

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

6.1. Die Röntgenphotoelektronen Spektren (XPS)

Die Konzentrationen der Alkalimetalle und des Sauerstoffs in der Tabelle 11 sind im Verhältnis zum Kohlenstoffgehalt angegeben. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität fangen die Alkalimetalle den im Restgas vorhandenen Sauerstoff ein („Sauerstoff-Getter“-Prozess); in den Plasmapolymerschichten liegen sie deshalb teilweise oxidiert vor.

Tabelle 11: XPS-Atomzahlverhältnisse der untersuchten, alkalimetalldotierten Plasmapolymere:

Metall → Monomer	Lithiumdotiert		Natriumdotiert		Kaliumdotiert	
	Li/C	O/C	Na/C	O/C	K/C	O/C
Acetylen	0,15	0,17	0,10	0,14	0,09	0,07
Ethylen	0,16	0,16	0,03	0,02	0,21	0,09
1,3-Butadien	0,04	0,04	0,07	0,06	0,12	0,08
Styrol	0,04	0,02	0,04	0,01	0,05	0,03

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

Tabelle 12: Spektroskopische Daten, der in den Abbildungen 54a und 54b gezeigten XP-C 1s-Spektren. Das sogenannte Gauss-Lorentz-Verhältnis der Modellfunktionen beträgt jeweils 0,8 und die Halbwertsbreiten der gefitteten Peaks liegen zwischen 1,5 eV und 2,0 eV:

Metall → Monomer	Kaliumdotiert			Natriumdotiert			Lithiumdotiert		
	C 1s [eV] (Fläche [%])			C 1s [eV] (Fläche [%])			C 1s [eV] (Fläche [%])		
Acetylen	283,5 (5)	285,0 (62)	286,6 (33)	283,5 (3)	285,0 (93)	286,6 (4)	--	285,0 (95)	286,6 (5)
Ethylen	281,1 (2)	285,0 (72)	286,6 (7)	283,5 (5)	285,0 (72)	286,5 (23)	--	285,0 (99)	286,6 (1)
1,3-Butadien	283,5 (14)	285,0 (83)	286,6 (3)	283,5 (5)	285,0 (92)	286,6 (3)	--	285,0 (100)	--
Styrol	283,5 (10)	285,0 (22)	--	--	285,0 (25)	--	--	285,0 (25)	--
		284,7 (68)			284,7 (75)			284,7 (75)	

