

# Reinigung organischer Halbleiter, Eigenschaften von Perfluoranthracen und dessen Verhalten in co-kristallinen Systemen

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. phil. nat.)

Vorgelegt beim Fachbereich für Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang  
Goethe - Universität Frankfurt am Main

vorgelegt von Frederic Farr  
aus Hanau

Frankfurt 2015

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang Goethe -  
Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Michael Karas

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Terfort
2. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Auner

Tag der Disputation:

## Danksagung

Als erstes möchte ich Prof. Dr. Andreas Terfort für die Möglichkeit danken in seinem Arbeitskreis arbeiten zu dürfen. Die Bandbreite an Arbeitstechniken, Geräten und die Einblicke in unterschiedliche Forschungsrichtungen haben mich schlussendlich sehr gut auf die Arbeitswelt vorbereitet.

Meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden, nahen wie fernen, bin ich für ihre emotionale Unterstützung und Ablenkung sehr dankbar.

In der Bewältigung täglicher Problemstellungen, mit Ratschlägen und hilfreichen Diskussionen sowie netten Grillabenden waren die Mitglieder des AK Terfort und des AK Auner immer zur Stelle. Danken möchte ich Prof. Dr. Norbert Auner, Kathrin Barbe, Jinliang Zhuang, Robert Heide, Britta Kämpken, Theresa Weber, Julian Scherr, Christoph Partes, Sebastian Schneider, Felix Neumeyer, Matthias Berger, Hannelore Bovermann-Naumann, Larissa Zherlitsyna, Doris Ceglarek, Martin Kind, Anna Schnurr, Konstantin Grenader, Thalia Vavaleskou, Gordon Keitl, Tarek Abu-Husein, Christina Schulze, Franco Di Gregorio und Xiujun Yu.

Ein überaus große Hilfe waren mir die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt, die unter der Leitung von Klaus Müller die Zonenschmelze, diverse Druckbehälter und zahlreiche andere Kleinteile konstruierten.

Tatkräftige Unterstützung wurde mir stets von Jochen Feldhaar zu Teil, der sich jedes elektronischen Problems mit großem Engagement annahm.

Kai Ackermann möchte ich herzlich für die elektronischen Charakterisierungen der Mischkristalle danken.

Auch die Mitarbeiter anderer Arbeitskreisen waren in vielerlei Hinsicht hilfreich. Besonders danken möchte ich hier: Thomas Halbritter, Dominique Rastädter, Ingeborg Sängler, Frauke Schrödel und Jan Tillmann.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig abgefertigt und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln verwendet habe. Diese Arbeit wurde nicht vorher an anderer Stelle eingereicht.

Ich bin einverstanden, dass die Arbeit veröffentlicht wird.

Basel, den



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1	Einleitung . . . . .	7
1.1.1	Historie und das Siliciumzeitalter . . . . .	7
1.1.2	Siliciumgewinnung und Reinigung . . . . .	8
1.1.3	Organische Elektronik . . . . .	9
1.2	Theoretische Betrachtung . . . . .	19
1.2.1	Anorganische Halbleiter . . . . .	19
1.2.2	Eigenschaften organischer Halbleiter . . . . .	22
1.2.3	Mischkristalle aus Elektronendonoren und -akzeptoren . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>29</b>
<b>3</b>	<b>Methoden und Arbeitstechniken</b>	<b>31</b>
3.1	Der Zonenschmelzprozess . . . . .	31
3.1.1	Einleitung . . . . .	31
3.1.2	Theoretischer Hintergrund . . . . .	32
3.1.3	Zonenschmelzen organischer Substanzen . . . . .	37
3.2	Gaschromatographie . . . . .	40
3.2.1	Einleitung und geschichtliche Entwicklung . . . . .	40
3.2.2	Die gaschromatographische Apparatur . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>49</b>
4.1	Gaschromatographie . . . . .	49
4.1.1	Allgemeine Überlegungen . . . . .	49
4.1.2	Evaluation . . . . .	51
4.2	Die Zonenschmelze . . . . .	55
4.2.1	Design und Aufbau . . . . .	56
4.2.2	Glasbruch der Probenröhrchen . . . . .	65
4.3	Organische Materialien . . . . .	74
4.3.1	Kommerzielle polyaromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	74
4.3.2	Perfluoranthracen . . . . .	80
4.3.3	Schlussfolgerungen . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>101</b>
5.1	Gaschromatographie . . . . .	101
5.1.1	Apparatur und Trennsäule . . . . .	101

## *Inhaltsverzeichnis*

5.1.2	Probenvorbereitung und Messung . . . . .	101
5.1.3	Reinigung und Wartung . . . . .	102
5.1.4	Experimente zur Qualifizierung . . . . .	102
5.1.5	Gerätemethode zur Messung der organischen Materialien . . . . .	103
5.2	Zonenschmelzen . . . . .	103
5.2.1	Apparatur . . . . .	103
5.2.2	Probenvorbereitung und Reinigungsprozess . . . . .	105
5.3	Organische Materialien . . . . .	107
5.3.1	Kommerzielle Materialien . . . . .	107
5.3.2	Perfluoranthracen . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>7</b>	<b>Anhang A: Technische Zeichnungen</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>Anhang B: Chromatogramme und Spektren</b>	<b>135</b>
<b>9</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>143</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Einleitung

### 1.1.1 Historie und das Siliciumzeitalter

Die Einsatzgebiete anorganischer Halbleiter sind heutzutage sehr vielfältig und ihre Verbreitung ubiquitär, sodass ihre Integration in den modernen Alltag kaum mehr auffällig ist. Dabei ist ihr intensiver Einsatz keine 70 Jahre alt. Makroskopisch können Leiter, Isolatoren und Halbleiter anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit grob unterteilt werden: Ein metallischer Leiter wie Silber weist zum Beispiel eine elektrische Leitfähigkeit von  $62,5 \cdot 10^6$  S/m auf, ein Isolator wie Glas hingegen  $1 \cdot 10^{-10}$  S/m. Halbleiter liegen, wie ihr Name andeutet, in ihrem elektrischen Verhalten dazwischen (Germanium:  $\sim 2,2$  S/m) [1]. Die Definitionsgrenzen sind allerdings fließend. Auch in ihrem sonstigen physikalischen Verhalten unterscheiden sich Halbleitermaterialien von den anderen beiden Stoffklassen, was in Abschnitt 1.2.1 besprochen wird.

Anorganische Halbleiter werden in Elementhalbleiter und Verbindungshalbleiter unterteilt. Silicium und Germanium gehören der ersten Sorte an, wohingegen Verbindungshalbleiter aus Kombination von Elementen der 13. und 15., bzw. 12. und 16. Gruppe zusammengesetzt sind (GaAs, InSb, ZnSe, CdS) [2]. Die Leitfähigkeit anorganischer Halbleiter kann über viele Größenordnungen durch das Einbringen von Fremdstoffen, dem sogenannten Dotieren, gezielt beeinflusst werden kann. Des Weiteren ist ihre Leitfähigkeit stark temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu, was genau gegenteilig zum Verhalten metallischer Leiter ist. Darüber hinaus sind Halbleiter photosensitiv, d.h. ihre Leitfähigkeit lässt sich durch Bestrahlung mit Licht erhöhen [3].

Die ersten Untersuchungen an halbleitenden Materialien grenzten diese als Stoffklasse noch nicht ab. Ihr Verhalten wurde mit dem metallischer Leiter verglichen und als „anormal“ bezeichnet. So beschrieb *Faraday* 1833 als erster die zu Metallen komplementäre Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Silbersulfid. Im Jahre 1873 entdeckte *Smith* die Photoleitung in Selen und im Folgejahr konnte *Braun* den gleichrichtenden Effekt von Bleisulfidkristallen, die mit Metall kontaktiert wurden, beobachten. Er erfand so die erste Halbleiterdiode, die allerdings keinen p-n-Übergang, sondern einen einseitig sperrenden und dadurch gleichrichtenden Metall-Halbleiter-Übergang (*Schottky-Kontakt*) besaß. *Brauns* Erfindung fand in der Folgezeit Anwendung in der Demodulation von Radiowellen, also der Umwandlung des Wechselfelds in einen Gleichstrom, womit die drahtlose Telegraphie und später Detektorempfänger (Kristallradio) realisiert werden konnten [4].

Weiteren Untersuchungen der Photoleitung widmete sich *Fritts*, der 1883 die erste Solarzelle aus einem Selenplättchen konstruierte. Neben der Anwendung in der Nach-

## 1 Einleitung

richtentechnik erfuhren Halbleiter hierdurch Verbreitung als Belichtungsmesser in der Fotografie. Eine der ersten größeren, systematischen Untersuchungen von anorganischen und organischen Feststoffen bezüglich ihres elektrischen Verhaltens lieferten *Koenigsberger* und *Weiss* im Jahr 1911 [5].

Im 20. Jahrhundert führte *Pickard*, der bei der Telekommunikationsfirma *AT&T* arbeitete, Gleichrichter auf Silicium-Basis ein. In den kommenden Jahren standen diese Halbleiterbauteile in direkter Konkurrenz zu den Vakuumröhren, welche allerdings qualitativ überlegen waren. Ein großes Problem war unter anderem die Reinheit der zur Verfügung stehenden Halbleiterkristalle [4].

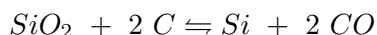
In der weiteren Entwicklung reichte *Lilienfeld* in den 1920er Jahren Patente ein, die die prinzipiellen Funktionsweisen von *MOSFET* (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor) und *MESFET* (metal-semiconductor field-effect transistor, Metall-Halbleiter-Feldeffekttransistor) genau beschrieben [6, 7]. Es wird vermutet, dass er versuchte diese Transistortypen zu bauen, ihm aber ebenfalls keine Materialien in ausreichender Reinheit zur Verfügung standen [8]. Darüber hinaus war die exakte Funktionsweise von Halbleiterdioden oder Transistoren noch nicht komplett verstanden. Die theoretischen Hintergründe konnten erst durch den Einzug der quantenmechanischen Betrachtungsweise in den 1920er Jahren und deren Anwendung auf Halbleiter durch *Wilson* 1931 erbracht werden [9]. Basierend auf dieser Beschreibung konnte das elektrische Leitungsverhalten besser nachvollzogen werden und später Prozessschritte wie die Dotierung eingeführt werden [4]. In der Mitte des 20. Jahrhunderts konnte die Effizienz von Halbleitern massiv gesteigert werden, als *Ohl* in den *Bell Laboratories* das *Czochralski*-Verfahrens auf Silicium anwendete und hierdurch Halbleitermaterial in hoher Reinheit herstellte [10]. Eine noch höhere Reinheit der halbleitenden Materialien konnte anschließend durch Entwicklung des Zonenschmelzverfahrens von *Pfann*, in der selben Einrichtung, erreicht werden [11]. Mit diesen hochreinen Substanzen konnten *Bardeen*, *Brattain* und *Shockley* Ende der 1940er Jahre den ersten funktionierenden Bipolartransistor, ebenfalls an den *Bell Laboratories*, herstellen [12, 13].

Bipolartransistoren eignen sich zum Verstärken und Schalten starker Ströme, benötigen aber immer einen Steuerstrom. Für Anwendungen in der Mikroelektronik sind sie aufgrund ihres Aufbaus und der benötigten Betriebsenergie jedoch weniger geeignet. Obwohl die Patente zur Funktionsweise von Feldeffekttransistoren bekannt waren [8], ermöglichte erst die Weiterentwicklung der Dünnschichttechnologie, insbesondere die Züchtung von Siliciumdioxid-Isolationsschichten, die Konstruktion von *MOSFETs*. Die Einführung der Feldeffekttransistoren war schließlich entscheidend für die Herstellung integrierter Schaltkreise und den Beginn der Computerindustrie [14, 15]. Hiermit wurde schließlich das „Siliciumzeitalter“ eingeläutet, welches durch die breite Anwendung siliciumbasierter Technologie alle Bereiche des täglichen Lebens beeinflusst.

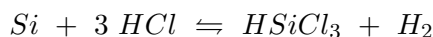
### 1.1.2 Siliciumgewinnung und Reinigung

Das Ausgangsmaterial für die Reinstsiliciumdarstellung, Siliciumdioxid, ist auf der Erde in großen Mengen vorhanden. Zunächst wird daraus in einem Schmelzofen, bei Temperaturen von 2000 °C, unter Verwendung von Kohle metallurgisches Silicium reduktiv gewonnen

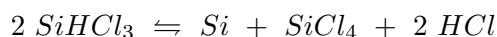
werden:



Metallurgisches Silicium besitzt eine Reinheit von ca. 98% und wird anschließend im *Siemens*-Verfahren bei ca. 350 °C zu Trichlorsilan oxidiert:



Nach Destillation des gewonnenen Trichlorsilans wird ein CVD-Prozess (chemical vapor deposition, chemische Gasphasenabscheidung) angeschlossen, um das Endprodukt Silicium an beheizten Stäben aus der Gasphase abzuscheiden. Hierbei disproportioniert Trichlorsilan zu elementarem Silicium und Tetrachlorsilan:



Der gesamte Prozess beinhaltet somit einen Oxidations- und zwei Reduktionsschritte, die allesamt energieintensiv sind. Das erhaltene, polykristalline Material enthält noch etwa 1 ppb (parts per billion, Anteil pro Milliarde) Fremdatome. Für die Herstellung von Solarzellen ist die Güte des Materials ausreichend, zur nachträglichen Dotierung wird es allerdings erneut geschmolzen. Soll das polykristalline Silicium jedoch in der Halbleiterindustrie zur Fertigung von integrierten Schaltkreisen verwendet werden, so müssen weitere Verarbeitungsschritte wie das *Czochralski*-Verfahren oder Zonenschmelzen angeschlossen werden [16].

Die benötigten Prozessschritte zur Reinigung und Kristallisation machen die Verwendung von Silicium kostspielig und energieintensiv. Vor dem Hintergrund der Ressourcenknappheit und des weltweit steigenden Energiebedarfs werden Alternativen ausgiebig erforscht. Es bleibt andererseits zu bemerken, dass die Halbleitertechnologie auf Siliciumbasis auf etwa 70 Jahre Erfahrung zurückblicken kann und die integrierte Systemtechnik auf anorganische Materialien optimiert ist. Auch haben alternative Materialien oft nicht die benötigte elektronische Leistungsfähigkeit oder sind nicht ausreichend langlebig. Organische Halbleiter konnten sich in einigen Anwendungsgebieten allerdings schon fest etablieren und bieten des Weiteren potentielle Anwendungen in Spezialgebieten, die in Abschnitt 1.1.3 erläutert werden.

### 1.1.3 Organische Elektronik

#### Historische Entwicklung

In den Bereich der organischen Elektronik werden zunächst alle Moleküle und Polymere eingeordnet, die für elektronische Anwendungen eingesetzt werden können und Eigenschaften wie eine hohe elektrische Leitfähigkeit, Photoleitfähigkeit oder elektrisch halbleitendes Verhalten besitzen. Eine Differenzierung zwischen elektrisch leitfähigen Polymeren [17,18] und halbleitenden Materialien [19–21] sollte unternommen werden, da sich ihre Anwendungsgebiete wie auch ihr elektronisches Verhalten unterscheiden.

Die Entdeckung der Photoleitfähigkeit von Anthracen durch *Pochettino* 1906 kann als Startpunkt der Untersuchungen elektronischer Eigenschaften von organischen Festkörpern

## 1 Einleitung

gerechnet werden [19,21–23]. Zu Anfang des 20. Jahrhunderts untersuchten *Koenigsberger* und *Weiss* die elektrische Leitfähigkeit verschiedener organischer Materialien [5]. Weitere Studien zu optoelektrischen Effekten von Anthracen wurden von *Volmer* durchgeführt [24]. Mit der Verbreitung der anorganischen Halbleiter in den folgenden Jahren stagnierte das Interesse an den elektronischen Eigenschaften organischer Feststoffe, insbesondere da effektive Methoden zur Einkristallzucht und Reinigung des Materials noch nicht etabliert waren [25,26]. Erst das von *Bridgman* eingeführte Verfahren zur Züchtung von Einkristallen [27] sowie die Anwendung des Zonenschmelzens auf organische Substanzen in den 1950er Jahren [28] ermöglichten es schließlich, einkristallines Material in erforderlicher Reinheit bereit zu stellen [29]. Fundamentale Studien über die involvierten Ladungsträger und die optoelektrischen Eigenschaften folgten [30–37]. Die Autoren diskutierten hierbei die Ergebnisse zunächst auf der Basis theoretischer Erkenntnisse, die bei den anorganischen Halbleitern erarbeitet wurden. Schnell wurde erkannt, dass sich diese Modelle nicht einwandfrei auf organische Materialien übertragen ließen [38–40]. Bis heute findet sich in der Literatur kein einheitliches Modell zur Beschreibung der halbleitenden Eigenschaften organischer Materialien, weil sich die Stoffklassen, Moleküle und Festphasen teils erheblich unterscheiden (vgl. Abschnitt 1.2.2).

Eine erste Anwendung organischer Elektronik erfolgte 1970 durch *Williams* und *Schadt* [41], die eine organische lichtemittierende Diode (organic light emitting diode, OLED) konstruierten. Ihre Erfindung stützte sich größtenteils auf Ergebnisse von *Pope* [39,42], der hierzu erste Experimente durchführte. Die ersten OLEDs benötigten im Betrieb jedoch unökonomische Feldstärken von ungefähr 1000 V/cm. Die nächste große Entdeckung im Gebiet der organischen Elektronik wurde 1977 von *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* gemacht, für die sie im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden. Sie beschrieben die hohe elektrische Leitfähigkeit mit Halogenen dotierter Polyacetylene [17].

Neben der Entwicklung von OLEDs und organischen Leitern traten Ende der 1980er Jahre weitere Anwendungen organischer Halbleitermaterialien in Erscheinung. 1986 konnte *Tang* die erste Solarzelle vorstellen [43], die ein organisches Polymer als aktive Schicht verwendete. Organische Feldeffekt-Transistoren (OFET) auf Polymer-Basis folgten [44–46]. Des Weiteren konnten effizientere OLEDs aus Dünnschichten kleiner Moleküle [47,48] und polymeren Schichten [49,50] eingeführt werden, was schließlich zu der ersten kommerziellen Anwendung, einem Display eines Autoradios von *Pioneer* (1997), führte [21].

### Organische Halbleitermaterialien und ihre Anwendungen

In den vergangenen 30 Jahren wurden verschiedenste organische Materialien in elektronischen Anwendungen eingesetzt [51–57]. Ein großer Vorteil beim Einsatz von organischen Substanzen besteht darin, dass für die jeweilige Anwendung ein entsprechendes Molekül mit den angeforderten Eigenschaften synthetisch hergestellt werden kann [20,58–61]. Eine grobe Unterteilung der Materialien kann anhand ihrer Löslichkeit in gängigen organischen Solventien und ihrem Molekulargewicht vorgenommen werden (siehe Abbildung 1.1). Die Löslichkeit bestimmt, ob das Halbleitermaterial durch einfache Techniken wie Drucken oder Rotationsbeschichtung verarbeitet werden kann. Nichtlösliche Materialien müssen hingegen durch Resublimation (Abscheidung aus der Gasphase) auf einem gewünschten

Substrat aufgebracht werden. Die Löslichkeit von Polymeren kann leicht durch Anbindung von Alkylgruppen erhöht werden. Viele der niedermolekularen Substanzen sind jedoch schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

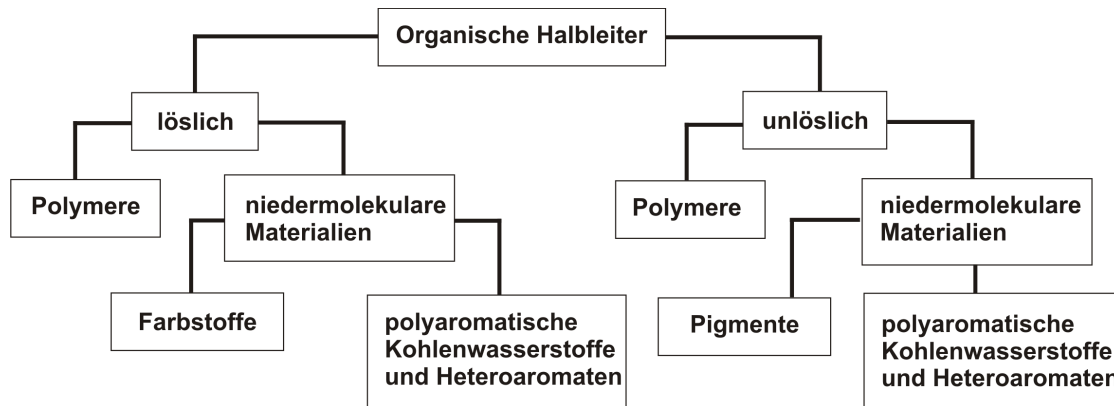


Abbildung 1.1: Stoffklassen organischer Halbleiter.

Neben Unterschieden in der Verarbeitung besitzen die beiden Hauptklassen organischer Halbleiter, Polymere und niedermolekulare Materialien, vor allem unterschiedliche Ladungsträgermobilitäten, was in Abbildung 1.2 aufgezeigt wird [20]. Die Ladungsträgermobilität beschreibt die Geschwindigkeit, mit der sich negativ geladene Elektronen und positiv geladene Löcher im Feststoff in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke bewegen können. Je größer der Wert ist, desto schneller kann beispielsweise ein Transistor schalten, und umso höher ist die resultierende Grenzfrequenz eines integrierten Schaltkreises [18]. Wie in Abbildung 1.2 zu sehen ist, hängt die Ladungsträgermobilität organischer wie anorganischer Halbleiter stark von der Ordnung der Festphase ab. Bei Silicium ist zwischen amorpher, polykristalliner und einkristalliner Phase eine Änderung der Mobilität um etwa drei Größenordnungen zu verzeichnen. In organischen Halbleitern besteht zwischen amorphen, polymeren und einkristallinen Substanzen eine noch größere Differenz, wobei ein direkter Vergleich nicht unbedingt gezogen werden sollte, da es sich bei den organischen Materialien um eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe handelt. Dennoch besteht die generelle Tendenz, dass polymere organische Halbleiter eine geringe Ladungsträgermobilität und damit auch schlechtere elektronische Performance besitzen. Ihr Vorteil besteht gegenüber den molekularen Materialien darin, dass Polymere einfacher zu verarbeiten sind [18, 20, 62–64].

Aufgrund ihrer geringeren Leistungsfähigkeit werden organische Halbleitermaterialien die anorganischen nicht komplett ersetzen, aber in bestehenden Anwendungsgebieten ergänzen und ebenso neue Anwendungsgebiete erschließen [19, 51, 53]. Insbesondere wird hier an günstige Einwegelektronik, wie RFID-Kennzeichnungen (radio frequency identification, Identifizierung durch elektromagnetische Wellen) und großflächige Einsatzbereiche mit flexiblen Substraten, gedacht [18, 65].

Neben dem Einsatz als kostengünstige Alltagselektronik hat sich in den vergangenen Jahren insbesondere die OLED-Technologie für Displays und Leuchtkörper allgemein

## 1 Einleitung

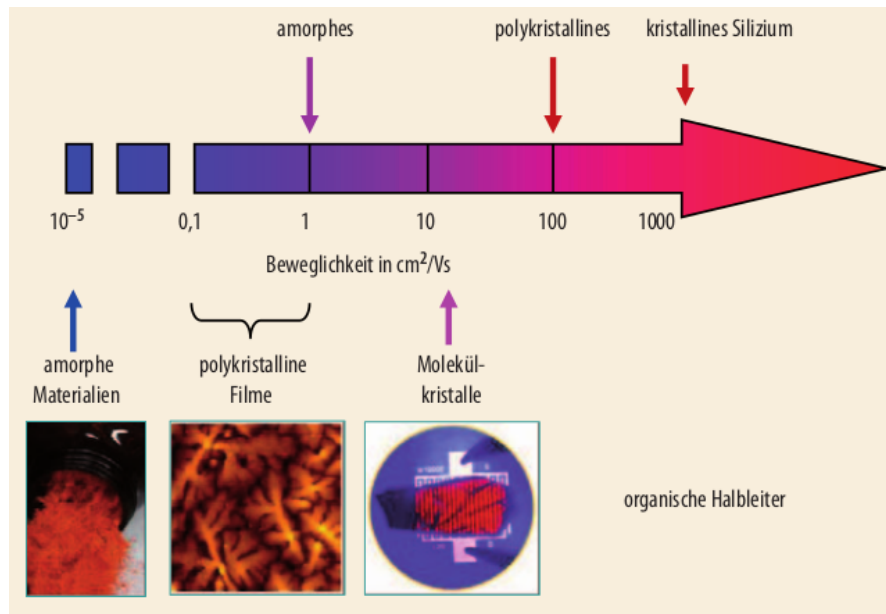


Abbildung 1.2: Ladungsträgermobilitäten in unterschiedlichen Halbleitern [20].

etabliert [66–68]. Im Gegensatz zu herkömmlichen Glühlampen, die Licht aufgrund thermischer Prozesse abstrahlen, oder Leuchtstoffröhren, die giftigen Metaldampf enthalten und Fluoreszenzschichten benötigen, sind OLEDs kalte, selbst-emittierende Lichtquellen. Das organische Halbleitermaterial befindet sich hierbei zwischen zwei entgegengesetzt gepolten Elektroden, über die Ladungsträger injiziert werden, die anschließend unter Aussendung von Photonen rekombinieren [69] (siehe Abbildung 1.3, links). In Display-Anwendungen zeichnet sich die OLED-Technologie durch viele Vorteile gegenüber Plasma- oder LCD-Bildschirmen (liquid crystal display, Flüssigkristallanzeige) aus. Im Vergleich zu diesen beiden Bauarten benötigt eine OLED-Anzeige weniger Energie. Im Gegensatz zur LCD-Technologie wird beispielsweise keine Hintergrundbeleuchtung benötigt, da das Material selbstleuchtend ist. In der Herstellung können sich OLED-Bildschirmen unter ökonomischen Gesichtspunkten auch gegen anorganische LEDs durchsetzen, weil für letztere meist einkristalline Materialien genutzt werden, die sich nicht durch kostengünstige Drucktechniken oder Resublimation aufbringen lassen, sondern aufwändige lithografische Verarbeitungsschritte erfordern [66]. In der OLED-Technologie wurden anfangs sowohl polymere als auch niedermolekulare Verbindungen als Halbleitermaterialien eingesetzt. Letztere Stoffgruppe hat sich aber in den vergangenen Jahren durchgesetzt, weil die lösungsmittelfreie Deposition durch Resublimation eine längere Schichtstabilität gewährleistet [66]. Eine Übersicht über die Prozessschritte zur Herstellung und Anwendung verschiedener OLED-Materialien findet sich in den Literaturstellen [68], sowie [70–72].

Auch im Bereich der Photovoltaik (PV), also der Energieerzeugung mit Solarzellen, die aus halbleitendem Material bestehen, gibt es Bestrebungen, etablierte anorganische Materialien gegen organische zu ersetzen [54, 73]. Wie in Abschnitt 1.1.2 verdeutlicht,



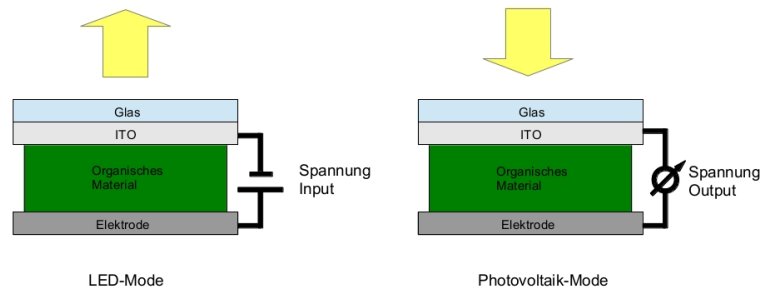


Abbildung 1.3: Aufbau von OLED- und Photovoltaik-Strukturen zur Konversion von elektrischer Energie in Licht (links) und zur Gewinnung von Strom durch Photonenabsorption (rechts). Bei OLEDs kombinieren Löcher und Elektronen, die durch die Elektroden eingebracht wurden, in der aktiven Schicht und emittieren dabei Photonen. In einer Solarzelle werden durch Photonen Elektronen angeregt, wodurch gleichzeitig Löcher entstehen. Die entstandenen Ladungsträger werden dann getrennt (Dissoziation) und an den Elektroden aufgenommen [23].

verursacht die Gewinnung, Reinigung und Dotierung des für Solarmodule benötigten Siliciums hohe Energiekosten. Dies hat zur Folge, dass Solarpanels Jahre benötigen, um sich in ihrer Energiebilanz zu amortisieren. Weitere Nachteile sind die Unflexibilität und Intransparenz anorganischer Solarzellen, die ihre Integration in Alltagsgegenstände wie Kleidung oder das Aufkleben auf Fensterscheiben verhindert [74]. Durch den Einsatz organischer Materialien könnten Energiekosten gesenkt und Applikationen erleichtert werden. Für organische Solarzellen eignen sich ebenfalls niedermolekulare Substanzen oder Polymere [23]. Da die Halbleitermaterialien durch Resublimation oder Drucktechniken auf entsprechende Substrate aufgebracht werden können, entstehen so günstige, flexible, transparente und großflächige Photovoltaik-Elemente [73, 75]. Die prinzipielle Funktionsweise einer Solarzelle ist im Schema 1.3 rechts dargestellt. Das organische Halbleitermaterial ist zwischen zwei Elektroden eingebettet. Die untere Elektrode besteht hierbei aus einem Leichtmetall und die obere Elektrode aus durchsichtigem Indium-Zinn-Oxid (indium-tin-oxide, ITO), welches auf einer Glasschicht aufgebracht ist. Einfallendes Licht erzeugt nun Ladungsträger im organischen Material, die anschließend zu den Elektroden dissoziieren.

Zu den größten Herausforderungen der organischen Solarzellen-Technologie gehören die Verbesserung des Wirkungsgrades und die Verhinderung der Zersetzung der aktiven, organischen Schicht. Daher wurde das „10–10-Ziel“ formuliert, welches eine Steigerung des Wirkungsgrades auf 10% und eine Haltbarkeit von mindestens 10 Jahren bei gleichzeitiger Reduktion der Produktionskosten vorsieht [74]. Eine Übersicht über den derzeitigen Entwicklungsstand und die eingesetzten Materialien findet sich in der Literatur [61, 76–80].

Der dritte, große Anwendungsbereich organischer Elektronik sind Transistoren, die ebenfalls Vorteile wie Flexibilität und Kostenersparnis aufgrund einfacherer Herstellung

## 1 Einleitung

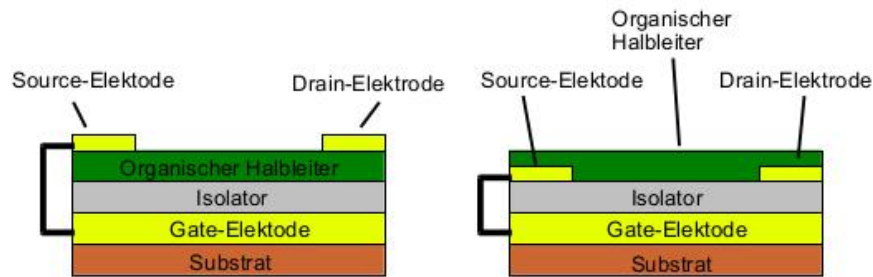


Abbildung 1.4: Zwei der häufigsten Konfigurationen für organische Feldeffekt-Transistoren – top contact (links) und bottom contact (rechts). Die schwarzen Verbindungslinien stellt die elektrische Kontaktierung dar. Nach Lit. [81].

mit sich bringen sollen [81]. Mögliche Anwendungen organischer Transistoren sind die oben bereits erwähnten RFID-Kennzeichnungen für Einwegelektronik, aber auch komplexere Schaltungen, wie etwa die Ansteuerung von OLED-Bildpunkten in Aktiv-Matrizen [56]. In diesen Einsatzgebieten, in denen auf kostengünstige Weise großflächige, aber simple Steuerungselektronik realisiert werden muss, stehen organische Feldeffekt-Transistoren in direkter Konkurrenz zu anorganischen, amorphen TFTs (thin film transistor, Dünnschicht-Transistor) [82]. Dies bedeutet, dass nicht versucht wird, anorganische, integrierte Schaltungen und Computerchips zu ersetzen, sondern dass organische Transistoren spezifisch in Technologien eingesetzt werden sollen, die ohne Strukturierung im Nanometer-Bereich und aufwändige Lithografie-Schritte auskommen können [65].

Das organische Halbleiter vorwiegend in spannungsgesteuerten OFETs verwendet werden, hat mehrere Gründe: Zunächst einmal besitzen organische Halbleiter eine geringe Ladungsträgerdichte und einen intrinsisch hohen Widerstand. Daher bietet es sich nicht an, stromgesteuerte, leistungsverstärkende Transistoren zu bauen, weil die Anzahl an freien Ladungsträgern hierfür zu gering ist. Weiterhin benötigen bipolare Transistoren eine Kombination aus n- und p-halbleitenden Zonen, deren Aufbau aus organischen Materialien bisher nur schwer verwirklicht werden konnte [83]. Schließlich eignen sich Dünnschicht-Feldeffekt-Transistoren als energiesparende Ansteuerungselemente in elektronischen Anwendungen [81], da sie nahezu leistungslos betrieben werden zu können. In Abbildung 1.4 sind die beiden verbreitetsten Aufbaumöglichkeiten für OFETs schematisch aufgezeigt. In der linken top-contact-Konfiguration befindet sich als erstes ein elektrisch leitfähiges Material als Steuer-Elektrode (Gate-Elektrode) auf einem Substrat, welches mit einer elektrisch isolierenden Schicht bedeckt wird. Der organische Halbleiter wird anschließend aufgebracht und mit zwei separaten Elektroden (Source und Drain, Quelle und Abfluss) kontaktiert. Der alternative, bottom-contact-Aufbau ist ähnlich gestaltet, hier werden allerdings die Source- und Drain-Elektrode vor dem Aufbringen der organischen Halbleiterschicht strukturiert. Ohne eine anliegende Steuerspannung verhält sich ein OFET wie ein Widerstand, da wenig Ladungsträger im organischen Material vorhanden sind. Man spricht von selbstsperrendem Verhalten. Wird nun durch eine zwischen Gate- und Source-Elektrode anliegende Spannung ein elektrisches Feld

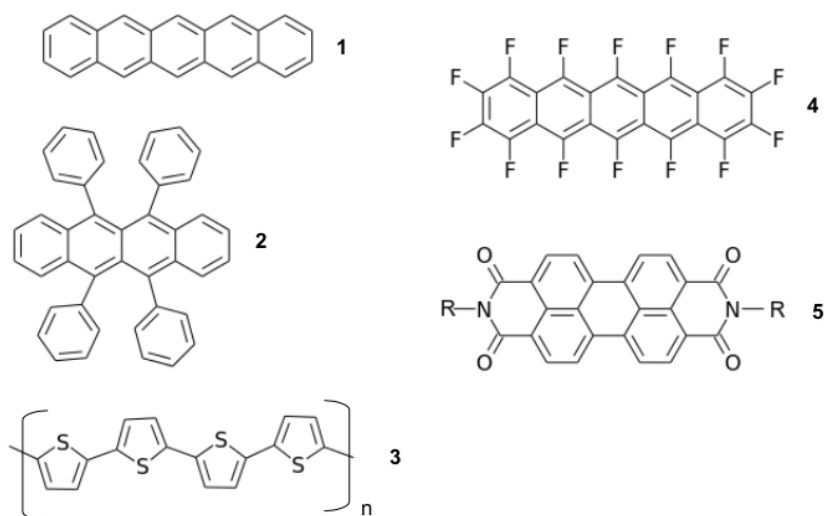


Abbildung 1.5: Beispiele für p- (links) und n-halbleitende (rechts) Moleküle [85].

erzeugt, welches in die Halbleiterschicht durchgreift, so können sich Ladungsträger akkumulieren und es entsteht ein schmaler leitfähiger Kanal zwischen der Source- und Drain-Elektrode [84]. Die Steuerspannung, die zum Einschalten des Transistors benötigt wird, hängt von der Güte der Elektroden-Halbleiter-Grenzflächen und den sogenannten Ladungsträgerfallen (charge carrier traps) im Halbleitermaterial ab, die durch strukturelle Versetzungen und Verunreinigungen hervorgerufen werden. Weitere wichtige Parameter, die den Transistor charakterisieren, sind die Mobilität der Ladungsträger im Kanal, die die Schaltfrequenz determiniert, und das Verhältnis aus Leckstrom im ausgeschalteten Zustand zum Spitzenstrom bei Ansteuerung durch die Steuer-Elektrode (on/off ratio) [56].

Da OFETs unipolare Transistoren sind und somit nur eine Art von Ladungsträgern zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt (Löcher oder Elektronen), wird als Material entweder ein organischer p- oder n-Halbleiter eingesetzt. Die meisten OFETs werden allerdings mit p-halbleitendem Materialien gebaut, da die Lochleitung in vielen organischen Substanzen im Vergleich zu der Elektronenleitung aufgrund von starken Elektronenfallen bevorzugt ist (siehe 1.2.2). Frühe OFET-Anwendungen setzten wegen der einfacheren Prozessierbarkeit auf polymere Halbleitermaterialien [44–47]. Da kristalline oder polykristalline, niedermolekulare Materialien eine größere Ladungsträgermobilität besitzen, ist diese Materialklasse allerdings in elektronischen Applikationen leistungsfähiger [56, 58, 60, 82]. Abbildung 1.5 stellt einige Moleküle vor, die für die Herstellung von OFETs verwendet wurden. Zu sehen sind links Stoffe, in denen Löcher die vorherrschenden Ladungsträger sind. Pentacene **1** gehört zu den am besten untersuchten niedermolekularen Materialien [52], Rubren **2** weist als Einkristall die höchste Ladungsträgermobilität von bis zu  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf [86]. Archetypische Vertreter oligo- und polymerer Halbleiter sind die Thiophene **3**. Für eine aktuellere Zusammenstellung in der Grundlagenforschung verwendeter polymerer Halbleitermaterialien sei auf [55, 87] verwiesen.

## 1 Einleitung

In anspruchsvolleren elektronischen Anwendungen wird in siliciumbasierter Technologie die CMOS-Schaltung (complementary metal oxide semiconductor, komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter) verwendet, die eine Kombination aus Transistoren mit n- und p-halbleitenden Kanälen einsetzt. Mit organischen Materialien ist die Realisierung eines p-n-Übergangs jedoch schwierig [88]. Daher wurde in den vergangenen Jahren intensiv an neuartigen, stabilen und leistungsfähigen, organischen n-Halbleitern [59, 82, 89, 90] und auch ambipolaren Materialien (Loch- und Elektronenleitung gleichermaßen) [87] geforscht. Eine genauere Betrachtung der molekularen Aspekte, die p- und n-Halbleitung begünstigt, findet sich in der theoretischen Abhandlung der halbleitenden Eigenschaften organischer Materialien (1.2.2).

Allgemein tritt p-Halbleitung ein, wenn aus dem HOMO (highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital) ein Elektron entfernt wird und dadurch Löcher entstehen. Im anderen Fall, der n-Halbleitung, müssen Elektronen in das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) eingebracht werden. Um dies zu erleichtern, kann die Orbitalenergie des LUMOs beispielsweise durch Halogenierung des Moleküls abgesenkt werden. Werden in aromatischen Molekülen Wasserstoffatome gegen Chloratome substituiert, dann kann ambipolares Leitungsverhalten erhalten werden. Werden hingegen Fluoratome eingebracht, so lässt sich n-halbleitendes Verhalten nachweisen [88]. Ein Beispiel hierfür ist Perfluorpentacen, das 2004 von *Sakamoto et al.* synthetisch zugänglich gemacht wurde [91].

### Verarbeitungsmethoden organischer Elektronik

Im Folgenden sollen einige Verarbeitungsmöglichkeiten für organische Halbleiter vorgestellt werden. Ein kostengünstiges Aufbringen der aktiven organischen Schicht und die Möglichkeit, Druckverfahren zum kompletten Aufbau des elektronischen Bauteils zu verwenden, werden vielfach als ausschlaggebendes Argument für den Einsatz organischer Halbleiter in der Elektronik gewertet [19–21, 51, 65]. Gleichzeitig muss aber bedacht werden, dass die Einsatzmöglichkeiten und die Leistungsfähigkeit stark von der Fertigungstechnik abhängt. Die Anforderungen der unterschiedlichen Anwendungen und vor allem das stoffspezifische, physikalische Verhalten der betreffenden Substanz (siehe 1.1) grenzen hierbei die Verarbeitungsmethoden ein [57, 81].

Niedermolekulare Substanzen wie Acene oder polyaromatische und heteroaromatische Verbindungen besitzen oft nur geringe Löslichkeiten und können daher meistens nicht als Lösung verarbeitet werden [52, 56, 57]. Für diese Stoffe bietet sich eine thermische Sublimation im Hochvakuum an, die eine definierte Resublimation auf dem gewünschten Substrat ermöglicht [92]. Das Adsorptionsverhalten bei der Resublimation wurde anhand zahlreicher organischer Substanzen untersucht, am besten verstanden ist das Wachstum der so erzeugten Halbleiterschicht für Pentacen [93–95]. Die thermische Verarbeitung im Vakuum kann sehr genau gesteuert werden und ermöglicht die Kontrolle der Schichtdicke. Darüber hinaus tritt in diesem Prozess keine Beschädigung schon vorhandener Beschichtungen durch Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel auf. Dennoch ist das Verfahren der Schichtbildung aus der Gasphase verhältnismäßig aufwändig und kostspielig, da Hochvakuumapparaturen benötigt werden und der Materialeinsatz hoch ist [53]. Ob

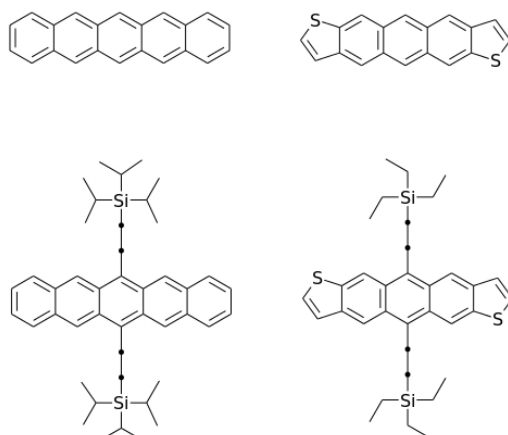


Abbildung 1.6: Modifikationsmöglichkeiten niedermolekularer Substanzen zur Erhöhung der Löslichkeit. Prekursoren (oben) und löslichkeitserhöhende Gruppen (unten) [56].

organisches Material, welches sich nur durch Resublimation aufbringen lässt eingesetzt wird, hängt weiterhin von den Anforderungen an das jeweilige Bauteil ab. Da niedermolekulare Materialien üblicherweise höhere Ladungsträgermobilitäten als Polymere besitzen [58], bietet sich der Einsatz der erst genannten in OFETs [57] und OLEDs [67] an. Die Verarbeitung schwer löslicher Substanzen kann in einigen Fällen auch ohne Hochvakuum durchgeführt werden. Beim Kristallwachstum durch Gasphasentransport wird das organische Material zunächst erwärmt und dann mit einem Inertgasstrom zum kälteren Substrat getragen, wo die Rekristallisation statt finden kann [96,97].

Zu den weniger verbreiteten Verarbeitungsmethoden gehört der Einsatz von festem, organischen Material, das ohne Phasenübergang verarbeitet wird. Beispielsweise zeigte *Nagamatsu*, dass sich verdichtetes polymeres Material durch Schraffieren, einem Kohlestift ähnlich, auf eine Oberfläche aufbringen lässt [98]. Auch durch Einwirkung hoher Drücke bei gleichzeitigem Erwärmen können einige, zuvor pulverförmige Halbleitermaterialien verdichtet und kristallisiert werden und eignen sich dann für den Einsatz als Halbleiterschichten in OFETs [99].

Verarbeitungsverfahren, die eine Lösung des jeweiligen organischen Halbleitermoleküls verwenden, sind zahlreich [100]. Sie eignen sich in erster Linie für lösliche Polymere [55] oder für modifizierte niedermolekulare Materialien (siehe Abbildung 1.6). Bei Letzteren kann zum Beispiel ein lösliches Vorläufermolekül aufgetragen werden, das anschließend chemisch oder photochemisch umgewandelt wird [101], oder an das unlösliche Molekül werden die Löslichkeit fördernde Seitengruppen angebracht [102–104].

