
π -konjugierte Plasmapolymere als
organische Halbleiter durch vorstrukturierte
single-source-Precursoren

Dissertation

zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften“

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Mark Bedrich

geboren in Bautzen

in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ



Mainz, April 2014

Gutachter

1.Gutachter:

2.Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.14

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2011 bis April 2014 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz D77, in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung gefertigt. Thema, Ansatz und Fragestellungen der Dissertation wurden eigenständig entwickelt und bearbeitet.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Mainz, 30.04.2014

Mark Bedrich

Kurzbeschreibung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung einer neuartigen Synthesestrategie von π -konjugierten Plasmapolymeren durch die Anwendung von vorstrukturierten aromatischen Precursoren und gepulsten Niederdruckplasmen. Es gelang erstmals die strukturtreue Synthese von π -konjugierten organischen Plasmapolymeren mit dem vollkommenen Erhalt der aromatischen Funktionalität und der selektiven *para*-Verknüpfung aromatischer Einheiten durch geeignete Heteroatome. Hierbei kamen 1,4-Dithiophenol zur Synthese von Plasmapoly(*p*-phenylensulfid) und 4-Iodanilin zur Synthese von Plasmapolyanilin zur Anwendung. Die mit hoher Präzision abgeschiedenen Filme konnten sowohl postsynthetisch als auch *in situ* *p*-dotiert werden. Die chemischen Strukturen sowie deren physikalisch-chemischen Eigenschaften konnten vor allem mittels Röntgenphotoelektronen-, UV-VIS-NIR-, IR-, NMR-, ESR- und Impedanz-Spektroskopie aufgeklärt werden. Die synthetisierten dotierten Plasmapolymere zeigten eindeutig ohmsche Leistungsmechanismen, teilweise mit einer Leitfähigkeitserhöhung von bis zu 8 Dekaden gegenüber dem undotierten konventionellen Polymer.

Schlagwörter: Plasmapolymerisation, π -konjugierte Polymere, Polyanilin, Poly(*p*-phenylensulfid)

Abstract

In this work, a new synthetic approach of π -conjugated plasma polymers is developed by means of pulsed low pressure plasmas and predesigned aromatic precursors. The structure preservative synthesis of organic π -conjugated plasma polymers was carried out for the first time. The aromaticity of the precursors was fully retained and selective coupling of aromatic structures in *para*-position was archived in high degree. The precursors 1,4-Benzenedithiol and 4-Iodoaniline were used to prepare plasmapoly(*p*-phenylene sulfide) and plasmapolyaniline. The high-precisely deposited thin films could be *p*-doped *in situ* or post-synthetically. Chemical structures and physico-chemical properties could be investigated in detail particularly with XPS-, UV-VIS-NIR-, IR-, NMR-, ESR-, and impedance-spectroscopy. The synthesized doped plasma polymers showed clear resistive conduction behavior with an increase of conductivity up to 8 orders of magnitude, compared to the undoped conventional polymer.

Keywords: Plasma polymerization, π -conjugated polymer, polyaniline, poly(*p*-phenylene sulfide)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
1.1	π -konjugierte Polymere	- 2 -
1.1.1	Poly(<i>p</i> -phenylensulfid)	- 8 -
1.1.2	Polyanilin	- 11 -
1.2	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)	- 13 -
1.2.1	Niederdruckplasmen	- 13 -
1.2.2	Plasmapolymerisation	- 18 -
1.3	π -konjugierte Plasmapolymere	- 22 -
2	Motivation, Zielsetzung und wissenschaftlicher Ansatz	- 25 -
3	Ergebnisse und Diskussion	- 27 -
3.1	Plasmapoly(<i>p</i> -phenylensulfid) via 1,4-Dithiophenol	- 27 -
3.1.1	Synthese und Schwingungsspektr. Untersuchung von ppPS	- 27 -
3.1.2	Dotierung von ppPS-Filmen	- 33 -
3.1.2.1	Dotierung mittels Iod	- 33 -
3.1.2.2	Dotierung mittels Eisen(III)-chlorid	- 35 -
3.1.3	Strukturaufklärung und Charakterisierung	- 38 -
3.1.3.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	- 38 -
3.1.3.2	UV-VIS-NIR-Spektroskopie	- 58 -
3.1.3.3	Untersuchung der Dotierungsreaktion via Massenspektrometrie	- 67 -
3.1.3.4	Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Untersuchung	- 71 -
3.1.3.5	Röntgendiffraktometrische Untersuchung	- 75 -
3.1.3.6	Untersuchung der elektrischen Eigenschaften	- 77 -
3.1.3.7	Cyclovoltammetrie	- 90 -
3.1.4	Zusammenfassung	- 93 -
3.2	Plasmapolyanilin via 4-Iodanilin	- 96 -
3.2.1	Synthese und Schwingungsspektr. Untersuchung von ppANI	- 97 -
3.2.2	Strukturaufklärung und Charakterisierung	- 102 -
3.2.2.1	¹ H und ¹⁵ N NMR-Spektroskopische Untersuchung	- 103 -
3.2.2.2	UV-VIS-NIR-Spektroskopie	- 107 -

3.2.2.3	ESR-Spektroskopie	- 113 -
3.2.2.4	Untersuchung der elektrischen Eigenschaften	- 115 -
3.2.3	Zusammenfassung	- 119 -
4	Fazit und Ausblick	- 121 -
5	Experimenteller Teil	- 124 -
5.1	Materialien	- 124 -
5.2	Synthesen und Reaktionen	- 124 -
5.2.1	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung.....	- 124 -
5.2.1.1	Synthese von Plasmapolyphenylensulfid	- 126 -
5.2.1.2	Synthese von in situ dotiertem Plasmapolyanilin.....	- 128 -
5.2.2	Synthese von ppHMDSO	- 129 -
5.2.3	Iod-Dotierung von Plasmapolyphenylensulfid	- 130 -
5.2.4	Eisen(III)-chlorid-Dotierung von Plasmapolyphenylensulfid	- 130 -
5.3	Analytik und Charakterisierung	- 131 -
5.3.1	Schichtdickenbestimmung	- 131 -
5.3.2	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie.....	- 131 -
5.3.3	Raman-Spektroskopie	- 132 -
5.3.4	UV-VIS-NIR-Spektroskopie.....	- 132 -
5.3.5	Kernspinresonanzspektroskopie	- 132 -
5.3.6	Elektronenspinresonanzspektroskopie	- 133 -
5.3.7	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	- 133 -
5.3.8	Vierpunktwidestandsmessungen	- 134 -
5.3.9	Impedanzspektroskopie	- 135 -
5.3.10	Thermogravimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie.....	- 136 -
5.3.11	Massenspektrometrie FD und ESI	- 137 -
5.3.12	Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall.....	- 138 -
5.3.13	Cyclovoltammetrie	- 138 -
6	Literaturverzeichnis	- 140 -
7	Lebenslauf	- 148 -

Abkürzungen:

APDS	Ammoniumperoxodisulfat
DTP	Dithiophenol
CPS	Counts Per Second
CW	Continous Wave
DC	Duty Cycle
DC	Direct Current (Gleichstrom)
DPDS	Diphenyldisulfid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ϵ	Extinktionskoeffizient & Komplexwertige Dielektrizitätsfunktion
ϵ'	Realteil der komplexwertigen Dielektrizitätsfunktion
ϵ''	Imaginärteil der komplexwertigen Dielektrizitätsfunktion
EB	Emeraldin-Base
EN	Elektronegativität nach Pauling
ES	Emeraldin-Salz
ESI	Elektronensprayionisierung
FD	Felddesorption
GID	Grazing Incidence X-ray Diffraction
\dot{H}	Enthalpischer Wärmestrom
HF	Hochfrequenz
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IDE	Interdigitalelektrode
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
IS	Impedanzspektroskopie

LB	Leucoemeraldin-Base
LS	Leucoemeraldin-Salz
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MO	Molekülorbital
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars (Polarisation)
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
PA	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PB	Pernigranilin-Base
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
ppANI	Plasmapolyanilin
ppHMDSO	Plasmapolyhexamethyldisiloxan
ppPS	Plasmapoly(<i>p</i> -phenylensulfid)
PPS	Poly(<i>p</i> -phenylensulfid)
PPS	Polyphenylensulfid
PS	Pernigranilin-Salz
sccm	Standardkubikzentimeter
TGA	Thermogravimetrie
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann (Modell)
VRH	Variable Range Hopping
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1 Einleitung

π -konjugierte Polymere besitzen ein hohes Potential, die klassischen anorganischen Halbleiter kostengünstig und effizient zu ersetzen. Darüber hinaus bieten sich durch die Materialeigenschaften von Polymeren wie beispielsweise mechanische Flexibilität, geringes Gewicht und gute Verarbeitungseigenschaften neuartige Möglichkeiten zur Entwicklung neuer Produkte und Anwendungen. Die Synthese von π -konjugierten Polymeren ist bislang durch nasschemische Verfahren geprägt, die das Polymer als Bulkmaterial liefern. Dieses Material muss für eine Anwendung in elektronischen Bauteilen wie Transistoren, Displays und anderen optoelektronischen Komponenten meist als präzise dünne Schicht oder in Form feinsten Strukturen vorliegen, um die hohen Anforderungen an diese Bauteile zu bedienen. Hierzu sind teilweise aufwendige Prozesse unter dem Einsatz von Lösungsmitteln nötig. Das Beschichten von Substraten durch spin-coaten ist dabei die einfachste Möglichkeit, jedoch ist die Herstellung von definierten Strukturen und Mustern kaum möglich. Die geringe Löslichkeit π -konjugierter Polymere ist hierbei ein weiterer limitierender Faktor.^[1]

Die Synthese durch Plasmapolymerisation bietet gegenüber nasschemischen Verfahren diverse Vorteile. Beispielsweise lassen sich Plasmapolymere in einem Einschnittverfahren direkt auf quasi beliebige Substratmaterialien sehr präzise von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern abscheiden. Da es sich um einen Gasphasenprozess handelt, können auch dreidimensionale Geometrien pinhole-frei beschichtet werden, wobei die Polymerschicht je nach Substratmaterial kovalent mit dem Substrat verbunden ist und daher eine besondere Kontaktstabilität hervorruft.^[2-4] Der Einsatz des Plasmapolymerisationsverfahrens, welches einem PECVD-Verfahren (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) entspricht, ist daher ideal zur kostengünstigen, lösungsmittelfreien und industriennahen Herstellung von dünnen bis ultradünnen Schichten für elektronische Anwendungen.

Die Vorteile der Plasmapolymerisation bedingen jedoch auch Defizite in der strukturellen Chemie. So weichen die durch Plasmapolymerisation erhaltenen Kunststoffe teilweise erheblich von den Molekularstrukturen der nasschemisch synthetisierten Analoga ab

und dementsprechend abweichend sind deren funktionale Eigenschaften. Derzeit sind noch erhebliche Anstrengungen nötig, um Plasmapolymere an die Qualität und Effizienz der konventionell synthetisierten Polymere heranzuführen und sie dadurch für die direkte Anwendung als elektronisch aktives Material nutzbar zu machen.

Die vorliegende Arbeit greift dieses Problem auf und soll durch die Entwicklung neuer Synthesestrategien die strukturelle Qualität von π -konjugierten Plasmapolymere verbessern, sowie deren physikalisch-chemische Eigenschaften bestimmen und einordnen. In diesem Kapitel werden im Folgenden kurz die relevanten theoretischen Grundlagen erörtert und der Stand der Wissenschaft zusammengefasst. Details und tiefer greifende Betrachtungen werden in den entsprechenden Unterkapiteln des Abschnitts „Ergebnisse und Diskussion“ anhand der untersuchten Systeme behandelt.

1.1 π -konjugierte Polymere

Durch die Wechselwirkung von p_z -Orbitalen zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome kann sich parallel zu der bestehenden σ -Bindung eine π -Bindungen ausbilden, wodurch es zu einer Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen kommt. Für den Fall, dass es sich um ein mehrgliedriges Kohlenstoffgerüst sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome handelt, liegen formal alternierend Doppel- und Einfachbindungen vor, wobei man von konjugierten Doppelbindungen spricht. Diese π -Konjugation ruft im Vergleich zu isoliert vorliegenden Doppelbindungen besondere Eigenschaften hervor. Dies erkannte bereits Kekulé um 1860 bei Benzol. Hierbei verschwimmen die Grenzen zwischen Einfach- und Doppelbindung, wobei die π -Elektronen über den konjugierten Bereich delokalisiert vorliegen können. Später konnte dieses Phänomen durch die Anwendung von NMR-Techniken direkt bewiesen werden, wobei ein Ringstrom von delokalisierten π -Elektronen im Benzolring gefunden wurde.^[5]

Die besonderen Eigenschaften konjugierter π -Systeme, gerade im Hinblick auf ausgedehnte Kohlenstoffgerüste, sind durch energetische Betrachtungen erklärbar. Durch die Wechselwirkung der p_z -Orbitale sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome entstehen

durch die Ausbildung von Zuständen niedrigerer Energie bindende Molekülorbitale, die eine besondere Stabilität hervorrufen (Abb. 1.1). Gleichzeitig bilden sich antibindende Molekülorbitale. Mit zunehmender Anzahl wechselwirkender p_z -Orbitale wächst die Anzahl bindender und antibindender Molekülorbitale, wobei sich ein π -Band und ein π^* -Band ausbildet. Die Wechselwirkung der einzelnen Atomorbitale bzw. Molekülorbitale setzt eine günstige Konformation voraus.^[5-8] Ist die Ausrichtung der Orbitale untereinander ungünstig, wird eine effektive Ausbildung von π -Molekülorbitalen unterdrückt und die Zustandsverteilung/Bandstruktur zeigt Inhomogenitäten oder gar Lücken. Dies ist in aller Regel nicht erwünscht und stellt im Allgemeinen Störstellen bzw. Defekte dar. Der Abstand zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) repräsentiert die Bandlücke E_{BL} , welche eine bedeutende Rolle in den Eigenschaften π -konjugierter Materialien besitzt.

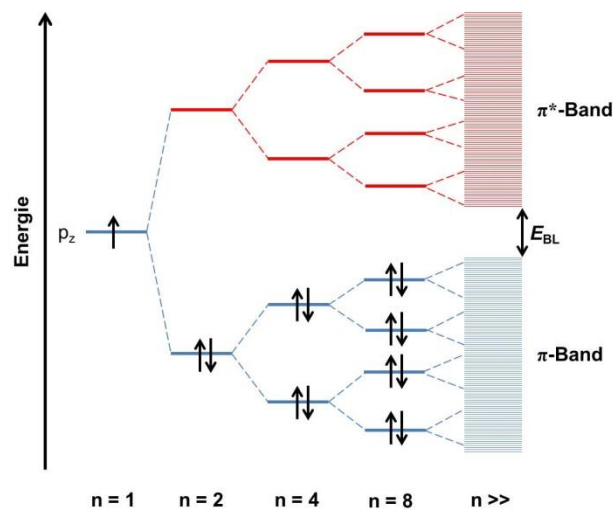


Abb. 1.1: Modellhaftes Orbitalschema π -konjugierter Systeme mit $n =$ Anzahl der p_z -Orbitale und der Bandlücke E_{BL} . Adaptiert von Rehahn^[5].

Der Übergang eines Elektrons vom π -Band in das π^* -Band kann je nach Breite der Bandlücke durch Absorption eines Photons mit $E_{\text{Photon}} \geq E_{BL}$ oder mit der entsprechenden Besetzungswahrscheinlichkeit durch die thermische Energie kT realisiert werden. Das π^* -Band repräsentiert an dieser Stelle das Leitungsband, wobei Elektronen, die in dieses Band promoviert wurden, nicht mehr der π -Bindung zur

Einleitung

Verfügung stehen und über das π -System delokalisiert sein können. Die Beeinflussung der Bandlücke ist durch Dotierung des polymeren, π -konjugierten Materials möglich. Hierbei werden Zustände innerhalb der Bandlücke geschaffen und so die Dynamik der Elektronen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen innerhalb des π -Systems grundlegend verändert. Die effektive Bandlücke wird merklich verringert, wodurch die Besetzungswahrscheinlichkeit des Leitungsbandes und dadurch die intrinsische elektrische Leitfähigkeit zunimmt.^[5] Details zu Dotierungsreaktionen werden in den polymerspezifischen Einleitungen behandelt. Für eine elektrische Leitung durch das Bulkmaterial sind Elektronenübertragungen über die Polymerstränge hinweg nötig. Eine derartige intermolekulare Wechselwirkung ist stark von der Morphologie des Materials abhängig, wobei geordnete Strukturen generell höhere Wahrscheinlichkeiten der Elektronenübertragung aufweisen.^[9-11]

Das erste gut untersuchte und einfachste π -konjugierte Polymer ist das Polyacetylen (PA), welches in *cis* und *trans* Konfiguration vorliegen kann (Abb. 1.2). Die *all-trans* Konfiguration besitzt dabei zwei entartete elektronische Zustände und ist daher besonders stabil.

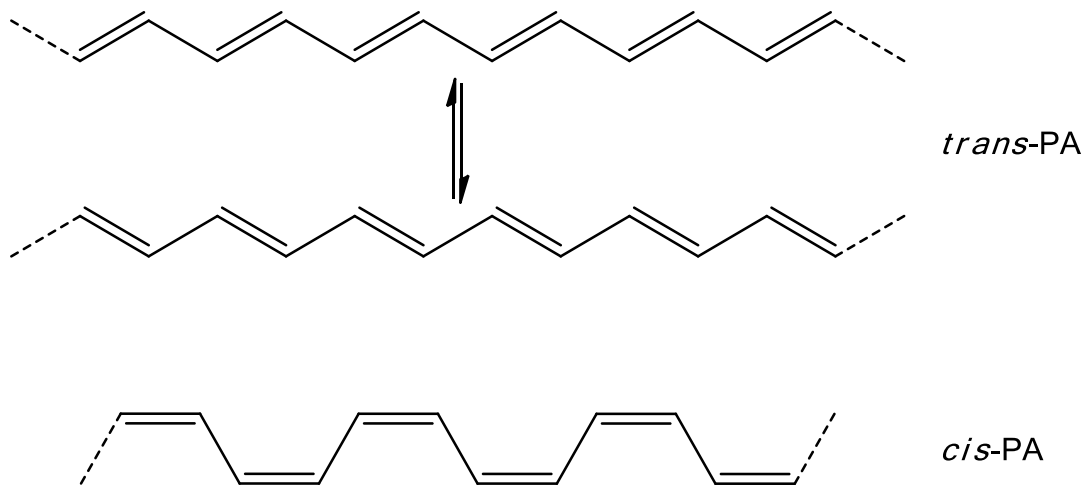


Abb. 1.2: Polyacetylen in *all-cis* und der elektronisch entarteten *all-trans* Konfiguration.

Diese beiden Konfigurationen unterscheiden sich ebenfalls in den elektrischen Eigenschaften, so besitzt vorwiegend *trans*-konfiguriertes PA eine

Gleichstromleitfähigkeit von rund 10^{-4} S/cm und *cis*-konfiguriertes PA eine um vier Größenordnungen niedrigere Leitfähigkeit. Dieser Unterschied ist durch die Ausbildung von Solitonen, also der Bildung ungepaarter Elektronen auf dem *trans*-PA-Gerüst, durch die *cis*→*trans*-Isomerisierung begründet.^[5] Durch diese definierten Defektstellen im *trans*-PA, welche Zustände innerhalb der Bandlücke einnehmen (Abb. 1.3), wird eine im Vergleich zu *cis*-PA höhere intrinsische Leitfähigkeit erreicht. Eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit wurde durch die schon beschriebene künstliche Schaffung von Zwischenbandzuständen mittels chemischer Dotierung erreicht. Hierbei wurden durch Oxidation (p-Dotierung) mit Halogenen oder Arsenpentafluorid positive Defektstellen geschaffen, die wie in Abb. 1.3 gezeigt, unbesetzte Energieniveaus schaffen.^[5,12] Diese Niveaus fungieren hierbei als Leitungsband für π -Elektronen.

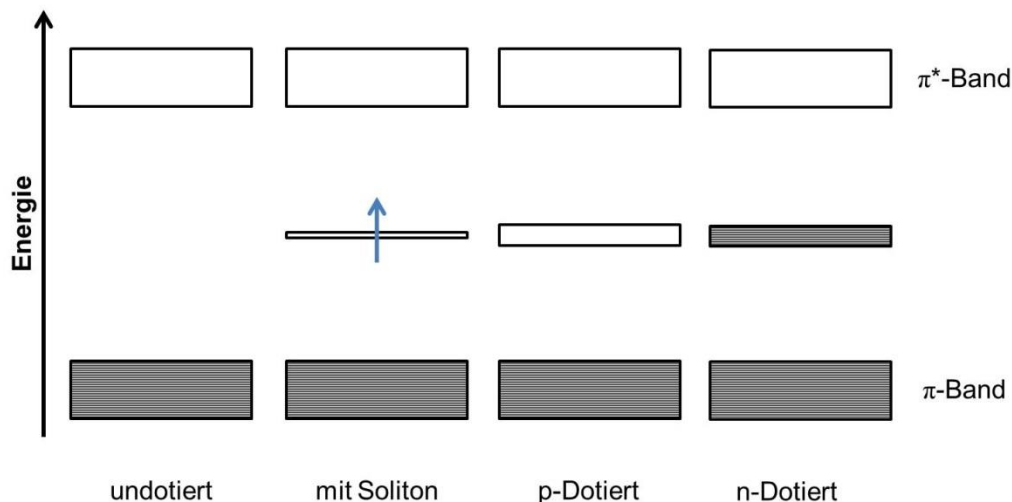


Abb. 1.3: Bändermodell mit und ohne Zwischenbandniveaus der relevanten elektronischen Zustände π -konjugierter Systeme.

Im Falle der n-Dotierung (Reduktion) werden Elektronen aus dem Zwischenband in das π^* -Band als Leitungsband promoviert. Durch die chemische Dotierung von *trans*-PA wurden Leitfähigkeiten von über hundert S/cm erreicht.^[5]

Ein weiteres Beispiel für π -konjugierte Polymere ist die direkte Kopplung aromatischer Systeme wie bei Poly(*p*-phenylen) (PPP). Durch die Resonanzstrukturen im Benzol ist

Einleitung

eine Konjugation lediglich durch *ortho*- und *para*-Stellung hinweg möglich. Wie in Abb. 1.4 gezeigt ist, gehen die schon angesprochenen Defektstrukturen, welche die Zwischenbandzustände erzeugen, mit einer Veränderung der Molekülstruktur einher. Diese Defektstrukturen werden als Polaronen bezeichnet. In Polymeren mit Phyleneinheiten kommt eine lokale Umlagerung zu chinoiden Strukturen zustande. Durch Oxidation werden positive Polaronen oder Bipolaronen gebildet, welche durch ein Gegenion ladungskompensiert sind. Durch die konformelle Umlagerung zu gänzlich planaren Chinoidsystemen kommt es gerade bei PPP zu sterischen Verzerrungen. Diese Umlagerungen benötigen, anders als bei PA, eine deutliche Aktivierungsenergie um sich entlang der Kette zu bewegen. Die Leitungsmechanismen unterscheiden sich daher merklich und können im Falle von PPP als Hüpfprozess beschrieben werden.^[5]

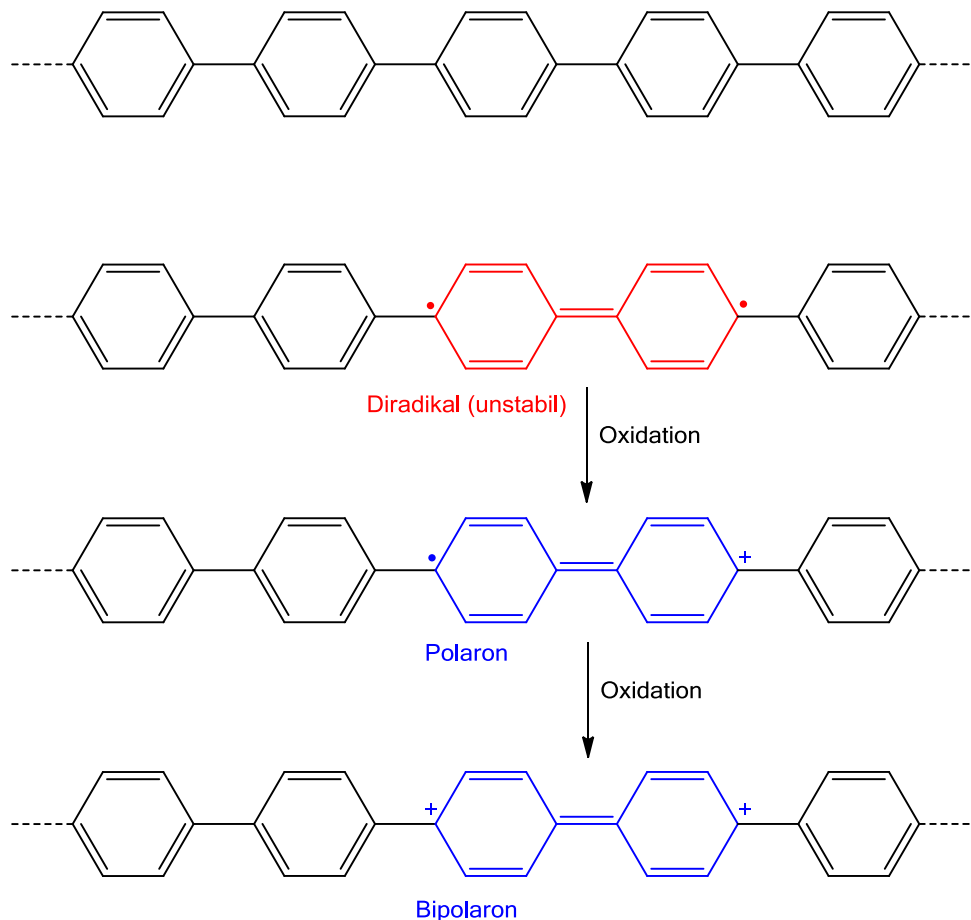


Abb. 1.4: Molekulare Struktur von Poly(*p*-phenylen) mit den relevanten elektronischen Zuständen. Adaptiert nach Rehahn.^[5]

Eine weitere Klasse π -konjugierter Polymere mit aromatischen Wiederholungseinheiten sind u. a. Polythiophen und Polypyrrol. Diese Systeme ermöglichen aufgrund des direkten Einbaus von Heteroatomen in das aromatische System eine sehr direkte Manipulation der Elektronenstruktur und zeigen aufgrund des Heteroatoms einen besonderen Aufbau der elektronischen Zustände. Des Weiteren eröffnen olefinisch/aromatische-Mischstrukturen wie beispielsweise Poly(*p*-phenylen-vinyl) weitere Möglichkeiten, die elektronischen und molekularen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen.

Die Leitfähigkeiten der derzeit etablierten und in der Literatur bekannten Polymere können bis zu einigen tausend S/cm betragen und liegen dadurch teilweise im Leitfähigkeitsbereich von Metallen.^[5,13] Zumeist sind jedoch nachträgliche Behandlungen nötig, um die Morphologie der Materialien zu optimieren. Neben lösungsmittelgestützten Techniken werden Filme und Fasern des Materials mechanisch verstreckt, um eine höhere molekulare Ordnung und dadurch eine verbesserte intermolekulare Wechselwirkung zu erreichen.^[5,11,14,15]

Der Einsatz π -konjugierter Polymere ist stark von deren elektrischen und optischen Eigenschaften, physikalischer und chemischer Stabilität und Verarbeitbarkeit abhängig. Oftmals sind π -konjugierte Polymere sehr schwer oder gänzlich unlöslich, sodass die notwendige Präzision zur Herstellung elektronischer Bauteile sehr aufwändig sein kann.^[5] Dennoch sind organische Halbleiter durch ihre im Vergleich zu anorganischen Halbleitern kostengünstigen Herstellung sehr attraktiv. Auch die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe machen eine Anwendung in elektronischen Bauteilen sehr interessant. π -konjugierte Polymere können als synthetische „organische Metalle“ oder in ihrer undotierten Form als Halbleiter eingesetzt werden. Derzeit ist bereits eine Vielzahl von Batterien, Transistoren und optoelektronischen Bauteilen kommerziell erhältlich, die auf organischen Halbleitern basieren.^[5] Sie sind jedoch nach wie vor Gegenstand intensiver Forschung, da deren Leistungsfähigkeit und Variabilität weiterhin erheblich verbessert werden soll.

Der enormen Bedeutung der Entwicklung von π -konjugierten Polymeren als elektronisch aktive Materialien wurde im Jahre 2000 durch die Vergabe des Nobelpreises Rechnung

getragen. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa wurden hierbei für die grundlegende Aufklärung und Weiterentwicklung leitfähiger Polymere ausgezeichnet.^[16,17]

Da Poly(*p*-phenylensulfid) und Polyanilin in dieser Arbeit eine besondere Beachtung finden, werden die Eigenschaften und der aktuelle Wissensstand beider Polymere im Folgenden behandelt.

1.1.1 Poly(*p*-phenylensulfid)

Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) wurde schon 1888 von Friedel und Crafts entdeckt. Erst in den späten 40er Jahren glückte eine weitere Synthese aus Dichlorbenzol und Schwefel, wobei das Polymer einen größeren Schwefelanteil aufwies, als es durch die theoretische Struktur haben sollte.^[18] Wenig später folgten Synthesen aus aromatischen Dithiolaten und Dichlorbenzol sowie Kondensationsreaktionen von Halogenthiofenol an Kupfer. Die erste und bislang einzige kommerzielle Synthese entwickelten Edmonds und Hill 1963, bei der *p*-Dichlorbenzol und Natriumsulfid in polarem aprotischen Lösungsmittel umgesetzt werden.^[18-22] Weitere Synthesen aus Halogenthiofenolen und Disulfiden sind weiterhin Gegenstand der Forschung.^[20,23-26] PPS ist ein teilkristalliner, thermoplastischer Kunststoff mit hoher thermischer und chemischer Stabilität. Dadurch findet er eine breite Anwendung als Hochleistungswerkstoff, vor allem in der Automobilindustrie.^[18,19,27]

In seiner ursprünglichen Form besitzt PPS sehr gute Isolationseigenschaften. Die elektrische Leitfähigkeit liegt zwischen 10^{-17} - 10^{-11} S/cm.^[11,18,20,28-30] Die Werte an der oberen Grenze sind dabei wahrscheinlich durch Verunreinigungen hervorgerufen. Leitfähigkeiten von 10^{-17} - 10^{-16} S/cm scheinen hierbei repräsentativ zu sein, zumal diese Werte oft wiedergefunden werden und PPS auch als Hochspannungsisolator Verwendung findet.^[18,31,32] In seiner primären Form liegt PPS nicht planar vor, es werden C-S-C Bindungswinkel von 110° und Diederwinkel von 45° in Bezug zur Strangebene berichtet (Abb. 1.5).^[20,33-35] Diese Bedingungen erlauben keine effektive Wechselwirkung der benzoiden π -Elektronen über die nichtbindenden Elektronen des

Schwefels, was zu den berichteten elektrischen Eigenschaften führt. Berechnungen mittels des Valence Effective Hamiltonian-Ansatzes (VEH)^[36] ermöglichen quantitative Einblicke in die elektronischen Verhältnisse und erlauben u. a. Beschreibung von Bandstrukturen, welche in dieser Arbeit von Bedeutung sein werden.^[34,35,37-39]

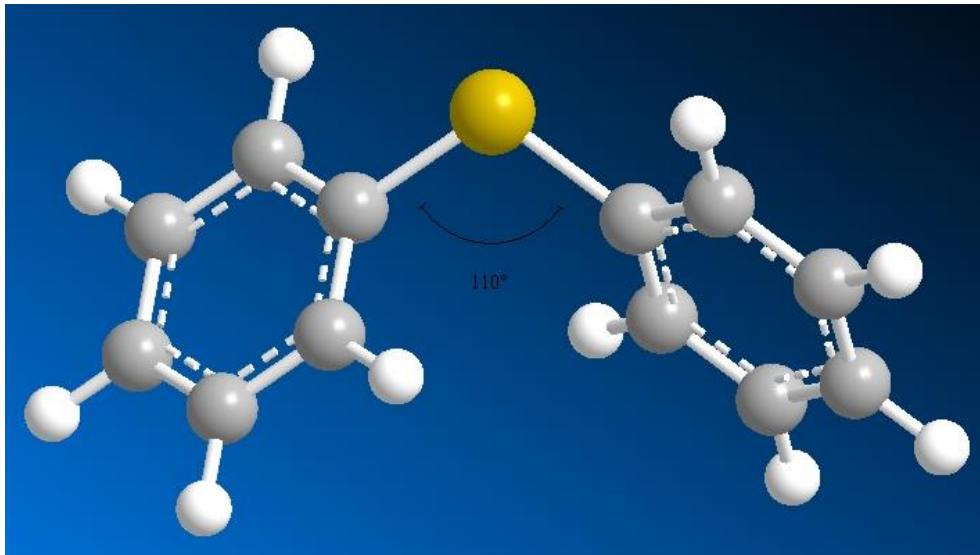


Abb. 1.5: Konformation der Phenyl-Schwefel-Phenyl-Einheit im PPS. Der Diederwinkel zwischen den Phenylringebenen beträgt rund 90°.

Wie schon im vorangehenden Kapitel angesprochen wurde, wird durch eine Dotierung in die lokale elektronische Struktur eingegriffen und dadurch eine Veränderung der molekularen Struktur hervorgerufen, die wiederum zu einer ausgedehnteren Veränderung der elektronischen Struktur führt. Im Falle von PPS wird mit Oxidationsmitteln wie Halogenen, Radikalbildnern oder Lewissäuren eine p-Dotierung erreicht.^[14,29,40-45] Zur Ladungskompensation liegen die dann entstandenen Anionen in der Polymermatrix vor. Die resultierende Leitfähigkeit ist stark von der Dotierungsmethode, dem Dotierungsmittel und dessen Konzentration abhängig. Die Dotierung mit Arsenpentafluorid liefert durchschnittlich die höchsten Leitfähigkeitswerte, gefolgt von Lewissäuren wie Eisen(III)-chlorid und Halogenen wie Iod. Die besten Dotierungsmethoden erzielten Leitfähigkeiten von mehreren hundert S/cm, wobei Eisen(III)-chlorid-Dotierungen meist unter 1 S/cm erbringen.^[14,15,39,41] In Abb. 1.6 ist die

Einleitung

schematische Dotierung mit Arsenpentafluorid gezeigt, wobei Polaronen entstehen. Die können beeinflusst durch Konzentration, Sterik und weiteren Einflüssen im thermodynamischen Gleichgewicht mit Bipolaronen stehen, solange anderweitige Einflüsse die energetische Abhängigkeit nicht dominieren.^[46,47] Polaronen weisen gemäß der gezeigten Struktur radikalische Charakteristika auf, wobei diese über das π -System delokalisiert sind. Die Bildung von Bipolaronen ist gegenüber der Bildung zweier Polaronen energetisch bevorzugt.^[47]

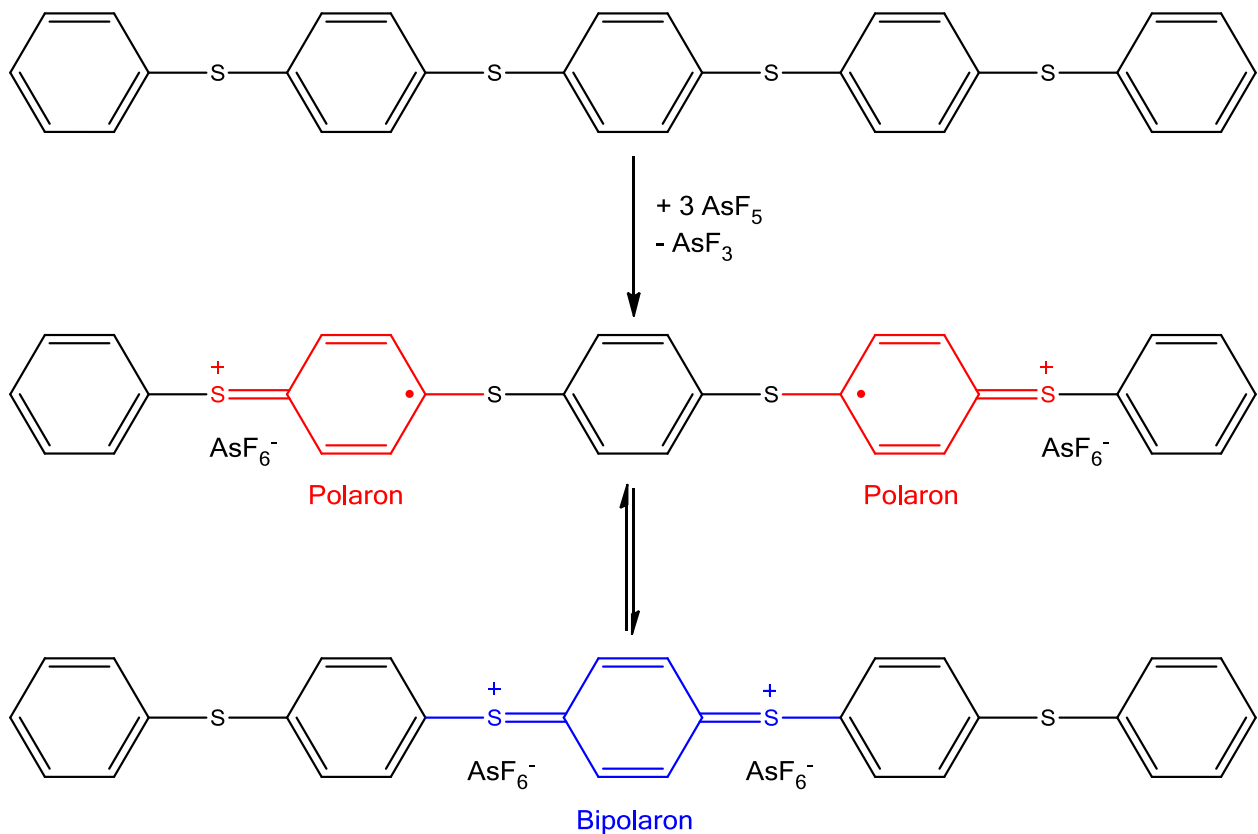


Abb. 1.6: Schema der Arsenpentafluorid-Dotierung von PPS mit den entstehenden Polaronen und Bipolaronen.

Die strukturellen und konformellen Unterschiede zwischen Polaron und Bipolaron haben wiederum Einfluss auf die Wechselwirkung der einzelnen p-Orbitale. Hieraus ergeben sich veränderte Bandstrukturen für Polaron und Bipolaron, die auch mittels VEH-Modell theoretisch beschrieben werden können.

1.1.2 Polyanilin

Polyanilin (PANI) wurde schon 1834/1835 von Runge als „Anilinschwarz“ entdeckt. Die grundlegende Chemie des Polymerisats wurde in den folgenden Jahren von Fritsche, Letheby und anderen weitergehend untersucht.^[48,49] Es dauerte jedoch bis in die 80er Jahre, bis die genauen Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit, Struktur und Synthesebedingungen aufgeklärt wurden. Bis heute ist PANI Gegenstand intensiver Forschung und zählt heutzutage zu einem der am besten untersuchten und leistungsfähigsten kommerziellen leitfähigen Kunststoffe.^[10,50]

Polyanilin kann oxidativ aus Anilin synthetisiert werden, wobei es verschiedene Abwandlungen gibt. Etabliert haben sich die elektrochemische und nasschemische Synthese in wässriger Anilinlösung.^[48,49] Je nach eingestellten Reaktionsbedingungen werden unterschiedliche Polyaniline erhalten. Diese unterscheiden sich u. a. grundlegend durch ihren Oxidationsgrad. Wie in Abb. 1.7 gezeigt ist, ist eine stufenlose Oxidation von PANI möglich.^[16,49,51] Leucoemeraldinbase (LB) ist die vollständig reduzierte Form mit $y = 1$. Pernigranilinbase (PB) ist die vollständig oxidierte Form mit $y = 0$. Die interessanteste Form des Polyanilins ist die Emeraldinbase (EB) mit $y = 0,5$, da diese besondere elektronische Eigenschaften aufweist und einen Übergang vom Isolator zum elektrischen Leiter ermöglicht.^[5,49,52]

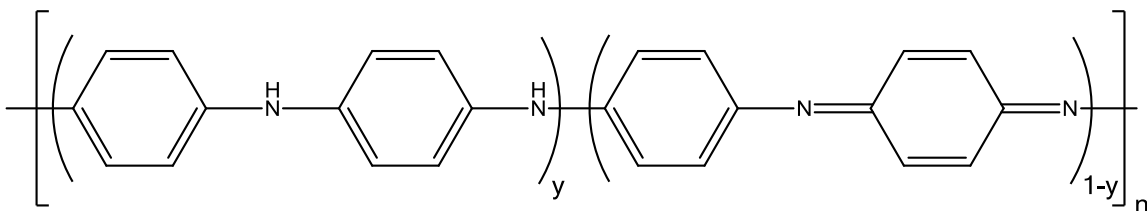


Abb. 1.7: Oxidationsstufen von Polyanilin, wobei y Werte von 0 bis 1 annehmen kann.

Leucoemeraldinbase, Pernigranilinbase und Emeraldinbase weisen Leitfähigkeiten von ca. 10^{-10} S/cm oder weniger auf. Nur Emeraldinbase kann durch Protonierung der Iminfunktionen in die elektrisch leitfähige Form des Emeraldinsalzes (ES) überführt

Einleitung

werden. Hierbei lässt sich die Leitfähigkeit um bis zu 12-13 Dekaden steigern.^[10,53-56] Es etablierte sich eine einfache Direktsynthese von ES aus saurer, wässriger Anilinlösung mit Ammoniumperoxodisulfat als Oxidationsmittel, wodurch direkt die leitfähige Form in der gewünschten Oxidationsstufe erhalten wird.^[10,48-50] Wie schon in Kap. 1.1 diskutiert, liegen auch im Emeraldinsalz neue elektronische Zustände vor, die ebenfalls durch Polaronen und Bipolaronen beschrieben werden können.

Durch Protonierung entstehen zunächst Bipolaronen, die sich unter den in Kap. 1.1 beschriebenen Bedingungen zu Polaronen umwandeln können (Abb. 1.8). Den gebildeten Zuständen entsprechend, bilden sich zusätzliche elektronische Niveaus innerhalb der Bandlücke aus, die die elektronischen Eigenschaften durch veränderte Besetzungs- und Übergangsmöglichkeiten gravierend verändern.^[57]

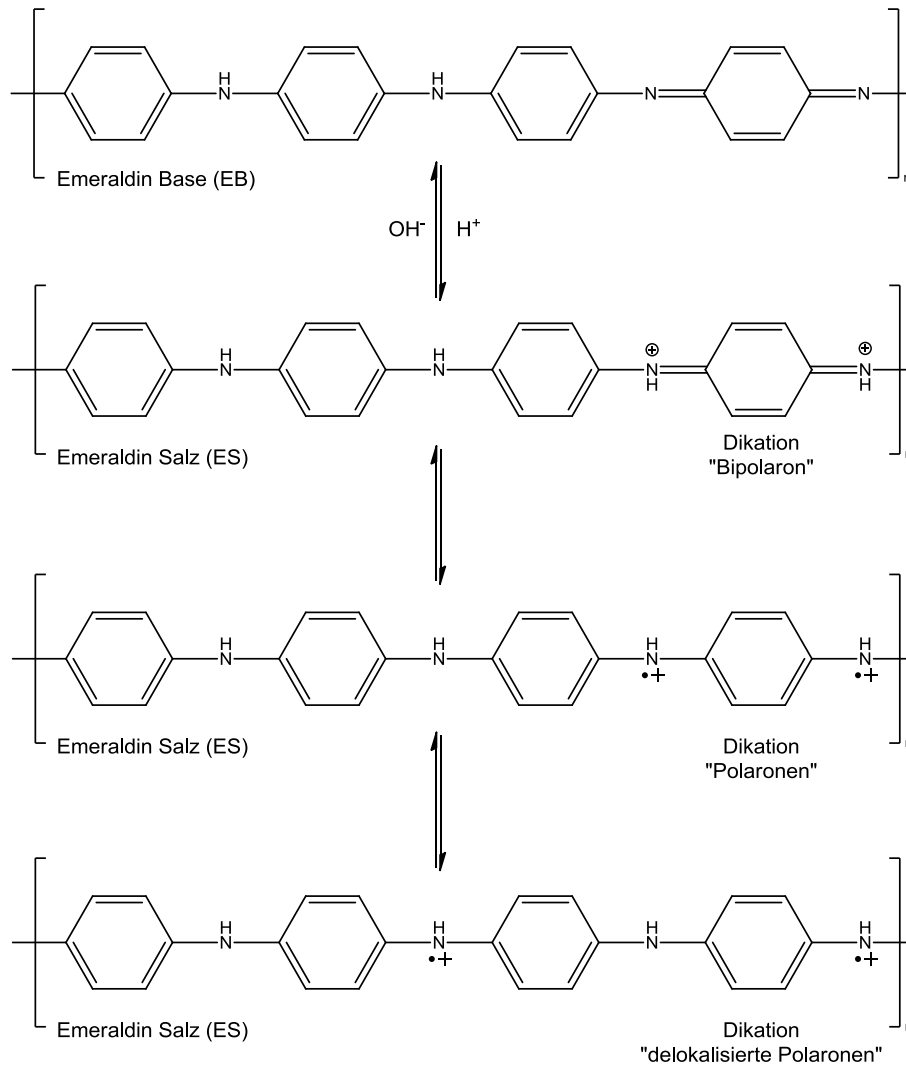


Abb. 1.8: Elektronische Zustände im Emeraldinsalz durch Protonierung von Emeraldinbase. Adaptiert von Gomes^[56]

1.2 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)

1.2.1 Niederdruckplasmen

Mit Plasmen sind in Chemie und Physik definitionsgemäß Zustände der Materie gemeint, in denen gasförmige Atome oder Moleküle teilweise oder vollständig ionisiert sind.^[4,58,59] Dieser Zustand enthält somit eine Vielzahl von Elektronen, Lichtquanten, unterschiedlichsten Ionen und Radikalen, aber auch je nach Bedingung zum größten Teil Neutralteilchen. Je nach Plasmaart finden sich Verhältnisse von neutralen zu

Einleitung

ionisierten Spezies von $1:10^{-7}-10^{-4}$.^[4] Das Plasma selbst ist durch die Gegenwart von mobilen Ladungsträgern elektrisch leitend, aber nach außen hin elektrisch neutral. Die Ionisierung kann auf natürlichem Wege z. B. durch starkes Aufheizen, wie beispielsweise in Sternen, entstehen. In diesem Fall ist von thermischen Plasmen die Rede. Ebenso kann aber auch nichtthermisch, z. B. durch spezifische exogene Anregung, Ionisierung auftreten, wobei man hier von kalten Plasmen spricht.^[58] Die Anregung eines nichtthermischen Plasmas kann auf verschiedene Arten realisiert werden. Es können einerseits direkte elektrische Entladungen, also Ströme freier Elektronen im Gas, zur Ionisierung des Gases genutzt werden oder elektromagnetische Wechselfelder angelegt werden. Die Ionisierung breitet sich in beiden Fällen kaskadenförmig aus, indem Elektronen vom E-Feld beschleunigt werden, mit weiteren Molekülen kollidieren und so schließlich weitere Ladungsträger freisetzen.^[58] Um diese Kaskadenionisierung zu realisieren, müssen die Elektronen eine Energie besitzen, die über der Ionisierungsenergie des Gases liegt. Das E-Feld muss somit einen bestimmten Schwellenwert überschreiten, um diese Voraussetzung zu erfüllen. Eine kontinuierliche Energiezufuhr ist für das Aufrechterhalten des Plasmazustandes existenziell, da ansonsten durch Energieverluste an die Umgebung und Rekombination von beispielsweise Elektron und Kation das Plasma erlischt.

Das bei beiden Anregungsarten anliegende E-Feld wirkt auf Elektronen und Kationen gleichermaßen stark, doch ist der Masseunterschied beider Ladungsträger stark unterschiedlich, sodass die Elektronenbewegung deutlich stärker ausgeprägt ist als die Bewegung der Ionen.^[4,58,59] Eine charakteristische Größe hierfür ist die Temperatur. Da im Gegensatz zu thermischen Plasmen bei kalten Plasmen kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, können für die einzelnen Spezies unterschiedliche Temperaturen etabliert werden. Bei Plasmen mit nicht allzu hohen Ionisationsverhältnissen lassen sich die Temperaturen einer entsprechenden Reihenfolge ordnen.

$$T_e \gg T_v > T_r \approx T_i \approx T_0$$
^[4]

T_e ist hierbei die Elektronentemperatur, T_v die Vibrationstemperatur der Moleküle, T_r die Rotationstemperatur und $T_i + T_0$ die Translationstemperatur der Ionen bzw. der

neutralen Spezies. Die Elektronentemperatur liegt dabei je nach Druck und eingekoppelter Leistung bei etwa $1 \text{ eV} \triangleq \text{ca. } 11600 \text{ K}$.^[4,58] Die Gastemperatur, also T_i beziehungsweise T_0 , liegt indes etwa bei Raumtemperatur. Nichtthermische Plasmen lassen sich am einfachsten bei verminderten Drücken, also $\ll 1 \text{ bar}$ realisieren.^[58] Bei höheren Drücken nimmt die Zahl der Stöße zwischen den Spezies durch die verminderte freie Weglänge stark zu, sodass u. a. T_i und T_0 ansteigen und die Plasmen "heißer" werden. Mit steigendem Druck nähern sich die Plasmen somit immer mehr den thermischen Plasmen an.^[58] Thermische Plasmen sind durch das allgemein stark angehobene Energieniveau der Umgebung und der somit gestiegenen Leistungsdichte sehr unspezifisch bezüglich der Auswirkungen auf darin befindliche Materialien. Kalte Plasmen erlauben eine wesentlich spezifischere und „sanftere“ Wechselwirkung mit Materialien, ohne eine thermische Beeinflussung oder gar Zersetzung zu erhalten. Die genauen Auswirkungen von Plasmen auf die Chemie von Verbindungen werden im nächsten Kapitel ausführlich behandelt.

In dieser Arbeit werden kalte Plasmen durch Einstrahlung von elektromagnetischer Hochfrequenz-Strahlung (HF) erzeugt. HF hat im Gegensatz zur bereits angesprochenen elektrischen Gleichspannungsentladung den Vorteil, dass sich im Plasma keine räumliche Inhomogenitäten (Abb. 1.9) wie beispielsweise der Raumladungsdichte zwischen Anode und Kathode ausbilden.^[4,58,59] Durch die schnell wechselnden Felder sind im zeitlichen Mittel keine Inhomogenitäten zu beobachten.

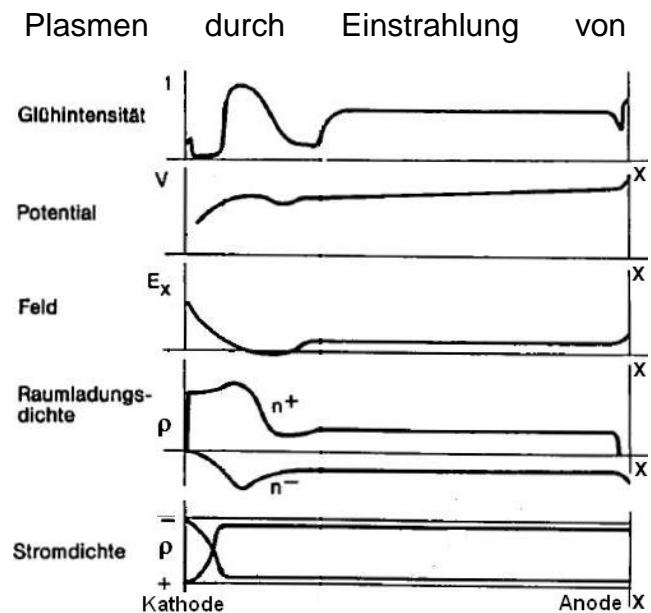


Abb. 1.9: Ausbildung von Inhomogenitäten bei der Verwendung von Gleichspannungsfeldern. Bearbeitet nach^[58]

Die verwendete HF von 13,56 MHz wird von einem entsprechenden Generator erzeugt und dem Reaktor über eine in Abb. 1.10 dargestellten Anpassschaltung zugeführt. Die benutzte Frequenz ergibt sich hierbei durch die Frequenzfreigaben der

Einleitung

Bundesnetzagentur. Die Einspeisung der elektromagnetischen Strahlung lässt sich sowohl induktiv als auch kapazitiv realisieren, wie in Abb. 1.10 dargestellt ist.^[4]

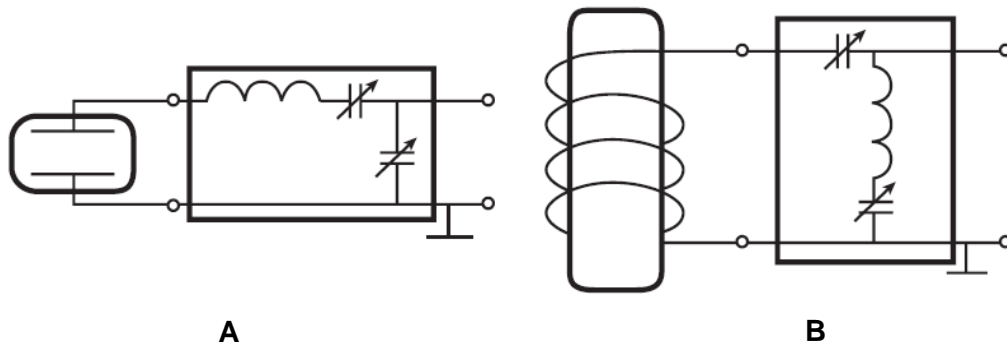


Abb. 1.10: A) Kapazitiv gekoppelte HF-Einspeisung B) Induktiv gekoppelte HF-Einspeisung.
Adaptiert nach ^[4]

Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor besteht aus einem Glaszylinder mit Anschlüssen zur Vakuumpumpe und zum Precursorreservoir. Bei der induktiven Einkopplung wird eine über den Reaktortubus laufende Spule mit der HF-Leistung gespeist und erzeugt dadurch magnetische Felder im Inneren des Tubus, welche das Plasma zünden. Bei kapazitiven Einkopplungen hingegen sind beispielsweise zwei planparallele Platten innerhalb oder außerhalb des Reaktors angebracht, zwischen denen sich die elektrischen Felder ausbilden.^[4]

Die in Abb. 1.10 gezeigten Schaltungen sorgen für eine Angleichung der Impedanzen von Einkoppelement und Speiseleitung. Dadurch werden die Einkoppelemente für die verwendete Frequenz resonant und gewährleisten eine verlustarme Einspeisung der vom Generator gelieferten Leistung.

Plasmen können in der Betriebsart oder gepulst betrieben werden. Bei CW-Plasmen wird die HF-Strahlung mit konstanter Leistung kontinuierlich eingestrahlt (Abb. 1.11 -C-), wobei im Pulsmodus eine konstante Leistung zeitlich unterbrochen eingestrahlt wird (Abb. 1.11 -A- und -B-). Die beiden Pulsfolgen -A- und -B- unterscheiden sich in Pulslänge und Pausenlänge. Je nach Anwendung sind Pulsdauern von Mikrosekunden bis Sekunden üblich. Eine spezifische Größe zur Beschreibung von Pulsen ist der Duty Cycle (*DC*), welcher durch Gleichung (1) definiert ist. Die resultierende Äquivalentleistung ergibt sich aus Beziehung (2).