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

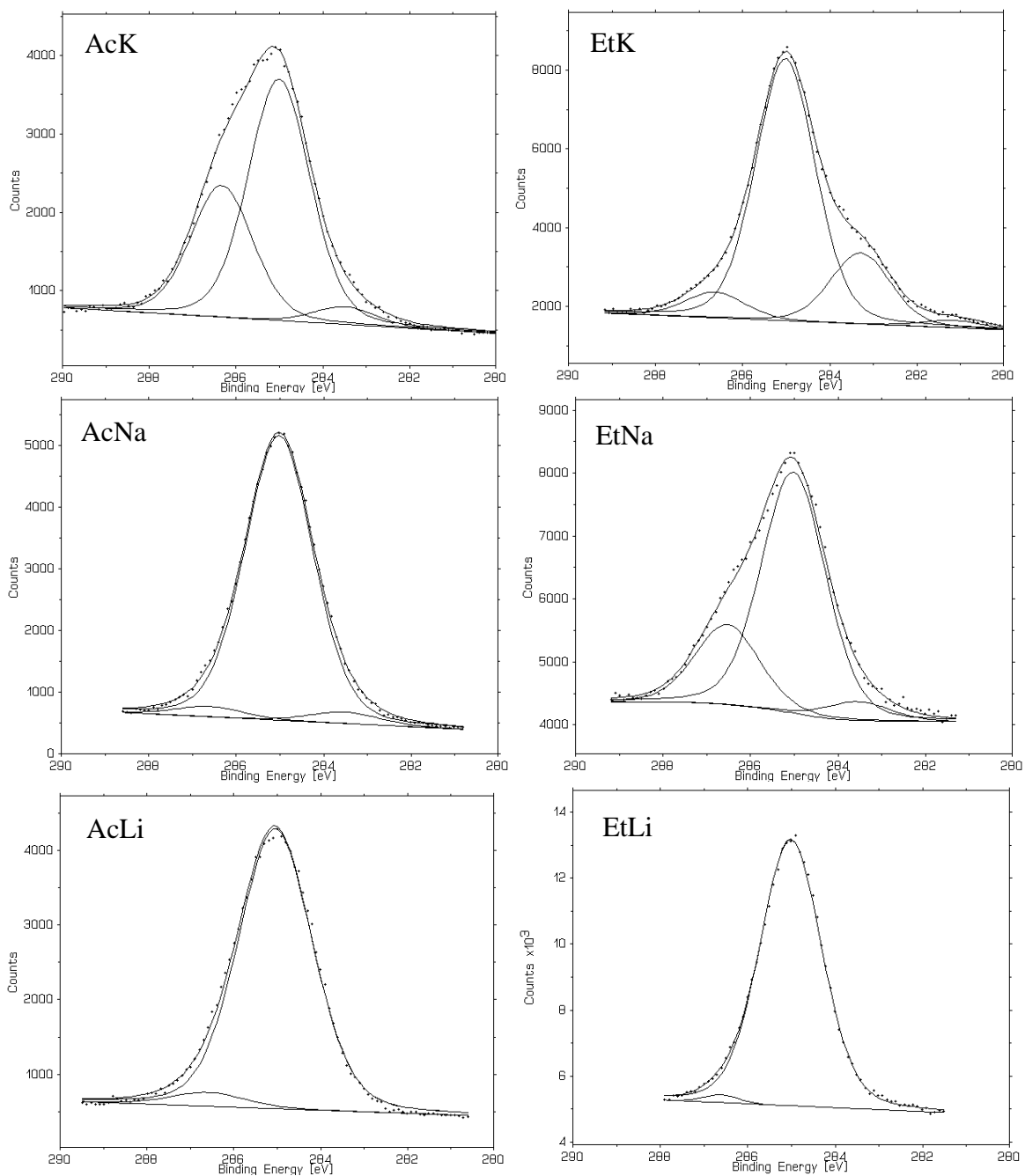


Abbildung 54a: Die C 1s-XP-Spektren von kalium-, natrium- und lithiumdotiertem, plasmapolymersiertem Acetylen „Ac“ (*links, von oben nach unten*) und von kalium-, natrium- und lithiumdotiertem, plasmapolymersiertem Ethylen „Et“ (*rechts, von oben nach unten*)

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

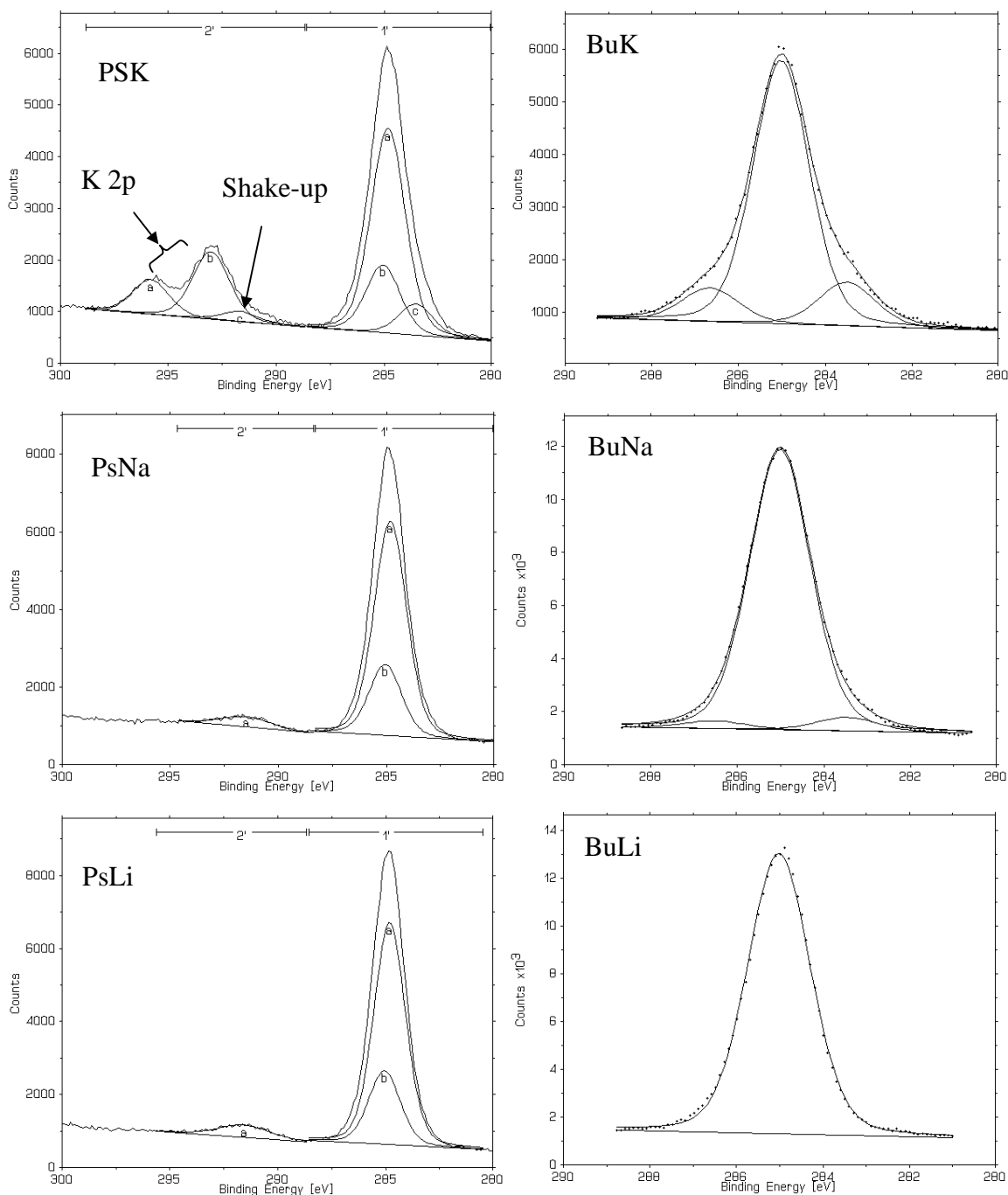


Abbildung 54b: C 1s-XP-Spektren von kalium-, natrium- und lithiumdotiertem, plasmapolymersiertem Styrol „PS“ (*links, von oben nach unten*) und von kalium-, natrium- und lithiumdotiertem, plasmapolymersiertem 1,3-Butadien „Bu“ (*rechts, von oben nach unten*). Der Shake-up-Satellit in den XP-Spektren des plasmapolymersierten Styrol liegt bei 291,6 eV.