Ein weiteres Auftragsverfahren für organisches Material aus Lösungen ist die Sprühbeschichtung (spray coating), bei dem kleine Tröpfchen auf das Substrat gebracht werden. Für dieses Verfahren eignen sich sowohl polymere [105] als auch niedermolekulare

## 1 Einleitung

Materialen mit lösungsfördernden Seitengruppen [106].

Um die Genauigkeit der Deposition zu optimieren und eine bessere Kontrolle über die Dicke und Morphologie der organischen Schicht zu erhalten, werden auch Druckverfahren eingesetzt, die sich an der Tintenstrahltechnik orientieren. Über feine Düsen kann eine sehr geringe Lösungsmenge dosiert werden, was verbesserten strukturelle Auflösungen im Vergleich mit der Sprühbeschichtung erbrachte. *Minemawari* konnte die Tintenstrahl-Drucktechnik (inkjet printing) dahingehend weiter entwickeln, dass eine kontrollierte Kristallisation in bereits aufgetragenen Tröpfchen durch nachträgliche Zugabe eines zweiten Lösungsmittels eingeleitet wird. Durch diese Antisolvens-Kristallisation konnten einkristalline Schichten in definierten Bereichen erzeugt werden [107].

Eine kostengünstige Methode, organisches Material auf Oberflächen aufzubringen, ist die Rotationsbeschichtung (spin coating). Hierfür wird ein geringes Volumen einer Lösung der meist polymeren Substanz auf das schnell rotierende Substrat aufgetragen. Durch die Zentrifugalkraft entsteht bei gleichzeitiger Verdunstung eine homogene, dünne Schicht. Wird die isolierende Schicht ebenfalls aus Lösung aufgetragen und polymeres Elektrodenmaterial durch Tintenstrahl-Druck aufgetragen, dann können komplett aus Lösung prozessierte elektronische Bauteile hergestellt werden [108].

Für großflächige, flexible Bauteile kommen weiterhin Rolle-zu-Rolle (reel to reel) Druck-techniken zum Einsatz [65]. Hier werden die zu bedruckenden Kunststoffsubstrate über Führungsrollen, wie beim Zeitungsdruck, durch Maschinen bewegt, die vollautomatisch das halbleitende Material und die Elektroden aufdrucken können [74]. So können beispielsweise organische Solarzellen hergestellt werden, die aufgrund ihrer Flexibilität auf unterschiedlichsten Materialien, auch auf Textilien, aufgebracht werden könnten [75].

Eine Abscheidung organischer Halbleitermaterialien aus Lösungen in definierten Bereichen einer Oberfläche kann mit selbstanordnenden Monolagen erreicht werden [109]. Eine weitere Technik, die einen Lösungsfilm langsam auf dem Substrat verteilt, sodass die Moleküle Zeit haben, sich beim Verdampfen des Lösungsmittels zu sortieren ist das zone casting. Hierdurch konnten lösliche, niedermolekulare Substanzen [110], aber auch Pentacenfilme in geordneter Weise auf Oberflächen gebracht werden [111]. Darüber hinaus konnten durch Verstreichen von Lösungsfilmen dünne Schichten niedermolekularer Materialien mit großen einkristallinen Domänen erzeugt werden [112, 113]. Zusätzliche Stoffklassen, Techniken und theoretische Hintergründe zu aus Lösung aufgetragenen, organischen Halbleiter finden sich in Literatur [114].

Eine Möglichkeit, die Qualität bereits abgeschiedener Schichten organischen Materials zu verbessern, bietet das solvent vapor annealing (Lösungsmitteldampf Nachordnung). Hier konnte in einigen Arbeiten, gezeigt werden, dass die Exposition zu Lösungsmitteldämpfen zu einer Nachordnung der Halbleiterschicht führen kann, was die elektronischen Eigenschaften verbesserte [115–118].

Insgesamt existieren zahlreiche Methoden und Materialien zur Konstruktion elektronischer Bauteile auf Basis organischer Halbleiter [54, 56, 57, 70, 77]. Die Art der Fabrikation muss im Hinblick auf die geforderte Anwendung einen Kompromiss aus erreichbarer Leistung und Wirtschaftlichkeit darstellen. So ist in organischen Transistoren, die als elektronische Schalter eingesetzt werden, vor allem die Reinheit und strukturelle Ordnung

des Materials wichtig, weil dies die Ladungsträgermobilität und damit die Schaltzeit beeinflusst [20]. Organisches Material, das wenig Korngrenzen (verschiedene Kristalldomänen) besitzt, zeigt eine höhere Beweglichkeit der Ladungsträger als polykristallines Material [119]. Allerdings sind Einkristalle schwierig herzustellen und nicht flexibel, was eines der Hauptargumente für die organische Elektronik zerstört. Für RFID-Kennzeichnung oder organische Solarzellen hingegen kann auch polykristallines oder polymeres, amorphes Material verwendet werden, was es ermöglicht kostengünstigere Drucktechniken einzusetzen [120].

## 1.2 Theoretische Betrachtung

### 1.2.1 Anorganische Halbleiter

Die qualitativen Darlegungen dieses Abschnitts stützen sich auf zwei Bücher über Festkörperphysik [121, 122].

#### Bändertheorie und Leitfähigkeit

Elektronen im Festkörper treten sowohl mit den positiven Atomrümpfen, als auch miteinander in Wechselwirkung. Abhängig von der Stärke ihrer Bindung an ein entsprechendes Atom oder Molekül kann sich die Ausdehnung ihrer Wechselwirkung lokal beschränken oder sehr weiträumig erstrecken. Um Aussagen über die möglichen Energiezustände der Elektronen treffen zu können, werden quantenmechanische Beschreibungen herangezogen. Zunächst wird das auf ein einzelnes Elektron wirkende elektrostatische Potentialfeld betrachtet. Den Atomrümpfen im kristallinen Festkörper wird hierzu ein periodisches, elektropositives Potential zugeschrieben. Dieses wirkt auf die Elektronen, die idealisiert als quasifrei, also ohne Bindung an einen bestimmten Atomkern und ohne Zwischenelektronenwechselwirkungen, angesehen werden. Gemäß der *Born-Oppenheimer*-Näherung bleiben die Potentiale der Atomrümpfe dabei unverändert. Die möglichen Energiezustände der Elektronen lassen sich nun aus der *Schrödinger*-Gleichung ableiten. In einem Mehrelektronensystem eines idealen Einkristalls finden sich die Elektronen in identischen Umgebungen wieder, sodass sich ihre Wellenfunktionen aufgrund des *Pauli*-Prinzips in energetisch nahe beieinander liegende Energieniveaus aufspalten. Die Summe aller erlaubten Energiezustände im dreidimensionalen Raum wird zu Energiebändern zusammengefasst, die diesen quasikontinuierlichen Zustand beschreiben. Die Struktur dieser Energiebänder kann sehr komplex sein und hat einen charakteristischen Verlauf für unterschiedliche Festkörper. Zudem können Gitterdefekte und Fremdatome einen massiven Einfluss auf die energetische Lage und Form der Energiebänder haben, was beispielsweise bei der Dotierung von Halbleitern ausgenutzt wird.

Mithilfe der quantenstatistischen Betrachtung ist es darüber hinaus möglich, die Verteilung aller Elektronen innerhalb dieser Energiebänder zu ermitteln. Dies bedeutet, dass beurteilt werden kann, in welchen Energiebändern sich Elektronen aufhalten und welche leer sind. Charakteristische Größen, die sich hierzu nutzen lassen, sind die *Fermi*-Energie  $E_F$  und die *Fermi*-Temperatur  $T_F$ . Diese lassen sich aus der *Fermi-Dirac*-

## 1 Einleitung

Verteilung ableiten, welche auf Teilchen mit halbzahligen Spin angewendet wird. Da in einem fermionischen Vielteilchensystem nach dem *Pauli*-Prinzip jeder Energiezustand maximal mit zwei Teilchen entgegengesetzten Spins besetzt werden kann, existiert bei einer gegebenen Anzahl von Elektronen eine Mindestmenge an benötigten Zuständen. Die Energie des höchsten besetzten Niveaus wird als *Fermi*-Energie (auch *Fermi*-Potential, *Fermi*-Niveau)  $E_F$  bezeichnet und in Elektronenvolt angegeben. Für  $E_F$  am absoluten Temperaturnullpunkt gilt:

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi^2 N_e}{V} \right)^{2/3} \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Elektronenmasse,  $N_e$  die Anzahl der Elektronen und  $V$  das Volumen des Festkörpers. Die Elektronendichte  $N_e/V$  unterscheidet sich je nach Element und Material und bestimmt somit den individuellen Energiewert des *Fermi*-Potentials. Am absoluten Temperatur-Nullpunkt sind alle Zustände mit  $E < E_F$  besetzt und das oberste Niveau bildet eine scharfe Kante, die *Fermi*-Kante genannt wird. Die *Fermi*-Energie ist weitgehend temperaturunabhängig, so lange die Temperatur unterhalb der *Fermi*-Temperatur  $T_F$  bleibt, die als Quotient von  $E_F$  und der *Boltzmann*-Konstante  $k_B$  definiert ist:

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} \quad (1.2)$$

Für die meisten Stoffe beträgt  $T_F$   $10^4$  bis  $10^5$  K und liegt somit außerhalb des Temperaturbereichs, in der sich eine Substanz in der Festphasen befindet. Bei Temperaturen zwischen dem absoluten Nullpunkt und  $T_F$  verschiebt sich das *Fermi*-Niveau kaum, lediglich die obere Kante wird unschärfer, da darüber liegende Energiezustände mit geringer Wahrscheinlichkeit ebenfalls besetzt werden können.

Im Bändermodell wird ein Energieband, in dem sich die äußeren, an chemischen Bindungen beteiligten Elektronen befinden, als Valenzband bezeichnet. Ist das Valenzband vollständig mit Elektronen befüllt, können sich diese nicht bewegen und damit nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Ein unbesetztes darüber liegendes Energieband kann als Leitungsband zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, wenn Elektronen in seine freien Zustände angehoben werden. In Metallen befindet sich das *Fermi*-Niveau immer innerhalb des Valenzbands, welches sich mit dem Leitungsband überlagert (siehe Abbildung 1.7). Hierdurch können Elektronen leicht unbesetzte Zustände oberhalb der *Fermi*-Kante erreichen und somit elektrische Leitfähigkeit hervorrufen. Mit steigender Temperatur sinkt die Leitfähigkeit von Metallen, da die Elektronenbeweglichkeit durch Streuungen an stärker werdenden Gitterschwingungen (Phononen) beeinträchtigt wird.

### Anorganische Halbleiter

Ausgehend vom Bändermodell ist es sinnvoll, Festkörper in elektrische Leiter und Isolatoren einzuteilen. Elektrisch leitfähige Feststoffe zeichnen sich dadurch aus, dass Elektronen freie Positionen innerhalb ihres eigenen Energiebandes zur Verfügung stehen oder dass sie leicht vakante Bereiche des anderen Bandes erreichen können. Dies kann beispielsweise der Fall sein, wenn sich die Elektronen in einem nur teilbesetzten Valenzband befinden



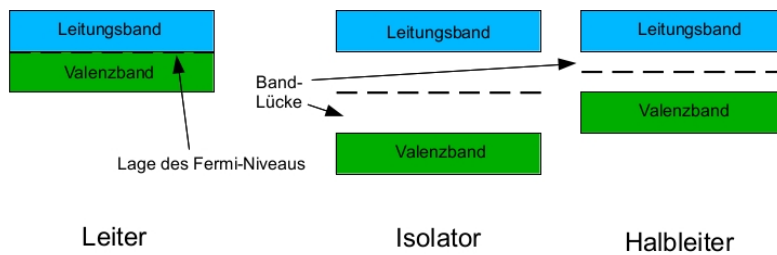


Abbildung 1.7: Anordnungen des Valenz- und Leitungsbandes für elektrische Leiter, Isolatoren und Halbleiter. Die gestrichelte Linie deutet die Lage des *Fermi*-Niveaus an.

oder wenn sich ein voll besetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband überschneiden. Die *Fermi*-Kante, die die Höhe der besetzten Zustände beschreibt, liegt bei elektrischen Leitern innerhalb eines Bandes (siehe Abbildung 1.7). Somit haben die Elektronen ausreichend Möglichkeiten, in freie Zustände zu wechseln, um so einen Elektronentransport zu ermöglichen. Bei Isolatoren sind Valenz- und Leitungsband durch eine Bandlücke getrennt, in der zu besetzende Zustände fehlen (siehe Abbildung 1.7). Das Valenzband eines Isolators ist vollständig befüllt, weshalb sich auch nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die Ladungsträger nicht frei bewegen können. Eine Übergang von Elektronen in das leere Leitungsband durch eine thermische oder elektromagnetische Anregung ist im Isolator aufgrund der großen energetischen Lücke zwischen den Bändern nur in sehr geringem Umfang möglich.

Ein Halbleiter besitzt gleich einem Isolator eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband (siehe Abb. 1.7). In diesem Fall ist jedoch die Bandlücke von geringerem Ausmaß, sodass ein Wechsel von Elektronen aus dem voll befüllten Valenzband in das leere Leitungsband in größerem Umfang statt finden kann. Zusätzlich kann hier durch eine äußere Anregung eine vermehrte Anhebung von Elektronen erreicht werden. Die Unterscheidung zwischen Isolator und Halbleiter ist dabei fließend und hängt von der Temperatur, sowie der Größe der Bandlücke ab. Im Valenzband bleiben Defektelektronen (Löcher) mit positiver Ladung zurück. So kann nun in beiden Bändern ein Ladungstransport erfolgen: Im Leitungsband durch Elektronen, die sich über unbesetzte Zustände bewegen, und im Valenzband durch Löcher. Das Phänomen dieser spontanen Ladungsträgergeneration wird Eigenleitung genannt und ist temperaturabhängig. Im Gegensatz zu den elektrischen Leitern sind anorganische Halbleiter am absoluten Nullpunkt Isolatoren, da keine Anregung von Elektronen stattfindet. Mit zunehmender Temperatur werden mehr Ladungsträger generiert, wodurch die Eigenleitung zunimmt. Zwar nimmt auch die Streuung der Ladungsträger an Phononen mit steigender Temperatur in linearem Umfang zu, jedoch erhöht sich die Eigenleitfähigkeit exponentiell. Daher ist insgesamt die elektrische Leitfähigkeit in anorganischen Halbleitern bei erhöhter Temperatur gesteigert, wohingegen sie bei metallischen Leitern mit Temperatursteigerung abnimmt. Die effektive Lage der *Fermi*-Kante befindet sich bei Halbleitern genau in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband, obwohl das Valenzband den höchst besetzten Zustand bezeichnen

## 1 Einleitung

müsste. Dies liegt daran, dass bei  $T \neq 0$  stetig Elektronen in Leitungsband angehoben werden und gleichzeitig Löcher im Valenzband entstehen. Die Anhebung der Lage der *Fermi*-Kante Richtung Leitungsband wird durch den gegensätzlichen Anteil der entstehenden Löcher beeinflusst, sodass sich die effektive Lage in der Mitte der Bandlücke einstellt.

Ein großer Vorteil anorganischer Halbleiter besteht unter anderem darin, dass sich ihre Leitfähigkeit extrinsisch, d.h. durch Einbringen von Fremdatomen ins Kristallgitter, leicht beeinflussen lässt. Dieser Vorgang wird Dotierung genannt und kann im Falle von Silicium beispielsweise mithilfe von Elementen der 13. oder 15. Gruppe, wie Bor oder Arsen, erfolgen. Im ersten Fall kann das Boratom, da es nur drei Valenzelektronen besitzt, ein Elektron von einem Siliciumatom akzeptieren, wodurch eine negative Ladung auf dem Bor und ein zusätzliches Defektelektron entsteht. Dieses Loch ist nur lose an das negativ geladene Boratom gebunden und kann sich über einen großen Bereich bewegen, da die restlichen Siliciumatome für eine gute Abschirmung der Ladungen sorgen. Auf diese Weise wurde durch das zusätzliche Loch ein weiterer Ladungsträger im Valenzband zur Verfügung gestellt und das *Fermi*-Niveau senkt sich insgesamt aus der Mitte der Bandlücke in Richtung des Valenzbandes ab. Da hier die Löcher mehr als die Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen, werden die Löcher als Majoritätsladungsträger bezeichnet. Die Minoritätsladungsträger sind in diesem Fall vereinzelt Elektronen, die ins Leitungsband angehoben wurden. Umgekehrt gestaltet sich die Situation bei Dotierung mit Arsen: Das As-Atom verfügt über ein Elektron mehr als zur Absättigung seiner Bindungen mit Si-Atomen nötig sind. Dieses Elektron kann im Umfeld des positiv zurückbleibenden Arsenatoms delokalisiert werden, wodurch zusätzliche Ladungsträger im Leitungsband erzeugt werden, da das Valenzband bereits voll besetzt ist. Arsen fungiert somit als Elektronendonator, es liegt Elektronenleitung mit entsprechenden Majoritätsladungsträgern vor. Das *Fermi*-Niveau hebt sich in diesem Fall in Richtung Leitungsband an. Die Dotierung mit einem Elektronenakzeptor wird p-Dotierung (für positive Ladungsträger) und die Zugabe eines Elektronendonors als n-Dotierung (für negative Ladungsträger) bezeichnet.

### 1.2.2 Eigenschaften organischer Halbleiter

In diesem Kapitel werden die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften anorganischer und organischer Feststoffe diskutiert. Im Hinblick auf die Halbleiter liegt der Fokus dabei auf der Generierung und dem Transport von Ladungsträgern in kristallinen und amorphen Substanzen. Da es aber, wie in Kapitel 1.1.3 bereits erwähnt, kein einheitliches Modell zur Beschreibung dieser Phänomene in organischen Halbleitern gibt, werden die verschiedenen Ansätze kurz eingeführt.

#### Wechselwirkungen in organischen Feststoffen

Organische Feststoffe besitzen niedrigere Schmelzpunkte als anorganische und sind mechanisch weniger beanspruchbar. Die Züchtung großer Einkristalle organischen Materials ist darüber hinaus schwierig und die anschließende Verarbeitung zu dünnen Scheiben wie in

der Silicium-Wafer Fertigung undenkbar [20]. Zurückzuführen ist dies auf den unterschiedlichen Aufbau der Feststoffe: In anorganischen Materialien wie Silicium sind alle Atome durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Die Stärke der Wechselwirkungen nimmt hier mit  $1/R^2$  ab (mit  $R$  als Abstand). Da die Abstände zwischen den Atomen klein und die elektronischen Interaktionen groß sind, sind die Kristalle dementsprechend starr und hart. Im Gegensatz dazu sind organische Kristalle aus einzelnen Molekülen zusammengesetzt. Die Kristalle werden nur durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen, die mit  $1/R^6$  abnehmen, zusammen gehalten [53]. Der Molekülkristall kann somit äußeren Krafteinwirkungen oder thermischer Beanspruchung wenig entgegensetzen. Nicht nur niedermolekulare Feststoffe, sondern auch polymere organische Materialien besitzen eine geringere Festigkeit und thermische Widerstandsfähigkeit, verglichen mit den meisten anorganischen Substanzen.

Da weder niedermolekulare noch polymere Verbindungen kugelsymmetrisch sind, haben die Materialien darüber hinaus stark anisotrope Eigenschaften. Absorptionsspektren organischer Einkristalle zeigen zudem recht definierte Peaks, was darauf hindeutet, dass selbst in der festen Phase die Eigenschaften der einzelnen Moleküle dominieren. Für Molekülkristalle wird daher auch der Ausdruck „orientiertes Gas“ verwendet [21].

### Elektronische Eigenschaften und Ladungstransportmodelle

In Abbildung 1.5 sind Beispiele für polymere und niedermolekulare organische Halbleiter zu sehen. Ihnen gemeinsam sind konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme, die sich bei den niedermolekularen Materialien, wie dem Pentacen **1**, über das einzelne Molekül und bei Polymeren, wie dem Polythiophen **3**, über die gesamte Kette erstrecken. Die Elektronen der  $\pi$ -Bindungen sind hierbei schwächer gebunden als die Elektronen in den  $\sigma$ -Bindungen. Analog zum Fermi-Niveau, das in Metallen oder anorganischen Halbleitern die Lage der höchsten besetzten Zustände angibt, sind in organischen Molekülen die  $\pi$ -Orbitale energetisch am höchsten gelegen. Der Abstand zwischen dem höchsten besetzten  $\pi$ -Orbital und dem niedrigsten unbesetzten  $\pi$ -Orbital beträgt ungefähr 1,5 - 3 eV. Ein Elektronenübergang zwischen den Grenzorbitalen kann somit durch optische Anregung mit sichtbarem Licht oder aus dem nahen UV-Bereich erreicht werden [20]. Die Bandlücken anorganischer Halbleiter wie Silicium oder Germanium liegen vergleichsweise niedriger, bei 1,1 bzw. 0,7 eV [1]. Die HOMO- und LUMO-Niveaus sind aber nicht gleichbedeutend mit den Valenz- und Leitungsbändern der anorganischen Halbleiter [123], da die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen weitgehend auf ein einzelnes Molekül oder einen Polymerstrang begrenzt ist. Aufgrund der geringen intermolekularen Kräfte sind die weitreichenden elektronischen Wechselwirkungen in organischen Kristallen deutlich schwächer als in anorganischen ausgeprägt. Ein quantitatives Maß für die elektronische Kommunikation innerhalb des Molekülkristalls sind die Transferintegrale, die aus der Überlappung von Molekülorbitalen verschiedener Moleküle resultieren [124]. Bedingt durch die Molekülsymmetrie, sind die Transferintegrale in starkem Maße von der Orientierung der Moleküle zueinander und ihrem Abstand abhängig [125]. Mitunter ist es dennoch möglich, Bandstrukturen für organische Festkörper aus den Grenzorbitalen zu entwickeln [62, 126, 127]. Diese sind allerdings nur in niedermolekularen Materialien beobachtet worden, die als hoch geordnete

## 1 Einleitung

Einkristalle (große Transferintegrale) und bei tiefen Temperaturen vorlagen. So wurde eine anisotrope Lochmobilität von  $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in einkristallinem Naphthalin bei einer Temperatur von 4,2 K detektiert [128].

Allgemein lässt sich ein bandartiger Ladungstransport in organischen Festkörpern nur bei Ladungsträgermobilitäten über  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  rechtfertigen [63]. Hierfür müssen die Ladungsträger große mittlere freie Weglängen besitzen und sich somit weitgehend ungestört durch das Kristallgitter bewegen. In organischen Halbleitern ist aber die Elektron-Phonon-Kopplung, d.h. die Wechselwirkung von Elektronen mit dem restlichen Kristallgitter groß, sodass eine Lokalisation der Ladungsträger in Polaronen mit steigender Temperatur immer wahrscheinlicher wird. Dies erklärt, wieso sich ein bandartiger Ladungstransport bevorzugt bei tiefen Temperaturen beobachten lässt [129]. Des Weiteren hat dies auch zur Konsequenz, dass niedermolekulare organische Halbleiter im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern keine Heißeiter sind [20]. Nahe Raumtemperatur und darüber, sowie in ungeordneten, amorphen, organischen Materialien tritt die Beschreibung der Ladungsträgermobilität durch eine Bändertheorie in den Hintergrund [130]. Bei Temperaturerhöhung werden die Ladungsträger durch den Einfluss des Kristallgitters vermehrt in Polaronen-Zuständen, d.h., Polarisationswolken lokalisiert, die die Bewegung erschweren und somit die Mobilität herabsetzen. Die einsetzende Polaronen-Band-Leitung ist wegen der hohen effektiven Ladungsträgermassen deutlich verlangsamt. Mit weiter ansteigender Temperatur beginnt ein konkurrierender, zweiter Transportmechanismus einzusetzen, das Hopping [131, 132]. Die Ladungsträger springen nun thermisch aktiviert von einem lokalisierten Polaronenzustand zum nächsten [133]. Mit weiter steigender Temperatur dominiert dieser Transportweg, wohingegen ein bandartiger Transport wegen der starken Wechselwirkungen unmöglich wird. Die Ladungsträgermobilität kann nun wieder leicht ansteigen, liegt aber dennoch um Größenordnungen unter der, die bei rein elektronischer Bandleitung erreicht werden kann. In polykristallinen oder amorphen Materialien, die wegen der strukturellen Fehlordnung nicht in der Lage sind, elektronische Bänder auszubilden, ist der Hopping-Mechanismus auch bei tiefen Temperaturen der vorherrschende Transportweg, der mit steigender Temperatur dominanter wird [64].

### **Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Ladungsträgermobilität**

Die Auswirkungen von Verunreinigungen auf organisches Halbleitermaterial unterscheiden sich von denen, die in anorganischen Halbleitern auftreten können. Die geringe Eigenleitfähigkeit von Silicium kann durch Dotierung mit geeigneten Fremdatomen massiv erhöht werden. Die Dotierungselemente bringen hierbei zusätzliche Ladungsträger ein und verändern damit die gesamte elektronische Struktur des Festkörpers (siehe Abschnitt 1.2.1). Da im organischen Festkörper jedoch geringere weitreichende Wechselwirkungen vorliegen, beeinflussen Fremdkomponenten die Ladungsträgermobilität eher lokal. Eine Verunreinigung in einem organischen Halbleiter kann als „Fallenzustand“ (charge carrier trap) wirken, der Ladungsträger lokal bindet und somit die Leitfähigkeit reduziert [134]. Bei der Beschreibung von Effekten, die einen negativen Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit des organischen Halbleiters haben, muss zwischen niedermolekularen Materialien, die im einkristallinen Zustand eher Bänderleitfähigkeit zeigen und amorphen

Materialien, in denen der Ladungstransport durch Hopping stattfindet, differenziert werden [135].

In geordneten Festkörpern, die eher bandartige Leitung vorweisen, stellen Verunreinigungen je nach Polarität des Fremdmoleküls elektronische Zustände dar, die als Lochfallen oder Elektronenfallen dienen können und energetisch entweder über dem Valenzband oder unter dem Leitungsband liegen. Diese zusätzlich erreichbaren Zustände verlangsamen den Ladungstransport. Insbesondere Hydroxygruppen bilden starke Elektronenfallenzustände, die die n-Halbleitung effektiv beeinträchtigen können [62, 87, 136]

Im Hopping-Prozess hingegen können durch Fremdkomponenten leichter besetzbare Energiezustände zur Verfügung gestellt werden, die im Rahmen des “multiple trapping and release”-Modells [84] auch den Ladungstransport erleichtern können, wenn die Ladungsträger wieder schnell genug frei gesetzt werden [137]. Die zusätzlichen energetischen Zustände, die durch Verunreinigungen eingebracht werden, sammeln sich im Bereich der energetischen Lücke des HOMOs und LUMOs an und sorgen somit für eine Verbreiterung der möglichen besetzbaren Energieniveaus. Die Zustände werden nur als Fallen definiert, wenn die durchschnittliche Energie, die benötigt wird, den Ladungsträger vom Zustand zu entfernen, größer als die Durchschnittsenergie für die restlichen Zustände ist. Des Weiteren werden die Fallenzustände in flache oder tiefe Fallen (shallow and deep trap) unterteilt, abhängig von der Dauer, die der Ladungsträger in diesen Zuständen verbringt [138].

Fremdkomponenten haben somit einen großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit in organischen Halbleitern. Möglichkeiten, die Verunreinigungen zu quantifizieren, bestehen beispielsweise durch spektroskopische Methoden [139] oder gaschromatographische Techniken [140].

### Halogenierung aromatischer Verbindungen

Die meisten organischen Halbleitermaterialien sind Lochleiter, also p-halbleitend. An Materialien, die vorwiegend Elektronenleitung ermöglichen, wurde in den vergangenen Jahren ausgiebig geforscht und unterschiedlichste Verbindungen, wie Phthalocyanine oder *Buckminster*-Fullerene identifiziert. Oftmals stellt aber die geringe Stabilität und die Oxidationsempfindlichkeit dieser organischen n-Halbleiter ein Problem dar [59, 82, 90]. Dies ist auf die Reaktion der durch den Elektronentransport entstehenden Molekülanionen mit Sauerstoff und Wasser zurück zu führen [141]. Um eine Injektion von Elektronen aus einer Elektrode in das LUMO-Niveau des organischen Halbleiters zu ermöglichen, muss dieses dem *Fermi*-Niveau der Elektrode angeglichen werden. Dies kann durch das Einbringen elektronenziehender Gruppen in aromatische Moleküle erreicht werden. Allerdings zeigen n-Halbleiter, wie die Phthalocyanine oder Carbonyl-terminierte Materialien, nur sehr geringe Ladungsträgermobilitäten von etwa  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$  und eignen sich daher nicht für elektronische Anwendungen [82].

An Stelle elektronenziehender Gruppen können die Wasserstoffatome in den Aromaten auch durch elektronenziehende Halogenatome substituiert. Diese Substitution mit Fluor-, Chlor-, Brom-, oder Iodatomen wirkt sich aufgrund der Elektronegativität des Halogens auf das  $\pi$ -System des Aromaten aus. Gleichzeitig wird die Orbitalgeometrie und damit die

## 1 Einleitung

Reaktivität des Moleküls beeinflusst, was die Stabilität gegenüber Oxidation verbessern soll [142]. In Tabelle 1.1 sind einige grundlegende Eigenschaften von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen dargestellt.

Tabelle 1.1: Halogen-Kohlenstoff-Bindungen, nach [88].

	Elektronegativität	Bindungsenergie [kcal/mol]
<i>H</i> :	2,1	$H_3C - H$ : 105
<i>F</i> :	4,0	$H_3C - F$ : 110
<i>Cl</i> :	3,0	$H_3C - Cl$ : 85
<i>Br</i> :	2,8	$H_3C - Br$ : 71
<i>I</i> :	2,5	$H_3C - I$ : 57

Die erste Demonstration eines an Luft stabilen organischen n-Halbleiters mit einer Ladungsträgermobilität von etwa  $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$  verwendete ein mit Fluoratomen substituiertes Phthalocyanin [143]. In den folgenden Jahren hat sich das Interesse an der Halogenierung aromatischer Substanzen verstärkt, da hiermit in vielen Fällen eine energetische Absenkung der Grenzorbitale bei gleichzeitiger Erhöhung der Ionisationsenergie erreicht werden kann, was insgesamt die Elektroneninjektion erleichtert und die Oxidationsempfindlichkeit senkt [144–146].

So wurden unter anderem fluorierte Oligophenyle zur Verwendung in OLEDs hergestellt [147]. 2003 wurden fluorierte annellierte Aromaten als Elektronenakzeptoren vorgeschlagen, da in theoretischen Untersuchungen signifikante Elektronenaffinitäten für diese Substanzen berechnet wurden [148]. Die erste experimentelle Nachweis wurde 2004 unter Verwendung von perfluoriertem Pentacen erbracht [91]. Die Eignung weiterer fluoriertes aromatischer Moleküle wie etwa Perfluoranthracen wurde durch theoretische Überlegungen nahe gelegt [149]. Die Halogenierung des aromatischen Gerüsts wirkt sich nicht nur auf der molekularen Ebene aus, sondern verursacht auch andere strukturelle Anordnungen im Festkörper. Dies konnte zum Beispiel durch den Vergleich von Pentacen- und Perfluorpentacendünnschichten gezeigt werden [150]. Die intermolekulare Anordnung in perfluorierten Aromaten führt zu einer Vergrößerung der Überlappungsintegrale, was die Ladungsträgermobilität erhöhen könnte. Für viele halogenierte Aromaten wurde eine hohe Elektronenleitfähigkeit und eine meist ebenso große Lochleitfähigkeit festgestellt, was diese Molekülklasse zu guten ambipolaren, organischen Halbleitermaterialien macht [151].

### 1.2.3 Mischkristalle aus Elektronendonoren und -akzeptoren

#### Mischkristalle und CT-Komplexe

Gemischt-kristalline Systeme, die aus elektronenarmen und elektronenreichen Molekülen bestehen, können hohe Leitfähigkeit besitzen, weshalb sie auch organische Metalle genannt werden [152]. Ein Beispiel hierfür sind äquimolare Mischungen aus Tetrathiafulaven (TTF)

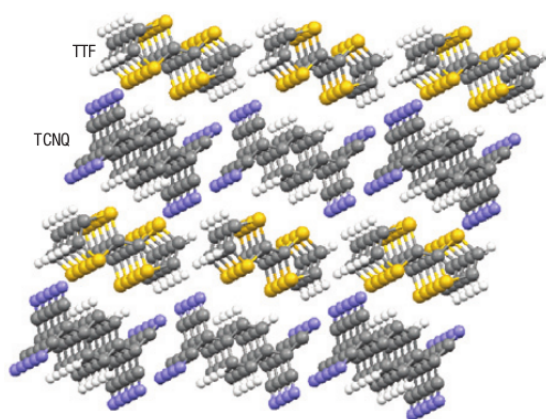


Abbildung 1.8: Dreidimensionale Struktur des TTF/TCNQ Kristalls.

und Tetracyanochinodimethan (TCNQ) [153]. Ordnen sich der Elektronendonator TTF und der Elektronenakzeptor TCNQ im Kristall in abwechselnden zweidimensionalen Schichten an (siehe Abbildung 1.8). Diese Verbindungen, die als organische Ladungstransferkomplexe (Charge-Transfer-complex, CT-complex) bezeichnet werden, bestehen immer aus einem Donor (D) mit geringer Ionisationsenergie und einem Akzeptor (A) mit großer Elektronenaffinität. Zwischen den Kristallkomponenten wirken neben *Van-der-Waals*-Anziehungskräften und Dipol- oder Quadrupolwechselwirkungen auch elektrostatische Anziehungskräfte, die abhängig vom Ladungstransferintegral  $0 \leq \delta \leq 1$  sind. Ist  $\delta$  gleich null, dann findet kein Elektronenübergang statt. Ein vollständiger Übertragung eines Elektrons vom HOMO des Donors in das LUMO des Akzeptors findet bei  $\delta$  gleich eins statt. Aus den zuvor neutralen Komponenten entsteht eine ionische Spezies ( $D + A \rightarrow D^+ + A^-$ ), die einen salzartigen Charakter hat.

Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit eines solchen Systems im Vergleich zu den Leitfähigkeiten der Einzelkomponenten wird durch Wechselwirkungen zum übernächsten Nachbar erklärt. Das System kontrahiert und der geringere Molekülabstand führt zu einer Krümmung der Energiebänder, die die Leitfähigkeit des Feststoffes erhöht [154]. Üblicherweise ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Systeme stark temperaturabhängig. Bei niedrigen Temperaturen liegt zunächst halbleitendes Verhalten vor, das bei höheren Temperaturen ( $T > 50$  K) in metallische Leitung übergeht. Dies bedeutet, dass zuerst eine geringe Leitfähigkeit vorhanden ist, die zunächst mit steigender Temperatur ebenfalls ansteigt. Nach dem abrupten Sprung zur deutlich größeren metallischen Leitfähigkeit nimmt der Wert für höhere Temperaturen dann langsam ab oder läuft in die Sättigung. Die Sprungtemperatur beschreibt den Übergang von der eher neutralen zur partiell ionischen Form. Diese charakteristische Temperatur beschreibt die Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Donor zum Akzeptor zu übertragen [155].

### Mischkristalle halogenerter und nicht halogenerter Aromaten

Wechselwirkungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit ihren halogenierten Analoga gehen auf entgegengesetzte Quadrupolmomente zurück [156,157] und sind seit den 1960er Jahren bekannt [158]. So besitzt Benzol ein negatives Quadrupolmoment von  $-29,0 \cdot 10^{-40} \text{Cm}^2$ , wohingegen Hexafluorbenzol ein positives Quadrupolmoment von  $31,7 \cdot 10^{-40} \text{Cm}^2$  aufweist [88]. Dies hat unter anderem direkte Konsequenzen für die Anordnung der Moleküle zueinander im Kristall, was in Abbildung 1.9 zu sehen ist. Durch die vom Vorzeichen her unterschiedlichen Quadrupolmomente ordnen sich die Moleküle abwechselnd im Festkörper an und bilden eine sogenannte “ $\pi$ - $\pi$ -stacking” Struktur aus [159]. Die neue strukturelle Ausrichtung hat auch einen Einfluss auf den Schmelzpunkt: Der Benzol/Hexafluorbenzol Cokristall schmilzt sich bei  $23,7 \text{ }^\circ\text{C}$ , wohingegen die Einzelkomponenten bei etwa  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  schmelzen [158]. Auch für höhere, annellierte Systeme sind solche

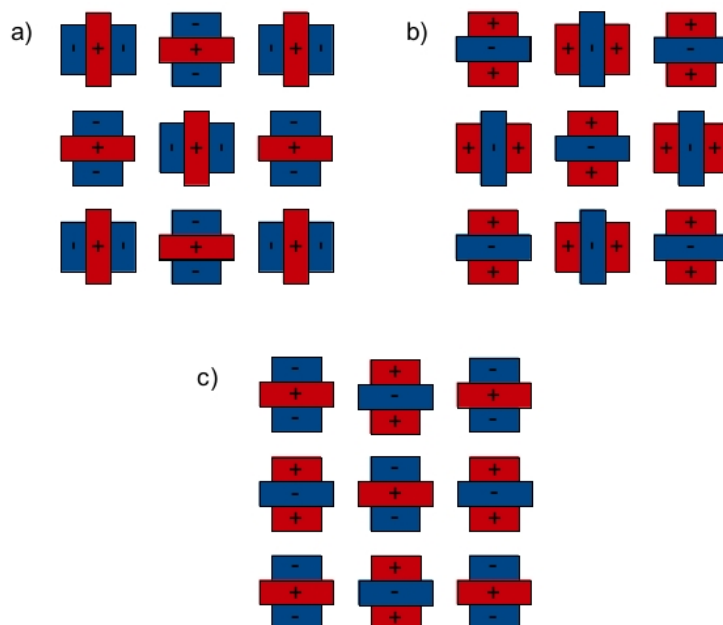


Abbildung 1.9: Wechselwirkungen im Benzol- (a), Hexafluorbenzol- (b) und Benzol/Hexafluorbenzelmischkristall (c), nach [156].

Anordnungen bekannt, etwa für das Naphthalin/Octafluornaphthalin-System [160], oder für Mischungen von Hexafluorbenzol mit Anthracen, Phenanthren, Pyren und Triphenylen [161], sowie Pentacen und Perfluorpentacen [162]. Die Herstellung solcher Cokristalle ist zum einen aus theoretischer Sicht interessant, hat aber auch praktische Anwendungen, wie die Veränderung der optoelektronischen Eigenschaften [156], Kristallstabilisation [163] oder neuartige Kristallstrukturen [164].



## 2 Aufgabenstellung

Im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Terfort* wird an der Darstellung neuartiger Materialien für den Bereich der organischen Elektronik gearbeitet. Diese müssen zum Einsatz in elektronischen Bauteilen eine besonders hohe Reinheit aufweisen. Daher sollte in dieser Arbeit eine Zonenschmelzanlage konstruiert werden, mit der die synthetisch zugänglichen Materialien im Labormaßstab aufgereinigt werden können. Die Funktionsfähigkeit und Effektivität der Apparatur sollte zunächst an kommerziell verfügbaren Substanzen getestet werden. Auch sollte die Einsatzfähigkeit für organische Materialien mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften wie niedrigen und hohen Schmelzpunkten oder Dampfdrücken getestet werden, um eine weite Bandbreite an Substanzen bearbeiten zu können. Des Weiteren sollte zur Beurteilung der Reinigungseffizienz der Einsatz gaschromatographischer Analytik etabliert werden.

Hiernach sollte das literaturbekannte Material Perfluoranthracen synthetisiert werden und eine Reinigung mit gängigen Methoden und dem Zonenschmelzen versucht werden. Darüber hinaus sollten Untersuchungen zu den optoelektronischen Eigenschaften des Perfluoranthracen durchgeführt werden. Schließlich sollte die Kristallzucht von Mischkristallen aus Anthracen und Perfluoranthracen entwickelt werden, um die elektronischen Eigenschaften dieses neuen Systems untersuchen zu können.



# 3 Methoden und Arbeitstechniken

## 3.1 Der Zonenschmelzprozess

### 3.1.1 Einleitung

#### Geschichtliche Einordnung

Das Zonenschmelzen wurde in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts im Zuge der Entwicklung von Transistoren eingeführt, da hierfür Materialien höchster Reinheit benötigt wurden. *Pfann* entwickelte das Verfahren in den *Bell Laboratories* zur Reinigung von Germanium und Silicium [11]. Die Effektivität des Prozesses ermöglichte die Reinigung von Halbleitermaterialien bis hin zu Fremdstoffkonzentrationen von  $\sim 10$  pbb [165]. Nach ersten Anwendungen wurde das Verfahren auf andere anorganische Materialien wie Indiumantimonid, Cadmiumtellurid, Galliumarsenid und Galliumphosphid übertragen. Ebenso lassen sich eine Vielzahl von Metallen mit hohem Schmelzpunkt, wie Wolfram, Molybdän und Tantal, sowie Metalle niedrigen Schmelzpunktes wie Zinn, Antimon und Aluminium durch diese Technik von einem Großteil der enthaltenen Verunreinigungen befreien [11]. Durch die Erweiterung der Verfahrens auf organische Materialien durch *Hesse* [28], konnte fortan eine Vielzahl von organischen Substanzen in zuvor unerreichter Reinheit bereitgestellt werden [166].

#### Prinzip des Zonenschmelzens

Eine schematische Darstellung des Zonenschmelzprozesses ist in Abbildung 3.1 gegeben. Zu sehen ist ein Stab eines exemplarischen Probenmaterials, das homogen mit Fremdkomponenten kontaminiert ist. Der Stab wird durch hintereinander liegende Heizzonen geführt, die jeweils nur einen begrenzten Teil der Probe schmelzen. Es entstehen definierte Schmelzzonen, während der Rest des Stabes fest bleibt. Bei langsamer Durchführung erstarrt eine Seite der Schmelzzone allmählich und eine Entmischung tritt ein, bei der reineres Material auskristallisiert und die Verunreinigung in der flüssigen Phase verbleibt. Hierdurch reichern sich die Nebenkompenten in der Schmelze an. Aufgrund der Wiederholung des Schmelzprozesse durch die hintereinander liegenden Heizzonen werden die Verunreinigungen an das der Bewegungsrichtung entgegengesetzte Ende des Stabes transportiert.

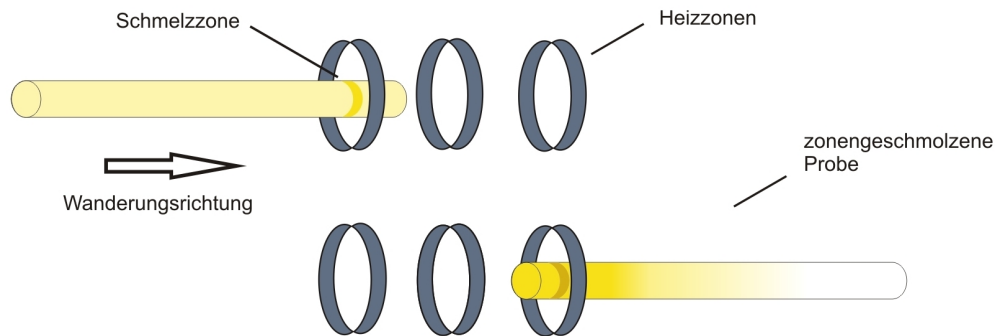


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Zonenschmelzprozesses. Das Probenmaterial wird durch hintereinander liegende Heizzonen geführt, in denen es lokal begrenzt schmilzt. Beim Erstarren tritt eine Entmischung auf und die Verunreinigungen sammeln sich an einem Ende des Stabes.

#### 3.1.2 Theoretischer Hintergrund

##### Einführung

Die Entmischung zweier Komponenten lässt sich beispielsweise beim Gefrieren von Meereswasser beobachten. Die entstandenen Eisberge besitzen eine viel geringere Salzkonzentration als das umgebende Wasser. Zurückzuführen ist die ungleiche Verteilung der Fremdkomponente (Salz) im flüssigen sowie festen Aggregatzustand auf die thermodynamischen Eigenschaften der beiden Phasen, die bei der Kristallisation im Gleichgewicht stehen. Das chemische Potential einer Lösung ist geringer als das chemische Potential der reinen Flüssigkeit. Dies ist auf die höhere Entropie, verursacht durch die gelösten Teilchen, zurückzuführen. Wird dem System nun Energie entzogen, so ist für die Kristallisation des reinen Lösungsmittels weniger Energieentzug nötig als zur Erstarrung der Lösung. Diese Gefrierpunktniedrigung führt an der Phasengrenze zu einer Entmischung, bei der die Fremdkomponenten in Lösung verbleiben [166].

