durchmesser nachgewiesen werden. Elektronenbeugungsexperimente zeigten in Röhren mit Durchmesser <50 nm eine Kristallinität kleiner 5 %. Als mögliche Struktur wird eine hexagonale Einheitszelle mit jeweils zwei Polymerketten in helikaler Konformation vorgeschlagen. Eine solche Struktur wird auch durch Molecular-Modeling-Rechnungen unterstützt.

Es wurde gezeigt, daß sich aus den Template-synthetisierten Röhren Filme mit einer bürsten- oder teppichartigen Röhrenstruktur herstellen lassen. Der Übergang zwischen diesen Strukturen ist fließend und hängt von der Stabilität der Einzelröhren, beeinflusst durch Wandstärke, Außendurchmesser und Länge der Röhren, in Kombination mit der Röhrendichte ab. Diese Strukturen bleiben auch bei einer Kompression in Richtung der Filmnormalen teilweise erhalten. Durch Stapeln von bis zu 100 Schichten von Filmen mit Bürstenstruktur konnten makroskopische Architekturen orientierter Röhren aufgebaut werden. Durch allseitige Kompaktierung dieser Filmstapel wurde der mechanische Kontakt zwischen den Röhren wesentlich verbessert.

Referenzen

- 1 *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa, Wiley&Son:
New York, 1997.
- 2 *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc.: New York,
1986.
- 3 *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R.
Reynolds, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998.
- 4 J. C. Hulteen, C. R. Martin, in: *Nanoparticles and Nanostructured Films*, edited by J. H.
Fendler, Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 5 C. R. Martin, L. S. Van Dyke, Z. Cai, W. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8976 (1990).
- 6 Z. Cai, J. Lei, W. Liang, V. Menon, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **3**, 960 (1991).
- 7 C. R. Martin, R. Parthasarathy, V. Menon, *Synth. Met.* **55-57**, 1165 (1993).
- 8 V. M. Cepak, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **11**, 1363 (1999).
- 9 W. Liang, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9666 (1990).
- 10 W. K. Ford, W. B. Duke, W. R. Salaneck, *J. Chem. Phys.* **77**, 503 (1982).
- 11 J. C. Scott, J. L. Bredas, K. Yakushi, P. Pfluger, G. B. Street, *Synth. Met.* **9**, 165 (1984).
- 12 R. Turcu, M. Brie, G. Leising, V. Tosa, A. Mihut, A. Niko, A. Bot, *Appl. Phys. A* **67**, 283
(1998).
- 13 W. Liang, J. Lei, C. R. Martin, *Synth. Met.* **52**, 227 (1992).
- 14 J. K. Avlyanov, H. H. Kuhn, J. Y. Josefowicz, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **84**, 153 (1997).
- 15 J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi, G. B. Street, *Phys. Rev. B* **28**, 2140 (1983).
- 16 *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc.: New York,
1986.
- 17 F. Garnier, G. Tourillon, J. Barraud, H. Dexpert, *J. Mater. Sci.* **20**, 2687 (1985).
- 18 C. W. Chu, T. F. Smith, W. E. Gardener, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 198 (1968).
- 19 R. Yang, D. F. Evans, K. M. Dalsin, L. Christensen, W. A. Hendricksen, *J. Phys. Chem.* **93**, 511
(1989).
- 20 R. Yang, D. F. Evans, L. Christensen, W. A. Hendricksen, *J. Phys. Chem.* **94**, 6117 (1990).
- 21 S. Paschen, M. Carrard, B. Senior, F. Chao, M. Costa, L. Zuppiroli, *Acta Polymer* **47**, 511
(1996).
- 22 J. Corish, D. A. Morton-Blake, K. Veluri, F. Beniere, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **283**, 121
(1993).
- 23 T. H. Gilani, T. Ishiguro, *Synth. Met.* **84**, 845 (1997).
- 24 G. B. Street, in: *Handbook of Conducting Polymers; Vol. 1*, edited by T. A. Skotheim, Marcel
Dekker, Inc.: New York, Basel, 1986, S. 256.
- 25 K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak,
Synth. Met. **1**, 329 (1979).
- 26 P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
- 27 S. Kivelson, *Phys. Rev. B* **25**, 3798 (1982).
- 28 S. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1344 (1981).
- 29 J. Ulanski, M. Kryszewski, *Pol. J. Chem.* **69**, 651 (1995).
- 30 N. F. Mott, E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2. ed., Clarendon
Press: Oxford, 1979.
- 31 J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. N. Street, *Phys. Rev. B* **30**, 1023 (1984).
- 32 J. L. Bredas, *persönliche Mitteilungen*, 2000
- 33 E. M. Conwell, H. A. Mizes, *Phys. Rev. B* **44**, 937 (1991).
- 34 H. S. Nalwa, *Phys. Rev. B* **39**, 5964 (1989).
- 35 O. Chauvet, S. Paschen, L. Forro, L. Zuppiroli, P. Bujard, K. Kai, W. Wernet, *Synth. Met.* **63**,
115 (1994).