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

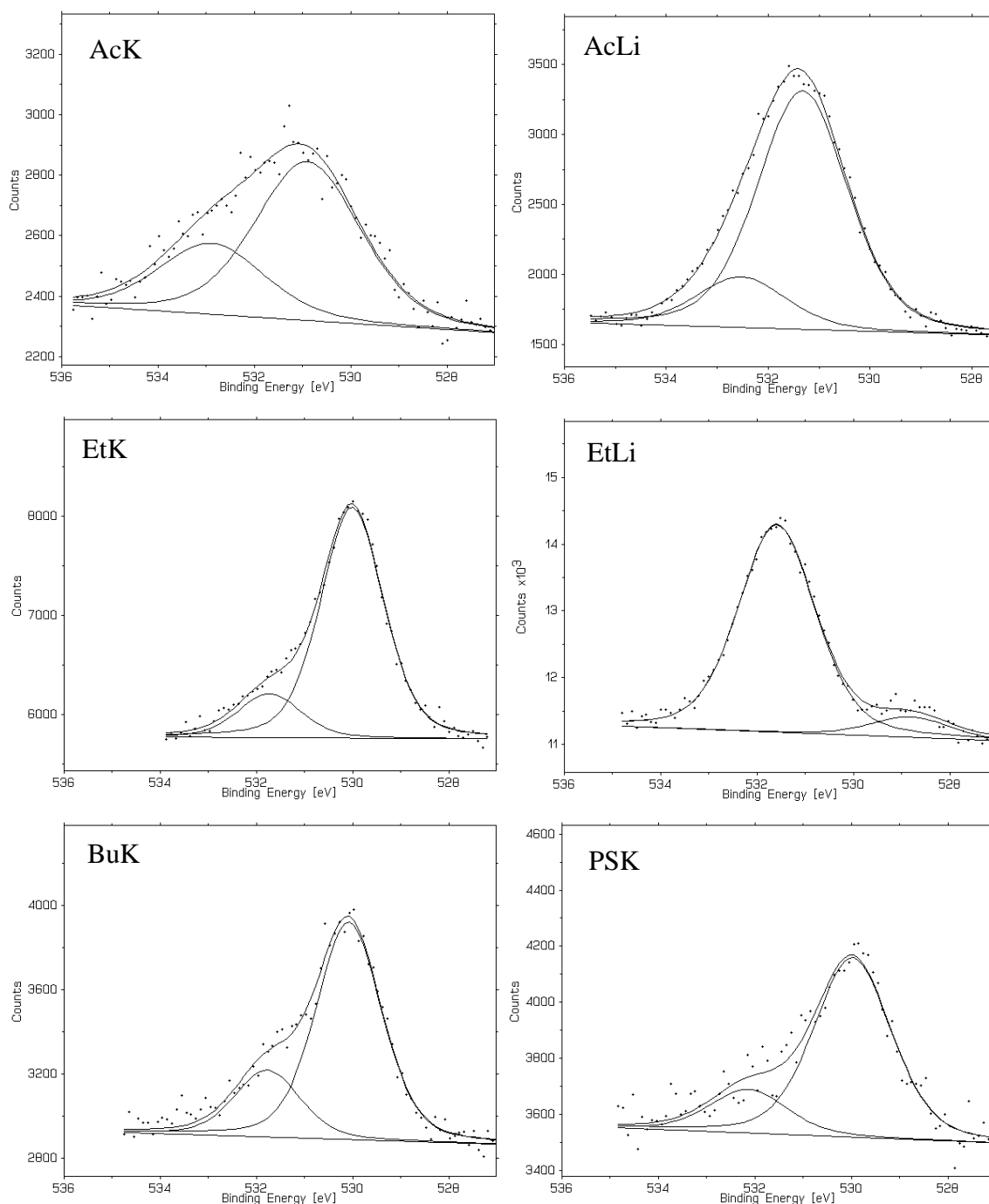


Abbildung 55: Kurvenanpassung für XP-O 1s-Spektren unter der Annahme, dass zwei Sauerstoffspezies existieren (zwei *Subpeaks*). *Obere Reihe:* kaliumdotiertes, plasmapolymersiertes Acetylen (*links*) und lithiumdotiertes, plasmapolymersiertes Acetylen (*rechts*). *Mittlere Reihe:* kaliumdotiertes, plasmapolymersiertes Ethylen (*links*) und lithiumdotiertes, plasmapolymersiertes Ethylen (*rechts*). *Untere Reihe:* kaliumdotiertes, plasmapolymersiertes 1,3-Butadien (*links*) und kaliumdotiertes, plasmapolymersiertes Styrol (*rechts*). Die Energielagen sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