Eine technische Anwendung der Komponententrennung durch Entmischung besteht in der fraktionierenden Kristallisation: Ein Mehrkomponentengemisch wird zur Verflüssigung erwärmt und anschließend langsam abgekühlt. Die Hauptkomponente kristallisiert zunächst langsam aus und kann abgetrennt werden, wobei die Verunreinigungen in der Schmelze verbleiben [167]. Dasselbe Prinzip verwendete *Bridgman*, um mit gerichteter Kristallisation (normal freezing) Stäbe anorganischer Materialien von Verunreinigungen zu befreien. Diese wurden in einem Ofen anfangs komplett geschmolzen und dann langsam aus der Heizzone heraus gezogen, um eine Kristallisation von einer Seite her zu ermöglichen. Der Großteil der unerwünschten Bestandteile verbleibt in der Schmelze und wird gegen die Zugrichtung aufkonzentriert. Der am Ende erhaltene Stab kann zerteilt werden und das hintere, verunreinigte Stück wird verworfen [27].

### Der Verteilungskoeffizient

Ausschlaggebend für die Effektivität eines Reinigungsverfahrens, das Kristallisation verwendet, ist die Abtrennung der Fremdstoffe von der Hauptkomponente. Das Verhältnis der Konzentrationen eines Fremdstoffes in der festen  $C_S$  und in der flüssigen Phase  $C_L$  wird durch den Verteilungskoeffizienten  $k_0$  beschrieben:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (3.1)$$

Es lassen sich nun drei Fälle unterscheiden, in denen  $k_0 > 1$ ,  $k_0 < 1$  und  $k_0 = 1$  sind. Für ein Gemisch, bei dem  $k_0 > 1$  ist, bedeutet dies, dass sich der Fremdstoff an der Phasengrenze eher im Feststoff wieder findet. Der Fremdstoff erhöht den Schmelzpunkt der Mischung. Liegt der Fall  $k_0 < 1$  vor, so reichert sich die Fremdkomponente in der flüssigen Phase an. Hier erniedrigt die Verunreinigung den Schmelzpunkt der Mischung. In beiden Fällen kommt es zu einer Entmischung, die prinzipiell zur Separation genutzt werden kann. Für  $k_0 = 1$ , findet keine Trennung eines Zweikomponentengemisches statt, da hier die Konzentrationen der Verunreinigung in der festen und in der flüssigen Phase gleich groß sind.

Die Zahlenwerte von  $k_0$  nehmen üblicherweise Größen zwischen  $10^{-3}$  und 10 an. Effektiv gelingt eine Abtrennung, wenn der Betrag  $|1-k_0| \geq 0,5$  ist.  $k_0$  kann in einem statischen System, bei völliger Gleichgewichtseinstellung, korrekt bestimmt werden. In realen Systemen, die Veränderungen unterliegen, weicht der Verteilungskoeffizient von dem theoretischen Wert ab und es muss ein Effektivwert  $k$  bestimmt werden, der den Zustand außerhalb des idealen Gleichgewichts beschreibt. Dieser Effektivwert ist allerdings nicht nur stoffspezifisch, sondern hängt auch von den Prozessparametern, wie der Kristallisationsgeschwindigkeit, ab [165]. Ebenso beeinflusst die Konzentration der Nebenkomponten den effektiven Verteilungskoeffizienten  $k$  [166].

### Die gerichtete Kristallisation

Die Einflüsse der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Ausgangskonzentration der Nebenkomponten auf den effektiven Verteilungskoeffizienten  $k$  werden zunächst am Beispiel der gerichteten Kristallisation diskutiert. Die wirkenden Mechanismen, die der Abtrennung der Nebenkomponten während der Kristallisation zugrunde liegen, können anschließend unter einigen Erweiterungen auf das Zonenschmelzen übertragen werden.

Bei der gerichteten Kristallisation wird eine Probensubstanz vollständig geschmolzen und dann langsam aus der Heizzone bewegt, wodurch sie von einem Ende aus erstarrt. Die Erstarrungsfront (Phasengrenze), an der die Kristallisation stattfindet, trennt den festen Bereich  $g$  vom flüssigen Bereich ab. Die Gesamtlänge der Probe wird mit  $l$  bezeichnet (siehe Abbildung 3.2). Bei  $k < 1$  reichern sich die Nebenkomponten bevorzugt in der Schmelze an. Das wieder erstarrte Material enthält eine geringere Konzentration an Verunreinigungen als das Ausgangsmaterial. Hierbei wird als Vereinfachung angenommen, dass innerhalb des Feststoffes keine Diffusion der Nebenkomponten stattfindet und nur die Verteilung des Fremdstoffes innerhalb der Schmelze eine Rolle spielt. Durch Diffusion

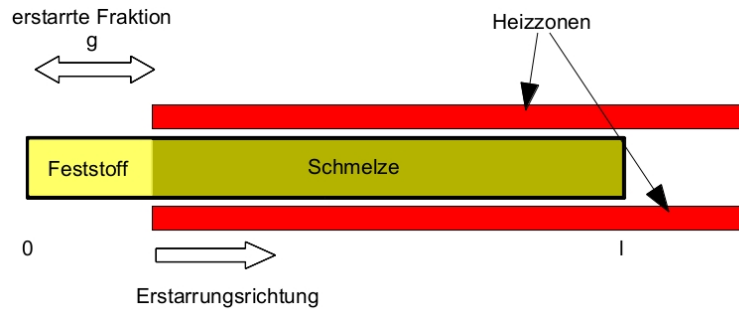


Abbildung 3.2: Schema des gerichteten Kristallisation [165].

gelangen die Verunreinigungen von der Phasengrenze anschließend in die Schmelze. Können die Verunreinigungen sich jedoch nicht schnell genug von der Phasengrenze weg bewegen, weil die Erstarrungsfront sich zu schnell bewegt, dann bildet sich ein Konzentrationsgefälle aus. An der Phasengrenze selbst kann sich der Gleichgewichtswert für  $k_0$  nicht einstellen, sondern es stellt sich der effektive Verteilungskoeffizient  $k$  ein, der mit steigender Kristallisationsgeschwindigkeit gegen eins geht, wodurch die Separation von Hauptkomponente und Verunreinigung unterbunden wird. Daher ist es wichtig, die gerichtete Kristallisation möglichst langsam durchzuführen, um ausreichend Zeit zur Diffusion und Homogenisierung der Schmelze zur Verfügung zu stellen. Typische Werte für die Fortbewegung der Erstarrungsfront liegen im Bereich zwischen 0,5 und 15 cm pro Stunde [11].

Die Konzentration  $C(g)$  der Verunreinigungen im Feststoff, an der Phasengrenze, lässt sich anhand nachfolgender Formel approximieren, wobei der Verteilungskoeffizient  $k$ , die Ausgangskonzentration  $C_0$  und die bereits erstarre Fraktion  $g$  mit einfließen [165]:

$$C(g) = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (3.2)$$

Generell sollte die gerichtete Kristallisation wie auch das Zonenschmelzen mit Proben bereits hoher Ausgangsreinheit durchgeführt werden. Zu hohe Fremdstoffanteile führen zu einer Inhomogenität in der Schmelze durch Ausbildung von Konzentrationsgradienten. Dies führt ebenfalls dazu, dass  $k$  gegen eins geht. Eine gute Abtrennung der Nebenkomponekte kann aber selbst bei niedriger Ausgangskonzentration und langsamer Kristallisationsgeschwindigkeit nicht gelingen, wenn  $k$  aufgrund von Stoffeigenschaften nahe an eins liegt. Die erreichbaren Konzentrationen an Fremdkomponenten für verschiedene Verteilungskoeffizienten  $k$  sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein kleiner Verteilungskoeffizient zu einer reinen Probe in einem großen Teil des Anfangsbereiches führt. Bei  $k = 0,9$  ist hingegen so gut wie kein Reinigungseffekt zu erkennen. Für  $k > 1$  lösen sich die Verunreinigungen eher in der festen Phase, weshalb sich hier am Anfang der Probe die meisten Verunreinigungen sammeln.

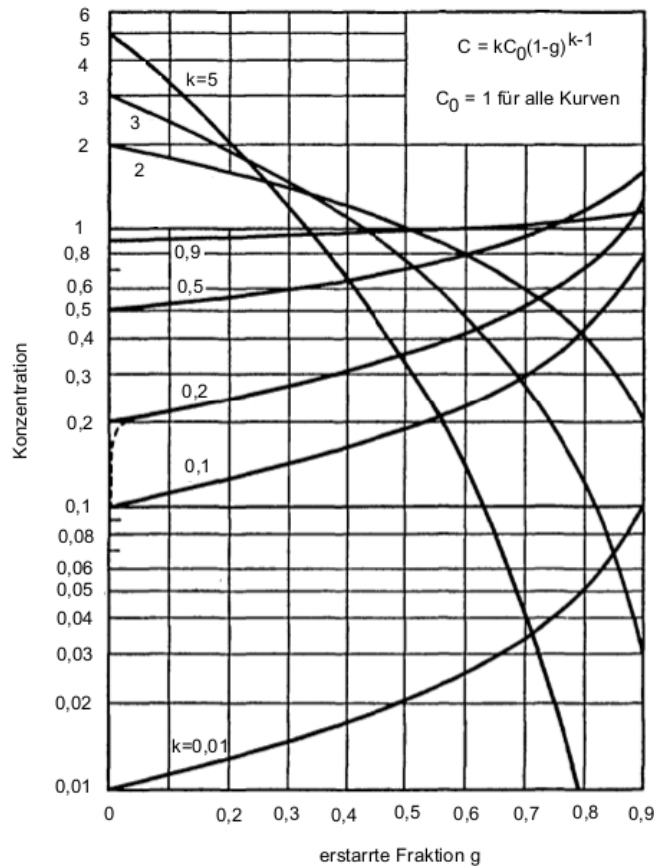


Abbildung 3.3: Konzentrationsverteilungen beim gerichteten Kristallisieren in Abhängigkeit der auskristallisierten Fraktion  $g$  für verschiedene Verteilungskoeffizienten  $k$  [165].

### Einfacher Zonenschmelzprozess

Im Gegensatz zur gerichteten Kristallisation wird beim einfachen Zonenschmelzen die Probe nur partiell erhitzt, wodurch eine einzelne, definierte Schmelzzone entsteht, die sich entgegen der Zugrichtung der Probe bewegt (siehe Abbildung 3.1, nur mit einer Heizzone). Die Schmelze besitzt zwei Grenzflächen zum festen Material. An der fest/flüssig Phasengrenze wird das Probenmaterial geschmolzen und an der hinteren flüssig/fest Phasengrenze findet die Separation analog zur gerichteten Kristallisation statt, indem die Verunreinigungen in der Schmelze verbleiben und reineres Material auskristallisiert (für  $k < 1$ ). Mithilfe der Näherungsformel 3.3 kann die Konzentrationsverteilung der Nebenkomponenten im einfachen Zonenschmelzprozess beurteilt werden, wobei  $x$  der Abstand vom Anfang des Stabes und  $w$  die Breite der Schmelzzone ist [165].

$$\frac{C(x)}{C_0} = 1 - (1 - k)e^{-kx/w} \quad (3.3)$$

Die Konzentrationsverteilungen der Verunreinigungen beim einfachen Zonenschmelzen sind denen der gerichteten Kristallisation ähnlich. Da die Schmelzonenbreite gering ist, ist die Kapazität zur Aufnahme der Verunreinigungen klein und somit die Auftrennung geringer.

Für das einfache Zonenschmelzen gilt, dass eine möglichst langsame Kristallisation, also Geschwindigkeit der Probe gewählt werden sollte, um eine effektive Abtrennung der Nebenkomponten zu erreichen. Wirklich effektiv wird der Zonenschmelzprozess allerdings erst, wenn mehrere Heizzonen hintereinander verwendet werden. Somit können bei nahezu gleichem zeitlichen Aufwand wiederholte Schmelzvorgänge durchgeführt werden, die die Abtrennung der Fremdkomponente verbessern.

#### **Mehrfacher Zonenschmelzprozess**

Die Konzentrationen der Nebenkomponten für einen Verteilungskoeffizienten von  $k = 0,25$  sind in Abhängigkeit der absolvierten Schmelzzone durchläufe in Abbildung 3.4 gegeben. Mit steigender Anzahl der Heizzonendurchläufe verringert sich der Anteil an Nebenkomponten im Teil der Probe, der in Wanderungsrichtung vorn liegt (siehe Abbildung 3.1). Dies bedeutet, dass das Zonenschmelzen umso effektiver wird, je häufiger die Probe eine Heizzone durchläuft. Die Verhältnis von Länge zu Innendurchmesser der Probe sollte möglichst groß sein, sodass durch die externen Heizzonen Schmelzonen mit geringem Volumen erzeugt werden können. Diese haben zwar eine geringe Kapazität für die Aufnahme an Fremdkomponten, aber zu große Schmelzonen führen zu einer Durchmischung von bereits gereinigtem Material mit nicht gereinigtem. Die Länge der Probe sollte etwa das zehnfache des Innendurchmessers der Probe betragen. Beim mehrfachen Zonenschmelzprozess ist außerdem wichtig, dass die Probe langsam bewegt wird, um eine Auskristallisation nahe den Gleichgewichtsbedingungen zu ermöglichen. Auch sollte die Phasengrenzen durch große Temperaturgradienten erzeugt werden, um die Komponententrennung zu verbessern [166].

Der Zonenschmelzprozess führt bei unendlicher Wiederholung allerdings nicht zu einer unendlich kleinen Konzentration an Verunreinigungen im saubersten Teil der Probe. Vielmehr stellt sich eine ultimatives Verteilungsprofil der Fremdkomponten in der zylinderförmigen Probe ein. Dieses ist abhängig von der Gesamtlänge  $L$  der Probe, der Schmelzonenbreite  $w$ , sowie vom effektiven Verteilungskoeffizienten  $k$ . Je länger die Probe, je schmaler die Schmelzzone und je größer der Betrag  $|k-1|$ , desto geringer wird die Konzentration in der saubersten Zone nach Einstellung der ultimativen Verteilung ausfallen. Hat eine Probe die ultimative Verteilung an Fremdkomponten erreicht, dann ist es nicht möglich, durch Entfernen des unsaubersten Stücks und erneutem Zonenschmelzen des kürzeren Rests die Reinigungseffektivität zu verbessern. Entweder muss die fehlenden Länge durch ähnlich sauberes Material, wie es in der saubersten Zone enthalten ist, aufgefüllt werden oder das Verhältnis  $L/w$  muss vergrößert werden [165]. Die Begründung hierfür soll an folgendem Beispiel geliefert werden: Man stelle sich eine Probe mit einer Länge von 10 cm vor, die mit einer Schmelzonenbreite von 0,5 cm bearbeitet wird. Die Schmelzonenbreite stellt nun so etwas wie einen Trennboden dar, d.h. die Probe kann in 20 Stücke unterteilt werden. Nach der Wiederholung des Zonenschmelzens bis zur ultima-



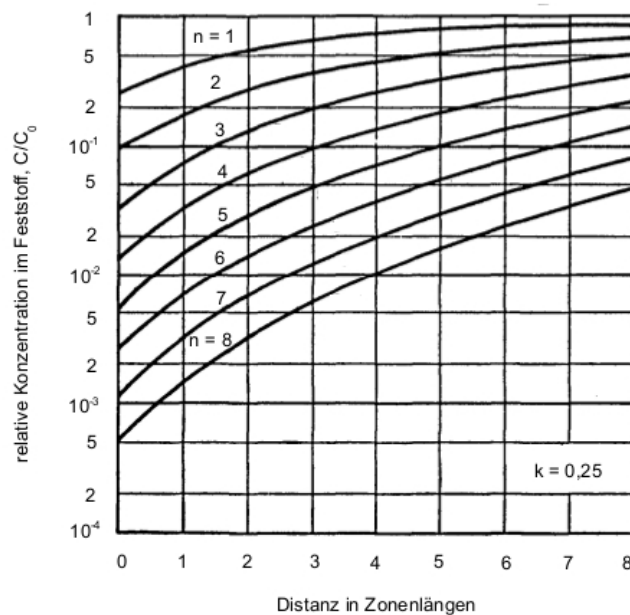


Abbildung 3.4: Konzentrationsverteilungen beim mehrfachen Zonenschmelzprozess in Abhängigkeit der auskristallisierten Strecke  $x/w$  für einen Verteilungskoeffizienten  $k = 0,25$  [165].

tiven Verteilung wird sich der Großteil der Verunreinigung am unteren Ende gesammelt haben (bei Zugrichtung von unten nach oben). Bei einem Verteilungskoeffizienten von  $k = 0,1$  wird sich im zweiten Stück von unten  $1/10$  der Verunreinigung des Endstücks wiederfinden, im dritten Stück  $1/100$ , usw. Diese Gleichgewichtseinstellungen zwischen den einzelnen Teilstücken sind für den definitiven Gradienten verantwortlich, der nicht durch eine größere Anzahl an Schmelzzonendurchläufen verändert werden kann.

### 3.1.3 Zonenschmelzen organischer Substanzen

Der Zonenschmelzprozess ist prinzipiell auf alle Substanzen anwendbar, die sich beim Schmelzen nicht zersetzen. Je nach ihren physikalischen Eigenschaften muss der Zonenschmelzprozess an die Substanz angepasst werden. So müssen bei verschiedenen Materialien unterschiedlich hohe Schmelztemperaturen verwendet werden. Reaktive Stoffe müssen unter Inertgasatmosphäre behandelt werden und flüchtige Substanzen in geschlossenen Behältnissen bearbeitet werden. Nach der Anwendung des Zonenschmelzens auf anorganische Materialien wurde der Prozess Ende der 1950er Jahre auf organische Materialien übertragen [28, 168, 169].

#### Grundlegender Aufbau

Prinzipiell wird die Probe des zu reinigenden Materials durch hintereinander liegende Heizzonen geführt. Die Transport kann entweder horizontal oder vertikal erfolgen. Letztere

### 3 Methoden und Arbeitstechniken

Anordnung bietet den Vorteil, dass so eine leichtere Gasfreisetzung stattfinden kann. Es ist möglich die Probe von unten nach oben zu ziehen, oder in die Apparatur hinab zu lassen. Durch einen Transport von unten nach oben werden unlösliche Stoffe durch die Schwerkraft zum ohnehin unsaubereren, unteren Ende befördert [166]. In Abbildung 3.5

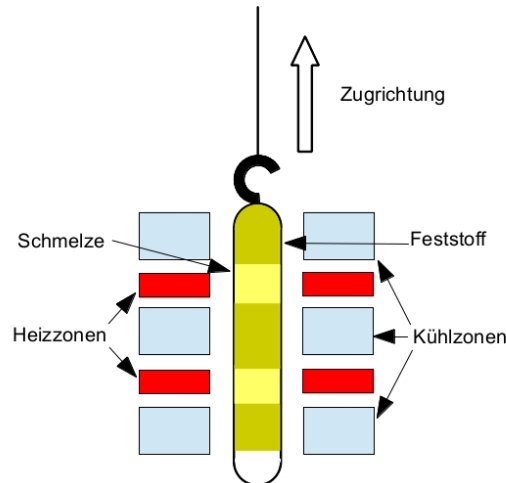


Abbildung 3.5: Schematische Abbildung einer Zonenschmelzapparatur für organische Materialien (nach [25]).

ist eine schematische Skizze einer Zonenschmelzapparatur für organische Substanzen in vertikaler Anordnung zu sehen. Das geschlossene Glasrohr, das nicht vollständig mit einer Probensubstanz befüllt ist, wird durch eine abwechselnde Abfolge von Heiz- und Kühlkörpern nach oben gezogen. Das Material schmilzt lokal im Bereich der Heizelemente. Eine scharfe Phasengrenze wird durch aktive Kühlelemente, die zwischen den Heizzonen liegen, erreicht. Die Probenmenge, die mit dem Verfahren bearbeitet werden kann, hängt von der Dimensionierung des Probenbehältnisses und der Apparatur ab. Beispiele erstrecken sich von 500  $\mu\text{g}$  [170] bis in den niedrigen Kilogramm Bereich [171].

#### Wärmequellen und Kühlung

Aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes des organischen Materials kann die Wärmezufuhr nicht induktiv, wie beim Zonenschmelzen von Silicium, erfolgen. Üblich ist es daher, elektrische Widerstandsheizelemente zu verwenden, die in Form von Drahtschlingen oder Heizblöcken eingesetzt werden. Die Auskristallisation des Materials kann passiv durch Luftkühlung oder durch Kühlelemente erfolgen. Diese können von einem Kühlmedium wie Wasser oder Silikonöl temperiert werden. Eine aktive Kühlung schafft große Temperaturgradienten, die die Effektivität der Komponententrennung erhöht. Zusätzlich kann weiterhin Isolationsmaterial zwischen den Heiz- und Kühlelementen eingebaut werden, um die Wärmeverluste zu minimieren und den Temperaturgradienten zu erhöhen [25, 28, 168–175].

#### Probenbehältnis

Da organische Materialien am Schmelzpunkt mitunter einen hohen Dampfdruck besitzen, muss das Zonenschmelzen in geschlossenen Probenbehältnissen durchgeführt werden [176]. Vielfach eignen sich Kunststoffbehältnisse, wenn die Schmelztemperatur des organischen Materials unter der Zersetzungstemperatur des Kunststoffes liegt [166]. Die eingesetzten Kunststoffe verfügen über eine gewisse Dehnbarkeit und können so die Volumenexpansion des organischen Materials beim Phasenübergang und entstehenden Überdruck durch Gasfreisetzung ausgleichen. Nachteilhaft ist allerdings, dass Kunststoffe bei erhöhter Temperatur Weichmacher frei setzen können [169] und dass selbst Teflon nur maximale Betriebstemperaturen von  $\sim 230$  °C zulässt. Wird die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffes und des organischen Materials berücksichtigt, dann ist es nicht möglich, Anthracen (Smp.:  $\sim 218$  °C) in Teflonröhrchen dem Zonenschmelzprozess zu unterziehen [177].

Alternativ wurden Metallrohre zum Einschluss des organischen Materials vorgeschlagen. Diese haben jedoch drei Nachteile: Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Metalls führt zu einer Schmelzzonenverbreiterung, Metallverunreinigungen können in die Probe abgegeben werden und eine optische Kontrolle ist aufgrund der Undurchsichtigkeit des Behältnisses nicht mehr möglich [166].

Aufgrund seiner Reinheit, der leichten Verarbeitbarkeit und der Temperaturstabilität wird daher meist auf Glas zurückgegriffen. Es ist möglich sowohl Quarz- als auch Borosilikatglas zu verwenden, da beide wenig Verunreinigungen an die Probe abgeben. Reguläres Borosilikatglas (Duranglas) kann bis zu seiner Glasübergangstemperatur bei  $525$  °C eingesetzt werden, für höhere Temperaturen kann auf Quarzglas zurück gegriffen werden [178]. Da Glas jedoch ein starres und brüchiges Material ist, kann eine Volumenexpansion der Schmelze oder eine Druckerhöhung im Röhrchen das Glas zum Bersten bringen. Insbesondere für Anthracen ist dies ein häufig beobachtetes Phänomen [166, 179]. Verschiedene Lösungsvorschläge wurden zur Beseitigung des Problems angeführt, bringen jedoch ihrerseits wieder neue Schwierigkeiten mit sich, da durch Fremdstoffe Kontaminationen eingetragen werden können, oder alternative apparative Aufbauten unnötige Komplikationen einführen [177, 180–182].

#### Ultra-reine organische Substanzen und deren Analytik

Hochreine organische Substanzen wurden benötigt, um Untersuchung von physikalischen Eigenschaften durchführen können, die durch Verunreinigungen gestört werden [32, 38, 39]. Gleichzeitig entstand in der Umweltanalytik und Pharmazie der Bedarf an hochreinen Analytikstandards [183]. Heutzutage werden reine organische Materialien auch für elektronische Anwendungen benötigt [53, 154].

Nach einer Definition von *Wilcox* sollten als hochrein bezeichnete organische Materialien weniger als 500 ppm (parts per million, Anteil pro Millionen) Fremdkomponenten enthalten, also eine Reinheit von mindestens 99,95% aufweisen [166]. Als geeignete Analytikmethode zur Bestimmung von Verunreinigungen in organischen, niedermolekularen Materialien hat sich die Gaschromatographie etabliert [25]. Insbesondere die Arbeiten

von Karl haben hierzu systematische Quantifizierungen von Reinigungsstrategien und Nachweisgrenzen geliefert [26, 128, 184].

## 3.2 Gaschromatographie

### 3.2.1 Einleitung und geschichtliche Entwicklung

Stoffgemische sind in der Natur weit verbreitet. Zur Identifikation und Nutzung von Einzelkomponenten ist deren Separation notwendig. Hierfür in der Chemie gebräuchliche Arbeitsmethoden sind Destillation, Rektifikation, Sublimation, Zonenschmelzen, Umkristallisation, Filtration, Extraktion und Chromatographie [167]. Erste Experimente, die den Anfang der Chromatographie bezeichneten, wurden von *Tswett* Anfang des 20. Jahrhunderts durchgeführt [185]. Er trug Pflanzenextrakte punktuell auf Papierstreifen auf und hielt diese mit einem Ende in Petrolether, wodurch das Papier das Lösungsmittel aufnahm und sich die Bestandteile vom Punkt weg auf dem Streifen verteilten. Die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Papier, Pflanzeninhaltsstoff und Lösungsmittel bestimmt hierbei die insgesamt zurückgelegte Strecke. Da die Bestandteile unterschiedlich gefärbt waren, prägte sich die Bezeichnung Chromatographie (Farb(en)schreiben) ein.

Für die Auftrennung des Stoffgemischs sind zwei Prozesse verantwortlich: Die Sorption einer Substanz an eine immobile, stationäre Phase und die Desorption des Stoffes durch die mobile Phase. Beide Vorgänge finden dynamisch und kontinuierlich statt; sie sind einander entgegen gerichtet und können getrennt beeinflusst werden. Die Effektivität der Trennung ist dann am größten, wenn die Einzelkomponenten der Mischung eine stark unterschiedliche Wechselwirkung mit der stationären Phase sowie ein unterschiedliches Desorptionsverhalten zeigen [186]. Abhängig vom Sorptionsverhalten einer Substanz und den vorliegenden Transportphänomenen wird zwischen Adsorptionschromatographie und Verteilungschromatographie unterschieden. Zur Adsorptionschromatographie, bei der die zu trennenden Stoffe an die stationäre Phase adsorbieren, werden Papierchromatographie (PC), Dünnschichtchromatographie (DC), Säulenchromatographie (SC), Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Adsorptionsgaschromatographie (GC) gezählt. Zur Verteilungschromatographie, welcher eine Distribution des Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase zu Grunde liegt, gehören die Verteilungs-DC, -HPLC und -GC [187]. In der häufiger eingesetzten Verteilungsgaschromatographie oder auch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) wird als stationäre Phase eine immobilisierte Flüssigkeit und als mobile Phase ein Trägergas eingesetzt [186].

Die moderne gaschromatographischen Analytik wurde durch *James* und *Martin* 1952 begründet. Sie trennten flüchtige Fettsäuregemische über einer stationären Phase aus mit Silikonöl funktionalisiertem Kieselgur und setzten als mobile Phase Stickstoff ein [188]. Vorarbeiten hierfür wurden schon in den 30er und 40er Jahren des 20. Jahrhunderts geleistet [189]. So erhielten *Martin* und *Synge* für die Entwicklung der Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie [190] 1952 den Nobelpreis. Des Weiteren entwarf *Hesse* 1942 eine Apparatur, mit der Lösungsmittelgemische verdampft und durch eine Adsorptionskolonne unter Verwendung eines Trägergases transportiert und anschließend fraktionierend

ausgefroren werden konnten [191].

Heute ist die Gaschromatographie eine seit Jahren fest etablierte Methode in Forschungs- und Industrielaboratorien zur qualitative und quantitative Analytik [192]. Eine automatisierte Probenaufgabe, computergestützte Datenerfassung und Auswertung sowie die Entwicklung der zweidimensionalen Gaschromatographie [193] haben die Vielseitigkeit und Effektivität dieses Verfahrens noch weiter gesteigert. Zudem ermöglicht die Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor die Strukturaufklärung unbekannter Substanzen und die Identifikation der Komponenten komplexer Mischungen in der Umweltanalytik, Lebensmittelindustrie, Forensik und Petroindustrie [194–198].

### 3.2.2 Die gaschromatographische Apparatur

Der prinzipielle Aufbau einer modernen gaschromatographischen Apparatur ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Über den Injektor findet die Probenaufgabe einer gelösten oder

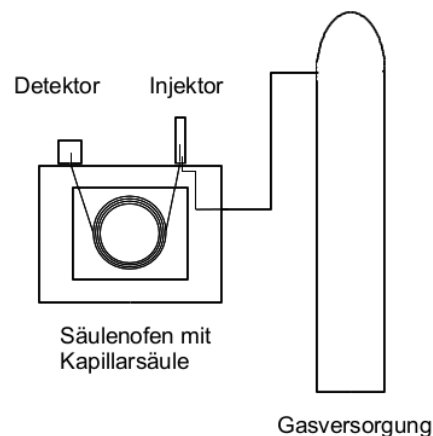


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Hauptkomponenten eines gaschromatographischen Systems.

festen Probe statt. Dieser Vorgang kann manuell oder durch spezielle Probenroboter (autosampler) geschehen. Im Injektor findet die thermische Verdampfung der Probe statt. Die zu untersuchenden Substanzen dürfen sich hierbei chemisch nicht verändern. Durch das Trägergas werden die vaporisierten Analyten durch die Trennsäule befördert, die sich im thermostatisierten Säulenofen befindet. Die Trennung der Probenkomponenten vollzieht sich nun aufgrund von Sorptions- und Desorptionsprozessen an der Säulenoberfläche. Anschließend eluieren die gasförmigen Bestandteile von der Trennsäule und werden im Detektor registriert. Zur Signalauswertung wird ein Computer verwendet, der über eine geeignete Bearbeitungssoftware die Betrachtung und Auswertung der Chromatogramme ermöglicht.

## Injektor

Zur Überführung flüssiger oder gasförmiger Proben auf die Trennsäule wird ein Injektor verwendet. Am häufigsten wird der split/splitless-Injektor eingesetzt, der eine Probe vollständig oder zu einem gewissen Anteil transferieren kann. Der Injektor besteht aus

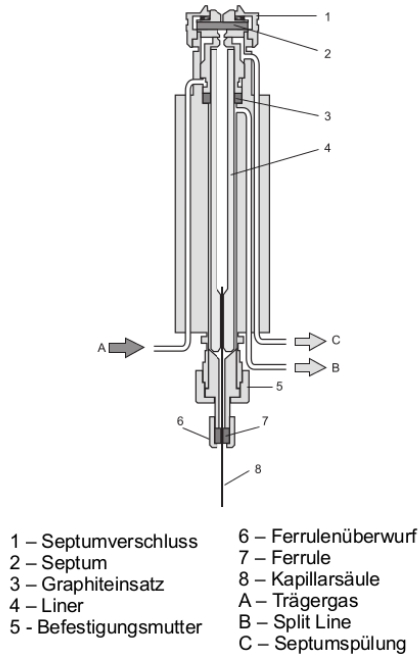


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines split/splitless-Injektors (*Thermo Fisher Trace GC Ultra Manual*). Das Trägergas tritt in das Injektorgehäuse ein (A) und reißt Probenmoleküle aus dem Liner (4) mit und überführt sie auf die Kapillarsäule (8). Je nach Einstellung kann ein Teil des Gas/Analytengemisches jedoch auch über die Split Line (B) entweichen.

einer temperierbaren Metallkammer, in die ein Quarzglasröhrchen (Liner) eingelassen wird. Am unteren Ende reicht die Kapillarsäule in den Liner hinein, die Gasdichtheit wird durch eine Graphitferrule bewerkstelligt. Die für die Injektion übliche Mikroliterspritze kann durch das Silikonkautschuk-Septum am oberen Ende des Injektors eindringen und die Probe in den Liner entlassen. Hier verdampft die flüssige Probe und wird vom Trägergasstrom aus die Kapillarsäule überführt (Abbildung 3.7). Bei der splitless-Injektion wird der gesamte Inhalt der Probenkammer auf die Säule überführt, bei der split-Injektion wird durch einen separaten Gasstrom der Großteil der Probe aus dem Liner getrieben und es gelangt nur ein kleiner Teil (1/10 bis 1/100) auf die Trennsäule.

Ein großer Einfluss auf die Reproduzierbarkeit und die Richtigkeit des Chromatogramms wird durch die Art der Injektion ausgeübt (Abbildung 3.8). Die Füllung der Spritze und Kanüle führt zu einer schlecht reproduzierbaren Probenaufgabe a). Bessere Ergebnisse werden erreicht, wenn die Kanüle leer gelassen wird b), oder ein Luftpolster verwendet

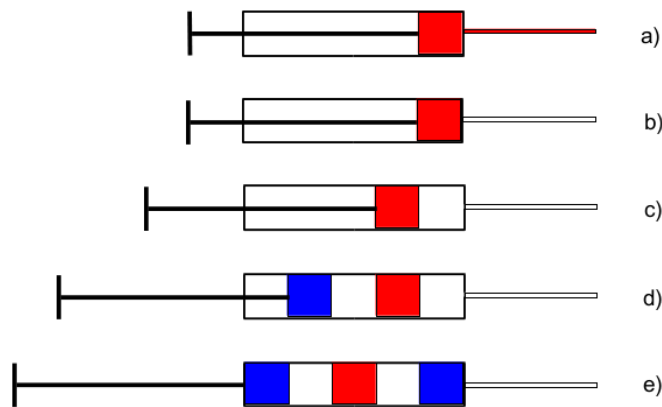


Abbildung 3.8: Füllmöglichkeiten von Mikroliterspritzen. Rot: Probelösung, blau: Lösungsmittel.

wird c). Des Weiteren kann zusätzlich eine Lösungsmittelpülung durchgeführt werden d) oder die Probe zwischen Lösungsmittelpfropfen eingeschlossen werden e). Die letzten beiden Methoden überführen jedoch ein großes Probenvolumen auf die Kapillarsäule, was diese überladen kann. Ebenfalls wichtig ist die Verweildauer der Kanüle im beheizten Injektor: Zur quantitativen Überführung leicht flüchtiger Komponenten wird die Kanüle vor der Injektion einige Sekunden im Injektor erwärmt (hot needle). Lösungsreste können so nach der Injektion von der Kanüleninnenseite desorbieren. Diese Variante eignet sich jedoch nicht gleichermaßen für alle Probenmaterialien, da z.B. bei hochkonzentrierten Probelösungen Artefakte entstehen können. Hier sollte ohne Verweilzeit injiziert werden (cold needle).

### Trägergas

Häufig verwendete Trägergase sind Stickstoff, Helium und Wasserstoff. Die verschiedenen Gasarten unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie etwa der Viskosität, was sich auf die Trennleistung des gaschromatographischen Systems auswirkt. Analog zur Rektifikation wird in der Gaschromatographie die Bodenzahl und -höhe der Trennsäule angegeben. Je mehr Trennböden pro Längeneinheit vorhanden sind, desto größer ist die Anzahl der Sorptions- und Desorptionsschritte und somit die Effektivität der Separation. Nach *Van Deemter* berechnet sich die Bodenhöhe  $H$  für ein entsprechendes Trägergas bei einer bestimmten Flussgeschwindigkeit unter Einbeziehung der Wirbeldiffusionskonstante  $A$ , der Längsdiffusionskonstante  $B$ , der Stoffübergangskonstante  $C$ , sowie der linearen Gasgeschwindigkeit  $v$  [199]:

$$H = A + \frac{B}{v} + C \cdot v \quad (3.4)$$

In der graphischen Darstellung der Bodenhöhe gegen die Flussgeschwindigkeit kann ein Minimum für jede der drei Gassorten erkannt werden (Abbildung 3.9). Hier ist

### 3 Methoden und Arbeitstechniken

die Anzahl der Trennböden maximal und somit die Trennleistung am größten. Für Wasserstoff liegt dieses Minimum bei höherer Flussgeschwindigkeit. Weiterhin steigt die Kurve flach an, was bedeutet, dass bei der Verwendung von  $H_2$  als Trägergas eine hohe Trägergasgeschwindigkeit genutzt werden kann. Dies verkürzt die Analysezeit, ohne jedoch einen Verlust in der Trennleistung zu verursachen. Die einzelnen Faktoren A, B und

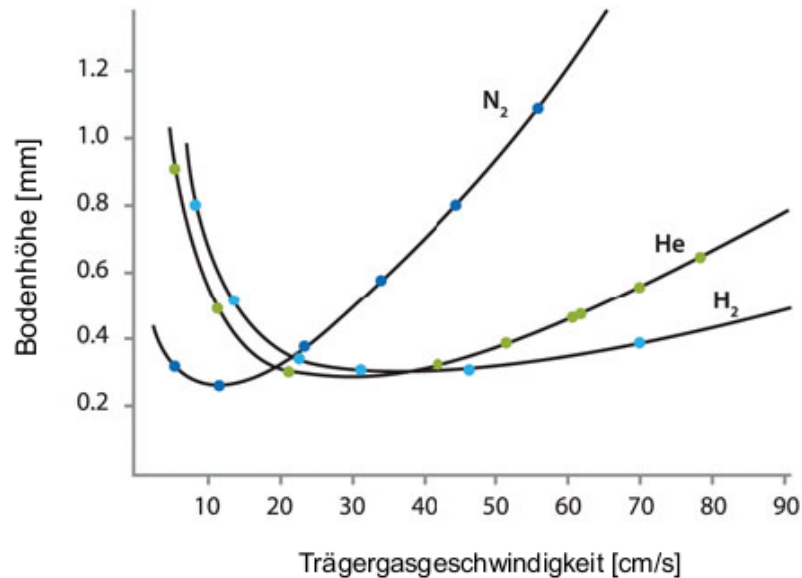


Abbildung 3.9: Van-Deemter Kurven für verschiedene Trägergase. Nach [186]

C lassen sich qualitativ folgendermaßen beschreiben: Die Wirbeldiffusionskonstante A ist unabhängig von der Art des Trägergases. Sie wird vom Füllmaterial der Säule beeinflusst, da dieses die Verwirbelung quer zur Transportrichtung fördert. Bei den heute üblichen Kapillarsäulen fällt der Faktor A weg, was die Van-Deemter-Gleichung verkürzt [200]. Die Längsdiffusionskonstante B hingegen ist von der Trägergasart und der Temperatur abhängig. C beschreibt die Wechselwirkung des Analyten mit mobiler und stationären Phase. Die Art des Trägergases, aber auch die chemische Beschaffenheit und Dicke des Säulenfilms sind hierfür ausschlaggebend.

#### Trennsäule

Die chromatographische Trennsäule wird von einem Ofen umgeben, der die Steuerung der Umgebungstemperatur erlaubt. Hierdurch können isotherme Temperaturprogramme oder solche mit definierter Aufheizung angewendet werden.

Heutzutage werden kaum mehr gepackte Trennsäulen verwendet, sondern fast ausschließlich Kapillartrennsäulen. Diese bestehen aus gezogenen Quarzglas Kapillaren (fused silica), welche zur Stabilitätserhöhung mit Polyimid beschichtet sind. Die Kapillarröhren-



Tabelle 3.1: Säulenparameter und Einflüsse.

	Länge (L)	Innendurchmesser (ID)	Schichtdicke (D)
Auflösung (R)	$R \sim \sqrt{L}$	$R \sim \frac{1}{ID}$	$R \sim \frac{1}{\sqrt{D}}$
Probenkapazität (SC)	$SC \sim \sqrt{L}$	$SC \sim ID^2$	$SC \sim D$
Retentionszeit ( $t_r$ )	$t_r \sim L$	$t_r \sim ID$	$t_r \sim D$

chen weisen einen Durchmesser von 100 bis 750  $\mu\text{m}$  und eine Länge von 10 bis 150 Metern auf. Als stationäre Phase ist wandinnenseitig eine dünne Schicht (0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ ) Silikon immobilisiert. Aufgrund der geringen Wanddicke im Verhältnis zum Gesamtdurchmesser ist die Kapillarsäule innen weitgehend hohl, weshalb nur ein geringer Trägergasdruck benötigt wird. Da die Kapillarsäulen über eine lange Trennstrecke verfügen, ist die Anzahl der Trennböden hoch und somit die Separation effektiv. Bei der Auswahl einer geeigneten Säule für eine gaschromatographische Auftrennung sollten neben der Polarität der stationären Phase auch die Dimensionen von Durchmesser, Schichtdicke und Gesamtlänge beachtet werden, da dies die Trennung maßgeblich beeinflusst (siehe Tabelle 3.1). Das Trennvermögen, bzw. die Auflösung einzelner Probenkomponenten im Chromatogramm kann durch eine längere Säule verbessert werden. Gleichzeitig steigt die Probenkapazität, aber auch die Analysendauer nimmt zu. Durch eine höhere Schichtdicke oder einen größeren Innendurchmesser kann die Probenkapazität verbessert werden, was aber zu Lasten des Trennvermögens geht.

### Detektoren

Ein Detektor in der Gaschromatographie registriert die von der Kapillarsäule eluierenden Stoffe und gibt ein zu deren Masse proportionales Signal aus, welches verarbeitet und als Chromatogramm dargestellt werden kann. Neben der aufwändigen und kostenintensiven Kopplung eines Gaschromatographen an ein Massenspektrometer, existiert eine Vielzahl von Detektoren für die quantitative Analytik. Gaschromatographische Detektoren können in zwei Gruppen unterteilt werden: Massenabhängige und konzentrationsabhängige. Bei der ersten Gruppe ist die Signalausgabe  $S$  proportional zur Gesamtmasse  $m$  des Analyten im Trägergas (Gleichung 3.5). Die zweite Art von Detektoren liefert ein Signal, das proportional zur Konzentration des Analyten im Trägergas ist (Gleichung 3.6). Der Flammenionisationsdetektor (FID) oder der Flammenphotometrische Detektor (FPD) werden zur ersten Gruppe gezählt. Der zweiten Gruppe angehörend sind zum Beispiel der Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector, ECD) und der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) (Gleichung 3.6).

$$S = Em \tag{3.5}$$

$$S = E \frac{m}{V} \tag{3.6}$$

Wichtige Kenngrößen eines Detektors sind seine Empfindlichkeit  $E$ , die Nachweisgrenze und die Linearität der Signalausgabe. Die Empfindlichkeit entspricht der kleinsten, sicher nachweisbaren Änderung der Signalausgabe. Um einen Peak im Chromatogramm eindeutig als Signal zu identifizieren, muss eine Unterscheidung vom elektrischen Grundrauschen (noise) möglich sein. Statistisch betrachtet kann ein Signal mit einer Sicherheit von 99% bestimmt werden, wenn die Differenz zwischen Signalthöhe und Mittelwert des Grundrauschens dreimal so groß ist wie die Standardabweichung des Grundrauschens. Diese minimal detektierbare Menge wird als Nachweisgrenze bezeichnet. Zeichnet sich ein Detektor durch ein niedriges Grundrauschen aus, so sind kleine Probenmengen als Signalveränderung erkennbar und es liegt ein günstiges Verhältnis zwischen Signal zu Rauschen vor (signal to noise ratio). Die Linearität des Detektorsignals beschreibt das Verhältnis der Probenmenge zur Signalausgabe. Bei 100-facher Vergrößerung der Probenmenge sollte der Detektor ein 100-fach so großes Signal erzeugen. Detektorspezifisch umfasst dieser sogenannte lineare Bereich mehrere Größenordnungen, wobei kleine Probenmengen durch das Grundrauschen beeinträchtigt werden und große Probenmengen zu einer Detektorsättigung führen. Ein großer Vorteil des FIDs ist sein großer linearer Bereich, der sich von der Nachweisgrenze bis zur  $10^6$  bis  $10^7$  fachen Stoffmenge erstrecken kann.

#### Flammenionisationsdetektor

1955 wurde von *Scott* ein Detektor für die Gaschromatographie entwickelt, der die eluierenden Komponenten in einer Flamme verbrennt und hierbei die Veränderung der Flammentemperatur aufzeichnet [201]. Dies kann als Vorläufer des FID bezeichnet werden [202]. Deutlich empfindlicher als die Messung der Flammentemperatur ist jedoch die Messung der Leitfähigkeit der Flamme [203], was in der Abgasüberwachung eingesetzt wurde. Die Übertragung dieses Prinzips auf die Gaschromatographie gelang schließlich *McWilliam* 1958 [204].