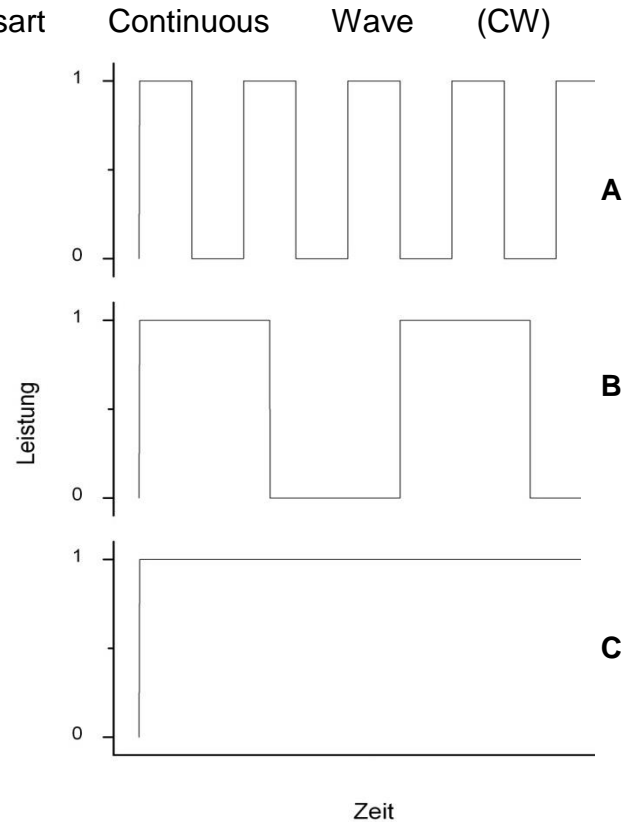


Abb. 1.11: A+B) Pulsmodus, A) CW-Modus.

Durch die Anwendung gepulster Plasmen sind die Auswirkungen auf Gasteilchen und Materialien, die dem Plasma ausgesetzt sind, im Vergleich zu CW-Plasmen stark unterschiedlich. Im folgenden Kapitel werden diese Mechanismen noch genauer behandelt. Die zur Charakterisierung des Plasmas nötigen Größen sind durch Gleichung 1 und 2 gegeben

$$DC = \frac{t_{an}}{t_{an} + t_{aus}} \quad (1)$$

$$P_{eq} = P_{CW} \cdot DC \quad (2)$$

T_{an} = Pulsdauer t_{aus} = Pausendauer P_{eq} = Äquivalentleistung
 P_{CW} = Dauerstrichleistung DC = Duty Cycle

Die Möglichkeit des Pulsens von kalten Plasmen erhöht die Spezifität von Niederdruckplasmaanwendungen im Vergleich zu kalten CW-Plasmen oder gar thermischen Plasmen bzgl. der Auswirkungen auf Verbindungen und Materialien enorm. Hierdurch ergeben sich einzigartige Möglichkeiten zur Kontrolle von Reaktionen innerhalb der Plasmaphase.

1.2.2 Plasmapolymerisation

Die Plasmapolymerisation ist ein Verfahren, bei dem chemische Verbindungen mittels eines Plasmas in reaktive Spezies überführt werden, welche wiederum die Möglichkeit haben, miteinander zu reagieren und zu kondensieren. Erzeugt werden so Schichten beziehungsweise Filme auf einem Substrat, welches in der Regel direkt in der Plasmaphase vorliegt. Die Plasmapolymerfilme bestehen aus miteinander reagierten Vorläufermolekülen (Precursoren) und formen ein polymerartiges Netzwerk aus. Wie genau die Reaktion und die vorangegangene Aktivierung ablaufen, ist maßgeblich von der Molekularstruktur des Precursors und der eingekoppelten Leistung abhängig. Die Plasmapolymerisation von Precursoren kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Arten stattfinden. Diese stark differierenden Polymerisationsverläufe werden in diesem Kapitel beleuchtet und miteinander verglichen. Eine wichtige Voraussetzung für die Plasmaabscheidung ist die Möglichkeit des zu polymerisierenden Stoffes in die Gasphase überzugehen, denn nur beim Plasmabetriebsdruck gasförmige Stoffe können in den Reaktor eingeleitet und durch das Plasma polymerisiert werden. Bei Substanzen, die einen sehr niedrigen Dampfdruck aufweisen, kann durch Heizen des Vorratsgefäßes und der dampfleitenden Bauteile eine Steigerung des Monomerdampfdruckes auf Plasmabetriebsdruck erreicht werden. Je nach eingestellten Plasmaparametern wie beispielsweise Druck und Leistung können im Reaktionsraum extreme Bedingungen herrschen, sodass klassisch nicht polymerisierbare Verbindungen wie Hexamethyldisiloxan (Abb. 1.12) "polymerisiert" werden können. Dabei werden Bindungen im Molekül gebrochen und die Fragmente auf dem Substrat rekombiniert. Eine klassische Wiederholungseinheit ist bei der Verwendung dieser Monomere nicht zu erkennen. Welche Bindungen bevorzugt gebrochen werden, hängt u. a. stark von den

entsprechenden Bindungsenergien ab. So ist im Falle von HMDSO die Abspaltung von Wasserstoffatomen und Methylgruppen am wahrscheinlichsten und somit am häufigsten, da diese mit den Bindungsenergien $E_{C-H} = 3,5 \text{ eV}$ und $E_{C-Si} = 4,7 \text{ eV}$ im Vergleich zur sehr stabilen Si-O-Bindung mit $E_{Si-O} = 8,3 \text{ eV}$

nur rund halb so stark gebunden sind.^[60] Die resultierende, vorwiegend statistisch zusammengefügte Schicht besteht somit aus einem siliciumorganischen Material, welches diverse Bindungen und einen hohen Vernetzungsgrad enthält (Abb. 1.13).

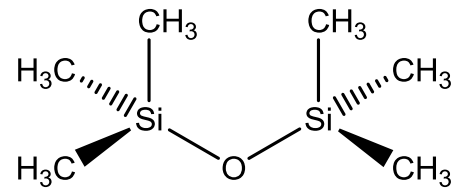


Abb. 1.12: Struktur von Hexamethyldisiloxan

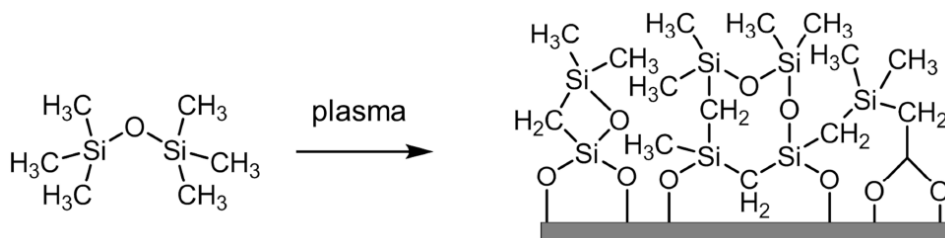


Abb. 1.13: Mögliche Struktur von plasmapolymerisierten HMDSO (rechts) aus dem Precursor (links).

Die Tatsache, dass Bindungen ihren Bindungsenergien nach gespalten werden können, ermöglicht eine selektive Reaktionsführung durch die Nutzung zugeschnittener Plasmabedingungen. Dies ist gerade bei Monomeren mit aktiven funktionellen Gruppen von Bedeutung. So können z. B. Allylamin oder der Aktivester Pentafluorophenylmethacrylat (PFM) (Abb. 1.14), sowie andere sensitive Monomere spezifisch an der auch bei der nasschemischen Polymerisation genutzten Doppelbindung aktiviert und so polymerisiert werden.^[61-68]

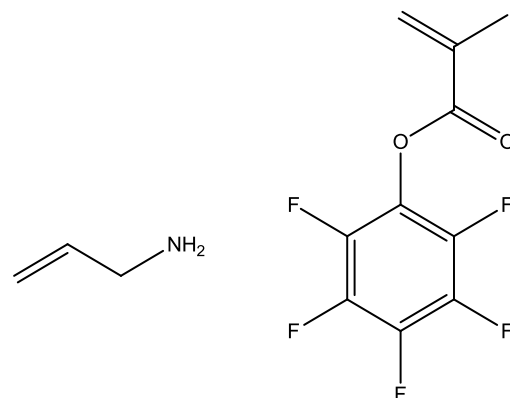


Abb. 1.14: links) Allylamin rechts) Pentafluorophenylmethacrylat

Einleitung

Sind die schon genannten Plasmabedingungen ideal, sind sehr gute Strukturretentionen zu erzielen. Klassische Polymerisationen ergeben je nach Monomerfunktionalität definierte Polymerketten mit oder ohne Quervernetzung. Auch die Polydispersität ist je nach Polymerisationsart spezifisch eng. An dieser Stelle unterscheiden sich plasmapolymersierte Polymere drastisch von deren nasschemischen Verwandten. Die Verknüpfung einzelner Monomere hängt stark von der Initiierungsart ab, so können die in der makromolekularen Chemie bekannten Kettenwachstumsreaktionen radikalisch oder ionisch ablaufen. Dies passiert nasschemisch unter Berücksichtigung etwaiger Umlagerungs-, Übertragungs- und Abbruchreaktionen sehr definiert. Im Plasma vorliegende Monomere können durch das gleichzeitige Vorhandensein von Anionen, Kationen, Radikalen und UV-Quanten auf unterschiedlichste Weise aktiviert werden, sodass sich kein homogener Reaktionsverlauf gewährleisten lässt. Der Aufbau des Polymerrückgrats vollzieht sich durch Radikalabsättigung und vermehrt stattfindende Anion-Kation-Kombinationen größtenteils statistisch, sodass meist keine linearen Ketten erhalten werden, sondern hohe Vernetzungsanteile vorherrschen.^[4] Dieses Charakteristikum der Plasmapolymere hat Vor- und Nachteile. So ist eine Spezifizierung des Polymers mit den klassischen Parametern wie z. B. M_n , M_w , M_η , M_z und Polydispersitätsindex (*PDI*) in den meisten Fällen nicht möglich. Da die Chemie von Polymeren aber zumeist nicht von den Polymerrückgraten, sondern vielmehr von deren funktionellen Seitengruppen dominiert wird, ist dieser Nachteil in den meisten Fällen zumindest in chemischer Hinsicht hinnehmbar. Vielmehr ergeben sich durch die hohe Vernetzung und Diversität der Rückgratstruktur erstaunliche Stabilitäten gegenüber vielerlei chemischer und mechanischer Einflüsse.^[4,68,69] Darüber hinaus bieten die abgeschiedenen Filme hohe Kontaktstabilitäten zum Substrat. Dies wird durch das im Plasmaprozess anfängliche "Bombardement" der Substratoberfläche mit vom Plasma erzeugten Ionen, Elektronen und UV-Quanten erreicht. Die Oberfläche trägt dadurch ebenfalls radikalisch, anionisch und kationisch angeregte Gruppen des Substratmaterials und kann somit kovalente Bindungen zum Polymer ausbilden. So können beispielsweise auch schlecht beschichtbare Materialien wie Polytetrafluoroethylen (PTFE) oder Glas sehr kontaktstabil mit anderen Polymeren wie Plasmapolyallylamin (ppAA) und Ähnlichem beschichtet werden.^[2,3,68,70] Plasmapolymere bieten somit große Vorteile, wenn eine spezifische Chemie/Physik an

Oberflächen mit hoher Stabilität gefragt ist. Die Plasmapolymerisation ist nicht zur Herstellung größerer Polymermengen als Bulkmaterial geeignet. Vielmehr wird diese Methode zur Erzeugung dünner bis ultradünner sowie pinhole-freier polymerer Oberflächenbeschichtungen eingesetzt.^[4]

Um größtmögliche Spezifität, also Strukturretention zu erreichen, müssen die eingestellten Plasmabedingungen dem Precursor und der gewünschten Verknüpfungsart angepasst sein. Hierfür stehen mehrere Prozessvariablen zur Verfügung. Gerätespezifische Parameter wie z. B. Reaktorgeometrie und Art der HF-Einspeisung (Kap.1.2.1) sind dabei konstruktionsbedingt relativ unflexibel. Es verbleiben aber leicht regulierbare Größen wie Prozessdruck und damit Monomergasfluss, HF-Leistung, Depositionsdauer und Puls-/Pausendauer, um den Film mit hoher chemischer und physikalischer Präzision abzuscheiden. Gerade der in Kap.1.2.1 erläuterte Pulsmodus ist ein sehr effektives Werkzeug zur Beeinflussung der Filmchemie. Wie in Abb. 1.15 gezeigt, herrschen in Puls und Pause unterschiedliche Bedingungen.

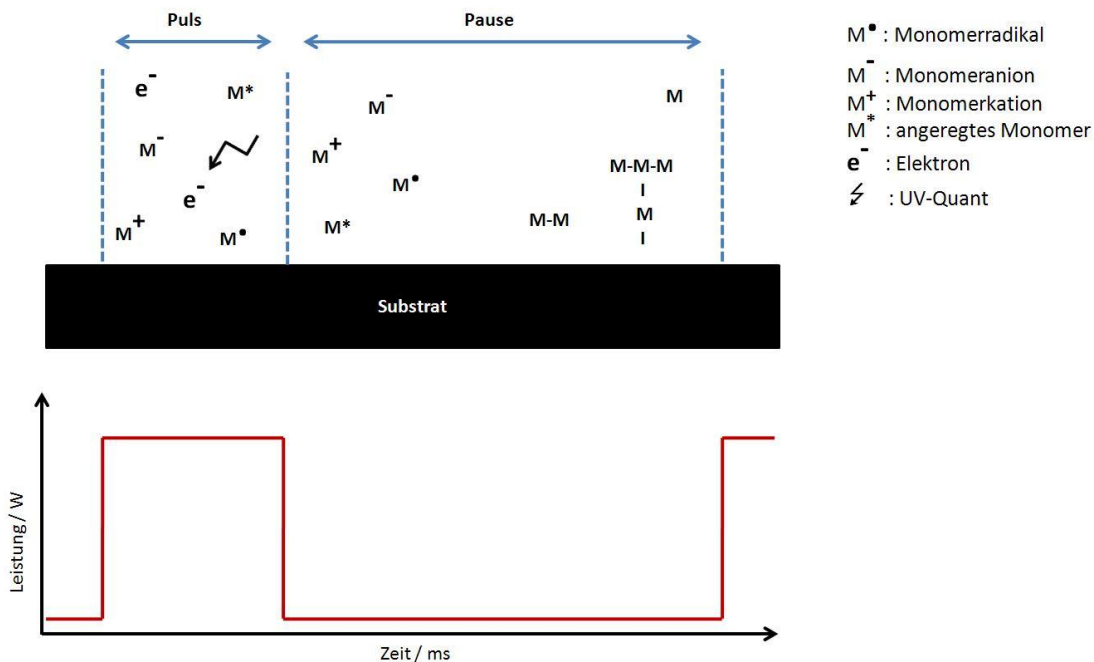


Abb. 1.15: Darstellung der Anregungs- und Depositionsvorgänge im Pulsmodus. Adaptiert nach ^[70]

In CW-Plasmen laufen die in Abb. 1.15 gezeigten Prozesse simultan ab, jedoch steigt die Gefahr, dass unerwünschte Anregungen an sensiblen Struktureinheiten stattfinden. Sind die gewünschten, also labilsten Bindungen bereits aktiviert, ist eine weitere HF-Einstrahlung zur Anregung unnötig und es steigt die Gefahr von Nebenreaktionen. Werden austarierte Puls-Pause-Zeiten angewandt, kann man die Aktivierungs- und Depositionsprozesse bis zu einem gewissen Maße voneinander trennen und eine weitere Anregung der Moleküle über das gewünschte Maß hinaus verhindern. Die zugeführte Leistung sowie die Menge an Monomer im Plasma beeinflussen die Selektivität der Anregung und des Reaktionsverlaufs ebenfalls erheblich. Die beschriebenen Aktivierungs- und Abscheidungsprozesse sind für jedes Monomer spezifisch, sodass die optimalen Prozessparameter ebenfalls stark unterschiedlich und nicht übertragbar sind.

1.3 π -konjugierte Plasmapolymere

Die Synthese π -konjugierter Filme und dünner Schichten mittels Plasmapolymerisation erfolgte bislang durch unterschiedliche Herangehensweisen. Eine sehr unspezifische Methode ist die Abscheidung von Filmen aus aromatischen bzw. ungesättigten Verbindungen wie Benzol-, Toluol-, Xylol-, Chinolin-, Thiophen oder Naphtalin-Plasmen, teilweise mit CW-Leistungen bis zu mehreren hundert Watt.^[71-76] Von einer hohen Strukturretention der aromatischen Grundstrukturen ist wegen der deutlich einsetzenden Fragmentierung nicht auszugehen, wodurch die elektronischen Zustände im Polymerisat nicht mehr zwangsläufig vom Precursor ableitbar sind. Abb. 1.16 zeigt die mögliche Struktur eines Toluolplasmapolymers. Erstaunlicherweise zeigen sich dennoch Leitfähigkeiten im Bereich der Halbleiter von beispielsweise $10^{-7} - 10^{-5}$ S/cm für plasmapolymerisierte Thiophenderivate.^[74,77] Polymerisiertes Chinolin zeigt hingegen Leitfähigkeiten von unter 10^{-12} S/cm.^[78]

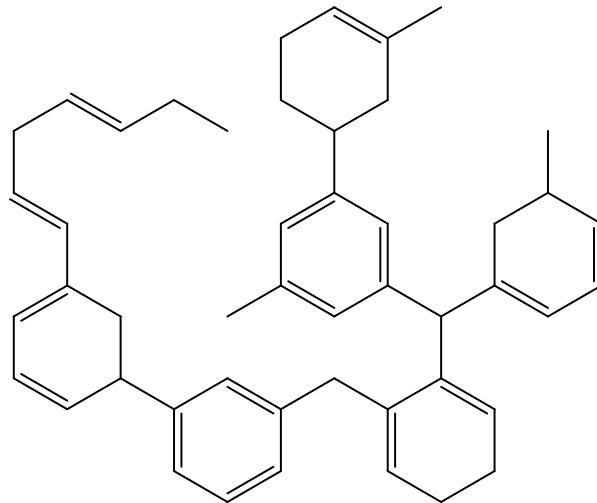


Abb. 1.16: Mögliche Struktur des Toluolplasmapolymerisats. Adaptiert nach ^[79]

Eine Abwandlung dieser Methode ist das Dotieren der Polymere durch simultanes Einleiten von Oxidationsmitteln in die Plasmakammer. Dadurch lassen sich die Leitfähigkeiten auf Werte von 10^{-2} S/cm für Plasmapolythiophen^[74] und 10^{-5} S/cm für Plasmapolychinolin^[78] verbessern. Auch die nachträgliche Dotierung von Plasmapolymeren steigert die elektrische Leitfähigkeit. Die Plasmapolymerisation von Phenylacetylen liefert zunächst Filme mit einer Leitfähigkeit von 10^{-17} - 10^{-16} S/cm, wobei nach Iod-Dotierung eine Steigerung der Leitfähigkeit um drei Dekaden beobachtet wird.^[80] All diesen Polymerisationen mangelt es jedoch an reaktiver Kontrolle, um eine definierte Struktur zu erhalten, die wiederum Voraussetzung für eine definierte elektronische Struktur ist.

Eine Verbesserung der Synthese von Filmen mit aromatischen Strukturen ist die Anwendung von gepulsten Plasmen, wie es im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde. Unter anderem zeigten Mackie *et al.*, dass die richtige Wahl der Puls/Pause-Verhältnisse zu einer signifikanten Erhöhung der Reaktionsselektivität und der aromatischen Retention führt.^[81] Auch die Plasmapolymerisation von Anilin (ppANI) zeigt mit der Wahl geeigneter Pulszeiten eine enorme Verbesserung der Strukturretention.^[82] Die Leitfähigkeiten liegen bei 10^{-12} - 10^{-11} S/cm und um 10^{-11} - 10^{-4} S/cm für dotiertes ppANI.^[83-85]

Einleitung

Eine Weiterentwicklung der Abscheidung π -konjugierter Filme mit einer *in situ* Dotierung ist durch das Verwenden halogenhaltiger Precursoren beschrieben worden.^[86-90] Hierbei ist der Halogeneintrag im Bezug zur Precursorgaskonzentration fest vorgegeben und die Prozessführung sehr vereinfacht. Hierbei wurden allerdings CW-Plasmen eingesetzt, die die wie schon beschriebenen Nachteile aufweisen. Am Beispiel für 2-Iodthiophen wurden für verschiedene plasmagestützte Synthesen Leitfähigkeiten von 10^{-6} - 10^{-1} S/cm erreicht.^[89,90]

Eine Variation der beschriebenen Synthesen ist die postsynthetische Plasmabehandlung von regulär synthetisierten und dotierten Polymeren. Diese Methodik verspricht eine verbesserte Stabilität der dotierten Polymere unter normaler Atmosphäre und dadurch gleichbleibende elektrische Eigenschaften.^[91]

2 Motivation, Zielsetzung und wissenschaftlicher Ansatz

Die charakteristischen Vorteile der Plasmapolymersation wie beispielsweise die hochpräzise Filmbildung im Nanometer- bis Mikrometermaßstab, die hohe Kontaktstabilität des Films auf quasi beliebigen Substratmaterialien, der lösungsmittelfreie Einschnittprozess und die Möglichkeit der direkten und präzisen Beschichtung von dreidimensionalen Substraten decken sich hervorragend mit den Anforderungen, die mit der Herstellung organoelektronischer Komponenten auftreten. Aus diesem Grunde ist das PECVD-Verfahren in dieser Arbeit Mittel der Wahl zur Herstellung π -konjugierter Polymere.

Die in der Literatur beschriebenen Synthesen von π -konjugierten Plasmapolymere weisen nach wie vor starke Defizite in der reaktiven Kontrolle auf, um definierte molekulare und damit elektronische Strukturen zu erhalten. Eine hohe Strukturtreue bezüglich der Wiederholungseinheit ist maßgeblich für eine berechenbare elektronische Struktur, wodurch definierte elektronische Eigenschaften ermöglicht werden. Eine hohe Strukturdiversität führt zu einer Vielzahl unterschiedlicher elektronischer Zustände und damit zu unspezifischen Eigenschaften. Eine Nutzung ist damit nur auf wenige Anwendungen beschränkt, die keine oder nur geringe Anforderungen an schmalbandig eingestellte Eigenschaften aufweisen. Als Beispiel ist hier die Verwendung als OLED-Material zu nennen, wodurch keine monochromatischen Emissionen realisiert werden können, sondern durch die große Strukturdiversität ein sehr breitbandiger spektraler Bereich emittiert wird.^[72,92]

Die vorliegende Arbeit greift dieses Problem auf und soll durch die Wahl geeigneter Precursoren und Plasmabedingungen die Synthese von strukturell definiert polymerisierten, π -konjugierten Materialien im PECVD-Verfahren entwickeln. Die Wahl der in dieser Arbeit verwendeten Precursoren zur Synthesen von π -konjugierten Plasmapolymere fiel auf *para*-substituierte Benzole, die über ein Heteroatom verlinkt werden können. Diese sind bezüglich des Reaktionsverlaufs in der Gasphase weniger sterisch anspruchsvoll und die Ausbildung langer unverzweigter Ketten ist damit

wahrscheinlicher. Des Weiteren sind weniger stark verzerrte Morphologien zu erwarten als bei den entsprechenden *ortho*-verknüpften Derivaten.

Darüber hinaus ermöglichen Precursoren mit einer aromatischen Grundstruktur und der vergleichsweise hohen Stabilität der aromatischen Einheit gegenüber nichtaromatischen, ungesättigten Verbindungen eine erhöhte Selektionsmöglichkeit in der Reaktionsführung. Reaktionen am aromatischen Kern können so bei der richtigen Wahl der Funktionalisierung und der Plasmabedingungen gegenüber der Reaktion am Substituenten minimiert werden. Die Möglichkeit der π -Konjugation durch den Aromaten hinweg ist dabei ebenfalls zielführend.

Dieser entwickelte neuartige Ansatz bringt vielversprechende Erfolgsaussichten in der bislang nicht erreichten Darstellung von definierten molekularen Strukturen in Plasmapolymere.

Die Eckpunkte der erfolgreichen Entwicklung der Synthese sind dabei:

1. Sicherstellung einer strukturell definierten Verknüpfung der Wiederholungseinheiten
2. Erhalt der aromatischen Funktionalität
3. Ermöglichung der π -Konjugation über die Wiederholungseinheit hinweg
→ Verknüpfung der Aromaten über Bindungen die eine π -Konjugation zulassen
4. Vermeidung der Bildung von konjugationsinaktiven Verlinkungen wie z.B. *meta*-Substitutionen am Benzol
5. Grundlegende Charakterisierung der erzielten elektronischen Zustände und Eigenschaften

Die Überprüfung der entwickelten Materialien auf deren Halbleitereigenschaften sowie die Modifizierung durch Dotierung sind weiterhin Ziele dieser Arbeit. Durch den Vergleich mit den Eigenschaften der jeweiligen konventionellen Polymere und der Einordnung zu den bisher durch Plasmapolymereisation erzielten Ergebnissen soll die Effizienz der Entwicklung herausgestellt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die einzelnen Schritte der Synthese und Charakterisierung im Detail behandelt, sowie die Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen und diskutiert. Als Precursor kam zunächst 1,4-Dithiophenol zur Synthese von Plasmapoly(*p*-phenylensulfid) zum Einsatz. Durch die gewonnenen Erkenntnisse zu vorliegenden Defiziten (vgl. Zielsetzung) wurde zur Weiterentwicklung der Synthese der Precursor 4-Iodanilin zur Darstellung von Plasmapolyanilin verwendet.

3.1 Plasmapoly(*p*-phenylensulfid) via 1,4-Dithiophenol

3.1.1 Synthese und Schwingungsspektr. Untersuchung von ppPS

Bei der Synthese von polyphenylensulfidartigen Schichten wurde 1,4-Dithiophenol (1,4-DTP) als Precursor unter Anwendung verschiedener Plasmabedingungen polymerisiert (Abb. 3.1 und Tab. 3.1). Eine Fragmentierung des Precursors im Plasma sollte hierbei gemäß den in Tab. 3.2 dargestellten Bindungsenergien bevorzugt an C-S und S-H erfolgen, wobei der aromatische Ring bei Anwendung geeigneter Plasmabedingungen unbeeinflusst bleiben kann.

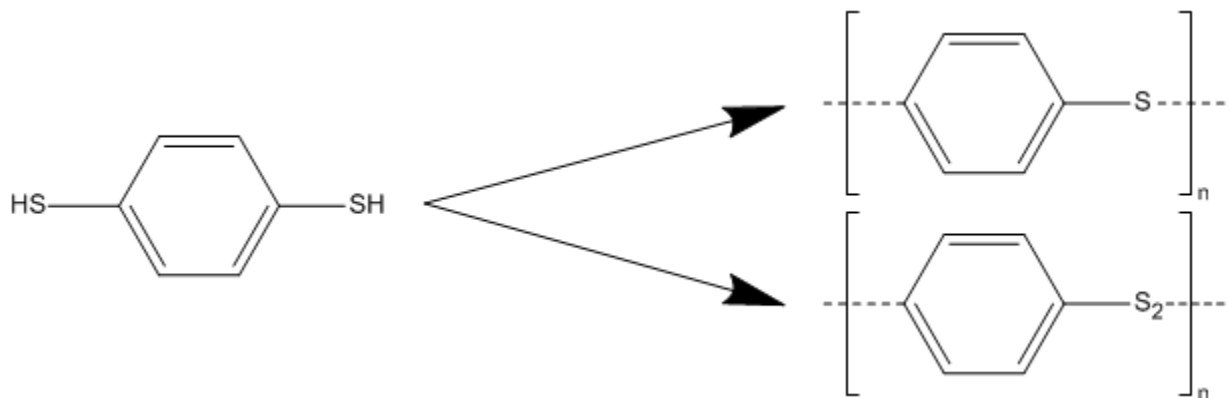


Abb. 3.1: Idealisierte Darstellung der plasmagestützten Polymerisation von 1,4-Dithiophenol.

Ergebnisse und Diskussion

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P [W]	1	10	10	15	15	30	30	30	30	30	70
DC [ms/ms]	-	-	1/10	2/20	3/30	-	1/10	2/20	3/30	1/5	-
P_{eq} [W]	1	10	1	1,5	1,5	30	3	3	3	6	70

Tab. 3.1: Zur Polymerisation von 1,4-Dithiophenol verwendete Plasmaparameter. P = Eingekoppelte HF-Leistung, DC = Duty cycle, P_{eq} = Äquivalentleistung. Die Filme wurden auf die für die jeweilige Analyseverfahren erforderlichen Substrate abgeschieden (Kap. 5).

Die Pauling-Elektro negativität von Schwefel liegt mit $EN_S = 2,58^{[93]}$ nahe dem Wert von Kohlenstoff mit $EN_C = 2,55^{[93]}$, wobei die vernachlässigbare Differenz eine vorwiegend homolytische Spaltung nahelegt. Wasserstoff weist mit $EN_H = 2,20^{[93]}$ eine verringerte Elektro negativität auf, wobei die entsprechende Differenz zu Kohlenstoff und Schwefel mit 0,35 respektive 0,38 recht klein ausfällt. Der Verlauf einer homolytischen Fragmentierung im Plasma ist hierbei nicht zwangsläufig oder exklusiv, jedoch erlaubt die geringe Elektro negativitätsdifferenz die Verwendung der aufgeführten Bindungsenergien bei homolytischer Spaltung zur Abschätzung der Fragmentierungswahrscheinlichkeit. Es wird dabei angenommen, dass die entsprechende Rekombination der Fragmente in Gasphase und auf dem Substrat, die zum Aufbau des Polymers führt, nach den in der Einleitung und der Literatur diskutierten Mechanismen erfolgt.

Bindung	C-H _{arom}	C-C _{arom}	Ph-S	PhS-H
Mittlere Bindungsenergie bei 298 K [kJ/mol]	472 ^[94]	505 ^[95]	356 ^[96]	314 ^[96]

Tab. 3.2: Bei homolytischer Spaltung aufzubringende Bindungsenergien der im Precursor vorliegenden Bindungen.

Um eine möglichst selektive Fragmentierung zwischen S-H bzw. C-S zu erreichen, wurden verschiedene Plasmabedingungen zur Abscheidung der Filme genutzt, welche wiederum zu einer selektiven Rekombination im Sinne einer Thioetherverlinkung führen soll. Dazu wurden sowohl CW- (1, 2, 6, 11 Tab. 3.1), als auch gepulste Plasmen verwendet (3-5, 7-10 Tab. 3.1) und die entstandenen Filme bezüglich deren physikochemischen Eigenschaften verglichen. Die verwendeten Leistungen, Pulsweiten und Pausendauern wurden so gewählt, dass möglichst verschiedene Bedingungen des Energieeintrags realisiert werden und dadurch etwaige Unterschiede im Fragmentierungs- und Reaktionsweg offenbar werden. Gleichzeitig mussten gerade bei geringen Leistungen und kleinen Puls/Pause-Verhältnissen die Stabilität und Zündbarkeit der Plasmen berücksichtigt werden, um reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten. Die Bildung von Thioetherverknüpfungen ist hier analog zum Poly(*p*-phenylensulfid) gewünscht. Eine Disulfidverbrückung ist aber ebenso möglich, wie es in Abb. 3.1 schematisch dargestellt ist.

Bemerkenswert ist eine je nach Leistung und Pulsverhältnis variierende Plasmafarbe. Sie reicht bei Abscheidungen mit den Bedingungen 2, 6, 10, 11 (Tab. 3.1) von vorwiegend hellblau bis zu grün bei abnehmenden Leistungen und Puls/Pause-Verhältnissen. Durch alle Synthesen wurden dunkelbraun gefärbte ppPS-Filme erhalten, die in allen gängigen Lösungsmitteln auch unter Erwärmung bis an den jeweiligen Siedepunkt praktisch unlöslich sind.

Eine grundlegende Charakterisierung des Plasmapoly(*p*-phenylensulfid) (ppPS) wurde mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) realisiert und mit kommerziellem Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) sowie mit dem niedermolekularen Analogon Diphenyldisulfid (DPDS) und dem Precursor selbst verglichen (Abb. 3.2). Prinzipiell ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zur Literatur.^[21,97,98] Die für Aromaten typische $C_{ar}-H$ Streckschwingungen, in Abb. 3.2 mit Bande **a** markiert, oberhalb 3000 cm^{-1} ^[98-100] können in den meisten Spektren nur schwach beobachtet werden, was in der Literatur jedoch ebenso wiederzufinden ist.^[98] Einige Spektren zeigen C-H Schwingungen unterhalb von 3000 cm^{-1} (Bande **b** und **c**) welche normalerweise für aliphatische Verbindungen charakteristisch sind. Da jedoch auch die kommerziellen Referenzen diese Signale zum Teil stark aufweisen, welche mit den

vermessenen produzierten Filmen zum Teil keine gemeinsame Substanz- und Reaktionshistorie aufweisen, ergibt sich daraus nicht zwangsläufig ein analytischer Befund. Ebenso zeigen nur mittels CW-Plasmen abgeschiedene Filme ausgeprägte Signale dieser Art. Eine wichtige charakteristische Größe ist das Signal **d** bei 2565 cm^{-1} , welches der S-H Streckschwingung zuzuordnen ist^[98,100] und bei den entsprechenden Polymeren erwartungsgemäß nicht oder nur sehr schwach zu beobachten ist. Ein schwaches S-H Signal ist hierbei durch strukturelle defekte in den Plasmapolymere begründet, wodurch eine erhöhte Endgruppenkonzentration hervorgerufen wird. Die *para*-Substitution ist im IR-Spektrum durch Kombinationsbanden der C_{ar} -H Schwingung nachweisbar, dies kann durch das naturgemäß schwache Signal **e** bei 1887 cm^{-1} gezeigt werden.^[99,100] Eine durch das aromatische Ringsystem verursachte Schwingung **f** kann bei 1570 cm^{-1} beobachtet werden.^[11,99] DTP und PPS zeigen hier nur schwache Signale, die erst bei starker Vergrößerung sichtbar werden, was bei kristallinen Proben charakteristisch ist.^[99] Ein weiteres Signal **g**, verursacht durch Ringstreckung, kann bei 1473 cm^{-1} mit großer Intensität in allen Spektren beobachtet werden.^[99,100] Die stark verminderte Intensität des bei 70 W CW abgeschiedenen Films deutet auf eine signifikante Veränderung der Molekularstruktur hin. Die gesteigerte Intensität dieses Signals wird von Zimmerman *et al.* durch den +M-Effekt des Schwefels gruppentheoretisch begründet.^[99] Bei 1386 cm^{-1} zeigt sich wiederum eine schwächere Ringstreckung^[99], welche bei nahezu allen Spektren als Bande **h** gut sichtbar ist. Bande **i** bei 1265 cm^{-1} kann der aromatischen, asymmetrischen Ether-Streckschwingung zugeordnet werden.^[99] Diese ist bei Filmen, die bei $P = 30\text{ W}$ und $DC = 1/10$ hergestellt wurden, besonders ausgeprägt. Die entsprechende symmetrische Ether-Streckschwingung ist durch Bande **j** bei 1070 cm^{-1} gekennzeichnet, welche mit der Ringschwingung bei 1090 cm^{-1} überlappt. Eine weitere C_{ar} -H Schwingung ist mit Bande **k** bei 1010 cm^{-1} zu finden.^[11,99,100] Bande **l** bei 813 cm^{-1} resultiert aus der gleichphasigen Schwingung zweier benachbarter Wasserstoffatome am *para*-substituierten Benzolring und ist somit charakteristisch und aufgrund der recht hohen Intensität analytisch wertvoll.^[99] Die Abwesenheit dieses Signals bei Diphenyldisulfid beweist die entsprechende Aussagekraft dieser Schwingung. Die Banden **m** und **n** bei 738 und 700 cm^{-1} können hier nicht eindeutig zugeordnet werden, sie werden zur weiteren Abschätzung der Strukturretention nicht verwendet.

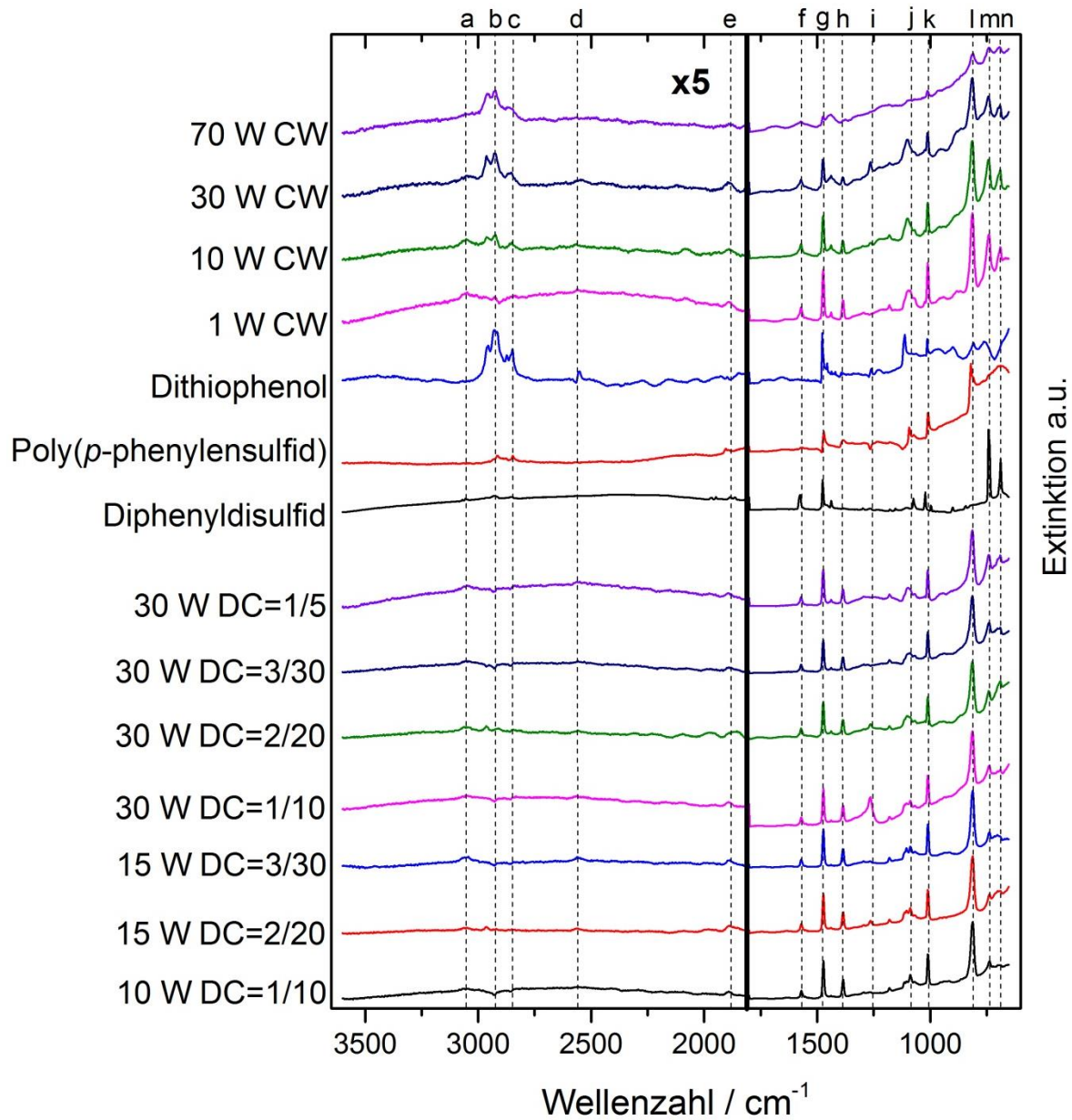


Abb. 3.2: Normierte IRRAS-Spektren der dargestellten Polymere sowie von kommerziellem PPS, DPDS und DTP als Referenzen. Bedeutende Signale sind mit a-n markiert. Der Bereich $> 1800 \text{ cm}^{-1}$ wurde zur besseren Darstellung fñnfach bzgl. der Extinktion vergrößert.

Um die teilweise nur sehr schwach IR-aktiven, aber wiederum stark Raman-aktiven Schwingungen der S-S, S-H und C=S Bindungen zu untersuchen, liegt die Verwendung der komplementären Ramanspektroskopie nahe. Eine derartige Untersuchung war aufgrund stark auftretender Fluoreszenz nicht möglich. Abb. 3.3 zeigt exemplarisch das bei einer Leistung von 5 mW bei 488 nm beste erhaltene Spektrum des Films $P = 10 \text{ W}$

Ergebnisse und Diskussion

$DC = 1/10$, wobei die Verwendung verschiedener Anregungswellenlängen und Leistungen zu schlechteren Signal/Rausch-Verhältnissen führte. Raman-Spektren anderer Filme aus Tab. 3.1 zeigten keine weiteren Informationen als die hier diskutierten.

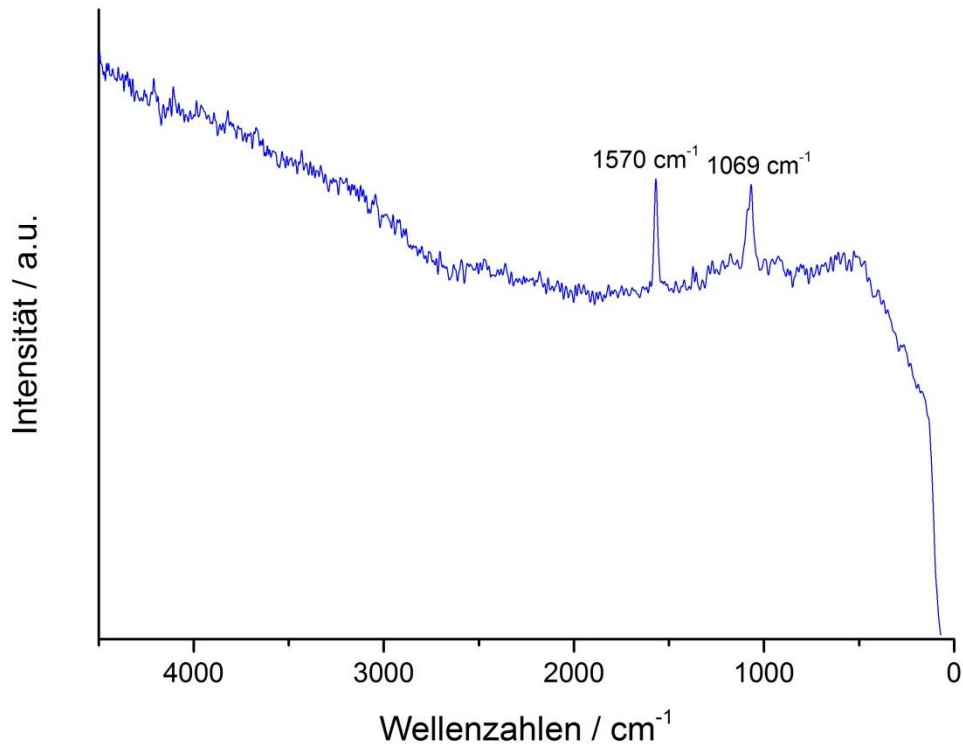


Abb. 3.3: Exemplarisches Raman-Spektrum von gepulst abgeschiedenem ppPS $P = 10 \text{ W}$, $DC = 1/10$, aufgenommen bei 5 mW Anregung bei 488 nm.

Die bei 1570 cm^{-1} und 1069 cm^{-1} auftretenden Signale können mit exakter Übereinstimmung auch im korrespondierenden IR-Spektrum wiedergefunden werden und entsprechen, wie schon oben diskutiert, einer aromatischen Ringschwingung und der symmetrischen Thioether-Streckschwingung. Signale, die für die Bestimmung der oben genannten Funktionalitäten relevant wären, können nicht beobachtet werden.

3.1.2 Dotierung von ppPS-Filmen

Wie schon beschrieben wird die p-Dotierung von Plasmapoly(*p*-phenylensulfid) üblicherweise mit Halogenen und Lewissäuren erreicht. Um einen möglichst direkten Vergleich zu den konventionellen Polymeren zu erzielen, wurden diese zwei gut untersuchten und diskutierten Varianten eingesetzt.

3.1.2.1 Dotierung mittels Iod

Die I₂-Dotierung der dargestellten ppPS-Filme (Abb. 3.4) wurde an die Prozedur von Laakso *et al.* angelehnt, wobei die Polymere unter geschlossener Iodatmosphäre bei vermindertem Druck für mindestens 24 h gelagert wurden.^[28] Hierbei verfärbten sich die Filme von schwach gelblich zu dunkelbraun. Überschüssiges Iod wurde durch 30 minütige Lagerung im Vakuum entfernt, hierdurch verlor die beschriebene Verdunkelung leicht an Intensität.

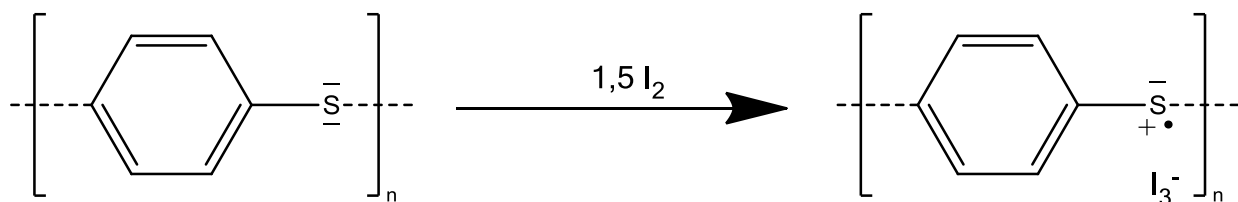


Abb. 3.4: Dotierungsreaktion von Polyphenylensulfid in Iodatmosphäre.

Das Iod stellt bei dieser Reaktion den Elektronenakzeptor dar, der das Polyphenylensulfid oxidativ am Schwefel dotiert. Abb. 3.5 zeigt exemplarisch die IR-Spektren des Iod-dotierten Materials und des unbehandelten Ausgangsfilms, welcher mit $P = 10 \text{ W CW}$ hergestellt wurde. Alle anderen Filme zeigen ein identisches Verhalten, sodass auf deren Abbildung verzichtet wurde. Prinzipiell können nur geringe Veränderungen in den beiden Spektren beobachtet werden, was auch in der Literatur so

Ergebnisse und Diskussion

wiedergefunden werden kann.^[11,41,91] Die marginalen Änderungen, welche D'Ilario *et al.* in den Bereichen von 1280 - 1220 cm^{-1} und 730 - 680 cm^{-1} beschreiben^[41], können nicht bestätigt werden. Wohl aber decken sich die von Tu *et al.* berichteten Unterschiede^[91] im Bereich um die Signale bei 1090 cm^{-1} , welche der symmetrischen Ether-Streckschwingung und der aromatischen Ringschwingung zugeordnet sind. Eine genauere Interpretation ist aber aufgrund der Überlappung mehrerer Signale und der zu geringen Änderung nicht möglich. Die Abweichungen in den Spektren $< 680 \text{ cm}^{-1}$ sind nicht sicher bewertbar, da hier der Grenzbereich des Spektrometers berührt wird und die Aussagekraft nachlässt.

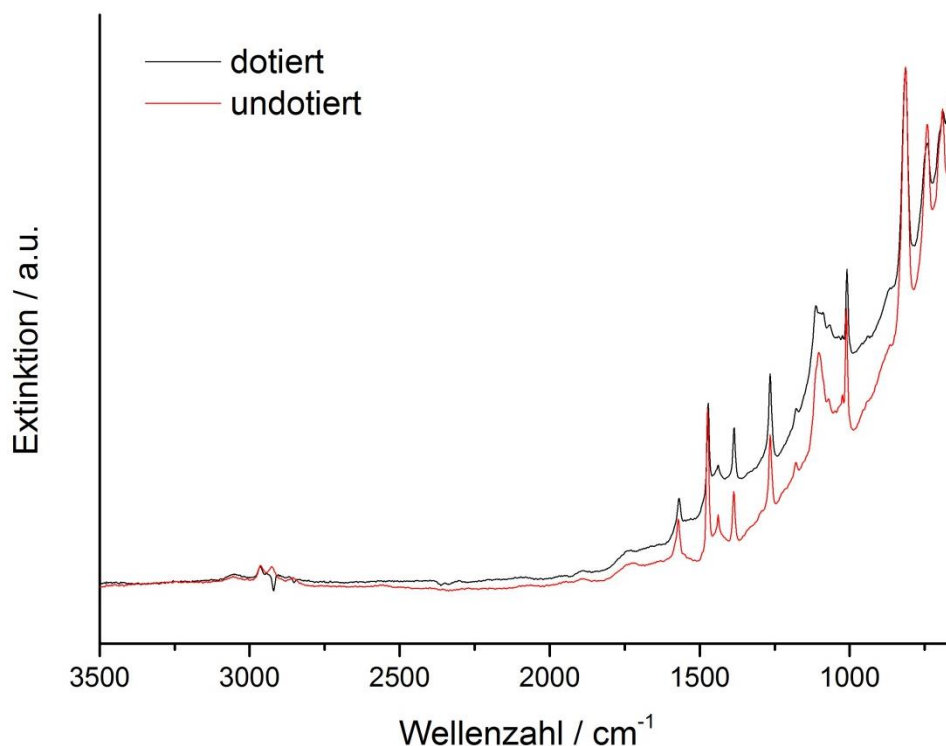


Abb. 3.5: IR-Spektren des undotierten und des in Iodatmosphäre dotierten ppPS-Films (P = 10 W CW).

Wurden die Iod-dotierten Filme über einen längeren Zeitraum ($> 8 \text{ h}$) unter der Wirkung der Vakuumpumpe gelagert, führte dies zur vollständigen Verblässung der oben genannten Farbveränderung. Dies lässt eine Reversibilität der Dotierungsreaktion vermuten, welche auch von Laakso *et al.* bei der Lagerung Iod-dotierter PPS-Proben

über einen längeren Zeitraum unter freier Atmosphäre beobachtet werden konnte.^[28] Diese Reversibilität macht eine klare Definition des Endpunktes beim Abpumpen von überschüssigem Iod schwierig, was zu inkonsistenten Ergebnissen innerhalb einer weiteren Untersuchung und im Vergleich zur Literatur führen kann.

3.1.2.2 Dotierung mittels Eisen(III)-chlorid

In der Literatur werden Dotierungsreaktionen an PPS mit Metallchloriden in Dichlormethan (DCM) oder Nitromethan durchgeführt.^[28,39,41,101] Die Verwendung von Nitromethan führt hierbei zu höheren Dotierungsgraden und verbesserten elektrischen Leitfähigkeiten.^[39,101] Dichlormethan wiederum lässt die Filme besser quellen, was zu einer vermeintlich verbesserten Homogenität der Dotierung im Material führt.^[39]

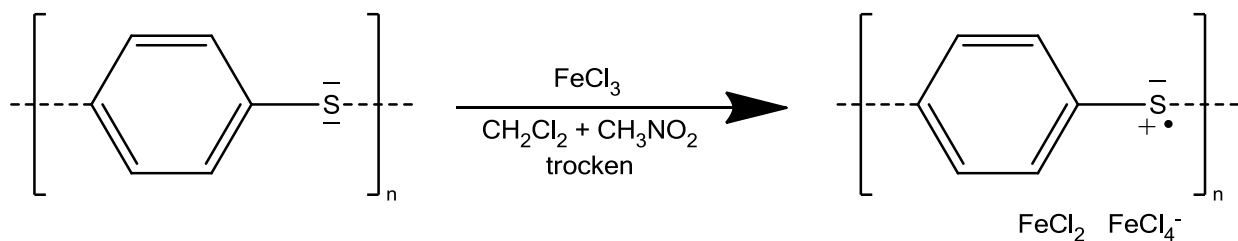


Abb. 3.6: Schematische Dotierungsreaktion^[39,42,101,102] von Polyphenylsulfid mit Eisen(III)-chlorid in Lösung in trockenem Dichlormethan/Nitromethan-Gemisch, durchgeführt in trockener Atmosphäre.

Das Metallchlorid fungiert als Lewisäure und dotiert das Polymer am Schwefel positiv. Da jedoch mit steigender Dotierung durch die starke Polarisierung/Ionisierung der Wiederholungseinheiten die Löslichkeit zunimmt^[42], ist die Stabilität der Filme je nach Beschaffenheit des Plasmapolymers gefährdet. Dies äußerte sich in der Beobachtung, dass Filme die in reiner Eisen(III)-chlorid-Nitromethan-Lösung dotiert wurden, nicht stabil auf Glas- und Gold/Glas-Substraten verblieben. Auch ausgeprägte Rissbildungen im Film konnten beobachtet werden, sowie visuell extrem rau wirkende Oberflächen nach

Einwirkung der Dotierungslösung. Dies konnte auch von Bretas *et al.* eindeutig beobachtet werden.^[39] Bei Verwendung von Eisen(III)-chlorid-Dichlormethan-Lösungen war dieser Effekt geringer ausgeprägt, jedoch konnte auch hier eine deutliche, visuell erkennbare Zersetzung/Ablösung beobachtet werden. Die Verwendung bewährter ppHMDSO-Adhäsionsschichten zwischen Substrat und ppPS, welche die Plasmapolymere effizienter an das Substrat kovalent binden können^[2,3], führte zwar zu einer merklichen Verbesserung, dennoch waren auch hier deutliche Ablösungen visuell erkennbar. Bemerkenswert stabil sind jedoch Filme die auf Teflon abgeschieden wurden. Hier ist eine Oberflächenaktivierung bezüglich der nachfolgenden Anbindung von Precursormolekülen scheinbar effizienter, sodass hierauf abgeschiedene Filme den Dotierungsprozess besser überstehen. Rissbildungen konnten auf Teflon nicht beobachtet werden und Filmablösungen sind je nach verwendeter Plasmaleistung reduziert. Da eine genaue Schichtdickenbestimmung mittels Profilometer oder Rasterkraftmikroskop aufgrund der Oberflächenrauigkeit der Teflonsubstrate nicht möglich war, wurde die makroskopische Überprüfung der Filme visuell vorgenommen. Um eine möglichst geringe Beeinflussung der Filmmorphologie zu erreichen, wurden weitere Tests auf Teflonsubstraten durchgeführt und die Zusammensetzung der Dotierungslösung optimiert. Hierbei wurden nicht wie in der Literatur beschrieben die sortenreinen Lösungsmittel verwendet, sondern verschiedene Mischungen aus Eisen(III)-chlorid gesättigtem Dichlormethan (DCM) und Nitromethan getestet. Es zeigte sich, dass die Verwendung eines Volumenverhältnisses von 10% Eisen(III)-chlorid-gesättigtem Nitromethan und 90% Eisen(III)-chlorid-gesättigtem DCM bei allen in Tab. 3.1 aufgeführten ppPS-Filmen die maximale Verdunkelung/Dotierung der Filme bei gleichzeitig minimalen Veränderungen der Filmmorphologie erreichte. Darüber hinaus sind die Vorteile beider Lösungsmittel, wie großes Lösungsvermögen von Eisen(III)-chlorid und ein verbessertes Quellen des Polymerfilms während der Reaktion vereint.