Tabelle 13: XP-spektroskopische Daten der Alkalimetall-Peaks (Li 1s, Na 1s und K 2p) sowie der O 1s Peaks der alkalimetalldotierten Plasmapolymere. Der intensivere Hauptpeak ist jeweils mit einem * markiert:

Metall → Monomer	Lithiumdotiert		Natriumdotiert		Kaliumdotiert		
	Li 1s [eV]	O 1s [eV]	Na 1s [eV]	O 1s [eV]	K 2p _{1/2} [eV]	K 2p _{3/2} [eV]	O 1s [eV]
Acetylen	54,9	532,5 531,3*	1071,4	531,4	296,5	293,7	530,9* 532,9
Ethylen	55,4	531,6* 528,8	1072,4	531,3	295,7* 297,3	292,8* 294,5	530,0* 531,7
1,3-Butadien	55,3	531,6	1071,6	530,9	295,8* 297,4	292,9* 294,6	530,0* 531,7
Styrol	55,8	531,3	1072,0	530,8	295,6	292,8	529,8* 532,0

Das sogenannte Gauss-Lorentz-Verhältnis der Modellfunktion der Alkalimetallkurven beträgt jeweils 0,8 und die Halbwertsbreiten der gefitteten Peaks liegen zwischen 1,8 eV und 2,0 eV für Na und K bzw. zwischen 2,5 eV und 3,7 eV für Li. Das sogenannte Gauss-Lorentz-Verhältnis der Sauerstoffpeaks (siehe Abbildung 56) beträgt jeweils 0,7 und die Halbwertsbreiten der gefitteten Peaks liegen zwischen 1,8 eV und 2,6 eV.

Die alkalimetalldotierten Plasmapolymere, zeigen ebenso wie die undotierten Plasmapolymere (siehe Kapitel 5) bei Lagerung an der Luft einen Anstieg des Sauerstoffgehaltes: Das O/C-Verhältnis von natriumdotiertem, plasmapolymersiertem Ethylen steigt z.B. nach einer Woche Luftlagerung (bei Raumtemperatur, im Dunklen) von 0,02 auf 0,10 an.

Die in den Abbildungen 54a, 54b und 55 gezeigten XP-Spektren werden zusammen mit den TOF-SIMS-Ergebnissen im Kapitel 6.3. diskutiert.

6.2. Die TOF-SIMS-Spektren

Die im Kapitel 5 besprochenen Fragmente der undotierten Plasmapolymere sind auch in den alkalimetalldotierten Plasmapolymerschichten zu finden. Außerdem enthalten die positiven, statischen TOF-SIMS-Spektren der alkalimetalldotierten Plasmapolymere stets das Elementsignal des jeweiligen Alkalimetalls und das des Dimers. Die Existenz von Alkalimetall-Dimeren lässt vermuten, dass auch Alkalimetall-Cluster in den Plasmapolymerschichten vorkommen. Daneben sind sauerstoffhaltige Alkalimetallfragmente des Typs $\text{Me}_x\text{O}_y\text{H}_z$ (mit $\text{Me} = \text{Alkalimetall}$) in verschiedenen Stöchiometrien zu erkennen.

Die SIMS-Spektren der alkalimetalldotierten Plasmapolymere, die aus den Monomeren Acetylen, Ethylen und 1,3-Butadien hergestellt wurden, zeigen außerdem mehrere Peaks, die als sauerstoffhaltige, alkalimetallorganische Fragmente (siehe Tabelle 14) interpretiert werden können. In den Abbildungen 56 bis 58 ist beispielhaft jeweils ein positives TOF-SIMS-Spektrum eines lithium-, natrium- und kaliumdotierten Plasmapolymers gezeigt.