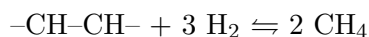
Der Funktionsweise des FID zu Grunde liegt die Verbrennung organischen Materials in einer Knallgasflamme (synthetische Luft und Wasserstoff), bei der Ionen entstehen. Die metallische Austrittsdüse der Kapillarsäule, sowie ein Kollektor über der Flamme dienen als Kathode bzw. Anode zur Bestimmung der Leitfähigkeit. Die Änderung der Leitfähigkeit ist dabei proportional zur Anzahl der entstandenen Ionen und somit zur Masse des organischen Materials, das in die Flamme gelangt. Das Volumen des Trägergases spielt keine Rolle, weshalb der FID ein masseabhängiger Detektor ist. Die Signalausgabe steigt über einen weiten Bereich verhältnismäßig zur Masse des Analyten an, weswegen der FID die größte Linearität aller gängigen gaschromatographischen Detektoren besitzt. Da der Zufluss des Trägergases keine Ionen erzeugt, wird weiterhin ein sehr niedriger Hintergrund, der nur von elektrischen Schwankungen gestört wird, erhalten. Da konstruktionsbedingt der optimale Trägergasfluß bei 20-30 mL/min liegt, was nicht von Kapillarsäulen geführt werden kann, wird zusätzlich zu den Brenngasen ein "Make-up"-Gas (meistens  $N_2$ ) eingespeist, welches die Signalförmigkeit verbessert und gleichzeitig den Detektor kühlt [186].

Mechanistische Studien zum Ablauf des Ionisierungsprozesse sind von *Holm* zusammengefasst worden und werden wie folgt angenommen: Gesättigte und ungesättigte

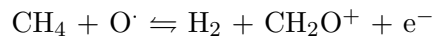
Tabelle 3.2: Beiträge zum Response-Faktor von Atomen in verschiedener Umgebung.

Atomsorte	Gruppe	Beitrag
C	Aliphat	1,0
C	Aromat	1,0
C	Olefin	0,95
C	Acetylen	1,3
C	Nitril	0,3
O	Ether	- 1,0
O	primärer Alkohol	- 0,6
O	secundärer Alkohol	- 0,75
O	tertiärer Alkohol, Ester	- 0,25
Cl	zwei oder mehr an aliphatischem C	- 0,12 pro
Cl	an olefinischem C	+ 0,05
N	in Aminen	ähnlich zu Alkoholen

Kohlenwasserstoffe reagieren bei ca. 600 °C in der Flamme mit Wasserstoff unter Hydrogenolyse oder werden zuvor reduziert und anschließend gespalten. Es findet somit genau genommen keine Pyrolyse statt, da die Flammentemperatur hierfür zu niedrig ist.



Das entstandene Methan wird daraufhin durch Sauerstoffradikale chemi-ionisiert.



Daher ist der FID ein Kohlenstoff-äquivalenter Detektor, was andererseits aber bedeutet, dass sich die Ionenerzeugung und dadurch die Signalausgabe bei Molekülen mit Heteroatomen gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen ändert. Für einige strukturelle und funktionelle Gruppen ist die Veränderung des effektiven Beitrages eines Atoms gegenüber einem normalen Kohlenwasserstoff in Tabelle 3.2 aufgeführt [205]. Die Signalausgabe pro Masse des Analyten wird auch als Response-Faktor bezeichnet und kann aufgrund der verschiedenartigen Zusammensetzung von Molekülen unterschiedliche Werte annehmen. Sollen quantitative Aussagen über ein Stoffgemisch gemacht werden, dann sollten alle Komponenten sowie deren Response-Faktoren bekannt sein. Auflistungen von Response-Faktoren für unterschiedliche Molekülarten finden sich in der Literatur [206–209].



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Reinigung organischen, halbleitenden Materials erfordert neben geeigneten Techniken zur Aufreinigung eine effiziente Analysemethode, die die Menge der Kontaminationen bestimmen kann. Im Folgenden werden die Stärken der Gaschromatographie für die Analytik organischer Halbleiter beleuchtet. Anschließend wird die Konstruktion der für diese Arbeit angefertigten Zonenschmelzapparatur und die Probleme bei der Realisierung des Zonenschmelzprozesses beschrieben. Einige kommerziell verfügbare polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden zur Evaluation der Reinigungseffektivität getestet. Weiter wird die Synthese des kommerziell nicht verfügbaren, organischen Halbleitermaterials Perfluoroanthracen vorgestellt und dessen Eigenschaften sowie die unternommenen Reinigungsprozeduren angeführt. Zuletzt wird auf Mischkristalle aus Anthracen/Perfluoroanthracen und deren Eigenschaften eingegangen.

### 4.1 Gaschromatographie

Gaschromatographische Analysemethoden werden routinemäßig im Analytikbetrieb zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von organischen Komponenten eingesetzt. Wichtige Voraussetzungen hierfür sind die Temperaturstabilität des Stoffes bei Überführung in die Gasphase und Sublimationspunkte unter 300 °C. Wird keine Festphasen-Probenaufgabe, sondern die einfachere Lösungsinjektion genutzt, muss die zu untersuchende Komponente weiterhin eine hinreichende Löslichkeit in den entsprechenden organischen Lösungsmitteln aufweisen [186].

#### 4.1.1 Allgemeine Überlegungen

*Karl* verwendete bereits 1981 die Gaschromatographie zur Detektion bestimmter Nebenkomponenten als Verunreinigungen im ppm-Bereich in einer großen Hauptkomponente [184]. Diese Art der Spurenanalytik unterscheidet sich aber von der klassischen Spurenanalytik organischer Substanzen, die beispielsweise in wässrigen Proben enthalten sind. Bei letzterem Analytikproblem werden die organischen Komponenten aus der wässrigen Phase extrahiert, die Lösung durch das Entfernen von Teilen des Lösungsmittels aufkonzentriert und dann die restliche Mischung vermessen. Die Menge des Lösungsmittels ist hierbei unwichtig, da meist nur der Analyt an sich quantifiziert werden soll. Anders sieht es jedoch bei Untersuchungen zur Reinheit von Feststoffen oder Flüssigkeiten aus, da hier in der Matrix der Hauptkomponente sehr kleine Mengen eines Fremdstoffes detektiert werden müssen. Bei Probenaufgabe aus Lösung liegt somit ein Mehrkomponentengemisch vor, das aus organischem Lösungsmittel, der Hauptkomponente und den

Nebenkomponten besteht. Das Verhältnis von Haupt- und Nebenkomponten kann hier sehr groß sein, weshalb ein weiter Detektionsbereich benötigt wird [192].

Die Verunreinigungen in organischen Halbleitern liegen im ppm-Bereich, d.h. dass in einem Gramm Material einige  $\mu\text{g}$  Nebenkomponten enthalten sein können. Daraus ergeben sich für die Analytik zwei Probleme: Zum einen sind Separationvermögen (Auflösung) und Probenkapazität einer Kapillartrennsäule zueinander gegensätzlich. Eine Trennsäule mit dünnem Film und kleinem Durchmesser besitzt eine geringe Kapazität, liefert aber eine gute Separation der Komponten, wohingegen eine Dickfilmsäule mit großem Durchmesser zwar eine hohe Probenkapazität aufweist, aber nur ein geringes Trennvermögen besitzt. Zum anderen muss ein Detektor eingesetzt werden, der kleine wie auch große Probenmengen registrieren und im Verhältnis zueinander korrekt wiedergeben kann, der also Empfindlichkeit und hohe Linearität vereint (siehe Abschnitt 3.2.2). Bei einem Detektor mit hoher Empfindlichkeit und gegebener Linearität über einen Massenbereich von  $10^7$  bedeutet dies, dass unter idealen Bedingungen 0,1 ppm oder 100 ppb Nebenkomponten in einer Hauptkomponten detektiert werden könnten, ohne dass zu Abweichungen vom linearen Bereich kommt. Da jeder Detektor aber eine Untergrenze detektierbarer Masse hat, muss eine minimale Probenmenge aufgegeben werden, um mit der Nebenkomponten über die Nachweisgrenze zu gelangen. Weil eine Probenaufgabe oberhalb der Kapazität einer Trennsäule zu einer Überladung führt, was die Signale verbreitert und damit die Auflösung des Chromatogramms verschlechtert, muss ein Kompromiss bei der Wahl der Trennsäule getroffen werden. Zum einen muss eine ausreichende Auftrennung des Probenmaterials gegeben sein, um eine Quantifizierung der Verunreinigungen durchführen zu können, zum anderen bestimmt die maximal tolerierbare Probenmenge das Detektionslimit an Verunreinigungen.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich 30 Meter lange Kapillartrennsäulen unterschiedlicher Durchmesser und Filmdicken getestet. Eine 30 Meter lange Säule bietet zunächst einen guten Kompromiss zwischen benötigter Analysezeit und Auflösungsvermögen, weshalb diese Länge Standard in Analytiklaboren ist. Weiterhin wurden stationäre Phasen mit 95-100% unpolaren Funktionalitäten verwendet. Zwei verschiedene Größen,  $0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$  und  $0,53\text{ mm} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  wurden eingesetzt (Durchmesser  $\times$  Filmdicke). Letztere Säule verfügte über eine deutlich höhere Probenkapazität (50-125 ng für  $0,25\text{ }\mu\text{m}$ , 500-1000 ng für  $1\text{ }\mu\text{m}$ ), konnte aber aufgrund der schlechteren Auflösung ( $\sim$  Faktor 12 geringer) [Phenomenex GC Seltion Guide 2012] keine ausreichende Kompontenauftrennung leisten. Daher wurde für alle hier besprochenen Analysen die dünnere Säule, mit geringerer Filmdicke und Kapazität, aber höherer Trennleistung, verwendet. Die Probenaufgabe war stets über dem Kapazitätslimit der Säule, sodass diese permanent überladen wurde. Die Menge wurde allerdings so gewählt, dass eine erfolgreiche Auftrennung gerade noch gegeben war. Eine temporäre Überladung der Säule ist durch anschließendes Spülen und Heizen komplett reversibel.

Für die Detektion nach der chromatographischen Trennung sind verschiedene Detektoren geeignet (siehe 3.2.2). Eine gleichzeitige qualitative wie quantitative Analytik ist mit einem Massenspektrometer (GC-MS) möglich, was allerdings apparativ aufwändig und kostenintensiv ist. Außerdem ist der lineare Bereich eines Massenspektrometers

begrenzt, weswegen eine quantitative Verunreinigungsanalyse schwieriger ist [210, 211]. Die Verwendung eines Flammenionisationsdetektors bietet für die quantitative Analytik den großen Vorteil, dass durch den großen linearen Bereich und die hohe Empfindlichkeit auch geringe Mengen an Nebenkomponente in einer Hauptkomponente detektiert werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde fast ausschließlich ein Gaschromatograph mit FID verwendet, wobei zuvor versucht wurde mit GC-MS quantitative Analytik durchzuführen. Zwei GC-MS, eines am Institut für Anorganische und Analytische Chemie, das andere am Institut für Atmosphäre und Umwelt, wurden für die Reinheitsanalytik getestet, allerdings konnte nur eine Verunreinigungskonzentration bis  $\sim 1\%$  zuverlässig bestimmt werden, was für die Spurenanalytik ungeeignet war. GC-MS wurde daher mitunter eingesetzt, um qualitative Aussagen über die Zusammensetzung des organischen Materials zu treffen. Der Vergleich der Chromatogramme, die mit GC-MS und GC-FID aufgenommen wurden, konnte aufgrund unterschiedlicher Polarität der stationären Phasen und anderer Trägergase nicht vorgenommen werden.

Abschließend bleibt weiterhin zu bemerken, dass eine gaschromatographische Analytik nur flüchtige (verdampfbare), meist organische Komponenten nachweisen kann. Eine Aussage über salzartige, metallische, oder polymere Kontaminationen konnte deshalb nicht getroffen werden. Damit aber eine Detektion möglichst aller organischen Inhaltsstoffe gelingen konnte, musste zunächst eine ausgiebige Methodenentwicklung durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass grundlegende GC-Parameter wie Trägergasfluss, Probenmenge, Anfangs- und Endtemperatur des Ofenprogramms und die Heizrate variiert werden mussten, um einen optimalen Kompromiss aus Komponentenseparation, Detektionslimit und Analysedauer zu erreichen.

### 4.1.2 Evaluation

Neben der Entwicklung geeigneter Messmethoden wurden auch wichtige Erkenntnisse bezüglich der Einspritztechnik gewonnen. Des Weiteren blieb hinsichtlich der Analyse perfluorierter Verbindungen auch zu klären, in wie weit sich die Response Faktoren des FID für diese Verbindungen gegenüber regulären PAK verändern. Um schließlich eine Aussage über die Verunreinigungsmenge treffen zu können, musste die Nachweisgrenze des Detektors und dessen Linearität überprüft werden.

#### Einspritztechnik und Genauigkeit

Verschiedene Einspritztechniken wurden in 3.2.2 eingeführt. Üblicherweise wird bei der quantitativen Analytik neben "on-column"-Injektionen [212] die "hot needle"-Injektion, mit oder ohne Luftpilster gewählt (siehe Abbildung 3.8 a-c) [213]. Die Spritze verweilt hierbei vor der Injektion etwa fünf Sekunden im Injektor, damit sich die Nadel ausreichend aufwärmt. Wird dann die Analytenlösung injiziert, kann nach Herausdrücken des Spritzeninhalts der verbleibende Lösungsfilm aus der Kanüle verdampfen. Dies soll eine vollständige Überführung der Probe in den Gaschromatographen, auch von schwerer flüchtigen Verbindungen, gewährleisten [186, 209]. Daher wurde zur Verunreinigungsanalytik der PAKs zunächst diese Technik eingesetzt.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Während der Bachelor-Arbeit von L. Herzig, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde [214], wurde jedoch die Entstehungen von Artefakten in den Chromatogrammen durch die "hot needle"-Injektionstechnik bemerkt. Organisches, halbleitendes Material wurde nach erfolgter Reinigung vermessen, wobei vor dem Signal der Hauptkomponente immer noch ein kleinerer Peak gleichbleibender Intensität zu sehen war. Dieser wurde anfangs für eine nicht zu entfernende Verunreinigung gehalten. Da aber in den Chromatogrammen anderer Substanzen ähnliche Signalverteilungen zu sehen waren, lag der Verdacht nahe, dass es sich bei den Vorpeaks um Artefakte, hervorgerufen durch die Injektionstechnik, handelte. Da bei den durchgeführten Untersuchungen stets Lösungen mit hohen Konzentrationen verwendet wurden, ist anzunehmen, dass nach dem Aufziehen der Probe ein dünner Materialfilm in der Kanüle zurückblieb. Dieser setzte beim Verweilen im heißen Injektor Probenkomponenten frei, bevor die eigentliche Injektion der Hauptmenge auf die Säule statt fand. Dies verursachte die Vorpeaks in den Chromatogrammen. Diese Vermutung konnte bestätigt werden, da nach dem Weglassen der Verweilzeit im Injektor ("zero delay"), die Artefakte unterdrückt werden konnten. Alle weiteren Proben wurden darauf hin mit kalter Nadel injiziert.

Um die Reproduktionsfähigkeit der Injektion zu untersuchen, wurden Standardlösungen (definierte Menge Anthracen in Dichlormethan) mehrfach hintereinander mit dem Autosampler injiziert. Das Probenvolumen wurde dabei beibehalten. Obwohl die Probenaufgabe voll automatisiert durchgeführt wurde, konnte bei der anschließenden Bestimmung der detektierten Probenmenge der verschiedenen Injektionen eine Abweichung von 5%, bezogen auf die Hauptpeakfläche, verzeichnet werden. Da jedoch kein quantitativer Vergleich der Probenmengen verschiedener Proben in der Reinheitsanalytik angestrebt wurde, sind diese Abweichungen zu vernachlässigen. Wichtig war, dass die interne, prozentuale Zusammensetzung der Probe über verschiedene Injektion hin relativ konstant blieb. Dies wurde durch Vergleich der Verhältnisse der einzelnen Probenkomponenten zwischen mehrere Injektionen überprüft und war mit einer Genauigkeit von unter 0,1% gegeben.

#### **Response Faktoren**

Der FID ist ein Detektor, der vorwiegend für den Nachweis von kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen verwendet werden kann [204, 208]. Da aber im weiteren Verlauf der Arbeit Perfluoranthracen untersucht wurde, in dem keine C-H-Bindungen enthalten sind, musste geklärt werden, ob eine Detektion der Substanz prinzipiell möglich ist und in wie weit die Halogenierung einen Einfluss auf die Response Faktoren des FID hat. Hierzu wurden die Signalintensitäten von Benzol, Hexafluorbenzol und Hexachlorbenzol detektiert und die erhaltenen Peakflächen verglichen. Wie in Tabelle 4.1 zu erkennen ist, führt die Substitution der Wasserstoffatome zu kleineren Response Faktoren. Dennoch sind alle halogenierten Substanzen messbar und die Abweichungen der Response Faktoren zueinander liegen im niedrigen zweistelligen Prozentbereich. Dies bedeutet, dass in einem Gemisch aus polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, fluorierten und chlorierten Aromaten die erhaltenen Integrale der Peakflächen zueinander um eben diesen Faktor unterschiedlich dargestellt werden. Da die Empfindlichkeit des Detektors für



die halogenierten Verbindungen im Vergleich mit Kohlenwasserstoffen geringer ausfällt, stellen sich verschiedene Szenarien dar. Besteht die Hauptkomponente aus einem rein kohlenwasserstoffhaltigen Aromaten und die Nebenkomponekte aus halogenierten Aromaten, so sind die für die Verunreinigungen erhaltenen Peakflächen zu gering und somit der tatsächliche Anteil an Nebenkomponekten größer als durch den FID aufgezeichnet. Genau anders herum verhält es sich, wenn die Hauptkomponente ein fluorierter Aromat ist und die Verunreinigungen teilweise oder komplett C–H-Bindungen enthalten. Hier ist die tatsächliche Menge an Verunreinigung geringer als die durch Integration der Peakfläche ermittelte. Um die durch die unterschiedlichen Response Faktoren auftre-

Tabelle 4.1: Response-Faktoren von Benzol mit unterschiedlichen Substituenten.

Material	Peakfläche [A]	Stoffmenge [mol]	molare Response [A/mol]
Benzol	$8,12 \cdot 10^7$	$6,43 \cdot 10^{-10}$	$1,26 \cdot 10^{17}$
Hexafluorbenzol	$3,39 \cdot 10^7$	$3,06 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{17}$
Hexachlorbenzol	$3,08 \cdot 10^7$	$2,65 \cdot 10^{-10}$	$1,16 \cdot 10^{17}$

tenden Fehlerquellen vollständig zu erwähnen, sei weiterhin angemerkt, dass selbst das Masse-zu-Signalfächen-Verhältnis zwischen Alkanen, Aromaten und Heteroaromaten unterschiedlich ist [207, 209]. Idealerweise müsste daher von jeder Substanz zunächst eine vollständige qualitative Analytik durchgeführt werden, die Verunreinigungen isoliert und für jede Substanz der Response Faktor bestimmt werden, um nachher im quantitativen Chromatogramm eine korrekte Aussage über die Zusammensetzung treffen zu können. Da dies aber nahezu unmöglich und weiterhin extrem unökonomisch ist, müssen die hier erhaltenen Chromatogramme immer in einem gewissen Fehlerrahmen betrachtet werden. Am sinnvollsten ist daher die Betrachtung von Veränderungen der Signale einzelner Verunreinigungen nach entsprechenden Reinigungsschritten, die eine Beurteilung der jeweiligen Effizienz erlaubt.

### Linearität und Nachweisgrenze

Zur gleichzeitigen Detektion stark unterschiedlicher Mengen an Haupt- und Nebenkomponekte (10:1 bis 1.000.000:1, entspricht 10% bis 1 ppm) wird vom Detektor eine gleichmäßige Signalausgabe, die über mehrere Größenordnungen proportional zur Masse ist, erwartet. Diese Linearität ist, wie bereits angesprochen, beim FID besonders groß. Um dies in der Praxis zu überprüfen, wurden Anthracenlösungen verschiedener Konzentrationen ( $10^{-3}$ - $10^{-8}$  mol/L) in Dichlormethan hergestellt, die Proben vermessen und die Peakfläche mit der jeweiligen Konzentration in Relation gesetzt. Tabelle 4.2 und Graphik 4.1 zeigen die erhaltenen Werte aus der Integration der Peakflächen des Anthracensignals bei unterschiedlichen Konzentrationen, sowie die einachsig logarithmierte, graphische Auftragung und den linearen Fit. Der Determinationskoeffizient  $R^2$  liegt bei über 99,99%. Die Einheit A ist die Flächeneinheit mit der die Peakintegrale angegeben

Tabelle 4.2: Verdünnungsreihe von Anthracenlösungen und die entsprechenden Peakflächen des Detektorsignals.

Lösung	Konzentration [mol/L]	Peakfläche [A]
1	$2,89 \cdot 10^{-3}$	$4,28 \cdot 10^8$
2	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$4,68 \cdot 10^7$
3	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^6$
4	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^5$
5	$2,89 \cdot 10^{-7}$	$4,65 \cdot 10^4$
6	$2,89 \cdot 10^{-8}$	$5,27 \cdot 10^3$

werden. Die lineare Ausgabe des Detektorsignals im Bezug auf die Analytenmasse ist somit gegeben. Der überprüfte Bereich umfasste sechs Größenordnungen. Eine Ausweitung des Bereichs war nicht möglich, da die Signalintensität von Lösung 1 schon fast den elektronischen Messbereich des FID überstieg und das Signal von Lösung 6 nur knapp über der Nachweisgrenze lag.

Neben der linearen Ausgabe des Detektorsignals wurde die Nachweisgrenze für Signale definiert. Nach der Definition von *Gottwald* [186] (siehe Abschnitt 3.2.2), wurde für das in dieser Arbeit verwendete System eine Nachweisgrenze von 3000 A (entspricht etwa 2 pg) bestimmt, was bei der maximal möglichen Menge an aufgegebener Probe (etwa 200 ng) etwa 10 ppm Nebenkomponente entspricht. Um die Nachweisgrenze weiter abzusenken, müsste eine Trennsäule höherer Kapazität verwendet werden. Da bei steigendem Durchmesser und größerer Filmdicke jedoch die Anzahl an theoretischen Trennböden abnimmt, könnte dies nur durch Verwendung einer deutlich längeren Säule (100 m oder mehr) kompensiert werden. Dies ist allerdings ein kosten- und zeitintensiver Faktoren, der den Einsatz unattraktiv macht.

### Kreuzkontamination

Zur automatisierten Messung der Proben wurde ein Autosampler-Probenaufgabesystem verwendet. Dieses ist prinzipiell in der Lage, 99 verschiedene Proben, die auf einem Tablett aufgereiht sind, hintereinander zu vermessen. Zwischen den Messungen wurde die zur Injektion genutzte Spritze mehrfach mit reinem Lösungsmittel gespült, was Kontaminationen durch die vorangehende Probe abbauen sollte. Es wurde jedoch die Erfahrung gemacht, dass unterschiedliche PAK nicht hintereinander vermessen werden konnten, da aufgrund der hohen Probenkonzentrationen und des niedrigen Splitverhältnisses Komponenten in den nachfolgenden Probenlauf verschleppt wurden. Auch die Erhöhung der Anzahl an Spülzyklen und intermediäre Lösungsmittelinjektionen konnten die Kreuzkontamination nicht unterbinden. Des Weiteren wurde versucht, durch Ausbau und manuelle Reinigung der Spritze Reste der vorangehenden Probe zu beseitigen, was jedoch das Problem der Kontamination auch nicht vollständig behob. Schließlich wurde heraus gefunden, dass die Spritzenführung des Autosamplers beim Injektionsprozess

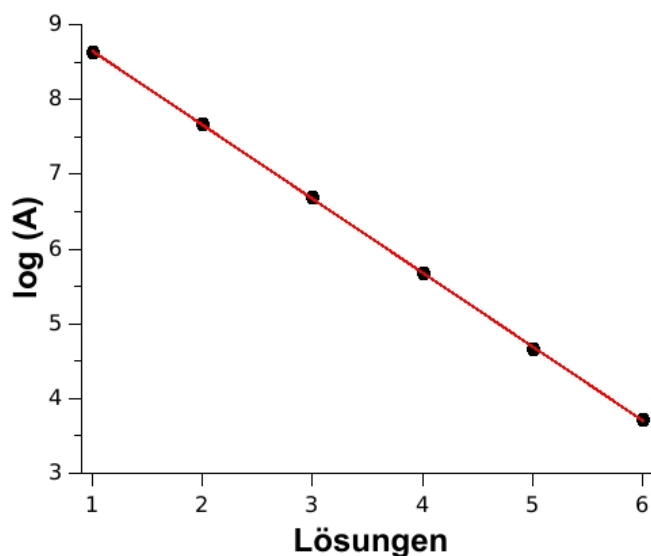


Abbildung 4.1: Linearitätstest des FID mit Anthracenlösungen unterschiedlicher Konzentration. Rot eingezeichnet der lineare Fit. Die Konvergenz ist größer 99,99%.

verschmutzt wird und sich dort auskristallisiertes Material sammelt, was sich im darauf folgenden Lauf auf die Kanüle abstreift und so in den Injektor eingebracht wird (siehe Abbildung 4.2). Daher wurde die Analytik der verschiedenen PAK stets nacheinander durchgeführt und bei einem Wechsel der Substanzart der Gaschromatograph ausgeheizt, das Injektorseptum gewechselt, die Spritze ausgebaut und manuell gespült sowie die Autosampler Spritzenführung separat gereinigt. Anschließend wurden Messungen mit reinem Lösungsmittel durchgeführt und die Reinigungsschritte so lange wiederholt, bis alle Restsignale unter das Detektionslimit verringert wurden.

## 4.2 Die Zonenschmelze

Kommerzielle Zonenschmelzsysteme, soweit überhaupt verfügbar, bieten oft nur sehr eingeschränkte Verwendungsmöglichkeiten, was die einsetzbaren Materialien und die verarbeitbaren Mengen betrifft. Ein Beispiel für ein käufliches System von *Design Scientific* (Mini Zone<sup>TM</sup>, verfügbar seit Anfang 2010), besteht aus vier Heiz- und Kühlzonen und verwendet Teflonrohre als Probenbehältnisse. Dies hat den inhärenten Nachteil, dass keine hochschmelzenden Substanzen gereinigt werden können. Weiterhin determiniert der Durchmesser des Röhrchens die minimal einzusetzenden Probenmenge, da die Länge der Probe etwa das zehnfache des Durchmesser betragen sollte [166]. Oft werden kommerzielle Systeme zur Reinigung von leicht verfügbaren Materialien wie Anthracen eingesetzt, die einen geringen Preis pro Gramm aufweisen, sodass große Rohre mit einem Fassungsvermögen von hundert Gramm oder mehr eingesetzt werden können.

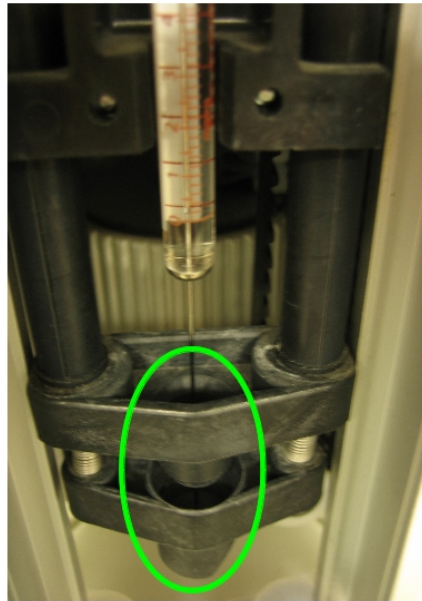


Abbildung 4.2: Spritzenführung des automatischen Probenaufgabensystems. In grün die Spritzenführung, in der sich Materialreste sammeln.

Die weitere Dimensionierung der Apparatur, die Größe der Heiz- und Kühlkörper, ist auf den jeweiligen Probendurchmesser ausgelegt, was bedeutet, dass mit einer großen Zonenschmelze keine Milligramm-Mengen bearbeitet werden können.

Da eine Zonenschmelzapparatur für nicht kommerziell verfügbare, selbst synthetisiertes Materialien bereitgestellt werden sollte, musste berücksichtigt werden, dass die zu reinigenden Substanzmengen eher im dreistelligen Milligrammbereich liegen würden. Des Weiteren sollte die Apparatur in der Lage sein, Substanzen mit einem Schmelzpunkt, der oberhalb des Arbeitsbereiches gängiger Kunststoffe liegt, schmelzen zu können, weshalb die Verwendung von Teflonröhrchen nicht in Erwägung gezogen werden konnte. Aus diesen Gründen wurde die Eigenentwicklung einer Zonenschmelzapparatur in Angriff genommen.

#### 4.2.1 Design und Aufbau

Die für die vorliegende Arbeit entwickelte Zonenschmelzapparatur sollte Substanzmengen um 1 g bearbeiten können. Zur Abschätzung des ungefähren Durchmessers, welches das später verwendete Röhrchen haben sollte, wurde eine Feststoffdichte von  $1,2 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Das Volumen des als Zylinder idealisierten Röhrchen berechnete sich nach:

$$V = \pi r^2 h \quad (4.1)$$

Da weiterhin die fertige Apparatur nicht zu groß und am besten auf einem Labortisch aufgebaut Platz finden sollte, wurde eine handhabbare Röhrchenlänge von 10 cm gewählt.

Nach Umstellen und Einsetzen in obige Formel,

$$r = \sqrt{\frac{V}{\pi h}} = \sqrt{\frac{1,2 \text{ cm}^3}{\pi \cdot 10 \text{ cm}}} = 0,19 \text{ cm} \quad (4.2)$$

wurde ein benötigter Innendurchmesser von 4 mm abgeschätzt. Da übliches Borosilikatglasröhrchen eine Wandstärke von 1 mm haben, wurde ein resultierender Außendurchmesser der Glasröhrchen von 6 mm erhalten und daher Bohrungen für die Durchführungen der Heiz- und Kühlkörper von 6,5 mm gewählt. Damit war die Materialmenge, die bearbeitet werden konnte, fest umrissen. Zu kurze Röhrchen können nicht verwendet werden, da der Innendurchmesser des Röhrchens etwa 1/10 der Länge entsprechen sollte [166]. Röhrchen länger als 15 cm verursachen auch Probleme, da die Apparatur eine begrenzte Höhe hat. Somit konnte organisches Material im Bereich von ca. 500 mg bis 1,5 g mit der entworfenen Apparatur gereinigt werden.

In Anhang A1-A12 sind die technischen Zeichnungen der Zonenschmelze zu finden. Insgesamt wurden 10 Heizzonen und 11 Kühlkörper hergestellt, die modular angeordnet werden konnten, sodass auch weniger Zonen und somit eine kleinere Apparatur betrieben werden konnte. Des Weiteren wurde eine vertikale Anordnung der einzelnen Elemente und damit eine senkrechte Wanderungsrichtung des Röhrchens gewählt. Diese Anordnung bietet im Gegensatz zu einer horizontalen Konstruktion die in Abschnitt 3.1.3 erwähnten Vorteile. Die Vollmetallkonstruktion aus Aluminium-Heizzonen und Messing-Kühlkörpern ermöglichte einen Betrieb bei höheren Temperaturen. Eine Arbeitstemperatur der Heizzonen von mehr als 600 °C ist nicht zu empfehlen, da hier die Erweichungstemperatur des Aluminiums erreicht wird. Die Messingkühlzonen wurden mit Hartlot verschlossen, welches sich bei etwa 450 °C verflüssigt. Falls die Kühlzonen nicht aktiv mit einem Kühlmedium durchströmt werden, ist darauf zu achten, dass die Temperatur unter dem Verflüssigungspunkt des Lots gehalten wird.

### Kühlung und Isolierung

Die Apparatur wurde darauf ausgelegt, eine aktive Kühlung in bestimmten Abschnitten zu ermöglichen, um große Temperaturgradienten zu erreichen. Daher waren die Messingkühlblöcke Hohlkörper, die von einem Kühlmedium wie Wasser oder Silikonöl durchströmt werden konnten. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau aus kombinierten Heiz- und Kühlelementen. An zwei großen Führungsstangen wurden die obere und untere Kühlzone befestigt, die weiteren Segmente wurden durch Gewindestäbe hintereinander aufgereiht und an beiden Enden durch Muttern fixiert. Die Heizzonen aus Aluminium sind als metallisch-silberne Komponenten erkennbar. Durch Gewebeschläuche wurden die einzelnen Messingblöcke miteinander verbunden. Der Wasserzulauf befand sich in der untersten Kühlzone, der Ablauf in der obersten. Im Anhang sind die technischen Zeichnungen der Kühlzonen abgebildet. Für den Prototyp der Apparatur, der aus einer Heizzone und zwei Kühlzonen bestand, wurde die größeren Kühlelemente angefertigt, die an den Führungsstangen befestigt werden konnten. Da die Multizonen-Apparatur aber nicht allzu hoch werden sollte, wurde ein zweites, flacheres Kühlzonendesign entwickelt.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion



Abbildung 4.3: Übersicht über den Heiz-,Kühlteil der Zonenschmelze. Rechts sichtbar sind die Schlauchverbindungen der Kühlkörper (Messingteile).

Zunächst wurde als Kühlflüssigkeit entweder Wasser oder Silikonöl verwendet und dieses mit einem Kryostaten im Kreis zirkuliert. Allerdings entwickeln die zehn 180 Watt Heizzonen zu viel Wärme, die mit den beiden getesteten Kryostaten nicht abgeführt werden konnte und so eine Erwärmung der Kühlflüssigkeit verursachte. Daher wurde als Kühlmediumversorgung schließlich der Hauswasseranschluss verwendet, was sich jedoch als problematisch herausstellte. Um die Gefahr von Wasserschäden und unkontrollierte Überhitzung zu vermeiden, wurde vor den Ausfluss des Kühlwassers ein Wasserwächter installiert (Aquastop, Roth<sup>®</sup>). Falls sich beim unbeaufsichtigten Betrieb über Nacht ein Wasserschlauch ablösen sollte, oder der Wasserdruck zusammenbräche, würde dies vom Wasserwächter registriert und die Stromversorgung der Heizzonen abgeschaltet. Des Weiteren würde ein Magnetventil den Wasserzulauf verschließen, sodass kein Wasserschaden entstehen kann. Da der Wasserwächter eine Mindestdurchflussmenge benötigte, um keinen Alarm auszulösen, passierte es häufig, dass nächtliche Druckschwankungen in der Wasserversorgung den Zonenschmelzprozess zum Abbruch brachten. Ein stärkerer Wasserfluss konnte jedoch nicht eingestellt werden, da die Wärmeabfuhr recht effektiv war und sehr kalte Kühlzonen zu viel Wärme abführten, wodurch die Heizzonen trotz voller elektrischer Leistung das organische Material nicht schmelzen konnten. Neben den Druckschwankungen war ein zweiter bemerkbarer Effekt die Temperatur des Leitungswassers. Während die Temperatur der Kühlwasserzufuhr in den Sommermonaten etwa 15 °C betrug, konnte sie in den Wintermonaten auf circa 5 °C fallen. Dies hatte direkte Konsequenzen für die Energieabfuhr von den Heizzonen durch die Kühlsegmente. Da ein bestimmter Kühlwasserstrom nötig war, führten die Kühlelemente aufgrund des kälteren Wassers im Winter deutlich mehr Wärme ab und es mussten höheren Temperaturen an den Heizelementen eingestellt werden, damit eine Verflüssigung des organischen Materials erreicht werden konnte. Dies konnte so ungünstig werden, dass mit gegebener Mindest-

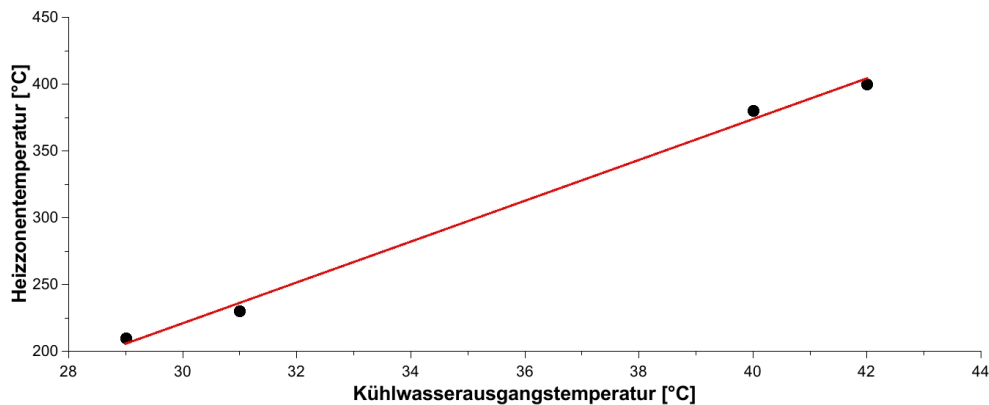


Abbildung 4.4: Kühlwasserausgangstemperatur der Kühlelemente in Abhängigkeit der Heizzonentemperatur.

kühlwassermenge eine so starke Kühlung erreicht wurde, dass der Zonenschmelzprozess für höher schmelzende Substanzen wie Carbazol (Schmp.: 245 °C) unmöglich wurde. Da kein fest definierter Kühlwasserfluss in Folge der schwankenden Wassertemperatur am Zulauf eingestellt werden konnte, wurde die Wasserausgangstemperatur am Ausfluss der Kühlzonen gemessen. Bei gleichbleibender Heizzonentemperatur wurde die Wassermenge so einreguliert, dass immer die gleiche Ausgangstemperatur erreicht wurde, um einen ungefähr gleich großen Wärmeabtrag zu gewährleisten. Die genauen Angaben der Wassertemperatur des Kühlwasserausgangs für die einzelnen Materialien sind im Experimenterteil zu finden. Im Winter musste die Durchflussgeschwindigkeit etwas kleiner als im Sommer eingestellt werden. Die Auftragung 4.4 zeigt die Wassertemperatur in Abhängigkeit von der Heizzoneneinstellung. Bei der Zusammenstellung der einzelnen Komponenten wurden verschiedene Anordnungen getestet. Ein direkter Kontakt von Heiz- und Kühlzonen erwies sich als kontraproduktiv, da so ebenfalls viel Wärme abtransportiert wurde und die Heizzonen die erforderliche Temperatur zum Schmelzen vieler Materialien nicht erreichen konnten. Durch die Verwendung von Unterlegscheiben konnten horizontale Schlitzte erzeugt werden, die Luftzirkulation erlaubten, direkten Metallkontakt vermieden und weiterhin einen Blick auf das in der Apparatur befindliche Röhrchen ermöglichten. Des Weiteren wurde der Einsatz verschiedener Isolationsmaterialien, die zwischen den Heiz- und Kühlzonen platziert wurden, evaluiert. Diese Materialien mussten eine geringe Wärmeleitfähigkeit mit hoher Temperaturstabilität verbinden und sich mechanisch, durch Schneiden und Bohren, verarbeiten lassen. Als erstes wurde an einer Zone ein Muster aus zwei Glimmer-Plättchen (elektrisch und thermisch isolierendes Schichtsilikat) eingesetzt, die auf die Größe der Heizzonen zurecht geschnitten und in der Mitte mit einer Bohrung versehen wurden. Ein besseres Ergebnis konnte mit einem günstigeren Isolationsmaterial aus Mineralfasern (isoplan<sup>®</sup> 1000, Frenzelit Werke GmbH) erzielt werden. Große Bögen des Materials (1 m<sup>2</sup>, 2 mm Stärke) konnten bezogen werden und wurden klein geschnitten und in der Mitte durchbohrt. Nachteilhaft an diesem asbestartigen Material war seine mechanische Fragilität, die Staubbelastung bei der Verarbeitung und Montage

#### 4 Ergebnisse und Diskussion



Abbildung 4.5: Nahaufnahme der Isolationsplatten aus isoplan<sup>®</sup> 1000. Die Schlauchverbindungen der Kühlelemente sind hier entfernt.

und die sofortige Schädigung bei Kontakt mit Wasser. Die zum Schmelzen benötigten Temperaturen konnten mithilfe des Isolationsmaterials um einen niedrigen zweistelligen Temperaturbetrag herabgesetzt werden und die Schmelzzonen wurden etwas schärfer. Allerdings wurden die Isolationsplättchen nach anfänglichen ausgiebigen Testläufen in Kombination mit der aktiven Wasserkühlung nicht mehr eingesetzt, da wiederholte Wasserschäden durch undichte Schläuche die Plättchen beschädigten. Darüber hinaus platzten beim Zonenschmelzen von Anthracen und Perfluoranthracen immer wieder die ummantelnden Glasröhrchen und der organische Stoff kontaminierte das Isolationsmaterial. In den folgenden Reinigungsarbeiten konnten die Schichtsilikatplättchen schlecht gesäubert werden und die Ab- und Aufbauarbeiten stellten eine zu große mechanische Belastung dar. Schließlich kamen die Mineralfaser-Plättchen nur beim Betrieb ohne Kühlwasser zum Einsatz (siehe 4.2.2).

Alternativ wurden auch Aufbauten komplett ohne Kühlzonen, die nur die Aluminiumheizzonen im Abstand von 5 cm und Isolationsmaterial verwendeten, auf ihre Tauglichkeit untersucht. Hier musste aber festgestellt werden, dass sich keine ausreichenden Temperaturgradienten erhalten ließen und der Inhalt des Röhrchens komplett verflüssigt wurde. Des Weiteren wurden, um das Problem des Platzens der Glasröhrchen zu vermeiden, einige Vorgehensweisen untersucht, die genauer in Abschnitt 4.2.2 beschrieben werden. Unter anderem konnte durch den Umbau der Apparatur den Ursachen des Druckaufbaus in bestimmten Regionen entgegen gewirkt werden. Hierzu wurde die Zonenschmelze ohne aktive Wasserkühlung, aber mit Isolationsplättchen zwischen Heiz- und Kühlzonen betrieben, was in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Die Verwendung der Isolationsplättchen ist bei nicht vorhandener aktiver Kühlung wichtig, da ansonsten der Temperaturgradient zwischen den Zonen gering wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Schmelzzonen stark verbreitern und somit die Effizienz des Prozesses nicht mehr gegeben ist. In Abbildung



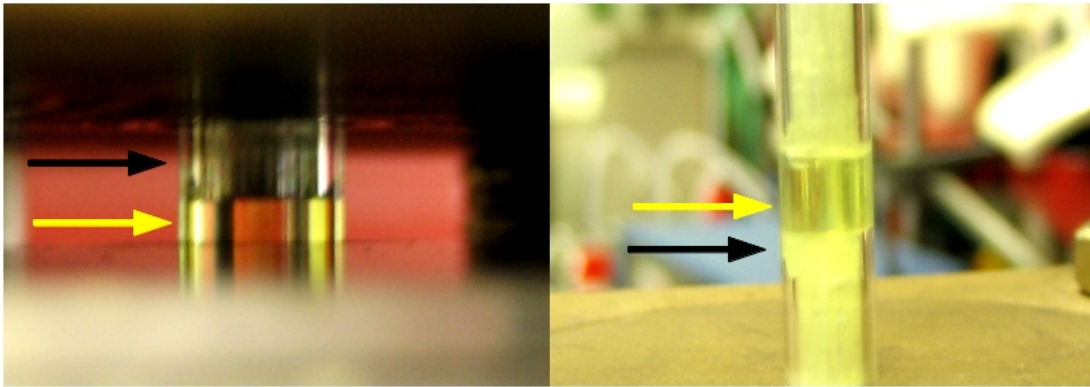


Abbildung 4.6: Nahaufnahmen von Schmelzzonen. Zum Fotografieren wurde das rechte Röhrchen komplett aus der Apparatur gezogen, das linke nur leicht aus der Heizzone heraus gehoben. Die gelben Pfeile geben die flüssige, die schwarzen die feste Phase an. Die Phasengrenze ist flach und definiert.

4.6 sind Beispiele für definierte Schmelzzonen gegeben.

In der Literatur wird auf die Verwendung scharfer Temperaturgradienten hingewiesen, weil dies die Effektivität des Zonenschmelzprozesses erhöht [166]. Am besten wird dies mithilfe einer aktiven Kühlung und einer guten Isolation erreicht. In dieser Arbeit wurde Anthracen in Aufbauten mit und ohne aktive Kühlung zonengeschmolzen, wobei kein Effektivitätsunterschied in der Reinigung festgestellt werden konnte. Insgesamt ist der Zonenschmelzprozess ohne Kühlung einfacher auszuführen, da Probleme mit Druckschwankungen im Zulauf und der Temperatur des Kühlmediums wegfallen. Auch ökologisch betrachtet kann so Wasser gespart werden. Dennoch gibt es auch einige Nachteile. Die Apparatur heizt sich stark auf und stellt eine Gefahrenquelle für Verbrennungen dar. Berührungen sind zu vermeiden und jegliche entzündliche Substanzen in der Umgebung sind zu entfernen. Die Grenze der Schmelzzone ist weniger scharf umrissen und bei Materialien, in denen die Verunreinigungen ungünstigere Verteilungskoeffizienten aufweisen, sollte wieder mit einer aktiven Kühlung gearbeitet werden. Am sichersten wäre hier der Einsatz eines leistungsstarken Kryostaten mit Silikonöl als Medium, das durch Metallschläuche geleitet wird. Auf diese Weise könnte eine höhere Arbeitstemperatur des Kühlmediums, im Vergleich zu Wasser, eingestellt werden, was den Wärmeverlust an den Heizonen minimiert und somit energiesparend wirkt.