Um eine möglichst homogene laterale und mediale Dotierung innerhalb des Films zu erreichen, ist die vollständige Durchdringung des Films durch das Dotierungsmittel notwendig. Die notwendige Verbleibdauer der Filme in der Dotierungslösung ist somit auch von der Diffusion des Eisen(III)-chlorids durch den Film mit den entsprechenden

Schichtdicken abhängig. Visuelle Beurteilungen ergaben, dass bei Schichtdicken von bis zu 400 nm nach einem zweistündigen Verbleib der Filme in der Lösung im Vergleich zu 48 Stunden lang dotierten Proben keine farblichen Unterschiede aufwiesen. Dies deckt sich mit den in der Literatur durch Röntgenstreuung und Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Reaktionszeiten für Filme mit Schichtdicken im zweistelligen μm -Bereich und Presslingen gleichermaßen.^[39,41]

Wie schon bei der Iod-Dotierung beobachtet werden konnte, ist auch die Eisen(III)-chlorid-Dotierung reversibel. Dies zeigte sich in der Abnahme der Verfärbung bei intensiven und häufigen Waschen mit reinen DCM und Nitromethan. Auch Piaggio *et al.* konnte diese Beobachtung IR-spektroskopisch nachweisen.^[101]

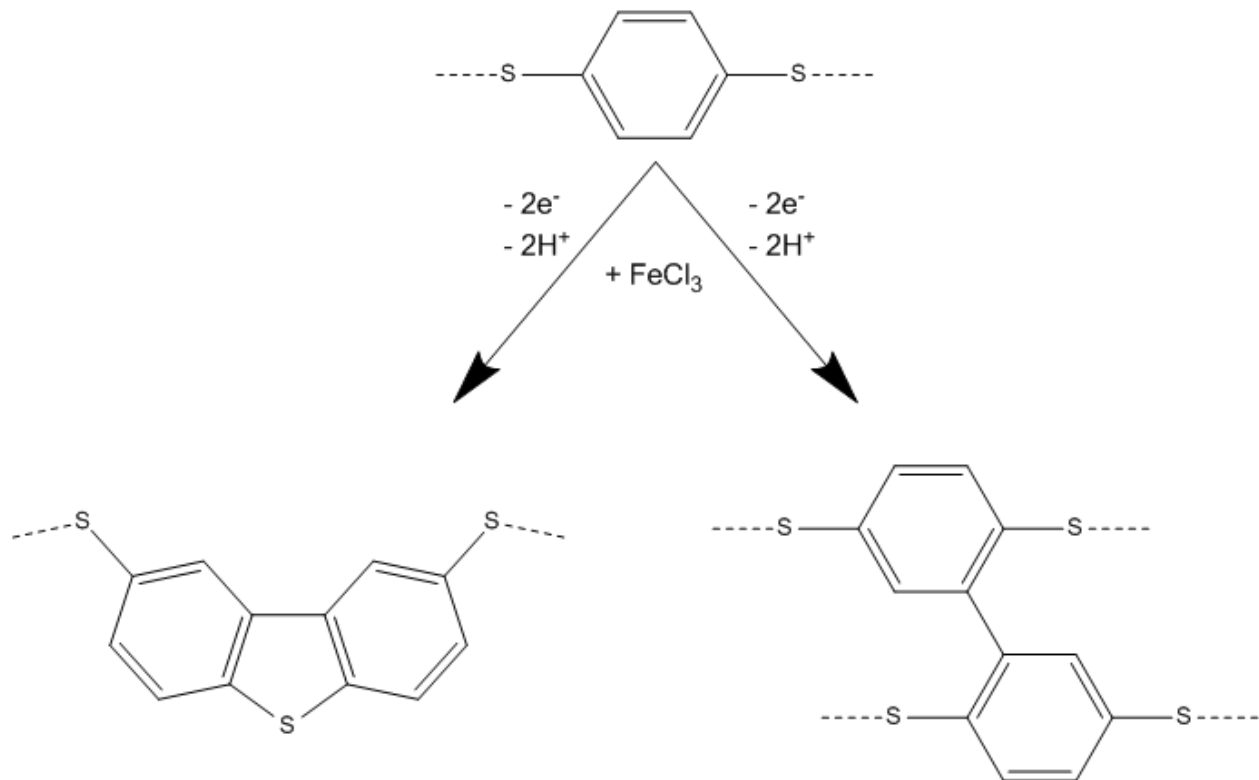


Abb. 3.7: Mögliche Nebenreaktionen während der Dotierung mit Eisen(III)-chlorid.

Bei der Dotierung mit Lewissäuren wie Eisen(III)-chlorid können auch Nebenreaktionen auftreten. In der Literatur werden wie in Abb. 3.7 gezeigt, inter- und intramolekulare Dehydrierungsreaktionen genannt^[14,44], die in der synthetischen Chemie als Scholl-Reaktionen bekannt sind.^[103] Die entstehenden Verlinkungen innerhalb des Polymerstrangs führen zu Dibenzothiopheneinheiten, welche aber wiederum oxidativ dotiert werden können und somit dem Leitungsmechanismus nicht hinderlich sind.^[44,104] Die intermolekulare Verknüpfung ermöglicht durch die *ortho*- und/oder *para*-Stellung hindurch die Konjugation innerhalb zweier Polymerstränge, was zur isotropen Leitfähigkeit beitragen kann. Durch die auftretenden radikalischen Zustände im dotierten Material selbst und während der ebenso möglichen Scholl-Reaktion ist eine Chlorierung des Polymers eine weitere denkbare Nebenreaktion.

3.1.3 Strukturaufklärung und Charakterisierung

Die folgenden Untersuchungen zielen sowohl auf eine weitere chemische Charakterisierung ab, als auch auf die physikalisch-chemische Bestimmung der für die elektrischen Eigenschaften maßgeblichen Parameter. Hierzu wurde eine Reihe optischer Methoden verwendet, die sowohl molekulare als auch physikalische Informationen liefern. Aber auch klassische thermodynamische Methoden wurden speziell zur Untersuchung der morphologischen Eigenschaften angewendet, welche wiederum zur Aufklärung des molekularen Aufbaus während der Plasmapolymerisation herangezogen werden können und darüber hinaus Einfluss auf die inter- und intramolekulare elektrische Leitfähigkeit haben.

3.1.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Von jedem dargestellten Film wurden sowohl Survey- als auch High Resolution-Spektren der enthaltenen Elemente und Valenzbandspektren aufgenommen. Abb. 3.8 zeigt ein exemplarisches Survey-Spektrum, wobei Abb. 3.9 und

Abb. 3.11 die relevanten filmspezifischen Elementkonzentrationen enthält. Der während des Plasmapolymerisationsprozesses verwendete Teflonprobenhalter sorgt hier je nach verwendeter Leistung für Spuren von Fluor im Polymer. Eine nur schwer zu vermeidende Oberflächenkontamination sorgt für Siliciumsignale, welche auch in der Literatur beschrieben wird.^[105] Ebenso ist bei höheren Leistungen ein Eintrag von Silicium aus dem Glasreaktor denkbar. Für alle Filme außer $P = 70 \text{ W CW}$ liegen die Kontaminationen mit Silicium bei 2-3% und für Fluor Leistungsabhängig i.d.R. bei $< 1\%$. Die Verunreinigungen mit Silicium und Fluor sollten aufgrund der nur geringen Elementkonzentration zu keiner nennenswerten Beeinflussung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Polymers führen und werden daher im Rahmen der Auswertung vernachlässigt.

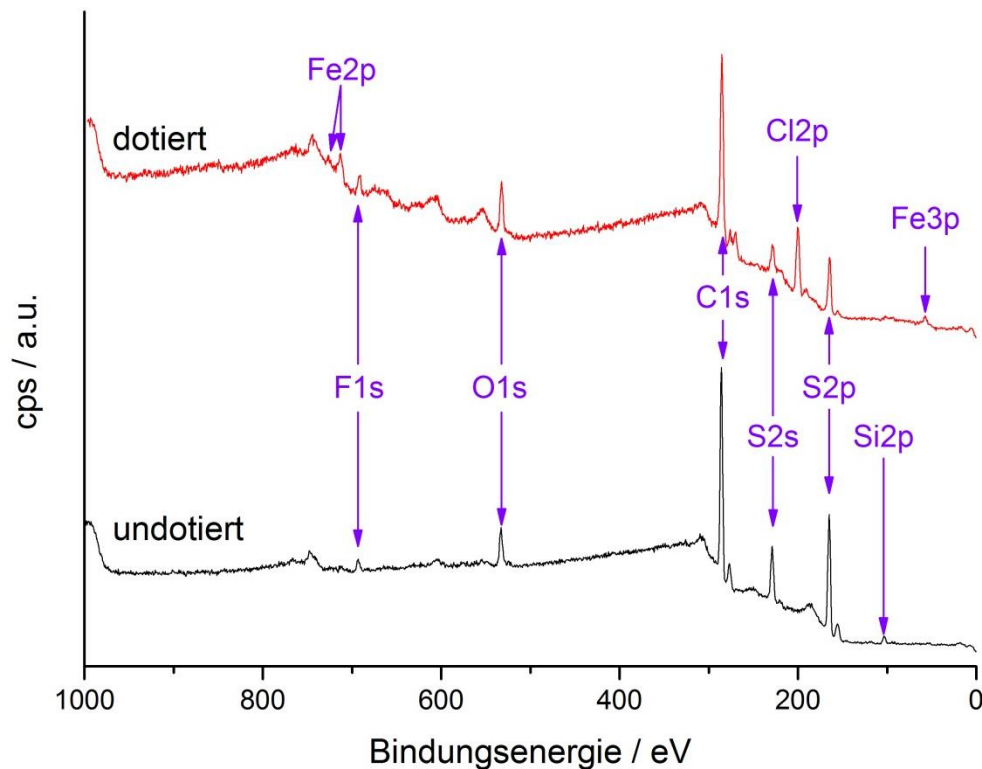


Abb. 3.8: XPS Survey-Spektrum des mit $P = 10 \text{ W CW}$ synthetisierten, undotierten und mit Eisen(III)-chlorid dotierten ppPS, wobei die entsprechenden Auger-Elektronensignale der Übersicht wegen nicht markiert sind.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 3.3 sind die theoretisch zu erwartenden Elementkonzentrationen der in Abb. 3.1 postulierten Wiederholungseinheiten zu finden. Durch den Vergleich, der aus den Survey-Spektren erhaltenen Elementkonzentrationen (Abb. 3.9), kann unter Berücksichtigung der gegebenen Messgenauigkeit und Schwankungsbreite in der Reproduzierbarkeit der Synthese in jedem Falle von einem quantitativ formelreinen Polymer mit zwei Schwefelatomen pro Wiederholungseinheit ausgegangen werden. Ob das Moleküldesign wie vorgeschlagen ausschließlich dem *para*-substituierten Aromaten mit Disulfidverknüpfung entspricht, also auch qualitativ formelrein ist, kann anhand der rein quantitativen Aussagekraft an dieser Stelle nicht bewertet werden.

Wiederholungseinheit	Anzahl Atome pro Wiederholungseinheit	Element	Anzahl Atome	At. %
[-Ph-S-]	7	C	6	85,7
		S	1	14,3
[-Ph-S-S-]	8	C	6	75,0
		S	2	25,0

Tab. 3.3: Theoretischer atomarer Gehalt der zwei möglichen postulierten Wiederholungseinheiten in ppPS.

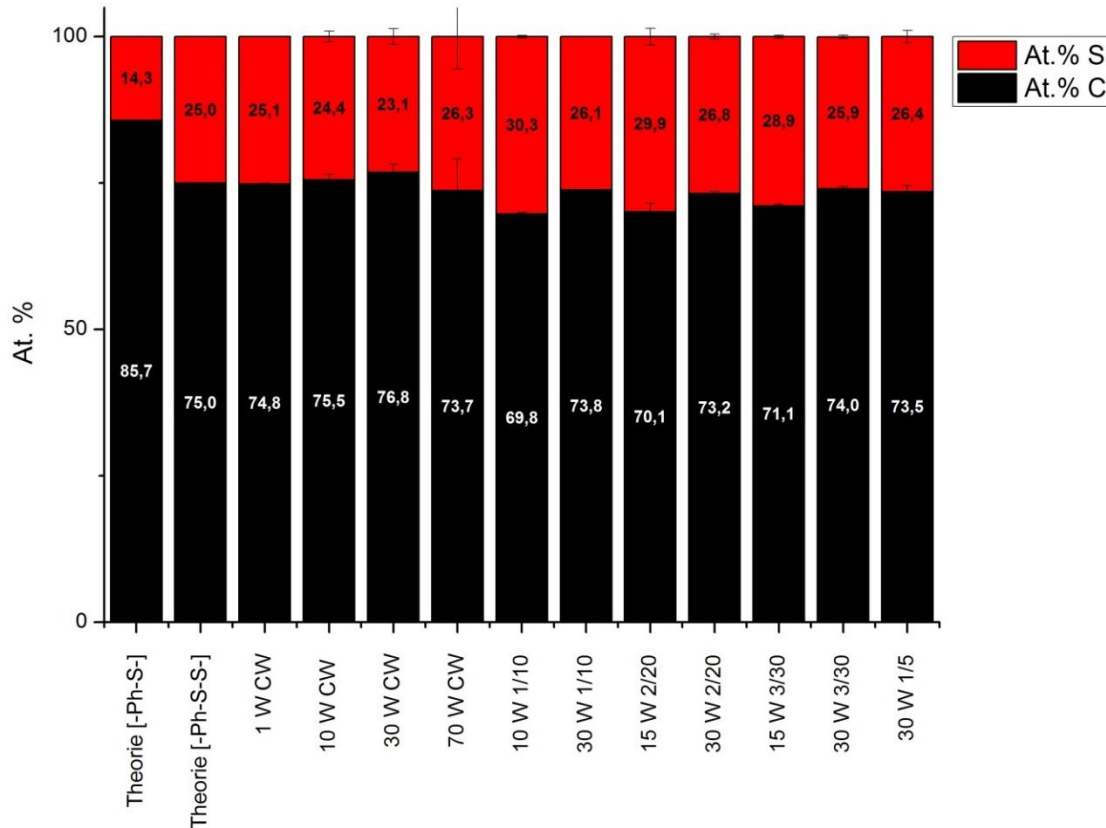


Abb. 3.9: Vergleich der undotierten Filme bzgl. des Gehaltes an Schwefel und Kohlenstoff. Zusätzlich auftretende Elemente wie Silicium, Sauerstoff und Fluor sind hier nicht berücksichtigt.

Ein im Gegensatz zu den marginalen Silicium- und Fluorkontaminationen nicht zu vernachlässigender Gehalt an Sauerstoff wird durch Abb. 3.10 veranschaulicht. Eine Einbringung des Sauerstoffs in das Polymer durch Anwesenheit von Luftsauerstoff während des Plasmaprozesses ist durch die vorangehende Evakuierung auf bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sehr unwahrscheinlich. Der ermittelte Sauerstoffgehalt liegt zudem in einer Größenordnung, die durch das stetige Abreagieren mit zunehmender Reaktionszeit/Schichtdicke nicht zu rechtfertigen ist. Die durch XPS erfasste Messtiefe liegt bei den verwendeten Einstellungen bei ungefähr 5 nm, wobei die Schichtdicken durchschnittlich 200 nm betragen. Es wird daher nur Material erfasst, das am Ende der Synthese abgeschieden wurde und daher keinen relevanten Sauerstoffanteil mehr beinhalten dürfte. Viel wahrscheinlicher ist eine irreversible, postsynthetische Sauerstoffaufnahme, die durch stabile auf der Plasmapolymeroberfläche verbleibende Radikale ermöglicht wird. Dieses Phänomen ist literaturbekannt und kann nur schwer

Ergebnisse und Diskussion

vermieden werden.^[4] Um die verbliebenen Radikale durch den Precursor selbst abzusättigen, wurde der Precursorzufuhr über den Abscheideprozess hinaus ohne Plasmaeinwirkung fortgeführt. Dennoch wurden deutliche Sauerstoffkonzentrationen erhalten.

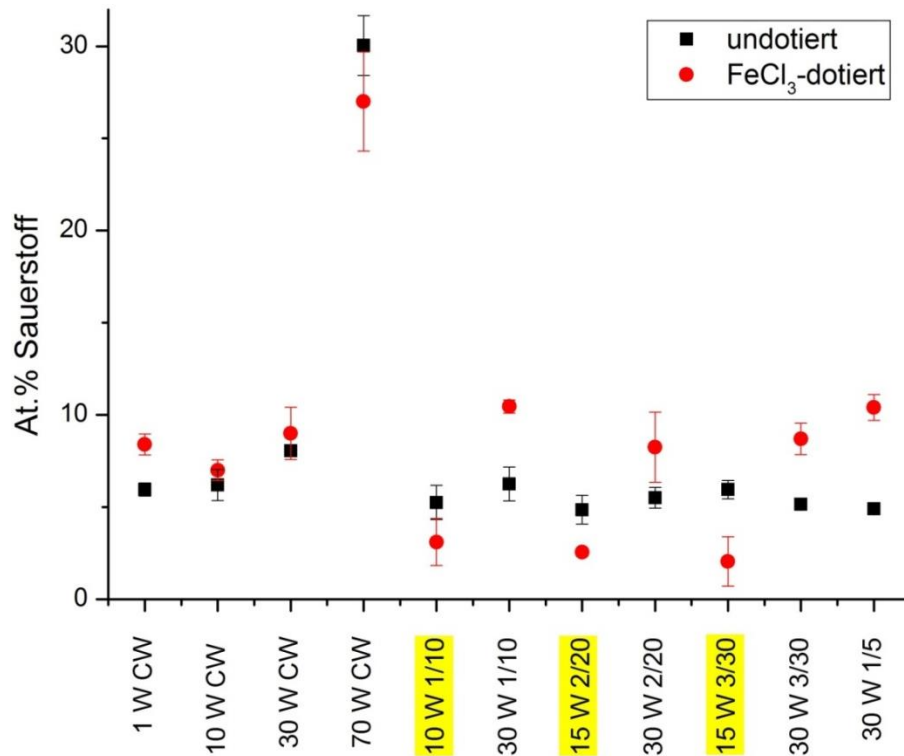


Abb. 3.10: Sauerstoffgehalt der einzelnen Filme vor und nach Dotierung mit Eisen(III)-chlorid, wobei gelb markierte Polymere nach der Dotierung nur noch Bruchstückhaft auf dem Substrat verblieben sind und die Messung durch die Miterfassung des Untergrundmaterials nicht repräsentativ ist.

Die leichte Zunahme an Sauerstoff bei dotierten Filmen ist durch die hygroskopische Eigenschaft des Eisen(III)-chlorids begründet. Diese sind nur unter absolut trockenen Bedingungen stabil und lagern an Luft Feuchtigkeit an, was auch in der Literatur berichtet wird.^[101] Da die Filme unter kontrolliert trockener Atmosphäre und mittels ultratrockener Lösungsmittel dotiert wurden, ist eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme beim Überführen in das XPS-Gerät der wahrscheinlichste Grund für die gefundene Erhöhung. Da dieser Umstand aber vornehmlich nur an der äußersten Oberfläche

relevant ist, ist anzunehmen, dass die per XPS erfasste Oberfläche nicht zwingend repräsentativ für die Sauerstoffkonzentration des gesamten Films ist.

Eine XPS-Untersuchung von Iod-dotierten Filmen ist durch die in Kap. 3.1.2.1 beschriebene Reversibilität der Dotierungsreaktion nicht möglich. Das Iod würde im Hochvakuum der XPS-Messkammer aus dem Film entfernt werden, wodurch nur noch undotiertes Material vermessen werden würde. Die Dotierung mit Eisen(III)-chlorid kann aber, wie in Abb. 3.8 ersichtlich, gut untersucht werden. In Abb. 3.11 sind die aus den einzelnen Survey-Spektren erhaltenen Atomkonzentrationen vergleichend aufgetragen. Außer der nicht bewertbaren Filme, welche in der Abbildung gelb markiert sind, und des 70 W CW-Films weisen unter Berücksichtigung der entsprechenden Fehlergrenzen alle Filme identische Atomkonzentrationen auf. Im Falle des 70 W CW-Films ist durch die stärkere chemische Einbindung des Schwefels von einer reduzierten Chlorid-Einlagerung auszugehen, sodass der Schwefelanteil rechnerisch größer erscheint.

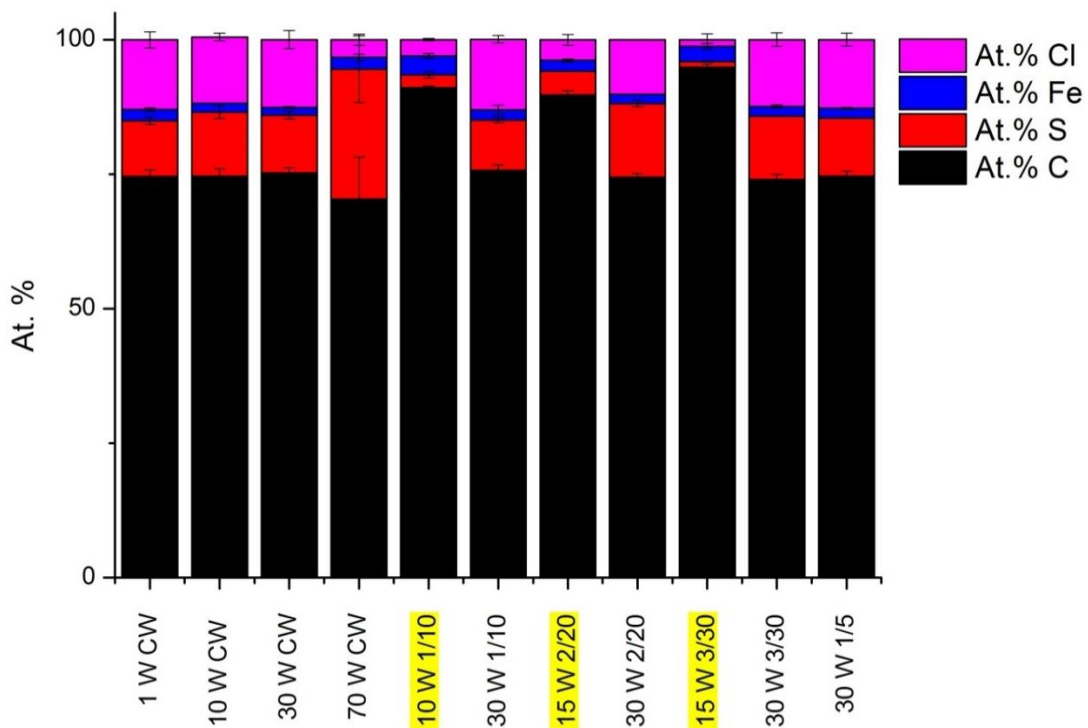


Abb. 3.11: Vergleich der Eisen(III)-chlorid-dotierten Filme bzgl. des Gehaltes an Schwefel, Kohlenstoff, Eisen und Chlor. Als Verunreinigungen auftretende Elemente wie Silicium, Sauerstoff und Fluor sind hier nicht berücksichtigt. Gelb markierte Polymere waren nach der Dotierung nur noch Bruchstückhaft auf dem Substrat verblieben, wodurch die erhaltenen Daten dieser Filme nicht repräsentativ sind.

Betrachtet man nicht die atomaren Konzentrationen selbst, sondern deren Verhältnisse, gelangt man zu einer praktischeren Ansicht der Ergebnisse. Wie aus Tab. 3.4 hervorgeht, ändert sich das Kohlenstoff/Schwefel-Verhältnis (C/S) in Bezug auf das undotierte Material deutlich. Aus Tab. 3.3 und Abb. 3.9 ist ersichtlich, dass für alle erhaltenen, undotierten Filme der theoretische Wert von $C/S = 3$ analog der Phenyl-Disulfid-Stöchiometrie gilt. Die Eisen(III)-chlorid-dotierten Filme weisen hingegen C/S-Verhältnisse von deutlich über 3 auf. Filme, die bei 70 W CW abgeschieden wurden, zeigen diese Veränderung nicht, was für eine grundlegend abweichende Struktur des Polymers spricht. Bei derart hohen CW-Leistungen wird die Fragmentierung des aromatischen Ringes wahrscheinlicher, wodurch die in Abb. 3.1 gezeigte Reaktionsführung in den Hintergrund treten kann und vornehmlich statistisch zusammengesetzte Fragmente des Precursors entstehen.^[106] Die Stabilität des in die Struktur eingelagerten Schwefels kann dadurch signifikant erhöht sein, da weitere Reaktionen durch eine stärkere kovalente Einbindung erschwert werden können. Gründe für eine Erhöhung des C/S-Verhältnisses in dotierten Filmen bis auf das Monosulfidniveau ($C/S = 6$) sind an dieser Stelle nicht herleitbar und werden in den folgenden Kapiteln diskutiert. Das Verhältnis von Eisen zu Schwefel liegt zwischen 0,1 und 0,2, was darauf hindeutet, dass jedes fünfte bis zehnte Schwefelatom dotiert sein kann. Ob tatsächlich eine Dotierungsreaktion stattgefunden hat, wird noch im Folgenden diskutiert. Bemerkenswert ist eine überproportionale Zunahme an Chloratomen im Vergleich zur Eisenkonzentration. Theoretisch sollte das Chlor-Eisen-Verhältnis aufgrund der in Abb. 3.6 beschriebenen Reaktion bei 3 liegen. Nimmt man an, dass das Eisen(II)-chlorid durch die Aufreinigungen ausgewaschen wird, ist mit einem Cl/Fe-Verhältnis von 4 zu rechnen. Ermittelt werden mit Ausnahme des 70 W CW-Films Werte zwischen 6 und 7, wobei der 30 W CW-Film sogar einen 9-fachen Chlorgehalt aufweist. Denkbar sind hierzu zwei Mechanismen:

1) Es bildet sich abweichend zu den in der Literatur beschriebenen Tetrachloroferrat-Gegenionon^[39,42,101,102] ein Hexachloroferrat-Ion, welches in der Lage ist für mehr als einen dotierten Schwefel als Gegenion zu fungieren, wobei damit ein höherer Dotierungsgrad vorliegt als aufgrund des Eisengehalts angenommen werden kann. Es sei hierbei vorweggenommen, dass UV-VIS-spektroskopisch kein

[FeCl₆]³⁻-Komplex nachgewiesen werden konnte. Weitere Informationen sind in Kap. 3.1.3.2 zu finden.

2) Die bereits genannte Chlorierungsreaktion trat als beträchtliche Nebenreaktion der Dotierung auf. Eine genaue Berechnung des Chlorierungsgrades am Aromaten kann erst mit weiteren Informationen realisiert werden. Im Folgenden wird auf diese Nebenreaktion nochmals eingegangen.

	Verhältnis C/S	Verhältnis Fe/S	Verhältnis Cl/Fe	Formel
Theorie	6	x	3-4	PhSFe _x Cl _{3x-4x}
	3	x	3-4	PhS ₂ Fe _x Cl _{3x-4x}
1 W CW	7,2 ± 0,5	0,20 ± 0,04	6,3 ± 1,3	PhS _{0,84} Fe _{0,16} Cl _{1,04}
10 W CW	6,2 ± 0,6	0,14 ± 0,02	7,5 ± 0,5	PhS _{0,96} Fe _{0,13} Cl _{0,99}
30 W CW	7,0 ± 0,5	0,13 ± 0,02	9,0 ± 1,5	PhS _{0,86} Fe _{0,11} Cl _{1,01}
70 W CW	2,9 ± 0,8	0,09 ± 0,03	1,5 ± 0,6	PhS _{2,05} Fe _{0,19} Cl _{0,28}
30 W 1/10	8,1 ± 0,4	0,20 ± 0,09	6,9 ± 3,1	PhS _{0,74} Fe _{0,15} Cl _{1,04}
30 W 2/20	5,4 ± 0,2	0,12 ± 0,01	5,97 ± 0,04	PhS _{1,10} Fe _{0,14} Cl _{0,82}
30 W 3/30	6,3 ± 0,1	0,15 ± 0,02	6,9 ± 1,3	PhS _{0,96} Fe _{0,15} Cl _{1,01}
30 W 1/5	6,9 ± 0,1	0,17 ± 0,01	7,1 ± 0,9	PhS _{0,87} Fe _{0,14} Cl _{1,03}

Tab. 3.4: Theoretische und via Survey-XPS ermittelte, atomare Konzentrationsverhältnisse von Eisen(III)-chlorid-dotierten Filmen und deren formale Summenformel, wobei der Phenylring als untangierte Referenz betrachtet wird.

Um die Dotierungsreaktion zeitlich verfolgen zu können, wurden Filme unterschiedlicher Immersionsdauer auf deren atomare Konzentrationen hin untersucht. Wie in Abb. 3.12 zu sehen ist, kann schon nach dem ersten dotierten Messpunkt die Annäherungen an die entsprechenden Konzentrationsplateaus beobachtet werden. Da das XPS-Messverfahren sehr oberflächensensitiv ist, kann auch nur die Oberflächenreaktion beobachtet werden. Somit kann gesagt werden, dass schon nach kurzer Einwirkungszeit des Dotierungsmittels eine stabile Einlagerung des Eisen(III)-chlorids erfolgt. Wie schon erwähnt, sind wegen der schichtdickenabhängigen Durchdringung

Ergebnisse und Diskussion

des Materials längere Gesamtreaktionszeiten notwendig. Die eigentliche Reaktion selbst erfolgt aber, wie in Abb. 3.12 zu sehen ist, innerhalb von einigen Minuten quantitativ.

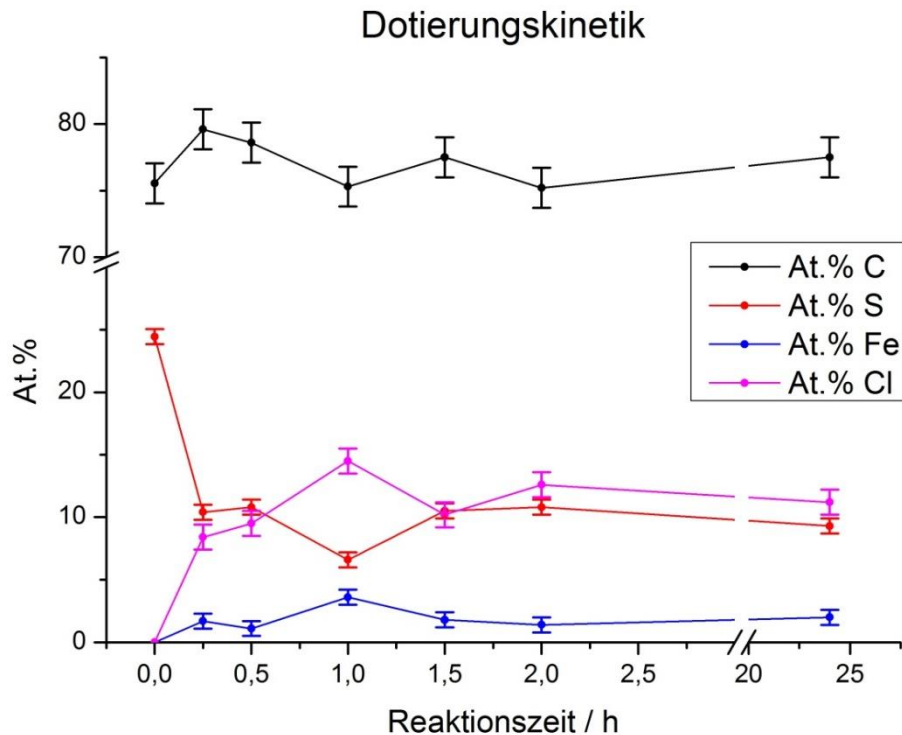


Abb. 3.12: Mittels XPS zeitlich verfolgte Dotierungsreaktion von $P = 30$ W CW ppPS-Filmen mit Eisen(III)-chlorid. Alle Filme wurden nach der Reaktion mehrfach mit purem Lösungsmittel gewaschen. Die Messwerte bei 1 h sind hierbei als abscheidungsprozessbedingter Ausreißer zu sehen.

Um detailliertere Informationen zu den Bindungsverhältnissen und Ladungszuständen zu erhalten wurden hochaufgelöste Spektren der relevanten Elemente aufgenommen. In Abb. 3.13 ist exemplarisch das C1s-Spektrum des undotierten und Eisen(III)-chlorid-dotierten, mit $P = 10$ W CW abgeschiedenen ppPS-Films zu sehen, wobei mehrere aufschlussreiche Veränderungen sichtbar werden. Bei Betrachtung des Spektrums des undotierten Materials wird deutlich, dass es gelungen ist, alle relevanten Bindungen innerhalb der Wiederholungseinheit wiederzufinden und durch die Flächenintegrale zu quantifizieren.

Auch die signifikanten Sauerstoffanteile sowie die angesprochenen Siliciumverunreinigungen können am aromatischen Ring wiedergefunden werden. Im

C1s-Spektrum des dotierten Materials können ebenso alle im Survey-Spektrum gefundenen Spezies zugeordnet werden. Für eine genaue, quantitativ aussagekräftige Beschreibung ist jedoch noch der Vergleich zu den entsprechenden Schwefel- und Eisensignalen (S2p und Fe2p) zu ziehen. Das hochauflösende C1s-Spektrum des 70 W CW-Films (nicht gezeigt) weicht erheblich von den anderen Spektren ab. Das entstandene Material weist diverse Fluor-Kohlenstoff-Spezies auf, wobei anscheinend auch durch Fragmentierung keine klare Molekülstruktur mehr abgeleitet werden kann. Dieser Film wird daher durch seine massiven Abweichungen zum Polyphenylensulfid im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Die gefundenen Fluorspezies entstammen vermutlich aus dem verwendeten Teflon-Probenhalter, wobei bei hohen Leistungen Fluoranteile in die Plasmaphase herausgeätzt bzw. gesputtert wurden und sich in der Filmchemie wiederfinden.

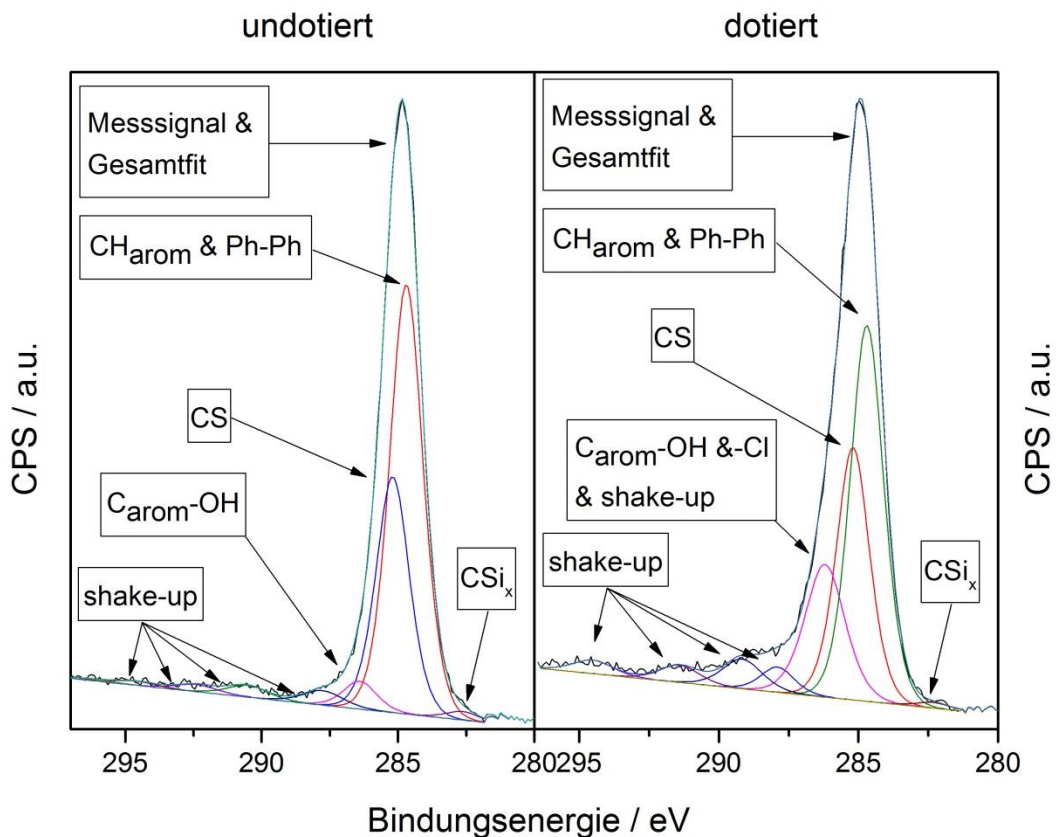


Abb. 3.13: Hochauflöstes C1s-Spektrum des undotierten und Eisen(III)-chlorid-dotierten, mit $P = 10$ W CW abgeschiedenen ppPS-Films. Die genauen Peak- und Fitparameter sind dem Kapitel „Material und Methoden“ zu entnehmen.

In Abb. 3.14 sind die S2p-Spektren des undotierten und Eisen(III)-chlorid-dotierten Films sowie das Fe2p-Spektrum des dotierten Films zu sehen. Nach der Dotierung sind deutlich intensivere Signale des positiv geladenen/polarisierten Schwefels zu verzeichnen als für den undotierten Film.^[107] Wie auch im C1s-Spektrum können im entsprechenden S2p-Spektrum Sauerstoffspezies nachgewiesen werden. Eine exakte Auftrennung der einzelnen Schwefeloxidsignale sowie des Signals für den dotierten Schwefel ist wegen der Überlappung der einzelnen Signale und dessen Spin-Bahn-Kopplungsbedingten Aufspaltung nicht möglich. Ein Vergleich der beiden S2p-Spektren führt aber zu einer Abschätzung der Konzentration des dotierten Schwefels.

Das Fe2p-Spektrum, welches vom entsprechenden Eisen(III)-chlorid-dotierten Film stammt, zeigt in dem verwendeten Fit deutlich Signale für $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$, wodurch eine genauere Betrachtung der Dotierung ermöglicht wird. Durch die hohe Aufspaltung des $\text{Fe}2p_{1/2}$ - und $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Signals von 13,2 eV^[108] ist das Fitten beider Signale nicht zwingend notwendig, zumal die Signalkomposition durch Multiplettbildung komplizierter wird. Für das durchgeführte Fitten des Fe2p-Spektrums wurde die Arbeit von Grosvenor *et al.*^[109] zugrunde gelegt, welche für die hier verwendeten Materialien in Übereinstimmung mit übrigen mathematischen und praktischen Ergebnissen^[110-112] einen soliden Ausgangspunkt darstellt.

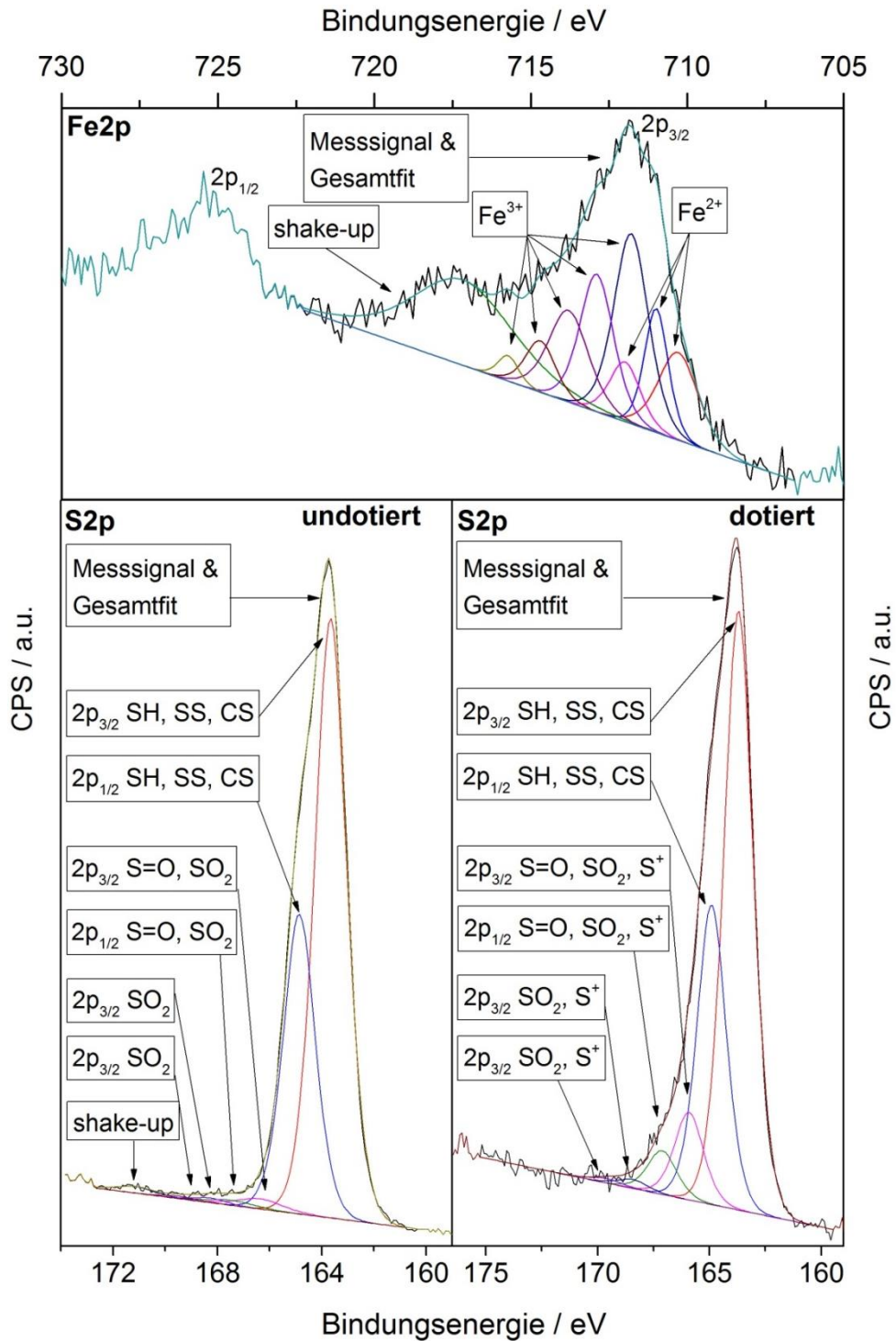


Abb. 3.14: Hochaufgelöste S2p-Spektren des undotierten und Eisen(III)-chlorid dotierten, mit $P = 10$ W CW abgeschiedenen ppPS-Films, sowie das resultierende Fe2p-Spektrum. Die genauen Peak- und Fitparameter sind dem Kapitel „Material und Methoden“ zu entnehmen.

Die hochaufgelösten Spektren erlauben nun einen genaueren Blick auf die aus den Survey-Spektren entstandenen Abschätzungen.

Ergebnisse und Diskussion

- 1) Bezüglich der postsynthetischen Sauerstoffaufnahme kann sowohl eine Reaktion am Aromaten als auch am Schwefel nachgewiesen und quantifiziert werden.
- 2) Durch den direkten Vergleich der Sauerstoffkonzentration am Aromaten des undotierten und dem entsprechenden Signal des dotierten Materials (siehe Abb. 3.13), sowie der Berücksichtigung der Chlorierung als Nebenreaktion, ist die Abschätzung des neu entstandenen shake-ups zugänglich.
- 3) Durch den direkten Vergleich der Sauerstoffkonzentration am Schwefel des undotierten und dotierten Materials (siehe Abb. 3.14), kann der Dotierungsgrad durch Differenzbildung errechnet werden.

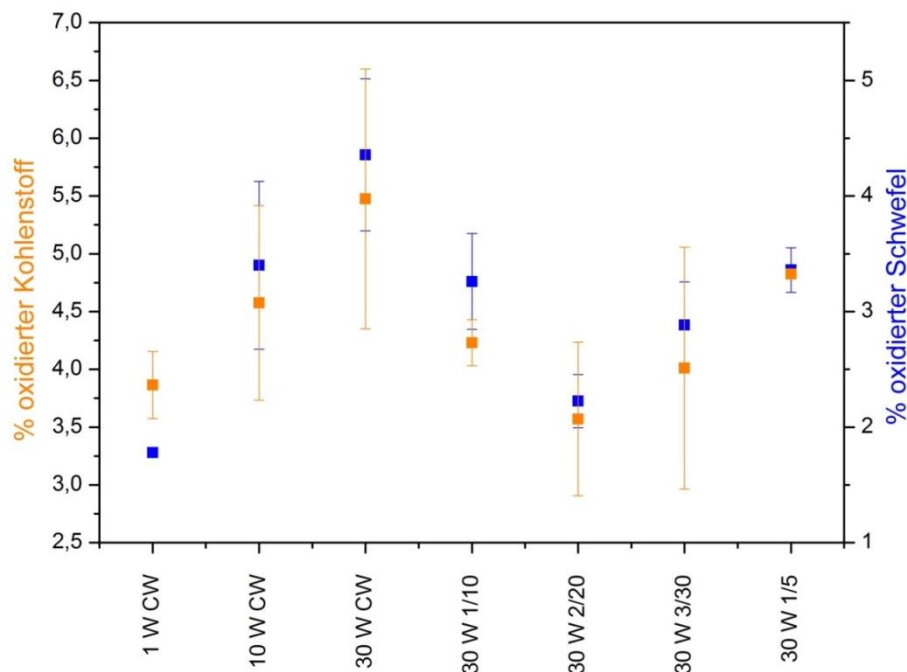


Abb. 3.15: Prozentuale Anteile des sauerstofftragenden Kohlenstoffs $\% = \frac{C_{C-O}}{C_{gesamt C}}$ sowie des Schwefels

$$\% = \frac{C_{S-O}}{C_{gesamt S}} \text{ der jeweiligen undotierten Filme.}$$

Es ist in Abb. 3.15 ersichtlich, dass der Konzentrationsverlauf der Sauerstoff enthaltenen Spezies sowohl bei Schwefel als auch bei Kohlenstoff einem Muster folgt. Es wird bei der oben genannten postsynthetischen Sauerstoffaufnahme davon ausgegangen, dass dieser Effekt durch Radikale im Polymer hervorgerufen wird.^[4] Somit könnte man davon ausgehen, dass mit steigender eingekoppelter Leistung die Defektkonzentration

zunimmt, sodass radikalische Spezies zurückbleiben und die Sauerstoffaufnahme begünstigen. Die diskutierten Unterschiede sind in Bezug auf die angegebenen Fehler und der gemachten Annahmen nicht signifikant. Eine Tendenz könnte jedoch abgeleitet werden. Recht deutlich ist die Tatsache, dass sowohl Kohlenstoff als auch Schwefel von dieser Sauerstoffaufnahme tangiert sind, wobei tendenziell der Kohlenstoff stärker betroffen ist, was wiederum eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikals widerspiegelt.

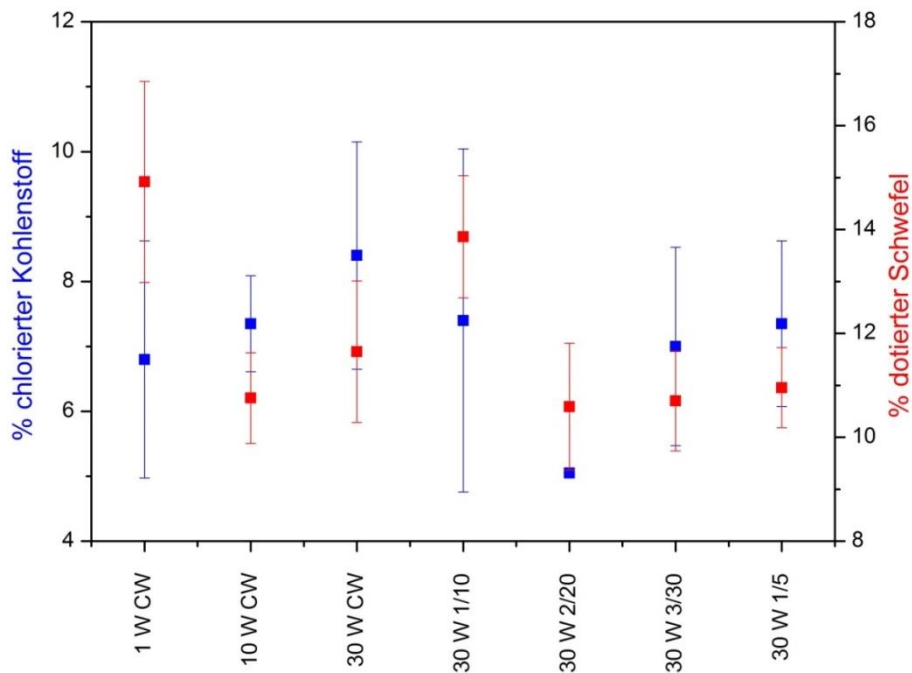


Abb. 3.16: Prozentuale Anteile des chlorierten Kohlenstoffs $\% = \frac{C_{C-Cl}}{C_{gesamt C}}$ sowie des dotierten

$$\text{Schwefels } \% = \frac{C_{S+}}{C_{gesamt S}} \text{ der jeweiligen Filme.}$$

Die Bestimmung des genauen Chlorierungsgrades am Aromaten ist durch die Überlappung mit shake-up-Signalen und des C_{ar} -OH-Signals aus Abb. 3.13 nicht direkt möglich. Durch Verrechnung der aus den jeweiligen Survey-Spektren erhaltenen Eisenkonzentration und der Annahme, dass die Chloroferrate in der Summe der Stöchiometrie des eingesetzten Eisen(III)-chlorids $c(Cl)/c(Fe) = 3$ folgen, kann jedoch der entsprechende Chlorüberschuss berechnet werden. Wie bereits angedeutet, kann aus UV-VIS-spektroskopischer Sicht von $FeCl_4^-$ -Ionen ausgegangen werden, wie es

auch in der Literatur berichtet wird.^[42,101,102] Die entsprechenden Eisen(II)-Spezies sollten, wenn auch womöglich anderweitig komplexiert, der FeCl_2 -Stöchiometrie folgen. Daher kann der Chlorüberschuss unter Ausschluss von FeCl_6 -Ionen als kohlenstoffgebunden betrachtet werden. Abb. 3.16 zeigt das berechnete Chlorierungsausmaß als Nebenreaktion der Dotierung mit Eisen(III)-chlorid.

Die Bestimmung der Schwefelkonzentration, welche eine positive Ladung oder zumindest Polarisierung aufweist, ist, wie schon beschrieben, aus der Differenz der S2p-Spektren (Abb. 3.14) zugänglich.^[107] Da die entsprechenden Signale jedoch nicht separiert vorliegen, ist eine gewisse Unsicherheit der ermittelten Werte zu berücksichtigen. Letztlich kann jedoch festgestellt werden, dass rund 12% des enthaltenen Schwefels positiviert und somit dotiert sind. Ein weiterer Hinweis bezüglich der erfolgreichen Dotierung ist der Nachweis zweiwertigen Eisens aus dem Fe2p-Spektrum (Abb. 3.14). Wie in Abb. 3.17 zu sehen ist, liegt der Anteil des zweifach positiven Eisens zwischen 30 und 50%. Theoretisch wäre eine Bestimmung des Dotierungsgrads durch die Ermittlung der Eisen(II)-Konzentrationen möglich. Dies setzt jedoch voraus, dass die entstehenden Eisenspezies im Film verbleiben und nicht wieder in die Dotierungslösung gelangen sowie, dass keine oxidierbaren Thiolgruppen z.B. als Endgruppe mehr existent sind. Da dies in der verwendeten Prozedur nicht realisierbar ist und die Konzentrationen durch die nachträglichen Waschungen mit reinem Lösungsmittel verändert werden, eröffnet sich dieser Quantifizierungsweg nicht.

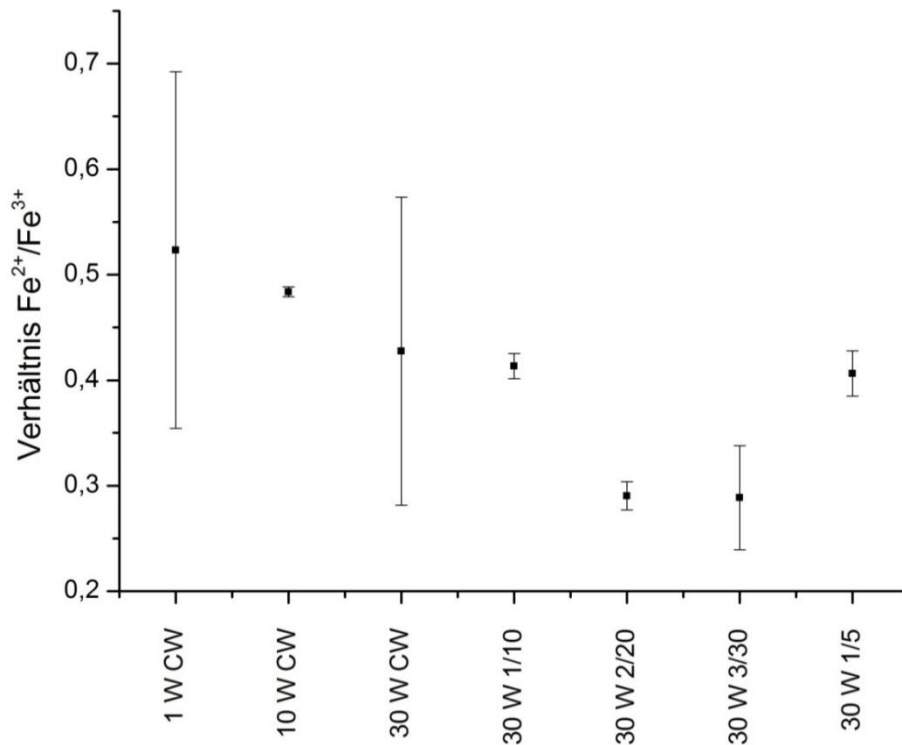


Abb. 3.17: Aus den Fe2p-Spektren erhaltene Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnisse.

Die XPS-Methodik ermöglicht über die strukturelle Aufklärung hinaus noch Einblicke in die elektronischen Strukturen der untersuchten Materialien. Hierbei stehen folgende zwei Ansätze zur Verfügung:

1) Die in Abb. 3.13 gezeigten hochaufgelösten Spektren zeigen neben den Hauptsignalen noch shake-up-Signale, welche durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge als Sekundärprozess hervorgerufen werden.^[113] Die Intensität und Lage dieser Signale sind charakteristisch für die entsprechende Bandlücke und die Konjugation.^[113-116]

2) Die Valenzbandspektren bilden die besetzten elektronischen Niveaus bzw. deren Zustandsdichten ab, sodass diese mit den entsprechenden Orbitalen in Verbindung gebracht werden können.^[37,113] Der Abstand zwischen dem bzgl. der Elektronenbindungsenergie niedrigsten π -Orbital im Valenzband (Abb. 3.18) und der Fermienergie spiegelt für den idealen und undotierten Halbleiter die halbe Bandlücke wider. Da diese Annahme für Plasmapolymere als Halbleiter nicht streng gilt und für die p-Dotierung eine Verschiebung der Fermikante zum Valenzband hin zu erwarten ist, ist

Ergebnisse und Diskussion

die Bandlückenbestimmung aus dem Valenzbandspektrum in diesem Fall nicht sinnvoll. Da das Valenzbandspektrum aber die Zustandsdichte bezüglich der Energie widerspiegelt, kann durch die Signalstärke bei $E = 0 =$ Fermikante die elektronische Besetzung von Zuständen innerhalb der Bandlücke (durch Dotierung eingebracht) und im Leitungsband grob abgeschätzt werden.

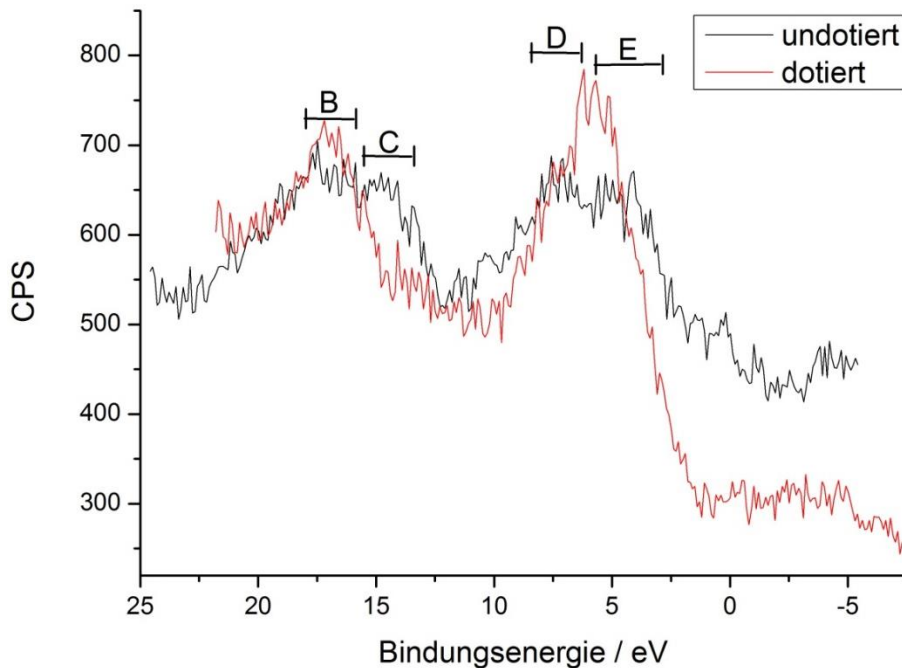


Abb. 3.18: Valenzbandspektren des undotierten und mit Eisen(III)-chlorid-dotierten, mit $P = 30$ W und $DC = 1/10$ dargestellten ppPS-Films.