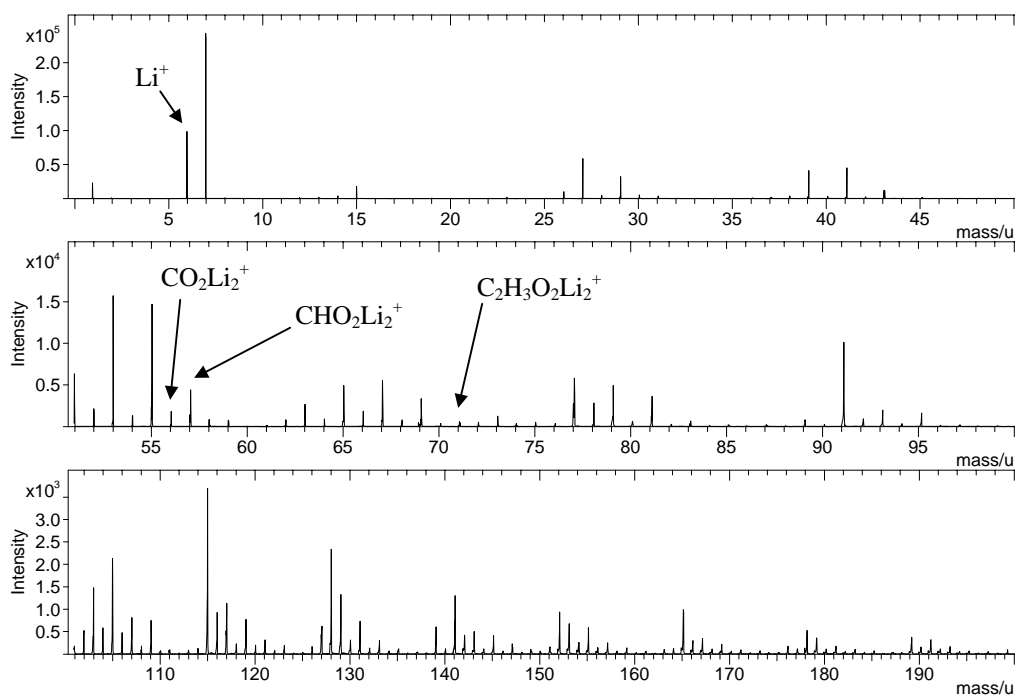


Abbildung 56a: Positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von lithiumdotiertem, plasmapolymersiertem 1,3-Butadien, welches durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$).

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

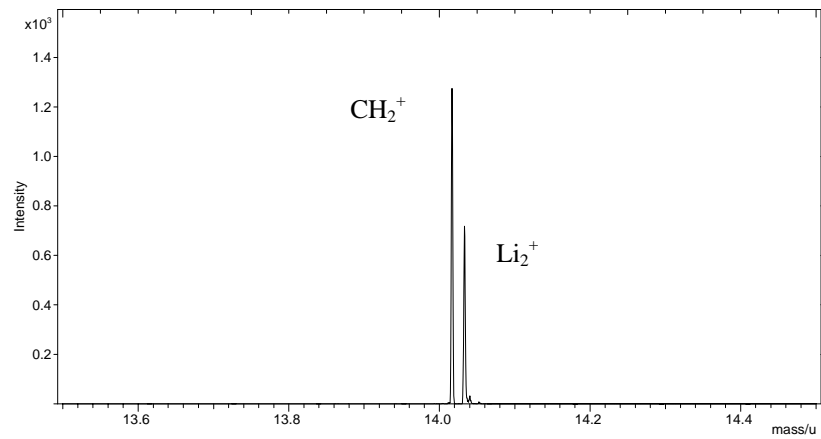


Abbildung 56b: Ausschnitt mit veränderter Skalierung aus dem TOF-SIMS Spektrum, welches in der Abbildung 56a gezeigt ist.

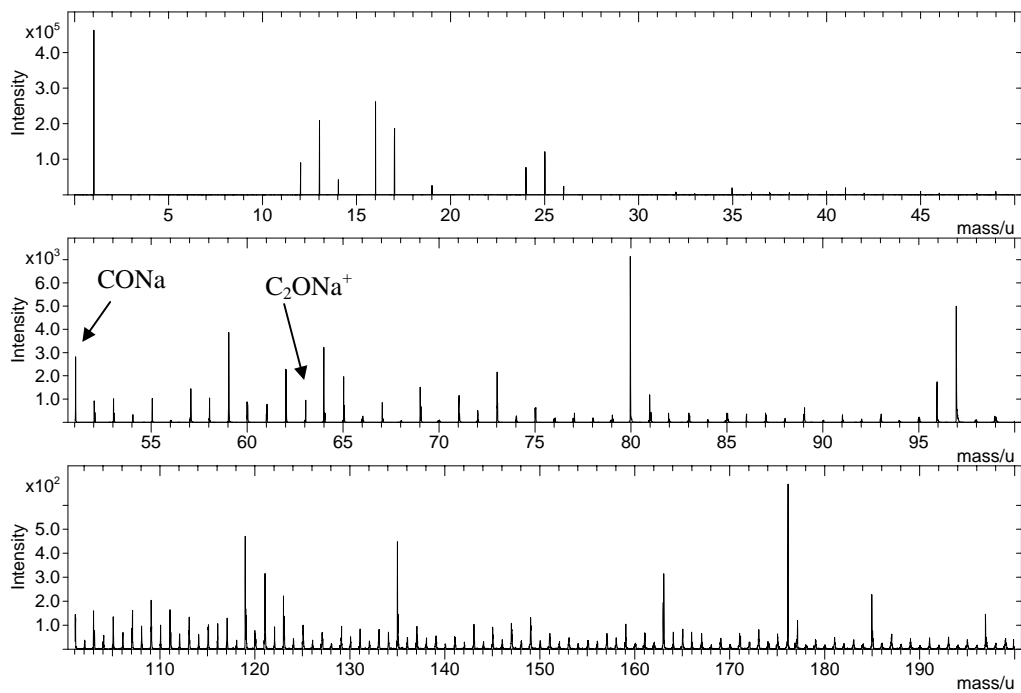


Abbildung 57a: Positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von natriumdotiertem, plasmapolymersiertem Ethylen, welches durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$).