### Heizzonen und PID-Regler

Verschiedene Konzepte zur Heizung und Erzeugung von Schmelzzonen sind in der Literatur angeführt [165, 166, 169]. Da das induktive Heizen organischer Materialien aufgrund ihres intrinsisch hohen Widerstands nicht möglich ist, wird meist durch externe, elektrische Widerstände eine definierte Erwärmung erreicht. Die gestellte Anforderung an die Heizzone der Zonenschmelzapparatur war, geringen Platzbedarf mit hoher Leistungsfähigkeit

zu verbinden und dabei eine leichte Montage sowie Stabilität zu gewährleisten. Wie bereits erwähnt, sollte die fertige Apparatur eine niedrige Gesamthöhe haben, was bedeutete, dass die einzelnen Elemente möglichst flach sein sollten. Je kleiner die jeweiligen Bauteile realisiert würden, desto mehr Zonen könnten bei gleichbleibendem Platzbedarf untergebracht werden, womit bei identischem Zeitaufwand die Effektivität des Prozesses gesteigert würde. Des Weiteren sollte die durch die Heizzone entstehende Schmelzzone im organischen Material eine geringe Höhe besitzen, wie im theoretischen Abschnitt, 3.1.2, dargelegt wurde. Die Konstruktion aus einzelnen, freistehenden Heizwendeln, wie sie in einigen Beispielen zu finden ist [25, 169], wurde verworfen. Da längliche Rohrpatronen bezogen wurden und gleichzeitig ein flacher, vertikaler Aufbau realisiert werden sollte, wurden die Patronen in leicht zu montierende Aluminiumblöcke integriert.

Im Anhang finden sich die technischen Zeichnungen der verwendeten Aluminium-Heizzonen (A9 und A10). Im Experimenterteil findet sich zusätzlich der Schaltplan für die Verkabelung der Regler mit der Netzspannung und den Thermoelementen (5.2). Zur Wärmeerzeugung wurden 180 Watt Rohrpatronen mit integriertem Thermoelement (*Türk+Hillinger GmbH* (Art. Nr.: 129000)) zu einer archimedischen Spirale gebogen und in die vorgefrästen Aussparungen eingesetzt. Auf diese Weise konnte eine Gesamtzonenhöhe von 5 mm erreicht werden und mit dem Einsatz der Hochleistungsrohrpatrone genug Energie für den Schmelzprozess bereit gestellt werden. Um die Schmelzzonenhöhe im organischen Material klein zu halten, wurde die Dicke der Platte in der Nähe der Bohrung verjüngt. Diese Maßnahme scheint aber nur einen begrenzten Einfluss gehabt zu haben, da das umschließende Glasrohr, wie auch das organische Material eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen und am Heizelement eine höhere Temperatur eingestellt werden musste als der Schmelzpunkt des zu reinigenden Materials war.

Als Werkstoff für die Heizzonen wurde Aluminium gewählt, da es sich gut verarbeiten lässt, günstig ist und eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Schmelzonenbreiten von etwa 5 mm konnten bei den Zonenschmelzprozessen durch Anpassen der Temperatur realisiert werden. Üblicherweise wurde vor jedem Zonenschmelzexperiment ein „Dummy“, d.h. ein mit der gleichen Substanz gefülltes Röhrchen durch die Apparatur geführt und die einzustellende Temperatur, die an jeder Heizzone zum Schmelzen benötigt wird, bestimmt. Dies war notwendig, weil, wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, die schwankende Kühlwassertemperatur einen unterschiedlich starken Wärmeverlust an den Heizzonen verursachte und so die die Probe erreichende Energiemenge beeinflusste.

Die Temperaturregulierung der Heizzonen wurde durch PID-Regler (proportional-integral-differential) vorgenommen. Jede Rohrpatrone kann prinzipiell direkt an eine 230 V Wechselstromversorgung angeschlossen werden. Das Material setzt hierbei dem Strom einen hohen Widerstand entgegen und heizt sich unkontrolliert auf. Der PID-Regler fungiert nun als Relais, welches den Stromkreis bei Bedarf unterbrechen kann. Bei gleichzeitiger Messung der Temperatur durch das in der Rohrpatrone integrierte Thermoelement kann ein Abgleich zwischen Soll- und Ist-Temperatur vorgenommen werden. Des Weiteren ist die PID-Reglung in der Lage zu „lernen“, was bedeutet, dass der Regelungsspielraum nach dem „Einschwingen“ immer genauer wird und sich das Relais sehr präzise öffnet und schließt. Somit konnte die Temperatur mit einer Genauigkeit von

unter 1 °C eingestellt werden.

Alle elektrischen und elektronischen Einzelteile wie Rohrpatronen, Regler, Stecker und Verbindungsmaterialien wurden einzeln im Elektronikfachmarkt bezogen. Daher wurde vor dem Kauf intensiv nach der besten Realisierungsmöglichkeit bezüglich der Regelungstechnik gesucht. So werden zwar Multikanal-Temperaturregler angeboten, doch sind diese deutlich teurer als zehn einzelne, einfachere Regelungseinheiten zu kaufen und zu kombinieren.

Ein gravierendes Problem, was nach etwa einem Jahr Betrieb auftrat, war die Abnutzung der mechanischen Relais in den Reglern. Diese werden von den Herstellern eingebaut, obwohl sie nur eine begrenzte Anzahl von Schaltzyklen ( $\sim 100.000$  bei 750 Watt Last) durchführen können. Ein PID-Regler wurde schließlich durch ein defektes Relais unbrauchbar. Der entstandene Schaden war allerdings örtlich begrenzt und zog weder den Rest der Apparatur, noch das Labor in Mitleidenschaft. Von den Instituts-elektronikern konnte eine elegante Lösung des Problems gefunden werden, indem alle mechanischen Relais in den verbleibenden PID-Reglern durch „Halbleiter-Relais“ (in diesem Fall eine Triode, die Wechselfspannung schalten kann, „Triac“) ausgetauscht wurden. Seitdem ist ein einwandfreier Betrieb der Regler zu vermerken. Generell ist es ratsam, in allen elektrischen Geräten, die viele Schaltzyklen, etwa zur Temperaturregulierung, durchführen, die mechanischen Relais aufgrund der Brandgefahr auszuwechseln. Preislich sind mechanische Relais und Halbleiter-Relais für eine identische Last etwa gleich teuer (die hier verwendeten Triacs kosteten 3,30 €/Stk.).

### Zugmechanismus und Wanderungsrichtung

Wie im theoretischen Abschnitt über den Zonenschmelzprozess dargelegt, musste eine Wanderungsgeschwindigkeit von wenigen Zentimetern pro Stunde verwirklicht werden. Verschiedene Realisierungsmöglichkeiten wie Schrittmotoren, Schneckengetriebe mit Untersetzung, oder gar umgebaute Uhrwerke wurden in der Literatur angeführt [28,166]. Für die hier konstruierte Apparatur wurde ein Planetengetriebe mit einem Kondensatormotor (Wechselstrom-Elektromotor, der durch vorgeschalteten Kondensator rechts- oder links-läufig ist) zusammen gesetzt und auf einer Platte montiert, die durch Befestigung an einer Führungsstange, oberhalb der Zonenschmelze angebracht werden konnte (siehe Abbildung 4.7). Die mechanische Auskopplung wurde durch eine Welle mit einem Durchmesser von 4 mm erreicht, die mit dem eigentlichen Führungsmechanismus verbunden wurde.

Die materielle Beschaffenheit des Zugseils stellte ein weiteres Problem dar. Wegen der hohen thermischen Belastung in der Apparatur von bis zu 400 °C konnte keine flexiblen Schnüre aus Baumwolle oder Kunststoff verwendet werden. Bei direkter Aufwicklung auf die Welle wird ein geringer Biegeradius des Zugseils benötigt. Daher wurden dünne Kupfer- und Stahllitzen, die aus elektrischen Leitungen herausgelöst wurden, verwendet. Diese bewiesen jedoch nur eine begrenzte Stabilität, da das Metall bei höheren Temperaturen oxidationsanfälliger zu sein scheint und es nach ein bis zwei Experimenten regelmäßig zum Reißen der Litzen kam. Starre Metallstäbe wurden zur Führung der Röhren nicht eingesetzt, da dies einen komplizierten Aufbau erforderlich gemacht hätte. Eine höhere mechanische Stabilität und Temperaturbeständigkeit konnte durch den

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

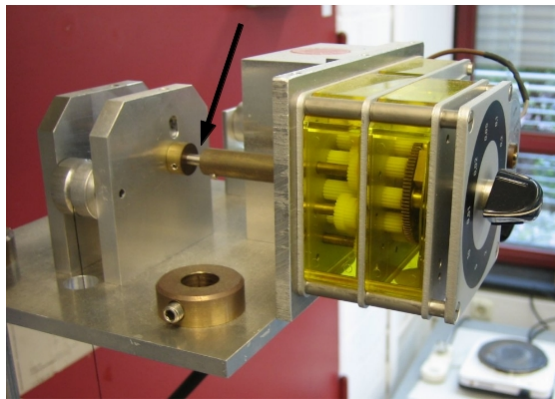


Abbildung 4.7: Planetengetriebe mit Wellenauskopplung (schwarzer Pfeil), die das Zugseil aufwickeln kann. Mit dem Schalter an der Vorderseite konnten die Umdrehungsgeschwindigkeiten variiert werden.

Einsatz von Stahldrahtlitzen aus Edelstahl erreicht werden. Diese bestehen bei einem Gesamtdurchmesser von 1 mm aus Bündeln von Einzeldrähten, sodass im Gegensatz zu einem Stahlstab eine gewisse Flexibilität vorhanden ist. Diese reichte jedoch nicht aus, um das Drahtseil direkt um die Welle zu wickeln. Auch hätte sich hierbei ein Problem aufgrund der resultierenden Zunahme des Durchmessers der Welle ergeben, was zu einer immer höher werdenden Zuggeschwindigkeit geführt hätte. In Anhang ist die Zeichnung der Seilzugführung mit Welle, ohne Planetengetriebe und Motor zu sehen. Der zunächst eingesetzte Zugmechanismus beruhte auf der Verwendung von zwei Umlenkrollen und einem Gegengewicht. Die mechanische Bewegung vom Motor wurde auf das Seil übertragen, indem die Stahldrahtlitze zwischen der Welle und einem verstellbaren Metallstift, der mit einem Gummi O-Ring überzogen war, fixiert wurde. Der Metallstift wurde so weit auf die Welle abgesenkt, dass er diese nicht blockierte, aber fest genug, um ein Durchrutschen zu verhindern. Später wurde der Metallstift mit Schrumpfschlauch überzogen, um die Haftreibung zu erhöhen. Dennoch erwies sich diese Ausarbeitung als nicht unempfindlich genug, da vor jedem Experiment die Fixierung überprüft werden musste und mitunter die Stahldrahtlitze doch durchrutschte oder blockierte.

Schlussendlich wurde der Zugmechanismus stark vereinfacht und doch die direkte Aufwicklung auf die Welle gewählt, was durch den Einsatz eines Zwei-Komponenten Seils möglich wurde. Die hitzebeständige Stahldrahtlitze wurde weiterhin für die Führung des Röhrchens durch die beheizte Apparatur verwendet. Für die Aufwicklung um die Welle wurde flexibles, dünnes Material gebraucht, weshalb hierfür Baumwollgarn in Frage kam. Die beiden unterschiedlichen Seile wurden miteinander verbunden und der Motoraufbau mit einer längeren Führungsstange erhöht. Auf diese Weise musste der untere, metallische und unflexible Teil nicht gebogen oder aufgewickelt werden. Der obere Teil aus Baumwollgarn war darüber hinaus dünn genug, um die Verdickung der Welle beim Aufwickeln vernachlässigen zu können. Insgesamt konnte so ein zuverlässiger Zugmechanismus bereitgestellt werden, der allerdings auch eine Vergrößerung der Gesamthöhe

Tabelle 4.3: Zuggeschwindigkeiten

Planetengetriebe [U/min]	Geschwindigkeit [cm/h]
0,01	0,8
0,02	1,5
0,05	3,8
0,1	7,5
0,2	15,1
0,5	37,7
1	75,4
2	150,8
5	377,0
10	754,0

der Apparatur mit sich brachte.

Über einen Schalter am Planetengetriebe konnten verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten, von 0,01 U/min bis 10 U/min eingestellt werden. Die resultierenden Wanderungsgeschwindigkeiten der Probe in cm/h bei angenommenem, gleichbleibendem Wellendurchmesser von 4 mm, sind in Tabelle 4.3 angegeben. Durch „Umpolung“ des Kondensatormotors war es möglich das Probenröhrchen von unten nach oben zu ziehen, aber auch abzusenken. Beides wurde mit Hinblick auf die Effektivität der Reinigung des organischen Materials getestet. Die pulverförmigen Probensubstanzen wurden vor dem Zonenschmelzen zunächst im Glasröhrchen komplett geschmolzen und von der Seite des Häkchens abgekühlt, um eine Homogenisierung und Gasfreisetzung zu erreichen. Letzteres wird in [166] als Hauptvorteil des Zonenschmelzens mit Absenken des Röhrchens hervorgehoben. Dieser Vorteil war aber bei gegebener Vorbehandlung nichtig. Insgesamt konnte kein signifikanter Unterschied in den beiden vertikalen Wanderungsrichtungen fest gestellt werden. Da die Zugrichtung von unten nach oben zusätzlich den Vorteil bot, unlösliche Komponenten mit der Schmelze nach unten in die unsauberste Zone zu transportieren, wurde diese Methode eingesetzt.

#### 4.2.2 Glasbruch der Probenröhrchen

Das Zonenschmelzen wird bei Feststoffen, die sich beim Erwärmen leicht verflüchtigen, in den meisten Fällen in beidseitig geschlossenen Glasrohren durchgeführt. Zwar sind in der Literatur auch alternative Materialien wie Kunststoff oder Metall beschrieben, aber erstere sind nicht ausreichend thermisch beanspruchbar und letztere undurchsichtig und potentielle Kontaminationsquellen [166]. In dieser Arbeit wurden daher Röhrchen aus Borosilicatglas verwendet, die eine zufriedenstellende Reinheit besitzen. Darüber hinaus sind Glasröhrchen thermisch gut zu bearbeiten, was es einfach macht, sie nach dem Befüllen mit dem Probenmaterial luftdicht zu verschließen. Weiterhin ermöglicht die Lichtdurchlässigkeit des Behältnisses eine Probenkontrolle und eine genaue Einstellung

der Zonenbreite. Die chemische Resistenz des Glases, auch bei höheren Temperaturen, macht es zu einem fast idealen Probenbehältnis.

#### **Probenbefüllung und Ursachen des Glasbruchs**

Nachteilige mechanische Eigenschaften des Glases, wie geringe Flexibilität und fehlende Duktilität, wirken sich bei geschlossenen Rohren problematisch aus, wenn eine Volumenerweiterung des Probenmaterials oder ein Druckanstieg auftritt. Alle in dieser Arbeit untersuchten organischen Substanzen wiesen eine geringere Dichte in der flüssigen als in der festen Phase auf. Daher wurde bei der Füllung der Probenröhrchen stets  $1/5$  bis  $1/3$  der Gesamtprobenlänge frei gelassen, um dem organischen Material Platz zur Ausdehnung zu lassen. Trotz dieser Maßnahme kam es bei Anthracen und Perfluoranthracen zum Bersten der umschließenden Glasröhrchen. Andere Stoffe wie Fluoren, Dibenzothiophen, Fluoranthren oder Pyren ließen sich hingegen problemlos mit dem Zonenschmelzverfahren bearbeiten, ohne dass je ein Probenröhrchen platzte. Möglicherweise ist dies auf Unterschiede im Sublimationsverhalten der einzelnen Stoffe bei Erwärmung zur Schmelze zurückzuführen.

Das Konzept des Dampfdrucks einer Substanz wird meist im Zusammenhang mit Flüssigkeiten verwendet. Wird ein geschlossenes, teilweise mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß betrachtet, dann beschreibt der Dampfdruck den Partialdruck der gasförmigen Komponente über der Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand. Dies bedeutet, dass der Dampfdruck ein Maß für die Lage des Gleichgewichts an der flüssig-gasförmig Phasengrenze ist. Im Phasendiagramm eines Stoffes sind allerdings nicht nur die Übergänge fest-flüssig (Soliduskurve), flüssig-gasförmig (Liquiduskurve), sondern es ist auch der Phasenübergang fest-gasförmig (Sublimationsdruckkurve) möglich. Analog würde der Partialdruck über einem Feststoff die Sublimationsneigung der betreffenden Substanz beschreiben. Einige Feststoffe weisen einen sehr großen Sublimationsdruck auf. Beispielsweise geht Trockeneis bei Raumtemperatur und Normaldruck direkt vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand über. Organische Molekülkristalle werden, wie in Abschnitt 1.2.2 besprochen, nur durch schwache Wechselwirkungen zusammen gehalten, weshalb sie niedrigere Schmelzpunkte als anorganische Festkörper haben. Auch die Sublimationsfähigkeit ist wegen der schwachen intermolekularen Interaktion stärker ausgeprägt. Dies wird unter anderem an Naphthalin deutlich, das zwar einen Schmelzpunkt von  $80\text{ °C}$  besitzt, jedoch schon bei Raumtemperatur ausgiebig sublimiert, was am charakteristischen Geruch und der früheren Verwendung in Mottenkugeln deutlich wird [215].

Tabelle 4.4 gibt Temperaturen und vorliegende Dampfdrücke einige beispielhafter organischer Stoffe bei verschiedenen Temperaturen wieder. Es ist zu erkennen, dass etwa die Unterschiede zwischen Fluoren und Anthracen nicht allzu groß sind. Wird aber berücksichtigt, dass Fluoren einen um ca.  $100\text{ °C}$  niedrigeren Schmelzpunkt hat (Schmelzpunkte Fluoren:  $115\text{ °C}$ , Anthracen:  $217\text{ °C}$ ; [1]), so wird ersichtlich, dass die über der Schmelze entstehenden Partialdrücke bei Fluoren geringer als bei Anthracen sind. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass Fluoren problemlos zonengeschmolzen werden kann. Insgesamt sind in der Literatur viele von einander abweichende Werte für das Sublimationsverhalten und die Dampfdrücke organischer Feststoffe zu finden. Dies

Tabelle 4.4: Temperaturen in °C zum Erreichen der jeweiligen Dampfdrücke [1].

Substanz	1 Pa	10 Pa	100 Pa	1 kPa	10 kPa	100 kPa
Naphthalin	3,2	24,1	49,3	80,7	135,6	217,5
Perfluornaphthalin	5,2	25,1	48,1	-	-	-
Fluoren	48,4	-	-	137,4	205,4	295
Anthracen	89,2	125,9	151,5	165	238,8	340,2

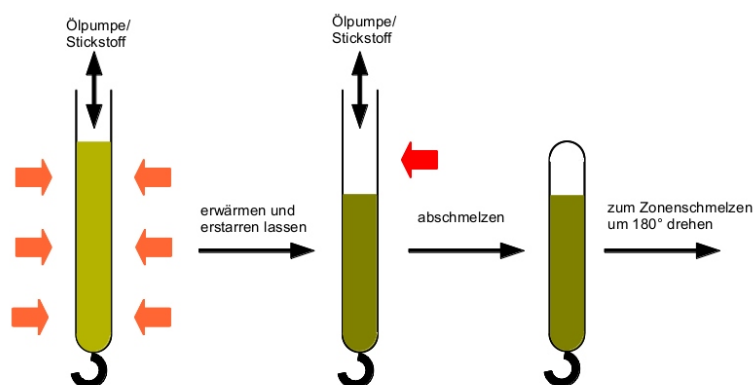


Abbildung 4.8: Vorgehensweise zur Vorbereitung der Probenröhrchen. Zuerst wird das Material nach Belüften mit Stickstoff komplett geschmolzen und erstarrt (rote Pfeile, linkes Bild), danach wird das Röhrchen durch Abschmelzen geschlossen (roter Pfeil, mittleres Bild).

hängt in erster Linie mit der Genauigkeit und der Art der hierzu verwendeten Methodik zusammen [216, 217]. Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse sind daher in erster Linie empirischer Natur.

Die Vorgehensweise zur Befüllung der Glasröhrchen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, ist in Abbildung 4.8 aufgezeigt. Das für den Zonenschmelzprozess vorbereitete Röhrchen verfügte an einem Ende über einen Glashaken, mit dem es mit der Stahldrahtlitze verbunden werden kann. Eine definierte Menge des losen „Schüttguts“ wurde in das Borosilicatröhrchen gegeben. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Material bei Raumdruck mit einem Heißluftföhn geschmolzen und dann von der Seite des Glashäkchens her erstarrt. Anschließend wurde das Glas unter Stickstoff-Unterdruckatmosphäre einige Zentimeter oberhalb des Materials mit einem Schneidbrenner zur Rotglut erwärmt, woraufhin es sich zusammen zog. Durch Dreh- und Ziehbewegungen konnte das verschlossene Röhrchen darauf hin abgetrennt werden. Da die verwendete Wanderungsrichtung durch die Zonenschmelzapparatur vorwiegend von unten nach oben war, mit dem Glashaken voran, wird diese Seite als „oben“ bezeichnet. Das organische Material war nach dem Einschmelzen im oberen Bereich unterhalb des Hähchens lokalisiert (siehe Abbildungen

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

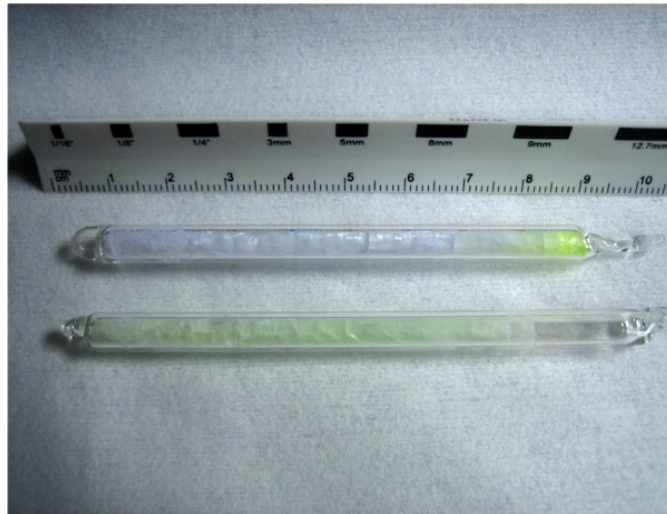


Abbildung 4.9: Anthracen zonengeschmolzen, ohne Puffermaterial. Röhrchen nach 16 Heizzonendurchläufen (oben) und das Ausgangsmaterial (unten). Das gelbe Anthrachinon, welches im Ausgangsmaterial einen leichten Grünstich verursacht, sammelt sich beim Zonenschmelzen im unteren Teil der Probe. Außerdem hat sich das Anthracen nach dem Zonenschmelzen durch Sublimation gleichmäßig im gesamten Röhrchen verteilt.

4.8 und 4.9). Zum abgeschmolzenen Ende hin wurde ein Freiraum gelassen. Dieser ist generell um ein Vielfaches größer als die Volumenvergrößerung, die durch die begrenzten Schmelzzonen hervorgerufen wird. Das Verhalten und die Verteilung des Materials während des Prozesses hing nun vom jeweils verwendeten Stoff ab. So unterschieden sich Materialien mit niedrigem und hohem Sublimationsdruck am Schmelzpunkt hierbei deutlich. Bei Materialien wie Anthracen oder Perfluoranthracen, die am Schmelzpunkt einen hohen Sublimationsdruck besitzen, war nach dem Zonenschmelzen das Material im gesamten Probenröhrchen verteilt (siehe Abbildung 4.9). Stoffe mit niedrigerem Sublimationsdruck am Schmelzpunkt, wie Fluoranthren, hingegen hinterließen nach dem Zonenschmelzen am oberen Ende einen Freiraum, wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist. Dies war darauf zurückzuführen, dass Materialien mit hohem Sublimationsvermögen in kühlen Bereichen resublimierten und sich so im ganzen Probenröhrchen verteilten. Bei Materialien mit niedrigerem Sublimationsvermögen war vorwiegend die Gravitation für die Materialverteilung im Röhrchen verantwortlich, sodass sich oben ein Freiraum bildete.

Es wurde fest gestellt, dass bei Probenwanderungsrichtung von unten nach oben die Röhrchen im Falle von Anthracen immer oben, in der Nähe des Hakens platzen. Die Röhrchen platzen meistens, nachdem der vordere Teil der Probe zwei bis fünf Schmelzzonen durchlaufen hatte. Dies ließ zunächst vermuten, dass hauptsächlich die Volumenexpansion der flüssigen Phase zum Bersten der Röhrchen führte, wenn organische Materialien mit hohem Dampfdruck zonengeschmolzen wurden. Die unteren Schmelzzonen lagen näher am Freiraum und konnten deshalb leichter expandieren, weil sie weniger





Abbildung 4.10: Fluoranthen vor und nach dem Zonenschmelzen. Die untere, bearbeitete Probe weist neben der Aufkonzentration der Fremdstoffe am unteren Ende einen Freiraum oben in Richtung des Häkchens auf.

Material wegdrücken mussten. Die oberste Schmelzzone hatte nach unten den gesamten Materialrest als Widerstand und oben die Glaswand, gegen die es expandieren musste. Mehrere Argumente sprechen jedoch gegen die These, dass die Volumenexpansion der flüssigen Phase für den Bruch der Röhrrchen allein verantwortlich war. Zunächst beträgt der Gesamtvolumenzuwachs, der durch die Schmelzonen entsteht, etwa 5%, was gering im Vergleich zum bestehenden Freiraum im Röhrrchen ist. Des Weiteren wurde nie ein Platzen der Röhrrchen bei Fluoren oder Dibenzothiophen beobachtet, obwohl diese auch eine niedrigere Dichte im flüssigen als im festen Zustand aufweisen. Vielmehr scheint die Ursache am spezifischen Sublimationsvermögen am Schmelzpunkt zu liegen, das beim Anthracen gegenüber den anderen beiden polyaromatischen Kohlenwasserstoffen höher ist. So wurde zum Beispiel versucht, die Verteilung des Anthracens im Probenröhrrchen vor dem Experiment zu verändern, indem das komplette Material geschmolzen und dann von unten her erstarrt wurde, sodass der obere Bereich unter dem Häkchen frei blieb. Nach einem Heizzonendurchlauf war allerdings der Freiraum wieder mit resublimiertem Material gefüllt und wenig später platzten auch diese Röhrrchen wieder oben, unterhalb des Häkchens. Abbildung 4.11 zeigt zwei am oberen Ende geplatzte Röhrrchen. Weiter wurde auch die Wanderungsrichtung umgekehrt und Anthracen-Röhrrchen in die Apparatur hinab gelassen. Hier brachen die Proben am unteren Ende. Es scheint also, dass Proben mit Materialien hohen Dampfdrucks immer in Wanderungsrichtung vorne bersten. Dies scheint darin begründet, dass der in Wanderungsrichtung vorne liegende Teil zuerst eine Heizzone durchquert und sich dann das Material in der darauffolgenden Kühlzone abkühlt. Hier findet zwar eine Volumenkontraktion beim Übergang von flüssig zu fest statt, jedoch wirkt die kältere Bereich gleichzeitig als Resublimationszone. Gasförmiges Material tritt ein und verursacht einen Druckanstieg, der schließlich das Glas sprengt.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion



Abbildung 4.11: Zwei geborstene Borosilicatröhrchen. Das obere mit 1,5 mm, das untere mit 1 mm Wandstärke.

#### Maßnahmen und Puffersysteme

In diesem Abschnitt soll auf die Methoden eingegangen werden, die angewendet wurden, um das Bersten der Glasröhrchen zu vermeiden. Aus den bereits erwähnten Gründen wurde allerdings auf die Verwendung anderer Materialien als Glas für die Behältnisse verzichtet. Alle Methoden wurde mit Anthracen getestet, da in einem ersten Versuch des Zonenschmelzens von Perfluoranthracen ein großer Materialverlust durch das Platzen des Glasröhrchens zu verzeichnen war. In der Literatur werden zwar vereinzelt Methoden zur Beseitigung der Explosionsgefahr vorgeschlagen, aber diese schienen apparativ sehr komplex, oder für die Reinigung von kleinen Mengen ungeeignet [25, 179].

Als erstes wurde versucht, Röhrchen mit höherer Wandstärke zu verwenden. Anstelle des 6 mm Rohres mit 1 mm Wandstärke wurde 1,5 mm Glasdicke eingesetzt (siehe Abbildung 4.11). Dennoch platzten auch diese Röhrchen. Zusätzlich wurde der Zonenschmelzprozess noch energieintensiver, da aufgrund der schlechteren Wärmeleitfähigkeit des dickeren Glases eine höhere Temperatur an den Heizzonen eingestellt werden musste. Nachdem bemerkt wurde, dass weder die Größe des Freiraums noch dessen Position (vor dem Start oben oder unten), das Platzen unterbinden konnte, wurden verschiedene Restdrücke beim Verschließen des Röhrchens erzeugt. Es wurde vermutet, dass ein möglichst hoher Stickstoffdruck die Sublimationstendenz herabsetzen könnte. Ein Überdruck konnte jedoch nicht im Röhrchen gehalten werden, weil sich beim Abschmelzen Blasen bildeten und das Behältnis so undicht wurde. Weiterhin ist ein leichter Unterdruck im Glasröhrchen für das Zuschmelzen vorteilhaft, da so das erweichte Glas vom äußeren Luftdruck zusammen gedrückt wird. Mit einem Manometer wurde der Druck gemessen und von Ölpumpenvakuum ( $\sim 10^{-1}$  mbar) bis ungefähr 900 mbar  $N_2$ -Atmosphäre variiert. Alle Röhrchen platzten während des Durchlaufs der zehnstufigen Apparatur in Zugrichtung vorne.

Nachdem auch die Änderung der Wanderungsrichtung keinen Erfolg brachte, wurde als nächstes versucht, den vorderen Teil stabiler zu gestalten. Hierzu wurden konisch zulaufende Röhren mit Verdickungen aus massivem Glas verwendet. Diese platzen dann nicht direkt vorne, sondern seitlich, hinter der Verdickung. Zusätzlich wurde neben Borosilicat-Glas auch Quarz-Glas getestet. Dieses hat eine geringfügig höhere mechanische Stabilität (Zugfestigkeit Borosilicatglas ca.  $30 \text{ N/mm}^2$ ; Quarzglas ca.  $50 \text{ N/mm}^2$ ) [178], jedoch den gravierenden Nachteil, dass es aufgrund des deutlich höheren Erweichungspunktes viel schwerer verarbeitet werden konnte. Dennoch wurden mit einem herkömmlichen Erdgas-Sauerstoff Schneidbrenner mehrere Röhren mit unterschiedlichen  $\text{N}_2$ -Restdrücken vorbereitet. Wegen der starken Wärmeentwicklung musste der Proben teil, in dem sich das organische Material befand, mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Auch wurde bei den Arbeiten eine Spezialbrille getragen, da die extrem gleißend helle Farbe der Schmelze direkten Sichtkontakt unmöglich macht. Leider konnte auch das Quarzglas der Druckentwicklung des Anthracens nicht stand halten und alle vorbereiteten Proben zerplatzten während des Zonenschmelzens.

Als weitere Alternative zu Quarzglas wurde chemisch nachgehärtetes Kalk-Soda-Glas in Betracht gezogen. Dieses kommt als Display-Material in modernen Elektronikgeräten zur Anwendung. Deshalb wurde eine mögliche Eignung des Glases zum Zonenschmelzen getestet. In einem Sandbad wurden kurze Röhren des betreffenden Glases in eine Schmelze von  $\text{KNO}_3$  gestellt. Nun sollten Natriumatome aus dem Glas von größeren Kaliumatomen verdrängt werden, wodurch die Oberfläche des Glases gespannter und somit widerstandsfähiger wird [218, 219]. Gleichzeitig nimmt jedoch die thermische Beanspruchbarkeit des Kalk-Soda-Glases ab, die ohnehin schon schlechter als die von Borosilicat-Glas ist. Nach einigen Experimenten zur Härtung und anschließendem Testen wurde dieses Verfahren eingestellt, da die Röhren unter den starken Temperaturgradienten, die beim Zonenschmelzen auftreten, zerbrachen.

Eine viel versprechendere Herangehensweise, die durch Überdruck entstehenden Probleme zu lösen, war der Einsatz von Puffermaterialien, die zusätzlich in das obere Ende der Glasröhren eingebracht wurden [180, 220]. Diese Pufferzonen sollten die mechanische Belastung auf das Glas vermindern und einen kleinen Diffusionsraum für gasförmige Komponenten bereitstellen, in den das flüssige Material nicht eintreten konnte. Auf diese Weise sollte eine Druckentlastung erreicht werden. Das Puffermaterial musste hierbei einige Kriterien erfüllen. Zunächst sollte es in das Röhren überführbar sein und an der Glaswand anhaften, damit es nicht mit der Schmelzzone nach unten transportiert wird. Weiterhin musste es temperaturstabil, chemikalienbeständig und inert sein, um den Reinigungsprozess nicht zu stören. Zwei Materialien, die sich für diese Zwecke bewährt haben, sind in Glasröhren eingegossen, in Abbildung 4.12 zu sehen. Das erste Material, das ein erfolgreiches Zonenschmelzen von Anthracen ermöglichte, war Polydimethylsiloxan (PDMS), welches farblos ist (siehe Abbildung 4.12, oben). PDMS ist als Präpolymer flüssig und konnte mit einer Spritze und extraweiter (1 mm Innendurchmesser) Kanüle in das obere Ende der Glasröhren überführt werden. Nach dem thermischen Aushärten ist PDMS ein durchsichtiger Feststoff von gummiartiger Konsistenz. Wie viele Silikone ist es porös [221] und konnte daher als Diffusionsraum fungieren. PDMS hat allerdings

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

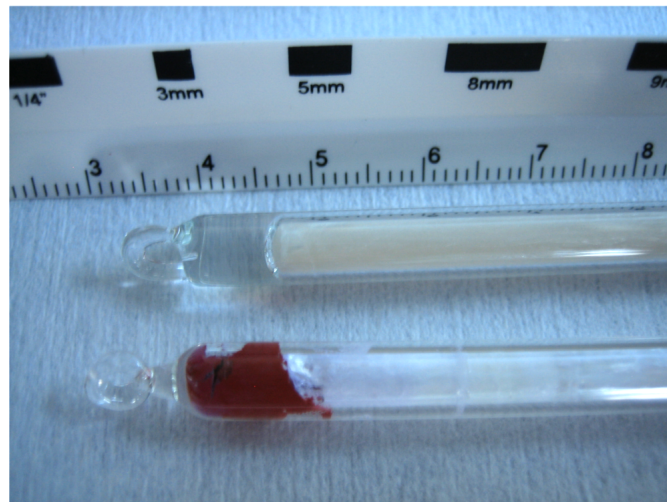


Abbildung 4.12: Mit Puffer-Pfropfen gefüllte Probenröhrchen. Polydimethylsiloxan (oben) und das Hochtemperatursilikon Ottoseal<sup>®</sup> S25 (unten).

den Nachteil, dass es nur bis etwa 220 °C stabil ist. Dies machte sich mit der Zeit durch Herausbrechen des Puffers aus dem oberen Ende bemerkbar. Trotzdem konnte dieses Polymer eingesetzt werden, um Anthracenproben durch zehn bis zwanzig Heizzonen zu ziehen, ohne dass ein Rohrbruch auftrat. Ein zweites, besser geeignetes Polymer, welches gefunden wurde, ist ein Hoch-Temperatur-Silikon (Ottoseal<sup>®</sup> S25), das üblicherweise zur Abdichtung von Heizkesseln und im Kfz-Bereich verwendet wird. Diese hochviskose rote Masse polymerisiert im Gegensatz zu PDMS, das Organoplatin-Katalysatoren zur Vernetzung verwendet, unter Einwirkung von Feuchtigkeit und setzt dabei Essigsäure frei (acetatvernetzend). Dies hat den Vorteil, dass das HT-Silikon somit wahrscheinlich frei von Metallresten ist, die eine störende Verunreinigung in organischen Halbleitern darstellen. Zusätzlich ist das HT-Silikon bis 300 °C temperaturstabil, was sich in seiner uneingeschränkten Wiederverwendbarkeit in hintereinander folgenden Zonenschmelzzyklen bemerkbar machte.

Hiermit fanden sich zwei geeignete Puffermaterialien, mit denen auch Substanzen, die einen höheren Dampfdruck aufwiesen, dem Zonenschmelzprozess unterzogen werden konnten. Dennoch wurden weitere Überlegungen angestellt, den Prozess ganz ohne Puffermaterialien durchzuführen. Dies lag in erster Linie darin begründet, dass die Silikone möglicherweise Fremdstoffe in das organische Material freisetzen. Von PDMS ist bekannt, dass es nicht vollständig polymerisiert und nicht gebundenes Präpolymer aus dem Material diffundiert [222, 223].

#### **Alternativer apparativer Aufbau**

Neben dem Einsatz von Kunststoffröhrchen oder Puffersystemen wurde in der Literatur auch nach Modifikationsmöglichkeiten des Zonenschmelzaufbaus, oder der Glasröhrchen gesucht, um das Bersten zu verhindern [181, 182]. Ein weiterer Ansatz, der in [179]

vorgestellt wird, bestand aus einem horizontalen Aufbau, der immer nur einen Teil des Materials verflüssigte und die Schmelzzone durch Rotation verlagerte.

Weniger aufwändig ist es, über der obersten Heizzone keine weitere Kühlzone anzubringen, sondern eine Heizzone, die etwas unterhalb der zum Schmelzen benötigten Temperatur betrieben wird. Auf diese Weise sollte zwar eine Erstarrung des organischen Materials ermöglicht, aber gleichzeitig die Resublimation verhindert werden, die zu einem zusätzlichen Druckanstieg führt [25]. Dieser Aufbau ist prinzipiell sinnvoll, allerdings müsste eine „Anti-Sublimationszone“ hinter jeder Heizzone liegen, da in der vorliegenden Arbeit die Erfahrung gemacht wurden, dass das Bersten der Röhrchen auch schon im unteren und mittleren Teil der Zonenschmelzapparatur auftrat. Ein Aufbau aus Heiz-, Antisublimations- und Kühlzone hintereinander würde das Problem jedoch nicht beseitigen, da immer noch ein großer Temperaturgradient vorhanden wäre, der eine ungünstige Resublimation verursachen würde.

Daher wurde versucht die Zonenschmelzapparatur ohne aktive Kühlzonen (ohne Kühlwasserdurchfluss) zu betreiben, um den Temperaturgradienten möglichst gering zu halten. Auf diese Weise sollte vermieden werden, dass sich kalte Areale ausbilden, in die gasförmiges Material drängt, um dort zu resublimieren, was wahrscheinlich mitverantwortlich für das Platzen der Röhrchen unterhalb des Hakens war. Ein geringer Temperaturgradient kann jedoch kontraproduktiv sein und dem Entschmischungsprozess an der Phasengrenzen entgegen wirken [166]. Die Eignung des alternativen Aufbaus wurde deshalb mit Anthracen als Probematerial evaluiert. Material, welches mit und ohne aktive Kühlzonen bearbeitet wurde, wurde auf Nebenkomponten untersucht und die Effizienz verglichen. In Abbildung 4.3 ist der reguläre Aufbau der Apparatur mit angeschlossenen Kühlzonen zu sehen. Die umgebaute Modifikation, von Abbildung 4.5, verzichtet auf die Gewebeschläuche und verwendet wieder das isoplan<sup>®</sup> 1000 Isolationsmaterial zwischen den Aluminiumheizzone und den Messingkühlblöcken. In ausführlichen Testläufen hatte sich herausgestellt, dass sich beim Betrieb der Apparatur ohne Isolationsmaterial die Messingblöcke durch passive Wärmeaufnahme sehr stark aufheizten, sodass sich keine separaten Schmelzzone ausbildeten. Durch den Einsatz von je zwei Isolationsplatten unter- und oberhalb der Heizzone, die mit einer Unterlegscheibe von einander getrennt wurden, ließ sich ein geringer Temperaturgradient erzeugen. Dieser reichte aus, um klar definierte Schmelzzone zu erzeugen. Andererseits konnte die Resublimation so weit unterbunden werden, dass kein Glasbruch mehr auftrat. Die umgebaute Apparatur hatte schließlich nur noch acht Heizzone und neun Kühlzone, da sie sonst zu hoch geworden wäre. Der Zonenschmelzprozess in dieser Anordnung ließ sich mit Anthracen und Perfluoranthracen wiederholt durchführen, ohne dass Explosionen befürchtet werden mussten. Ein weiterer Vorteil bestand darin, dass nun kein zusätzliches Puffermaterial, aus dem Fremdstoffe austreten können, eingesetzt werden musste. Weiterhin musste nun kein Wasserwächter mehr eingesetzt werden und weder auf die Kühlwassertemperatur, noch den Kühlwasserdruck geachtet werden. Nachteilig äußerte sich hingegen die insgesamt Aufheizung der Apparatur, die eine potentielle Verbrennungsquelle darstellte. Brennare Stoffe wurde daher weiträumig entfernt und die Zonenschmelze mit einer vor Hitzeentwicklung warnenden Kennzeichnung versehen.

### 4.3 Organische Materialien

Zum Testen der Einsatztauglichkeit der Zonenschmelzanlage wurden zunächst kommerziell verfügbare, polyaromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Da erste Versuche mit Anthracen die Problematik des Rohrbruchs offenbarten, wurden vorerst Materialien, die sich gut bearbeiten ließen, benutzt. Anschließend wurden die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Verfahren eingesetzt, um das Bersten der Probenröhrchen bei der Behandlung von Anthracen zu vermeiden. Schließlich konnte selbst synthetisiertes Perfluoranthracen dem Zonenschmelzen unterzogen werden. Bei allen eingesetzten Materialien wurde vor dem Zonenschmelzen eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung während der Probenvorbereitung überprüft, in dem eine eingeschmolzene Probe aufgebrochen und analysiert wurde. Bis auf Perfluoranthracen waren alle Stoffe stabil. Auf Letzteres wird in Abschnitt 4.3.2 genauer eingegangen.

#### 4.3.1 Kommerzielle polyaromatische Kohlenwasserstoffe

Die käuflichen Materialien sollten in erster Linie einen günstigen Einkaufspreis besitzen, da Mengen um die 50 g erworben werden mussten, um ausreichend Versuche durchführen zu können. Ein Grammpreis von einem Euro pro Gramm wurde hierbei als Maßstab genommen. Die bezogene Qualität der Substanzen war p.a. (pro analysi, analysenrein), was Reinheiten von 98-99% entsprach. Je nach Grad der Verunreinigung in der Ausgangssubstanz wurde unterschiedliche Vorreinigungsverfahren wie Umkristallisation, Säulenchromatographie und Sublimation mit und ohne Temperaturgradient angewendet. Des Weiteren wurde die Effektivität des Zonenschmelzprozesses mit den konventionellen Verfahren verglichen und der Einfluss der Anzahl der Heizzonendurchläufe auf die verbleibenden Verunreinigungen untersucht.

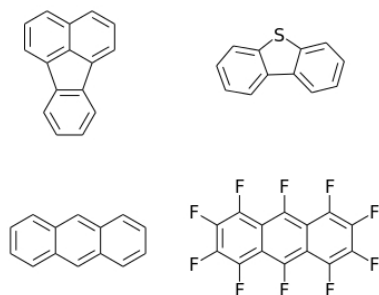


Abbildung 4.13: Strukturformeln Fluoranthen (oben links) und Dibenzothiophen (oben rechts), Anthracen (unten links) und Perfluoranthracen (unten rechts).