- 36 S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, C. Jerome, R. Jerome, R. Legras, *Europ. Polym. Journal* **34**, 1767 (1998).
- 37 S. Demoustier, E. Ferain, L. Piraux, R. Legras, *Conference on Organic Materials*, L89 (1999).
- 38 C. Jerome, S. Demoustier-Champagne, R. Legras, R. Jerome, *Chemical European Journal* **6**, 3089 (2000).
- 39 C. R. Martin, *Science* **266**, 1961 (1994).
- 40 R. Parthasarathy, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **6**, 1627 (1994).
- 41 V. P. Menon, P. Lei, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **8**, 2382 (1996).
- 42 Z. Cai, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4138 (1989).
- 43 J. P. Spatz, B. Lorenz, K. Weishaupt, H. D. Hochheimer, V. Menon, R. Parthasarathy, C. R. Martin, J. Bechtold, P. H. Hor, *Phys. Rev. B* **50**, 14888 (1994).
- 44 B. Lorenz, J. P. Spatz, H. D. Hochheimer, V. Menon, R. Parthasarathy, C. R. Martin, J. Bechtold, P. H. Hor, *Phil. Mag. B* **71**, 929 (1995).
- 45 I. Orgzall, B. Lorenz, S. T. Ting, P. H. Hor, V. Menon, C. R. Martin, H. D. Hochheimer, *Phys. Rev. B* **23**, 16654 (1996).
- 46 I. Orgzall, B. Lorenz, L. Dunsch, A. Bartl, S. T. Ting, P. H. Hor, H. D. Hochheimer, *Synth. Met.* **81**, 59 (1996).
- 47 P. Sheng, J. Klafter, *Phys. Rev. B* **27**, 2583 (1983).
- 48 P. Fedorko, V. Skakalova, K. Fröhlich, O. Foltin, J. Annus, *Mater. Sci. Forum* **122**, 99 (1993).
- 49 S. Webster, D. N. Batchelder, *Polymer* **37**, 4961 (1996).
- 50 J. V. Badding, J. F. Meng, D. A. Polvani, *Chem. Mater.* **10**, 2889 (1998).
- 51 J. S. Schilling, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 553 (1998).
- 52 A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 75 (1983).
- 53 J. R. Ferraro, *Vibrational Spectroscopy at High External Pressures*, Academic Press: Orlando, 1984.
- 54 Poretics Corp., Livermore, USA, *Herstellerkatalog*, 1998.
- 55 C. R. Martin, R. Parthasarathy, V. Menon, *Electrochimica Acta* **39**, 1309 (1994).
- 56 W. B. Holzapfel, N. S. Isaacs, *High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics*, Oxford University Press: Oxford, 1997.
- 57 G. J. Piermarini, S. Block, *Rev. Sci. Instr.* **46**, 973 (1975).
- 58 H. K. Mao, P. M. Bell, K. J. Dunn, R. M. Chrenko, R. C. Devries, *Rev. Sci. Instr.* **50**, 1002 (1979).
- 59 B. Lorenz, Y. R. Shen, W. B. Holzapfel, *High Pressure Research* **12**, 91 (1994).
- 60 K. Schäfer, in: *Group IV: Physical Chemistry, Volume 4: High Pressure Properties of Materials*, edited by Landolt-Börnstein, Springer: Berlin, 1980.
- 61 K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke, G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **79**, 4774 (1983).
- 62 S. A. Brazovskii, N. N. Kirova, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **33**, 6 (1981).
- 63 J. L. Bredas, B. Themans, J. G. Fripiat, J. M. Andre, *Phys. Rev. B* **29**, 6761 (1984).
- 64 J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, R. R. Chance, R. Silbey, *Synth. Met.* **9**, 265 (1984).
- 65 J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, *Phys. Rev. B* **27**, 7872 (1983).
- 66 J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- 67 D. Blackwood, M. Josowicz, *J. Phys. Chem.* **95**, 493 (1991).
- 68 A. C. Cottle, W. F. Lewis, D. N. Batchelder, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **11**, 605 (1978).
- 69 M. Hanfland, A. Brillante, S. K., M. Stamm, J. Fink, *J. Chem. Phys.* **90**, 1930 (1989).
- 70 H. G. Drickamer, C. W. Frank, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall: London, 1973.
- 71 H. Kuzmany, in: *Infrared and Raman Spectroscopy*, edited by B. Schrader, VCH: Weinheim, 1995, S. 372.
- 72 *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, edited by H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Springer: Berlin, 1987.