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

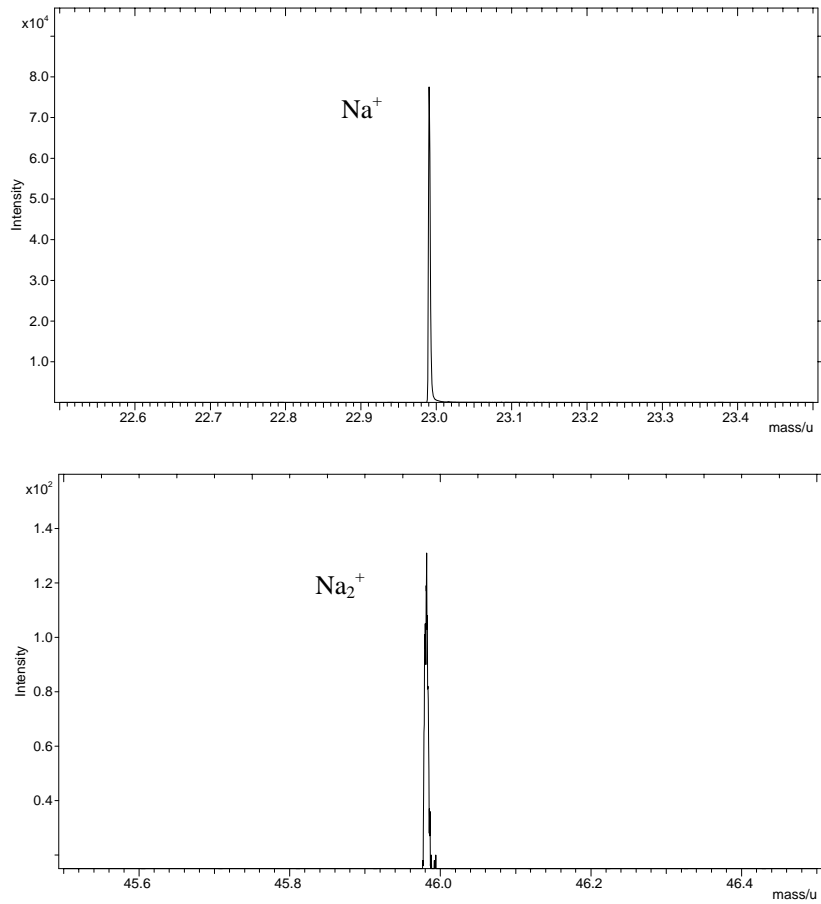


Abbildung 57b: Ausschnitte mit veränderter Skalierung aus dem TOF-SIMS-Spektrum, welches in der Abbildung 57a gezeigt ist.

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

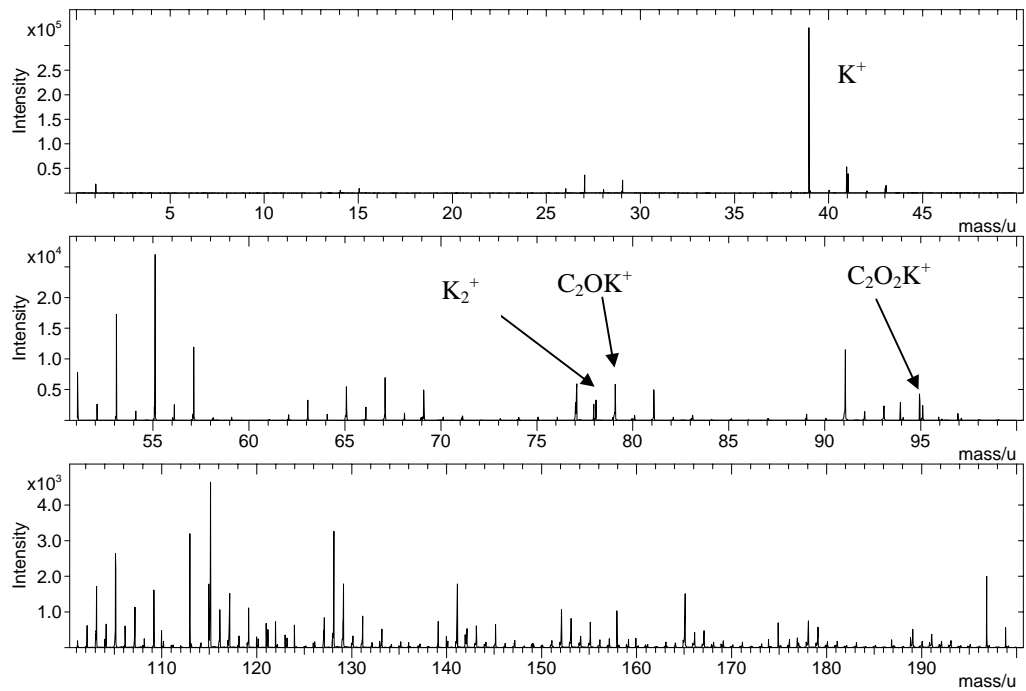


Abbildung 58a: Positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von kaliumdotiertem, plasmapolymersiertem 1,3-Butadien welches durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu m \times 100 \mu m$).