#### Fluoranthen

In Abbildung 4.13 ist links die Strukturformel von Fluoranthen zu sehen. Idealerweise ein weißer, kristalliner Feststoff, war das vorliegende kommerzielle Produkt leicht gelblich

gefärbt. Fluoranthren wurde als Testsubstanz gewählt, da es mit einem Schmelzpunkt von 111 °C und einem niedrigerem Dampfdruck als Anthracen [217] einfacher zu bearbeiten sein sollte. Diese ersten Versuche sollten in erster Linie die prinzipielle Einsatztauglichkeit der Zonenschmelzanlage überprüfen. Als vergleichende Reinigungsmethode wurde eine Sublimation mit Temperaturgradient gewählt. Das Ausgangsmaterial mit einer Reinheit von 98,65% konnte hierdurch ein wenig gereinigt werden (siehe Tabelle 4.5). Das Zo-

Tabelle 4.5: Behandlung von Fluoranthren

Material/Behandlung	Anteil der Hauptkomponente [%]
Ausgangsmaterial	<b>98,65</b>
Sublimation*	<b>98,93</b>
10-faches Zonenschmelzen	<b>99,27</b>

\* – Sublimation mit Temperaturgradient

nenschmelzen in der zehnstufigen Apparatur wurde mit Kühlwasser durchgeführt. Die Tests konnten wiederholt werden, ohne dass es zum Bruch des umschließenden Glasrohres kam und lieferte Material mit 99,27% Hauptanteil. Einige der vorher enthaltenen Verunreinigungen konnten unter die Nachweisgrenze verringert werden. Trotz der moderaten Aufreinigungseffektivität war optisch ein deutlicher Unterschied der Probe vor und nach dem Zonenschmelzen zu bemerken, wie Abbildung 4.10 zeigt. Die Wanderung der Verunreinigungen in den unteren Teil der Probe verhielt sich entsprechend der Erwartungen und bestätigte die Einsatzfähigkeit der Apparatur.

### Dibenzothiophen

Die zweite Substanz, die ebenfalls vorteilhafte physikalischen Eigenschaften zeigte, war Dibenzothiophen. Das kommerziell erhältliche Dibenzothiophen wies bereits eine große Reinheit auf (99,79 %). Durch Umkristallisation, Säulenchromatographie, sowie Sublimation mit Temperaturgradient konnte keine signifikante Erhöhung der Reinheit erreicht werden. Allerdings zeigte sich, dass in Dichlormethan gelöstes Dibenzothiophen nach Filtration über Aluminiumoxid einige kleine Nebenkomponenten verliert und der Anteil der Hauptverunreinigung verkleinert werden konnte. Tabelle 4.6 fasst die prozentualen Anteile der Hauptkomponente zusammen. Über Alox filtriertes Dibenzothiophen wurden dem Zonenschmelzprozess unterzogen. Dieser funktionierte ohne Komplikationen und bereits nach dem einfachen Durchlauf von zehn Heizzonen, konnten die Verunreinigungen in den ersten beiden Zonen unter die Nachweisgrenze verringert werden. Es wurden zwar bis zu 40 Heizzonedurchläufe durchgeführt, diese konnte aber insgesamt nur die Verunreinigungen minimal weiter Richtung Probenende verschieben. Die Angaben in Tabelle 4.6 zeigen die Werte, die durch die Integration der einzelnen Peakflächen erhalten wurden. Die Auslegung der Auswertungssoftware war hierbei nur in der Lage, zwei prozentuale Nachkommastellen anzuzeigen. Wurden kleinere Signale integriert, so tauchten diese

Tabelle 4.6: Behandlung von Dibenzothiophen

Material/Behandlung	Anteil der Hauptkomponente [%]
Ausgangssubstanz	<b>99,79</b>
nach Filtration über Alox	<b>99,84</b>
10-fach Zonenschmelzen	
Zone 1	<b>100*</b>
Zone 2	<b>100*</b>
Zone 3	<b>99,99</b>
Zone 4	<b>98,89</b>

\* – Verunreinigungen liegen unterhalb der Nachweisgrenze

nicht mehr in der prozentualen Ausgabe der Ergebnistabelle der Software auf. Da die minimale Peakflächengröße auf 3000 A festgelegt wurde, wurden auch diese Signale mit aufgenommen. Mit einer Nachweisgrenze von etwa 10 ppm (siehe Abschnitt 4.1.2) ist bei der Angabe der Hauptkomponente mit 100% von einer Reinheit von mindestens 99,999% auszugehen.

Abbildung 4.14 zeigt einen Vergleich der Chromatogramme der Ausgangssubstanz, dem filtrierten Material und der ersten Fraktion des zonengeschmolzenen Dibenzothiophens. Die Filtration durch Aluminiumoxid entfernte die Verunreinigungen hinter der Hauptkomponente, das Zonenschmelzen ging effektiv gegen die vordere Nebenkomponekte vor. Der Zonenschmelzprozess war im Falle von Dibenzothiophen anderen Reinigungsmethoden wie der Sublimation mit Temperaturgradient deutlich überlegen und zeigte insgesamt eine große Wirksamkeit zur Reinigung des Materials.

### Anthracen

Für Anthracen und sein fluoriertes Analogon mussten spezielle Vorgehensweisen im Zonenschmelzprozess erarbeitet werden (siehe Abschnitt 4.2.2). Anthracen wurden zunächst anderen Reinigungsmethoden wie Säulenchromatographie, Filtration über Aluminiumoxid, Umkristallisation, Sublimation und der Sublimation mit Temperaturgradient unterzogen, um die Effektivität dieser Methoden zu evaluieren. Das Zonenschmelzen wurde anschließend mit PDMS- und HT-Silikon-Puffer, sowie ohne Puffermasse durchgeführt. Bei Verwendung der Silikone wurde Kühlwasser eingesetzt, ansonsten wurde die Apparatur nur luftgekühlt betrieben. Beide Methoden, mit und ohne Kühlwasser, wurden miteinander verglichen. Des Weiteren wurde die Reinheit in Abhängigkeit von der Zahl der Heizzonendurchläufe untersucht und auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Röhrchens verändert.

Die Ausgangsreinheit des Anthracens war mit 99,38% recht hoch und reguläre Reinigungsmethoden wie Säulenchromatographie, Sublimation und Umkristallisation aus Ethanol, oder Benzol [224] brachten nur eine geringfügige Steigerung des Anteils der



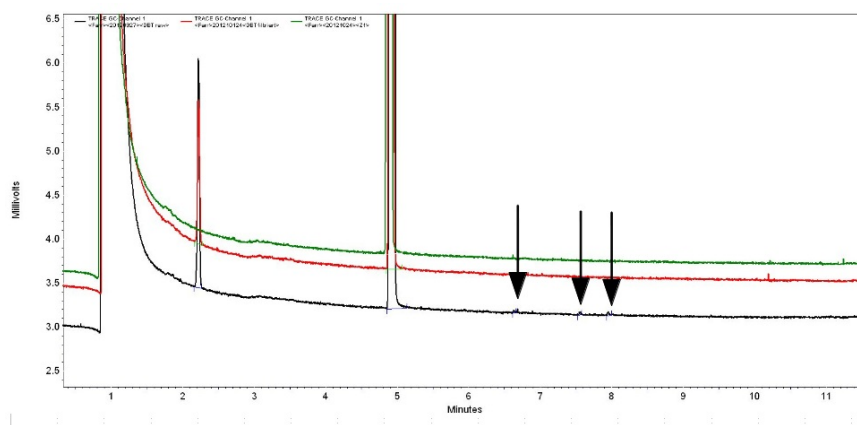


Abbildung 4.14: Gaschromatogramme von Dibenzothiophen als Ausgangsmaterial (schwarz), filtriert über Aluminiumoxid (rot) und nach dem 10-fachen Zonenschmelzen (grün). Die schwarzen Pfeile markieren die kleinen Verunreinigungen, die im Ausgangsmaterial vor der Säulenfiltration vorhanden waren.

Hauptkomponente. Eine signifikante Verbesserung der Reinheit konnte hingegen mittels Filtration durch Aluminiumoxid erreicht werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass ein deutlicher Unterschied in der Behandlung der Anthracenlösungen bei Lichteinstrahlung und abgeschalteten Lampen und weitgehender Verdunklung bemerkt wurde (99,60% und 99,72%). Daher wurde im Folgenden die Filtration und das anschließende Entfernen des Lösungsmittels vorwiegend abends, oder nachts, bei minimaler Beleuchtung vorgenommen. Das filtrierte Material wurde daraufhin mittels Sublimation mit Temperaturgradient weiter behandelt und die saubersten Fraktionen anschließend dem Zonenschmelzprozess unterzogen (siehe Tabelle 4.7). In Abbildung 4.15 sind die Chromatogramme von fünf Fraktionen, die nach dem Zonenschmelzen separiert

Tabelle 4.7: Behandlung von Anthracen

Material/Behandlung	Anteil der Hauptkomponente [%]
Ausgangsmaterial	<b>99,38</b>
filtriert über Alox	<b>99,72</b>
sauberste Fraktion der Sublimation mit Temperaturgradient	<b>99,75</b>
Zonenschmelzen*	
40-fach, mit Kühlwasser	<b>99,91</b>
80-fach, ohne Kühlwasser	<b>99,97</b>

\* – jeweils die oberste, sauberste Fraktion

## 4 Ergebnisse und Diskussion

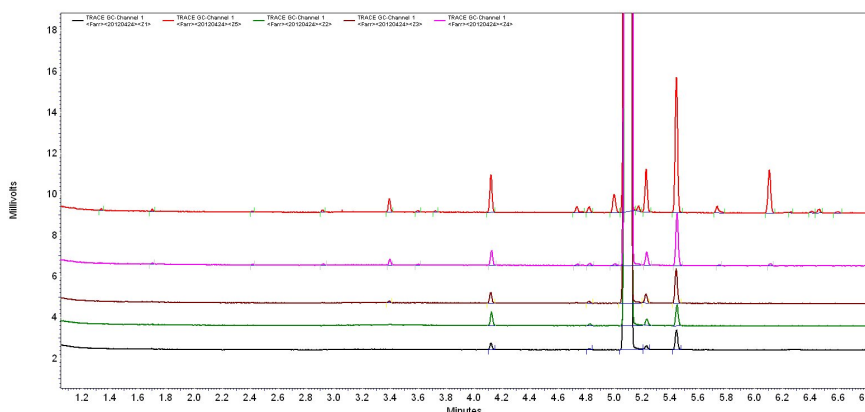


Abbildung 4.15: Anthracen, nach 40 Heizzonen-Durchläufen, Vergleich der separierten Fraktionen. Fraktion 5 in rot (unterste Fraktion), Fraktion 4 in lila, Fraktion 3 in braun, Fraktion 2 in grün und Fraktion 1 in schwarz (oberste Fraktion).

und analysiert wurden, dargestellt. Diese Reinigung fand mit PDMS als Puffermaterial und in der zehnstufigen, mit Kühlwasser durchströmten Apparatur statt. Es war der erste erfolgreiche Testlauf, in dem das Proberöhrchen insgesamt viermal durch die komplette Apparatur gezogen werden konnte, ohne zu platzen und somit 40 Heizzonendurchläufe absolvierte. In der Abbildung gehört das unterste Chromatogramm zur obersten, saubersten Zone. Es ist gut zu erkennen, dass in der saubersten Zone der Anteil aller Nebenkompenten kleiner geworden ist und manche Verunreinigungen, wie die bei der Retentionszeit 6,1 Minuten, komplett unter die Nachweisgrenze abgetrennt werden konnte. Allerdings war die thermische Stabilität des PDMS-Pfropfen nur begrenzt und dieser zersetzte sich nach dem vierten Durchgang durch die Apparatur, weshalb keine weiteren Zyklen durchgeführt wurden. Mit dem thermisch belastbareren Hoch-Temperatur-Silikon konnten 40 Heizzonendurchläufe ohne Degeneration des Puffer-Materials durchgeführt werden. Zusätzliche Heizzonendurchläufe lieferten allerdings keine weitere Verbesserung der Reinheit. Die Durchführung des Zonenschmelzen in dieser Anordnung wurde schließlich eingestellt, da immer noch mehrere Probleme auftraten. Die Schwankungen in der Kühlwassertemperatur führten zu unterschiedlichen, benötigten Heizzonentemperaturen, die vor jedem Experiment ermittelt werden mussten. Durch die gute Wärmeableitung der Kühlzonen mussten weiterhin die Heizzonen mit voller Leistung betrieben werden, um eine Schmelzzone im Röhrchen zu erzeugen.

Ein besseres Reinigungsergebnis wurde nach dem Umbau der Apparatur, der außerdem Kühlwasser und Energie sparte, erreicht. Wie in Abschnitt 4.2.2 erläutert, konnte durch den verminderten Temperaturgradienten die Sublimation und somit der Überdruck in den Röhrchen minimiert werden. Weiterhin wurden durch den vereinfachten apparativen Aufbau störende äußere Einflüsse wie Kühlwassertemperatur und Druckschwankungen vermieden. Der neue Aufbau beinhaltete Isolationsplatten, sodass die Apparatur insgesamt höher wurde. Da nur Gewindestangen in begrenzter Länge zur Verfügung standen,

Tabelle 4.8: Reinheit in Abhängigkeit der Heizzonendurchläufe

Anzahl der Heizzonendurchläufe	Anteil der Hauptkomponente in der saubersten Fraktion [%]
8	<b>99,89</b>
16	<b>99,94</b>
32	<b>99,96</b>
80	<b>99,97</b>
16-fach + 80-fach <sup>†</sup>	<b>99,97</b>

<sup>†</sup> – Hier wurden die saubersten zwei Fraktionen mehrerer Röhrchen nach 16 Durchläufen vereint und anschließend erneut 80-fach bei niedrigerer Geschwindigkeit zonengeschmolzen.

wurden zwei Heiz- und Kühlzonen entfernt, um den kompakten Aufbau beizubehalten. Die resultierende Konstruktion bestand daher aus acht Heizzonen und neun ungeheizten Messingblöcken (siehe Abbildung 4.5). Aufgrund des vereinfachten Verfahrens konnten jetzt systematische Tests durchgeführt werden und die Proben mehr als 40 Heizzonendurchläufen unterworfen werden. Natürlich musste weiterhin überprüft werden, ob eine Beeinträchtigung der Reinigungseffizienz durch die geringeren Temperaturgradienten vorlag. Tabelle 4.8 zeigt die erhaltenen prozentualen Anteile in der saubersten Fraktion nach der Anzahl der Heizzonendurchläufe. Wie hier zu sehen ist, steigt der Anteil der Hauptkomponente mit der Anzahl der Heizzonendurchläufe zunächst an. Nach dem ersten kompletten Durchlauf der achtstufigen Apparatur stieg der Anteil der Hauptkomponente auf 99,89%. Nach 32 Heizzonendurchläufen lag eine Reinheit von 99,96% vor. Danach war nur noch ein geringer Unterschied festzustellen. Um das Problem der absoluten Verteilung auszuschließen (siehe 3.1.2), wurde in dem mit <sup>†</sup> gekennzeichneten Experiment wie folgt vorgegangen: Zuerst wurden drei Probenröhrchen mit Anthracen vorbereitet und jedes zweimal durch die Apparatur geführt, um je 16 Heizzonendurchläufe zu erhalten. Die Röhrchen wurden danach aufgebrochen und das jeweils oberste Drittel isoliert. Dieses Material aus den drei Proben wurde vereint und in einem neuen Probenröhrchen eingeschmolzen. In allen zuvor durchgeführten Experimenten wurde eine Umdrehungsgeschwindigkeit des Planetengetriebes von 0,02 U/min gewählt, was einer Zuggeschwindigkeit von 1,5 cm/h entsprach (siehe Tabelle 4.3). Für die weitere Bearbeitung des vereinten Materials wurde nun die geringstmögliche Umdrehungsgeschwindigkeit von 0,01 U/min gewählt, was einer Zuggeschwindigkeit von 0,8 cm/h entsprach. Mit dieser Geschwindigkeit wurden nun weitere 80 Heizzonendurchläufe durchgeführt. Die erhaltene Reinheit der Hauptkomponente lag jedoch nicht über der des zuvor durchgeführten 80-fachen Prozesses mit regulärer Geschwindigkeit. Weder die Abtrennung der unsaubersten Fraktionen, noch die Herabsetzung der Wanderungsgeschwindigkeit konnten einen größeren Effekt erzielen. In Abbildung 4.16 sind zwei Chromatogramme, das des Ausgangsmaterials (schwarz) und das der saubersten Fraktion des 80-fach zonengeschmolzenen Anthracens

## 4 Ergebnisse und Diskussion

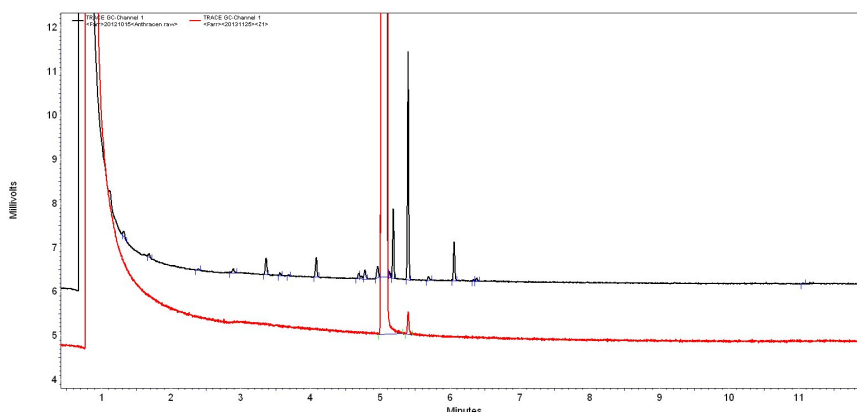


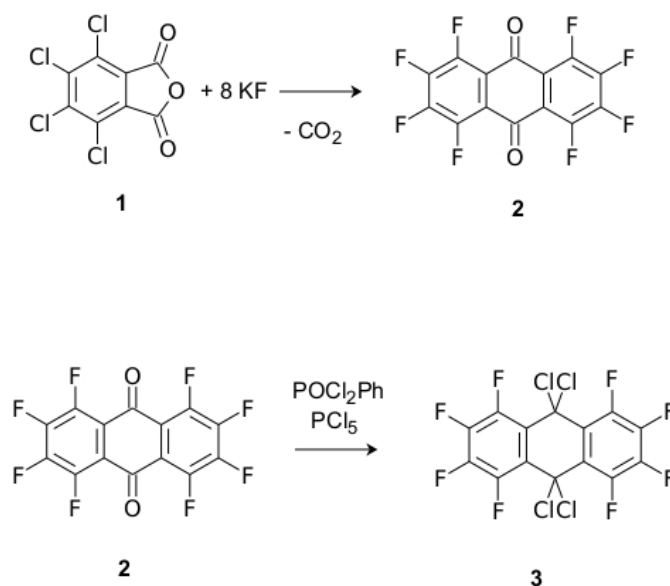
Abbildung 4.16: Anthracen Rohmaterial (schwarz) im Vergleich mit 80-fach zonengeschmolzenem Material (rot).

(rot), zu sehen. Wie zu bemerken ist, wurden alle Nebenkomponenten, bis auf eine, unter die Nachweisgrenze entfernt. Die übrig bleibenden Nebenkomponente, die auch die Hauptverunreinigung im Ausgangsmaterial darstellt, ist laut massenspektroskopischer Untersuchungen das Konstitutionsisomer Phenanthren. Da eine Erhöhung der Heizzonen durchläufe nur wenig Einfluss auf die der Endreinheit hatte, müssten wahrscheinlich noch mehr Vorreinigungsschritte vorgeschoben werden.

Insgesamt konnte sehr reines Anthracen bereitgestellt werden, ohne dass die Probenröhrchen zerplatzen. Durch den späteren Umbau der Apparatur konnte weiterhin auf potentiell kontaminierende Puffermaterialien verzichtet werden und gezeigt werden, dass für die Reinigung des Anthracens keine starken Temperaturgradienten nötig sind. Optisch lässt sich der Erfolg des Zonenschmelzens von Anthracen an den beiden Proben in Abbildung 4.9 betrachten. Das leicht grünliche Ausgangsmaterial entfärbte sich und die farbige Verunreinigung sammelte sich im unteren Teil der Probe.

### 4.3.2 Perfluoranthracen

Die mögliche Verwendung von Perfluoranthracen (PFA) als niedermolekularen, organischen Halbleiter wurde in 1.2.2 diskutiert. Da das literaturbekannte Molekül [225, 226] nicht kommerziell verfügbar war, wurden mehrere Gramm synthetisiert. Anschließend wurden verschiedene Reinigungsverfahren und das Zonenschmelzen getestet. Spektroskopische Charakterisierungen und cyclovoltammetrische Messungen wurden angeschlossen, um Aussagen über die elektronischen Eigenschaften des Einzelmoleküls treffen zu können. Zuletzt wurden Mischkristalle aus Perfluoranthracen und Anthracen gezüchtet und deren elektronische Leitfähigkeit untersucht.

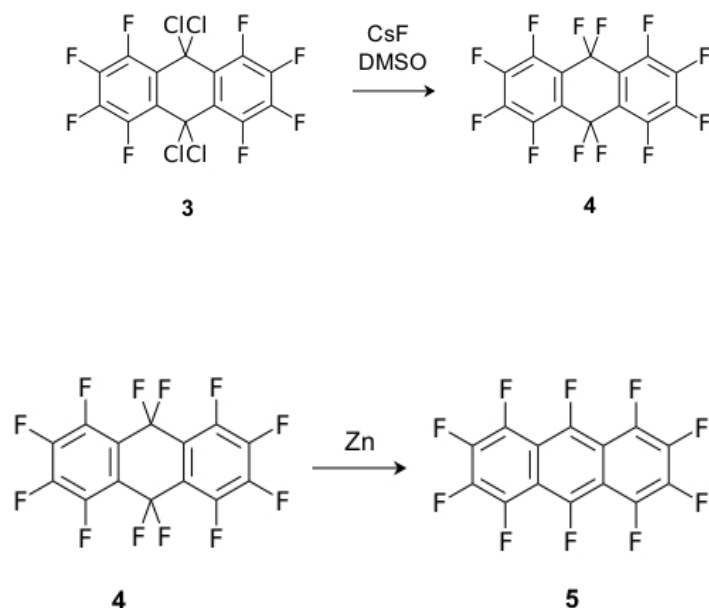


## Synthese

Erste Synthesevorschriften aus den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts stellten perfluorierte Analoga von Benzol, Toluol und Naphthalin unter extrem harschen Bedingungen dar [225]. Zunächst wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase mit Cobalt(III)-fluorid umgesetzt. Die erhaltenen, perfluorierten Cycloalkane wurden hiernach zu den entsprechenden Aromaten reduziert. Dies wurde durchgeführt, indem die Cycloalkane in einem Stickstoffstrom durch ein auf 400-600 °C geheiztes Metallrohr geleitet wurden, das mit Eisen oder Nickelkugeln gepackt war. Der Aufbau von fluorierten Anthracen-Grundstrukturen unter milderer Bedingungen wurde wenig später von einer russischen Arbeitsgruppe, ausgehend von halogenierten Phthalsäureanhydriden, vorgenommen [226].

In der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Terfort* besteht Erfahrung mit der Synthese von fluorierten Aromaten [227] und auch von Perfluoranthracen [228, 229], auf die zurück gegriffen werden konnte. Die hier eingesetzte Synthesestrategie vereinte die von Yakobson eingeführte Anthrachinonbildung [226] mit sogenannten HALEX-Reaktionen (engl.: halogen exchange, Halogenaustausch) [228]. Im ersten Reaktionsschritt wurde Tetrachlorphthalsäureanhydrid **1** mit acht Äquivalenten wasserfreiem Kaliumfluorid innig vermengt und in einem Druckbehälter bei 300 °C für 3 Stunden erwärmt. Hierbei wurde nach Abspaltung von CO<sub>2</sub> Octafluoranthrachinon **2** gewonnen. Dieses wurde anschließend mit Phosphorpentachlorid in Dichlorphenylphosphinoxid für 24 Stunden unter Rückfluss erwärmt, wodurch 9,9,10,10-Tetrachloroctafluor-9,10-dihydroanthracen **3** entstand. Die Chlorierung der Carbonylgruppe ist notwendig, da eine direkte Deoxo-Fluorierung am Aromaten nur unter sehr harschen Bedingungen, wie etwa mit Schwefeltetrafluor-

#### 4 Ergebnisse und Diskussion



rid, möglich ist. Die farblose Tetrachlor-Verbindung **3** wurde danach in einer zweiten HALEX-Reaktion mit zehn Äquivalenten wasserfreiem Cäsiumfluorid in getrocknetem DMSO zu Dodecafluor-9,10-dihydroanthracen **4** umgesetzt. Zur Rearomatisierung wurde Verbindung **4** schließlich mit aktiviertem Zinkstaub bei erhöhter Temperatur in einer Glasampulle zu Perfluoranthracen **5** reduziert. Das erhaltene dunkle Pulver wurde anschließend mit Toluol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach dem Trocknen konnte das Produkt durch Sublimation mit Temperaturgradient isoliert werden.

Zur Durchführung der ersten Halex-Reaktion wurde ein verschließbarer Edelstahl-Autoklav aus V4A (1.4571) verwendet, der eigens hierfür angefertigt wurde (technische Zeichnungen siehe Anhang). V4A Stahl zeichnet sich durch seine hohe Stabilität gegenüber chlorhaltigen Medien aus, weshalb er eine gute Wahl darstellt. Wie jedoch die meisten Edelstähle ist er nicht 100% korrosionsfest und auch nur begrenzt hitzestabil. Bei dem zuerst angefertigten Druckbehälter wurde ein Außengewinde an den Zylinderkörper eingeschnitten und das Rohr mit einer Schraubkappe verschlossen. Dabei ergaben sich allerdings Probleme mit der Dichtigkeit des Behältnisses und schließlich auch mit dem Öffnen nach Ablauf der Reaktion. Nach dem zweiten Versuch konnte der Behälter nicht mehr geöffnet werden, da sich die Gewinde miteinander verbunden hatten. Die Lösung dieses Problems bestand darin, einen Flansch-Verschluss zu wählen, der durch Schrauben und Muttern festgezogen wurde. Eine weitere wichtige Erkenntnis bestand darin, für jede HALEX-Reaktion einen neuen, nicht ausgeglühten Kupferdichtring zu verwenden. Mit dieser Maßnahme konnte die Sublimation von Material aus dem Reaktionsbehälter komplett unterbunden werden, was die Ausbeute steigerte. Generell konnte beim ersten

Reaktionsschritt beobachtet werden, dass längere Reaktionszeiten höhere Ausbeuten erbrachten. Die Reaktionstemperatur wurde allerdings nicht verändert, sondern es wurde auf Erfahrungen, die in der Arbeitsgruppe gesammelt wurden, zurück gegriffen. Des Weiteren ist der Einsatz wasserfreien Kaliumfluorids unabdingbar, um messbare Umsetzungen zu erreichen. Dieses wurde im Stickstoffgegenstrom aus dem Vorratskolben entnommen und zügig in einem vorgewärmten Mörser mit dem Tetrachlorphthalsäureanhydrid vermengt, bevor die Mischung schließlich in das Druckgefäß gegeben wurde. Die folgenden Reaktionsschritte erforderten ebenfalls den Ausschluss von Luftfeuchtigkeit, da Wasser als Nukleophil Konkurrenzreaktionen an der 9,10-Position des Anthracenringes eingehen kann. Insbesondere bei der Umsetzung von **3** zu **4** wurde daher getrocknetes DMSO als Lösungsmittel eingesetzt. Das weiterhin beteiligte Cäsiumfluorid wurde in sprühgetrockneter Qualität erworben und vor der eigentlichen Reaktion in einer Glove-Box in Vorratsgefäße portioniert. Die Einwaage erfolgte ausschließlich unter Stickstoffatmosphäre mittels Umfüllbögen, da CsF empfindlicher als KF ist. Der letzte Reaktionsschritt beinhaltete die Verwendung von aktiviertem Zinkstaub, der nach Behandlung mit HCl ausgiebig gespült und getrocknet werden musste.

### Eigenschaften von Perfluoranthracen

Perfluoranthracen ist ein gelber Feststoff mit einem Schmelzbereich von 193-197 °C. Bei einem Druck von 0,1 mbar lässt sich das Material bei einer Ölbadtemperatur von 70-120 °C an einen Kühlfinger resublimieren. Die Löslichkeit des Stoffes ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln unterschiedlich ausgeprägt:

Lösungsmittel	1 mg PFA in x mL
Methanol	1,6
Ethanol	0,9
Hexan	0,6
MTBE	0,3
Benzol	0,2
Aceton	0,1
Toluol	< 0,1

In chlorierten Solventien, wie Dichlormethan oder Chloroform, ist die Löslichkeit deutlich besser. Diese eignen sich jedoch nicht zur Handhabung von Perfluoranthracen, da hier eine langsame Umwandlung statt findet, in der Fluoratome durch Chloratome ersetzt werden. Diese Schlussfolgerung lässt sich aus <sup>19</sup>F-NMR-Spektren herleiten, in denen neben den drei Fluorsignalen des PFA weitere auftreten, die auf asymmetrischere Substitutionsmuster, d.h. unvollständige Fluorierung, hindeuten. Auch im Gaschromatogramm (Abbildung 4.17) sind Unterschiede beim Vergleich des neu synthetisierten PFA Materials und PFA, das für eine Woche in Dichlormethan bei Tageslicht gelagert wurde, zu sehen. Es bilden sich hier neue Verunreinigungs-komponenten, die auf eine Zersetzung hindeuten. Wird die Lichteinwirkung ausgeschlossen, findet die Zersetzung in geringerem Umfang statt. Als

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

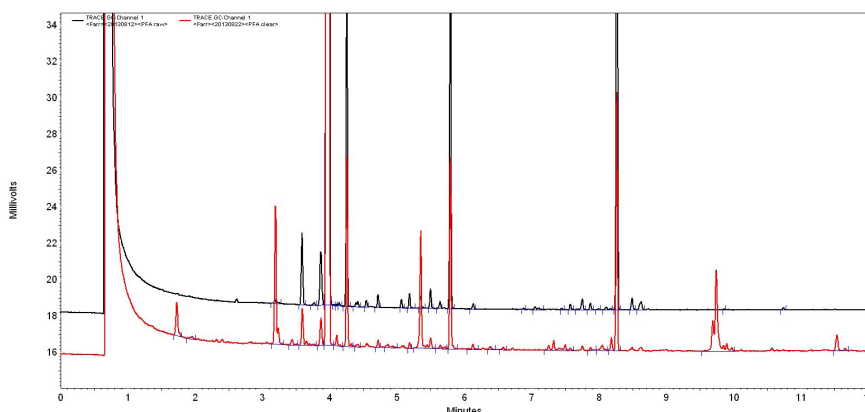


Abbildung 4.17: Vergleich des Ausgangsmaterials (schwarz) mit Material, das in Dichlormethan unter Lichteinstrahlung gelagert wurde (rot).

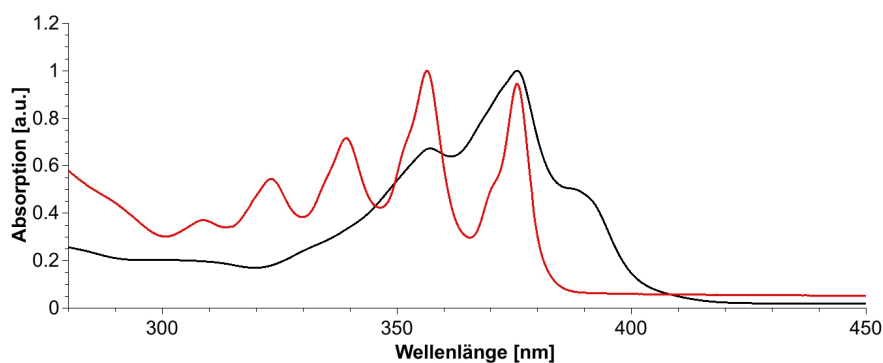


Abbildung 4.18: Vergleich der UV-Vis Absorptionsspektren von Anthracen (rot) mit Perfluoranthracen (schwarz)

Feststoff ist PFA unter Ausschluss von Licht an Luft lagerbar, wobei ein leichter Rückgang der Reinheit innerhalb von zwei Jahren, von 89% auf 86%, gaschromatographisch festgestellt wurde.

#### Optische und elektronische Eigenschaften

Abbildung 4.18 zeigt die normierten UV-Vis-Spektren von Anthracen und Perfluoranthracen in ethanolischer Lösung. Die Wellenlänge, bei der die Absorption des Materials einsetzt (engl.: onset) entspricht der Energie, die Photonen minimal benötigen, um einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang zwischen dem HOMO und dem LUMO anzuregen. In den Absorptionsspektren ist zu erkennen, dass der onset für PFA bei größerer Wellenlänge als bei Anthracen liegt, was bedeutet, dass Photonen niedrigerer Energie absorbiert werden. Diese bathochrome Shift deckt sich mit dem Farbeindruck beider Substanzen; während Anthracen weitgehend farblos ist und im Licht schwach violett fluoresziert, erscheint



Perfluoranthracen gelblich. Die Verschiebung des Absorptionsbeginns zu einer höheren Wellenlänge und die damit zusammenhängende Kontraktion der elektronischen Bandlücke steht in Einklang mit Ergebnissen von *Tannaci et al.* [230], die darüber hinaus ebenfalls den Verlust der vibronischen Feinstruktur bei der Substitution von Wasserstoff- durch Halogenatomen in Anthracenderivaten beobachteten. Durch eine empirische Näherung, die die Wellenlänge  $\lambda$  des onsets verwendet [231], konnte die optische Bandlücke des Materials bestimmt werden. Der Zusammenhang

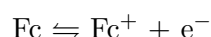
$$E_{opt} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV}}{\lambda} \quad (4.3)$$

$c$  – Lichtgeschwindigkeit

$h$  – Plancksches Wirkungsquantum

ergibt die Energie  $E_{opt}$  in Elektronenvolt, die der Breite der Bandlücke entspricht. Für Anthracen ergab sich mit einer onset-Wellenlänge von 382 nm eine optische Bandlücke  $E_{opt} = 3,25$  eV. Bei Perfluoranthracen lässt sich ein Absorptionsbeginn bei 402 nm ermitteln, der einer Energie von  $E_{opt} = 3,08$  eV entspricht. Die optische Bandlücke, bestimmt aus Lösung, ist somit bei Perfluoranthracen kleiner als bei Anthracen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Lage und das Aussehen der Absorptionsbanden in UV-Vis-Spektren vom Lösungsmittel abhängig sind, da dieses das zu vermessende Molekül oder einen angeregten Zustand beeinflussen kann und daher einen direkten Einfluss auf Anregung und Relaxation ausübt.

Um die Größe der Bandlücke des Perfluoranthracens zusätzlich elektrochemisch zu vermessen, wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt, die Aussagen über die energetische Lage der Grenzorbitale und damit auch über die Größe der Bandlücke erlauben [230–234]. Die CV-Messungen wurden in wasser- und sauerstofffreiem Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Neben Platindrahtelektroden wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode eingesetzt und Ferrocen als interner Standard hinzugegeben. Das in Abbildung 4.19 gezeigte Cyclovoltammogramm lässt eine reversible Redoxreaktion und zwei getrennte Teilreaktionen erkennen. Die reversible Welle bei 0,25 V beschreibt die Oxidation und Reduktion des Ferrocens zum Ferricinium-Ion:



Die bei negativem Potential statt findende Reduktion (kathodischer Bereich) und die im positiven Potentialbereich ablaufende Oxidation (anodischer Bereich) entsprechen der Umwandlung zum PFA-Anion, bzw. Kation.



Weiter im kathodischen Bereich findet schließlich die Zersetzung des Lösungsmittels, Acetonitril, statt. Dies konnte verstärkt in vorherigen Scans mit weiterem Potentialbereich beobachtet werden, weshalb die Messungen nur bis  $-2$  V durchgeführt wurden.

Beide PFA Reaktionsschritte sind irreversibel, da keine zur Rückreaktion gehörenden Wellen detektiert wurden. Ähnlich aussehende Voltammogramme wurden in [230, 233]

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

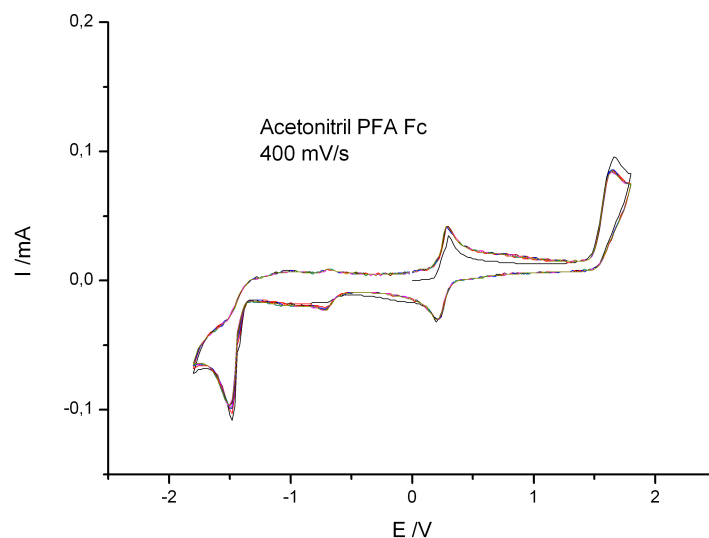


Abbildung 4.19: Cyclicvoltammogramm von Perfluoranthracen in Acetonitril mit Ferrocen als Standard.

für einige teilhalogenierte Anthracenderivate aufgezeichnet. Obwohl mehrere CV-Zyklen hintereinander gemessen wurden, konnte für die irreversiblen Umsetzungen keine Abnahme der Stromdichte registriert werden. Da als Arbeitselektrode ein dünner (ca. 0.5 mm Durchmesser) Platindraht verwendet wurde, war die reaktive Oberfläche im Vergleich zur Gesamtstoffmenge gering.

Die Ableitung der Größe der elektrochemischen Bandlücke und die Lage der Grenzorbitale konnte nun wie folgt vorgenommen werden: Aus Literatur [232] wurde eine Näherung für das Ferrocen/Ferrocinium-Energielevel übernommen, welches 4,8 eV unterhalb des Vakuumniveaus liegt ( $E_{FOC} = -4,8$  eV). Dies entspricht der Energie, die zur Entfernung eines Elektrons, also der Oxidation des  $Fe^{2+}$  zum  $Fe^{3+}$ , benötigt wird. Die weiteren im Voltammogramm verzeichneten Ereignisse entsprechen der Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO, bzw. der Einbringung eines Elektrons in das LUMO des PFAs, im anodischen und kathodischen Bereich. Die entsprechenden Potentiale sind äquivalent zu ihrem energetischen Niveau. Da die Energieniveaus relativ zum bekannten Niveau des Ferrocen/Ferrociniums verschoben sind, konnten die absoluten Werte aus dem onset der Oxidation und Reduktion des PFAs berechnet werden, wenn noch zusätzlich um die relative Lage des Halbstufenpotentials ( $E_{1/2 Ferrocen} = 0,25$  V) von Ferrocen korrigiert wird [231]:

$$E_{HOMO} = -[(E_{ox\ onset} - E_{1/2\ Ferrocen}) - E_{FOC}] \text{ eV} \quad (4.4)$$

$$E_{LUMO} = -[(E_{red\ onset} - E_{1/2\ Ferrocen}) - E_{FOC}] \text{ eV} \quad (4.5)$$

Tabelle 4.9: Grenzorbitallage aus den CV-Messungen für PFA

onset Oxidation	onset Reduktion	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\Delta E_{electr}$
+ 1,45 V	- 1,37 V	- 6,00 eV	- 3,18 eV	2,82 eV

Tabelle 4.10: Vergleich der Bandlücken und Grenzorbitalenergien von Anthracen und Perfluoranthracen

Material	optische Bandlücke	elektrochemische Bandlücke	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$
Anthracen	3,25 eV	n. b.	n. b.	n. b.
Anthracen <sup>a</sup>	3,24 eV	3,12 eV	- 5,55 eV	- 2,43 eV
Perfluoranthracen	3,08 eV	2,82 eV	- 6,00 eV	- 3,18 eV

<sup>a</sup> – Literaturwerte [230];

n.b – nicht bestimmt

Darüber hinaus ließ sich die Größe der elektronischen Bandlücke  $\Delta E_{electr}$ , aus der Differenz der Grenzorbitalewerte errechnen:

$$|\Delta E_{electr}| = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (4.6)$$

Tabelle 4.9 fasst die erhaltenen Werte zusammen. Zum Vergleich werden alle experimentellen Werte der CV- und UV-Vis-Messungen für Anthracen und PFA, sowie Literaturwerte aus [230] für Anthracen in Tabelle 4.10 wiedergegeben. Die hier aufgezeigten Angaben für die beiden Materialien Anthracen und Perfluoranthracen ermöglichen es, Aussagen über die elektronischen Eigenschaften zu treffen. Zunächst ist zu bemerken, dass die optische Bandlücke bei der fluorierten Spezies um etwa 0,17 eV verkleinert ist. Eine Kontraktion ist ebenso beim Vergleich der experimentell bestimmten elektrochemischen Bandlücken von PFA mit den Literaturangaben für Anthracen zu sehen. Die Verkleinerung beträgt hier allerdings 0,3 eV. Die Energieniveaus der HOMO- und LUMO-Zustände sind im Zuge der Fluorierung stabilisiert, d.h. sie liegen energetisch tiefer. Dies steht im Einklang mit anderen praktischen Resultaten für fluorierte Anthracen-Derivate [230, 233]. Theoretisch wurde der Sachverhalt der Grenzorbitaleabsenkung durch Fluorierung von *Medina et al.* diskutiert [142]. Die Größe der Bandlücke kann hierbei zu- oder abnehmen, abhängig von der Struktur und dem Fluorierungsgrad der Moleküle. Im PFA übt das Fluor einen induktiven Effekt aus, der Elektronendichte aus dem Ringsystem zieht und dadurch eine Absenkung der Grenzorbitale bewirkt, wobei die Stabilisierungsenergie des LUMOs größer als die des HOMOs ist. Als zweites wirkt ein mesomerer Effekt von den Fluoratomen aus, der für die bathochrome Verschiebung verantwortlich ist [156]. In Kombination resultiert so die Absenkung der Grenzorbitale bei gleichzeitiger Verkleinerung der Bandlücke. Die

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.11: Maximale Reinheit erreicht durch einzelne Methoden. Es wurde jeweils vom Ausgangsmaterial ausgegangen, mehrfache Durchführungen sind gekennzeichnet.

Vorreinigungsmethode	Anteil der Hauptkomponente [%]
Ausgangsmaterial	<b>89,49</b>
Dichlormethan-Lösung filtriert über Alox	<b>89,46</b>
Umkristallisation MeOH (zweifach)	<b>90,63</b>
Umkristallisation EtOH (zweifach)	<b>89,94</b>
Umkristallisation Hexan (zweifach)	<b>90,19</b>
Umkristallisation Benzol (dreifach)	<b>94,54</b>
Sublimation* (dreifach)	<b>94,95</b>
Säulenchromatographie	<b>96,15</b>

\* – Sublimation mit Temperaturgradient

Absenkung des LUMO-Niveaus erleichtert die Injektion von Elektronen in das leere Molekülorbital, weshalb Perfluoranthracen sich für die n-Halbleitung eignen könnte [142].

#### Vorreinigung und Zonenschmelzen

Im Folgenden werden Reinigungsverfahren für Perfluoranthracen und deren Grenzen vorgestellt. Der letzte Schritt in der Perfluoranthracen-Synthese beinhaltete bereits eine Sublimation mit Temperaturgradient. Das erhaltene Ausgangsmaterial wies eine Reinheit von bis zu 89,49% auf. Es sei hier wieder darauf hin gewiesen, dass aufgrund der unterschiedlichen Response-Faktoren keine absoluten Werte für die Zusammensetzung angegeben werden können, sondern vielmehr die Verbesserung bei der Reinigung zueinander ins Verhältnis gesetzt wurde. Mit dem erhaltenen Material wurden verschiedene reguläre Reinigungsschritte getestet, wobei jeweils von der Produktionscharge ausgegangen wurde. Die wiederholte Rekristallisation aus Methanol, Ethanol, Benzol oder Hexan erbrachte nur mit Benzol einen guten Reinigungseffekt, der jedoch mit hohem Substanzverlust einher ging. Eine Säulenfiltration wurde nach Lösen in Dichlormethan über Aluminiumoxid versucht, was allerdings zu einer leichten Verschlechterung führte. Die präparative Separation mittels Säulenchromatographie konnte sehr geringe Mengen recht sauberen Materials, mit einer Reinheit von 96,15% hervor bringen. Als nächstes wurden Auftrennungen durch wiederholte Sublimation mit Temperaturgradient versucht. Es konnte eine räumliche Separation des Materials entlang des Glasrohres beobachtet (siehe Abbildung 4.20) werden, die allerdings laut gaschromatographischer Analyse keine Reinfractionen lieferte. Vielmehr verteilte sich die Hauptkomponente entlang des Rohres und es entstanden Fraktionen mit unterschiedlich hohem Anteil an einzelnen Verunreinigungen, oftmals aber mit gleichem Gesamtanteil an Nebenkomponenten. Einzelne, sauberere Fraktionen wurde isoliert und einer erneuten Sublimation mit Temperaturgradient unterzogen. Geringe Mengen (< 50 mg) mit einer maximalen Reinheit von

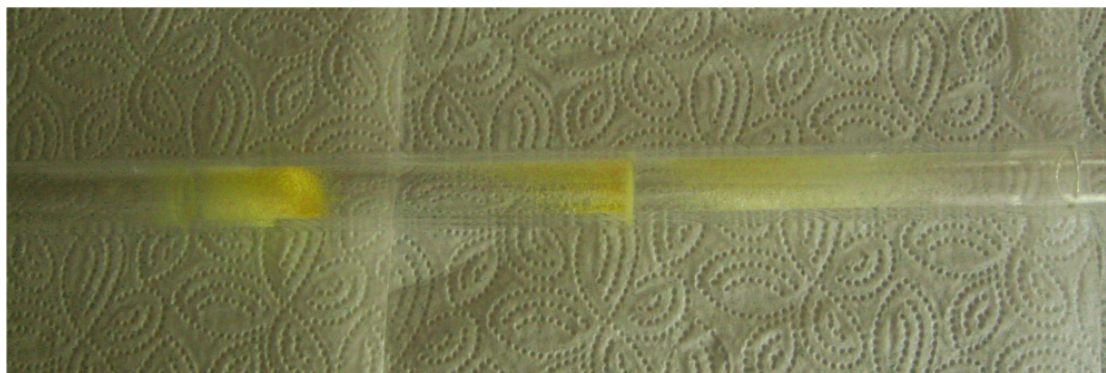


Abbildung 4.20: Auftrennungsversuch von PFA mittels Sublimation mit Temperaturgradient. Sichtbar hier das äußere Glasrohr mit inneren Einzelstücken zur Fraktionierung.