- 73 C. M. Jenden, R. G. Davidson, T. G. Turner, *Polymer* **34**, 1649 (1993).
74 W. R. Salaneck, *Contemp. Phys.* **30**, 403 (1989).
75 S. J. Vigmond, V. Ghaemmaghami, M. Thompson, *Can. J. Chem.* **73**, 1711 (1995).
76 Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met.* **24**, 329 (1988).
77 C. J. Zhong, Z. Q. Tian, Z. W. Tian, *J. Phys. Chem.* **94**, 2171 (1990).
78 S. Demoustier-Champagne, P. Y. Stavaux, *Chem. Mater.* **11**, 829 (1999).
79 L. Oddi, R. Capelletti, R. Fieschi, M. P. Fontana, G. Ruani, V. Bocchi, G. P. Gardini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 179 (1985).
80 M. Ogasawara, K. Funahashi, T. Demura, T. Hagiwara, K. Iwata, *Synth. Met.* **14**, 61 (1986).
81 J. Bukowska, K. Jackowska, *Synth. Met.* **35**, 143 (1990).
82 B. Tian, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **92**, 3892 (1990).
83 C. O. Yoon, R. Menon, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **49**, 10851 (1994).
84 R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, in: *Handbook of Conducting Polymers*, 2 ed., edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998.
85 K. Lee, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **84**, 715 (1997).
86 R. Bini, R. Ballerini, G. Pratesi, H. J. Jodl, *Rev. Sci. Instr.* **68**, 3154 (1997).
87 J. Dechant, *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Akademie-Verlag: Berlin, 1972.
88 G. B. Street, T. C. Clarke, M. T. Krounbi, K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J. C. Scott, G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**, 253 (1982).
89 Y. Furukawa, Y. Fujii, H. Takeuchi, I. Harada, in: *IXth International Conference on Raman Spectroscopy*, Tokyo, 1984, S. 412.
90 J. Lei, W. Liang, C. R. Martin, *Synth. Met.* **48**, 301 (1992).
91 K. Tanaka, A. Watanabe, H. Fujimoto, J. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**, 277 (1982).
92 A. M. Waller, R. G. Compton, *J. Chem. Soc. Farad. T. 1* **85**, 977 (1989).
93 N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis: New York, 1990.
94 J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, *Synth. Met.* **46**, 53 (1992).
95 J. F. Rabolt, T. C. Clarke, G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **71**, 4614 (1979).
96 J. F. Rabolt, T. C. Clarke, G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **76**, 5681 (1982).
97 K. Fesser, A. R. Bishop, D. K. Campbell, *Phys. Rev. B* **27**, 4808 (1983).
98 P. Pfluger, G. Weiser, J. C. Scott, G. B. Street, in: *Handbook of Conducting Polymers; Vol. 2*, edited by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1986, S. 1369.
99 D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millié, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **112**, 4749 (2000).
100 B. Schrader, *Raman- and Infrared Spectroscopy*, VCH: Weinheim, 1995.
101 H. A. Mizes, E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1505 (1993).
102 D. Emin, T. Holstein, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 323 (1976).
103 S. Stafström, *Phys. Rev. B* **47**, 12437 (1993).
104 M. N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **47**, 5493 (1993).
105 M. N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **49**, 5876 (1994).
106 L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B* **50**, 5196 (1994).
107 Y. Shimoj, S. Abe, *Phys. Rev. B* **50**, 14781 (1994).
108 S.-J. Xie, L.-M. Mei, *Phys. Rev. B* **50**, 13364 (1994).
109 J. A. Blackman, M. K. Sabra, *Phys. Rev. B* **47**, 15437 (1993).
110 M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J. M. Pernaut, E. Genies, *Synth. Met.* **15**, 59 (1986).
111 F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 118 (1985).
112 R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **64**, 53 (1994).
113 C. R. Martin, in: *Handbook of conducting polymers*, 2 ed., edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998, S. 409.