Dem in Abb. 3.18 abgebildeten Valenzband des undotierten ppPS können die von Riga *et al.* benutzten Orbitalzuweisungen (B – E) für reguläres PPS zugeordnet werden.^[37] Bei den Signalen B – D handelt es sich demnach um Orbitale der Benzoleinheit. Signal E beinhaltet unter anderem σ -Komponenten und π -Anteile der C-S-Bindung. Riga *et al.* berichten noch von einem Signal F bei $\sim 2,7$ eV, welches dem HOMO entsprechen soll. Dieses kann hier nicht separiert beobachtet werden, höchstwahrscheinlich wegen des höheren Rauschanteils im gemessenen Spektrum. Anzumerken ist, dass Signal E bei Riga *et al.* bei 5,4 eV und Signal D bei 9,3 eV zu finden sind. Die korrespondierenden Signale liegen im gemessenen Spektrum scheinbar etwas näher zusammen und sind etwas zu kleineren Energien hin verschoben. Die

Signale B und C weisen zur Literatur keine Unterschiede auf. Da die Signale D und E, wie oben genannt, die C-S Bindung beschreiben, können Abweichungen zur Literatur in der vermuteten Disulfidbindung zwischen den aromatischen Ringen im ppPS begründet sein. Für das dotierte Material können die Signale D und E nicht mehr getrennt beobachtet werden. Dies zeigt, dass die C-S-Bindung einen anderen Charakter annimmt, wie es bei der Dotierung erwartet wird. Ebenso kann Signal C im dotierten ppPS nicht mehr zweifelsfrei identifiziert werden. Im Valenzspektrum von Polybenzothiophen kann dieses Signal im Vergleich zum PPS-Valenzspektrum auch nur noch abgeschwächt und diffuser beobachtet werden, wobei sich die beiden Spektren sonst sehr ähnlich sind.^[37] Dies könnte somit eine Beeinflussung der elektronischen Struktur des Benzolrings bedeuten, die durch das Dotieren hervorgerufen wird. Eine Entstehung solcher Benzothiophenstrukturen, wie sie in Abb. 3.7 gezeigt sind, ist dadurch an dieser Stelle nicht auszuschließen.

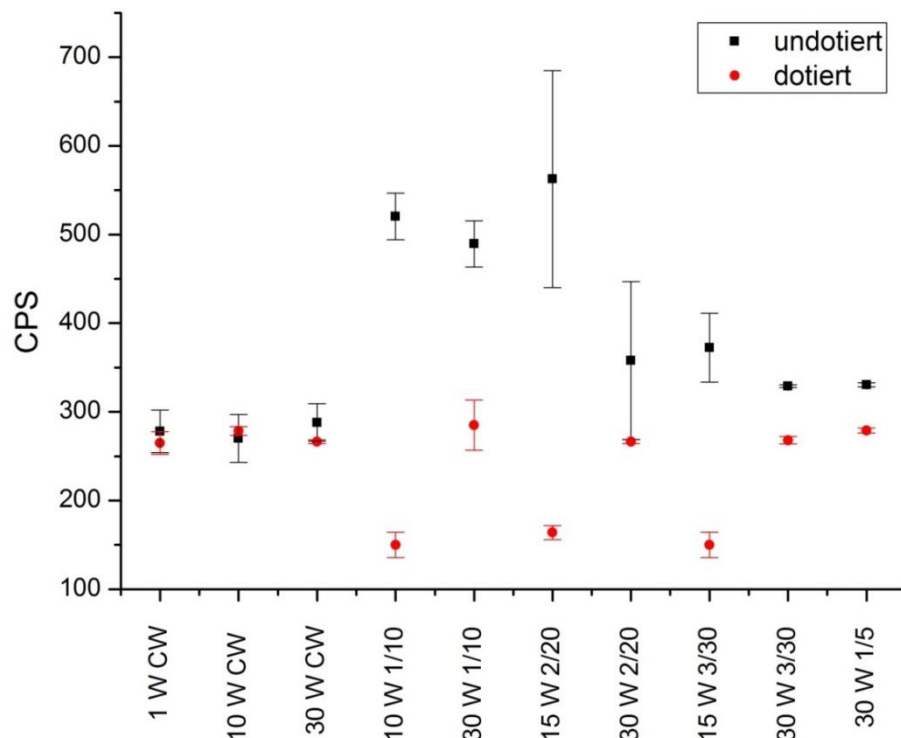


Abb. 3.19: Signalstärke bei $E = 0 = \text{Fermi-niveau}$, wobei die 10 W 1/10, 15 W 2/20 und 15 W 3/30-Filme nach der Eisen(III)-chlorid-Dotierung nicht mehr existent sind und die Signale dem Teflonsubstrat zuzuordnen sind.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 3.19 zeigt die entsprechenden Signalstärken bei $E = 0$, wobei festgestellt werden kann, dass die Unterschiede zwischen den Signalstärken der dotierten und undotierten Materialien in Relation zum Messsignal recht gering ist und die Aussagekraft daher reduziert ist. Tendenziell liegen die Zählraten des undotierten Materials bei $E = 0$ aber knapp über denen der dotierten Filme, was wiederum für hochenergetische Energieniveaus sprechen würde, deren Besetzung bei rein thermischer Anregung unwahrscheinlicher wird.

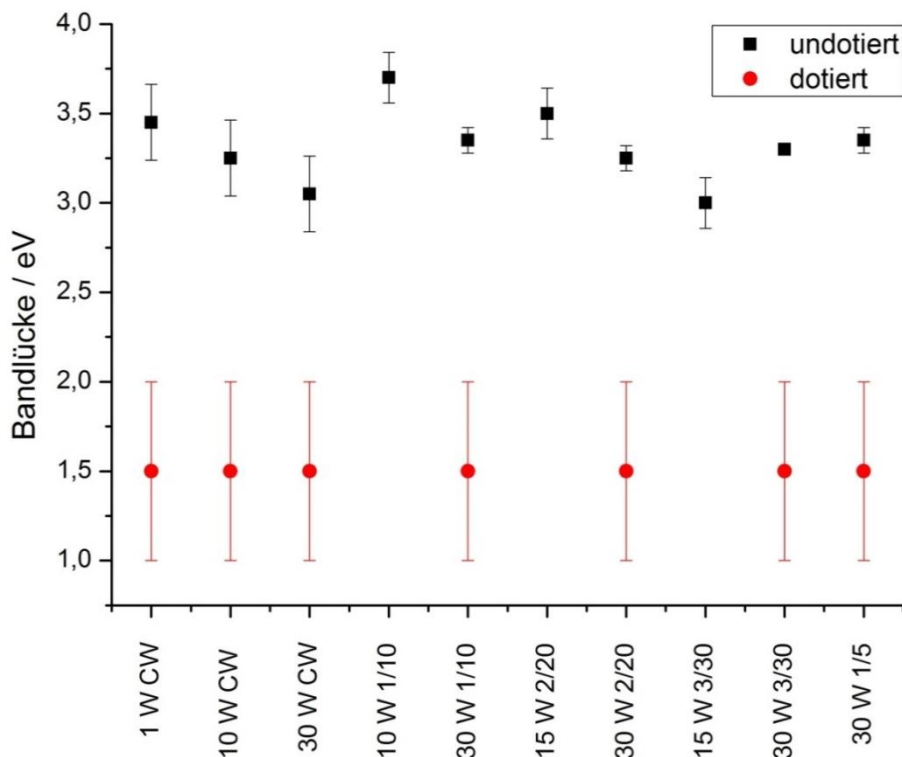


Abb. 3.20: Aus dem C1s shake-up errechnete Bandlücken der undotierten und Eisen(III)-chlorid-dotierten ppPS-Filme.

In der Literatur wird von Bandlücken von 6,4 eV für undotiertes PPS bzw. 3,2 eV für undotiertes Polybenzothiophen berichtet.^[37] Das Plasmapolymer liefert Werte die deutlich unter denen von regulärem PPS liegen und eher dem Derivat Polybenzothiophen entsprechen. Die aus dem ersten shake-up ermittelten Bandlücken (Abb. 3.20) zeigen für dotierte Filme eine Halbierung der Werte gegenüber denen des undotierten Materials. Da die shake-up-Signale der dotierten Filme nicht separiert

vorliegen, sondern durch ein gemeinsames Signalfitting repräsentiert sind, ist deren exakte Lagebestimmung nicht möglich. In diesem Fall wurde die Lage des gemeinsamen Fitsignals verwendet. Auch wenn die ermittelte Bandlücke des dotierten Materials eine gewisse Unschärfe mit sich bringt, so ist jedoch zweifelsfrei in Abb. 3.13 gezeigt, dass das Auftreten eines neuen shake-ups bei niedrigeren Bindungsenergien, die Verkleinerung der Bandlücke gegenüber der des undotierten Materials signalisiert.

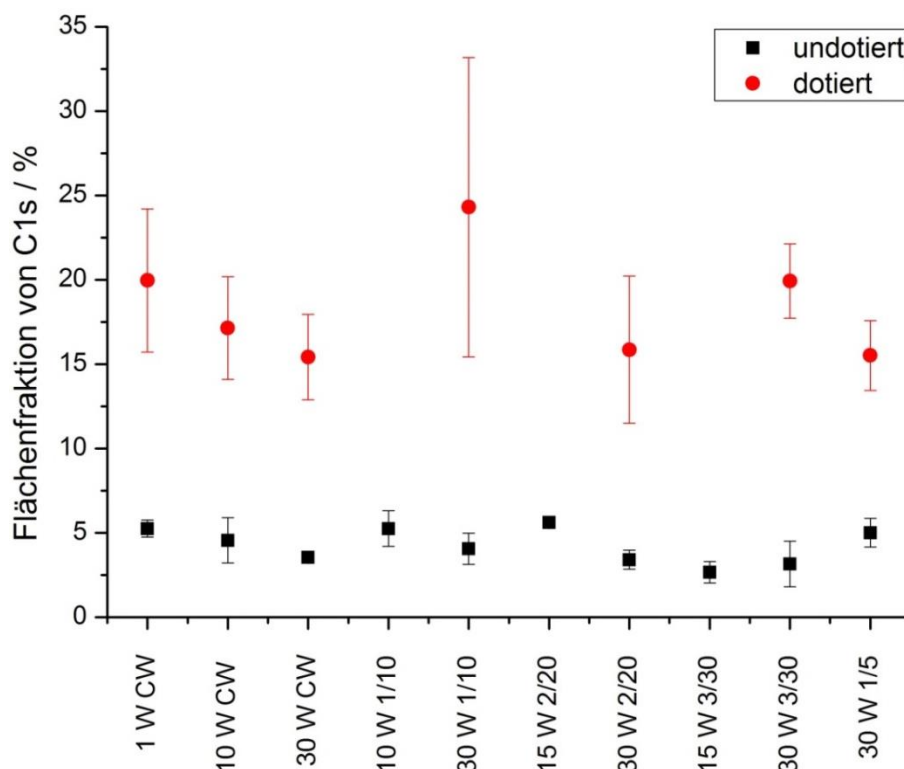


Abb. 3.21: Flächenfraktion der shake-up-Signale bezüglich des gesamten C1s-Peaks.

Ebenso charakteristisch ist die gesteigerte Flächenfraktion des shake-ups im C1s-Spektrum des dotierten Materials. Prinzipiell können zwei Anregungen im shake-up-Prozess aromatischer Verbindungen postuliert werden. Enkvist *et al.* berichten über Inter- und Intraringanregungen, wobei die Beteiligung von Molekülorbitalen der Wiederholungseinheit selbst und des in Konjugation stehenden Molekülteils differenziert betrachtet werden.^[116] Ist eine gesteigerte Konjugation, also erhöhte Konjugationslänge existent, äußert sich dies im Auftreten neuer shake-up-Signale. Die Summe der shake-up-Intensitäten, welche durch die entsprechende Flächenfraktion im

Ergebnisse und Diskussion

C1s-Spektrum repräsentiert ist, ist wie auch in Abb. 3.21 ersichtlich, für gesteigerte Konjugationslängen deutlich stärker ausgeprägt.

3.1.3.2 UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Durch spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten bis nahinfraroten Bereich kann die elektronische Struktur der Polymere weiter charakterisiert werden. Abb. 3.22 zeigt die entsprechenden UV-VIS-NIR-Spektren der synthetisierten ppPS-Filme, die Spektren des Precursors Dithiophenol (DTP), des Strukturderivats Diphenyldisulfid (DPDS) und des kommerziellen Polymers Polyphenylensulfid (PPS) als Referenzen. Zur besseren Darstellung des höherenergetischen Bereichs wurde die Extinktion bzw. der Extinktionskoeffizient gegen die Photonenergie aufgetragen.

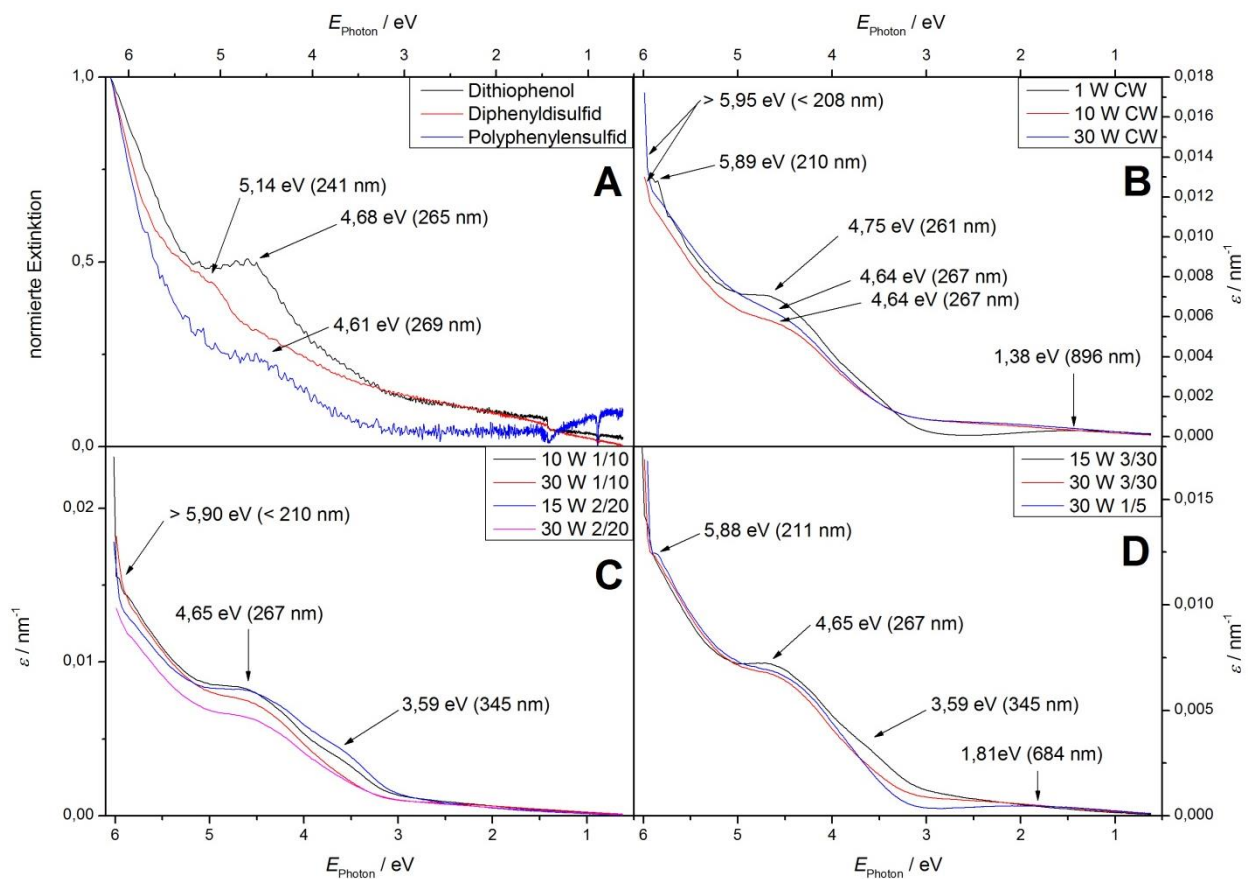


Abb. 3.22: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der verwendeten Referenzen (A) und der undotierten ppPS-Filme (B-D). Die verwendeten Extinktionskoeffizienten ϵ wurden mittels $\epsilon = Ex/d$ berechnet, wobei Ex = Extinktion und d = Filmdicke in nm.

Bei Betrachtung der Referenzspektren (A) ist ersichtlich, dass beim Dithiol die Elektronenpaare beider Schwefelatome mit dem aromatischen System interagieren, sodass sich eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber dem Disulfid ergibt. Dies zeigt auch, dass eine effektiv delokalisierende Konjugation durch die Disulfidverbrückung hinweg nicht stattfindet, da dessen Absorption bei 241 nm mit der des Thiophenols vergleichbar ist.^[100] Das kommerzielle PPS mit seiner Hauptabsorption bei 269 nm zeigt gegenüber Dithiophenol nochmals eine bathochrome Verschiebung um einige Nanometer, was eine gewisse Überlappung der π -Orbitale widerspiegelt, auch wenn sie konformationsbedingt gering ausfällt. Im Precursorspektrum ist im NIR-Bereich ab ca. 1,38 eV (900 nm) eine breite und stetig steigende Absorption zu erkennen. Diese kann mit einem free-carrier-tail in Verbindung gebracht werden.^[14,15,101,117,118] Der kurzzeitige Signalabfall bei 0,9 eV ist einem gerätespezifischen Artefakt zuzuordnen.

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass sich die Spektren der ppPS-Filme generell sehr gut mit dem Spektrum des kommerziellen PPS decken. Das erhöhte Rauschen und der daraus resultierende Detailverlust im PPS-Spektrum ist auf die durch Streueffekte verminderte Signalqualität zurückzuführen. Die Plasmapolymere des Dithiophenols zeigen bei ~267 nm das gleiche Signal wie das kommerzielle PPS, was für eine ähnliche elektronische Struktur spricht. Diese Anregung sollte literaturgemäß ebenfalls ein $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang sein.^[100] Bemerkenswert ist die Abweichung des PPS-Spektrums zu dem in der Literatur berichteten Daten.^[104] Die beobachtete Absorption bei 4,6 eV kann in der Literatur wiedergefunden werden, jedoch ist die in der Literatur beschriebene Hauptabsorption bei 3,9 eV, welche als π - π^* -Übergang diskutiert wird, nicht zu beobachten. Da die berichteten Daten von PPS-Filmen stammen, die aus Lösungen oder Schmelzen bereitet wurden, sind diese womöglich nicht direkt vergleichbar mit den hier behandelten Filmen. Daher stützt sich die Hauptargumentation auf die selbst vermessenen Referenzen, die auf ähnliche Art und Weise präpariert und vermessen wurden.

Eine zu erwartende schwache $n \rightarrow \sigma^*$ Anregung bei 225 nm ist nicht separiert nachweisbar^[100], jedoch ist die allgemeine Absorption in diesem Bereich deutlich ausgeprägt. Des Weiteren kann bei allen ppPS-Filmen eine Schulter bei 345 nm

beobachtet werden, die jedoch je nach Plasmabedingung unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Einige Filme zeigen im roten und nahinfraroten Spektralbereich kleine aber breite Absorptionen, die bei den restlichen Filmen im zu längeren Wellenlängen abfallenden Kontinuum integriert sind. Diese Absorptionen sind unter Beteiligung von Polaronenniveaus (Abb. 3.23) erklärbar.

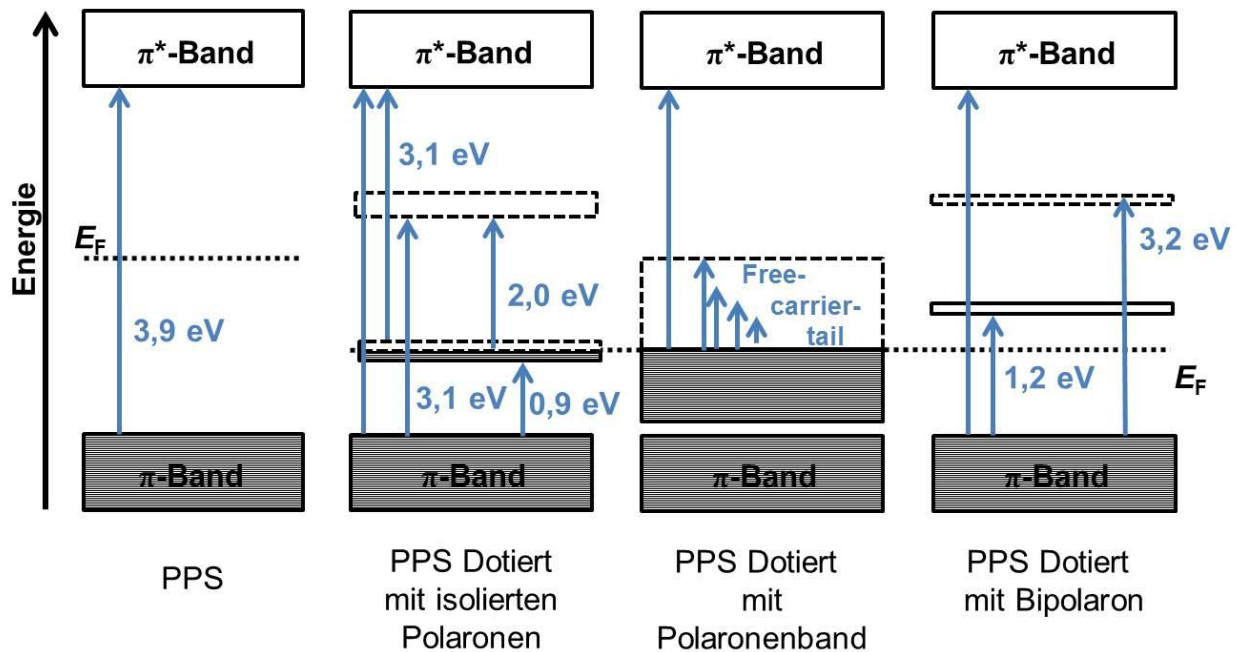


Abb. 3.23: Darstellung der in PPS möglichen Absorptionen unter Berücksichtigung verschiedener elektronischer Zustände. Das Schema wurde von Friend *et al.* adaptiert und erweitert.^[104]

Aus Abb. 3.23 wird deutlich, dass die neuen Absorptionen um 3,59 eV (345 nm) unter Einbeziehung von Polaronenniveaus stattfinden, die bereits im undotierten Plasmapolymer vorliegen.^[117] Die auftretenden λ_{\max} -Werte decken sich nicht exakt mit den in der Literatur berichteten Werten, jedoch sind die Bandstrukturen unter anderem stark von der Morphologie abhängig und stellen daher keine Referenz dar. Eine Wechselwirkung der isolierten Polaronen untereinander, die zur Ausbildung von effektiv delokalisierten Ladungsträgern führt und sich im Rot-NIR-Spektralbereich als free-carrier-tail zeigen würden, ist hier nicht beobachtbar (Abb. 3.23). Es zeigen sich

jedoch niederfrequente Absorptionen, welche Übergänge vom π -Band in das unterste Polaronenband repräsentieren (Abb. 3.23 erste und dritte von rechts). Ob es sich hierbei um isolierte Polaronen, Bipolaronen oder beides handelt, kann an dieser Stelle nicht sicher geklärt werden. Die beobachteten niederenergetischen Absorptionen könnten dem berichteten Übergang vom π -Band in das unterste Bipolaronenband oder von einem Polaron- in ein π^* -Band zugeordnet werden. Die Abweichungen der beobachteten Absorptionsenergien im Vergleich zur Literatur könnten durch die charakteristischen Eigenschaften und dadurch spezifischen elektrischen Eigenschaften im Plasmapolymer (Kap. 1.2.2) begründet sein. Da durch die Lage und Breite des Polaronenbandes die Bandlücke entscheidend beeinflusst wird, müssen beide Übergänge zur Charakterisierung herangezogen werden.

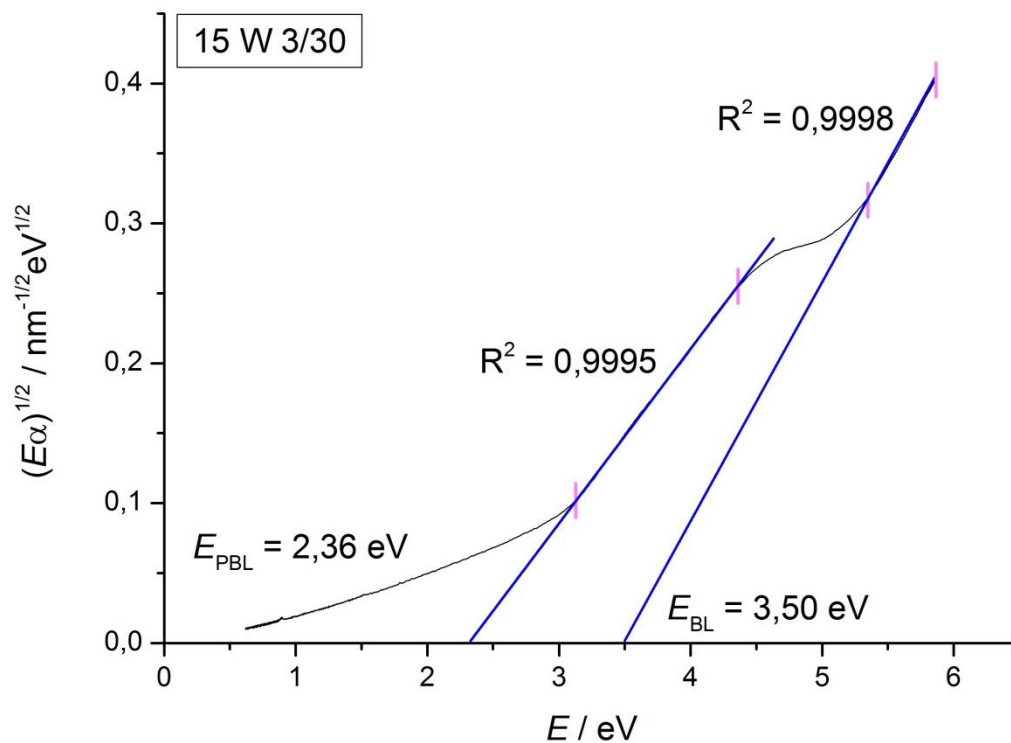


Abb. 3.24: Beispielhafte Auswertung der UV-VIS-Absorptionskante des ppPS-Films 15 W 3/30 nach dem Tauc-Davis-Mott-Modell. Es handelt sich jeweils um einen erlaubten, indirekten Übergang mit der Polaron- π^* -Bandlücke E_{PBL} und der π - π^* -Bandlücke E_{BL} .

Ergebnisse und Diskussion

Um die optischen Bandlücken für die verschiedenen Filme zu bestimmen, wurde die Tauc-Davis-Mott-Methode verwendet (Abb. 3.24), die gleichzeitig Aufschluss über die Art des Übergangs gibt.^[119-121] Die Bestimmung der optischen Bandlücke wird durch die Tauc-Davis-Mott-Gleichung (3) mit α = Absorptionskoeffizient, E_{BL} = Bandlücke und A = Konstante möglich, wobei hier der Exponent mit $n = 2$ angewendet wurde.

$$(E\alpha)^{1/n} = A(E-E_{BL}) \quad (3)$$

Nur mit diesem Exponenten war ein eindeutig linearer Abschnitt im Verlauf zu erhalten, was für die Interpretation nach dieser Methode obligatorisch ist (siehe angegebene Literatur). Die ebenfalls möglichen Werte von $n = 1/2, 3/2, 2$ und 3 spiegeln unterschiedliche Übergänge wider, wobei der hier ermittelte Wert von $n = 2$ einem erlaubten, indirekten Übergang entspricht.

In Tab. 3.5 sind die ermittelten optischen π - π^* -Bandlücken und die Bandlücken, an denen Polaronenzustände beteiligt sind (E_{BL} respektive E_{PBL}), den jeweiligen ppPS-Filmen gegenübergestellt. Die aus den XPS C1s shake-up-Signalen ermittelten Bandlücken (Abb. 3.13 und Abb. 3.20) decken sich unter Berücksichtigung bestehender Fehlergrenzen sehr gut mit den optischen π - π^* -Bandlücken. Die Bestimmung der Bandlücken durch UV-VIS-Spektroskopie beinhaltet jedoch weniger Fehlerquellen und Auswerteparameter, wodurch die dadurch ermittelten Werte eine größere Messsicherheit aufweisen als die durch XPS ermittelten.

Film	1 W CW	10 W CW	30 W CW	10 W 1/10	30 W 1/10	15 W 2/20	30 W 2/20	15 W 3/30	30 W 3/30	30 W 1/5
E_{PBL} / eV	2,7	2,5	2,7	2,3	2,6	2,0*	2,5	2,4	2,6	2,8
E_{BL} / eV	3,6	3,5	3,2	3,4	3,4	3,3	3,4	3,5	3,4	3,5

Tab. 3.5: Bandlücken der einzelnen undotierten Filme, ermittelt aus den jeweiligen UV-VIS-Spektren nach der Methode von Tauc-Davis-Mott. Die Bandlücke für den Film 15 W 2/20 war durch eine unzureichende Regression nicht eindeutig zu ermitteln, dieser Wert (*) wird daher nicht berücksichtigt.

Aus der Berechnung der mittels der Tauc-Davis-Mott-Methode ermittelten Bandlücken E_{PBL} und E_{BL} wird deutlich, dass sich die beiden Energielücken um rund 0,5 – 1,0 eV unterscheiden. Eine Zuordnung zu den einzelnen Niveaus ist durch die unklare Bandstruktur nicht sicher möglich. Die gefundenen Absorptionen im Rot-NIR-Spektralbereich liefern gemäß der Tauc - Davis - Mot - Methodik Polaron-Bandlücken von 0,3 - 0,5 eV. Diese Werte zeigen eine gewisse Abweichung zu der Differenz der beiden Bandlücken, welche jedoch durch die vergleichsweise geringen Absorptionen und der dadurch schwierigen Unterscheidung zu Hintergrundabsorptionen/-prozessen verursacht sind. Den ermittelten π -Polaron-Bandlücken ist somit keine hinnehmbare Messgenauigkeit zuzuordnen, weshalb sie hier auch nicht detailliert aufgeführt sind. Prinzipiell kann durch die sehr gute Vergleichbarkeit zu den via XPS ermittelten Bandlücken die Zuordnung der Absorption bei $\lambda_{max} \sim 4,6$ eV als π - π^* -Übergang als gesichert angenommen werden. Deutlich ist ebenso das Vorhandensein von Polaronenzuständen, ohne das eine separate Dotierung erfolgte.

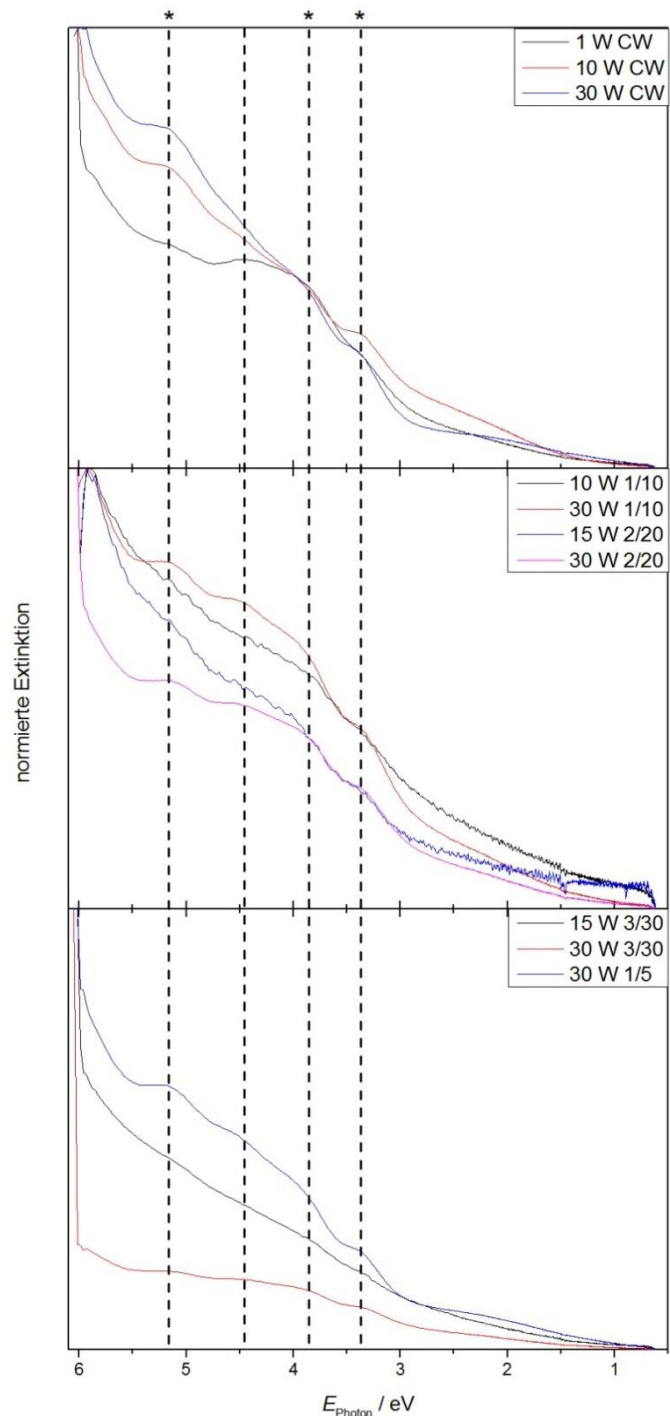


Abb. 3.25: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der Eisen(III)-chlorid-dotierten Filme, wobei die mit * markierten Absorptionen bei 5,16 eV (240 nm), 3,85 eV (322 nm) und 3,37 eV (368 nm) dem FeCl_4^- -Ion zuzuordnen sind.

Berichtet wird von einer π - π^* -Bandlücke von 6,4 eV für undotiertes PPS.^[37] Es zeigt sich, dass im undotierten ppPS eine quasi halbierte π - π^* -Bandlücke vorgefunden wird. Dieser Umstand ist den besonderen strukturellen Eigenschaften des Plasmapolymers geschuldet. Bei einer Dotierung von Poly(*p*-phenylensulfid) sollten sich entsprechend der weiteren Entwicklung von Polaronenzuständen verstärkte Absorptionen zeigen. In Abb. 3.25 sind statt der Extinktionskoeffizienten die normierten Extinktionen aufgetragen, da nach der Dotierung teilweise keine homogenen Filmmorphologien/Schichtdicken mehr existierten und eine Berechnung damit entfiel. Ein direkter quantitativer Vergleich der Absorptionen ist in diesem Fall nicht möglich. Die mit * markierten Signale entsprechen literaturgemäß den Absorptionsbanden des FeCl_4^- -Ions, welches als Gegenion gemäß Abb. 3.6 vorliegt.^[122] Die Existenz von FeCl_6^{3-} -Ionen kann aus spektroskopischer Sicht ausgeschlossen werden.^[123] Die gestrichelte Linie bei 4,46 eV markiert die gleiche Absorption wie bei undotiertem ppPS, jedoch ist sie um 0,2 eV bathochrom verschoben. Zudem sind Absorptionen < 3 eV (\cong 400 nm) im Vergleich zum undotierten Material relativ zur Bande bei ~ 6 eV deutlich verstärkt.

Die Präsenz von Dibenzothiopheneinheiten, wie sie in Kap. 3.1.2.2 als Produkt möglicher Nebenreaktionen bei der Dotierung mit Eisen(III)-chlorid beschrieben wurde, kann hier in spektroskopisch nachweisbarer Menge nicht nachgewiesen werden. Hierzu müsste eine steile Kante bei rund 2,5 – 2,7 eV und ein Absorptionsmaximum bei ca. 3,1 eV zu beobachten sein.^[104] Wie bereits erwähnt, wird in der Literatur bei dotierten Polymeren von stark auftretenden „free carrier“-Absorptionen berichtet, die sich als sehr breite bis kontinuumartige Bande im nahinfraroten Spektralbereich zeigen. Diese Absorptionen sind ein wertvoller Hinweis auf effektiv delokalisierte Ladungsträger innerhalb von wechselwirkenden Polaronen, welche für elektrische Leitungsmechanismen von grundlegender Bedeutung sind.^[14,15,101,117,118] Solche Absorptionen sind in den erhaltenen Spektren nicht zu erkennen. Die verstärkt auftretenden Absorptionen < 3 eV weisen jedoch auf eine höhere Zustandsdichte hin, welche durch Polaronen gemäß Abb. 3.23 hervorgerufen wird. Eine gewisse Effizienz der Dotierung bzgl. der Erzeugung von Polaronen ist somit erwiesen.

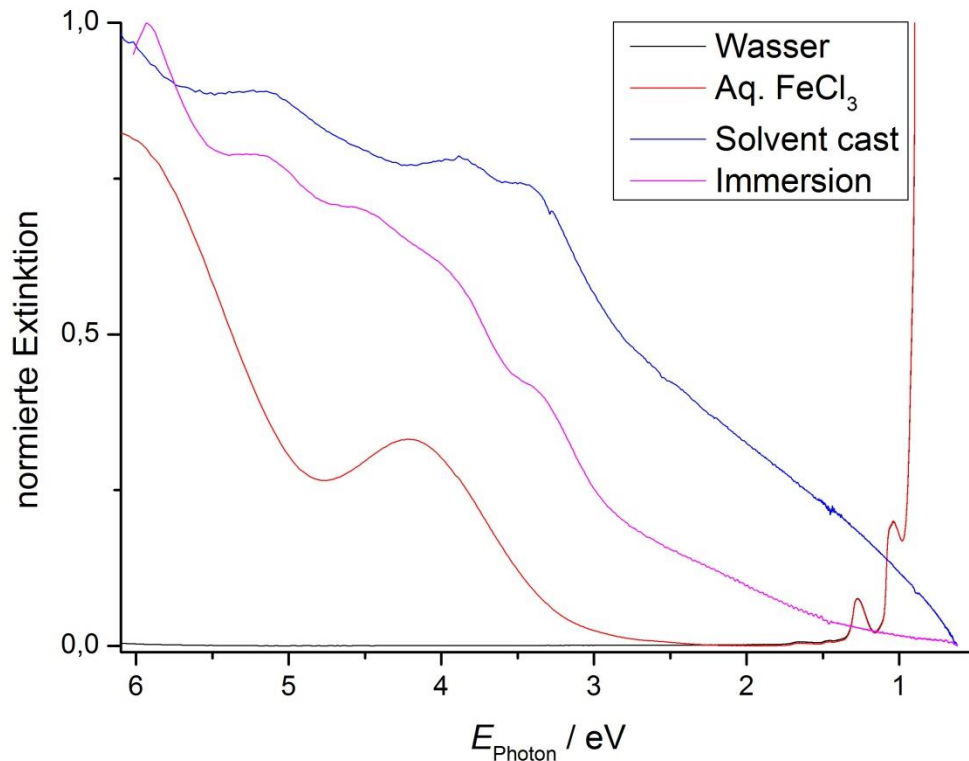


Abb. 3.26: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren von ppPS-Filmen ($P = 30 \text{ W}$, $DC = 1/10$), welche durch Immersion und solvent-casting mit Eisen(III)-chlorid dotiert wurden. Weiterhin sind die Spektren von MilliQ-Wasser und wässrigem Eisen(III)-chlorid zu sehen.

Die Dotierung durch die Methodik der Immersion des ppPS-Films in die Dotierlösung kann unter Umständen einen negativen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Materials haben. Wie bereits erwähnt, sind je nach Polymerisationsbedingungen mehr oder weniger starke Verminderungen der ppPS-Schichtdicken während der Dotierung zu beobachten. In der Literatur wird von einer stark erhöhten Löslichkeit durch die bei der Dotierung entstehenden Polymerkomplexierungen berichtet.^[15,42] Diesen löslichen Polymerspezies wurde weithin eine elektrische Leitfähigkeit bestätigt. Ein Verbleib dieser löslichen Polymerfraktion in der Dotierlösung würde somit die Effizienz der elektrischen Leitfähigkeit des Films selbst reduzieren. Um diese Polymerfraktion mit zu erfassen, wurden neben dem Immersionsverfahren auch dotierte ppPS-Filme über ein Solvent-cast-Verfahren hergestellt, wobei der ursprüngliche ppPS-Film in einer Eisen(III)-chlorid/Nitromethanolösung suspendiert bzw. gelöst und nach Beendigung der Dotierungsreaktion wieder verfestigt wurde. Überschüssiges Eisen(III)-chlorid wurde unter Vakuum absublimiert. Abb. 3.26 zeigt die mit den zwei Verfahren dotierten

Ergebnisse und Diskussion

ppPS-Filme, wobei hinsichtlich der Absorptionspositionen keine relevanten Unterschiede erkennbar sind. Ein quantitativer Absorptionsvergleich ist durch die bereits erwähnten Schwierigkeiten der Schichtdickenbestimmung dotierter Filme nicht möglich. Relativ betrachtet sind die Absorptionsverhältnisse jedoch sehr ähnlich. Die Tatsache, dass auch im Spektrum des Solvent-cast-Films kein „free carrier tail“ zu beobachten ist, lässt vermuten, dass in der löslichen dotierten Polymerfraktion ähnliche elektronische Verhältnisse herrschen wie in der verbleibenden Polymerfraktion bei Verwendung des Immersionsverfahrens.

Die in Abb. 3.26 gezeigten Spektren von MilliQ-Wasser und wässrigem Eisen(III)-chlorid zeigen, dass die vermessenen Polymerfilme trotz ihrer ausgeprägten hygroskopischen Eigenschaften keine nachweisbaren Spuren von Wasser aufweisen. Die ermittelten Absorptionssignale können somit zweifelsfrei dem Polymer selbst zugeordnet werden.

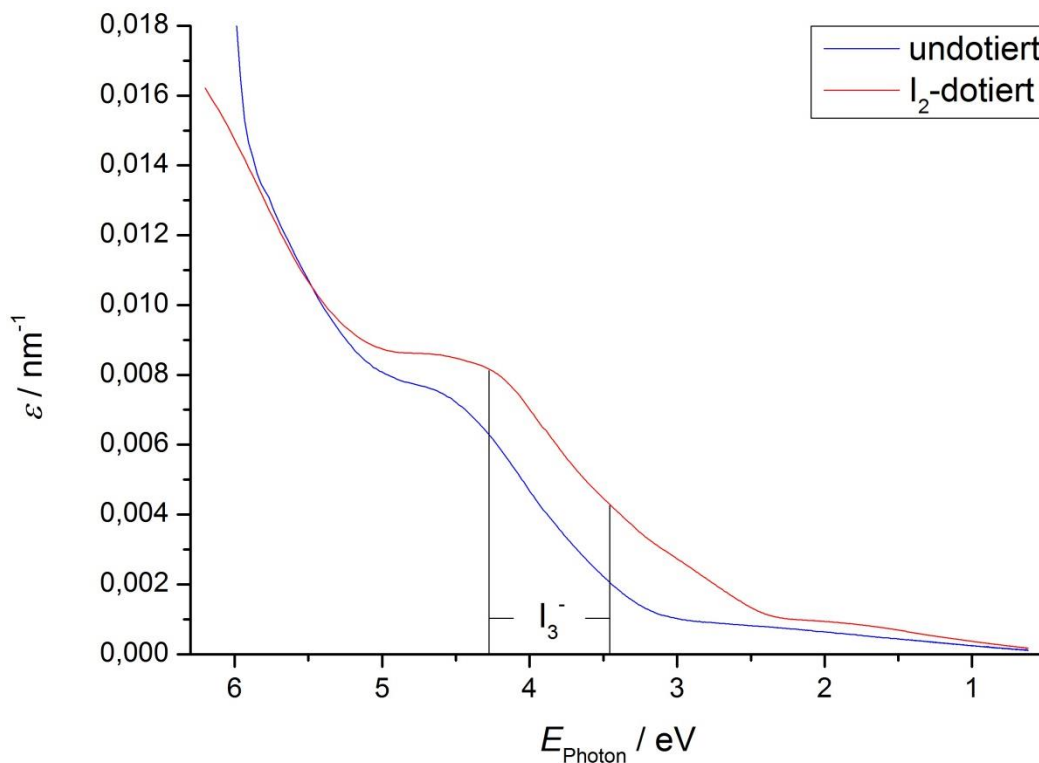


Abb. 3.27: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren des undotierten und Iod-dotierten, mit $P = 30 \text{ W}$ und $DC = 1/10$ hergestellten Films, wobei deren Extinktionskoeffizienten ϵ mittels $\epsilon = Ex/d$ berechnet wurden. Dabei sind $Ex = \text{Extinktion}$ und $d = \text{Filmdicke}$ in nm. Die Positionen der aus der Literatur bekannten Absorptionen des I_3^- -Ions sind bei 3,44 eV (360 nm) und 4,28 eV (290 nm) gekennzeichnet.

In Abb. 3.27 ist der spektroskopische Vergleich von undotiertem und Iod-dotierten ppPS zu sehen. Leider überdecken sich die Absorptionen des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs und der des I_3^- -Ions^[124], daher ist eine Interpretation in diesem Spektralbereich problematisch. Eine Tauc-Davis-Mott-Auswertung ist an dieser Stelle deshalb nicht sinnvoll. Bemerkenswert ist jedoch, dass Absorptionen um 3 eV zunehmen, wobei der Einfluss der I_3^- -Absorption hier nicht mehr zu erwarten ist. Diese Energielage ist Übergängen unter Beteiligung von Polaronenzuständen zuzuordnen (Abb. 3.23). Signale überschüssigen Iods sollten bei $\sim 2,43 \text{ eV}$ ^[124] auftreten. Da hier kein eindeutiges Signal zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass keine relevanten Mengen überschüssigen Iods enthalten sind. Weiterhin ist festzustellen, dass die Absorptionen $\leq 2 \text{ eV}$ leicht erhöht und Absorptionen um 6 eV ($\pi \rightarrow \pi^*$) niedriger ausfallen. Dies steht im klaren Einklang mit der Theorie des Bändermodells in Abb. 3.23, wobei es durch die Aufweitung des Polaronenbandes (Abb. 3.23) zu einer Verminderung der π - π^* -Übergangswahrscheinlichkeit kommt und die Polaron- π^* -Übergänge aufgrund der erhöhten Anzahl an Polaronenzuständen verstärkt auftreten. Die ebenfalls leicht verstärkt beobachtbaren Absorptionen im Rot-NIR-Bereich deuten auf derartige Veränderungen hin. Das Abklingen der 6 eV-Absorption spricht zudem für das Vorliegen von isolierten Polaronen gemäß Abb. 3.23. Bei Bipolaronen ist ein derartiges Verhalten nicht vorrangig zu erwarten. Es kann somit festgestellt werden, dass die Iod-Dotierung vorwiegend isolierte Polaronen hervorruft.

3.1.3.3 Untersuchung der Dotierungsreaktion via Massenspektrometrie

Um die Dotierungsreaktion an ppPS näher zu verstehen und die auf den ersten Blick unerwartete Änderung des Elementkonzentrationsverhältnisses von Schwefel zu Kohlenstoff nach der Dotierung mit Eisen(III)-chlorid zu klären, wurden massenspektrometrische Untersuchungen an der niedermolekularen, strukturanalogen Modellsubstanz Diphenyldisulfid (DPDS) durchgeführt, indem sie den gleichen

Ergebnisse und Diskussion

Dotierungsreaktionsbedingungen ausgesetzt wurde wie das Plasmapolymer. Hierzu wurden Felddesorptions- (FD) und Elektronensprayionisierungs- (ESI) Massenspektrometer verwendet, wobei nur die FD-Ionisation aussagekräftige Spektren hervorbrachte. Bei Vorliegen einer Eliminierung von Schwefel aus der Disulfidbindung müsste demnach Diphenylsulfid im Massenspektrum nachweisbar sein. Eine entsprechende Masse von 186 m/z konnte jedoch nicht gefunden werden.

Die genutzte Reaktion entspricht im Grunde der in Kap. 1.1.1 erwähnten Synthese von PPS aus DPDS, sodass der Reaktionsmechanismus anwendbar sein sollte. In der Literatur wird eine Spaltung der Disulfidbindung beschrieben, die unter Zwischenstufen zu Kettenwachstumsreaktionen führt.

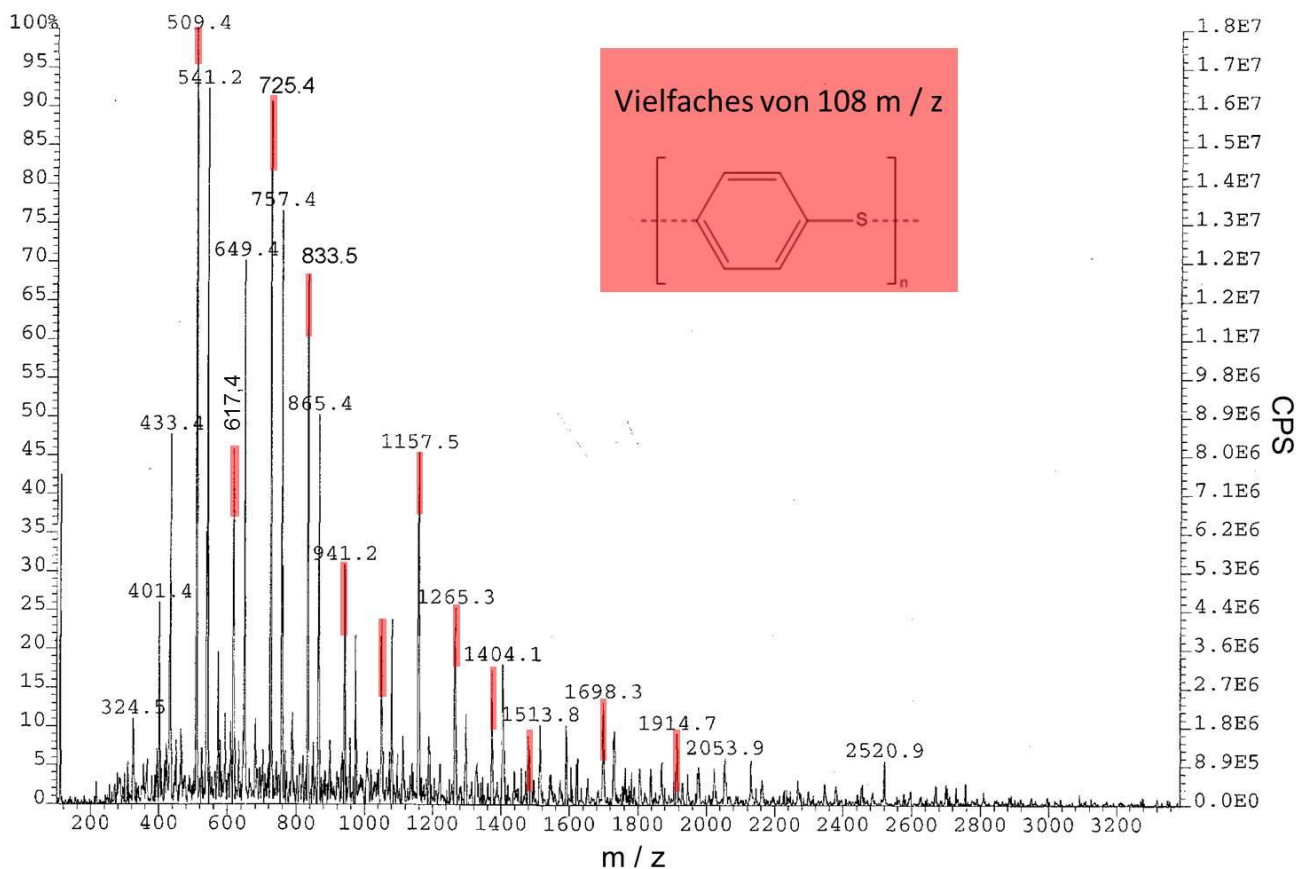


Abb. 3.28: FD-Massenspektrum der modellhaften Reaktion von DPDS mit Eisen(III)-chlorid. Die rot markierten Massensignale sind jeweils durch zwei Schwestersignale + 32 und + 64 m/z begleitet.

Wie in Abb. 3.28 zu sehen ist, sind beachtliche oligomere Anteile nach der Reaktion mit Eisen(III)-chlorid nachweisbar. Es zeigen sich Massendifferenzen der einzelnen Hauptsignale von 108 m/z, wobei die Hauptsignale selbst Schwestersignale mit Abständen von + 32 und + 64 m/z mit sich führen. Es liegt nahe, dass es sich hierbei um Phenylsulfid- und Sulfid Segmente mit den theoretischen Massen 108 respektive 32 g/mol handelt. Die um 32 und 64 m/z höheren Massen entsprechen Disulfidanteilen, von denen neben dem regulären Kettenwachstum in dieser Syntheseroute auch in der Literatur berichtet wird.^[26]

Ein direkter Nachweis der Eliminierung von Schwefel kann somit anhand dieses Modellsystems nicht geführt werden. Jedoch eröffnet das in der Literatur aufgezeigte Intermediation Phenyl-bis(phenylthio)sulfonium^[26,125] gerade in Bezug auf die etwaig veränderten Reaktionsmöglichkeiten der Schwefelspezies im Plasmapolymer neue Sichtweisen auf mögliche Nebenreaktionen. Die durch Lewissäuren generierten aromatischen Sulfoniumionen sind durch ihre ausgeprägte Elektrophilie grundlegend für ein Kettenwachstum bei der PPS-Synthese. Die entsprechenden Reaktionsmechanismen sind in der Literatur für Systeme in Lösung definiert. Im Plasmapolymer, welches im Reaktionsmedium nicht direkt löslich ist, sind durch die veränderten Freiheitsgrade abweichende Reaktionen möglich. Die erzeugten Sulfoniumionen sind nicht mehr örtlich unabhängig und auf die lokale chemische Umgebung angewiesen. Eine Übertragung des Sulfoniumions auf eine weitere Disulfidbrücke, wie es für Lösungen gezeigt ist, sollte erheblich erschwert sein (Abb. 3.29).

Nicht nur die Übertragung eines in der Kette endständigen Phenylsulfoniums auf eine weitere Disulfidbrücke im Polymer ist sterisch anspruchsvoll, auch die Weiterreaktion des Intermediats ist stark limitiert. Es ist somit denkbar, dass andere Reaktionswege dominieren, die bei niedermolekularen Verbindungen in Lösung nicht zutage treten, weil sie z. B. kinetisch kontrolliert ablaufen.