94,95% konnten so erhalten werden. Problematisch war bei den Versuchsdurchführungen die hohe elektrostatische Haftung des Materials an der Glaswand der Innenröhrchen, wodurch ein Herauskratzen nur mit hohem Substanzverlust möglich war. Zwar konnte das PFA mit Aceton heraus gespült werden, jedoch war dadurch eine genaue Fraktionierung nicht so gut machbar. Des Weiteren wurde beobachtet, dass das Material im Gegensatz zu Anthracen oder Dibenzothiophen nur pulverförmig und nicht kristallin resublimierte. Bei üblichen Materialmengen, die in der Sublimation anderer Stoffe eingesetzt wurden ( $\sim 1,5$  g), wurde bei PFA lediglich ein durchgängiger gelber Film an den Innenwänden der Einzelröhrchen erhalten, der eine Separierung erschwerte. Daher wurden schließlich kleinere Mengen ( $< 500$  mg) für die Sublimation mit Temperaturgradient eingesetzt. Um dennoch eine erfolgreiche Auftrennung durch Sublimation mit Temperaturgradient zu gewährleisten, mussten die Dimensionen der Anlage verändert werden. Analog zur theoretischen Bödenanzahl einer Rektifikationskolonne, oder gaschromatographischen Trennsäule, würde eine Verlängerung der Trennstrecke mit flachem Temperaturgradienten die Anzahl der Trennböden vergrößern. Dennoch wäre es wahrscheinlich nur möglich, eine recht kleine Menge Material in wiederholenden Versuchsschritte zu reinigen.

Des Weiteren wurde der Versuch unternommen, den Anteil der Hauptkomponente durch eine präparative Auftrennung von PFA mittels HPLC zu erhöhen. Hierzu wurde eine Trennsäule mit Umkehrphase verwendet und mit Toluol als Lösungsmittel gearbeitet. Diese ungewöhnliche Kombination wurde gewählt, da die zuvor getestete Löslichkeit von PFA in polaren Lösungsmitteln zu gering war und weiterhin eine schwache Wechselwirkung mit einer Normalphase angenommen wurde. Mittels Brechungsindex- und UV-Detektoren wurde die Elution verfolgt und mehrere Fraktionen am Auslass der Apparatur zur gaschromatographischen Analyse aufgefangen. Im Anhang B1 ist das Elugramm abgebildet. Es wurden vier Fraktionen, eine vor dem Hauptpeak, zwei vom Hauptpeak und eine danach aufgefangen. Die Reinheit der Fraktionen wurde gaschromatographisch bestimmt, der Anteil der Hauptkomponente jeder Fraktion ist in Tabelle 4.12 aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass auch durch HPLC keine signifikante Steigerung der Reinheit

Tabelle 4.12: Separation mittels HPLC.

Fraktion	Anteil der Hauptkomponente [%]
1	<b>32,72</b>
2	<b>92,93</b>
3	<b>93,82</b>
4	<b>86,67</b>

erreicht werden konnte.

Einen Hinweis auf mögliche Gründe für das Versagen der konventionellen Reinigungsmethoden wie Kristallisation und Säulenchromatographie, sowie der aufwändigeren Techniken wie Sublimation mit Temperaturgradient und HPLC, liefert die Betrachtung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials durch GC-MS. In Anhang B5-B7 finden sich Ausschnitte des Totalionenstrom-Diagramms. Hier sind neben dem Hauptpeak mit der Retentionszeit von 18,91 min zahlreiche weitere Komponenten zu sehen. Das Masse-zu-Ladungsverhältnis der Hauptionensorte bei 18,91 min lag bei 357,6 m/z, was ungefähr der Masse des PFA-Moleküls entspricht (358,14 g/mol). Wird die Zusammensetzung der entstanden Ionen etwa bei Retentionszeit 18,14 min, oder 19,35 min betrachtet, so fand sich hier ein Hauption mit 339,6 m/z, was möglicherweise einem Nonafluoranthracen entsprechen könnte. Generell wurde kaum Analytik durch GC-MS vorgenommen, da schlechte Empfindlichkeit und geringe Reproduzierbarkeit die Aussagekraft der Messungen herabsetzt. Des Weiteren waren die Retentionszeiten der Signale in den Chromatogrammen des GC-MS nicht mit denen des GC-FID vergleichbar. Dennoch geben diese Funde zumindest Hinweise auf die Natur der Verunreinigungen im PFA. So scheinen unvollständig fluorierte Moleküle als mögliche Nebenkomponten vorzuliegen. Diese haben ähnliche physikalische Eigenschaften und kristallisieren gut mit dem vollständig fluorierten Molekül aus, weshalb sich die Reinigung von PFA durch Sublimation, Umkristallisation, oder Chromatographie als sehr schwierig erweist.

Schließlich wurde die Eignung des Zonenschmelzverfahrens für die Reinigung von Perfluoranthracen getestet. Nach ersten Versuchen, in denen die mit PFA gefüllten Röhren stets platzten, wurden die Erkenntnisse aus dem Zonenschmelzen von Anthracen übernommen. Perfluoranthracen wurde zunächst mit der Hilfe von PDMS-Puffer-Pfropfen einem 40-fachen Heizzonendurchlauf unterzogen. Hierbei wurde die Zonenschmelzapparatur von Kühlwasser durchströmt, sodass große Temperaturgradienten erreicht wurden. In Abbildung 4.21 ist ein Vergleich des Ausgangsmaterials mit der saubersten Fraktion des 40-fachen Prozesses dargestellt. Ein Großteil der Hauptverunreinigungen konnte durch das Zonenschmelzen signifikant verringert werden, was in Tabelle 4.13 aufgelistet ist. Verglichen mit 10- und 20-fachen Heizzonendurchläufen waren allerdings keine großen Steigerungen zu erkennen. So waren nach dem 10-fachen Zonenschmelzen die Hauptverunreinigungen bei 5,79 und 8,27 Minuten schon ähnlich verringert. Das weitere Zonenschmelzen verkleinerte schließlich den Anteil der vorderen Verunreinigungen. Die

Tabelle 4.13: Anteile der Hauptverunreinigungen in PFA vor und nach dem Zonenschmelzen.

Signal [min]	Ausgangsmaterial [%]	40-fach Zonengeschmolzen [%]
3,60	<b>0,50</b>	<b>0,01</b>
3,87	<b>0,47</b>	<b>0,02</b>
4,26	<b>2,01</b>	<b>0,77</b>
5,79	<b>2,46</b>	<b>0,02</b>
8,27	<b>3,79</b>	n.d.*

\* – nicht detektierbar

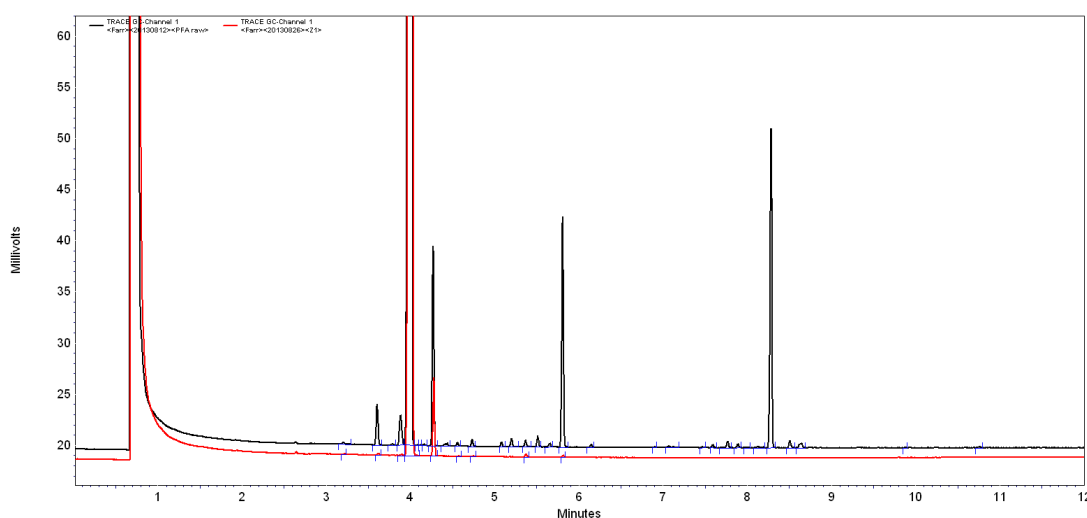


Abbildung 4.21: PFA Ausgangsmaterial (schwarz) im Vergleich zur obersten Fraktion des 40-fach zonengeschmolzenen Materials (rot).

maximale Reinheit in der saubersten Zone nach dem 40-fachen Zonenschmelzen lag bei 99,11% gegenüber dem eingesetzten Ausgangsmaterial, was unter 90% Sauberkeit hatte. Mit einer anderen synthetischen Charge wurde nach einiger Zeit das Zonenschmelzen wiederholt. Dabei wurde anstelle des PDMS das Hochtemperatursilikon (Ottoseal<sup>®</sup> S25) eingesetzt und die aktive Kühlung beibehalten. In der obersten, saubersten Fraktion konnte ebenfalls ein Hauptkomponentenanteil von 99,11% erreicht werden. Jedoch wurde hier schon beim Zusammenschmelzen des Materials im Probenröhrchen eine leichte Braunfärbung bemerkt. Diese Verfärbung steigerte sich während des Zonenschmelzprozesses bis hin zur völligen Verdunklung, die den unteren Bereich des Röhrchens einnahm (siehe Abbildung 4.22). Eine ähnliche, allerdings nicht so starke Verfärbung trat auch schon bei den anfänglichen Zonenschmelzversuchen mit der ersten PFA-Charge auf. Zunächst wurden Verunreinigungen im Material selbst oder den Röhrchen bzw. im Silikon als Quelle

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

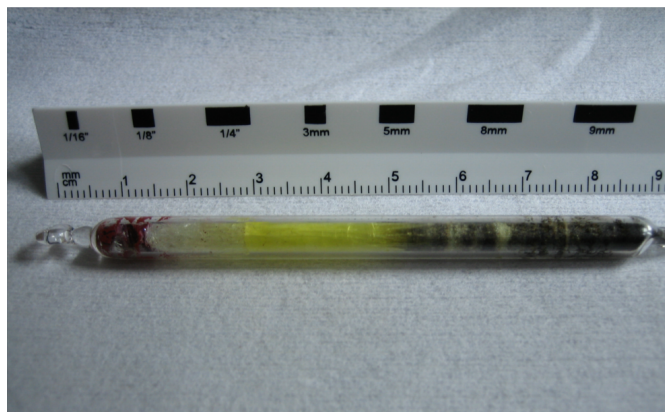


Abbildung 4.22: PFA zonengeschmolzen mit Hochtemperatur-Silikon als Puffer, nach 40 Heizzonendurchläufen.

für die Verfärbung vermutet und daher die Probenvorbereitungsbedingungen verändert. So wurde das PFA vor Verwendung mehrfach vorgereinigt, was aber die Verfärbung beim Schmelzen nicht unterbinden konnte. Des Weiteren wurde die Probenvorbereitung im Dunklen vorgenommen und anstelle von Stickstoff Argon als Restgas im Probenröhrchen verwendet, was allerdings auch keine Verbesserung brachte.

Schließlich wurde nach Entwicklung des kühlwasserfreien Zonenschmelzens für Anthracen, dieses für PFA übernommen, sodass auf Polymerpfropfen im Röhrchen verzichtet werden konnte. Zusätzlich wurde der Druck der Stickstoffatmosphäre im Probenröhrchen herabgesetzt und das Abschmelzen der Glasröhrchen unter statischem Ölpumpenvakuum vorgenommen. Nachdem das Probenmaterial zur Erhöhung der Dichte geschmolzen und wieder erstarrt wurde, war der entstandene Feststoff heller als in den Behandlungen davor (siehe Abbildung 4.23). Nach dem Zonenschmelzen war jedoch wieder eine starke Verfärbung des unteren Bereiches sichtbar. Der Zonenschmelzprozess wurde nach einfachem Durchlauf der acht Heizzonen abgebrochen, um das Material nicht weiter zu zersetzen. Das Zonenschmelzen ohne Kühlwasser konnte nach einem Durchlauf nur eine Reinheit von 97,62% ermöglichen.

Insgesamt konnte durch das Zonenschmelzen saubereres PFA bereitgestellt werden als durch die konventionellen Reinigungsmethoden verfügbar wurde. Dennoch deutete die Verfärbung beim Erwärmen auf eine thermische Zersetzung hin, was das Zonenschmelzen von PFA in seinem Potential hemmte. Daher wurde versucht heraus zu finden, was sich genau im PFA beim Erwärmen verändert. Wie beobachtet wurde, verfärbte sich das Material beim Schmelzen und das auch unter Inertgas-Atmosphäre und Lichtausschluss. Das erhaltene bräunliche Material konnte durch Sublimation im Vakuum aufgetrennt werden, wobei gelbliches PFA am Kühlfinger resublimierte und ein schwarzer Feststoff zurück blieb. Die Gaschromatogramme des PFAs vor dem Schmelzen, nach dem Schmelzen, des Resublimats und des schwarzen Rückstandes wurden verglichen. Hieraus konnte aber kein Rückschluss auf die Natur des Zersetzungsprodukte geschlossen werden. So waren die Chromatogramme des PFAs vor und nach dem Schmelzen identisch, was nahe legte,



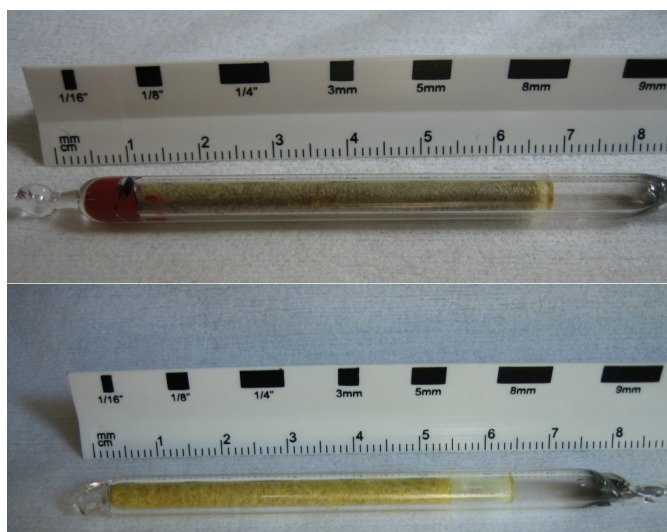


Abbildung 4.23: PFA eingeschmolzen mit Hochtemperatur-Silikon und 500 mbar  $N_2$ -Restdruck (oben) sowie ohne Puffer und auf ca.  $10^{-3}$  mbar evakuiert (unten).

dass die entstandene Verunreinigung nicht gaschromatographisch erfasst werden konnte. Auch NMR Spektren lieferte diesbezüglich keine weiteren Anhaltspunkt. Der schwarze Rückstand, obwohl gut löslich in Aceton und Chloroform, hinterließ keine auswertbaren Signale im Gaschromatogramm. Auch verschiedene Temperaturprogramme mit höheren Endtemperaturen konnte keine Elution erwirken. Ebenso konnte aus NMR-Proben, die von der schwarzen Substanz aufgenommen wurden keine Rückschlüsse über die Art der Verbindung geben. Einzig durch ESI-MS (engl.: electrospray ionization mass-spectrometry, Elektro-Sprayionisation Massenspektrometrie) gelang zumindest die Identifizierung der Hauptionenmasse, die im schwarzen Rückstand enthalten war. Im Anhang B2-B4 sind die Massenspektren des Ausgangsmaterials vor dem Schmelzen (PFA1), nach dem Schmelzen (PFA2) und vom Rückstand (RS-sub) zu sehen. Im Rückstand ist die Hauptmasse des PFA nicht mehr zu erkennen, sondern zwei Ionen mit den Massen 399,1 und 412,8 m/z, sowie schwerere Ionen im Bereich  $> 600$  m/z zu sehen, was zeigt, dass sich das Perfluoranthracen bei der Erwärmung zumindest teilweise zersetzt und möglicherweise Polymerisationsreaktionen statt finden.

Tabelle 4.14 gibt abschließend die erreichten Anteile der Hauptkomponente mit den unterschiedlichen Reinigungsverfahren wieder. Es war zwar möglich, saubereres PFA in gewissem Umfang zu erhalten, jedoch ist das Ergebnis ungünstiger als beim Anthracen oder Dibenzothiophen. Dies kann sowohl auf ungünstigere Verteilungskoeffizienten als auch auf die teilweise thermische Zersetzung zurück geführt werden. Unklar bleibt weiterhin, wieso in den zwei verschiedenen PFA-Chargen, die weitgehend identische NMR-Spektren und Gaschromatogramme aufwiesen, die Zersetzung unterschiedlich stark ausgeprägt war.

Tabelle 4.14: Reinigung von Perfluoranthracen

Methoden	maximaler Anteil der Hauptkomponente [%]
HPLC	<b>93,82</b>
Umkristallisieren	<b>94,54</b>
Sublimation mit Temperaturgradient	<b>94,95</b>
Säulenchromatographie	<b>96,15</b>
Zonenschmelzen	<b>99,11</b>

### Mischkristalle

Um das Verhalten von äquimolaren Mischungen aus Anthracen und Perfluoranthracen auf seine elektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden mischkristalline Systeme gezüchtet (Abschnitt 1.2.3). Die Synthese dieser Mischkristalle wurde zunächst durch Verdampfen einer äquimolaren Lösung beider Komponenten versucht. Verschiedene Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol, Hexan und Ethanol, wurden verwendet. Es entstand jedoch nur polykristallines Material. Von *Campione et al.* wurde die sogenannte "floating drop"-Methode zur Züchtung einkristalliner Oligothiophene und Oligocene vorgestellt [235]. Hierbei wird ein geringes Volumen ( $\sim \mu\text{L}$ ) einer Lösung des organischen Materials auf eine Wasseroberfläche gesetzt, wodurch eine definierte Linse entsteht, die aufgrund der geringeren Dichte der Lösung aufschwimmt. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels beginnt der organische Kristall an der Phasengrenze zu wachsen. Da sich in der Lösungsmittellinse die Konzentration kontinuierlich erhöht und keine Anhaftung an der Wasseroberfläche statt findet, kann ein großer Einkristall wachsen. Dies ist ein deutlicher Vorteil zu herkömmlichen Evaporationsmethoden, bei denen ein Flüssigkeitstropfen auf eine feste Oberfläche gesetzt wird ("drop-casting"). Hier wird üblicherweise eine makroskopische Ringbildung beobachtet, die unter dem Namen "coffee-ring-effect" bekannt ist [236].

Die in dieser Arbeit verwendeten einkristallinen Mischkristalle wurden schließlich mit der "floating drop"-Methode aus Anisollösungen auf Millipore-Wasser gezüchtet. Es konnten nadelförmige, mehrere Millimeter lange Einkristalle gewonnen werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. In Abbildung 4.24 ist die gemischt-gestapelte Anordnung zu erkennen. Der zwischenmolekulare Abstand beträgt  $3,48 \text{ \AA}$  mit einer leichten Verdrehung von  $4,9^\circ$  der Moleküle zueinander. Laut Dr. Bats, der die Struktur bestimmte, fällt die größte makroskopische Ausdehnungsachse mit der Stapelrichtung (b-Achse) der Moleküle zusammen. Eine mikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 4.25 zu sehen. Eine analoge, abwechselnd gestapelte Anordnung wurde in der Literatur auch für ähnliche Mischsysteme aus Naphthalin/Perfluornaphthalin [237] und Anthracen mit teilfluorierten Anthrachinonen [238] beobachtet. Die flächenseitige Ausbildung dieser " $\pi$ - $\pi$ -stacking" Musters ist auf die oben erwähnte Anziehung der komplementären  $\pi$ -Systeme zurückzuführen. Die erhaltenen Mischkristalle wiesen einen Schmelzbereich von  $223\text{-}225^\circ\text{C}$  auf, der über dem von Perfluoranthracen ( $193\text{-}197^\circ\text{C}$ ) und leicht über

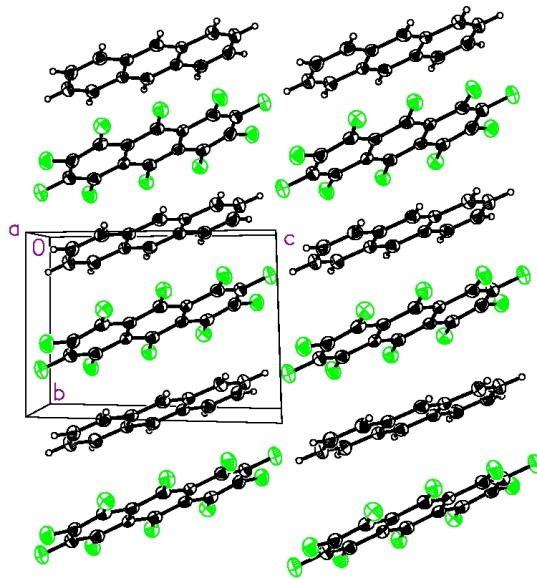


Abbildung 4.24: Zweidimensionale Darstellung des Anthracen-Perfluoranthracen Mischkristalls mit den Längen der Elementarzelle,  $a = 7,13 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,39 \text{ \AA}$  ( $b$  – Stapelrichtung,  $a$  – nach vorne,  $c$  – zur Seite)

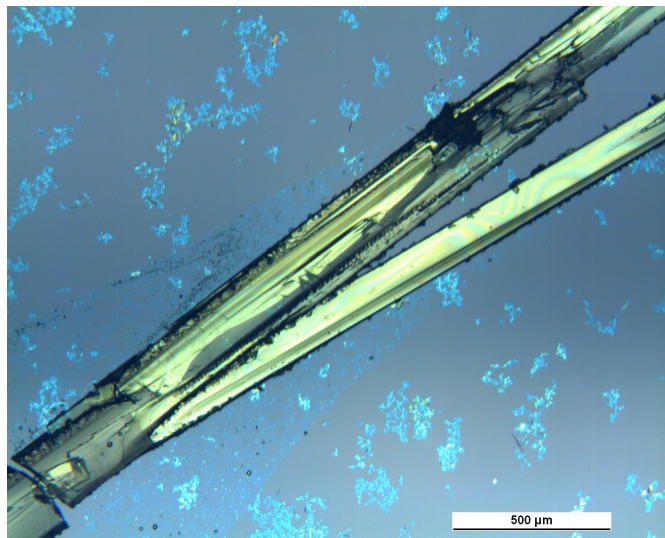


Abbildung 4.25: Mikroskopische Abbildung eines mit der “floating-drop” Methode gezüchteten Perfluoranthracen/Anthracen-Kristalls, immobilisiert auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Waferstück.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

dem von Anthracen (219-221 °C) liegt. Die Erhöhung des Schmelzpunktes im gemischten System ist konsistent mit Literaturbeobachtungen für andere Mischkristalle [158] und ist den gesteigerten zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu zuschreiben.

Einige der Kristalle wurden schließlich von Mitarbeitern des Physikalischen Instituts, im Arbeitskreis von Prof. M. Huth, Leitfähigkeitsmessungen unterzogen. Alle gezüchteten Kristalle wiesen einen trimetrischen, länglichen Kristallhabitus auf, bei dem die längste und die zweitlängste Achsen parallel zur Wasseroberfläche orientiert waren. Da die Kristalle nach der Züchtung auf der Wasseroberfläche auflagen, mussten sie durch Anhaftung an eine Si/SiO<sub>2</sub>-Oberfläche immobilisiert werden. Dies bedeutete, dass nur zwei der drei Achsen für Leitfähigkeitsmessungen kontaktiert werden konnten, da die dritte Achse mit einer Seite auf dem Substrat auf lag. Die Durchführung der Messungen wurde von K. Ackermann unternommen, auf dessen Arbeit für Details zum Aufbau des Chips und des Kryostaten verwiesen sei [239]. Zwei Kristalle wurden verwendet, von denen einer dem nadelförmigen Habitus entsprechend der Länge nach (längs, in Stapelrichtung der Moleküle) und einer dazu senkrecht (quer) kontaktiert wurde. Bei beiden Proben wurden die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Potential gemessen, um einen eventuellen CT-Phasenübergang zu sehen. Des Weiteren wurde die Leitfähigkeit in beiden Fällen bei 30 K und bei 280 K in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke bestimmt, um eventuelle Schwellenspannungen und Aktivierungsbarrieren erkennen zu können. Bei beiden Messungen, der temperaturabhängigen und der feldstärkeabhängigen, wurde jeweils die Stromstärke aufgezeichnet und aus den Werten für die angelegte Spannung und den Kristalldimensionen schließlich die Leitfähigkeit und die effektive Feldstärke abgeleitet.

Obwohl das Material eine strukturelle Anisotropie aufweist, war dies nicht derartig ausgeprägt in der Leitfähigkeit für die beiden vermessenen Kristallachsen wieder zu finden. In Abbildung 4.26 sind die Auftragungen für die feldstärkeabhängige Leitfähigkeit bei 30 K und 280 K und in zwei Kristallrichtungen zu sehen. Bei 30 K war die Leitfähigkeit in beiden Richtungen niedriger als bei der höheren Temperatur. In allen vier Auftragungen ist ein Art Schwellenwert erkennbar, ab dem der Widerstand deutlich abnahm. Hier unterscheiden sich die "onsets" bei Längs- und Quervermessung. Bei Orientierung in Stapelrichtung setzte der Anstieg der Leitfähigkeit bei etwa 55 V/cm und bei der Messung quer dazu bei etwa 90 V/cm ein. Nach einem Bereich recht linearen Anstiegs, flacht die Zunahme der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen in beiden Orientierungen oberhalb von ca. 200 V/cm ab. Eine Sättigung ist jedoch im gemessenen Bereich nicht erkennbar. Für den Verlauf der Leitfähigkeit bei höherer Temperatur zeichnete sich ebenfalls eine Unterteilung in drei Bereiche ab, wobei die Unterschiede hier viel undeutlicher waren. Bei etwa 10 V/cm, bzw. 20 V/cm steigen die anfänglich niedrigeren Leitfähigkeitswerte stärker an. Ab 30 bzw. 50 V/cm nimmt dann die Leitfähigkeit weniger stark zu, ohne aber in eine Sättigung zu laufen. Insgesamt liegen die erreichten Leitfähigkeitswerte bei 280 K über denen, die bei 30 K gemessen wurde. Ein thermischer Einfluss scheint deutlich gegeben zu sein, insbesondere was den Schwellenwert der Feldstärke angeht. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass dies auf generelle Kontaktprobleme wie Schottky-Barrieren (Diode in Sperrichtung) zwischen der Graphitleitpaste und dem

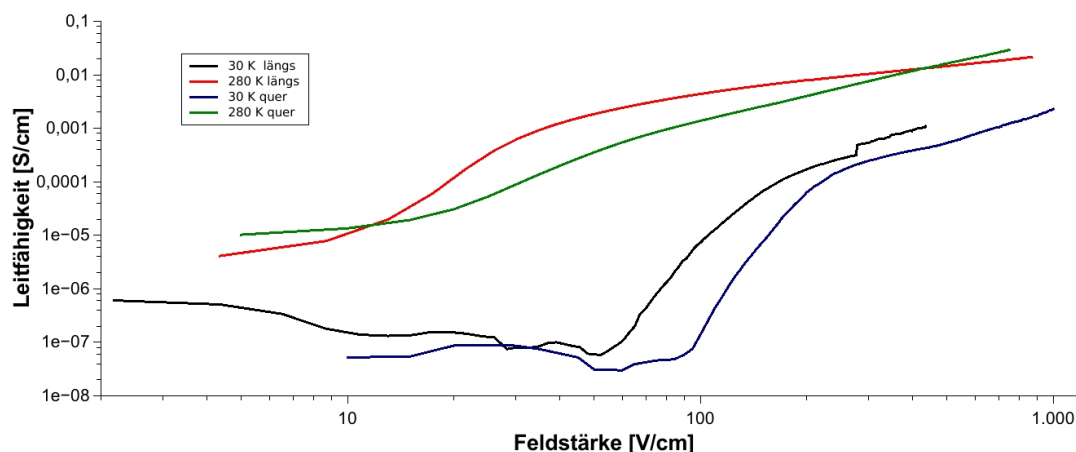


Abbildung 4.26: Feldstärkeabhängige Leitfähigkeit bei 30 K und 280 K. Abgebildet sind die Leitfähigkeit längs (rot und grün) und quer (schwarz und blau) zur Stapelrichtung im Kristall.

organischen Material zurückzuführen ist.

Darstellung 4.29 gibt die Leitfähigkeiten einiger isolierender, halbleitender und metallischer Materialien wieder. Verglichen mit der feldstärkenabhängigen Leitfähigkeit des Perfluoranthracen/Anthracen Mischkristalls ist zu bemerken, dass dieser selbst bei niedrigen Feldstärken in den Wertebereich der Halbleiter fällt und dass die Leitfähigkeit bei 280 K und hoher Feldstärke sogar mit der von Germanium gleichzusetzen ist.

Die Details des Ladungstransports bleiben jedoch vorerst unbekannt und bedürfen weiterer Experimente. Anhand der darüber hinaus durchgeführten temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen (siehe Abbildung 4.28) können zwei zusätzliche Aussagen getroffen werden. Zum einen ist ein für CT-Komplexe charakteristischer Anstieg der Leitfähigkeit ab einer bestimmten Temperatur nicht zu sehen. Demnach findet kein Phasenübergang einer neutralen Spezies zu einer teilweise ionischen statt. Auch sind die maximalen Werte der Leitfähigkeit etwa vier bis fünf Größenordnungen unter dem, was für CT-Komplexe wie TTF/TCNQ zu erwarten wäre. Zweitens findet sich im Arrhenius-Plot des Mischkristalls in beiden Kristallrichtungen kein linearer Verlauf (siehe Abbildung 4.29). Für thermisch aktivierte Prozesse, wie der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration ist ein linearer Verlauf bei der Auftragung von  $\ln(S)$  gegen  $1/T$  jedoch üblicherweise zu beobachten [155]. Daher wurde für den hier untersuchten Mischkristall gefolgert, dass kein typischer Halbleiter vorliegt.

Insgesamt kann aus den Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften gefolgert werden, dass der Mischkristall kein ausgeprägt anisotropes Leitfähigkeitsverhalten zeigt. Die Leitfähigkeit ist um ein Vielfaches höher als die von Anthracen ( $\sim 10^{-15}$  S/cm [154]) und erreicht Werte guter Halbleiter. Dennoch ist kein typisches halbleiterartiges Verhalten sichtbar, da im Arrhenius-Plot kein lineares Verhalten gefunden wurde. Die vorliegenden Transportmechanismen bleiben unklar. Es liegt definitiv kein CT-Komplex vor, da sich

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

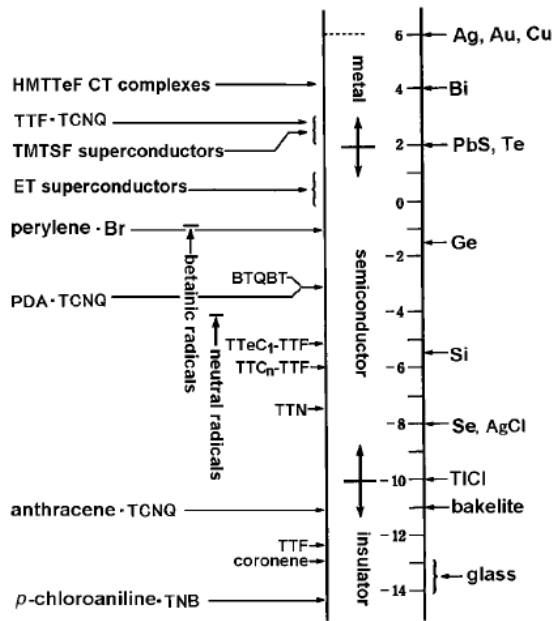


Abbildung 4.27: Leitfähigkeit unterschiedlicher Materialien dargestellt als dekadischer Logarithmus von S/cm [240].

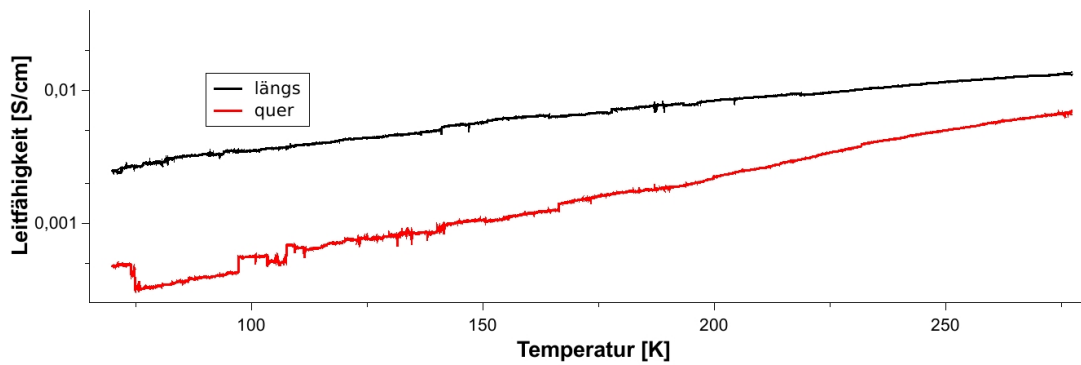


Abbildung 4.28: Temperaturabhängige Leitfähigkeit des Mischkristalls.

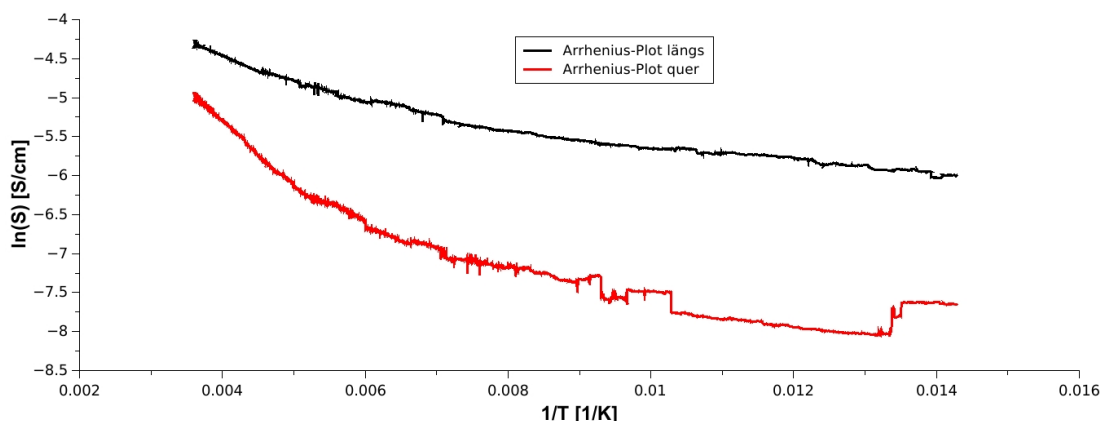


Abbildung 4.29: Arrhenius-Plot für den Mischkristall in Längsrichtung (schwarz) und Querrichtung (rot).

keine Sprungtemperatur bemerkbar machte und die Leitfähigkeit insgesamt zu niedrig ist. Dass gemischte Systeme aus halogenierten und nicht halogenierten Acenen keine CT-Komplexe bilden, lässt sich anhand der Literatur an Untersuchungen von Chen et al. und Evans et al. bestätigen [159, 160]. Spektroskopische Experimente zeigten hier, dass der Ladungsübertrag und die intermolekularen Wechselwirkungen einfach zu schwach sind. Des Weiteren ist auch aus den Daten zur energetischen Lage der Grenzorbitale, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden, ersichtlich, dass das HOMO des Anthracen und das LUMO des Perfluoranthracen für einen permanenten Ladungsübertrag zu weit auseinander liegen.

### 4.3.3 Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Gaschromatographie in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor eine aussagekräftige Methode darstellt, um die Reinigungseffektivität unterschiedlicher Methoden für organische Halbleiter zu untersuchen. Eindeutige Ergebnisse lassen sich allerdings nur erhalten, wenn darauf geachtet wird, Kontaminationen aus anderen Messungen auszuschließen, und eine Injektionstechnik verwendet wird, die die hohe Probenkonzentration berücksichtigt.

Das Zonenschmelzen, das für verschiedene organische Materialien etabliert wurde, konnte Substanzen in einer Reinheit liefern, die mit anderen Verfahren nicht zugänglich waren. Dennoch zeigte sich bei einigen Materialien, wie Anthracen, zunächst das in der Literatur beschriebene Problem der brechenden Probenröhrchen. Durch die Verwendung von Silikonen, die einen Gasdiffusionsraum und eine mechanische Pufferzone für die Expansionen zur Verfügung stellten, war es möglich das Brechen der Probenröhrchen zu vermeiden und auch problematische Materialien dem Zonenschmelzen zu unterziehen. Eine weitere Methode, die das Bersten der Probenröhrchen unterbinden konnte, war, die Temperaturgradienten zwischen Heiz- und Kühlzonen möglichst klein zu halten. Dies

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

wurde erreicht, indem die Kühlzonen nicht aktiv mit einem Kühlmedium durchströmt, sondern nur als passive Abwärmekörper betrieben wurden. Es zeigte sich, dass dies keinen negativen Einfluss auf die Reinigungseffektivität des Zonenschmelzens hatte, was am Beispiel von Anthracen demonstriert werden konnte.

Perfluoranthracen, das als organisches Halbleitermaterial von potentiellm Interesse ist, konnte ebenfalls durch das Zonenschmelzen von Verunreinigungen befreit werden, die andere Verfahren nicht entfernen konnten. Jedoch wies es eine eingeschränkte thermische Stabilität auf, weshalb nur geringe Mengen des gereinigten Materials isoliert werden konnten. In den Untersuchungen zu den optischen und elektronischen Eigenschaften des Perfluoranthracens wurde heraus gefunden, dass die Grenzorbinaleenergien des Materials unter denen des Anthracens liegen, was ein Hinweis darauf ist, dass das Material als n-Halbleiter dienen könnte.

Da Anthracen und Perfluoranthracen gegensätzliche Quadrupolmomente der aromatischen Systeme besitzen, war es weiterhin interessant, die Ausbildung von Mischkristallen aus den beiden Materialien zu untersuchen. Als geeignetste Methode zur Bildung von ausreichend großen Einkristallen stellte sich das "floating drop" Verfahren heraus, dass ein substratfreies Kristallwachstum ermöglichte. Durch die verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen unterscheidet sich der Anthracen/Perfluoranthracen Mischkristall in seinen Eigenschaften von den beiden Ausgangsstoffen. So hat das gemischte System einen höheren Schmelzpunkt. Ebenfalls unterschiedlich sind die elektrischen Eigenschaften: Aus der Literatur ist bekannt, dass organische Materialien wie Anthracen elektrisch isolierend sind. Der Mischkristall hingegen besitzt eine elektrische Leitfähigkeit im Bereich anorganischer Halbleiter, jedoch ohne selbst typische Charakteristiken von organischen Halbleitern oder von Charge-Transfer-Komplexe zu zeigen.



# 5 Experimententeil

## 5.1 Gaschromatographie

### 5.1.1 Apparatur und Trennsäule

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde ein Trace GC Ultra von *Thermo Fisher* mit einem automatisiertem Probenaufgabesystem (Autosampler), *Thermo Quest AS 2000*, verwendet. Der Gaschromatograph verfügte über einen Flammenionisationsdetektor. Als Trägergas wurde Wasserstoff der Qualität 5.0 eingesetzt. Die Brenngase waren ebenfalls Wasserstoff, sowie synthetische Luft der Qualität 5.0. Zusätzlich wurde Stickstoff (Qualität 5.0) als Make-up Gas benutzt. Die Trennung der Komponenten

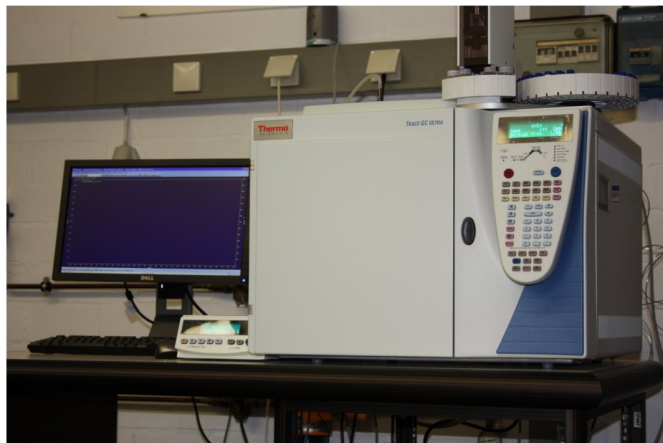


Abbildung 5.1: Gaschromatograph *Thermo Fisher* Trace GC Ultra mit FID.

erfolgte durch eine Kapillarsäule von *Phenomenex*. Die 30 m lange Zebron ZB-5HT hatte einen Innendurchmesser von 250  $\mu\text{m}$  und einen Film von 0,25  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, der aus 5% Diphenyl- und 95% Dimethylpolysiloxan bestand.

### 5.1.2 Probenvorbereitung und Messung

Zur Quantifizierung von Nebenkomponenten wurde ca. 1 mg des betreffenden Feststoffes in ein 2 mL Braunglas GC-Vial (mit Septumdeckel, *Phenomenex*) eingewogen und dieses bis zur Verjüngung mit Dichlormethan (*Alfa Aesar*, Environmental Grade) gefüllt (ca. 1,8 mL Füllmenge). Vor der Messung einer Probe wurde jeweils eine Messung des reinen Lösungsmittels durchgeführt, um Signale, die vom Lösungsmittel verursacht wurden, zu bestimmen. Die Probenaufgabe wurde von einem automatisierten Injektionssystem

## 5 Experimentarteil

ausgeführt und ein Probenvolumen von 1  $\mu\text{L}$  mit leerer Spritzenkanüle und Luftpolster injiziert (siehe Abbildung 3.8 c)). Die Einstellungen wurden so gewählt, dass die Spritze vor jeder Messung zweimal mit der Probenlösung konditioniert wurde, die Injektion erfolgte direkt, ohne Verweilzeit im Injektor (0 delay). Nach der Injektion wurde die Spritze zweimal automatisch mit der Spüllösung (Dichlormethan, *Alfa Aesar*, Environmental Grade) gereinigt.

### 5.1.3 Reinigung und Wartung

Einige Komponenten des Gaschromatographen wurden in regelmäßigen Abständen gereinigt und ausgetauscht. Die Spritze (GC-Autosampler Spritze, *Thermo Fisher*, 10  $\mu\text{L}$ ) wurde zwischen Messungen unterschiedlicher Substanzen aus dem Autosampler ausgebaut und mit Dichlormethan (*Alfa Aesar*, Environmental Grade) gesäubert. Die Spritzenhalterung des Autosamplers wurde währenddessen mit Aceton (technisch, einfach destilliert) gespült. Die Spüllösung wurde ebenfalls nach jeder Messreihe ausgetauscht. Alle 30 Injektionen und bei Verschmutzung wurde das Injektor-Septum gewechselt und der Zustand des Liners geprüft und dieser bei Bedarf ausgetauscht. Einmal wöchentlich wurde die Kapillarsäule bei 300 °C über Nacht ausgeheizt, um Rückstände zu desorbieren. Alle sechs Monate wurde der Flammenionisationsdetektor zerlegt und die Einzelteile mit Aceton (technisch, einfach destilliert) und Methanol (p.a. Qualität) im Ultraschallbad gereinigt.