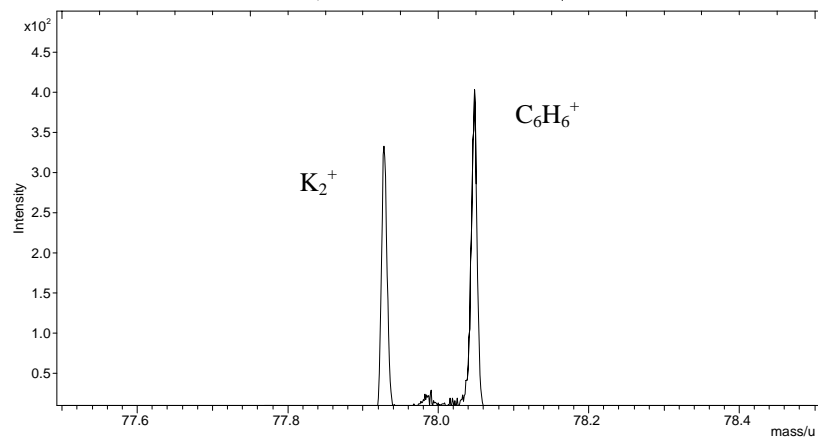


Abbildung 58b: Ausschnitt mit veränderter Skalierung aus dem TOF-SIMS Spektrum, welches in der Abbildung 58a gezeigt ist.

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

Tabelle 14: Alkalimetall- und Alkaliorganometallfragmente in den statischen, hochaufgelösten, positiven TOF-SIMS-Spektren der dotierten Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen:

Peaks im positiven Spektrum: Masse [u]	Ion	Peaks im positiven Spektrum: Masse [u]	Ion
Lithiumdotierte Proben		Natriumdotierte Proben	
6,02; 7,02	Li^+	22,99	Na^+
12,04; 14,04	Li_2^+	39,99	NaOH^+
28,01; 29,01	Li_2O^+	45,98	Na_2^+
56,00; 57,00	CO_2Li_2^+	46,99	Na_2H^+
57,01; 58,01	$\text{CHO}_2\text{Li}_2^+$	50,98	CONa^+
60,02; 61,02	C_5Li^+	62,98	C_2ONa^+
71,02; 72,02	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}_2^+$	90,97	$\text{CHO}_2\text{Na}_2^+$
Kaliumdotierte Proben		Kaliumdotierte Proben	
38,96; 40,96	K^+	94,92; 98,92	K_2OH^+
77,92; 81,92	K_2^+	94,94; 96,94	$\text{C}_2\text{O}_2\text{K}^+$
78,95; 80,95	C_2OK^+	97,97; 99,97	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}^+$
93,91; 97,91	K_2O^+	137,89; 141,89	CO_3K_2^+

Die SIMS-Spektren des Li-, Na-, und K-dotierten, plasmapolymersierten Styrols zeigen keine eindeutigen Hinweise auf alkalimetallorganische Cluster (was jedoch nicht beweist, dass keine solchen Bindungen bestehen). Dies ist überraschend, da in den XP-Spektren (Spektren siehe Kapitel 6.1., Diskussion siehe Kapitel 6.3.) eindeutige Zeichen für Metall-Plasmapolymere-Wechselwirkungen zu finden sind. Offensichtlich sind die Wahrscheinlichkeiten für die Bildung von alkalimetallorganischen Fragmenten für dieses System sehr niedrig.

6.3. Zum chemischen Aufbau der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

Organometallverbindungen sind durch mehr oder weniger polare Bindungen des Typs $\text{Me}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ zwischen Kohlenstoff C und Metall Me charakterisiert [VI.1]. Während Lithium bevorzugt kovalente Mehrzentrenbindungen, aber auch ionische Bindungen eingeht [VI.2], tendieren Natrium und Kalium zu ionogenen Bindungen [VI.1]. Die Entstehung ionogener Verbindungen wird durch stabile Carbanionen, die z.B. die Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung besitzen, zusätzlich begünstigt. Neben der Bildung kovalenter und ionogener Alkalimetallorganyle, besteht auch die Möglichkeit einer Elektronenübertragung vom Alkalimetall auf das organische Molekül unter Entstehung eines Alkalimetallkations Me^+ und eines organischen Radikal-anions R^{\bullet} (*single-electron-transfer*) [VI.1]. Neben alkalimetallorganischen Molekülen existieren zahlreiche sauerstoffhaltige Alkalimetall-Verbindungen wie Oxide Me_2O , Hydroxide MeOH oder Carbonate Me_2CO_3 , in denen das Alkalimetall ebenfalls die positive Partialladung trägt bzw. das Kation bildet [VI.3].