Ergebnisse und Diskussion

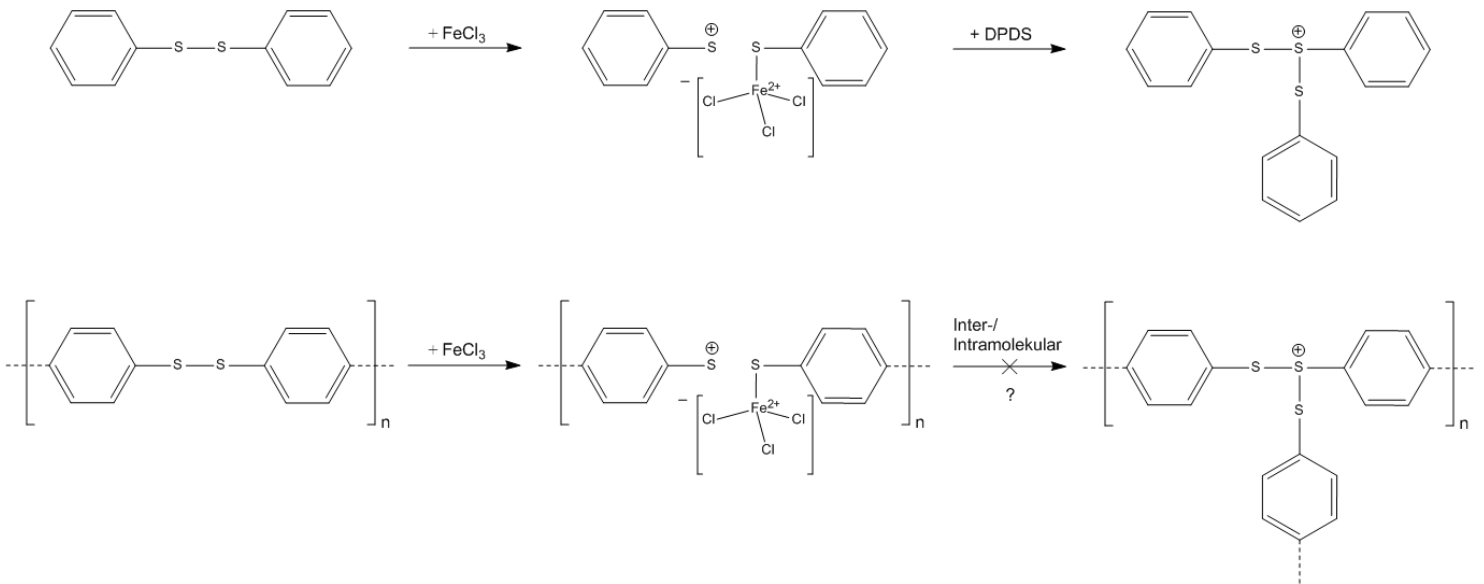


Abb. 3.29: Oben: In der Literatur postulierter Mechanismus der Phenyl-bis(Phenylthio)sulfoniumbildung in Lösung. Unten: Mögliche Reaktion im Polymeren, wobei die Übertragung des Phenylsulfoniums fraglich ist.

Wird davon ausgegangen, dass das im Polymer gebildete Sulfoniumion in der Nähe des Eisenkomplexes lokalisiert bleibt, könnte das Elektrophil an einer aromatischen Substitution unter Eliminierung der Eisen-Schwefelverbindung teilnehmen. Der genaue Mechanismus ist hier nicht ad hoc zu klären, zumal auch radikalische Reaktionen denkbar sind.^[125] Eisen-Schwefelverbindungen sind bekannt für ihre ausgeprägte und vielfältige Redoxaktivität.^[126-128] Diese Tatsache, der verhältnismäßig große Überschuss an Eisen(III)-chlorid und die besonderen sterischen Bedingungen im Plasmapolymer, können kompliziertere Abläufe als die für in Lösung bekannten Reaktionen ermöglichen. Auch Elinson *et al.*^[129] erarbeiteten Hinweise auf Reaktionen, in denen womöglich durch dimere Kationen elektrophile Angriffe in sterisch anspruchsvollen Umgebungen/Konformationen auf den benachbarten Aromaten stattfinden und zu Sulfidbindungen führen.

Die grundsätzliche Frage, ob es zu einer Eliminierung eines Schwefelatoms im ppPS kommt, kann trotz des an dieser Stelle negativen Testergebnisses mit recht hoher Sicherheit bejaht werden. Dies ist aufgrund der XPS-Ergebnisse, welche einer präzisen physikalischen Analysenmethode mit hoher Messsicherheit entstammen, möglich. Ein direkter Beweis, dass es sich um kein Artefakt handelt, ist die erhaltene Stöchiometrie

von At.% C/S = 3 des ppPS-Films, der mit 70 W CW synthetisiert wurde. In diesem Film ist, wie schon beschrieben wurde, mit keiner Retention der Precursorstruktur zu rechnen, sodass es zu einer veränderten/stabileren Einbindung des Schwefels kommt, der keine Eliminierungsreaktion eingehen kann. Eine genauere Untersuchung der Eliminierungsmechanismen kann beispielsweise über die Analyse der verbleibenden Dotierlösung bzgl. enthaltener Schwefelspezies geführt werden. Dies konnte aber im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der stark limitierten XPS-Messzeiten nicht weiter durchgeführt werden. Die Hinweise auf eine Eliminierungsreaktion, in der die verwendete Lewissäure eine entscheidende Rolle spielt, sind jedoch vielversprechend.

3.1.3.4 Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Untersuchung

Die thermogravimetrische als auch die differenzkalorimetrische Untersuchung ermöglicht durch die Beobachtung des thermischen Verhaltens indirekte Einblicke in die Molekülstruktur des Polymers. Plasmapolymere sind im Allgemeinen aufgrund der sehr geringen produzierbaren Mengen oftmals nicht mit den gängigen Apparaturen vermessbar. Zudem sind die praktisch unlöslichen, sehr dünnen ppPS-Filme quasi nicht verarbeitbar, was eine nötige Probenvorbereitung sehr erschwert. In dieser Arbeit konnte jedoch durch Beschichtungszeiten von mehreren Stunden und durch die Verwendung speziell konstruierter Kochsalzsubstrate, die nach der Auflösung in Wasser das reine Polymer zugänglich machen (Kap. 5.3.10), genügend Material für eine Untersuchung gewonnen werden. Dieses Verfahren der Probenvorbereitung ermöglicht zudem die Erfassung des molekularen und morphologischen Urzustandes in der Form, in der das Polymer abgeschieden wurde. Eine morphologische Veränderung durch Lösungsmittel ist hier nicht gegeben, so wie es meistens in der Probenvorbereitung üblich ist.

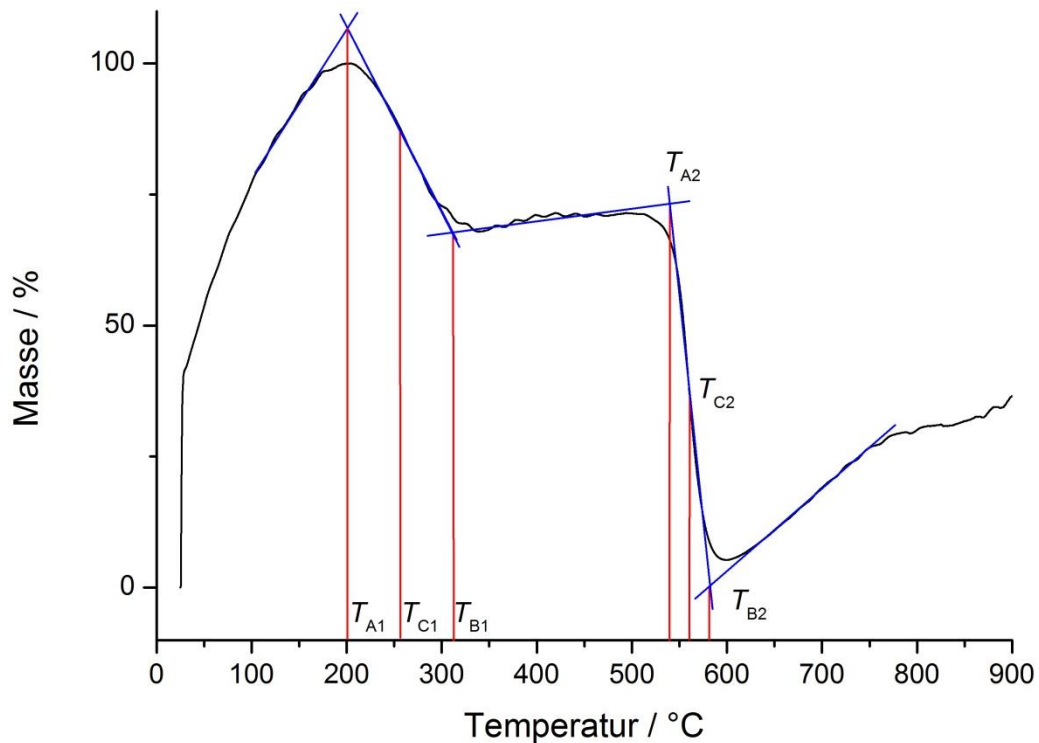


Abb. 3.30: TGA-Diagramm von ppPS $P = 30$ W, $DC = 1/10$, Auswertung nach DIN EN ISO 11358 mit den erhaltenen Temperaturen $T_{A1} = 200,8^\circ\text{C}$, $T_{C1} = 256,8^\circ\text{C}$, $T_{B1} = 312,6$ und $T_{A2} = 539,4^\circ\text{C}$, $T_{C2} = 560,5^\circ\text{C}$, $T_{B2} = 581,8^\circ\text{C}$. Vermessen mit einer Polymereinwaage von 0,6267 mg bei einer Heizrate von 10 K/min unter N_2 -Atmosphäre.

Abb. 3.30 zeigt das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von ppPS. Die scheinbare Massenzunahme ist vermutlich auf die sehr geringe Polymereinwaage von knapp über 0,6 mg zurückzuführen. Es ist deutlich zu sehen, dass es zu zwei Zersetzungen bei etwa 257°C und 560°C kommt. In der Literatur werden Zersetzungspunkte von 500°C bis ca. 580°C beschrieben^[22,130,131], sodass die zweite gemessene Zersetzungstemperatur dem regulären aromatischen Sulfid zugeschrieben werden kann. Die vorangehende Massenabnahme bei $\sim 257^\circ\text{C}$ könnte durch anwesende Disulfidgruppen begründet sein. In der Literatur werden für aromatische Disulfide Zersetzungstemperaturen um 250°C angegeben^[132,133], daher ist eine entsprechende Annahme plausibel. Chandrasiri *et al.* beschreibt eine geringe thermische Stabilität von aromatischen Disulfiden, wobei eine homolytische Spaltung zu Thiylradikalen führt.^[132] Diese Spaltung kann einerseits zu volatilen Spezies, als auch zu Reaktionen des elektrophilen Radikals führen. Nimmt man an, dass die Reaktion im

Vergleich zum gasförmigen Austritt volatiler Spezies langsam verläuft, kann man sagen, dass ca. 30% w/w des mit einer Leistung von 30 W und einem duty cycle von 1/10 synthetisierten ppPS vornehmlich durch Disulfidbrücken gebunden ist. Da dies jedoch eine rein hypothetische Annahme ist, wird dieser Wert real höher ausfallen. Es sind daher min. 30% durch thermisch spaltbare Disulfide verbrückt.

Die differenzkalorimetrische Untersuchung von ppPS zeigt, dass sich bei 53,0°C ein Glasübergang vollzieht. In der Literatur wird Poly(*p*-phenylensulfid) als teilkristallin beschrieben, wobei über einen Glasübergang zwischen 90°C und 100°C und eine Schmelztemperatur von 270°C bis 280°C berichtet wird.^[11,27,97,134] Die weitere Vermessung bis zu den berichteten Temperaturen ist aufgrund der im TGA ersichtlichen Umwandlungen/Reaktionen nicht möglich. Auf eine etwaige Kristallinität wird im folgenden Kapitel eingegangen.

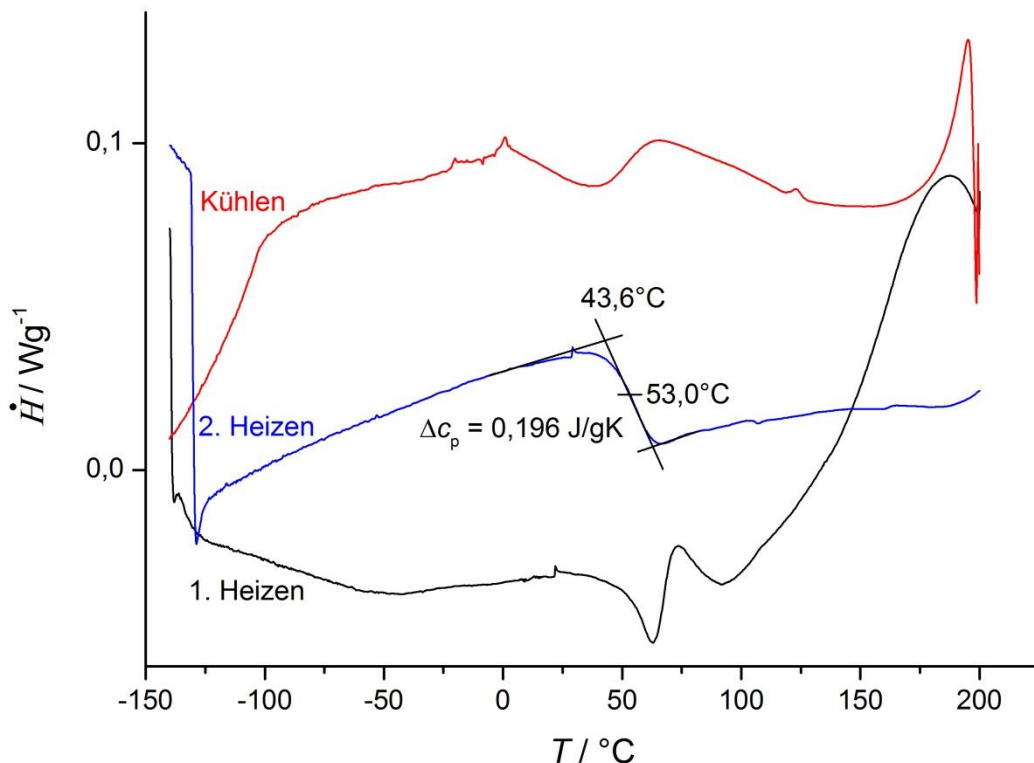


Abb. 3.31: DSC- Diagramm von ppPS $P = 30 \text{ W}$, $DC = 1/10$, mit gefundenem Glasübergang bei 53,0°C. Vermessen mit einer Polymereinwaage von 8,6030 mg bei einer Heiz-/Kühlrate von 10 K/min unter N_2 -Atmosphäre.

Ergebnisse und Diskussion

Die deutliche Abnahme der Glasübergangstemperatur um ~ 40 K verdeutlicht die strukturellen Unterschiede zum regulären Poly(*p*-phenylensulfid). Ist beim PPS von rein linearen Ketten auszugehen, welche unter Berücksichtigung ihrer sterischen Eigenschaften mehr oder minder unabhängig sind, so ist beim Plasmapolymer mit deutlichen Vernetzungen innerhalb der Ketten zu rechnen. In diesem Falle überwiegen die strukturellen Eigenschaften des Polymernetzwerks gegenüber den linearen Anteilen, sodass die Flexibilität des Plasmapolymers durch die thermische Beweglichkeit des Netzwerks bestimmt wird.

Die Differenz der Wärmekapazität vor und nach dem Glasübergang wird in der Literatur mit dem theoretischen Wert von $\Delta C_p = 29.9 \text{ J/K mol}_{\text{Repetiereinheit}}$ angegeben.^[135] Umgerechnet sind das mit $M_{\text{C}_6\text{H}_4\text{S}} = 108 \text{ g/mol}$ rund $0,277 \text{ J/K g}$. Dies entspricht einer Abweichung von rund - 29%. Diese Abweichung kann zum einen durch die mögliche Anwesenheit von Disulfidbrücken begründet werden als auch durch die veränderten Freiheitsgrade im vernetzten Plasmapolymer. Bei der Verwendung der massenabhängigen statt der stoffmengenabhängigen Wärmekapazität wird allerdings der Einfluss des zweiten Schwefelatoms weitgehend eliminiert, weshalb die massenabhängige Größe hier verwendet wird.

In der Literatur wird für reguläres PPS zwischen „mobilen“ und „steifen“ amorphen Anteilen unterschieden, wobei die steifen Anteile nicht am Glasübergang teilnehmen und sich so auch nicht in der Änderung der Wärmekapazität bemerkbar machen.^[134-137] Dem Stoffmengenanteil steif-amorpher Phase entsprechend, reduziert sich der theoretische Wert der Wärmekapazitätsänderung. Analog kann auch im Plasmapolymer von einer steif-amorphen Phase gesprochen werden, die u. a. bedingt durch die besonderen Merkmale des Plasmapolymers zu einer Reduktion von ΔC_p führt. Analog kann hier von einem Stoffmengenanteil steif-amorpher Phase von 29% ausgegangen werden, was unter Berücksichtigung einer gewissen Vernetzungsrate und den üblichen PPS-Eigenschaften plausibel erscheint.

Bemerkenswert ist ebenso eine scheinbare fest/fest-Umwandlung während der ersten Heizperiode. Die erste Heizperiode spiegelt die Gegebenheiten des Polymers wieder, so wie es abgeschieden wurde, also ohne definierte thermische Vorgeschichte. Diese

scheinbare Umwandlung liegt im Bereich des Glasübergangs in der zweiten Heizperiode. Es liegt daher nahe, dass im thermisch unbehandelten Material eine Morphologie vorliegt, die nicht der thermisch reproduzierbaren Form entspricht, welche demnach auch nicht thermodynamisch stabil ist. Da keine Kristallinität (siehe auch nachfolgende Untersuchung) beobachtet werden kann, könnte es sich demnach um die Umwandlung zweier amorpher Morphologien handeln. Eine weitere Diskussion dieser Beobachtung wird im Folgenden fortgesetzt.

3.1.3.5 Röntgendiffraktometrische Untersuchung

Die Morphologie der abgeschiedenen ppPS-Filme ist bzgl. deren elektrischer Eigenschaften von direkter Bedeutung. Daher ist es sinnvoll, die Filme so zu vermessen, wie sie abgeschieden wurden. Die grazing incidence X-ray diffraction (GID) eignet sich hierbei besonders zur Untersuchung von dünnen Schichten, da der Untergrund durch den sehr flachen Einfallswinkel des Röntgenstrahls kaum in Erscheinung tritt.

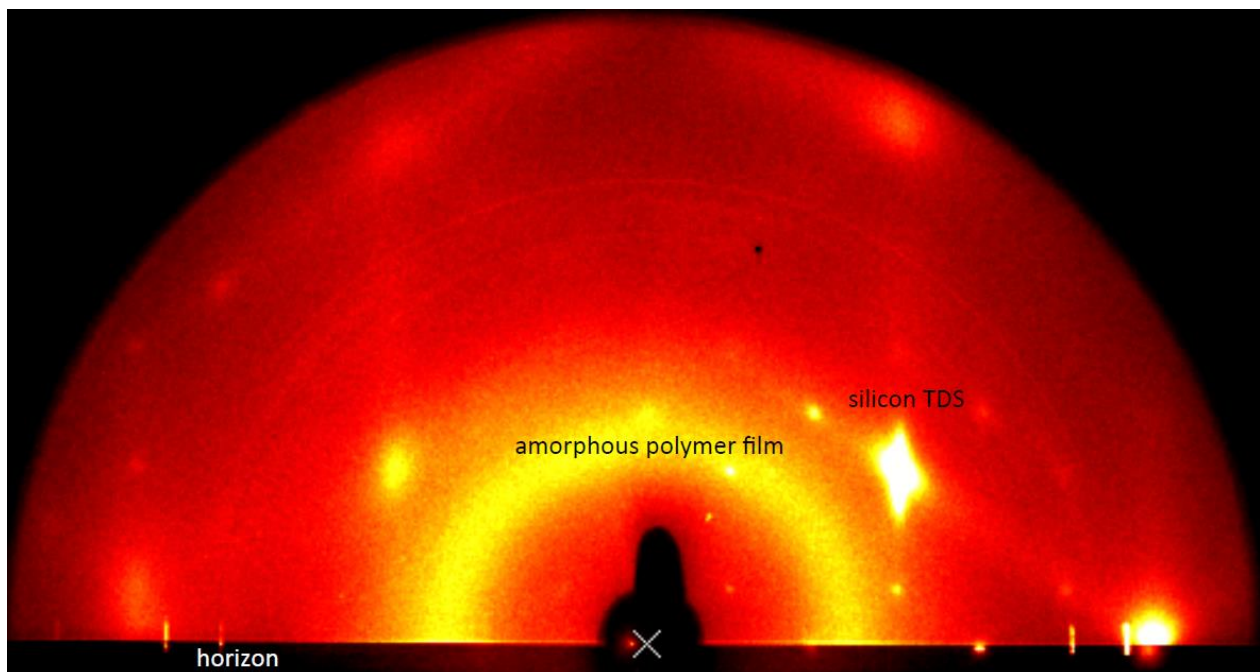


Abb. 3.32: Röntgenbeugungsmuster des mit $P = 30 \text{ W CW}$ synthetisierten ppPS-Films, Schichtdicke = 60 nm, abgeschieden auf einem polierten Siliciumwafer.

Ergebnisse und Diskussion

Das in Abb. 3.32 gezeigte GID-Beugungsmuster enthält lediglich ein sichtbares Beugungssignal des ppPS-Films. Die Tatsache, dass dieses Signal sehr breit verläuft, ist für eher amorphe Materialien typisch. Abb. 3.33 verdeutlicht den breiten Verlauf des Signals, wobei dem Maximum theoretisch eine korrespondierende Strecke von ungefähr 0,48 nm zugeordnet werden kann. Diese hat jedoch durch die mannigfaltigen Strukturvarianten im Plasmapolymer und die daraus resultierenden, überlagernden Signale keine physikalische Aussagekraft.

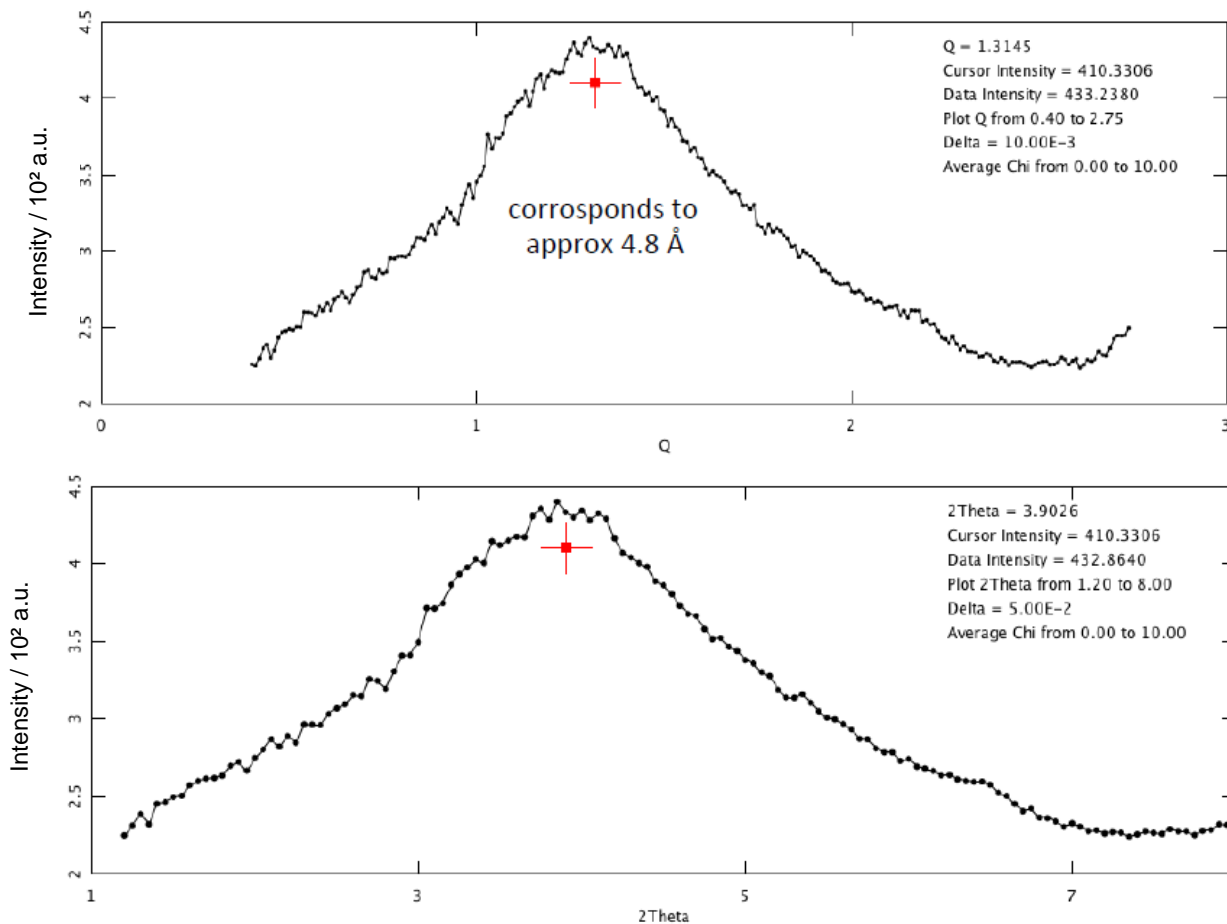


Abb. 3.33: Diffraktogramm aus dem Beugungsmuster in Abb.3.32.

Die aufgrund der DSC-Messung vermutete vollständig amorphe Struktur kann somit mittels Röntgenbeugung bestätigt werden. Die für klassisches PPS ermittelten Parameter der Einheitszelle in Kristalliten von 0,867, 0,561 und 1,026 nm konnten hier nicht beobachtet werden.^[138]

3.1.3.6 Untersuchung der elektrischen Eigenschaften

Da UV-VIS-NIR-spektroskopisch und via XPS eine Veränderung der π -Konjugation im Plasmapolymer gegenüber dem Precursor sichtbar ist, treten die elektrischen Eigenschaften des Materials in den Fokus weiterer materialwissenschaftlicher Untersuchungen. Um das Materialverhalten in elektrischen Feldern zu charakterisieren, wurden vornehmlich impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt. Hierbei lassen sich gegenüber Gleichspannungsmessmethoden detailliertere Informationen bezüglich der vorliegenden Mechanismen gewinnen.^[139] Da die Synthese größerer Materialmengen schwierig ist und die elektrischen Eigenschaften durch in Lösung bringen/Dispergieren und Fällens/Sedimentieren veränderlich sind^[1], wurden Interdigitalelektroden (IDE) verwendet (Details siehe Kap. 5.3.9), auf denen das Plasmapolymer direkt abgeschieden und als unveränderter Film vermessen werden konnte. Die Iod-Dotierung wurde direkt an den beschichteten IDEs vollzogen, wobei die Filmmorphologie nicht durch Lösungsmittel verändert wurde. Die Vermessung Eisen(III)-chlorid-dotierter ppPS-Filme konnte aufgrund der an den IDE-Goldelektroden auftretenden Auflösungserscheinungen durch die Bedingungen der Dotierungsreaktion nur an solvent-cast-Filmen vorgenommen werden. Hierbei wurde das Material erst nach der Dotierung auf die IDE aufgetragen.

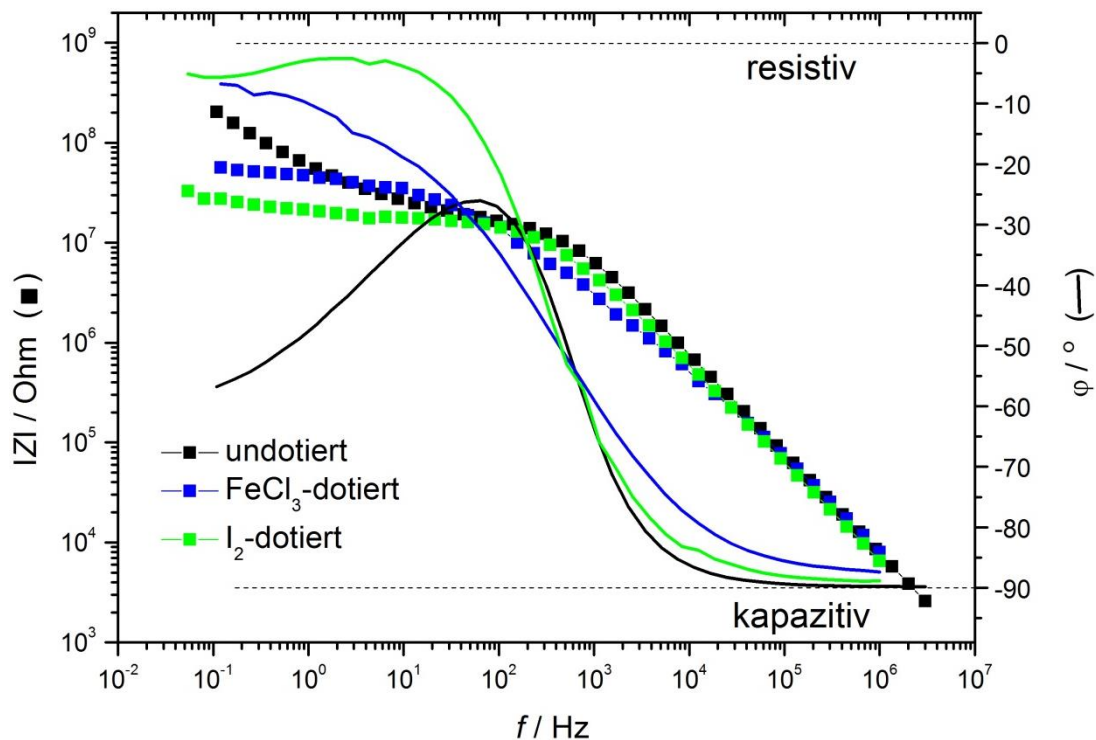


Abb. 3.34: Impedanzspektroskopische Aufnahmen dreier ppPS Filme ($P = 30 \text{ W}$, $DC = 1/10$) jeweils mit einer Schichtdicke von ca. $1 \mu\text{m}$. Eisen(III)-chlorid-dotierte Filme wurden als solvent-cast auf die IDE aufgebracht. Unbehandelte Filme wurde direkt auf die IDE abgeschieden und ggf. Iod-dotiert. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einer Messspannung von $U = 1 \text{ Volt}$ aufgenommen.

Abb. 3.34 zeigt die Verläufe des Betrags der Impedanz Z und der Phasenverschiebung φ mit der angelegten Messfrequenz f . Es ist deutlich erkennbar, dass das undotierte Material keine rein resistiven Leitungsmechanismen aufweist, sondern stets kapazitive Anteile mit vorliegen, die über weite Frequenzbereiche dominieren ($\varphi < -45^\circ$). Der Impedanzverlauf der undotierten Probe entspricht $> 10^4 \text{ Hz}$ dem eines Kondensators, der Widerstand sinkt mit steigender Frequenz und die Phasenverschiebung ist entsprechend ausgeprägt. Bei ca. 10^2 Hz zeigt sich ein Plateau, bei dem sich der Widerstandsverlauf stabilisiert und die Phasenverschiebung ein resistives Maximum zeigt. Hier liegen vorwiegend ohmsche Mechanismen vor, die zur Bestimmung der DC-Leitfähigkeit herangezogen werden können. Ein weiterer Anstieg der Impedanz nach dem Plateau hin zu kleineren Frequenzen wird durch die auftretende Elektrodenpolarisation hervorgerufen.^[139,140] Die beiden dotierten Filme zeigen ein stark verändertes Verhalten. Hier dominieren resistive Mechanismen über einen

ausgedehnten Bereich kleinerer Frequenzen und kapazitive Effekte treten ab ca. 10^3 Hz in den Vordergrund.

Eine direktere Darstellung der DC-Leitfähigkeit σ_{DC} ist in Abb. 3.35 gegeben. Hier ist auch zu sehen, dass weitere Prozesse wie Elektrodenpolarisation und molekulare Mechanismen^[139,140] präsent sind und streckenweise die Messsignale dominieren. Die schraffiert markierten Bereiche zeigen Plateaus im frequenzabhängigen Realteil σ' der komplexwertigen Leitfähigkeitsfunktion. Diese sind repräsentativ für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} .^[140]

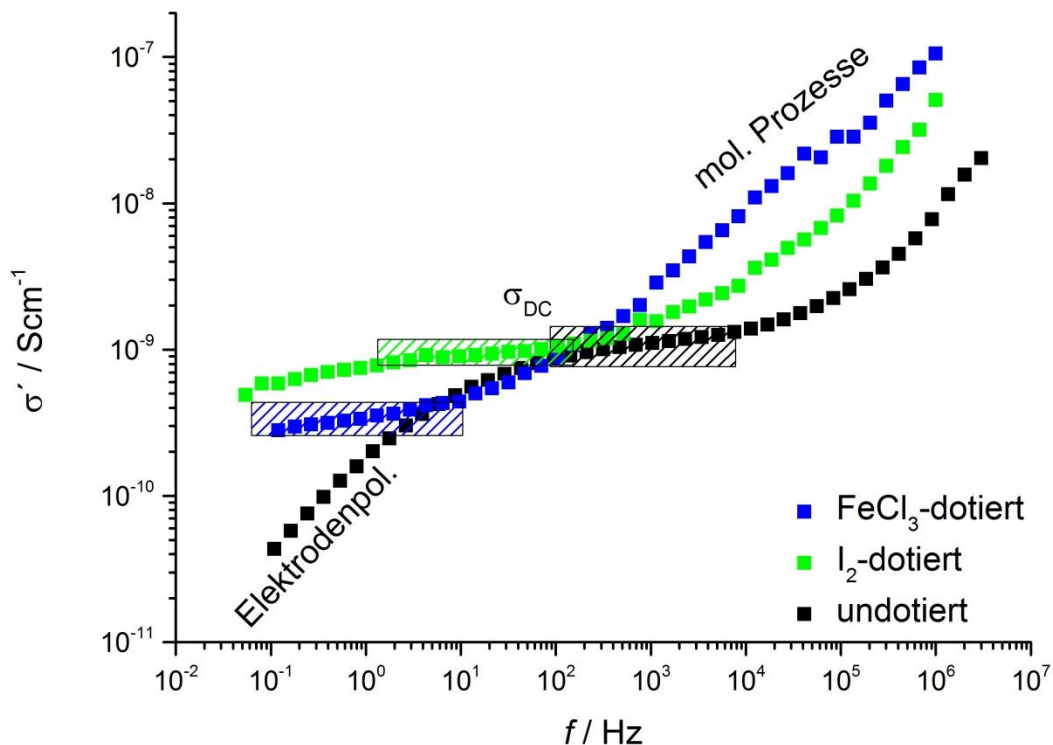


Abb. 3.35: Darstellung des Realteils der komplexen Leitfähigkeitsfunktion, ermittelt aus den Daten der vorangehenden Abbildung. Die schraffierten Markierungen zeigen den Bereich der jeweiligen DC-Leitfähigkeit σ_{DC} .

Es ergeben sich entsprechend für undotierte und dotierte ppPS Filme DC-Leitfähigkeiten von ca. 10^{-9} S/cm, wobei der Eisen(III)-chlorid-dotierte Film eine tendenziell geringere Leitfähigkeit aufweist. Dies ist womöglich durch die schlechtere solvent-cast Filmqualität

oder aufgrund einer verstärkten Defektbildung begründet. Eine Dotierung bringt somit zunächst keine quantitative Verbesserung der DC-Leitfähigkeit, jedoch einen qualitativ deutlich verbesserten resistiven Leitungsmechanismus. Es kann weiterhin festgestellt werden, dass die einsetzende Elektrodenpolarisation in den dotierten Filmen im Vergleich zum undotierten Material zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist und ein geringeres Ausmaß annimmt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verringerung nichtresistiver Prozesse und einer Verlangsamung der Polarisationsausbildung. Die DC-Leitfähigkeit von undotiertem PPS wird in der Literatur um 10^{-17} - 10^{-11} S/cm angegeben.^[11,18,20,28,29] Die Werte an der oberen Grenze sind dabei wahrscheinlich durch Verunreinigungen hervorgerufen. 10^{-17} - 10^{-15} S/cm scheinen hierbei repräsentativ zu sein, da diese Werte am meisten bestätigt/berichtet werden und PPS als hervorragender Isolator gilt.^[18,31,32] Wie schon durch die UV-VIS-NIR-Spektroskopie gezeigt wurde, liegen bereits im undotierten ppPS Polaronenzustände vor, die an dieser Stelle eine um 2 - 3 Größenordnungen verbesserte Leitfähigkeit im ppPS hervorrufen. Dotiertes PPS weist literaturgemäß Leitfähigkeiten von 10^{-9} bis 10^{-1} S/cm auf.^[28,39] Durch spezielle Nachbehandlungen und Einflussnahmen auf die Morphologie wie beispielweise mechanisches Verstrecken der Filme/Fasern sind signifikant höhere Leitfähigkeiten möglich,^[15] jedoch sind diese Materialien mit den hier behandelten Filmen nicht vergleichbar und stellen daher keinen Bezugspunkt dar. Die Dotierung von ppPS ermöglichte hier außer der qualitativen Verbesserung der Leitungsmechanismen keine weitere Steigerung der DC-Leitfähigkeit. Die erhaltenen Leitfähigkeiten liegen zwar im unteren Bereich der zu erwartenden Größenordnungen, jedoch sind sie mit konventionellem PPS vergleichbar.

Eine Absicherung der Zuweisung von Leitungs-, Polarisations- und molekularen Prozessbereichen ist durch den Verlauf der komplexwertigen Dielektrizitätsfunktion möglich. Da beispielsweise dipolare und ionische Mechanismen, bedingt durch ihre spezifischen Resonanzen und Relaxationszeiten, ein spezifisches, frequenzabhängiges Verhalten aufweisen, kann anhand charakteristischer Verläufe der dielektrischen Permittivität ϵ' und des dielektrischen Verlustes ϵ'' eine frequenzdispersive Unterscheidung erfolgen.

Die komplexe Dielektrizitätsfunktion $\epsilon^*_{(\omega)}$ ist mit der komplexen Leitfähigkeitsfunktion $\sigma^*_{(\omega)}$ durch Gleichung (4) verknüpft, wobei σ' und σ'' dem Real- und Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeitsfunktion, ϵ_0 der Dielektrizitätszahl des Vakuums und ω der Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$) der angelegten Wechselspannung entspricht.^[139,140]

$$\sigma^*_{(\omega)} = \sigma' + i \sigma'' = i \omega \epsilon_0 \epsilon^*_{(\omega)} \quad (4)$$

Diese Beziehung führt wiederum zu den getrennten Relationen von σ' und σ'' mit Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätsfunktion ϵ' und ϵ'' :^[139,140]

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (5)$$

$$\sigma'' = \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad (6)$$

Rein elektrische Leitfähigkeiten, welche sich vom Realteil der komplexen Leitfähigkeitsfunktion herleiten,^[139,140] sind daher nicht von ϵ' abhängig, wohl aber von ϵ'' (siehe Gleichung (5)).

Des Weiteren ergibt sich aus Gleichung (5):

$$\epsilon''_{(\omega)} = \sigma_{DC} / \epsilon_0 \omega \quad (7)$$

was eine lineare Verringerung von ϵ'' mit steigender Frequenz beschreibt. Dieser Zusammenhang ermöglicht das direkte Ablesen der Gleichstromleitfähigkeit in der Auftragung von σ' gegen f , bei genau der Frequenz, bei der sich im Verlauf des dielektrischen Verlustes ϵ'' mit der Frequenz eine Steigung von -1 ergibt.

Dieses Verhalten kann für die in Abb. 3.35 markierten Frequenzbereiche der DC-Leitfähigkeit gut beobachtet werden (Abb. 3.36). Des Weiteren decken sich die Größenordnungen von ϵ' und ϵ'' für Elektrodenpolarisation und molekulare Prozesse mit den in der Literatur berichteten.^[139,140]

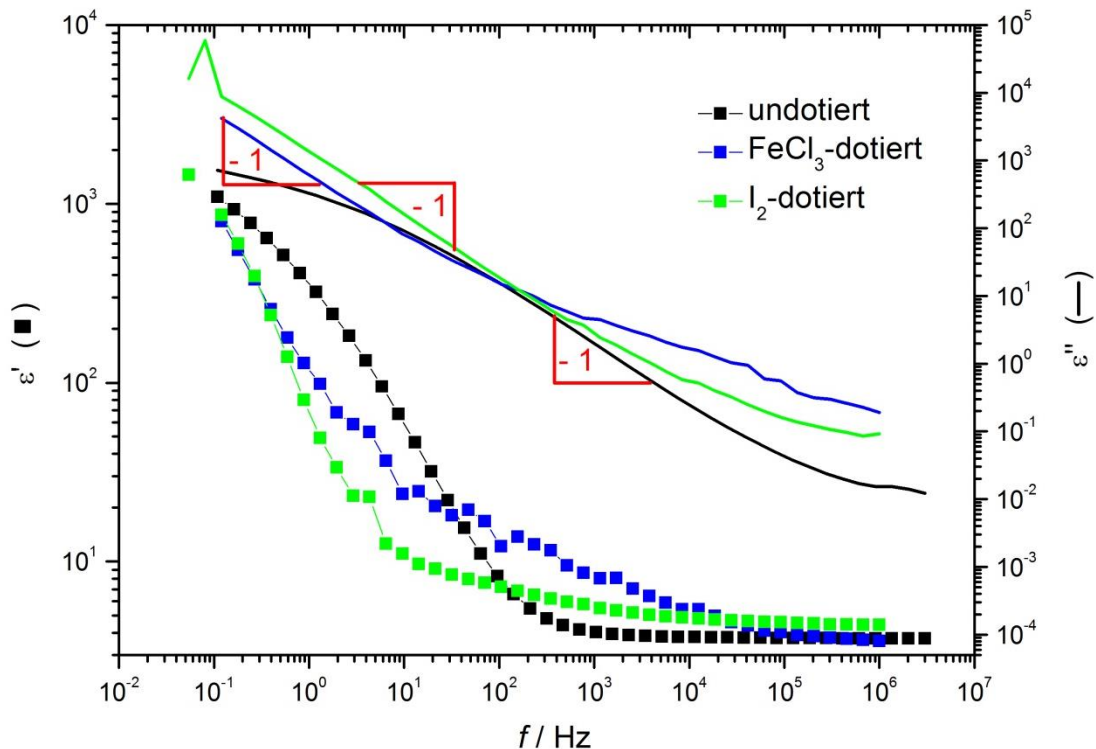


Abb. 3.36: Realteil ϵ' (Permittivität) und Imaginärteil ϵ'' (dielektrischer Verlust) der komplexen Dielektrizitätsfunktion, ermittelt aus den Daten der vorangehenden Abbildung. Die roten Steigungsdreiecke markieren den Bereich, indem die Steigung - 1 beträgt.

Für den Realteil ϵ' kann für alle Filme ein mehr oder weniger konstanter Verlauf bei mittleren und hohen Frequenzen und ein Anstieg zu niedrigen Frequenzen hin beobachtet werden. Diese Gegebenheit und der Betrag von ϵ' ($\sim 4 - 5$) deckt sich mit veröffentlichten Resultaten von kommerziellem PPS.^[136,141] Die Ausprägung des niederfrequenten Anstiegs von ϵ' hin zu höheren Frequenzen ist dabei vom Stoffmengenanteil der steif-amorphen Phase bei Temperaturen oberhalb von T_g abhängig^[134,136], welche bereits in Kap.3.1.3.4 erläutert wurde. Eine Relaxation der steifen Phase führt zu ausgeprägteren Anstiegen bei höheren Frequenzen. Die Dipole können demnach beim Erweichen (Relaxation der steifen Phase) besser den höherfrequenten Feldern folgen. Da während der Messung bei Raumtemperatur der Glasübergang ($T_g = 53^\circ\text{C}$) noch nicht erreicht ist, kann die Lage des Anstiegs von ϵ' als relatives Maß für die Dipolbeweglichkeit verwendet werden.

Es zeigt sich, dass im undotierten Material der Anstieg von ϵ' unterhalb von 10^3 Hz hin zu niedrigeren Frequenzen erfolgt. Dies deckt sich mit den Angaben von Huo *et al.*^[136] Der Iod-dotierte Film zeigt den Anstieg bei einer um eine Dekade niedrigeren Frequenz, was für Dipole mit einer geringeren Beweglichkeit spricht. Der Eisen(III)-chlorid-dotierte Film zeigt eine wesentlich diffusere Flanke bei einer um ca. zwei Dekaden erhöhten Frequenz ggü. dem undotierten Film, was einerseits für eine breitere Verteilung der Relaxationszeiten spricht und andererseits die Anwesenheit mobilerer Dipole nahelegt.

Wurde ein undotierter Film wiederholt mit Prüfspannungen ≥ 3 V vermessen, führte dies zu einer kontinuierlichen Verringerung des Widerstands und somit zu einer verbesserten DC-Leitfähigkeit. Es zeigten sich Hinweise, dass sich ein ähnliches elektrisches Verhalten ausbildete, wie bei Filmen, die mit Iod oder Eisen(III)-chlorid dotiert wurden. Die prüfspannungsabhängige Untersuchung mehrerer Filme führte jedoch zu Ergebnissen mit hoher Varianz. Hierzu sind noch weitere Arbeiten notwendig.

Das Verhalten der elektrischen Eigenschaften gegenüber Temperaturänderungen ermöglicht eine weitergehende Untersuchung der vorliegenden Leitungsmechanismen. In Abb. 3.37 ist dieses Verhalten dargestellt, wobei jeweils zwei Kühl-/Heizperioden vermessen wurden. Hier zeigt sich wieder deutlich, dass die Morphologie und die thermische Vorgeschichte entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften ausüben.

Ergebnisse und Diskussion

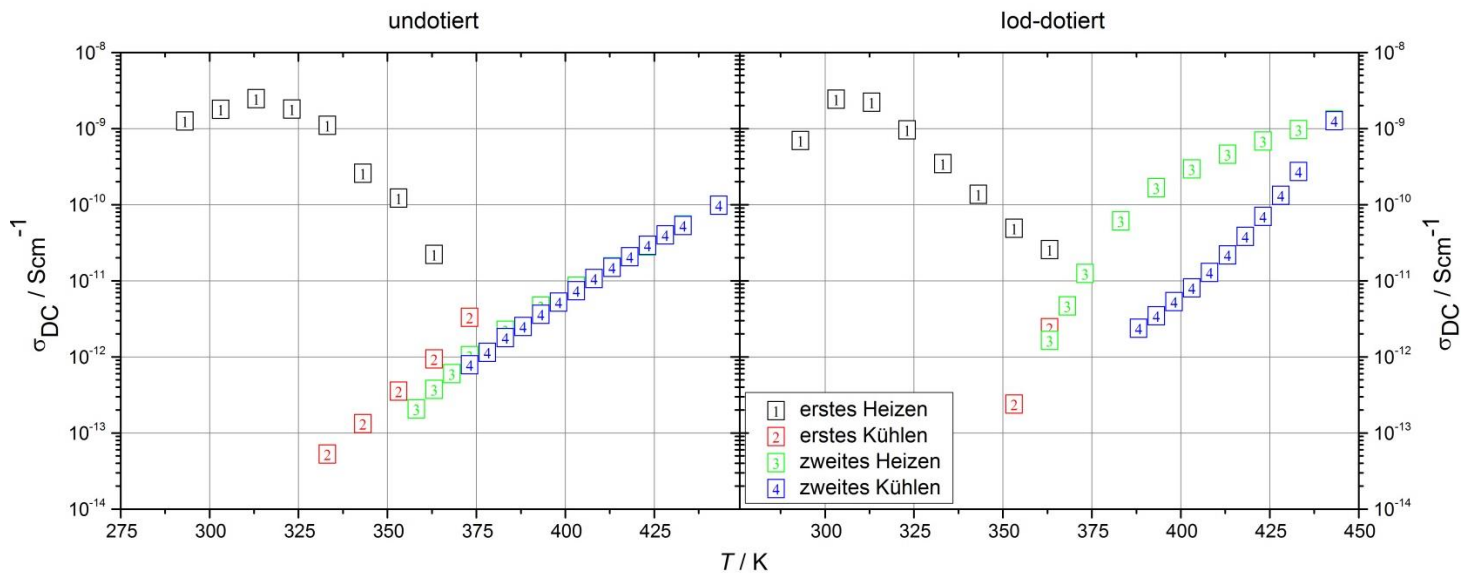


Abb. 3.37: Auftragung der temperaturabhängigen DC-Leitfähigkeit eines undotierten und Iod-dotierten ppPS Films ($P = 30 \text{ W}$, $DC = 1/10$, Schichtdicke $\sim 1 \mu\text{m}$) mit der Temperaturfolge $293 \text{ K} \rightarrow 373 \text{ K} \rightarrow 173 \text{ K} \rightarrow 443 \text{ K} \rightarrow 293$. Prüfspannung $U = 1 \text{ Volt}$. Im ersten Kühlschritt lagen die Leitfähigkeiten bei tieferen Temperaturen teilweise außerhalb des Messbereichs. Die Messungen wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die erste Heizperiode beschreibt die Eigenschaften des Films, so wie er abgeschieden wurde. Hier zeigt sich beim undotierten und Iod-dotierten Film ein Anstieg der DC-Leitfähigkeit, wobei dieser im Iod-dotierten Film zunächst steiler erfolgt. Für beide Filme ist bei ca. 312 K ein Maximum in der DC-Leitfähigkeit zu erkennen, wobei sich mit ansteigender Temperatur ein ähnlicher, aber doch für beide Filme charakteristischer und deutlicher Abfall der Leitfähigkeit zeigt. Dieses Maximum liegt in einem Temperaturbereich, bei dem mittels DSC eine irreversible fest/fest-Umwandlung im Film ohne definierte thermische Vorgeschichte (wie abgeschieden) beobachtet wurde (siehe Kap.3.1.3.4). Es wird somit deutlich, dass diese Ur-Morphologie nach Durchschreiten der irreversiblen Umwandlung eine deutlich verringerte Gleichstromleitfähigkeit aufweist. Beim Abkühlen zeigten sich Leitfähigkeiten, die teilweise unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Die zweite Heizperiode zeigt für beide Filme eine deutliche Abweichung im Verlauf gegenüber der ersten Periode. Während der undotierte Film einen relativ flachen Leitfähigkeitsanstieg aufzeigt, ist die Zunahme im Iod-dotierten Film wesentlich gesteigert. Es ist zudem anzumerken, dass die anfängliche Leitfähigkeit beim undotierten Film gar nicht mehr und beim dotierten Film nur bei wesentlich höheren

Temperaturen erreicht wird. Die Veränderungen bei Durchschreiten der fest/fest-Umwandlung sind somit analog den DSC-Beobachtungen irreversibel und in beiden Filmen vergleichbar. Der dotierte Film weist bei Temperaturen > 360 K aber eine im Vergleich zum undotierten Film um eine Dekade gesteigerte DC-Leitfähigkeit auf.

Während der zweiten Kühlperiode zeigen sich Leitfähigkeiten, die im undotierten Film denen der zweiten Heizperiode entsprechen. Dies ist auch so zu erwarten, wenn keine irreversiblen Umlagerungen oder Reaktionen stattfinden. Für den Iod-dotierten Film ergeben sich aber markante Unterschiede, wobei die Leitfähigkeit beim Abkühlen teilweise um über eine Dekade verringert ist und sich so dem Niveau des undotierten Films angleicht. Es zeigt sich also, dass bei gesteigerten Temperaturen die Dotierung unter Iodfreigabe reversibel verläuft. Die Reversibilität der Iod-dotierung wurde bereits in Kap.3.1.2.1 behandelt und ist auch in der Literatur berichtet.^[28] Zudem zeigte sich eine signifikante Verblässung des Films nach der Temperaturbehandlung, was für eine Iodfreisetzung spricht. Der in der zweiten Kühlperiode veränderte Kurvenverlauf (inverse Krümmung) könnte durch Hystereseeffekte hervorgerufen sein. Eine genaue Differenzierung ist durch die erhobenen Daten nicht möglich. Hierzu sind weitergehende temperaturabhängige Messungen notwendig.

Die beobachteten Veränderungen nach dem Durchschreiten der fest/fest-Umwandlung werden bei Betrachten der Impedanz und der Phasenverschiebung φ nochmal deutlich (Abb. 3.38). Es zeigt sich, dass oberhalb der Umwandlungstemperatur in beiden Filmen die resistiven Leitungsmechanismen quantitativ und irreversibel verschwinden und rein kapazitive Eigenschaften vorherrschen. Ebenso drastisch sind die Veränderungen der Permittivität ϵ' und des dielektrischen Verlusts ϵ'' in Abb. 3.39. Hier zeigt sich ein irreversibler Zusammenbruch des dielektrischen Verlusts bei mittleren und niedrigen Frequenzen über mehr als vier Dekaden. Die Permittivität hingegen verliert ihren charakteristischen Anstieg zu niedrigeren Frequenzen hin, was einerseits den Zusammenbruch der Elektrodenpolarisation beschreibt, und andererseits, wie bereits erwähnt, von der Beweglichkeit der Dipole abhängt.

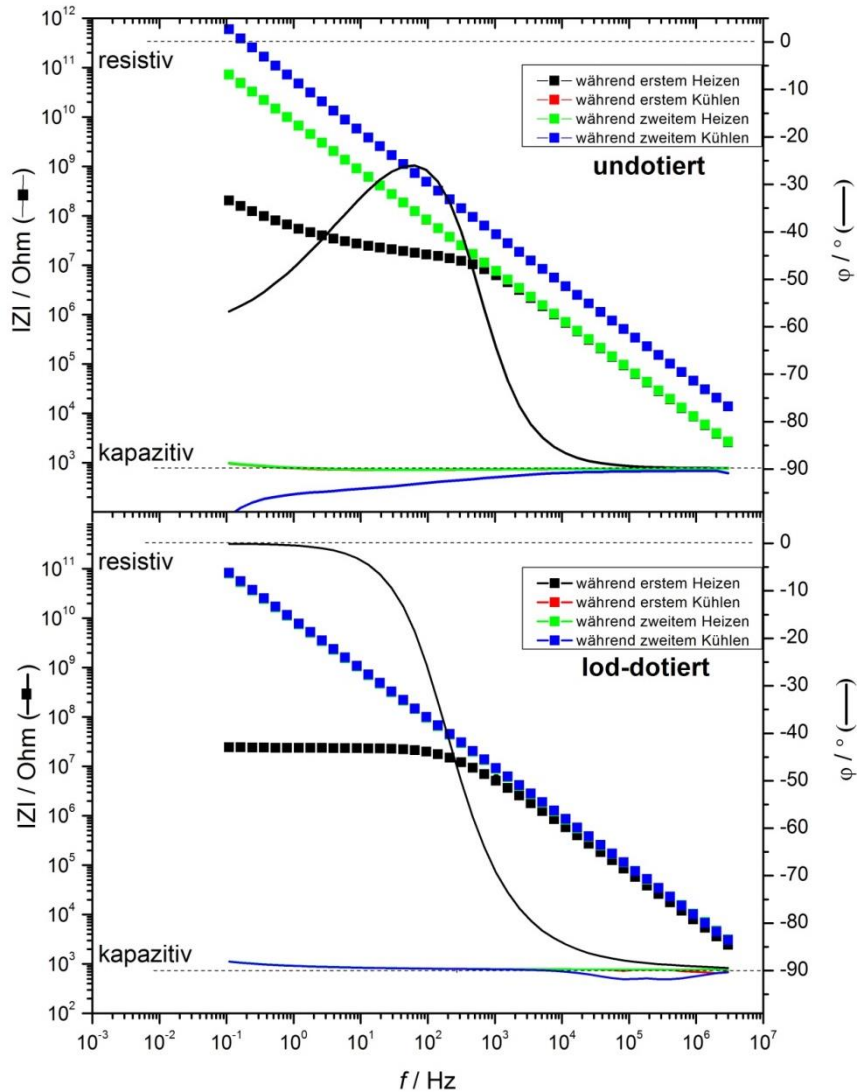


Abb. 3.38: Impedanzspektroskopische Aufnahmen (Prüfspannung $U = 1$ Volt), aufgenommen jeweils bei 20°C im entsprechenden Temperaturzyklus. Die Daten wurden innerhalb der oben dargestellten temperaturabhängigen Messungen erhoben. Die roten Datenpunkte der ersten Kühlperiode liegen unter denen der zweiten Heizperiode.