-
- 114 C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **28**, 61 (1995).
115 S. DeVito, B. Lakshmi, C. R. Martin, *persönliche Mitteilungen*, 1998
116 G. Appel, A. Yfantis, W. Göpel, D. Schmeißer, *Synth. Met.* **83**, 197 (1996).
117 R. M. Hill, *Phys. Stat. Sol. A* **34**, 601 (1976).
118 R. M. Hill, *Phys. Stat. Sol. A* **35**, K29 (1976).
119 E. M. Conwell, *persönliche Mitteilungen*, 2000
120 D. Yaron, *persönliche Mitteilungen*, 2000
121 J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.* **98**, 113 (1998).
122 N. I. Zhitariuk, A. LeMoel, N. Mermilliod, C. Traurman, *Nuclear Instruments and Methods in
Physics Research B* **105**, 204 (1995).
123 S. Demoustier-Champagne, R. Legras, *J. Chim. Phys.* **95**, 1200 (1998).
124 X. Chu, V. Chan, L. D. Schmidt, W. H. Smyrl, *J. Appl. Phys.* **77**, 6658 (1995).
125 G. Knochenhauer, *persönliche Mitteilungen*, 1998
126 M. Granström, O. Inganäs, *Polymer* **36**, 2867 (1995).
127 R. H. Geiss, G. B. Street, V. Volksen, J. Economy, *IBM Res. Dev.* **27**, 346 (1983).
128 G. R. Mitchell, *Polym. Comm.* **27**, 346 (1986).
129 O. Inganäs, M. Granström, P. Dyreklev, S. Skaarup, G. K. R. Senadeera, L. M. W. K.
Gunaratne, K. West, *Polymer* **37**, 2609 (1996).
130 M. Yamaura, T. Hagiwara, M. Hirasaka, T. Demura, K. Iwata, *Synth. Met.* **28**, C157 (1989).
131 J. Mikat, I. Orgzall, B. Lorenz, S. Sapp, C. R. Martin, J. L. Burris, H. D. Hochheimer, *Physica B*
265, 154 (1999).
132 C. R. Martin, *persönliche Mitteilungen*, 1997
133 S. DeVito, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **10**, 1738 (1998).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Unterstützung verschiedener Institutionen und Personen angefertigt. Diesen möchte ich nachfolgend meinen Dank für die Möglichkeit aussprechen, das Thema dieser Arbeit bearbeiten zu können:

Herrn Prof. Dr. Ludwig Brehmer für die Übernahme der Betreuung meiner Promotion, seine stete Anteilnahme am Fortgang der Arbeit und die freundliche Aufnahme in den Lehrstuhl Physik kondensierter Materie der Universität Potsdam.

Herrn Prof. Dr. Bernd Lorenz, ehemals Hochdrucklabor Potsdam, vom Texas Center for Superconductivity at the University of Houston, Texas, USA, für das Bereitstellen des Forschungsthemas und die Zusammenarbeit zu Beginn meiner Tätigkeit am Hochdrucklabor und bei mehreren Meßaufenthalten in Houston.

Herrn Prof. Dr. Hans Dieter Hochheimer, Colorado State University, Fort Collins, USA, für die sehr zuverlässige und beständige Kooperation über mehrere Jahre hinweg und die Unterstützung meiner Arbeit in Potsdam und bei mehreren Aufenthalten in den USA.

Herr Dr. Ernst-Heiner Korte vom Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Berlin-Adlershof, für die Bereitschaft als Gutachter tätig zu sein.

Herrn Dr. Ingo Orgzall vom Hochdrucklabor Potsdam für die jahrelange ausgezeichnete Zusammenarbeit im Hochdrucklabor und für seine ständige Hilfs- und Gesprächsbereitschaft.

Frau Dr. Sylvia Luebben (deVito) vormals Department of Chemistry, Colorado State University, für die zuverlässige Präparation und Charakterisierung der Proben und die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Herrn Dr. Wolfgang Regenstein für die Nutzung der Meßmöglichkeiten in den Labors der Molekülspektroskopie.

Frau Glenz vom GeoForschungsZentrum Potsdam für die Möglichkeit der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Den nachfolgenden Institutionen und Einrichtungen:

Der Deutschen Forschungsgesellschaft und dem Graduiertenkolleg „Polymere Werkstoffe“ für die Unterstützung der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit durch Projektmittel und Stipendiengelder.

Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Potsdam, im März 2001