Anhand der in den Abschnitten 6.1. und 6.2. gezeigten XPS- und TOF-SIMS-Ergebnisse lassen sich folgende Aussagen zum chemischen Aufbau der alkalimetalldotierten Plasmapolymere machen: Der XP-C 1s-Subpeak bei 283,5 eV wird als metallgebundener Kohlenstoff in $\text{Me}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ -Verbindungen interpretiert [VI.4-VI.8, VI.15, VI.16]. Für alle in dieser Arbeit untersuchten Plasmapolymere kann anhand der C 1s XP-Spektren festgestellt werden, dass die metallorganische Wechselwirkung in der Reihe der Alkalimetalle $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ abnimmt. Die Bildung des metallorganischen C 1s-Subpeaks ist beim plasmapolymersierten Ethylen am stärksten ausgeprägt und beim plasmapolymersierten Acetylen am schwächsten entwickelt (siehe Abbildungen 55a und 55b). Keinen Hinweis auf metallgebundenen Kohlenstoff mit carbanionischem Charakter $\text{C}^{\delta-}$ geben die C 1s-XP-Spektren der lithiumdotierten Plasmapolymere, sowie das C 1s-Spektrum des natriumdotierten, plasmapolymersierten Styrols. Beim C 1s-Spektrum des kaliumdotierten, plasmapolymersierten Ethylens erscheint auf der Seite der niedrigen Bindungsenergien ein weiterer Subpeak von geringer Intensität bei 281,1 eV. Dieser Peak kann durch Aufladung (*differential charging*) der Probe beim Messen entstanden sein oder aus Kohlenstoffspezies in einer stark ionischen Me^+C^- -Verbindung bzw. in einem Elektronentransferkomplex (*single-electron-transfer*) $\text{Me}^+ \rightarrow \text{C}^{\bullet}$ resultieren. Der Shake-up-Satellit des alkalimetalldotierten, plasma-polymerisierten Styrols bei 291,6 eV bleibt in seiner Lage und Fläche unverändert (siehe Kapitel 5); d.h., es scheint keine Alkalimetall-Aromaten-Koordination zu geben, da diese normalerweise zu Veränderungen des Shake-up-Satelliten führt [VI.4, VI.8, VI.10, VI.15, VI.16].

6. Charakterisierung der alkalimetalldotierten Plasmapolymere

Bei einer Bindungsenergie von etwa 286,6 eV findet sich in den C 1s-XP-Spektren von lithium-, natrium- und kaliumdotierten Acetylen, Ethylen und 1,3-Butadien ein Peak, der als Ethersubpeak -C-O-C-, Epoxysubpeak oder Hydroxysubpeak C-OH interpretiert werden kann [VI.10]. Diese Funktionalitäten könnten z.B. durch Reaktion von Sauerstoff des Restgases mit Kohlenstoffen, die durch Elektronenübertragung der Alkalimetalle aktiviert sind, entstanden sein. Im selben Bereich der Bindungsenergien erscheinen aber auch Spezies des Typs $C=O^{\delta-}\cdots Me^{\delta+}$ [VI.14]. Kohlenstoff-Sauerstoff-Metall Wechselwirkungen des Typs $C-O^{\delta-}\cdots Me^{\delta+}$ sind im Bereich um 285 eV zu erwarten [VI.14]. Andere Autoren [VI.16] publizieren, dass unspezifische Me-O-C- (hier: $Me = Ge$) Komplexe zwischen 286,5 eV und 288 eV zu finden sind. In den C 1s-Spektren des alkalimetalldotierten, plasmapolymersierten Styrols tritt dieser Subpeak bei 286,6 eV nicht auf.

Die Bereiche des O 1s XP-Spektrums mit Bindungsenergien $\geq 532,0$ eV (siehe Tabelle 13) können kohlenstoffgebundenen Sauerstoffspezies wie z.B. Ethern -C-O-C- zugeordnet werden [VI.10]. Die O 1s-Peaklagen zwischen 531,7 eV und 528,8 eV, welche die Hauptanteile der Peaks bilden, resultieren aus Metalloxiden des Typs $C-O^{\delta-}\cdots Me^{\delta+}$ [VI.4, VI.12-VI.15, VI.17-VI.20].

Die Bindungsenergien der untersuchten XP-Alkalimetallpeaks (Li 1s, Na 1s und K 2p) liegen zwischen der metallischen und oxidierten Form [VI.12]. Das lässt den Schluss zu, dass die Alkalimetalle vermutlich sowohl metallisch (Me^0) als auch oxidiert (Me^+ , in $Me^{\delta+}-O^{\delta-}$ - bzw. $Me^{\delta+}-C^{\delta-}$ -Bindungen) vorliegen. Das Auftreten von Alkalimetalldimeren (\rightarrow metallisch) und Fragmenten des Typs $Me_nO_xH_y$ bzw. $Me_nO_xH_yC_z$ (\rightarrow oxidiert) in den TOF-SIMS-Spektren untermauert diese Annahme.

Die Alkalimetall-Plasmapolymers-Wechselwirkung scheint also nicht auf eine Art der chemischen Verknüpfung beschränkt zu sein: Neben direkten $Me^{\delta+}-C^{\delta-}$ -Bindungen (insbesondere: XPS-C 1s), scheinen auch Bindungen des Typs $C=O^{\delta-}-Me^{\delta+}$ bzw. $C-O^{\delta-}-Me^{\delta+}$ (XPS-C 1s, XPS-O 1s, TOF-SIMS) zu existieren. Daneben enthalten die Plasmapolymerschichten möglicherweise auch als Ether- oder Hydroxygruppen gebundenen Sauerstoff (XPS-C 1s, TOF-SIMS). Dieser organisch gebundene Sauerstoff, könnte während des Plasmaprozesses in die durch Elektronentransfer aktivierte Schicht eingebaut worden sein. Die Alkalimetalle liegen vermutlich sowohl als metallische Cluster, wie auch in der oxidierten Form vor (XPS, TOF-SIMS).