Es ist somit zu vermuten, dass die irreversible fest/fest-Umwandlung zu wesentlich steiferen Strukturen führt, die sich durch eine weitere Erniedrigung der Beweglichkeit vorhandener Dipole bemerkbar macht. Ebenso denkbar ist das irreversible Koppeln der Dipole, sodass sie für die angelegten Wechselfelder nicht mehr empfänglich sind. Konsistent hierzu verläuft der dielektrische Verlust auf sehr niedrigem Niveau, was für eine generell niedrige Systemantwort auf die angelegten Wechselfelder spricht. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass die erfolgten Messungen bei 20°C nach der ersten

Heizperiode, wie schon in Abb. 3.37 zu sehen ist, außerhalb der unteren Bestimmungsgrenze des Messgeräts lagen und die erhaltenen Daten dadurch unzuverlässig werden. Alle Daten nach der ersten Heizperiode sind jeweils nur oberhalb der in Abb. 3.37 gezeigten Anfangstemperatur vertrauenswürdig. Dies zeigt sich auch an den bei 20°C ermittelten, für Bulkmaterialien unphysikalisch niedrigen Beträgen ($n = \sqrt{\epsilon' + i\epsilon''} < 1$, n = Brechungsindex)^[142] von ϵ' ab der ersten Heizperiode. Es wird dennoch zweifelsfrei deutlich, dass, wie schon beschrieben, der dielektrische Verlust und die Permittivität irreversibel extrem niedrige Werte annehmen.

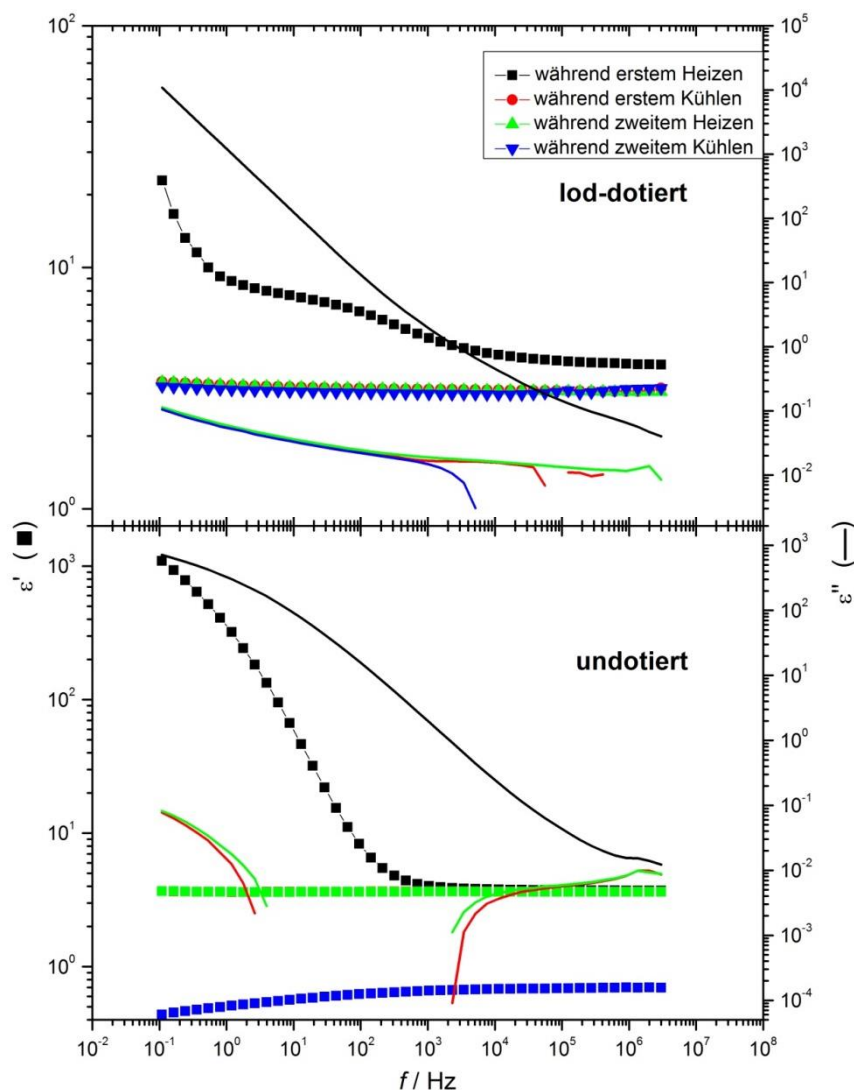


Abb. 3.39: Abbildung des Realteils ϵ' (Permittivität) und des Imaginärteils ϵ'' (dielektrischer Verlust) der komplexen Dielektrizität, während der genannten Heiz-/Kühlperiode. Die Messungen wurden jeweils bei 20°C aufgenommen. Teilweise liegen die erhaltenen Messdaten unterhalb der Bestimmungsgrenze des Messgeräts.

Wie bereits festgestellt wurde, sind die erhobenen Daten der zweiten Heizperiode nicht repräsentativ für die morphologischen und damit auch elektronischen Eigenschaften der Polymerfilme, wie sie ursprünglich abgeschieden wurden. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Iod-Dotierung mit erhöhter Temperatur eine beachtliche Reversibilität aufweist und der vermessene Film während der Messung in seiner Chemie nicht unverändert bleibt. Dennoch wurde der Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit mit der Temperatur in der zweiten Heizperiode zur weiteren Interpretation von Leitungsmechanismen verwendet. Dieser Verlauf ist für die Gegebenheiten nach der fest/fest-Umwandlung repräsentativ und darüber hinaus können die Effekte einer Dotierung abgeschätzt werden. Wie in Abb. 3.40 dargestellt, unterscheiden sich die Messpunkte deutlich. Zur Beschreibung des Verlaufs wurde das Vogel-Fulcher-Tammann-Modell (VFT-Modell) verwendet, dessen Gleichung den gemessenen Verlauf sehr gut wiedergibt.^[143]

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-B/T - T_0) \quad (8)$$

Die aus dem Fit ermittelten Parameter sind jeweils im Graphen dargestellt und entsprechen semi-empirischen Konstanten, die nicht gänzlich interpretierbar sind. T_0 spiegelt jedoch die Temperatur wieder, bei der die Leitfähigkeit gegen null geht und σ_0 entspricht der Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur. B ist eine Konstante mit der Einheit Kelvin.

Klassische, amorphe Halbleiter zeigen bzgl. ihres Leitungsmechanismus und dessen Temperaturabhängigkeit einen „Hüpfprozess“, der hier so nicht beobachtet werden kann.^[144,145] Ein weit verbreitetes und für viele Materialien gut funktionierendes Modell ist das Variable Range Hopping (VRH), welches durch Gleichung (9) beschrieben wird, wobei σ_0 = Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur, N_{EF} = Zustandsdichte am Fermi-niveau und T_0 = charakteristische Temperatur.^[146-149]

$$\sigma(T) = \sigma_0 (N_{EF}) \exp(T_0/T)^{1/4} \quad (9)$$

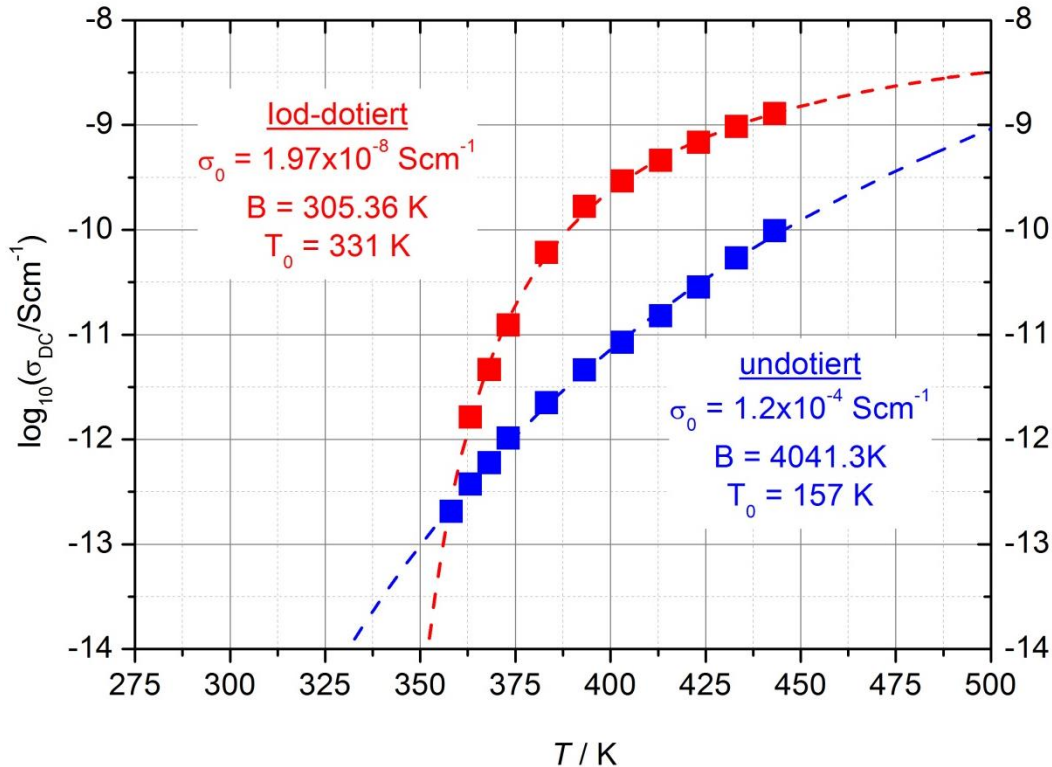


Abb. 3.40: Temperaturabhängige Leitfähigkeiten des undotierten und Iod-dotierten Films (■) mit Vogel-Fulcher-Tammann-Fitkurven (- -) und den jeweils ermittelten Fitparametern. Die Daten entstammen der zweiten Heizperiode, also mit definierter thermischer Vorgeschichte.

Hierbei werden lediglich elektronische Mechanismen berücksichtigt, die von den elektronischen Zuständen und den Transfermöglichkeiten des Materials abhängig sind. Das VFT-Modell beschreibt Mechanismen in amorphen Polymeren, zumeist oberhalb des Glasübergangs, was hier auch dem beobachteten System entspricht.^[150,151] Hierbei werden besondere dynamische Prozesse berücksichtigt, die unter anderem durch die Beweglichkeit der Ladungsträger im molekularen Sinne geprägt sind.^[145,152] Diese Beweglichkeit ist gut durch das „Freies-Volumen-Modell“ beschreibbar, dass von Volumenlücken in amorphen Polymeren oberhalb von T_g ausgeht. Hierbei setzt sich das spezifische Volumen $V_{(T)}$ aus dem van-der-Waals-Volumen $V_{0(T)}$, d.h. der energetisch günstigsten Dichtepackung der Moleküle und dem freien Volumen $V_{f(T)}$ zwischen dieser Dichtepackung zusammen.^[145]

$$V_{(T)} = V_{0(T)} + V_{f(T)} \quad (10)$$

Das van-der-Waals-Volumen nimmt mit steigender Temperatur linear zu, wohingegen das freie Volumen unterhalb von T_g nahezu konstant bleibt. Oberhalb des Glasübergangs nimmt $V_{f(T)}$ jedoch rasch zu und ermöglicht schließlich Konformationsänderungen und weitere Prozesse.^[145] Dieses Verhalten ist wiederum maßgeblich für molekulare Transportmechanismen.

Durch die Anwendbarkeit dieses Modells ist also die Leitfähigkeit im Polymer, besonders in Filmen mit definierter thermischer Vorgeschichte, durch molekulare Prozesse dominiert. Dieser Umstand ist auch schon in Abb. 3.35 durch das Verhalten des Realteils der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen sichtbar, wonach durch die Zeit-Temperatur-Superposition derartige Effekte indirekt erfassbar werden.^[145,153,154] Die thermodynamische Instabilität der Urmorphologie konnte hierbei auch anhand der elektrischen Eigenschaften bestätigt werden.

3.1.3.7 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Untersuchungen erlauben Rückschlüsse auf das Vorhandensein redox-sensitiver Funktionalitäten, wie beispielsweise Thiol-, Sulfid- und Disulfid-Einheiten. Durch die charakteristischen Redoxpotentiale und die erfassten Ströme kann prinzipiell ein qualitativer und teilweise auch quantitativer Nachweis erbracht werden. In Abb. 3.41 ist das Redoxverhalten von Referenzsubstanzen wiedergegeben, wobei sich charakteristische Unterschiede zeigen. Die irreversible Oxidation der Thiol-Funktionalität an 1,4-Dithiophenol kann bei + 1,71 V gegen Ag/Ag⁺ gut beobachtet werden, was sich mit Beschreibungen in der Literatur sehr gut deckt.^[155] Das kleine vorgelagerte Signal bei + 0,83 V ist wohl durch eine geringe Kontamination hervorgerufen. Diphenyldisulfid zeigt bei den herrschenden Bedingungen ein breites, ebenfalls irreversibles Oxidationsignal bei einem Potential von $\geq + 1,32$ V. Im Vergleich zur Literatur ist dies ein relativ niedriger Wert^[156], jedoch ist diese Abweichung durch die Verwendung einer recht geringen Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s und abweichender Elektrodenmaterialien begründet. In diesem Versuch ist dieser Umstand

vorteilhaft, da eine größere Signalseparation zur Thioloxidation die Unterscheidbarkeit erleichtert.

Das niedermolekulare PPS-Analogon Diphenylsulfid zeigt zwei klare Oxidationspeaks bei + 1,23 und + 1,53 V, wobei die erste Reaktion klar irreversibel ist und die Folgereaktion nur eine sehr schwache Reversibilität (+ 1,42 V) aufweist. Beide Oxidationen werden in der Literatur mit den Mechanismen der tertiären Sulfoniumionbildung, gefolgt von einer Dimerisierung unter Bildung eines weiteren tertiären Sulfoniumions beschrieben.^[157] Kommerzielles Polyphenylsulfid zeigt identische Oxidationspotentiale, die jedoch durch die veränderten Geschwindigkeiten der Elektronenübertragungs- und Diffusionskinetiken wesentlich diffuser und mit verringerter Signifikanz auftreten.

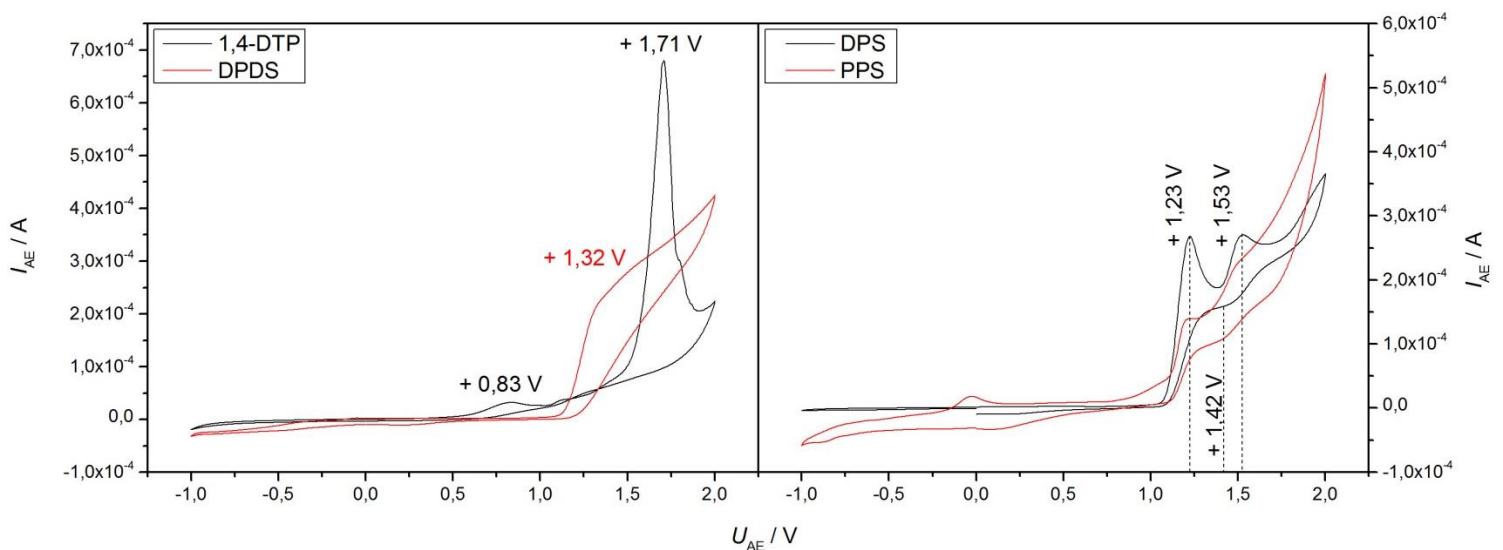


Abb. 3.41: Cyclovoltammogramm der Referenzsubstanzen 1,4-Dithiophenol, Diphenyldisulfid, Diphenylsulfid und Polyphenylsulfid, aufgenommen in acetonitrilischer 0,1 M TBAPF₆-Lösung. Potentialvorschub = 10 mV/s, bei PPS 5 mV/s. Der für PPS gemessene Arbeitselektrodenstrom I_{AE} wurde zur besseren Darstellung mit dem Faktor 6 multipliziert.

Um diesen bei Polymeren auftretenden Veränderungen Rechnung zu tragen, wurden gerade bei Messungen an Polymerfilmen geringe Potentialvorschubgeschwindigkeiten gewählt, um definiertere Voltammogramme zu erhalten.^[158]

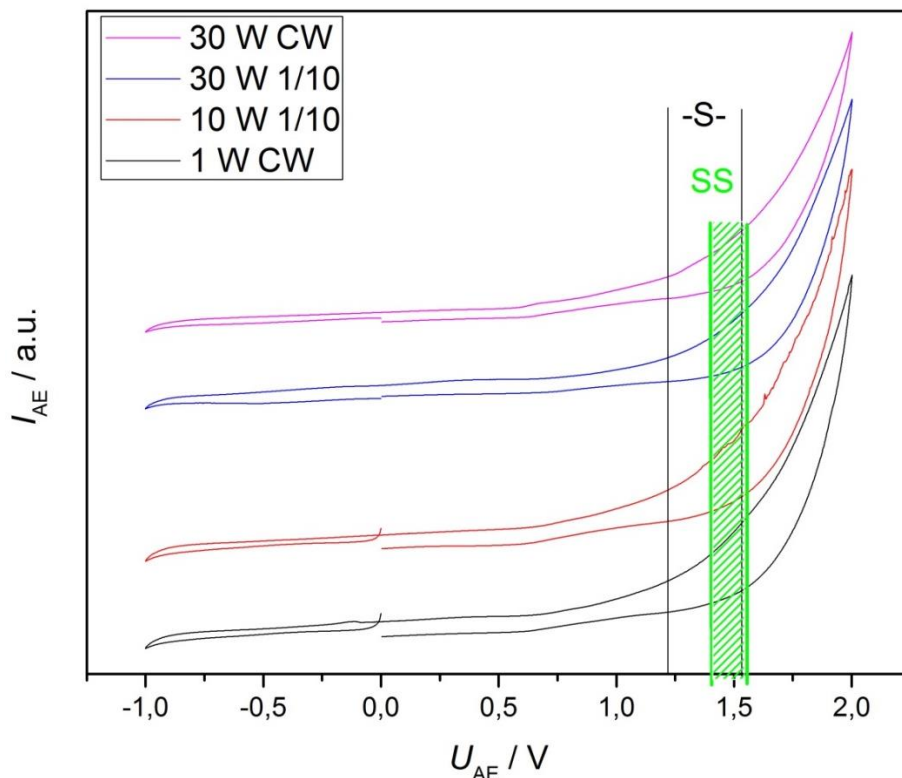


Abb. 3.42: Cyclovoltammogramme verschiedener ppPS-Filme, aufgenommen in acetonitrilischer 0,1 M TBAPF₆-Lösung. Potentialvorschub = 5 mV/s.

Es zeigt sich klar, dass die vermessenen ppPS-Filme (Abb. 3.42) keine definierten Redox-Signale zeigen, sondern vielmehr ein stetiges Ansteigen des Oxidationsstroms mit steigendem positiven Potential. Da der Stromverlauf dem von kommerziellem PPS ähnelt, kann davon ausgegangen werden, dass signifikante PPS-analoge Teile im ppPS vorliegen. Bei Vorliegen reiner Disulfidverbrückungen würde sich ein Anstieg des Oxidationsstroms erst bei ca. + 1,3 Volt zeigen, was bei ppPS so nicht beobachtet werden kann. Da das Disulfidoxidationspotential jedoch zwischen den Oxidationspotentialen des Sulfids angesiedelt ist, ist die Abwesenheit von Disulfidverknüpfungen anhand der Stromverläufe von ppPS nicht auszuschließen. Eine Unterscheidung ist somit am polymeren Material nicht sicher möglich.

3.1.4 Zusammenfassung

1,4-Dithiophenol konnte erfolgreich mit einer großen Bandbreite von Plasmabedingungen polymerisiert werden. Durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen konnte für viele verwendete Syntheseparameter eine sehr gute Retention der Precursorgrundstruktur belegt werden und eine Auswahl der besten Synthesebedingungen erfolgen. Wie erwartet, führten hohe CW-Leistungen zu einem sehr deutlichen Verlust an Strukturtreue und Aromatizität. Polymerisate, welche mit den Parametern $P = 30 \text{ W}$, $DC = 1/10$ synthetisiert wurden, zeigten die beste Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Optimum und im Vergleich zu den kommerziellen Referenzsubstanzen Diphenyldisulfid und Polyphenylensulfid. Ausschlaggebend waren hierbei besonders die sehr guten Retentionen der Ring-, C-C- und C-H-Schwingungen des Aromaten, der C_{ar} -S und der *para*-substitutionsspezifischen Schwingungen.

Die p-Dotierung der abgeschiedenen Filme konnte durch Iod unter reduziertem Druck und durch Eisen(III)-chlorid im Tauchverfahren erreicht werden. Die Eisen(III)-chlorid-Dotierung erwies sich bzgl. der Reproduzierbarkeit der Ioddotierung als überlegen. Durch die nötige Verwendung von Lösungsmitteln während der letztgenannten Methode wird die Filmmorphologie jedoch maßgeblich negativ beeinträchtigt. Die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus jeweils Eisen(III)-chlorid-gesättigten Lösungen von v/v 10% Nitromethan und 90% Dichlormethan erwies sich als bester Kompromiss zwischen Lösungserscheinungen am Film und Dotierungseffizienz. Eine geschlossene und visuell defektfrei scheinende Filmstruktur konnte so erhalten werden.

Die grundlegende chemische Analytik wurde mittels röntgenphotoelektronenspektroskopischer Untersuchungen durchgeführt. Es zeigten sich sehr gut reproduzierbare Phenyldisulfid-Stöchiometrien für undotiertes ppPS und Phenylmonosulfid-Stöchiometrien für Eisen(III)-chlorid-Dotiertes ppPS. Da Filme, die mit einer Leistung von $P = 70 \text{ W CW}$ synthetisiert wurden, eine grundlegend abweichende Schwefelchemie aufweisen, konnte eine derartige Eliminierung nicht beobachtet werden. Eine massenspektroskopische Untersuchung des Einflusses der Lewissäure

auf die Modellsubstanz Diphenyldisulfid erbrachte keinen Rückschluss auf Details der Eliminierung.

Mittels hochaufgelöster Aufnahmen der C1s-, S2p-, Fe2p- und Valenzbandspektren konnten detailliertere Einblicke in die Chemie des undotierten und dotierten ppPS gewonnen werden. Eine Unterscheidung zwischen sulfidischem und disulfidischem Schwefel war durch die überlagernden Signale nicht möglich. Ebenso verhielt es sich bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung der Filme, die ebenfalls überlappende Redoxsignale hervorbrachten. C1s-Spektren zeigen jedoch eine sehr gute Retention der aromatischen Grundstruktur und eine rund vierfache Steigerung des shake-ups im dotierten ppPS im Vergleich zum undotierten ppPS. Dies entspricht einem direkten Nachweis einer ausgedehnteren π -Struktur. Die deutliche Reduktion der $\pi - \pi^*$ -Bandlücke durch Dotierung konnte durch die Lage der shake-up-Signale erwiesen werden. Der Dotierungsgrad konnte auf Werte zwischen 11 und 15% in Bezug auf den Schwefelgehalt bestimmt werden. Ebenfalls konnten reduzierte Eisenspezies als Eisen(II) nachgewiesen werden. Mit einer Leistung von $P = 70 \text{ W CW}$ synthetisierte Filme zeigten gänzlich degenerierte Spektren, sodass eine detaillierte Auswertung nicht mehr möglich war. Die Anwendung von gepulsten Plasmen erwies sich hier, wie schon vorher angedeutet, als zielführend.

Durch UV-VIS-NIR-Untersuchungen konnten die mittels XPS ermittelten $\pi - \pi^*$ -Bandlücken nahezu exakt bestätigt werden, wobei im undotierten ppPS bereits Polaronenzustände nachgewiesen werden konnten. Die Dotierung verstärkte Übergänge mit Beteiligung von gebildeten Polaronen-/Bipolaronenniveaus, wobei sich $\pi - \pi^*$ -Übergänge abschwächten. Die Bandlücke unter Berücksichtigung der Polaronen-/Bipolaronenniveaus verringerte sich um 0,5 – 1,0 eV. Die beobachteten Übergänge konnten einem erlaubten indirekten Mechanismus zugeordnet werden. Die erwogene Bildung von Dibenzothiopheneinheiten während der Dotierung konnte UV-VIS-spektroskopisch ausgeschlossen werden. Eine weitgehende Delokalisierung der Ladungsträger durch eine effektive und weitreichende Wechselwirkung der Polaronen/Bipolaronen konnte nicht beobachtet werden. Die betreffenden Leitungsbänder scheinen demnach sehr schmal beziehungsweise nicht lückenlos zu sein. Als Gegenion im dotierten ppPS konnte das FeCl_4^- -Ion nachgewiesen werden.

Die thermische Stabilität von ppPS weicht scheinbar durch anwesende Disulfidanteile von regulärem PPS ab. Durch direkten Vergleich der durch TGA erhaltenen Masseverluste kann von min. 30% w/w thermisch spaltbaren disulfidisch verknüpften Anteilen ausgegangen werden. Die Glasübergangstemperatur ist im Vergleich zu PPS um rund 40 K verringert. Dies ist durch die nicht gänzlich auszuschließende Vernetzung begründet, die die Morphologie und damit das thermische Verhalten maßgeblich beeinflusst. Es zeigte sich eine vollkommen amorphe Struktur, was auch durch röntgendiffraktometrische Messungen bestätigt werden konnte. Analog dem PPS konnte eine Fraktion von 29% steif-amorpher Phase gefunden werden. Im Bereich der Glasübergangstemperatur zeigten sich während der ersten Heizperiode der DSC-Messung Anzeichen für eine irreversible fest/fest-Umwandlung. Dieses Phänomen konnte auch in impedanzspektroskopischen Untersuchungen beobachtet werden. Hierbei zeigte sich bei temperaturabhängigen Vermessungen des ppPS-Films ein irreversibler Abfall der Gleichstromleitfähigkeit um eine Dekade nach erstmaligem Durchschreiten des Umwandlungspunktes. Der Urzustand des Plasmapolymers scheint somit einer thermodynamisch instabilen Konfiguration zu entsprechen.

Es zeigte sich weiterhin, dass die Leitungsmechanismen in undotiertem ppPS eine beträchtliche kapazitive Dominanz vorweisen. Durch die Dotierung konnten eindeutig resistive Leitungsmechanismen mit sehr geringen Phasenverschiebungen von $\varphi \sim 5^\circ$ geschaffen werden. Die thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit zeigt dabei Halbleiterverhalten. Nach dem Durchschreiten des Umwandlungspunktes waren nur noch rein kapazitive Leitungsmechanismen beobachtbar, die gemäß des anwendbaren Vogel-Fulcher-Tammann-Modells rein molekularer/ionischer Natur sind.

Eine Art Dotierung war auch durch das wiederholte Anlegen von Spannungen im Bereich von $U \geq 3 \text{ V}$ möglich. Dies führte zu einer kontinuierlichen Verringerung des elektrischen Widerstands und somit zu einer verbesserten DC-Leitfähigkeit. Es zeigten sich Hinweise, dass sich ein ähnliches elektrisches Verhalten ausbildete, wie bei Filmen die mit Iod oder Eisen(III)-chlorid dotiert wurden.

Die Gleichstromleitfähigkeit von ppPS blieb trotz Dotierung im Vergleich zu Eisen(III)-chlorid-dotierten, kommerziellem PPS (10^{-1} S/cm) mit 10^{-9} S/cm auf geringem

Niveau, verbesserte sich jedoch im Vergleich zu undotierten, kommerziellem PPS (10^{-17} - 10^{-16} S/cm) um 7 bis 8 Dekaden. Beachtlich ist die Leitfähigkeit des undotierten ppPS mit ebenfalls 10^{-9} S/cm, was mit den durch im Plasmaprozess nachweislich gebildeten Polaronenzuständen erklärbar ist. Die Tatsache, dass durch die nachweislich erfolgreiche Dotierung und den guten Ausbau resistiver Mechanismen keine Leitfähigkeitserhöhung eintritt, rechtfertigt die Annahme, dass der resistive Leitungsprozess durch strukturbedingte Barrieren behindert wird.

Generell konnte durch die Wahl von 1,4-Dithiophenol als Precursor und der Wahl geeigneter Plasmabedingungen erstmalig eine selektive Polymerisation unter Beibehalt der Aromatizität und der *para*-Substitutionsstruktur erreicht werden, wodurch die Konjugationslängen deutlich ausgebaut werden konnten. Defizite ergaben sich vor allem in der Selektivität der Kopplung bezüglich der Bildung von Sulfid- und Disulfidbindungen. Ebenfalls wirkt sich eine postsynthetische, lösungsmittelbasierende Dotierung nachteilig auf die Filmqualität aus.

3.2 Plasmapolyanilin via 4-Iodanilin

Um den im vorigen Kapitel aufgezeigten Defiziten zu begegnen, wurde ein neuer Precursor in Erwägung gezogen. Bei der Synthese des Plasmapoly(*p*-phenylensulfid) wurden bereits alle gängigen Optimierungsmöglichkeiten der Plasmapolymerisation ausgeschöpft und die Leistungsfähigkeit wird durch vornehmlich systemische Eigenschaften bestimmt. Dem ist in erster Linie durch die Wahl einer neuen Ausgangsverbindung mit optimiertem Moleküldesign zu begegnen. 4-Iodanilin bietet hierbei unter anderem den Vorteil, dass Homokopplungen, wie sie bei ppPS zu Disulfiden führten, durch die noch eingeschränkteren Reaktionsmöglichkeiten zurückgedrängt werden. Zudem ist durch den molekularen Anteil von Iod eine *in situ*-Dotierung möglich, die eine postsynthetische Behandlung obsolet machen könnte. Die Filmmorphologie bliebe in diesem Fall bezüglich eines Lösungsmiteleinsatzes unbeeinflusst, was der Präzision der dargestellten Filme dienlich wäre.

3.2.1 Synthese und Schwingungsspekt. Untersuchung von ppANI

Bei der Synthese von polyanilinartigen Schichten wurde 4-Iodanilin (4-IA) als Precursor unter Anwendung verschiedener Plasmabedingungen polymerisiert (Abb. 3.43 und Tab. 3.6). Eine Fragmentierung des Precursors im Plasma sollte hierbei gemäß den in Tab. 3.2 dargestellten Bindungsenergien bevorzugt an der C-I Bindung stattfinden, wobei der aromatische Ring bei Anwendung geeigneter Plasmabedingungen unbeeinflusst bleiben kann.

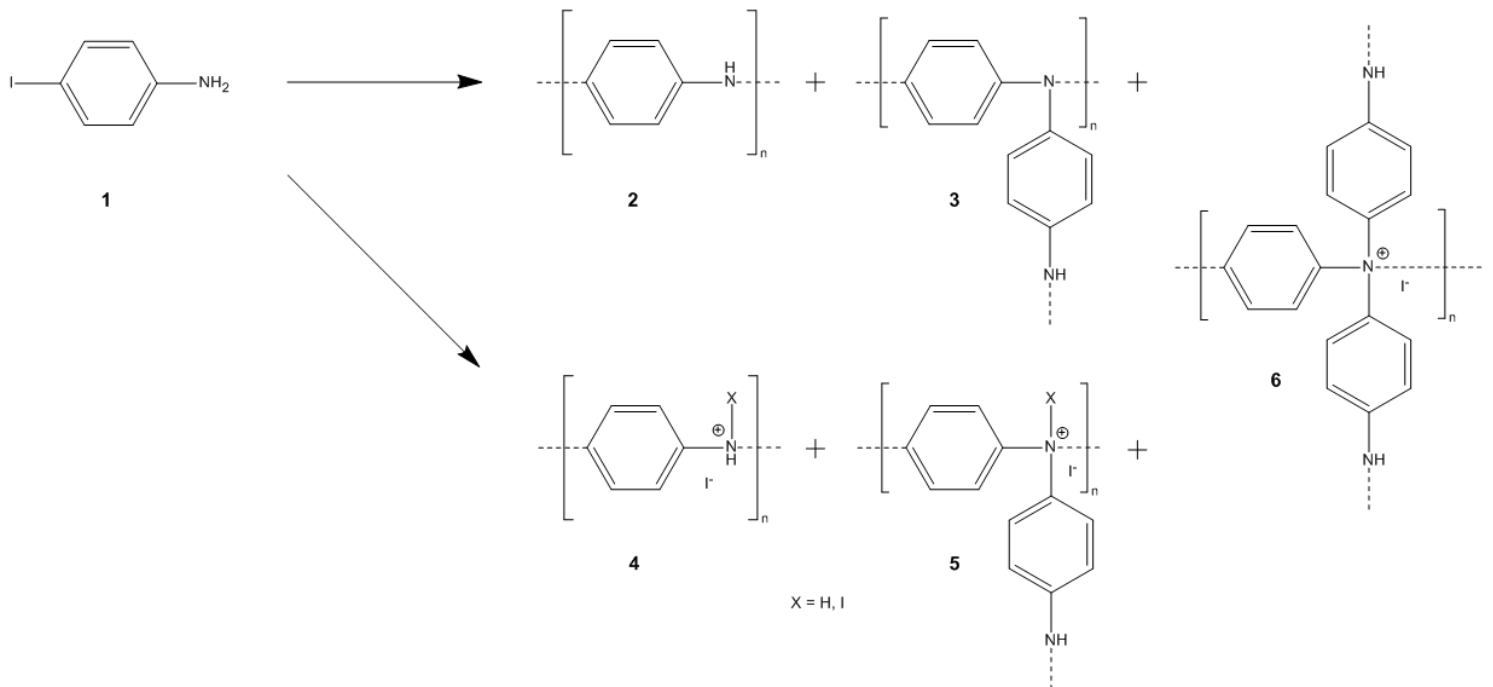


Abb. 3.43: Idealisierte Darstellung der plasmagestützten Polymerisation von 4-Iodanilin.

Ergebnisse und Diskussion

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
P [W]	1	5	10	10	20	20	20	30
DC [ms/ms]	-	-		1/10	1/10	2/10	1/20	-
P_{eq} [W]	1	5	10	1	2	4	1	30

Tab. 3.6: Zur Polymerisation von 4-Iodanilin verwendete Plasmaparameter. P = Eingekoppelte HF-Leistung, DC = Duty cycle, P_{eq} = Äquivalentleistung. Die Filme wurden auf die für die jeweilige Analysenmethode erforderlichen Substrate abgeschieden (Kap. 5).

Die Fragmentierung von N-H Bindungen können ebenso zielführende Reaktionswege eröffnen. Die C-N Bindungsenergie ist nur 23 kJ/mol von der N-H Dissoziationsenergie entfernt, wodurch eine unerwünschte Fragmentierung möglich ist. Durch das stöchiometrische Verhältnis der N-H Bindung zu C-N von 2:1 ist die Spaltung der N-H Bindung aber doppelt so wahrscheinlich. Der Verlauf einer homolytischen Fragmentierung im Plasma ist nicht zwangsläufig oder exklusiv, ebenso sind ionische Fragmentierungen und Folgereaktionen je nach Empfänglichkeit des Precursors möglich oder gar dominierend. Dies ist gerade für den Fall der in *para*-Stellung liegenden +M-aktiven Aminofunktion möglich. In allen Fällen wird dabei angenommen, dass die entsprechende Rekombination der Fragmente in Gasphase und auf dem Substrat, die zum Aufbau des Polymers führt, nach den in der Einleitung und der Literatur diskutierten Mechanismen erfolgt.

Bindung	C-H _{arom}	C-C _{arom}	Ph-NH ₂	PhNH-H	Ph ₂ N-H	Ph-I
Mittlere Bindungsenergie bei 298 K [kJ/mol]	472 ^[94]	505 ^[95]	406 ^[159]	383 ^[160,161]	366 ^[161]	272 ^[94]

Tab. 3.7: Bei homolytischer Spaltung aufzubringende Bindungsenergien der im Precursor und Folgeprodukten vorliegenden Bindungen.

Um eine möglichst selektive Fragmentierung zwischen C-I zu erreichen, wurden verschiedene Plasmabedingungen zur Abscheidung der Filme genutzt, welche wiederum zu einer selektiven Rekombination im Sinne einer Diphenylaminverbindung führen soll. Dazu wurden sowohl CW- (1, 2, 3, 8 Tab. 3.6) als auch gepulste Plasmen verwendet (4-7-5 Tab. 3.6) und die entstandenen Filme bezüglich deren physikochemischen Eigenschaften verglichen. Die verwendeten Leistungen, Pulsweiten und Pausendauern wurden so gewählt, dass möglichst verschiedene Bedingungen des Energieeintrags realisiert werden und dadurch etwaige Unterschiede im Fragmentierungs- und Reaktionsweg offenbar werden. Gleichzeitig mussten gerade bei geringen Leistungen und kleinen Puls/Pause-Verhältnissen die Stabilität und Zündbarkeit der Plasmen berücksichtigt werden, um reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten.

Eine grundlegende Charakterisierung des Plasmapolyanilins (ppANI) wurde mittels IRRAS realisiert (Abb. 3.2) und mit kommerziellem Polyanilin (PANI) und dem Precursor selbst verglichen.

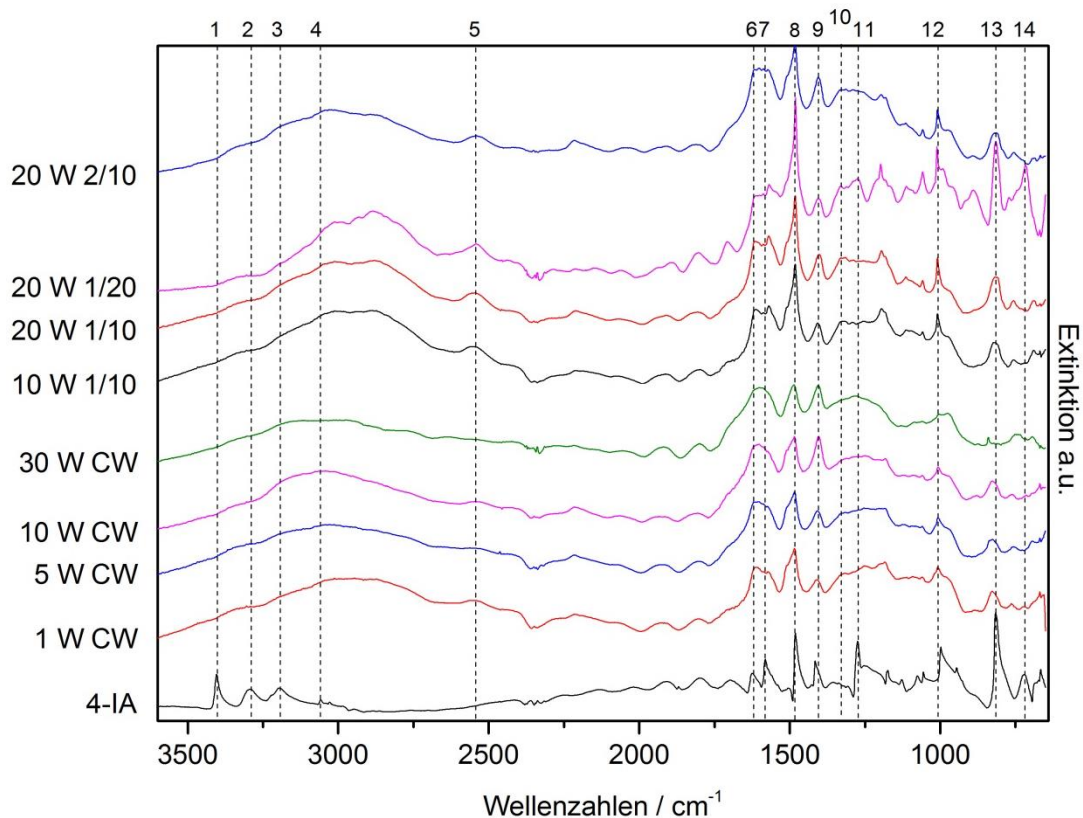


Abb. 3.44: Normierte IRRAS-Spektren der dargestellten ppANI-Filme und des Precursors 4-Iodanilin.

Im Allgemeinen liefern alle Filme Schwingungsspektren mit guter bis sehr guter Übereinstimmung zum Precursor. Es lässt sich feststellen, dass die Signale 1-2 der N-H Streckschwingung^[100] in den Polymerisaten nicht aufgelöst werden können. Dieses Verhalten lässt eine gewisse Spekulation über eine erfolgte Kopplung zu, zumal diese Valenz im Precursor sehr starke Signale verursacht. Die Ph-NH₂-Fermiresonanz^[100] (3) ist zusammen mit der C_{Ar}-H Streckschwingung^[100,162] (4) ebenfalls nicht gesondert nachweisbar, jedoch ist ein ansteigendes Intensitätsniveau beobachtbar. Bemerkenswert sind die um 3000 cm⁻¹ und darunter auftretenden breiten Banden, welche ihr Maximum leistungsabhängig zeigen. Im Falle der durch CW-Plasmen abgeschiedenen Filme zeigt sich eine Verschiebung des Maximums hin zu höheren Wellenzahlen. Bei mittels gepulsten Plasmen erzeugten Filmen ist mit steigender Pulsdauer eine relative Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Dieses breite Signal kann Ammonium- bzw. Iminiumionen zugeordnet werden^[100], die durch ihre entsprechend variierende Signalverschiebung anscheinend mehr oder weniger stark in

starre Netzwerke inkorporiert sind. Da es mit steigender Leistung als auch Pulsdauer zu höheren Vernetzungsanteilen kommt^[4], ist diese Signalverschiebung entsprechend der aufgestellten Theorie erklärbar. Diese Ammonium- bzw. Iminiumionen sind ein starkes Indiz auf eine *in situ*-Dotierung, die in den folgenden Untersuchungen noch weiter behandelt wird. Das Signal 5, welches im Precursor nicht beobachtet werden kann, entstammt der N⁺-H Steckschwingung.^[100] Dieses Signal ist nur bei ausgewählten Bedingungen sichtbar und ermöglicht eine Abschätzung bei welchen Plasmaparametern diese Funktionalität selektiv gebildet wird. Plasmapolymere die mittels CW-Plasmen erzeugt wurden, scheinen diesbezüglich keine ausgesprochene Selektivität aufzuweisen.

Bei Wellenzahlen 2000 - 1700 cm⁻¹ sind bei allen Spektren sehr gut die vom Aromaten erzeugten Obertöne sichtbar.^[100] Es zeigt sich, dass die Retention des Phenylrings bei allen ppANI-Filmen als gegeben betrachtet werden kann. Die Signale 6 und 7 sind mehreren Spezies wie NH-H, N-H, C_{Ar}-C_{Ar} und C=N zuzuordnen^[100,162], wodurch keine weitere analytische Aussage zu diesen Signalen möglich ist. Der intakte Phenylring zeigt mit Signal 8 seine Gerüstschwingung, wobei die relative Intensität das Spektrum zum Teil sehr deutlich prägt. Signal 9 und 12 sind nicht sicher zuzuordnen, könnten jedoch mit der Ph-N Streckschwingung in Verbindung gebracht werden.^[100] Sicherer ist hingegen die Zuordnung des Signals 11 mit der Ph-N Schwingung, welche in der Literatur weitgehend diskutiert ist.^[100,162,163] Ein für die elektrische Leitfähigkeit wichtiges Strukturmerkmal ist die C=N Bindung, welche durch Signal 10 repräsentiert wird.^[164] Mit den Signalen 13 und 14 zeigen sich nochmals aromatische Struktureinheiten mit der C_{Ar}-H und der C_{Ar}-C_{Ar} Schwingung, wobei Signal 13 aus der gleichphasigen Schwingung zweier benachbarter Wasserstoffatome am *para*-substituierten Benzolring stammt und somit charakteristisch und aufgrund der recht hohen Intensität analytisch wertvoll ist.^[99,162] Die Präsenz von Kopf-Kopf-Verknüpfungen, welche beispielsweise zu Hydrazin-, Hydrazon- oder Azoverknüpfungen führen, ist durch den Abgleich mit Vergleichsspektren von Ohsaka *et al.* anhand der vorliegenden Spektren auszuschließen.^[162] Noch etwaig vorhandene I-C Bindungen, dessen Signale bei ca. 500 cm⁻¹ erwartet werden,^[98,100] konnten aufgrund der gerätespezifischen Messgrenzen nicht mehr erfasst werden.

Da bereits Hinweise auf eine in situ-Dotierung, also auf das Vorhandensein von Ammonium- bzw. Iminiumionen vorliegen, ist die Frage des Redoxzustandes des Plasmapolymers ein weiterer wichtiger Eckpunkt zur Charakterisierung des Materials. Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde, kann PANI unabhängig von der Dotierung als voll reduzierte Form (Leukoemeraldin), als voll oxidierte Form (Pernigranilin) und als Mischform (Emeraldin) vorliegen. Da diese Veränderungen in der elektronischen Struktur nur geringe Unterschiede im Schwingungsspektrum hervorrufen, ist eine eindeutige und quantitative Aussage schwer möglich. Es können aber Hinweise auf die entsprechenden Merkmale gewonnen werden. Grundlegende Abweichungen werden in den Schwingungen des Sechsrings und der C-N Bindung beobachtet. Hierbei ändert sich die benzoide zur chinoiden Struktur und die C-N Einfachbindung bildet eine weitere Bindung aus, womit die Schwingungscharakteristika der Doppelbindung zutage treten. Leider überlappt ein Großteil der Signale beider Oxidationsstufen, sodass eine Separation nur an ausgewählten Stellen möglich ist.^[164] Ein relativ sicheres Indiz ist hierbei das schon angesprochene Signal 10, welches der C=N Bindung und somit der oxidierten Wiederholungseinheit zugeordnet werden kann. Wieviel der vorliegenden Wiederholungseinheiten oxidiert vorliegen, kann an dieser Stelle nicht sicher ermittelt werden. Diese Diskussion wird im Folgenden fortgeführt.

3.2.2 Strukturaufklärung und Charakterisierung

Die folgenden Untersuchungen zielen sowohl auf eine weitere chemische Charakterisierung ab als auch auf die physikalisch-chemische Untersuchung der für die elektrischen Eigenschaften maßgeblichen Parameter. Hierzu wurde eine Reihe optischer Methoden verwendet, die sowohl chemische als auch physikalische Informationen liefern.

3.2.2.1 ^1H und ^{15}N NMR-Spektroskopische Untersuchung

Die NMR-Spektroskopie ermöglicht sowohl quantitative als auch qualitative Einblicke in die Molekülstruktur des Polymers. Plasmapolymere sind im Allgemeinen aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen NMR-Lösungsmitteln und der teilweise hohen Strukturdiversität schlecht untersuchbar und interpretierbar. Zudem lassen sich durch den Plasmaprozess nur sehr geringe Mengen des Polymers herstellen, die oftmals nicht für NMR-spektroskopische Aufnahmen ausreichen. In dieser Arbeit konnte jedoch aufgrund der guten Löslichkeit des ppANI-Films in polaren, organischen Lösungsmitteln und durch ausgedehnte Beschichtungsdauern von mehreren Stunden ausreichend Material für ^1H und $^1\text{H}^{15}\text{N}$ HSQC Experimente gewonnen werden. Eine Vermessung der ^{13}C -Kerne führte aufgrund der Verwendung des Precursors ohne Isotopenanreicherung in Verbindung mit einer für ^{13}C -Experimente vergleichsweise geringen Probenmenge zu keinen auswertbaren Spektren.

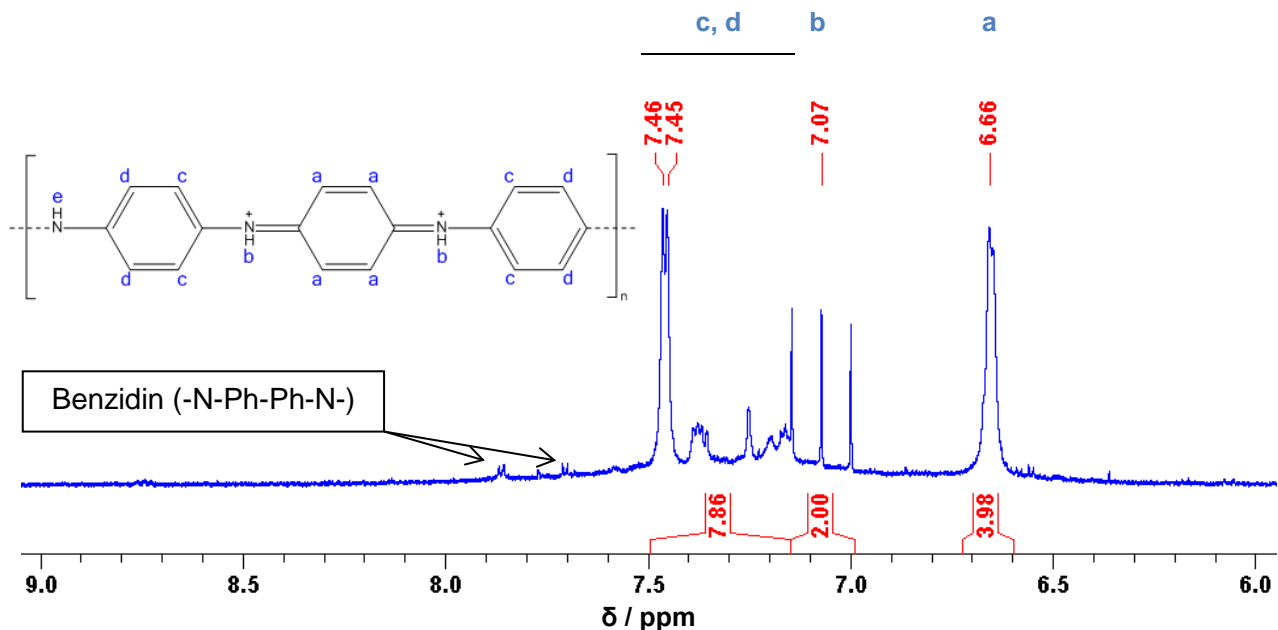


Abb. 3.45: 700 MHz ^1H -NMR-Spektrum von ppANI $P = 20$ W, $DC = 1/20$ bei 298 K in d_6 -DMSO, kalibriert auf das Lösungsmittelsignal bei 2,50 ppm^[165], mit der gefundenen molekularen Struktur. Das Signal e ist aufgrund des zu schnellen Protonenaustausches nicht sichtbar. Gezeigt ist dabei nur der für die Charakterisierung relevante Ausschnitt.

In Abb. 3.45 ist das ^1H NMR-Spektrum für den ppANI-Film zu sehen, dessen Plasmaparameter IR-spektroskopisch bzgl. der Strukturtreue zum Precursor zu den besten Resultaten führte. Gezeigt ist der relevante Ausschnitt für die aromatischen Protonen und der erhaltenen Amin- und Iminprotonen. Darüber hinaus zeigten sich noch Signale von Wasserspuren und des Lösungsmittels d_6 -DMSO bei 3,41 respektive 2,50 ppm.^[165] Es zeigt sich, dass durch die hohe Messfrequenz weitgehend aufgelöste Signale der aromatischen Protonen zwischen 7,15 und 7,50 ppm erhalten werden. Dieser Verschiebungsbereich deckt sich mit den für PANI und seinen Analoga berichteten Verschiebungen.^[100,166-168] Die einzelnen Signale in diesem Bereich sind jedoch bzgl. ihrer Integrale nicht exakt konsistent, was durch weiterhin vorliegende komplizierte Kopplungen und Überlappungen verursacht ist. Das beobachtete Dublett bei 7,46 ppm weist eine Kopplung von $^3J = 7,8$ Hz auf, was für eine Zuordnung zu Proton **c** spricht. Des Weiteren ist die Protonensorte **d** in diesem Bereich zu erwarten.^[100] Das durch seine scharfen Signale gut zu identifizierende Triplet bei 7,07 ppm weist die Besonderheiten auf, dass es ein Intensitätsverhältnis von 1:1:1 und eine Kopplungskonstante von $J = 51,1$ Hz zeigt. Diese Charakteristika sind durch Proton-Proton Kopplungen nicht hervorzurufen. Verursacht wird dieses Triplet durch die Kopplung des Iminiumprotons **b** mit dem ^{14}N -Kern, welcher eine Kernspinzquantenzahl von $I = 1$ aufweist und somit ein 1:1:1 Triplet mit einer Kopplung von $^1J_{\text{N-H}} = 51,1$ Hz erzeugt. Durch den stark verlangsamten Protonenaustausch und die verlangsamte Quadrupolrelaxation des ^{14}N -Kerns im Iminiumion wird die üblicherweise unsichtbare Kopplung erkennbar.^[168] Diese Gegebenheit ermöglicht die sichere Bestimmung von Iminiumprotonen im Polymer, was einer Quantifizierung der Dotierung entspricht. Das Kurvenintegral des Multipletts bei 6,66 ppm ist bezüglich des Iminiumprotonensignals um den Faktor zwei vergrößert. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass ESR Untersuchungen für die ausschließliche Präsenz von Bipolaronen sprechen (Kap. 3.2.2.3). Eine derartige Struktur kann auch NMR-spektroskopisch wiedergefunden werden, wobei die Protonen der sich ausbildenden Chinonstruktur **a** durch die stöchiometrische Abhängigkeit zu den Iminiumprotonen und die Signallage dem Multiplett bei 6,66 ppm zugeordnet werden kann.^[100] Das Fehlen dieses Signals in der gängigen PANI-Literatur zeigt deutlich die durch stark lokalisierte Bipolaronen verursachten Unterschiede zwischen ppANI und regulären PANI auf. Eine anderweitige

Erzeugung dieses Signals ist durch die ansonsten zum PANI deckungsgleichen Strukturmerkmale unwahrscheinlich. Im Detail ist weiter zu erkennen, dass die aromatischen Protonen **c** und **d** ein leicht verringertes Kurvenintegral aufweisen, was auf eine entsprechende Vernetzung zurückzuführen sein kann. Eine Berechnung des Vernetzungsgrades ist theoretisch möglich, jedoch durch die fehlerbehaftete Integration und die willkürliche Festlegung des Kurvenintegrals $\int_{H \text{ lminium}} = 2$ nicht sinnvoll. NH₂-Protonen, welche als Endgruppe auftreten könnten, würden bei ca. 4,9 ppm erwartet werden. Hier zeigte sich aber kein entsprechendes Signal.^[100,166,169] Ebenso fehlt das Signal der sekundären Aminprotonen **e** bei ca. 7,4 - 8,6 ppm, welche jedoch bezüglich der Stöchiometrieinhaltung präsent sein sollten.^[166,168,169] Aufgrund der vergleichsweise geringen Probenmenge sind die im d₆-DMSO enthaltenen Wasserspuren relativ dominant. Die Beurteilung des verwendeten Lösungsmittels als aprotisch ist somit in diesem speziellen Fall nicht mehr haltbar. Aufgrund dessen ist die schon angesprochene Protonenaustauschreaktion an Aminen sehr wahrscheinlich und kann zum Verschwinden der entsprechenden Aminosignale führen.^[166,168,170] Darüber hinaus ist eine Bildung von Triphenylamin-Einheiten, wie sie in Abb. 3.43 gezeigt ist, ebenfalls möglich und würde zu dem gleichen NMR-Resultat führen. Die Umstände der Gasphasenreaktion erschweren jedoch eine Bildung von sterisch anspruchsvolleren Verbindungen wie Triphenylamin und lassen eine quantitative Umsetzung recht unwahrscheinlich werden. Dennoch sind diese Reaktionen möglich und erlauben daher die simultane Präsenz von Triphenylamin-Einheiten neben den postulierten sekundären Aminen. Bei 7,70 und 7,86 ppm sind zwei schwache Dubletts mit einer Kopplungskonstante von jeweils ${}^3J = 8,6$ Hz zu beobachten, welche mit Benzidin-Struktureinheiten in Verbindung gebracht werden können. Diese sind durch eine Dimerisierung zweier am Iod-Terminus homolytisch gespaltener Aromaten erhältlich und stellen eine Nebenreaktion dar. Die Integrale beider Signale liegen bei jeweils 0,13, wonach ca. 6,5% der Phenyl-Einheiten in Benzidinstrukturen gebunden sind. Die Größenordnung der Nebenreaktion ist bezüglich der zu erwartenden Reaktionswahrscheinlichkeit plausibel.

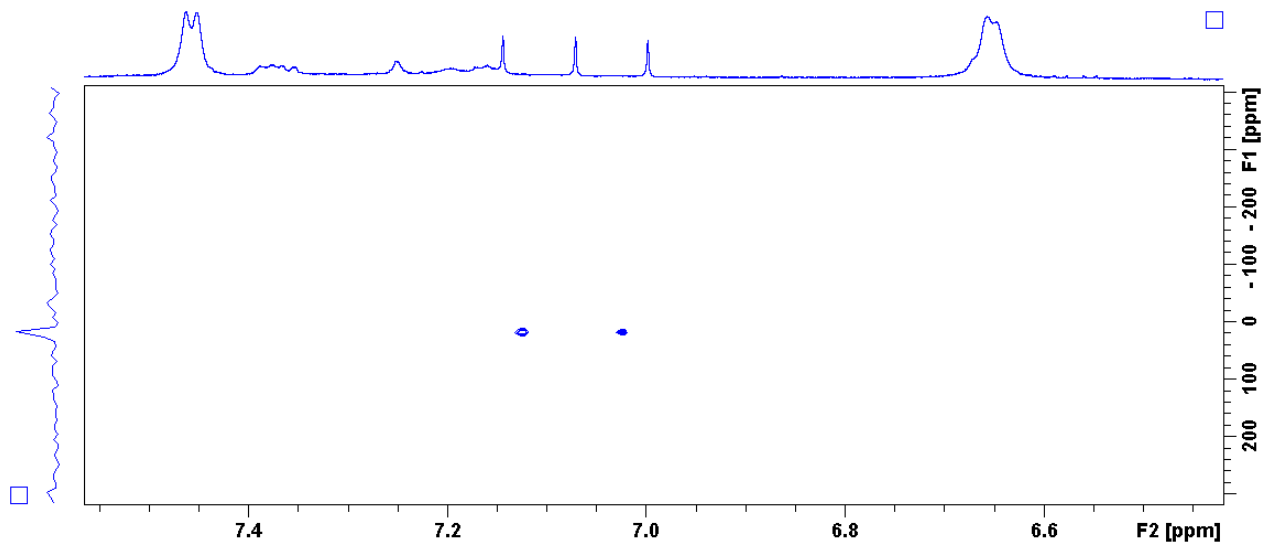


Abb. 3.46: 700/70 MHz $^1\text{H}^{15}\text{N}$ HSQC-NMR-Spektrum von ppANI $P = 20$ W, $DC = 1/20$ bei 298 K in d_6 -DMSO, kalibriert auf das Lösungsmittelsignal bei 2,50 ppm.^[165] Gezeigt ist dabei nur der für die Charakterisierung relevante Ausschnitt.

Aufgrund der indirekten Vermessung der ^{15}N -Kerne durch die $^1\text{H}^{15}\text{N}$ Kopplung im HSQC-Experiment konnte auch mit der verhältnismäßig geringen Probenmenge ein ^{15}N -NMR-Spektrum erhalten werden. Dabei gelten jedoch die gleichen Gesetzmäßigkeiten für die Erfassung der ^1H -Kerne, wodurch weiterhin nur die Protonen sichtbar sind, die keinem zu schnellen Austausch unterliegen. Durch diese Gegebenheit sind bei dieser Probe durch HSQC-Experimente keine ^{15}N -Signale aus Aminen erhältlich. In Abb. 3.46 ist das erhaltene HSQC-Spektrum gezeigt, wobei sich das einzig sichtbare ^{15}N -Signal bei 19,0 ppm mit dem Triplett der Iminiumprotonen in Verbindung bringen lässt. In der Literatur werden Iminiumspezies ebenfalls im Hochfeld wiedergefunden, wohingegen Amin- und Iminstickstoffe bei größeren Verschiebungen sichtbar sind.^[171,172] Ein exakter Vergleich ist hierbei jedoch nicht möglich, da das ^{15}N -Spektrum nicht kalibriert ist. Die im ^1H -Spektrum erfolgte Zuordnung und Argumentation ist diesbezüglich valide. Im Korrelationsspektrum zeigt sich ein Duplett, wohingegen im ^1H -Spektrum, wie schon erläutert, ein Triplett zu beobachten ist. Der Unterschied ergibt sich hier durch die Kopplung zu ^{15}N - und nicht zu ^{14}N -Kernen, wobei die Kernspinzahl von ^{15}N $I = \frac{1}{2}$ beträgt und die Kopplung daher zu einem Duplett führt.

Durch die Abwesenheit weiterer Stickstoffsignale kann davon ausgegangen werden, dass nur eine Iminiumspezies in signifikanter Konzentration vorliegt. Es scheint somit eine ausgesprochene Strukturtreue zur in Abb. 3.45 postulierten Molekülstruktur zu herrschen. Die gefundene chemische Struktur des abgeschiedenen, unbehandelten Films entspricht der eines *in situ* dotierten Polyanilins. Im Detail ist sie zwischen der Pernigranilin- und der Emeraldinstruktur einzuordnen (Abb. 1.7, Kap. 1.1.2), der Oxidationsgrad beträgt 66%. Die Dotierungsreaktion verläuft bezüglich der postulierten Struktur in Abb. 3.45 quantitativ, sodass sich in jeder angegebenen Wiederholungseinheit ein Bipolaron befindet.

3.2.2.2 UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Durch spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten bis nahinfraroten Bereich kann die elektronische Struktur der Polymere weiter charakterisiert werden. Abb. 3.22 zeigt die entsprechenden UV-VIS-NIR-Spektren der synthetisierten pp4-IA-Filme sowie des Precursors 4-IA. Im Precursorspektrum sind zwei Absorptionen (siehe Markierungen) bei 247 und ca. 300 nm (5,02 respektive 4,13 eV) zu beobachten. Im NIR-Bereich erstreckt sich ab ca. 940 nm eine breite Absorption bis ca. 1800 nm. Diese kann mit einem free-carrier-tail in Verbindung gebracht werden.^[173] Das schmale Signal bei 560 nm ist ein Artefakt, verursacht durch Anpassungen in der Messoptik während des Wellenlängenscans.

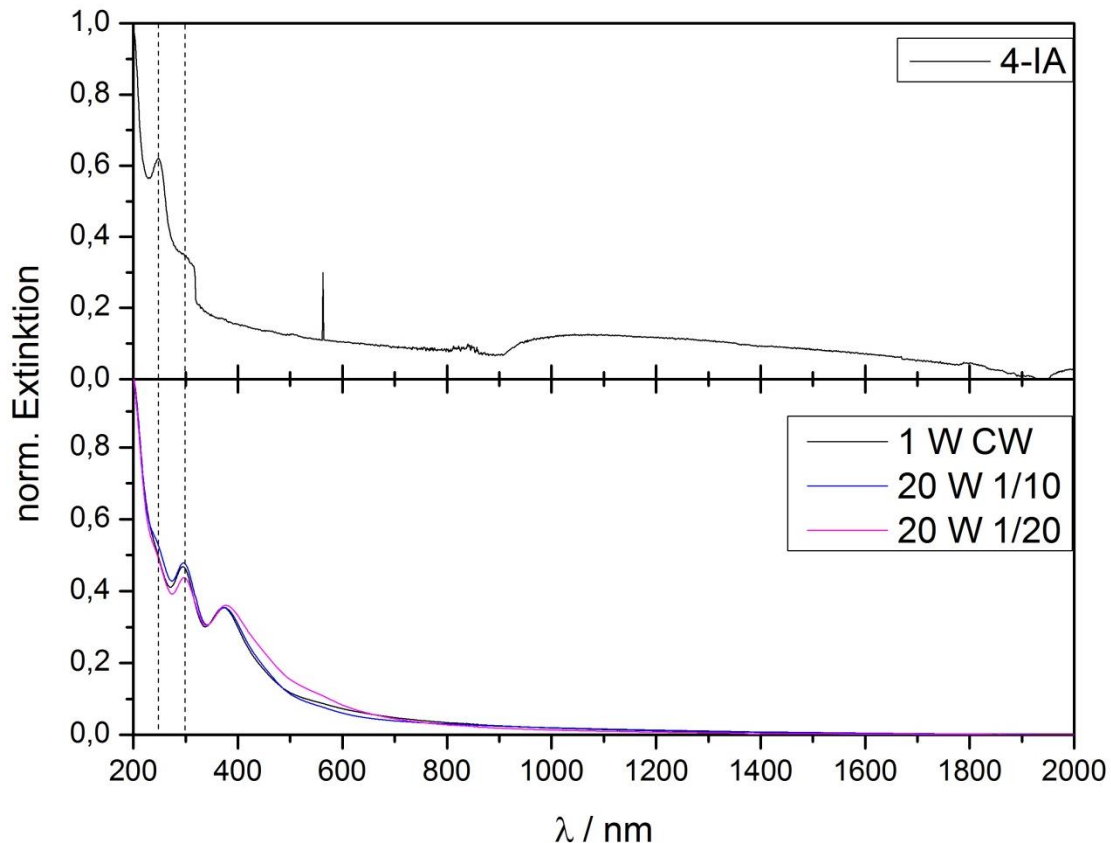


Abb. 3.47: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren ausgewählter ppANI-Filme und des Precursors 4-IA.

Die untersuchten ppANI- Filme zeigen einerseits die charakteristischen Absorptionen des Precursors als auch eine neue Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 374 \text{ nm}$ (3,31 eV) mit einer Schulter bei ca. 560 nm (2,21 eV), wobei die Extinktion parameterspezifisch und damit charakteristisch ist. Generell zeigt sich ein kontinuierlich abflachender Verlauf der Extinktion bis in den NIR-Bereich. Ein free-carrier-tail ist in den Polymerfilmen nicht beobachtbar.^[117,118,174] Die precursorspezifische Absorption bei 300 nm (4,13 eV) wird in der Literatur als π - π^* -Übergang beschrieben, wobei die exakte Lage in gewissem Maße von den Polymerspezifikationen und etwaig verwendeten Lösungsmitteln abhängig ist.^[175-180] Da diese Absorption in Lage und Form identisch zum Precursor ist, kann diese dem benzoidgewichteten π - π^* -Übergang zugeordnet werden. In Abb. 3.48 sind vereinfachte Bändermodelle dargestellt, wie sie in der Literatur durch spektroskopische und kalkulative Methoden für die einzelnen Zustände und Konformationen entwickelt wurden.^[57,117,174,175,177,180-182] Entsprechend den mannigfaltigen Einflüssen auf die

elektronische Struktur wie Oxidationsgrad, Synthesemethode, Dotierungsgrad und den verwendeten Lösungsmittel, sind die Absorptionen größtenteils nicht exakt anhand der Lage zuzuordnen, sondern immer im Konsens mit den vorliegenden Bedingungen und der An/Abwesenheit weiterer charakteristischer Signale zu beschreiben.

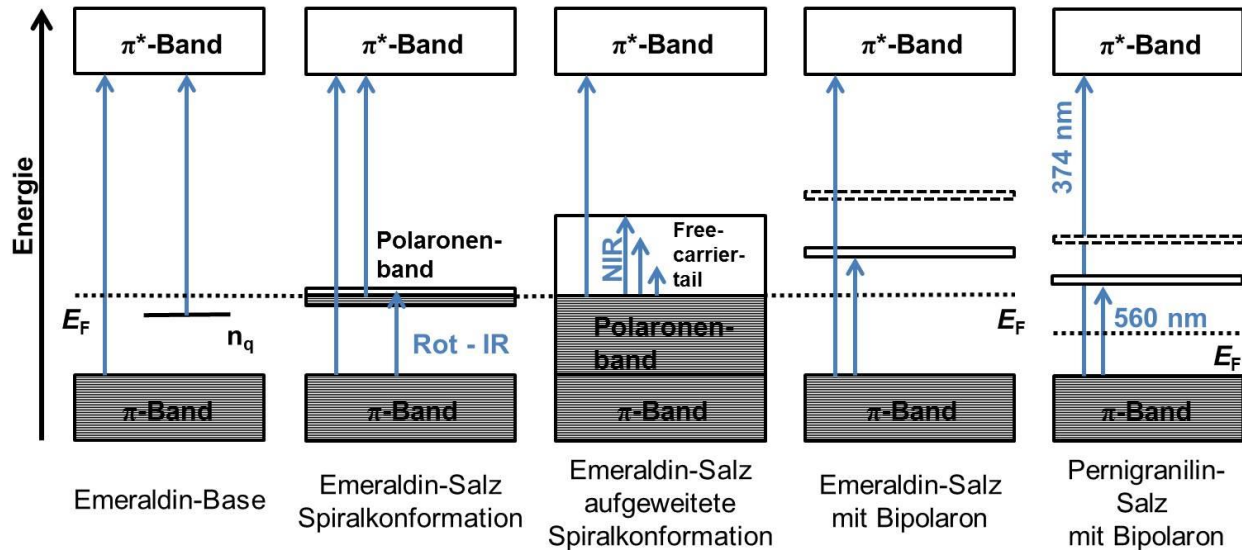


Abb. 3.48: Mögliche ppANI Bändermodelle und die möglichen charakteristischen Übergänge. E_F = Fermienergie, n_q = Nichtbindendes Orbital des Chinoidstickstoffs. Bipolaronen bilden zwei unbesetzte Niveaus aus, da sie oberhalb des Fermienergie liegen.

Wie in Abb. 3.48 ersichtlich ist, treten je nach chemischen und dadurch elektronischen Gegebenheiten im Polymer charakteristische Absorptionen zwischen π und π^* , nichtbindenden Orbitalen n und π^* , als auch Übergänge von bzw. in Polaronen-/Bipolaronen-Niveaus statt. Gerade die Wahl des Lösungsmittels hat entscheidenden Einfluss auf die Konformation und dadurch auf die Konjugation, was sich unter anderem auf die Weite des Polaronenbandes auswirkt und die Absorptionen grundlegend z. B. durch die Ausbildung des free-carrier-tails verändert.^[117]

Die für ppANI gefundenen Absorptionen sind in Abb. 3.48 (rechts) eingezeichnet, wobei es zu Übergängen in Bipolaronenniveaus kommt. Diese Zuordnung ergibt sich durch den ESR-spektroskopischen Ausschluss von radikalischen Polaronen (Kap. 3.2.2.3),

Ergebnisse und Diskussion

den via IR- und NMR-Spektroskopie geführten Nachweis der Dotierung und der in Abb. 3.45 postulierten Struktur in Verbindung mit dem Abgleich zur oben genannten Literatur. Die vergleichsweise schwachen aber dennoch präsenten Absorptionen um 800 nm könnten durch geringe Konzentrationen von radikalischen Polaronen verursacht sein, die, wie schon beschrieben, im thermodynamischen Gleichgewicht mit Bipolaronen stehen können.^[56,183] Durch die lösungsmittelgestützte ESR-Probengewinnung könnte dieses Gleichgewicht beim in Lösung bringen gänzlich auf die Seite der Bipolaronen gebracht worden sein, wodurch sich die ESR-Probe von der unbeeinflussten UV-VIS-NIR-Probe unterscheiden könnte. Denkbar ist auch ein verbotener Singulett-Triplett-Übergang, dessen Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Molekülgröße ansteigt.

Da die Lage der Bänder an und in der Bandlücke von entscheidender Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften ist, muss dies in der Charakterisierung der Bandlücke berücksichtigt werden. Daher werden die einzelnen Übergänge bezüglich der Bandlücke analysiert.

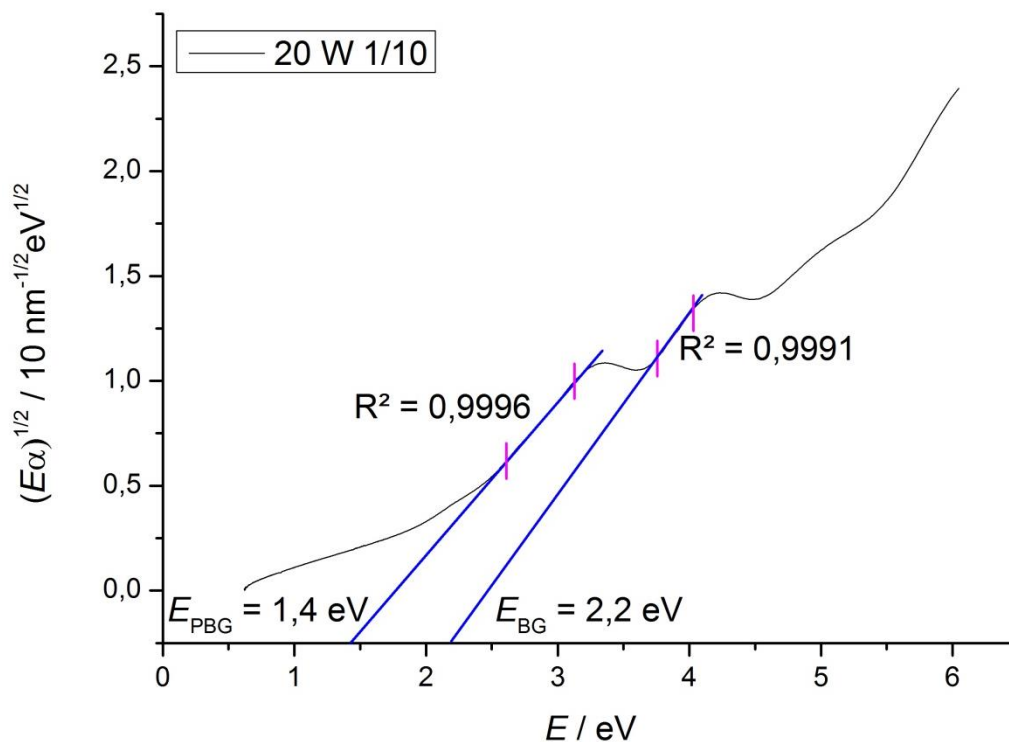


Abb. 3.49: Beispielhafte Auswertung der UV-VIS-Absorptionskante des ppANI-Films 20 W 1/10 nach dem Tauc-Davis-Mott-Modell. Es handelt sich jeweils um einen erlaubten, indirekten Übergang mit der π^* -Bipolaron-Bandlücke E_{PBL} und der π - π^* -Bandlücke E_{BL} .

Um die optischen Bandlücken für die verschiedenen Filme zu bestimmen, wurde die Tauc-Davis-Mott-Methode verwendet (Abb. 3.24), die gleichzeitig Aufschluss über die Art des Übergangs gibt.^[119-121] Zur Bestimmung wurde die Tauc-Davis-Mott-Gleichung (3) (siehe Kap. 3.1.3.2) mit α = Absorptionskoeffizient, E_{BL} = Bandlücke, A = Konstante möglich, wobei hier der Exponent mit $n = 2$ angewendet wurde. Nur mit diesem Exponenten war ein eindeutig linearer Abschnitt im Verlauf zu erhalten, was für die Interpretation nach dieser Methode obligatorisch ist (siehe angegebene Literatur). Die ebenfalls möglichen Werte von $n = 1/2, 3/2, 2$ und 3 spiegeln unterschiedliche Übergänge wider, wobei der hier ermittelte Wert von $n = 2$ einem erlaubten, indirekten Übergang entspricht.

In Tab. 3.8 sind die ermittelten optischen π^* -Bipolaron- und π - π^* -Bandlücken (E_{PBL} respektive E_{BL}) den jeweiligen ppANI-Filmen gegenübergestellt.

Film	1 W	20 W	20 W
	CW	1/10	1/20
E_{BL} / eV	2,3	2,2	2,0
E_{PBL} / eV	1,5	1,4	1,2

Tab. 3.8: Bandlücken der einzelnen ppANI Filme, ermittelt aus den jeweiligen UV-VIS-Spektren nach der Methode von Tauc-Davis-Mott.

Aus der Berechnung der mittels der Tauc-Davis-Mott-Methode ermittelten Bandlücken E_{PBL} und E_{BL} wird deutlich, dass das unterste Bipolaronenband stets 0,8 eV unter dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des π -Systems angesiedelt ist. Die π^* -Bipolaron- und π - π^* -Bandlücken werden mit Variation der Plasmaparameter gleichermaßen verändert. Die gefundenen Absorptionen im Rot-NIR-Spektralbereich sind nicht mit der Tauc-Davis-Mott-Methodik auswertbar, da durch die recht breiten Absorptionen und der dadurch schwierigen Abgrenzung keine sichere Kantenbestimmung möglich ist. Weiterhin wird deutlich, dass die Plasmabedingungen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Zustände im Polymer haben. Die Wahl

Ergebnisse und Diskussion

des Puls/Pause-Verhältnisses entscheidet demnach über die chemischen Mechanismen, die zu einem geregelten Aufbau des Polymergerüsts führen.

In der Literatur werden für dotiertes Emeraldin π – Polaron/Bipolaron-Bandlücken von ca. 1,5 - 1,6 eV angegeben.^[180,184] Für dotiertes Pernigranilin liegen die Werte zwischen 1,4 und 1,8 eV.^[185] Die für ppANI gefundenen Werte (Tab. 3.8) liegen in den beschriebenen Bereichen beider Oxidationszustände, was in Einklang mit der in (Abb. 3.45) postulierten Struktur des zu 66% oxidativ dotierten Polymers ist.

De Albuquerque *et al.* untersuchten die Veränderung des π - Polaron/Bipolaron-Übergangs in Abhängigkeit vom quasi stufenlosen Oxidationsgrad des Polymers. Dadurch lassen sich über die genaue Bandenlage des Übergangs quantitative Aussagen über den Oxidationszustand des Polymers machen.^[176] Identische Versuche an ppANI $P = 20$ W, $DC = 1/20$ in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel führten sowohl durch Oxidation mit Ammoniumperoxodisulfat (APDS) als auch durch Reduktion mit Ascorbinsäure zur allmählichen und irreversiblen Auslöschung der Signale. Hierfür sind zwei Mechanismen denkbar: 1) Die Änderung des Oxidationszustandes führt zu instabilen Spezies, die durch Reaktionen innerhalb des Polymers oder mit dem Reduktions- bzw. Oxidationsmittel abgefangen werden. Dazu dürfte eine Stabilisierung der möglichen Zustände im aromatischen System quasi nicht vorhanden sein. 2) Die Änderung des Oxidationszustandes führt zu Konformationsänderungen, welche Agglomerationen und schließlich das Ausfallen des Polymers bewirken, sodass dieses nicht mehr im untersuchten Lösungsvolumen zur Detektion zur Verfügung steht. Durch die sehr geringe Konzentration an Polymer in der Lösung ist eine visuelle Begutachtung bzgl. der Ausflockung nicht umsetzbar. Eine Untersuchung nach der Methode von De Albuquerque *et al.* ist hier somit nicht möglich. Es konnte dennoch gezeigt werden, dass die gefundenen Absorptionen und Bandlücken für eine Mischform von dotiertem Emeraldin und Pernigranilin sprechen, die übereinstimmend mit NMR- und ESR-Experimenten von der dominierenden Präsenz von Bipolaronen ausgehen. Verglichen mit dem Oxidationsstatus von Emeraldin ist das vorliegende Polymer daher überoxidiert.

3.2.2.3 ESR-Spektroskopie

Die elektronenspinresonanzspektroskopische Untersuchung von Materialien liefert Aufschluss über das Vorliegen ungepaarter Elektronen, wie sie beispielsweise bei Radikalen auftreten. Dadurch lassen sich die vorherrschenden elektronischen Eigenschaften des Materials gerade in Bezug auf elektrisch leitfähige Polymere charakterisieren. Wie bereits in Kap. 1.1.2 ausführlich beschrieben wurde, führt die Dotierung durch Protonierung von Emeraldinbase (EB) zunächst zur Dikationbildung in Form von Bipolaronen und anschließend zur deren Trennung zu Polaronen, wobei letztere radikalischen Charakter aufweisen. In Abb. 3.50 ist der optimale Verlauf der Dotierung beispielhaft an Emeraldin aufgezeigt, wobei die entstehenden radikalischen Polaronen durch Elektronenspinresonanz und ihre magnetische Suszeptibilität nachgewiesen werden können.^[179,186-188]

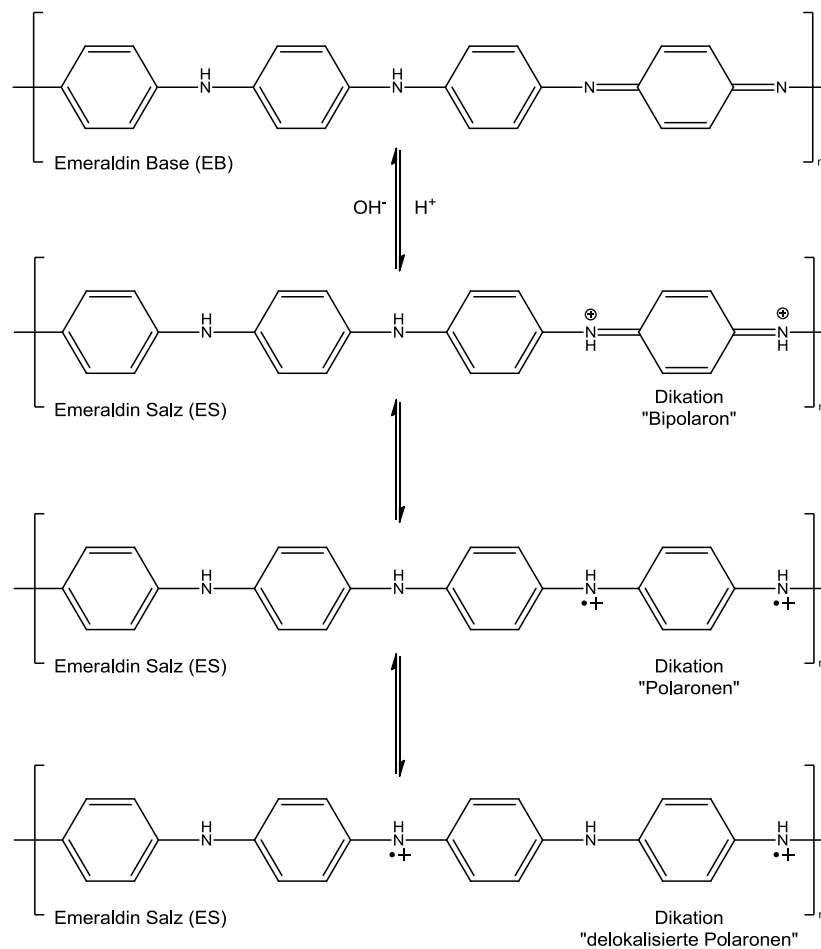


Abb. 3.50: Schema der Dotierung durch Protonierung von Emeraldinbase. Adaptiert von Gomes^[56]

Ergebnisse und Diskussion

Die NMR-spektroskopisch nachgewiesene Bildung von kationischem, protonen tragendem Stickstoff in abgeschiedenem ppANI beweist eine vorliegende Dotierung und die erhaltenen Protonensignalintegrale weisen auf die Bildung von Bipolaronen hin (Kap. 3.2.2.1). Eine ESR-spektroskopische Vermessung der in der NMR-Messung verwendeten Probe zeigte zudem keine Resonanzen ungepaarter Elektronen, womit eine Bildung von radikalischen Polaronen, wie sie in Abb. 3.50 gezeigt ist, für *in situ* dotiertes ppANI ausgeschlossen werden kann (Abb. 3.51).

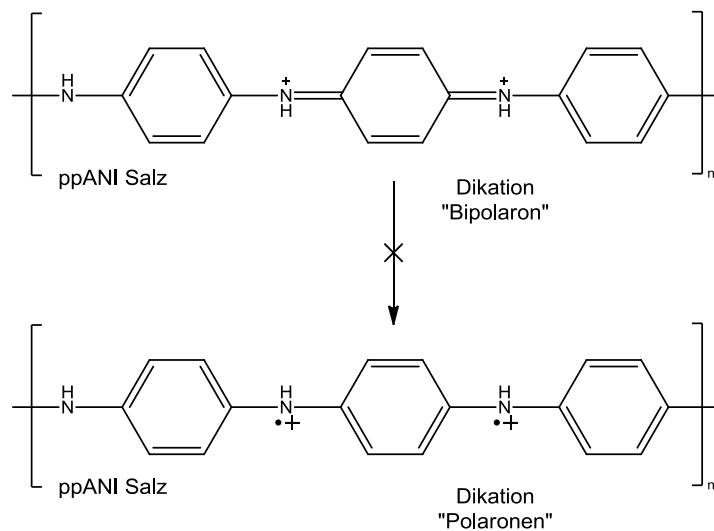


Abb. 3.51: Schema des elektronischen Zustandes von *in situ* dotiertem ppANI.

Wie bereits in Kap. 3.2.2.2 erwähnt, ist die Polaronenbildung aus Bipolaronen unter gewissen Umständen durch ein thermodynamisches Gleichgewicht bestimmt.^[56,183] In ppANI scheint es eine beträchtliche energetische Bevorzugung des Bipolaronenzustandes zu geben, sodass es nicht zur Ausbildung nachweisbarer Mengen an radikalischen Polaronen kommt. Über die Gründe dafür kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Denkbar sind jedoch Limitierungen in der Möglichkeit des Konformationswechsels, welcher grundlegend für die Ausbildung neuer elektronischer Zustände ist^[181] als auch die Beeinflussung der ionischen Zustände untereinander.

3.2.2.4 Untersuchung der elektrischen Eigenschaften

Da UV-VIS-NIR-spektroskopisch eine Veränderung der π -Konjugation im Plasmapolymer gegenüber dem Precursor sichtbar ist, treten die elektrischen Eigenschaften des Materials in den Fokus weiterer materialwissenschaftlicher Untersuchungen. Um das Materialverhalten in elektrischen Feldern zu charakterisieren, wurden vornehmlich impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt. Erste DC-Leitfähigkeitsmessungen mittels Vierpunktmessung führten aufgrund nicht reproduzierbarer Messsignale zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen. Da die Synthese größerer Materialmengen schwierig ist und die elektrischen Eigenschaften durch Lösen/Dispergieren und Fällern/Sedimentieren veränderlich sind^[1], wurden Interdigitalelektroden (IDE) verwendet, auf denen das Plasmapolymer direkt abgeschieden und als unveränderter Film vermessen werden konnte.

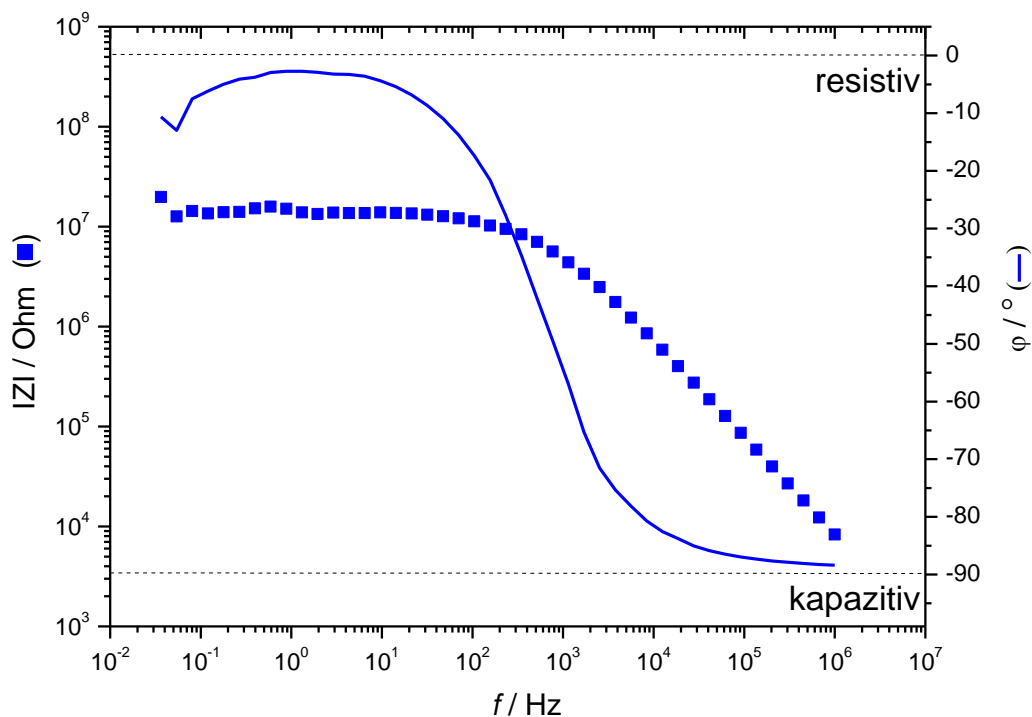


Abb. 3.52: Impedanzspektroskopische Aufnahme des unveränderten ppANI Films ($P = 20$ W, $DC = 1/20$), mit einer Schichtdicke von ca. $1 \mu\text{m}$. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur mit einer Messspannung von $U = 1$ Volt aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 3.34 zeigt den Verlauf des Betrags der Impedanz Z und der Phasenverschiebung φ mit der angelegten Messfrequenz f . Analog zum Iod- bzw. Eisen(III)-chlorid-dotierten ppPS (Kap. 3.1.3.6) zeigt die Phasenverschiebung bis 10^3 Hz deutlich resistive Leitungsmechanismen mit kleinen Beträgen von φ und der Impedanzbetrag zeigt in diesem Bereich ein deutliches Plateau bei ca. 10^7 Ohm. Dieses Plateau eignet sich daher zur Bestimmung der DC-Leitfähigkeit σ_{DC} .

Eine direkte Darstellung der DC-Leitfähigkeit ist in Abb. 3.35 gegeben. Hierbei ist der Realteil der komplexwertigen Leitfähigkeitsfunktion σ' gegen die Messfrequenz aufgetragen. Hier ist auch zu sehen, dass molekulare Prozesse bei Frequenzen $> 10^3$ Hz sichtbar werden und streckenweise die Messsignale dominieren. Die schraffiert markierten Bereiche zeigen Plateaus im frequenzabhängigen Realteil σ' der komplexwertigen Leitfähigkeitsfunktion. Diese sind repräsentativ für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} .^[140]

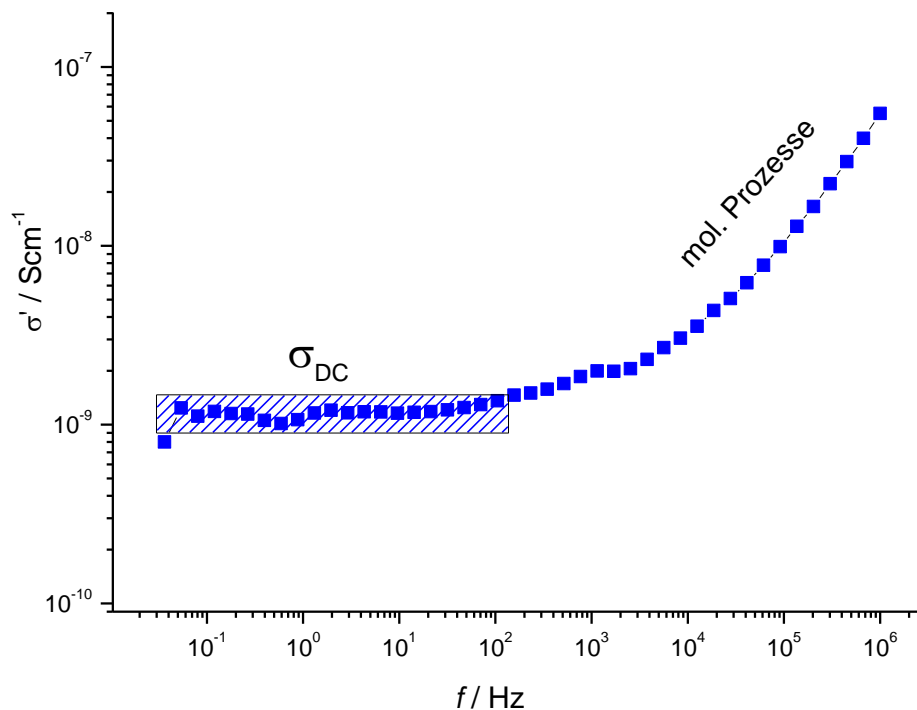


Abb. 3.53 Darstellung des Realteils der komplexen Leitfähigkeitsfunktion, ermittelt aus den Daten der vorangehenden Abbildung. Die schraffierte Markierung zeigt den Bereich der DC-Leitfähigkeit σ_{DC} .

Es ergibt sich entsprechend für das *in situ* dotierte ppANI eine DC-Leitfähigkeit von ca. 10^{-9} S/cm. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit den für ppPS ermittelten Werten (Kap. 3.1.3.6) und auch der molekulare Beitrag zur Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen deckt sich mit den Beobachtungen bei ppPS. Emeraldin, Leucoemeraldin und Pernigranilin werden in der Literatur DC-Leitfähigkeiten von um die 10^{-10} S/cm oder gar darunter zugeordnet, wobei lediglich mit bei Emeraldinsalz je nach Synthese und nachträglicher Behandlung Leitfähigkeiten zwischen fünf und tausend S/cm erreicht werden.^[10,53,54,56] Diese Werte stellen Spitzenwerte dar, die wie schon diskutiert stark von der Synthese abhängen. Dieses Niveau kann mit den hier behandelten ppANI-Filmen nicht erreicht werden, jedoch ist wie bei ppPS eine deutliche Ausbildung von resistiven Leitungsmechanismen existent.

Eine Absicherung der Zuordnung von Leitungs- und molekularen Prozessbereichen ist durch den Verlauf der komplexwertigen Dielektrizitätsfunktion möglich. Da beispielsweise dipolare und ionische Mechanismen, bedingt durch ihre spezifischen Resonanzen und Relaxationszeiten, ein spezifisches, frequenzabhängiges Verhalten aufweisen, kann anhand charakteristischer Verläufe der dielektrischen Permittivität ϵ' und des dielektrischen Verlustes ϵ'' eine frequenzdispersive Unterscheidung erfolgen. Wie bereits ausführlich in Kap. 3.1.3.6 erläutert wurde, können Bereiche, in denen der dielektrische Verlust in der Frequenzabhängigkeit eine Steigung von -1 aufweist, direkt dem ohmschen Verhalten und daher der DC-Leitfähigkeit zugeordnet werden. Dies ist auch für ppANI der Fall, was in Abb. 3.54 gezeigt ist. Die Zuordnung in Abb. 3.35 ist daher valide. Des Weiteren decken sich die Größenordnungen von ϵ' und ϵ'' für molekulare Prozesse mit den in der Literatur berichteten.^[139,140]

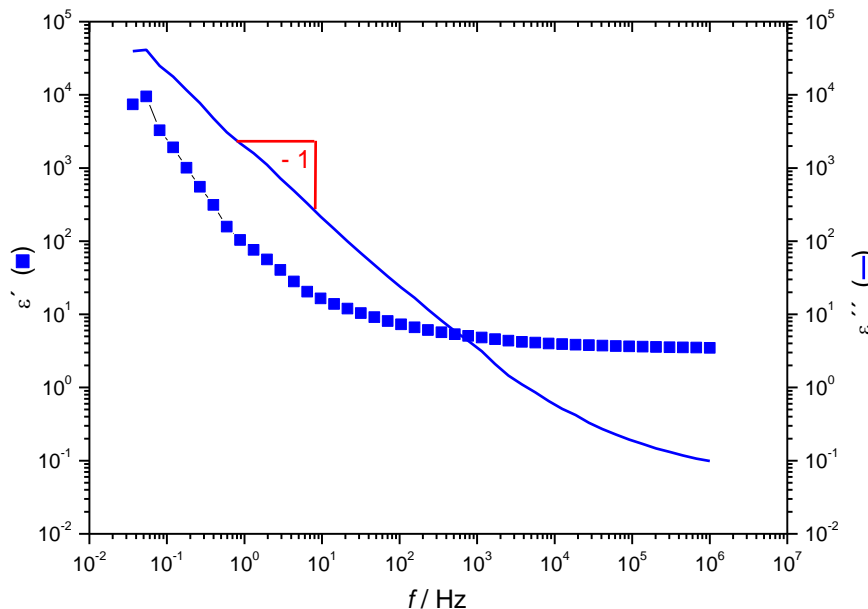


Abb. 3.54: Realteil ϵ' (Permittivität) und Imaginärteil ϵ'' (dielektrischer Verlust) der komplexen Dielektrizitätsfunktion, ermittelt aus den Daten der vorangehenden Abbildung. Das rote Steigungsdreieck markiert den Bereich, indem die Steigung -1 beträgt.

Durch die ausgeprägte Ähnlichkeit des Impedanz-, Phasenverschiebungs- und Dielektrizitätsverlaufs zu den Messergebnissen des dotierten Plasmapolyphenylensulfids ist von vergleichbaren Leitungsmechanismen auszugehen. Die Tatsache, dass sich die DC-Leitfähigkeiten der beiden Polymere decken, spricht stark für eine ähnliche Limitierung durch verfahrensspezifische Defekte. Eine polymerspezifische Leitfähigkeit im makroskopischen Sinn kann dadurch nicht ausgebildet werden. Diese Argumentation scheint gerade im Hinblick auf die enorme Bedeutung der Konformation und der Morphologie konventionell hergestellter Polymere bzgl. ihrer elektrischen Eigenschaften stichhaltig zu sein. Die entsprechende Diskussion wurde in den vorangehenden Kapiteln ausführlich behandelt. Ein Vergleich der elektrischen Eigenschaften zu denen des undotierten ppPS zeigt jedoch deutlich, dass die grundlegenden Voraussetzungen, nämlich die Ausbildung ohmscher Leitungsmechanismen, bei erfolgreicher Dotierung erfüllt sind. Die intermolekulare Wechselwirkung zur Ausbildung effektiv delocalisierter Ladungsträger stellt dabei den limitierenden Faktor dar.

3.2.3 Zusammenfassung

4-Iodanilin konnte erfolgreich mit einer großen Bandbreite von Plasmabedingungen polymerisiert werden. Durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen konnte für viele Synthesen eine sehr gute Retention der Precursorgrundstruktur belegt werden und eine Auswahl der besten Synthesebedingungen erfolgen. Wie erwartet, führten höhere CW-Leistungen zu einem beobachtbaren Verlust an Strukturtreue. Die *in situ*-Dotierung konnte durch das charakteristisch breite Signal der NH^+ -Funktionalität bewiesen werden. Polymerisate, welche mit den Parametern $P = 20 \text{ W}$, $DC = 1/20$ synthetisiert wurden, zeigten die besten Übereinstimmungen mit dem theoretisch erwarteten Optimum. Ausschlaggebend waren hierbei besonders die sehr guten Retentionen der Ring-, C-C- und C-H-Schwingungen des Aromaten, der Ph-N-, C=N und der *para*-substitutionsspezifischen Schwingungen. Die Ausprägung der NH^+ -spezifischen Schwingungen wurde ebenfalls berücksichtigt. Eine Kopf-Kopf-Bindung, welche zu Hydrazin-, Hydrazon-, oder Azoverknüpfungen führt, konnte schwingungsspektroskopisch ausgeschlossen werden. NMR-spektroskopisch konnten jedoch Spuren vom Benzidineinheiten nachgewiesen werden.

Der bereits erbrachte Beweis der Dotierung konnte über ^1H - sowie $^1\text{H}^{15}\text{N}$ -HSQC-Kernspinexperimente bestätigt werden. Es zeigten sich neben einer guten Retention des Aromaten klare Kopplungen zwischen positiviertem Stickstoff und den Iminprotonen. In Verbindung mit eindeutig negativen Elektronenspinresonanzexperimenten konnte die ausschließliche Bildung von Bipolaronen im NMR-Experiment bestätigt und der Oxidationsgrad zu 66% bestimmt werden. Das mit $P = 20 \text{ W}$ und $DC = 1/20$ synthetisierte *in situ*-dotierte ppANI weist dementsprechend eine Struktur zwischen Emeraldin und Pernigranilin auf (Abb. 3.55).

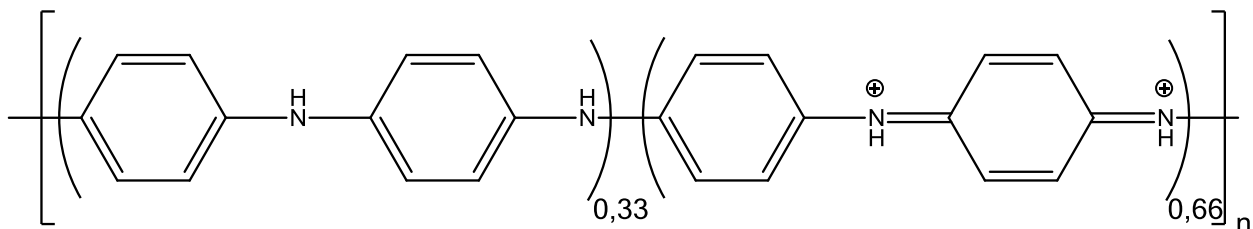


Abb. 3.55: Struktur des mit $P = 20 \text{ W}$ und $DC = 1/20$ synthetisierten, *in situ*-dotierten ppANI in der molekularen Darstellung des konventionellen Polyanilins.

Ergebnisse und Diskussion

Neben der guten Retention der Aromatenprotonen zeigten sich nur geringe Abweichungen in den Integralen, was für einen geringen Grad an Vernetzungen am Aromaten spricht. Diese sind im Vergleich zur *para*-Substitution jedoch marginal. Primäre Aminfunktionen als Endgruppen waren im Plasmapolymer IR- und NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar, was für eine quantitative Reaktionsführung spricht.

Durch UV-VIS-NIR-Untersuchungen wurden $\pi - \pi^*$ -Bandlücken zwischen 2,3 und 2,0 eV gefunden, wobei die entsprechenden Bipolaronenzustände spektroskopisch beobachtet werden konnten. Es zeigten sich abhängig von Leistung und duty cycle unterschiedliche Bandlücken, wodurch der direkte Einfluss vor allem des duty cycle auf den Aufbau der elektronischen Struktur gezeigt wurde. Die Bandlücke unter Berücksichtigung der Bipolaronenniveaus verringerte sich bei allen synthetisierten ppANI Filmen um exakt 0,8 eV auf 1,5 bis 1,2 eV. Das untere Bipolaronenniveau ist demnach stets 0,8 eV unter dem LUMO angesiedelt. Die beobachteten Übergänge konnten einem erlaubten indirekten Mechanismus zugeordnet werden. Eine weitgehende Delokalisierung der Ladungsträger durch eine effektive und weitreichende Wechselwirkung der Bipolaronen konnte nicht beobachtet werden.

Durch impedanzspektroskopische Messungen konnten eindeutig resistive Leitungsmechanismen mit sehr geringen Phasenverschiebungen von $\varphi \sim 5^\circ$ nachgewiesen werden. Dieses Verhalten ist dem des dotierten ppPS identisch und kann daher klar mit der erfolgreichen Dotierung in Verbindung gebracht werden.

Die Gleichstromleitfähigkeit blieb trotz erfolgreicher *in situ*-Dotierung und Nachweis ohmscher Leitungsmechanismen im Vergleich zu Emeraldinsalz (einige S/cm) mit 10^{-9} S/cm auf geringem Niveau. Dies ist zum einen dem nicht optimalen Oxidationsgrad von 50% geschuldet und zum anderen dem Auftreten von Strukturen die keine langreichweitige Wechselwirkung begünstigen. Es lassen sich jedoch Leitfähigkeitssteigerungen gegenüber konventioneller Emeraldinbase von einer und gegenüber plasmapolymerisiertem, undotiertem Anilin von 2 bis 3 Dekaden verzeichnen.

Gegenüber der Verwendung von 1,4-Dithiophenol konnte eine erhebliche Verbesserung der Verknüpfungsselektivität erzielt werden. Die *para*-Substitutionsstruktur am Aromaten konnte, ähnlich wie bei ppPS, in sehr hohem Umfang beibehalten werden. Die Anwesenheit von Iod brachte zudem nicht nur eine *in situ*-Dotierung, sondern sorgte zudem für eine vorteilhafte partielle Oxidation, analog dem für reguläres PANI berichteten Redoxverhalten.

4 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Anwendung der vorstrukturierten Precursoren 1,4-Dithiophenol und 4-Iodanilin und durch die gezielte Einstellung des Puls/Pause-Verhältnisses gepulster Niederdruckplasmen die selektive Polymerisation im PECVD-Verfahren erzielt werden konnte. Damit gelang erstmals die Synthese von strukturtreuen π -konjugierten Plasmapolymere.

Es konnten Filme mit hoher Präzision im einstelligen Nanometer- bis in den Mikrometerbereich abgeschieden werden, wobei die molekulare und morphologische Struktur trotz der sehr geringen Substanzmenge und niedriger Schichtdicke mit einer Reihe sich ergänzenden Methoden detailliert aufgeklärt werden konnte. Es ergaben sich für beide Precursoren eindeutig selektive *para*-Kopplungen mit nur marginalen Substitutionen am Aromaten und einer vollständigen Retention der aromatischen Grundstruktur. Diese errungenen Charakteristika stellen eine signifikante Weiterentwicklung der bisher bekannten und in der Literatur berichteten Synthese π -konjugierter Plasmapolymere dar.

Eine p-Dotierung konnte im Falle von Plasmapolyphenylsulfid durch den postsynthetischen Einfluss von Iod oder Eisen(III)-chlorid erreicht werden. Hierbei zeigten sich die Defizite des gewählten Precursors, wonach erst nach erfolgreicher Dotierung die exakte Stöchiometrie des Polyphenylsulfids erhalten wurde. Die Bildung von disulfidisch gebundenen Anteilen stellt einen erheblichen Nachteil dieses Precursors dar, da eine selektive Sulfidverlinkung im Plasmaprozess nicht erreicht werden konnte.

Dem Problem dieser unspezifischen Heteroatomkopplung wurde durch die Auswahl von 4-Iodanilin als Precursor begegnet, dessen Aktivierungs- und Reaktionsmöglichkeiten weiter eingeschränkt und damit spezifischer sind. Hierbei wurden definierte Strukturen gefunden, die mit dem klassisch synthetisierten Polymer vergleichbar zwischen Emeraldin und Pernigranilin einzuordnen sind. Unerwünschte Kopf-Kopf-beziehungsweise biatomare Verlinkungen, wie sie bei ppPS beobachtet wurden, konnten im ppANI in nur spurenhaf nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte eine *in situ*-Dotierung erreicht werden, die zur ausschließlichen Bildung von Bipolaronen führt.

Die elektrischen Leitungsmechanismen sind bei den synthetisierten undotierten Plasmapolymere vorwiegend kapazitiver Natur. Durch die Dotierung werden eindeutig ohmsche Mechanismen beobachtet, die mit 10^{-9} S/cm im unteren Bereich der sonst üblichen Leitfähigkeiten dotierter π -konjugierter Plasmapolymere liegen. Die Tatsache, dass sowohl Plasmapolyphenylensulfid undotiert/dotiert und *in situ*-dotiertes Plasmapolyanilin die gleiche Leitfähigkeit aufweisen, spricht für eine gleichsame Limitierung der makroskopischen Leitfähigkeit durch spezifische prozessbedingte Struktureigenschaften. Trotz nachweislich erfolgreicher Dotierung und Ausbildung ohmscher Leitungsprozesse wird die Ladungsträgerübertragung vermeintlich durch strukturbedingte Barrieren behindert. Dennoch ergeben sich gegenüber undotiertem Polyphenylensulfid und Polyanilin Leitfähigkeitssteigerungen von 7 - 8 Dekaden bzw. 2 - 3 Dekaden. Damit liegen die erhaltenen Filme im Leitfähigkeitsbereich von Halbleitern. Die thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit weist zudem ebenfalls Halbleiterverhalten auf.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Synthese π -konjugierter Plasmapolymere durch die gezielte Verwendung von vorstrukturierten Aromaten eine erhebliche Verbesserung der molekularen Polymerstruktur im Vergleich zu bislang synthetisierten Plasmapolymere mit sich bringt und dadurch dem Niveau nasschemisch präparierter Polymere sehr nahe kommt. Auch die nachträgliche Beeinflussung der elektronischen Struktur durch Dotierung oder durch *in situ*-Dotierung führt zu definierten Zuständen analog zu konventionellen π -konjugierten Polymeren. Strukturelle Besonderheiten im Plasmapolymer verhindern jedoch eine weitreichende

intermolekulare Wechselwirkung und Ausbildung lückenloser Bandstrukturen, sodass der Vorteil der definierten Molekularstruktur nicht zum Tragen kommt.

Um diesem Umstand zu begegnen sind weitere Untersuchungen der strukturbedingten Barrieren nötig. Nur durch das tiefere Verständnis über die fehlerhaften Ladungsträgerübertragungen können Anpassungen im Precusordesign oder der Plasmaparameter zielorientiert vorgenommen werden. Hierzu ermöglichen Ladungsträgermobilitätstests einen Einblick in die zeitabhängigen Transportmechanismen von photoinduzierten Ladungsträgern und lassen dadurch einen Rückschluss auf Lebensdauern und die Art der Deaktivierungsprozesse zu.^[189] Auch über weitere experimentelle Tests in Bezug auf die thermischen Auswirkungen auf Morphologie, Exziton-Wechselwirkungen und Leitfähigkeit könnten weitere Hinweise auf die vorliegenden Mechanismen gewonnen werden. Durch rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der abgeschiedenen Filme könnten zudem Hinweise auf etwa vorhandene Inselbildung gewonnen werden, die eine homogene Verteilung der elektrischen Eigenschaften im Material unterbinden würden.

Die entwickelten signifikanten Verbesserungen in der Synthese strukturtreuer π -konjugierter Plasmapolymere erhöhen die Chancen, dass Plasmapolymere näher an das Leistungsniveau konventionell synthetisierter Polymere herantreten. Hierdurch würden sich neuartige Möglichkeiten durch die direkte und pinhole freie Abscheidung auf verschiedensten Materialien und Geometrien ergeben, wonach auch kovalent gebundene Schichtstrukturen verschiedener organischer Halbleiter möglich wären. Denkbar sind hierzu beispielsweise direkt verbundene organische npn bzw. pnp Strukturen durch die abwechselnde Beschichtung eines Substrats mit dem jeweiligen Precursor.

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Im Folgenden sind die für Präparation, Analyse und Reinigung verwendeten Materialien, Lösungsmittel und Reagenzien aufgeführt:

Die verwendeten Chemikalien Acetonitril $\geq 99,9\%$, Ethanol $\geq 99,5\%$, D₆-DMSO 99,9 Atom% D, Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat $\geq 99,0\%$, Wasserstoffperoxidlösung 35%, Poly(1,4-phenylensulfid) $M_n \sim 10000$, 1,4-Dithiophenol 99%, sowie NaCl $\geq 99\%$ wurden von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland bezogen. Acetonitril 99,9% *extraDry* über Molekularsieb, Eisen(III)-chlorid 99%, Dichlormethan 99,8% *extraDry* über Molekularsieb, Diphenylsulfid 99% und Nitromethan $\geq 99\%$ wurde von Acros Organics BVBA, Geel, Belgien geliefert. Iod $\geq 99,9\%$, doppelt sublimiert, wurde von der Firma Merck, Darmstadt, Deutschland bezogen. Die eingesetzten Verbindungen Hexamethyldisiloxan $\geq 98\%$, Diphenylsulfid 98% und 4-Iodanilin 99% wurden von Acros Organics BVBA, Geel, Belgien bezogen. MilliQ-Wasser (18,2 MOhm) wurde mit einem MilliQ Plus 185 der Firma Merck, Darmstadt, Deutschland hergestellt. Thermo Fisher Scientific Germany Ltd., Bonn, Deutschland lieferte die bei der IRRAS verwendeten Glassubstrate (Menzel-Objektträger). Zur Reinigung der Glassubstrate verwendetes Hellmanex III wurde von der Firma Hellma GmbH, Müllheim, Deutschland geliefert.

5.2 Synthesen und Reaktionen

5.2.1 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Zur Plasmapolymersation (PECVD) wurde ein Pyrex-Glasreaktor aus Eigenanfertigung verwendet. Abb. 5.1 zeigt den verwendeten Aufbau und in Abb. 5.2 ist die schematische Darstellung illustriert. Es handelt sich um einen Downstreamreaktor, indem das

Prozessgas vertikal durch den aufrecht stehenden Reaktortubus strömt und orthogonal auf die Substratoberfläche trifft. Vorversuche haben gezeigt, dass es im Vergleich zu Reaktoren mit Substratanordnungen parallel zum Prozessgasstrom zu lateral homogenen Schichtstärkenaufbau und höheren Abscheideraten kommt.



Abb. 5.1: Foto des verwendeten Reaktors mit gezündetem Reinigungsplasma. Der Übersicht halber ist die beheizte Precursorzuleitung auf diesem Bild nicht installiert, der rote Pfeil markiert den Ort der Precursoreinspeisung.

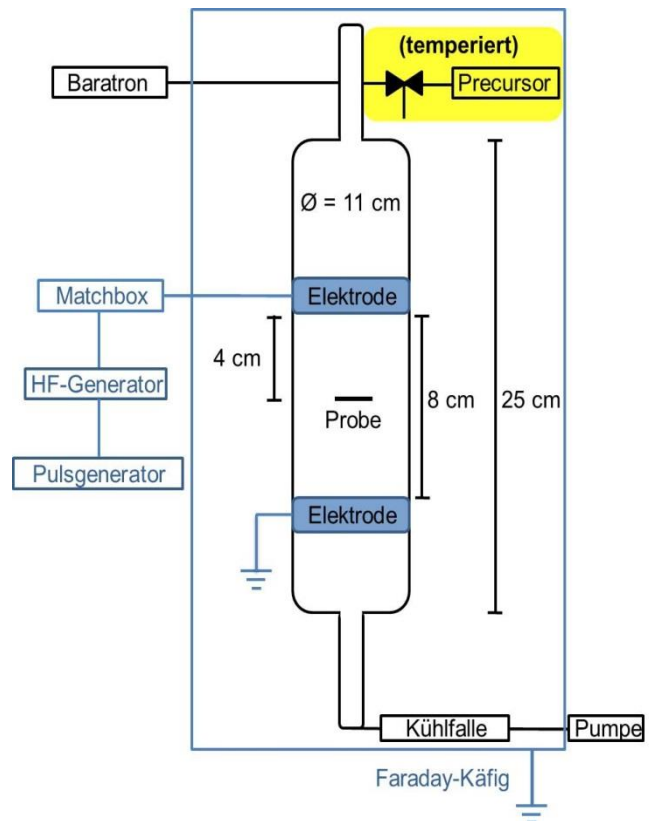


Abb. 5.2: Schema des verwendeten Reaktors. Gelb markierte Teile sind wie beschrieben temperiert.

Die Erzeugung des Plasmas wurde durch die kapazitive Einkopplung (siehe Kap. 1.2.1) von hochfrequenter Wechselspannung (HF) bewerkstelligt. Die HF wurde mit dem Generator RFG-300 von Coaxial Power Systems Ltd., Sussex, UK erzeugt. Die Impedanzanpassung der HF-Einkopplung wurde über die Matchbox MMN-300, ebenfalls Coaxial Power Systems Ltd., Sussex, UK vorgenommen. Der Pulsgenerator zum Pulsen der HF-Erzeugung wurde vom MPIP-Elektroniklabor hergestellt. Zur Messung des

Experimenteller Teil

Prozessgasdruckes im Reaktor wurde ein CERAVAC CTR 91 von Oerlikon Leybold Vakuum GmbH, Köln, Deutschland benutzt. Zur Vakuumerzeugung diente eine TRIVAC D16 BCS ebenfalls von Oerlikon Leybold. Die zu beschichtenden Substrate wurden mit einem aus Teflon gefertigten Halter von unten in den Reaktor auf die entsprechende Position gebracht.

Nach Experimenten mit anderen Precursoren oder Bedingungen wurde der Reaktor mit einem Reinigungsplasma und den Gasflüssen Argon 2 sccm, Sauerstoff 10 sccm und $P_{HF} = 150$ W CW für mindestens 30 min. behandelt.

Vor Beginn einer jeden Beschichtung wurde das Erreichen des Reaktorbasisdrucks von 1×10^{-4} mbar abgewartet, bevor der Precursorgasdruck eingestellt wurde. Die Vakuumpumpe blieb während aller Einstellungen und Beschichtungsvorgänge mit voller Pumpleistung angeschlossen. Der eingestellte Precursorgasdruck spiegelt somit einen Precursorgasfluss wider. Um den jeweils angegebenen Precursorgasdruck zu erreichen und um Kondensationen in der Precursordampfzuleitung zu vermeiden, musste der Precursor selbst und die dampfführenden Anlagenteile beheizt werden. Dies wurde im Falle des Precursor enthaltenen Rundkolbens mit einem Heizbad erreicht. Die Zuleitungen und Ventile wurden mit den selbstregelnden Heizbändern Quintherm ILL 85°C und ILM 100°C der Fa. Quintex GmbH, Lauda-Königshofen, Deutschland beheizt. Zur Stabilisierung der Temperatur wurden die beheizten Leitungen gegen die Umgebung thermisch isoliert.

Die eingesetzten Precursoren wurden vor deren Anwendung ohne Beheizung bei Raumtemperatur und 1×10^{-4} mbar für min. 30 min entgast.

5.2.1.1 Synthese von Plasmapolyphenylensulfid

Die in Kap. 5.2.1 beschriebene Anlage wurde zur Abscheidung von Plasmapolyphenylensulfid (ppPS) verwendet, wobei der Precursor auf 50°C geheizt wurde, um einen stabilen Dampfdruck von $5,5 \times 10^{-2}$ mbar zu erzielen. Die

dampfführenden Leitungen und Ventile wurden auf 85°C geheizt. In Tab. 5.1 sind die verwendeten Prozessparameter aufgeführt.

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P [W]	1	10	10	15	15	30	30	30	30	30	70
DC [ms/ms]	-	-	1/10	2/20	3/30	-	1/10	2/20	3/30	1/5	-
P_{eq} [W]	1	10	1	1,5	1,5	30	3	3	3	6	70

Tab. 5.1: Zur Polymerisation von 1,4-Dithiophenol verwendete Plasmaparameter. **P** = Einkoppelte HF-Leistung, **DC** = Duty cycle, **P_{eq}** = Äquivalentleistung.

IR Film, Lfd. Nr. 1 -10, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 700 m, 738 m, 813 vs (*p*-subst C_{ar}-H), 1010 s (C_{ar}-H), 1070 w (*sym* Ar-S), 1090 m (C_{ar}-C_{ar}), 1265 w (*asym* Ar-S), 1386 m (C_{ar}-C_{ar}), 1473 s (C_{ar}-C_{ar}), 1570 vw (C_{ar}-C_{ar}), 1887 w (C_{ar}-H), 2565 vw (S-H), 2800 – 3100 w (C-H).

IR Film, Lfd. Nr. 11, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 700 w, 738 w, 813 w (*p*-subst C_{ar}-H), 1010 vw (C_{ar}-H), 1070 vw (*sym* Ar-S), 1090 vw (C_{ar}-C_{ar}), 1473 w (C_{ar}-C_{ar}), 1570 vw (C_{ar}-C_{ar}), 1887 w (C_{ar}-H), 2800 – 3100 s (C-H).

Raman Film, Lfd. Nr. 3, 5 mW bei 488 nm, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1069 m (*sym* Ar-S), 1570 m (C_{ar}-C_{ar}).

XPS (200 W, Mg K α) Elementaranalyse (Durchschnittswerte Lfd. Nr.1 - 11):

[100%]: 71% C, 285 eV; 6% O 532 eV, 23% S, 164 eV.

Bandlücke aus shake-up: ~ 3,3 eV.

UV-VIS-NIR Film, Lfd. Nr. 1 – 10, λ_{\max} [nm]: 267, 345, 680 – 900.

Bandlücken: π -Polaron, Polaron- π^* = 2,2 – 2,8 eV.

π - π^* = 3,3 – 3,6 eV.

TGA Lfd. Nr. 7 (10,00 K/min, N₂):

T_{a1} = 200,8°C, T_{c1} = 256,8°C, T_{b1} = 312,6°C, Δm_{0-1} = ~ 30 %.

T_{a2} = 539,4°C, T_{c2} = 560,5°C, T_{b2} = 581,8°C, Δm_{1-2} = ~ 65 %.

Experimenteller Teil

DSC Lfd. Nr. 7 (10,00 K/min, N₂): $T_g = 53,0^\circ\text{C}$, $\Delta c_p = 0,196 \text{ J/gK}$.

GID Lfd. Nr. 6 ($E = 38 \text{ keV}$, $\alpha_i = 0,04^\circ$): 100% amorph.

IS Lfd. Nr. 7 ($U_{\text{RMS}} = 1 \text{ V}$, IDE): $\sigma_{\text{DC}} = 1 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$.

5.2.1.2 Synthese von in situ dotiertem Plasmapolyanilin

Die in Kap. 5.2.1 beschriebene Anlage wurde zur Abscheidung von Plasmapolyanilin (ppANI) verwendet, wobei der Precursor auf 75°C geheizt wurde um einen stabilen Dampfdruck von $5,5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ zu erzielen. Die dampfführenden Leitungen und Ventile wurden auf 100°C geheizt. In Tab. 5.2 sind die verwendeten Prozessparameter aufgeführt.

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
P [W]	1	5	10	10	20	20	20	30
DC [ms/ms]	-	-		1/10	1/10	2/10	1/20	-
P_{eq} [W]	1	5	10	1	2	4	1	30

Tab. 5.2: Zur Polymerisation von 4-Iodanilin verwendete Plasmaparameter. P = Eingekoppelte HF-Leistung, DC = Duty cycle, P_{eq} = Äquivalentleistung.

IR Film, Lfd. Nr. 1 – 3, 6, 8; $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 712 vw ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 817 m (p -subst $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1008 m, 1271 m (Ph-N), 1328 w (C=N), 1404 m, 1481 s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1581 m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$, N-H, C=N), 1619 m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$, N-H, C=N), 1700 - 2000 m (Obertöne Aromat), 2540 m ($\text{N}^+\text{-H}$), ~ 3000 vb m ($\text{N}^+\text{-H}$).

IR Film, Lfd. Nr. 4 - 5, 7; $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 712 s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 817 s (p -subst $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1008 m, 1271 m (Ph-N), 1328 m (C=N), 1404 m, 1481 s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1581 m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$, N-H, C=N), 1619 m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$, N-H, C=N), 1700 - 2000 m (Obertöne Aromat), 2540 m ($\text{N}^+\text{-H}$), ~ 3000 vb m ($\text{N}^+\text{-H}$).

$^1\text{H-NMR}$ Lfd. Nr. 7 (700 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]: 6,66 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Chinoid}}$), 7,07 (t, 2H, $J = 51,1$ Hz, N^+H), 7,15 – 7,50 (m, 8H, p -subst. Benzoid).

$^1\text{H}^{15}\text{N-HSQC-NMR}$ Lfd. Nr. 7 (700/70 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$)

^{15}N δ [ppm]: 19,0 (s, N^+H)

^1H δ [ppm]: 7,07 (d, $J = 70,1$ Hz, N^+H)

ESR Lfd. Nr. 7 (9,4 GHz): Negativ

UV-VIS-NIR Film, Lfd. Nr. 1, 5, 7; λ_{max} [nm]: 247, 300, 374, 560.

Bandlücken: π -Polaron = 1,2 – 1,5 eV.

π - π^* = 2,2 – 2,3 eV.

IS Lfd. Nr. 7 ($U_{\text{RMS}} = 1$ V, IDE): $\sigma_{\text{DC}} = 1 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$.

5.2.2 Synthese von ppHMDSO

Plasmapolymere von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) wurden als Haftvermittler für ppPS-Schichten (Kap. 3.1.2.2) untersucht. Die Synthese erfolgte im beschriebenen PECVD-Verfahren, jedoch ohne Temperierung des Precursors. Ebenso abweichend zu den beschriebenen Synthesen für Dithiophenol und 4-Iodanilin wurde hier neben der Einleitung des Precursors mit einem Druck von 0,1 mbar, 10 sccm Sauerstoff als Prozessgas zugeführt. Das Plasma wurde mit einer Leistung von 30 W CW für 5 Sekunden betrieben. Die Schichtdicke betrug $21,1 \pm 2,2$ nm.

IR Film, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 808 s (Si-CH₃), 850 s (Si-CH₃), 1123 vs br (Si-O-Si), 1270 s (Si-CH₃), 1405 w (Si-CH₃), 2962 w (CH₃).

Kontaktwinkel $\theta_{\text{ppHMDSO/Wasser}} = 97,0 \pm 2,0^\circ$

5.2.3 Iod-Dotierung von Plasmapolyphenylensulfid

Die dargestellten ppPS-Filme wurden zusammen mit ca. 5 g Iod im Exsikkator inkubiert. Der Exsikkator wurde evakuiert, bis eine merklich violette Atmosphäre entstand. Die Filme wurden so für mindestens 24 h gelagert, dabei verfärbten sich die Filme von schwach gelblich zu dunkel braun. Überschüssiges Iod wurde im Vakuum durch ständiges Abpumpen der überstehenden Atmosphäre über 30 min entfernt. Hierdurch verlor die beschriebene Verdunkelung der Filme leicht an Intensität.

Analyse der Synthese Nr. 6 $P = 30$ W, $DC = 1/10$ (Iod-dotiert):

IR Film, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 700 m, 738 m, 813 vs (*p*-subst $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 1010 s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 1070 br s (*sym* Ar-S), 1090 m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1265 s (*asym* Ar-S), 1386 m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1473 s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1570 m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 2800 – 3100 vw (C-H).

UV-VIS-NIR Film, λ_{max} [nm]: 290, 360.

IS ($U_{\text{RMS}} = 1$ V, IDE): $\sigma_{\text{DC}} = 1 \times 10^{-9}$ Scm^{-1} .

5.2.4 Eisen(III)-chlorid-Dotierung von Plasmapolyphenylensulfid

Zur Dotierung der ppPS-Filme wurde eine Mischung aus jeweils gesättigten und trockenen Eisen(III)-chlorid/Dichlormethan- und Eisen(III)-chlorid/Nitromethan-Lösungen verwendet. Die Konzentration belief sich dabei auf 10% Vol. Nitromethanlösung. Die Filme wurden für min. 2 h bei Raumtemperatur mit einem großen Überschuss an Dotierlösung durch Immersion behandelt und anschließend mit trockenem Dichlormethan gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Durch die Dotierung verfärbten sich die Filme dunkel braun bis schwarz.

Alle Arbeiten wurden in der Glovebox unter trockener Schutzgasatmosphäre mit einer Wasserkonzentration von < 1 ppm durchgeführt.

Analyse der Synthese Nr. 6 P = 30 W, DC = 1/10 (Eisen(III)-chlorid-dotiert):

XPS (200 W, Mg K α) Elementaranalyse (Durchschnittswerte):

[100%] 68% C, 285 eV; 9% O 532 eV; 10% S, 164 eV; 2% Fe, 715 eV; 11% Cl, 198 eV.

Bandlücke aus shake-up: ~ 1,5 eV.

UV-VIS-NIR Film, λ_{\max} [nm]: Quasi stetiger Extinktionsabfall ohne charakteristische Absorptionen.

IS ($U_{\text{RMS}} = 1 \text{ V}$, IDE): $\sigma_{\text{DC}} = 3 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$.

5.3 Analytik und Charakterisierung

5.3.1 Schichtdickenbestimmung

Zur Schichtdickenmessung wurde die Methode der Oberflächenprofilometrie verwendet. Die beschichteten Substrate wurden mit einer Kanüle gekratzt und die Schichtdicke mit einem Tencor P-16+ Profilometer der Firma KLA-Tencor, Milpitas, Kanada vermessen. Abtastrate = 100 Hz, Geschwindigkeit = 20 $\mu\text{m/s}$, Tastlast = 2 mg. Alle Messungen wurden als Dreifachbestimmungen durchgeführt und der gemittelte Wert verwendet.

5.3.2 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Die für Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) verwendeten Substrate (Objekträger) wurden gründlich mit handelsüblicher Seifenlösung gewaschen, mit Wasser gespült und anschließend 15 min bei 55 °C in 2%iger Hellmanex[®]-Lösung im Ultraschallbad gereinigt. Die Substrate wurden mit MilliQ-Wasser gespült und weitere 15 min bei 55 °C in MilliQ-Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Substrate mit Ethanol gewaschen und im trockenen und gefilterten Stickstoffstrom getrocknet. Die gereinigten Glassubstrate wurden mit dem thermischen Bedampfer AUTO 306 der Firma EDWARDS, Sussex, UK mit 1,5 nm Chrom als Kontaktschicht und

Experimenteller Teil

80,0 nm Gold als Reflexionsschicht bedampft. Die polymerbeschichteten IRRAS-Substrate wurden mit einem Nicolet Magna 850 der Firma Thermo Fisher Scientific Germany Ltd., Bonn, Deutschland vermessen. Der Einfallswinkel zum Substrat betrug 5°. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Messwerte wurden als Extinktionen erfasst. Das Spektrum eines unbeschichteten Substrats wurde von den Probenspektren zur Hintergrundkorrektur subtrahiert. Zur Auswertung wurde die Software Omnic V.7.2 verwendet.

5.3.3 Raman-Spektroskopie

Ramanspektroskopische Untersuchungen wurden an den bereits mittels IRRAS-Proben in Reflexion unter Anleitung von Hans-Jörg Menges (MPIP-Mainz) an einem SENTERRA RamanScope der Fa. Bruker Corporation, Billerica, USA vorgenommen. Es wurden Spektren mit den folgenden Wellenlängen und Leistungen aufgenommen: 488 nm 2, 5, und 20 mW, 785 nm 1 mW, 9394,8 nm 510 mW.

5.3.4 UV-VIS-NIR-Spektroskopie

UV-VIS-NIR-Spektren wurden an einem Lambda 900 der Fa. Perkin Elmer, Waltham, USA aufgenommen. Filme wurden mit ca. 50 nm Schichtdicke direkt auf Quarzsubstraten abgeschieden und in Transmission vermessen. Vorab erfolgte die Aufnahme eines unbeschichteten Quarzsubstrates, dessen Spektrum zur Hintergrundkorrektur von den Probenspektren subtrahiert wurde.

5.3.5 Kernspinresonanzspektroskopie

^1H -NMR und $^1\text{H}^{15}\text{N}$ -HSQC Spektren wurden von Dr. Manfred Wagner (MPIP-Mainz) an einem Avance 700 der Firma Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Deutschland aufgenommen. ^1H -Spektren wurden mit 700 MHz aufgenommen, wobei die

korrespondierende Messfrequenz der ^{15}N -Kerne 70 MHz betrug. Alle Messungen wurden bei 298 K durchgeführt. Kalibriert wurde auf das Signal des verwendeten deuterierten Lösungsmittels.

Die vermessene Plasmapolymereprobe wurde von einem einstündig beschichteten IRRAS-Substrat durch Lösen in D_6 -DMSO gewonnen.

Zur Auswertung wurde die Software Bruker TopSpin 3.0 verwendet.

5.3.6 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die in Kap. 5.3.5 beschriebene NMR-Probe wurde durch Abdampfen bei ca. 50°C unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der ESR Messung zugeführt. Hierzu wurde die Substanz in Toluol dispergiert und in einer Kapillare vermessen. Die ESR-Untersuchungen wurden an einem MiniScope MS200 (X-band, 9.4 GHz CW) der Fa. Magnettech GmbH, Berlin, Deutschland getätigt.

5.3.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die vermessenen Plasmapolymerefilme wurden in voneinander unabhängigen Beschichtungsdurchgängen als Duplikat auf Teflonsubstraten hergestellt, welche zuvor in einer Mischung aus 50% Vol. Wasserstoffperoxid (35%ige Lösung) in konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, mit MilliQ-Wasser gespült und sorgfältig getrocknet wurden. Die Beschichtungszeiten beliefen sich bei der Verwendung von CW-Plasmen auf 10 min. und bei Verwendung von gepulsten Plasmen auf 20 min. Hieraus ergaben sich jeweils Schichtdicken von ca. 200 nm. Die Proben wurden bis zur Vermessung unter trockener Argonatmosphäre aufbewahrt. Die feuchtigkeitsempfindlichen dotierten Proben wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre auf den Probenhalter montiert und rasch in die Vakuumkammer des Spektrometers eingesetzt. Die Messungen wurden an einem SPECS SAGE Spektrometer mit einer Mg $K\alpha$ -Strahlungsquelle ($E = 1253,6\text{ eV}$

(polychromatisch), 10 kV, 20 mA) und einem Phoibos 150 Analysator mit MCD-9 Detektor unter Anleitung von Dr. Andrew Micheltmore am Mawson Institute der University of South Australia, Adelaide durchgeführt. Der take off-Winkel betrug 90° gegenüber der Probenoberfläche. Die anwesenden Elemente wurden in den Surveyspektren identifiziert und die Flächenintegrale unter den Photoelektronensignalen zur Berechnung der atomaren Anteile genutzt. Hierbei wurden die Empfindlichkeitsfaktoren aus der Wagner-Tabelle zugrunde gelegt.^[190] Die hochaufgelösten Spektren wurden in Bezug zum aromatischen C1s-Signal bei 284.7 eV shift-korrigiert und ein linearer Hintergrund subtrahiert.^[105,191] Der Fit der Spektren wurde unter Berücksichtigung der gerätespezifischen Auflösung getätigt, sodass die FWHM's von C1s = $\sim 1,4$ eV; S2p = $\sim 1,5$ eV; Fe2p = $\sim 2,0$ eV verwendet wurde und die Linienform einer 1:1 Gauß-Lorentz Mischfunktion entsprach. Auswertung und Fitten wurde mit der Software Casa XPS V.2.3.14dev38 durchgeführt.

Das Fitten der hochaufgelösten C1s, S2p und Fe2p Spektren wurde anhand der in der Literatur aufgeführten Bindungsenergien für die einzelnen Spezies durchgeführt. Falls nicht anders beschrieben, wurden die C1s-^[105,192,193], S2p-^[37,107,193-201] und Fe2p-^[109,110,112] Spektren mit den Parametern der hier angegebenen Literatur gefittet. Zusätzlich zu den angegebenen Manuskripten wurden für Untersuchungen des shake-ups^[113-116,202] und des Valenzbandes^[113] ausführlichere Literatur verwendet.

5.3.8 Vierpunktwiderstandsmessungen

Messversuche via Vierpunktwiderstandsmessungen wurden an Filmen auf Glassubstraten mit Schichtdicken > 500 nm mit einem Messkopf der Fa. Jandel Engineering Ltd. Linslade, UK unternommen. Der Messspitzenabstand betrug 0,636 mm. Die Messspitzen (Wolframcarbid) hatten einen Radius von 300 μm . Als Messgerät fungierte ein Keithley 2700 der Fa. Keithley Instruments Inc., Cleveland, USA.

5.3.9 Impedanzspektroskopie

Alle Messungen wurden unter Anleitung von Dr. Konstantinos Mpoukouvalas mittels Interdigitalelektroden (IDE) (Abb. 5.3, entwickelt und produziert vom Fraunhofer ICT-IMM) durchgeführt. Temperaturabhängige Messungen wurden an einem Alpha High Resolution Dielectric Analyzer der Fa. Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG Hundsangen, Deutschland durchgeführt. Die Temperatur wurde durch einen Novocontrol Quatro Cryosystem geregelt. Alle weiteren Messungen wurden am Fraunhofer ICT-IMM an einem Alpha-A High Performance Frequency Analyzer der Fa. Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG Hundsangen, Deutschland durchgeführt.

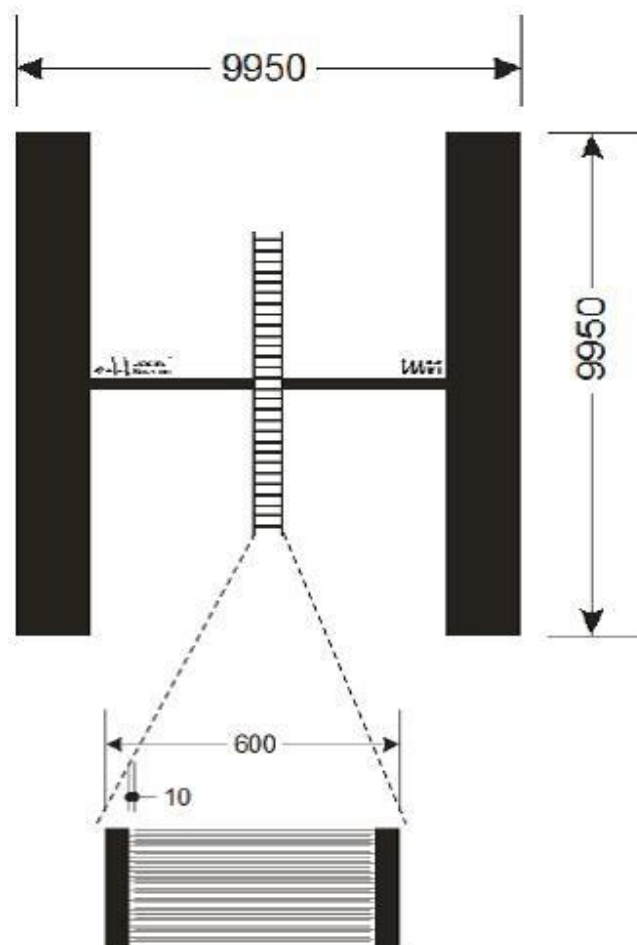


Abb. 5.3: Schema und Abmessungen in μm der verwendeten Interdigitalelektroden, welche am Fraunhofer ICT-IMM entwickelt und gefertigt wurden. Die Fingerbreite beträgt $1,2 \mu\text{m}$ und der Abstand zwischen den Fingern $3,8 \mu\text{m}$. Die Fingerkontaktierungsbalken haben eine Breite von $50 \mu\text{m}$. Die Materialstärke der Finger und der Leiterbahnen setzt sich aus 10 nm Titan als Adhäsionsschicht und 200 nm Gold zusammen. (Das Schema wurde mit freundlicher Genehmigung des Fraunhofer ICT-IMM aus der Produktdokumentation übernommen)

Experimenteller Teil

Alle Messungen wurden unter Verwendung einer Prüfspannung von $U = 1 \text{ V}$ durchgeführt. Tests zum prüfspannungsabhängigen Verhalten wurden zwischen 0,1 und 50 V durchgeführt. In Abb. 5.4 ist die mittig beschichtete IDE dargestellt, welche durch zwei vergoldete Messingklemmen kontaktiert ist. Das Polymer wurde direkt auf die IDE abgeschieden, wobei die Schichtdicke des Polymerfilms stets zwischen 750-1100 nm betrug. Die Kontaktierungsfelder wurden während der Beschichtung abgeklebt und nach Entfernen des Klebebandes mit Ethanol gereinigt. Temperaturabhängige Messungen wurden in einem metallenen Zylinder unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Vermessung der Eisen(III)-chlorid-dotierten Probe wurde in einem abgedichteten Glasgefäß unter trockener Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle weiteren Proben wurden unter Umgebungsbedingungen vermessen.



Abb. 5.4: Beschichtete und im Probenhalter kontaktierte IDE.

5.3.10 Thermogravimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie

Die für TGA und DSC erforderliche Substanzmenge wurde durch eine Langzeitbeschichtung von ca. vier Stunden gewonnen. ppPS ist in keinem gängigen Lösungsmittel löslich und somit durch Ablösen von einem Substrat nicht zu gewinnen. Ein mechanisches Ablösen durch Schaben war aufgrund der sehr geringen Schichtdicke ebenfalls nicht möglich, zudem ergibt sich die Gefahr der Kontamination durch das Substratmaterial, welches ebenfalls abrasiv angegriffen wird. Um diesen

Umständen zu begegnen, wurde ein großflächiges Kochsalzsubstrat gefertigt: Ein feinporiger, ethanolgereinigter ca. 60 mm langer und 35 mm breiter Schaumstoffstreifen wurde senkrecht in den Boden einer Kochsalz gefüllten Plastikpetrischale $\varnothing = 35$ mm eingesetzt und mit einer Kochsalz/MilliQ-Wasser-Paste bestrichen, sodass die gesamte Oberfläche mit min. 1 mm Salz bedeckt war. Der kochsalzgefüllte Boden wurde mit MilliQ-Wasser befeuchtet und das gesamte Gebilde im Vakuum getrocknet. Es entstand eine stabile und geschlossene Salzkruste, die beschichtet und anschließend vom Schaumstoff entfernt wurde. Das Salz wurde quantitativ mit MilliQ-Wasser gelöst und das aufschwimmende Polymer separiert. Nach mehrfachem Waschen mit MilliQ-Wasser und anschließendem Trocknen im Vakuum, wurde das gewonnene Material der TGA- und DSC-Messung zugeführt.

Thermogravimetrische Messungen wurden von Servicepersonal am TGA851 der Firma Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland durchgeführt. Es wurde ein Temperaturprogramm von 25,0 - 900,0 °C mit 10,00 K / min durchfahren. Der Stickstoffstrom belief sich auf 50,0 ml/min. Die Messpunkte wurden sekundlich erfasst.

DSC-Analysen wurden von Servicepersonal an einem DSC823 der Firma Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland vermessen.

Es wurde das Temperaturprogramm $-140,0^{\circ}\text{C} \rightarrow 200,0^{\circ}\text{C} \rightarrow -140,0^{\circ}\text{C} \rightarrow 200,0^{\circ}\text{C}$ mit 10,00 K / min durchlaufen. Der Stickstoffstrom belief sich auf 30,0 ml/min. Messpunkte wurden sekundlich erfasst.

5.3.11 Massenspektrometrie FD und ESI

FD-MS Messungen wurden von Frau Michelle Beuchel an einem VG ZAB2 SE FPD Sectorfield MS der Fa. Fisons Instruments, Ipswich, UK verwendet.

ESI-MS Messungen wurden an einem Q-ToF Ultima der Fa, Waters, Milford, USA von Servicepersonal durchgeführt.

Der vermessene Reaktionsansatz bestand aus einer Mischung von 0,1 g Diphenyldisulphid in 5 ml der in Kap. 5.2.4 beschriebenen Dotierungslösung. Die

Mischung wurde 30 min unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt, mit MilliQ-Wasser gequench und mit 3 mal 5 ml Dichlormethan extrahiert. Das Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und 1:50 in Dichlormethan verdünnt vermessen. Proben für ESI-MS Messungen wurden mit Trifluoressigsäure angesäuert.

5.3.12 Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall

Röntgendiffraktometriemessungen mit streifendem Einfall wurden von Dr. Markus Mezger (MPIP-Mainz) am European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) ID15C in Grenoble vermessen. Einfallswinkel $\alpha_i = 0,04^\circ$ und Photonenenergie $E = 38 \text{ keV}$. Vermessen wurde ein mit $P = 30 \text{ W}$ CW synthetisierter ppPS Film, Schichtdicke $d = 60 \text{ nm}$, abgeschieden auf einem polierten Siliciumwafer.

5.3.13 Cyclovoltammetrie

Die für CV-Messungen verwendeten Filme wurden auf IRRAS-Substraten abgeschieden und unter einer selbst angefertigten, dicht aufliegenden Teflonzelle eingespannt. Die erfasste Filmfläche war kreisförmig und hatte einen Durchmesser von $\varnothing = 6 \text{ mm}$. Der Elektrolytüberstand hatte ein Volumen von 5 ml und stand im Kontakt mit einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Ag/Ag^+ -Referenzelektrode. Als Arbeitselektrode diente die Goldschicht des IRRAS-Substrats. Die Kontaktierung erfolgte an einer während der Beschichtung maskierten und daher unbeschichteten Ecke des Substrats. Der verwendete Elektrolyt war eine 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung in extra trockenem Acetonitril. Die Referenzelektrode war eine RE-7 aus dem Hause ALS & Co. Ltd, Tokyo, Japan und beinhaltete den identischen nichtwässrigen Elektrolyten, der in den Messungen benutzt wurde, mit einem zusätzlichen Gehalt an 0,01 M AgNO_3 . Die Elektrolytlösungen wurden unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox hergestellt. Die Zelle wurde nach jeder Messung in einer Mischung aus 50% Vol. Wasserstoffperoxid (35%ige Lösung) und

konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, mit MilliQ-Wasser gespült und sorgfältig getrocknet.

Vor jeder Messung wurde die Elektrolytlösung in der fertig installierten Zelle durch den 20 minütigen Argoneintrag von Sauerstoff und anderen gelösten Gasen befreit. Jede Messung wurde bei Raumtemperatur und den jeweils angegebenen Spannungen und Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt.

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre mit einem AUTOLAB PGSTAT 30 der Fa. Metrohm Autolab BV, Utrecht, Niederlande durchgeführt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Nguyen, T.-Q.; Yee, R. Y.; Schwartz, B. J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, *144*, 21.
- [2] Pihan, S. A.; Tsukruk, T.; Förch, R. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *203*, 1856.
- [3] Hegemann, D.; Brunner, H.; Oehr, C. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, *208*, 281.
- [4] Fridman, A. *Plasma Chemistry*; 1. Edition.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2008.
- [5] Rehahn, M. *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.
- [6] Matsen, F. A. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 5243.
- [7] Mulliken, R. S.; Parr, R. G. *The Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 1271.
- [8] Hoffmann, R. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 1397.
- [9] Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Mondeshki, M.; Piris, J.; Schnell, I.; Müllen, K. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3634.
- [10] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *88*, 317.
- [11] Ko, D.-H.; Min, K. *Polymer Engineering & Science* **1994**, *34*, 1564.
- [12] Monkenbusch, M. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, *3*, 601.
- [13] Xia, Y.; Sun, K.; Ouyang, J. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2436.
- [14] Clarke, T. C.; Kanazawa, K. K.; Lee, V. Y.; Rabolt, J. F.; Reynolds, J. R.; Street, G. B. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 117.
- [15] Frommer, J. E. *Accounts of Chemical Research* **1986**, *19*, 2.
- [16] MacDiarmid, A. G. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2581.
- [17] Heeger, A. J. *Reviews of Modern Physics* **2001**, *73*, 681.
- [18] Parker, D.; Bussink, J.; van de Grampel, H. T.; Wheatley, G. W.; Dorf, E.-U.; Ostlinning, E.; Reinking, K. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
- [19] Keim, W. *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*; Wiley, 2012.
- [20] Rahate Ashok, S.; Nemade Kailash, R.; Waghuley Sandeep, A. In *Reviews in Chemical Engineering* 2013; Vol. 29, p 471.
- [21] Lenz, R. W.; Handlovits, C. E. *Journal of Polymer Science* **1960**, *43*, 167.
- [22] Lenz, R. W.; Handlovits, C. E.; Smith, H. A. *Journal of Polymer Science* **1962**, *58*, 351.
- [23] Ding, Y.; Hay, A. S. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1849.
- [24] Ding, Y.; Hay, A. S. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5612.
- [25] Ding, Y.; Hay, A. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4811.
- [26] Tsuchida, E.; Yamamoto, K.; Nishide, H.; Yoshida, S.; Jikei, M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2101.

- [27] Brady, D. G. *Journal of Applied Polymer Science* **1976**, *20*, 2541.
- [28] Laakso, J.; Österholm, J. E.; Lindberg, J. J. *Polymer Bulletin* **1987**, *18*, 195.
- [29] Rubner, M.; Cukor, P.; Jopson, H.; Deits, W. *Journal of Electronic Materials* **1982**, *11*, 261.
- [30] Tsutsui, T.; Nitta, N.; Saito, S. *Journal of Applied Physics* **1985**, *57*, 5367.
- [31] Schwedt, G. *Plastisch, Elastisch, und Fantastisch: Ohne Kunststoffe Geht es Nicht*; Wiley, 2013.
- [32] Schulze, C.; Google Patents: 2013, <http://www.google.ca/patents/WO2013020552A1?cl=de>.
- [33] Giro, R.; Galvão, D. S. *International Journal of Quantum Chemistry* **2003**, *95*, 252.
- [34] Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R.; Nicolas, G.; Durand, P. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 371.
- [35] Tsukamoto, J.; Fukuda, S.; Tanaka, K.; Yamabe, T. *Synthetic Metals* **1987**, *17*, 673.
- [36] Hammer, R. E.; Sando, K. M. *Chemical Physics Letters* **1987**, *142*, 48.
- [37] Riga, J.; Snauwaert, P.; De Pryck, A.; Lazzaroni, R.; Boutique, J. P.; Verbist, J. J.; Brédas, J. L.; André, J. M.; Taliani, C. *Synthetic Metals* **1987**, *21*, 223.
- [38] Bredas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6555.
- [39] Bretas, R. E. S.; De Jesus, M. C. B.; Lunardi, G. J. *J Mater Sci* **1992**, *27*, 2345.
- [40] Crecelius, G.; Fink, J.; Ritsko, J. J.; Stamm, M.; Freund, H. J.; Gonska, H. *Physical Review B* **1983**, *28*, 1802.
- [41] D'Ilario, L.; Martinelli, A.; Piozzi, A. *European Polymer Journal* **1992**, *28*, 643.
- [42] Jenekhe, S. A.; Johnson, P. O. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4419.
- [43] Yun, M. S.; Yoshino, K. *Journal of Applied Physics* **1985**, *58*, 1950.
- [44] Baughman, R. H.; Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Eisenbaumer, R. L.; Shacklette, L. W. *Chemical Reviews* **1982**, *82*, 209.
- [45] Shacklette, L. W.; Eisenbaumer, R. L.; Chance, R. R.; Eckhardt, H.; Frommer, J. E.; Baughman, R. H. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *75*, 1919.
- [46] Devreux, F.; Genoud, F.; Nechtschein, M.; Villeret, B. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers*; Kuzmany, H., Mehring, M., Roth, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 1987; Vol. 76, p 270.
- [47] Bredas, J. L.; Street, G. B. *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18*, 309.
- [48] Syed, A. A.; Dinesan, M. K. *Talanta* **1991**, *38*, 815.
- [49] Ndangili, P. M.; Molapo, K. M.; Ajayi, R. F.; Mbambisa, G.; Mailu, S. M.; Njomo, N.; Masikini, M.; Baker, P.; Iwuoha, E. I. *Int. J. Electrochem. Sci* **2012**, *7*, 11859
- [50] Sapurina, I.; Stejskal, J. *Polymer International* **2008**, *57*, 1295.
- [51] Asturias, G. E.; MacDiarmid, A. G.; McCall, R. P.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 157.

- [52] Macdiarmid, A. G.; Chiang, J.-C.; Halpern, M.; Huang, W.-S.; Mu, S.-L.; Nanaxakkara, L. D.; Wu, S. W.; Yaniger, S. I. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, 121, 173.
- [53] Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synthetic Metals* **1990**, 36, 139.
- [54] Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1987**, 18, 285.
- [55] Ray, A.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1989**, 29, 151.
- [56] Gomes, E.; Oliveira, M. *Am J Polym Sci* **2012**, 2.
- [57] Stafström, S.; Brédas, J. L.; Epstein, A. J.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1987**, 59, 1464.
- [58] Franz, G. *Vakuum in Forschung und Praxis* **1991**, 3, 274.
- [59] Ichimaru, S. *Statistical Plasma Physics, Volume I: Basic Principles*; Addison-Wesley, 1992.
- [60] Soll, C. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2000.
- [61] Duque, L.; Queralto, N.; Francesch, L.; Bumbu, G. G.; Borros, S.; Berger, R.; Förch, R. *Plasma Processes and Polymers* **2010**, 7, 915.
- [62] Francesch, L.; Borros, S.; Knoll, W.; Förch, R. *Langmuir* **2007**, 23, 3927.
- [63] Francesch, L.; Garreta, E.; Balcells, M.; Edelman, E. R.; Borrós, S. *Plasma Processes and Polymers* **2005**, 2, 605.
- [64] Queralto, N.; Bumbu, G. G.; Francesch, L.; Knoll, W.; Borros, S.; Berger, R.; Förch, R. *Plasma Processes and Polymers* **2007**, 4, S790.
- [65] Lejeune, M.; Brétagnol, F.; Ceccone, G.; Colpo, P.; Rossi, F. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 5902.
- [66] Choukourov, A.; Biederman, H.; Slavinska, D.; Hanley, L.; Grinevich, A.; Boldryeva, H.; Mackova, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 23086.
- [67] Jenkins, A. T. A.; Hu, J.; Wang, Y. Z.; Schiller, S.; Foerch, R.; Knoll, W. *Langmuir* **2000**, 16, 6381.
- [68] Bedrich, M. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- [69] Berger, R.; Cheng, Y.; Förch, R.; Gotsmann, B.; Gutmann, J. S.; Pakula, T.; Rietzler, U.; Schärfl, W.; Schmidt, M.; Strack, A.; Windeln, J.; Butt, H. J. *Langmuir* **2007**, 23, 3150.
- [70] Lotz, A. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2009.
- [71] Dilsiz, N.; Akovali, G. *Polymer* **1996**, 37, 333.
- [72] Chang, C.-C.; Chang, Y.-H.; Hwang, K.-C.; Jou, J.-H.; Yang, A. C. M. *Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 215.
- [73] Zhao, X.-Y.; Wang, M.-Z.; Xiao, J.-J.; Wang, Z. *Plasma Processes and Polymers* **2006**, 3, 333.
- [74] Kim, T.-W.; Lee, J.-H.; Back, J.-W.; Jung, W.-G.; Kim, J.-Y. *Macromol. Res.* **2009**, 17, 31.
- [75] Xie, X.; Oelhafen, P. *Thin Solid Films* **1996**, 278, 118.
- [76] Duval, M.; Théorêt, A. *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, 17, 527.
- [77] Bhanthumnavin, W.; Kamphiranon, P.; Paosawatyanong, B. *Advanced Materials Research* **2008**, 55-57, 61.

- [78] Xie, X.; Thiele, J. U.; Steiner, R.; Oelhafen, P. *Synthetic Metals* **1994**, *63*, 221.
- [79] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie*; Wiley VCH Verlag GmbH, 2005.
- [80] Takai, Y.; Inoue, M.; Mizutani, T.; Ieda, M. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1985**, *18*, 1637.
- [81] Mackie, N. M.; Castner, D. G.; Fisher, E. R. *Langmuir* **1998**, *14*, 1227.
- [82] Debarnot, D.; Mérian, T.; Poncin-Epaillard, F. *Plasma Chem Plasma Process* **2011**, *31*, 217.
- [83] Gong, X.; Dai, L.; Mau, A. W. H.; Griesser, H. J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 633.
- [84] Cruz, G. J.; Morales, J.; Castillo-Ortega, M. M.; Olayo, R. *Synthetic Metals* **1997**, *88*, 213.
- [85] Bhat, N. V.; Joshi, N. V. *Plasma Chem Plasma Process* **1994**, *14*, 151.
- [86] Ryan, M. E.; Hynes, A. M.; Wheale, S. H.; Badyal, J. P. S.; Hardacre, C.; Ormerod, R. M. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 916.
- [87] Munro, H. S.; Ward, R. J.; Khor, E. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1990**, *28*, 923.
- [88] Khor, E.; Munro, H. S.; Ward, R. J. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1990**, *199*, 148.
- [89] Kruse, A.; Baalman, A.; Budden, W.; Schlett, V.; Hennecke, M. *Surface and Coatings Technology* **1993**, *59*, 359.
- [90] Kruse, A.; Schlett, V.; Baalman, A.; Hennecke, M. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1993**, *346*, 284.
- [91] Tu, D. M.; Zhuang, G. P.; Kao, K. C. *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, *43*, 1625.
- [92] Seoul, C.; Song, W.-J. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2001**, *12*, 51.
- [93] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, USA, 2004.
- [94] Luo, Y.-R. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*; CRC Press: Boca Raton, USA, 2003.
- [95] Oxtoby, D. W.; Gillis, H. P.; Champion, A. *Principles of Modern Chemistry*; 7. Edition.; Brooks/Cole: Belmont, USA, 2012.
- [96] Utz Bruce, R.; Friedman, S.; Soboczenski Steven, K. In *Fossil Fuels Utilization*; American Chemical Society: 1986; Vol. 319, p 51.
- [97] Bottenbruch, L. *Technische Thermoplaste: Hochleistungskunststoffe*; Carl Hanser Verlag: München, 1994.
- [98] SDBSWeb; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/;](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/) (zugegriffen am 25.01.2013).
- [99] Zimmerman, D. A.; Koenig, J. L.; Ishida, H. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51*, 2397.
- [100] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*; 5. Aufl.; Springer-Verlag: Berlin, 2010.
- [101] Piaggio, P.; Musso, G.; Dellepiane, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4187.

- [102] Rabek, J. F.; Lucki, J.; Qu, B. J.; Shi, W. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 836.
- [103] Scholl, R.; Seer, C. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1912**, *394*, 111.
- [104] Friend, R. H.; Giles, J. R. M. *Synthetic Metals* **1985**, *10*, 377.
- [105] Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers; The Scienta ESCA300 Database*; 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, England, 1992.
- [106] Friedrich, J. *Plasma Processes and Polymers* **2011**, *8*, 783.
- [107] Tsukamoto, J.; Matsumura, K. *Japanese Journal of Applied Physics*, *24*, 974.
- [108] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, USA, 1979.
- [109] Grosvenor, A. P.; Kobe, B. A.; Biesinger, M. C.; McIntyre, N. S. *Surface and Interface Analysis* **2004**, *36*, 1564.
- [110] Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 2717.
- [111] McIntyre, N. S.; Zetaruk, D. G. *Analytical Chemistry* **1977**, *49*, 1521.
- [112] Gupta, R. P.; Sen, S. K. *Physical Review B* **1975**, *12*, 15.
- [113] Riga, J.; Pireaux, J. J.; Caudano, R.; Verbist, J. J. *Physica Scripta* **1977**, *16*, 346.
- [114] Liao, L. S.; Fung, M. K.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Wu, W. W. *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 3582.
- [115] Pireaux, J. J.; Riga, J.; Boulanger, P.; Snauwaert, P.; Novis, Y.; Chtaib, M.; Gregoire, C.; Fally, F.; Beelen, E.; Caudano, R.; Verbist, J. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1990**, *52*, 423.
- [116] Enkvist, C.; Lunell, S.; Svensson, S. *Chemical Physics* **1997**, *214*, 123.
- [117] Xia, Y.; Wiesinger, J. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 443.
- [118] Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 183.
- [119] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. *physica status solidi (b)* **1966**, *15*, 627.
- [120] Davis, E. A.; Mott, N. F. *Philosophical Magazine* **1970**, *22*, 0903.
- [121] Mott, N. F. S. *Electronic processes in non-crystalline materials*, by N. F. Mott and E. A. Davis; Clarendon Press: Oxford, 1971, 0198512597.
- [122] Gamlen, G. A.; Jordan, D. O. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, *0*, 1435.
- [123] Kupke, I. Z. *Anal. Chem.* **1970**, *250*, 101.
- [124] Dai, L. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 6469.
- [125] Koval', I. *Russian Chemical Reviews* **1994**, *63*, 735.
- [126] Beinert, H. *JBIC* **2000**, *5*, 2.
- [127] Beinert, H.; Holm, R. H.; Münck, E. *Science* **1997**, *277*, 653.
- [128] Johnson, D. C.; Dean, D. R.; Smith, A. D.; Johnson, M. K. *Annual Review of Biochemistry* **2005**, *74*, 247.
- [129] Elinson, M. N.; Simonet, J.; Toupet, L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *350*, 117.
- [130] Perng, L. H. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *69*, 323.

- [131] Hill H, W. In *Durability of Macromolecular Materials*; American Chemical Society: 1979; Vol. 95, p 183.
- [132] Chandrasiri, J. A.; Wilkie, C. A. *Polymer Degradation and Stability* **1994**, *46*, 275.
- [133] Ding, Y.; Hay, A. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6386.
- [134] Huo, P.; Cebe, P. *Colloid Polym Sci* **1992**, *270*, 840.
- [135] Cheng, S. Z. D.; Wu, Z. Q.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2802.
- [136] Huo, P.; Cebe, P. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1992**, *30*, 239.
- [137] Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*; Springer, 2005.
- [138] Waddon, A. J.; Hill, M. J.; Keller, A.; Blundell, D. J. *J Mater Sci* **1987**, *22*, 1773.
- [139] Kremer, F.; Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [140] Mpoukouvalas, K.; Wang, J.; Wegner, G. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 139.
- [141] Konieczna, M.; Markiewicz, E.; Jurga, J. *Polymer Engineering & Science* **2010**, *50*, 1613.
- [142] Fox, M. *Optische Eigenschaften von Festkörpern*; Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012.
- [143] Endres, F.; MacFarlane, D.; Abbott, A. *Electrodeposition from Ionic Liquids*; Wiley, 2008.
- [144] Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P. A.; Ruggeri, G. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, *10*, 5595.
- [145] Britz, J., Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, 2009.
- [146] Glatzhofer, D. T.; Ulański, J.; Wegner, G. *Polymer* **1987**, *28*, 449.
- [147] Aguilar-Hernández, J.; Potje-Kamloth, K. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, *34*, 1700.
- [148] Maddison, D. S.; Tansley, T. L. *Journal of Applied Physics* **1992**, *72*, 4677.
- [149] Sato, K.; Yamaura, M.; Hagiwara, T.; Murata, K.; Tokumoto, M. *Synthetic Metals* **1991**, *40*, 35.
- [150] Diahm, S.; Locatelli, M.-L. *Journal of Applied Physics* **2012**, *112*.
- [151] Mohammad, F. *Specialty Polymers: Materials and Applications*; I.K. International Publishing House, 2007, 9788188237654.
- [152] Vila, J.; Ginés, P.; Pico, J. M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Varela, L. M.; Cabeza, O. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *242*, 141.
- [153] Mark, J. E.; Erman, B. *Science and Technology of Rubber*; Elsevier Science, 2011.
- [154] Klein, R. J.; Zhang, S.; Dou, S.; Jones, B. H.; Colby, R. H.; Runt, J. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*.
- [155] Tsuchida, E.; Yamamoto, K.; Jikei, M.; Shouji, E.; Nishide, H. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1991**, *28*, 1285.
- [156] Borsari, M.; Cannio, M.; Gavioli, G. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1192.
- [157] Magno, F.; Bontempelli, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, *36*, 389.
- [158] Noel, M. *Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry*; Aspect: London :, 1990.

- [159] Steele, W. V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1978**, *10*, 441.
- [160] Pratt, D. A.; DiLabio, G. A.; Mulder, P.; Ingold, K. U. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 334.
- [161] Bordwell, F. G.; Cheng, J.; Ji, G. Z.; Satish, A. V.; Zhang, X. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 9790.
- [162] Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; Katagiri, G.; Kamisako, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *161*, 399.
- [163] Vivekanandan, J.; Mahudeswaran, A.; Vijayanand, P. *Archives of Applied Science Research* **2011**, *3*, 147.
- [164] Zimmermann, A.; Künzelmann, U.; Dunsch, L. *Synthetic Metals* **1998**, *93*, 17.
- [165] Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [166] Yamamoto, T.; Moon, D. K. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1993**, *14*, 495.
- [167] Abdelkader, R.; Amine, H.; Mohammed, B. *International Journal of Polymer Science* **2012**, *2012*, 7.
- [168] Wang, X.; Sun, T.; Wang, C.; Wang, C.; Zhang, W.; Wei, Y. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, *211*, 1814.
- [169] Catargiu, A.-M.; Grigoras, M. *Acta Chemica Iasi* **2011**, *19*, 81.
- [170] Friebolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*; Wiley, 2006.
- [171] Richter, A. F.; Ray, A.; Ramanathan, K. V.; Manohar, S. K.; Furst, G. T.; Opella, S. J.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 243.
- [172] Wehrle, B.; Limbach, H.-H.; Mortensen, J.; Heinze, J. *Angewandte Chemie* **1989**, *101*, 1781.
- [173] Chiou, N.-R.; Lee, L. J.; Epstein, A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 2085.
- [174] Lee, K.; Heeger, A. J.; Cao, Y. *Synthetic Metals* **1995**, *72*, 25.
- [175] Ram, M. K.; Mascetti, G.; Paddeu, S.; Maccioni, E.; Nicolini, C. *Synthetic Metals* **1997**, *89*, 63.
- [176] de Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 1.
- [177] Kim, Y. H.; Foster, C.; Chiang, J.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 285.
- [178] Atassi, Y.; Tally, M.; Ismail, M. 2008, Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization Doping effects on electrical conductivity, Higher Institute for Applied Sciences and Technology, HIAST, P.O. Box 31983, Damascus, Syria. Corresponding author e-mail address: Yomen_Atassi@hiast.edu.sy, <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0809/0809.3552.pdf>.
- [179] Dennany, L.; Innis, P. C.; McGovern, S. T.; Wallace, G. G.; Forster, R. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 3303.
- [180] Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Polymer* **1993**, *34*, 1833.

- [181] Vaschetto, M. E.; Monkman, A. P.; Springborg, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *468*, 181.
- [182] Ohsawa, T.; Kabata, T.; Kimura, O.; Yoshino, K. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 203.
- [183] Yu, L. *Solitons & Polarons in Conducting Polymers*; World Scientific, 1988.
- [184] Abdulla, H. S.; Abbo, A. I. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 10666.
- [185] Cao, Y. *Synthetic Metals* **1990**, *35*, 319.
- [186] Fite, C.; Cao, Y.; Heeger, A. J. *Solid State Communications* **1989**, *70*, 245.
- [187] Yang, S. M.; Lin, T. S. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 227.
- [188] Nechtschein, M.; Genoud, F.; Menardo, C.; Mizoguchi, K.; Travers, J. P.; Villeret, B. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 211.
- [189] Howard, I. A.; Mauer, R.; Meister, M.; Laquai, F. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14866.
- [190] Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. *Surface and Interface Analysis* **1981**, *3*, 211.
- [191] Briggs, D. *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*; 1. Edition.; Cambridge University Press: New York, USA, 1998.
- [192] Clark, D. T.; Kilcast, D.; Musgrave, W. K. R. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, *0*, 516b.
- [193] Louette, P.; Bodino, F.; Pireaux, J.-J. *Surface Science Spectra* **2005**, *12*, 169.
- [194] Lichtman, D.; Craig Jr, J. H.; Sailer, V.; Drinkwine, M. *Applications of Surface Science* **1981**, *7*, 325.
- [195] Lindberg, B. J.; Hamrin, K.; Johansson, G.; Gelius, U.; Fahlman, A.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *Physica Scripta* **1970**, *1*, 286.
- [196] Bandyopadhyay, K.; Mayya, K. S.; Vijayamohanan, K.; Sastry, M. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1997**, *87*, 101.
- [197] Svensson, S.; Naves de Brito, A.; Keane, M. P.; Correia, N.; Karlsson, L. *Physical Review A* **1991**, *43*, 6441.
- [198] Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7152.
- [199] Amaike, M.; Iihama, T. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 239.
- [200] Nuzzo, R. G.; Fusco, F. A.; Allara, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 2358.
- [201] Castner, D. G.; Hinds, K.; Grainger, D. W. *Langmuir* **1996**, *12*, 5083.
- [202] Wang, D.; Li, E.; Xu, G. *Acta Physico-Chimica Sinica* **1987**, *3*, 85.

7 Lebenslauf