Um die thermische Beanspruchung der Komponenten des Gaschromatographen gering zu halten und um die Kapillarsäule vor Oxidation zu schützen wurde folgende Stand-by Einstellung gewählt: Der Säulenofen wurde auf 100 °C, bei konstantem Trägergasstrom von 1,5 mL/min, gestellt.

### 5.1.4 Experimente zur Qualifizierung

#### Linearität und Nachweisgrenze

51,6 mg Anthracen (*Alfa Aesar*, 99,38%) wurden mit Dichlormethan (p.a. Qualität) auf 10 mL aufgefüllt ( $2,89 \cdot 10^{-2}$  M). Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnung sechs weitere Lösungen in Dichlormethan hergestellt ( $2,89 \cdot 10^{-3}$  M –  $2,89 \cdot 10^{-8}$  M). Eine Probe jeder Lösung wurde mit der allgemeinen Gerätemethode gemessen (siehe 5.1.5).

## Response Faktoren

25,1 mg ( $3,21 \cdot 10^{-4}$  mol) Benzol (p.a. Qualität), 28,5 mg ( $1,53 \cdot 10^{-4}$  mol) Hexafluorbenzol (puriss., *Fluka*) und 37,7 mg ( $1,32 \cdot 10^{-4}$  mol) Hexachlorbenzol (puriss., *Fluka*) wurden in je 10 mL Dichlormethan gelöst (*Alfa Aesar*, Environmental Grade) und anschließend je dreimal mit der allgemeinen Gerätemethode vermessen (Splitverhältnis jedoch 1:50). Nach der Integration der Signale wurde der Mittelwert der Dreifachbestimmung zur Auswertung gebildet.

### 5.1.5 Gerätemethode zur Messung der organischen Materialien

Nach Testmessungen, in denen das Temperaturprogramm, der Trägergasfluss und die Brenngasvolumen variiert wurden, hatte sich die nachfolgenden Gerätemethode zur Messung aller Substanzen bewährt, da so auch eine bessere Vergleichbarkeit möglich war.

Tabelle 5.1: Gerätemethode

Komponente	Einstellung
Trägergasfluss	3 mL/min
Splitverhältnis	1:10
Injektionsmenge	1 $\mu$ L
Temperaturprogramm	1 min @ 150 °C → 250 °C mit 10 °C/min 1 min @ 250 °C
Injektortemperatur	250 °C
Detektortemperatur	250 °C
Brenngase	
Wasserstoff	35 mL/min
synthetische Luft	350 mL/min
Make-up Gas	30 mL/min

## 5.2 Zonenschmelzen

### 5.2.1 Apparatur

Die technischen Zeichnungen der Zonenschmelze sind in Anhang A1-A12 zu finden. Die Apparatur wurde in der feinmechanischen Werkstatt der Goethe-Universität unter Leitung von Herrn Müller gebaut.

### Heiz- und Kühlzonen, Isolationsmaterial

Als Material zur Herstellung der Heizzonen wurde Aluminium (AlMgCuPb F37 Legierung; siehe Anhang A9) verwendet. In die Bodenplatte wurde eine archimedische Spirale gefräst, um die Rohpatrone nach dem Biegen einzulassen. Durch den Deckel wurde diese abgedeckt und konnte bei Bedarf zugänglich gemacht werden. Die Hochleistungs-Rohrpatronen der Firma *Türk+Hillinger GmbH* (Art. Nr.: 129000) besaßen einen Außendurchmesser von 3 mm und eine Gesamtlänge von 40 cm, von denen 30 cm beheizbar waren. Der Betrieb funktionierte durch 230 V Netzspannung, wobei eine Leistung von 180 W resultierte. Durch die integrierten Thermoelemente (Typ J, Fe-CuNi), konnte die Temperatur der erwärmten Zone bestimmt werden.

Zur Konstruktion der Kühlelemente wurde Messing (CuZn39Pb2 Legierung, siehe Anhang A8) verwendet. In die durchbohrten Blöcke wurden Einsparungen gefräst, durch die das Kühlmedium fließen konnte. Damit die Kühlflüssigkeit nicht austrat, wurden die Deckel der Kühlelemente durch Hartlot (L-Ag44) mit dem Körper verbunden. Die Verknüpfung der einzelnen Kühlelemente wurde mittels Gewebeschläuchen durchgeführt, die mit Schlauchschellen befestigt wurden. Zur Sicherung der Apparatur bei Unterbrechung der Kühlwasserzufuhr wurde ein Wasserwächter (Aquastop<sup>®</sup>, Roth) eingesetzt, der die Stromversorgung und die Wasserzufuhr unterbrechen konnte.

Die thermische Isolation von Heiz- und Kühlkörpern wurde durch Unterlegscheiben und Isolationsplatten aus isoplan 1000<sup>®</sup> (2 mm Stärke, *Frenzelit Werke GmbH*) vorgenommen.

### Temperatur-Reglung

Die Ansteuerung der Rohpatronen und die Registrierung der Temperatur wurde mit PID-Reglern (P16, *Wachendorff*) bewerkstelligt. Für jedes Heizelement wurde ein separater PID-Regler verwendet. Das Schaltbild für einen Regler ist in Abbildung 5.2 aufgezeigt. Da nach etwa einem Jahr Betrieb (ca. 100 Experimente à 12 Stunden) zwei PID-Regler aufgrund von zerstörten Relais ausfielen, wurden diese elektro-mechanischen Bauteile in allen PID-Reglern durch Festkörper-Relais (*Sharp*, S202S01, 8 A, 250 VAC) ausgetauscht, die eine deutlich längere Lebenszeit haben.

### Zugmechanismus

Für die langsame Bewegung der Probe durch die Zonenschmelze wurde ein Aufbau aus einem Kondensatormotor (Wechselstrom-Elektromotor) und einem Planetengetriebe verwendet, der Umdrehungsgeschwindigkeiten von 0,01 U/min bis 10 U/min erlaubte. Der Aufbau wurde im Lager der feinmechanischen Werkstatt ausfindig gemacht, der Ursprung ist unbekannt. Der Aufbau aus Motor und Getriebe wurde etwa 40 cm oberhalb der Zonenschmelze positioniert und das Zwei-Komponentenzugseil auf eine Welle mit einem Durchmesser von 4 mm aufgewickelt. Für den Teil des Seils, der thermischer Beanspruchung widerstehen musste, wurde eine Stahldrahtlitze (*CarlStahl*, Art.-Nr.: CG 077036) verwendet, die beidseitig über Metallhaken verfügte. Auf der einen Seite konnte die Probe eingehängt werden, auf der anderen Seite wurde ein Baumwollfaden befestigt, der auf der Welle aufgewickelt wurde.

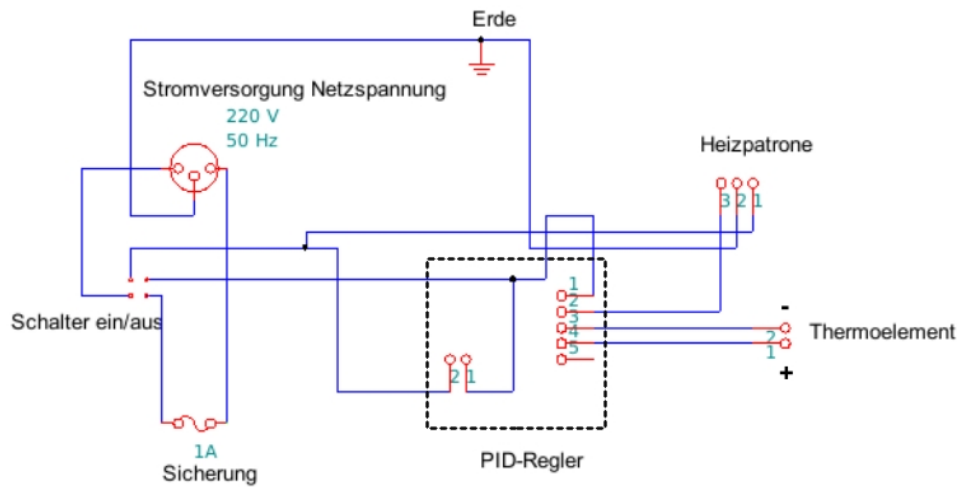


Abbildung 5.2: Äußere elektrische Verbindungen eines PID-Regler mit der Stromversorgung, einer Heizpatrone und einem Thermoelement. Das ersetzte Relais wurde im inneren Schaltkreis auf der Leiterplatte angebracht. Die Schaltungen der zehn Regler waren insgesamt identisch.

## 5.2.2 Probenvorbereitung und Reinigungsprozess

### Probenbehältnis und Vorbereitung

Zum Zonenschmelzen wurden Borosilicatglas-Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1 mm verwendet. Vor dem Einsatz wurden diese mehrfach mit Aceton (technisch, einfach destilliert) und entionisiertem Wasser (*Millipore*-Reinstwasser) gereinigt. Falls im Experiment Puffermaterialien eingesetzt wurden, mussten diese vor Einfüllen des zu reinigenden Materials in das Glasröhrchen gebracht werden. Zwei polymere Substanzen wurden als Puffer eingesetzt:

Polydimethylsiloxan (PDMS, Sylgard<sup>®</sup> 184 Silicone Elastomer Kit, *DuPont*) und das Hochtemperatursilikon ottoseal<sup>®</sup> S25 (*Otto-Chemie*). Für den Transfer der Polymere wurde eine Spritzenkanüle (18 cm Länge, 1 mm Innendurchmesser) verwendet. Der aus zwei Komponenten bestehende PDMS Elastomer Kit wurde zunächst im Gewichtsverhältnis 10:1 (Elastomer : Curing Agent) sorgfältig vermengt und dann bis zu einer Höhe von 5 mm in das Röhrchen gespritzt. Die Aushärtung des PDMS fand für drei Stunden bei 65 °C statt. Ottoseal<sup>®</sup> S25 wurde ebenfalls bis zu einer Höhe von 5 mm eingefüllt und für 3 Tage bei 35 °C ausgehärtet.

### Durchführung des Zonenschmelzens

Auf die genaue Probenvorbereitung wird in Abschnitt 5.3.1 eingegangen.

Von jedem Material, das mit der Zonenschmelze bearbeitet wurde, wurde zusätzlich ein Teströhrchen, gefüllt mit derselben Substanz, angefertigt, um die Prozessparameter vor dem Versuch zu überprüfen. Zunächst wurde mit dem Teströhrchen die Gängigkeit

## 5 Experimentaltteil

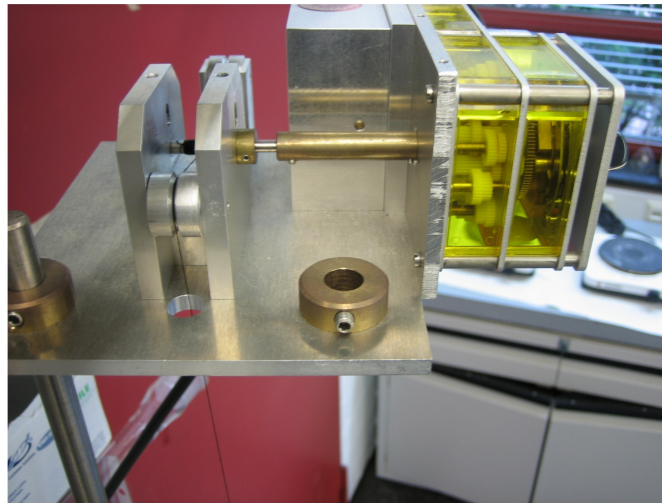


Abbildung 5.3: Der Aufbau des Zugmechanismus: Links der Baumwollfaden, der auf der 4 mm Welle aufgewickelt wird. Die Welle läuft in das Planetengetriebe hinein, dessen Übersetzung durch einen Schalter auf der Frontplatte verändert werden kann.

des Zugmechanismus sicher gestellt, indem es mehrfach durch die Apparatur gezogen wurde. Anschließend wurden die Heizzonen auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Das Teströhrchen wurde nun in jeder Heizzone platziert, um die Ausbildung und Größe der Schmelzzone zu beurteilen. Eine Nachregulierung der Heizzonentemperatur wurde vorgenommen, bis sich in allen Heizzonen gleichförmige, möglichst kleine Schmelzonen (ca. 5 mm Höhe) ausgebildet hatten. Bei Verwendung von Kühlwasser wurde der Kühlwasserfluss so gering wie möglich gehalten (ohne den Wasserwächter auszulösen) und die Temperatur des Kühlwassers am Ausfluss der Apparatur notiert. Nach diesen Vorbereitungen wurde die zu bearbeitende Probe an das Zugseil gehängt und von unten nach oben durch die Zonenschmelze bewegt.

### Aufbrechen der Probenröhrchen

Nach dem Zonenschmelzen wurde das Glasröhrchen mit Aluminiumfolie und einer zweiten Lage Papiertuch (Splitterschutz) umwickelt. Anschließend wurde das Röhrchen zwischen die Backen eines Schraubstocks gespannt und behutsam belastet, bis ein Knacken zu hören war. Bei vorsichtigem Aufbrechen zerplatzte nur das Röhrchen und das organische Material blieb als solider Zylinder zurück, der mit Skalpell, Pinzette, Spatel und Lineal in fünf gleich große Teile zerlegt werden konnte.

## 5.3 Organische Materialien

Die Reinigungs-, Synthese- und Charakterisierungstechniken der einzelnen Substanzen werden aufgeführt. Für die Sublimation mit Temperaturgradient wurde eine Apparatur verwendet, die von *Schüpbach* in [227] beschrieben wird.

### 5.3.1 Kommerzielle Materialien

#### Fluoranthren

Sublimation mit Temperaturgradient:

1,5 g Fluoranthren (*Acros Organics*, 98,65%) wurden in die Vorlage gegeben und bei dynamischem Ölpumpenvakuum und einer Temperatur von 150 °C über Nacht sublimiert.

Zonenschmelzen:

700 mg Fluoranthren (*Acros Organics*, 98,65%) wurden in ein vorbereitetes Borosilicatglasröhrchen gegeben und dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Anschließend wurde das grobkörnige Material im Röhrchen bei Raumdruck vorsichtig mit einem Heißluftgebläse komplett geschmolzen. Danach wurde von der Seite des Glashakens aus eine langsame Kristallisation durch Entfernen der Wärmequelle eingeleitet. Beim Erstarren wurde darauf geachtet, dass Gasblasen nach oben hin entweichen konnten. Das feste Material wurde daraufhin unter einer Stickstoffatmosphäre, bei 500 mbar Druck, mit einem Erdgas-Sauerstoff-Schneidbrenner im Glasröhrchen eingeschmolzen. Das obere Drittel des Probenröhrchens wurde dabei frei gelassen. Das Zonenschmelzen in der zehnstufigen Apparatur wurde mit einer Heizzoneneinstellung von 230 °C und einer Zuggeschwindigkeit von 0,02 U/min durchgeführt. Die Wassertemperatur am Kühlwasserausfluss betrug 31 °C. Nach dem Zonenschmelzen wurde das Glasröhrchen vorsichtig in einem Schraubstock aufgebrochen und der erstarrte Feststoff in fünf gleichlange Fraktionen unterteilt. Diese wurden anschließend durch Zermahlen homogenisiert und der gaschromatographischen Analyse unterzogen (siehe 5.1.5).

#### Dibenzothiophen

Säulenfiltration:

1 g Dibenzothiophen (*Sigma Aldrich*, 99,79%) wurde in 50 mL Dichlormethan (p.a. Qualität) gelöst und über eine Fritte mit ca. 70 g Aluminiumoxid (sauer, *Fluka*) gegeben. Anschließend wurden weitere 100 mL Dichlormethan nachträglich aufgegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Rotationsverdampfung wurde die gaschromatographische Analyse durchgeführt (siehe 5.1.1).

Zonenschmelzen:

800 mg Dibenzothiophen (*Sigma Aldrich*, 99,84%, vorgereinigt durch Säulenfiltration) wurden in ein vorbereitetes Borosilicatglasröhrchen gegeben und dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Anschließend wurde das grobkörnige Material im Röhrchen bei Raumdruck vorsichtig mit einem Heißluftgebläse komplett geschmolzen. Danach wurde

## 5 Experimentalteil

von der Seite des Glashakens aus eine langsame Kristallisation durch Entfernen der Wärmequelle eingeleitet. Beim Erstarren wurde darauf geachtet, dass Gasblasen nach oben hin entweichen konnten. Das feste Material wurde daraufhin unter einer Stickstoffatmosphäre, bei 500 mbar Druck, mit einem Erdgas-Sauerstoff-Schneidbrenner im Glasröhrchen eingeschmolzen. Das obere Drittel des Probenröhrchens wurde dabei frei gelassen. Das Zonenschmelzen in der zehnstufigen Apparatur wurde mit einer Heizzoneneinstellung von 210 °C und einer Zuggeschwindigkeit von 0,02 U/min durchgeführt. Die Wassertemperatur am Kühlwasserausfluss betrug 29 °C. Nach dem Zonenschmelzen wurde das Glasröhrchen vorsichtig in einem Schraubstock aufgebrochen und der erstarrte Feststoff in fünf gleichlange Fraktionen unterteilt. Diese wurden anschließend durch Zermahlen homogenisiert und der gaschromatographischen Analyse unterzogen (siehe 5.1.5).

### **Anthracen**

Säulenfiltration:

1 g Anthracen (*Alfa Aesar*, 99,38%) wurde in 200 mL Dichlormethan (p.a. Qualität) gelöst und über eine Fritte mit ca. 70 g Aluminiumoxid (sauer, *Fluka*) gegeben. Anschließend wurden weitere 200 mL Dichlormethan nachträglich aufgegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Rotationsverdampfung wurde die gaschromatographische Analyse angeschlossen (siehe 5.1.1). Die Filtration und das Entfernen des Lösungsmittels wurden weitgehend unter Lichtausschluss durchgeführt.

Sublimation mit Temperaturgradient:

1,5 g Anthracen (*Alfa Aesar*, 99,38%) wurden in die Vorlage gegeben und bei dynamischem Ölpumpenvakuum und einer Temperatur von 125 °C über Nacht sublimiert.

Zonenschmelzen:

Das Zonenschmelzen von Anthracen wurde mit und ohne Puffermaterial durchgeführt. Bei der Verwendung von Puffermaterial wurde folgendermaßen vorgegangen:

800 mg Anthracen (*Alfa Aesar*, 99,75%, vorgereinigt durch Sublimation mit Temperaturgradient) wurde in ein Borosilicatglasröhrchen, das mit 5 mm PDMS oder Hochtemperatursilikon gefüllt war, gegeben und dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Anschließend wurde das grobkörnige Material im Röhrchen bei Raumdruck vorsichtig mit einem Heißluftgebläse komplett geschmolzen. Danach wurde von der Seite des Glashakens aus eine langsame Kristallisation durch Entfernen der Wärmequelle eingeleitet. Beim Erstarren wurde darauf geachtet, dass Gasblasen nach oben hin entweichen konnten. Das feste Material wurde daraufhin unter einer Stickstoffatmosphäre, bei 500 mbar Druck, mit einem Erdgas-Sauerstoff-Schneidbrenner im Glasröhrchen eingeschmolzen. Das obere Drittel des Probenröhrchens wurde dabei frei gelassen. Das Zonenschmelzen in der zehnstufigen Apparatur wurde mit einer Heizzoneneinstellung von 400 °C und einer Zuggeschwindigkeit von 0,02 U/min durchgeführt. Die Wassertemperatur am Kühlwasserausfluss betrug 42 °C. Nach dem Zonenschmelzen wurde das Glasröhrchen vorsichtig in einem Schraubstock aufgebrochen und der erstarrte Feststoff in fünf gleichlange Frak-



tionen unterteilt. Diese wurden anschließend durch Zermahlen homogenisiert und der gaschromatographischen Analyse unterzogen.

Das Zonenschmelzen ohne Puffermaterial wurde in der achtstufigen Zonenschmelze, ohne Kühlwasser, dafür mit Isolationsplättchen zwischen Heiz- und Kühlelementen, durchgeführt. Die Temperatur der Heizzonen betrug hier 300 °C an der untersten Heizzone, 270 °C an den mittleren und 310 °C an der obersten. Die sonstigen Prozessschritte waren identisch.

#### 5.3.2 Perfluoranthracen

##### Synthese von PFA

Die Analytik der Syntheseprodukte wurde mittels NMR und Gaschromatographie (siehe 5.1.5) durchgeführt. Alle  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden an einem 300 MHz Spektrometer von *Bruker*, mit  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel, gemessen. Die gaschromatographische Analytik wurde nach 5.1.5 durchgeführt. Allerdings wurde anstelle von Dichlormethan Aceton (p.a. Qualität) als Lösungsmittel verwendet.

Dimethylsulfoxid (p.a. Qualität) wurde getrocknet, indem  $\text{CaH}_2$  hinzu gegeben (5 g/100 mL) und für 24 Stunden gerührt wurde. Danach wurde die Suspension vorsichtig einer Vakuumdestillation unterzogen, wobei der Auffangkolben mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

Zinkpulver wurde durch kurzes Rühren in 2 M HCl aktiviert. Nach Filtration über eine Schlenk-Fritte wurde das Pulver mit entionisiertem Wasser (*Millipore*-Reinstwasser) und Ethanol (p.a. Qualität) gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und unter Stickstoff gelagert.

Darstellung von Octafluoranthrachinon:

1 Äquivalent Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurde in einem vorgewärmten Mörser mit 8 Äquivalenten trockenem Kaliumfluorid zügig und gründlich vermengt. Nach Überführung in einen Stahlzylinder (siehe Anhang A12 – A14) wurde die Mischung für 3 Stunden auf 300 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das braune Pulver in einem Mörser zerkleinert und bei 250 °C Metallbadtemperatur (Roses Metall) unter dynamischem Ölpumpenvakuum in ein Kühlrohr sublimiert. Das erhaltene, gelb-orange Sublimat wurde anschließend durch Sublimation mit Temperaturgradient weiter aufgetrennt. Hierzu wurden jeweils ca. 4 g Substanz in die Vorlage gegeben und bei Ölpumpenvakuum und 225 °C für mindestens 4 Stunden sublimiert. Die erhaltenen Fraktionen wurden durch NMR und Gaschromatographie analysiert und die saubersten Fraktionen vereint.

Ausbeute: 47% nach der ersten Sublimation, 24% nach der Sublimation mit Temperaturgradient

## 5 Experimentalteil

Analytik:

$^{19}\text{F}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-136,09$  (m, 4F),  $-142,08$  (m, 4F)

GC-FID:  $t_R = 5,35$  min

Darstellung von 9,9,10,10-Tetrachloroctafluor-9,10-dihydroanthracen:

1 Äquivalent Octafluoranthrachinon wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit 4 Äquivalenten Phosphorpentachlorid und 6 Äquivalenten Dichlorphenylphosphinoxid vermennt und für 2 Stunden auf  $130\text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur erwärmt. Danach wurde für 24 Stunden zum Sieden erwärmt ( $170\text{ }^\circ\text{C}$  Ölbad). Anschließend wurde aus der orangen Lösung Dichlorphenylphosphinoxid durch Vakuumdestillation zurück gewonnen. Die verbleibende Suspension wurde mit Toluol versetzt und bis zur Beendigung der Blasenbildung mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der organischen Phase, wurde durch  $\text{MgSO}_4$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde mehrfach mit Methanol gewaschen, wodurch ein weißer Feststoff zurück blieb, der nach Filtration im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 67%

Analytik:

$^{19}\text{F}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-127,3$  (m, 4F),  $-148,9$  (m, 4F)

GC-FID:  $t_R = 6,15$  min

Darstellung von Dodecafluor-9,10-dihydroanthracen:

1 Äquivalent 9,9,10,10-Tetrachloroctafluor-9,10-dihydroanthracen wurden mit 10 Äquivalenten trockenem  $\text{CsF}$  in 90 Äquivalenten (molar) trockenem DMSO suspendiert und für 1 Stunde auf  $140\text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde entionisiertes Wasser hinzu gegeben (*Millipore*-Reinstwasser) und 1 Stunde weiter gerührt. Die Suspension wurde anschließend filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Sublimation im Ölpumpenvakuum konnte bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur das gelbliche Produkt isoliert werden.

Ausbeute: 59%

Analytik:

$^{19}\text{F}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-82,53$  (m, 4F),  $-137,15$  (m, 4F),  $-146,37$  (m, 4F)

GC-FID:  $t_R = 1,71$  min

Darstellung von Perfluoranthracen:

1 Äquivalent Dodecafluor-9,10-dihydroanthracen wurden zügig mit 50 Äquivalenten aktiviertem Zinkpulver in einem Mörser vermennt und danach in einer Glasampulle unter Ölpumpenvakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde anschließend für 30 Minuten

auf 230 °C, dann für 3 Stunden auf 280 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen und der dunkle Feststoff für mindestens 12 Stunden mit Toluol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die schwarze Lösung wurde am Vakuum eingeeengt, der Feststoff getrocknet und anschließend einer Sublimation mit Temperaturgradient unterzogen. Bei 150 °C und Ölpumpenvakuum konnte nach 4 Stunden ein gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 79%

Analytik:

$^{19}\text{F}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -120,95 (m, 2F), -144,34 (m, 4F), -152,27 (m, 4F)

GC-FID:  $t_R = 3,95$  min

#### Reinigung von PFA

Säulenfiltration:

1 g Perfluoranthracen (89,49%) wurden in 50 mL Dichlormethan (p.a. Qualität) gelöst und über eine Fritte mit Aluminiumoxid (sauer, *Fluka*) gegeben. Anschließend wurden weitere 100 mL Dichlormethan nachträglich aufgegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Rotationsverdampfung konnte die gaschromatographische Analyse (siehe 5.1.1) angeschlossen werden.

Rekristallisation:

Zum Testen der Reinigung durch Rekristallisation aus Lösung wurden verschiedene Lösungsmittel verwendet: Methanol (p.a. Qualität), Ethanol (p.a. Qualität), Hexan (p.a. Qualität), Benzol (p.a. Qualität). Perfluoranthracen (89,49%) wurde in der Siedewärme bis zur Auflösung mit Lösungsmittel versetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff durch Filtration abtrennt, mit kaltem EtOH gewaschen (PFA löst sich nur sehr schlecht in EtOH) und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde im Eisfach weiter abgekühlt und der ausgefallene Feststoff ebenfalls isoliert. Die Rekristallisationen aus den jeweiligen Lösungsmittel wurden jeweils insgesamt dreimal durchgeführt. Anschließend wurde die gaschromatographische Analytik (siehe 5.1.1) durchgeführt.

Säulenchromatographie:

Zur säulenchromatographischen Reinigung wurde 1 g Perfluoranthracen (89,49%) verwendet und als Laufmittel Toluol eingesetzt, nachdem zuvor unterschiedliche Laufmittel und Gemische (Ethylacetat/Hexan) getestet wurden. Es wurden 13 Fraktionen aufgefangen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und anschließend die gaschromatographische Analyse angeschlossen (siehe 5.1.1). Insgesamt wurde nur sehr wenig Material zurückgewonnen (ca. 50 mg). Die reinste Fraktion bestand lediglich aus 10 mg.

Sublimation mit Temperaturgradient:

## 5 Experimentarteil

1 g Perfluoranthracen (89,49%) wurden in die Vorlage gegeben und bei dynamischem Ölpumpenvakuum und einer Temperatur von 125 °C über Nacht sublimiert.

### Präparative HPLC:

10 mg Perfluoranthracen (89,49%) wurden in 1 mL Toluol (*Alfa Aesar*, HPLC-grade) gelöst. Die Messungen wurden an einem S1000 Chromatograph der Firma *Sykam* durchgeführt. Als stationäre Phase wurde eine Reprosil-Pur C-18 AQ, 250 x 20 mm (*Dr. Maisch GmbH*) Säule verwendet. Die Injektionsmenge betrug 500 µL. Bei isokratischem Gradient wurde mit einer Flussrate von 3 mL pro Minute gearbeitet und zur Detektion die Veränderung des Brechungsindex (RI2000, *Sykam*) beobachtet, da zuvor mit dem UV-Detektor kein aussagekräftiges Ergebnis erhalten wurde. Vier Fraktionen wurden aufgefangen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und anschließend eine gaschromatographische Analyse durchgeführt (siehe 5.1.1).

### Zonenschmelzen:

Das Zonenschmelzen von Perfluoranthracen wurde mit und ohne Puffermaterial durchgeführt. Bei der Verwendung von Puffermaterial wurde folgendermaßen vorgegangen:

1 g Perfluoranthracen (89,49%) wurden in ein Borosilicatglasröhrchen, das mit 5 mm PDMS oder Hochtemperatursilikon gefüllt war gegeben und dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Anschließend wurde das grobkörnige Material im Röhrchen bei Raumdruck vorsichtig mit einem Heißluftgebläse komplett geschmolzen. Danach wurde von der Seite des Glashakens aus eine langsame Kristallisation durch Entfernen der Wärmequelle eingeleitet. Beim Erstarren wurde darauf geachtet, dass Gasblasen nach oben hin entweichen konnten. Das feste Material wurde daraufhin unter einer Stickstoffatmosphäre, bei 500 mbar Druck, mit einem Erdgas-Sauerstoff-Schneidbrenner im Glasröhrchen eingeschmolzen. Etwa das obere Drittel des Probenröhrchens wurde dabei frei gelassen. Das Zonenschmelzen in der zehnstufigen Apparatur wurde mit einer Heizzoneeinstellung von 380 °C und einer Zuggeschwindigkeit von 0,02 U/min durchgeführt. Die Wassertemperatur am Kühlwasserausfluss betrug 40 °C. Nach dem Zonenschmelzen wurde das Glasröhrchen vorsichtig in einem Schraubstock aufgebrochen und der erstarrte Feststoff in fünf gleichlange Fraktionen unterteilt. Diese wurden anschließend durch Zermahlen homogenisiert und der gaschromatographischen Analyse unterzogen.

Das Zonenschmelzen ohne Puffermaterial wurde in der achtstufigen Zonenschmelze, ohne Kühlwasser, dafür mit Isolationsplättchen zwischen Heiz- und Kühlelementen, durchgeführt. Die Temperatur der Heizzone betrug hier 260 °C an der untersten Heizzone, 250 °C an den mittleren und 270 °C an der obersten. Die sonstigen Prozessschritte waren identisch.

## Bestimmung der Eigenschaften

### Schmelzpunkt:

Die Schmelzpunktbestimmung wurde an einem Messgerät der Serie MPA100 OptiMelt von *Stanford Research Systems* durchgeführt.

UV-Vis-Spektroskopie:

UV-Vis-Spektren wurden an einem Zweistrahl-Spektrophotometer V-530 der Firma *Jasco* mit  $10^{-3}$  mol/L Lösungen in Ethanol (*Sigma-Aldrich*, spectroscopic grade) gemessen.

Fluoreszenz-Spektroskopie:

Fluoreszenz-Spektren wurden an einem FP 6200 Spektrofluorometer von *Jasco* mit  $10^{-5}$  mol Lösungen in Ethanol (*Sigma-Aldrich*, spectroscopic grade) gemessen.

Cyclovoltammetrie:

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem Compact Stat von *Ivium Technologies* in einer Drei-Elektroden-Anordnung unter Schutzgas (Stickstoff) mit wasserfreiem Acetonitril durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektroden wurden Platindrähte (0,5 mm Durchmesser) verwendet. Die Referenzelektrode wurde durch Eintauchen (für 20 Minuten) eines Silberstiftes (2 mm Durchmesser) in Königswasser (3:1 konz. HCl/konz. HNO<sub>3</sub> v/v) hergestellt. Für die Messanordnung wurde ein 50 mL Dreihals-Schlenkkolben verwendet, dessen Schliffe mit Gummisepten verschlossen wurden. Acetonitril wurde vor der Verwendung 24 Stunden über CaH<sub>2</sub> gerührt und anschließend im Stickstoffstrom auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliert. Nach kurzem Erwärmen zum Sieden wurde das Lösungsmittel abdestilliert und über neutrales Alox filtriert. Vor der Verwendung zur elektrochemischen Messung wurde in das Acetonitril 30 Minuten lang Stickstoff, unter Rühren, eingeleitet. Für eine Messung wurden 387 mg (1 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumhexafluoridophosphat als Leitsalz in 10 mL Acetonitril gelöst und ein Deckschichtdiagramm im Bereich  $\pm 2$  V, mit einer Scanrate von 400 mV/s aufgezeichnet. Anschließend wurde eine Spatelspitze der Referenzsubstanz Ferrocen hinzu gegeben und erneut gemessen. Schließlich wurden 3,6 mg (0,01 mmol) Perfluoranthracen zugefügt und 20 bis 50 Scanzyklen durchlaufen.

#### Mischkristalle aus Perfluoranthracen/Anthracen

Mischkristalle aus Perfluoranthracen/Anthracen wurden nach dem floating-drop Verfahren gezüchtet [235]. Hierzu wurden 36 mg (0,1 mmol) Perfluoranthracen (nach Sublimation mit Temperaturgradient, ~ 94%) und 18 mg (0,1 mmol) Anthracen (*Alfa Aesar*, 99,43%) in 20 mL Anisol (p.a. Qualität) gelöst. Auf die Wasseroberfläche eines mit *Millipore* Reinstwasser gefülltem Wäagegläschen (Volumen 40 mL) wurden vorsichtig 10  $\mu$ L der organischen Lösung gesetzt, so dass sich eine Linse ausbildete. Das Gläschen wurde anschließend mit Aluminiumfolie, die mit einer Nadel perforiert wurde, abgedeckt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden nadelförmige Einkristalle erhalten.

Die Kristallstrukturbestimmung wurde von Dr. J. W. Bats (Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie) mit einem *Siemens* SMART 1K CCD Diffraktometer durchgeführt. Zur Handhabung der Kristalle wurde diese von der Wasseroberfläche mit Siliciumwafer-Stückchen (ca. 1 cm<sup>2</sup>) aufgenommen. Zuvor wurden die Wafer-Stücke mit Ethanol (technisch, einfach destilliert) und *Millipore*-Wasser gespült und anschließend mit einem *Harrick* PDC-32G Plasmareiniger für 2 Minuten behandelt (Wasserstoff,  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, 18 W).

Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Mischkristalle wurde von K.

## 5 *Experimentalteil*

Ackermann am Physikalischen Institut (AG Huth) durchgeführt [155,239]. Die gezüchteten Einkristalle wurden hierfür ebenfalls auf Siliciumoberflächen, mit 100 nm Siliciumdioxid, immobilisiert, die nach obigem Verfahren vorbehandelt wurden.

## 6 Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Eigenschaften organischer Halbleiter sollte die Ultrareinigung organischer Materialien durch Zonenschmelzen ermöglicht werden und anschließend dieses Verfahren auf einen neuen molekularen n-Halbleiter, Perfluoranthracen, angewendet werden. Ein Großteil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich daher mit der Konstruktion einer Zonenschmelze. Diese sollte in der Lage sein, laborübliche Mengen organischer Materialien zu reinigen (ca. 0,5-5 g). Ein Eigenbau wurde in Angriff genommen, um eine optimale Anpassung an die zu erwartenden Aufgabenstellungen zu erreichen. Daher wurde das System in einer modularen Bauweise konzipiert, sodass einzelne oder mehrere Heizzonen verwendet werden können und die Apparatur auch später beliebig erweitert werden kann. Zunächst mussten Erfahrungen mit der Wärmezufuhr und Kühlung gesamt-

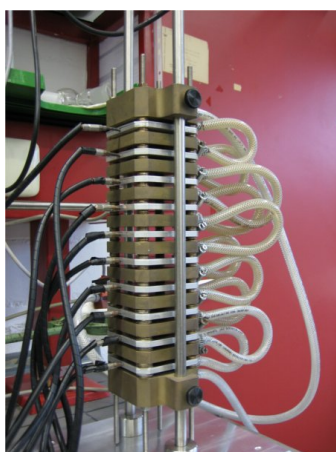


Abbildung 6.1: Zehnstufige Zonenschmelzanlage für organische Materialien.

melt werden und ein verlässlicher Zugmechanismus entwickelt werden, der die Probe in kontrollierter, langsamer Weise durch die Apparatur bewegt. Ein großes Problem stellte das Bersten der gläsernen Probenbehältnisse beim Zonenschmelzen einiger Substanzen dar. Nach dem erfolgreichen Einsatz verschiedener Puffermaterialien wurde schließlich ein apparativer Aufbau entwickelt, der auf eine aktive Kühlung verzichtete. Hierdurch konnte die unkontrollierte Sublimation unterbunden werden und das Bersten der Probenbehältnisse wurde unterdrückt. Gleichzeitig musste jedoch sichergestellt werden, dass die Effektivität des Zonenschmelzen auch ohne den Einsatz großer Temperaturgradienten gegeben war. Die Reinigung verschiedener kommerziell verfügbarer Substanzen wurde getestet und gleichzeitig die Analytik der organischen Verunreinigungen mittels Gaschromatographie im Arbeitskreis etabliert. Hierzu musste der richtige Detektor ausgewählt

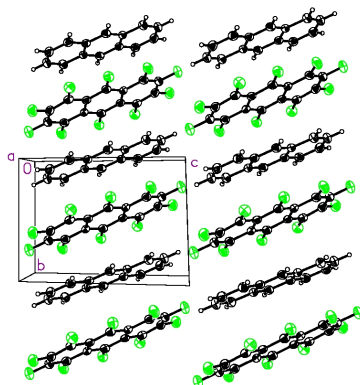


Abbildung 6.2: Zweidimensionale Darstellung des Anthracen-Perfluoranthracen Mischkristalls mit den Längen der Elementarzelle,  $a = 7,13 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,39 \text{ \AA}$  ( $b$  – Stapelrichtung,  $a$  – nach hinten,  $c$  – zur Seite)

werden und der Nachweis von ppm (parts per million) Mengen an Nebenkomponenten qualifiziert werden. Der Einsatz eines Flammenionisationsdetektors bot zwar nur die Möglichkeit einer quantitativen Beurteilung der Verunreinigungen, allerdings war so eine Analytikmethode, die geringe Mengen an Nebenkomponenten detektieren konnte, vorhanden. Das Zonenschmelzen ermöglichte schließlich die Reinigung von Anthracen bis auf 99,97%. In Dibenzothiophen konnten der Anteil der Nebenkomponenten unter die Nachweisgrenze verringert werden.

Nach der Herstellung von Perfluoranthracen wurden unterschiedliche Methoden zur Reinigung getestet und schließlich das Zonenschmelzen angewendet. Es war möglich, kleinere Mengen an Perfluoranthracen in einer Reinheit von bis zu 99,11% zu isolieren, was durch reguläre Reinigungsverfahren wie Umkristallisation oder Sublimation nicht erreicht werden konnte. Dennoch limitierte die thermische Instabilität des Materials die Effektivität des Zonenschmelzens.

Weiterhin wurden die optische und elektrochemische Bandlücke von Perfluoranthracen untersucht, um Aussagen über die mögliche Anwendung als n-Halbleiter treffen zu können. Es wurde eine optische Bandlücke von 3,08 eV und eine elektrochemische Bandlücke von 2,82 eV ermittelt. Im Vergleich zu Anthracen wurden niedriger liegende Grenzorbitale bestimmt, was ein Einbringen von Elektronen in das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) und somit n-Halbleitung vereinfachen könnte.

Schließlich wurde untersucht, ob sich durch die äquimolare Mischung von Anthracen und Perfluoranthracen Mischkristalle herstellen lassen, die Charge-Transfer-Eigenschaften (CT) und eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen würden. Hierzu mussten zunächst ausreichend große Einkristalle gezüchtet werden, von denen anschließend die Röntgenkristallstruktur bestimmt wurde. Das einkristalline Material zeigte eine gemischt gestapelte Anordnung (siehe Abbildung 6.2), wie sie für andere Systeme, beispielsweise Benzol/Hexafluorbenzol, bekannt ist. In feldstärkenabhängigen und temperaturabhängigen

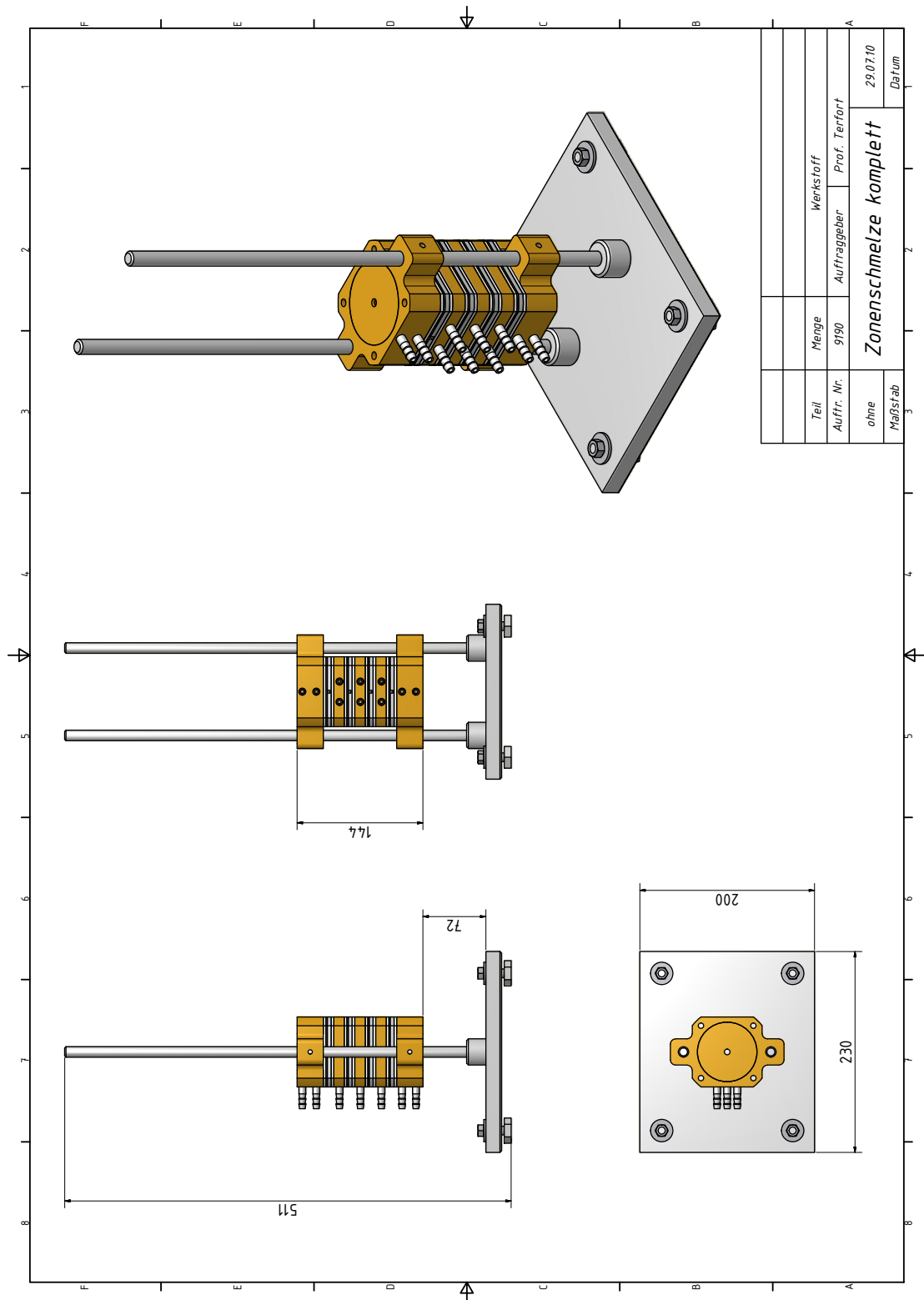


gen Messungen wurden danach die elektrischen Eigenschaften des Materials charakterisiert. Es konnten keine Hinweise für CT-Eigenschaften gefunden werden. Dennoch besitzt der Mischkristall im Vergleich zu Anthracen eine etwa  $10^{12}$ -fach höhere Leitfähigkeit und erreicht Werte guter anorganischer Halbleiter. Das temperaturabhängige Verhalten selbst zeigt aber keine typisch halbleitenden Charakteristiken, da für die thermisch angeregte Zunahme der Ladungsträgerkonzentration im untersuchten Mischkristall kein lineares Verhalten im Arrhenius-Plot gefunden wurde. Die genauen Leitungsmechanismen bedürfen weiterer Untersuchungen. In nachfolgenden Experimenten könnte die mögliche Anwendbarkeit in elektronischen Anwendungen geklärt werden.

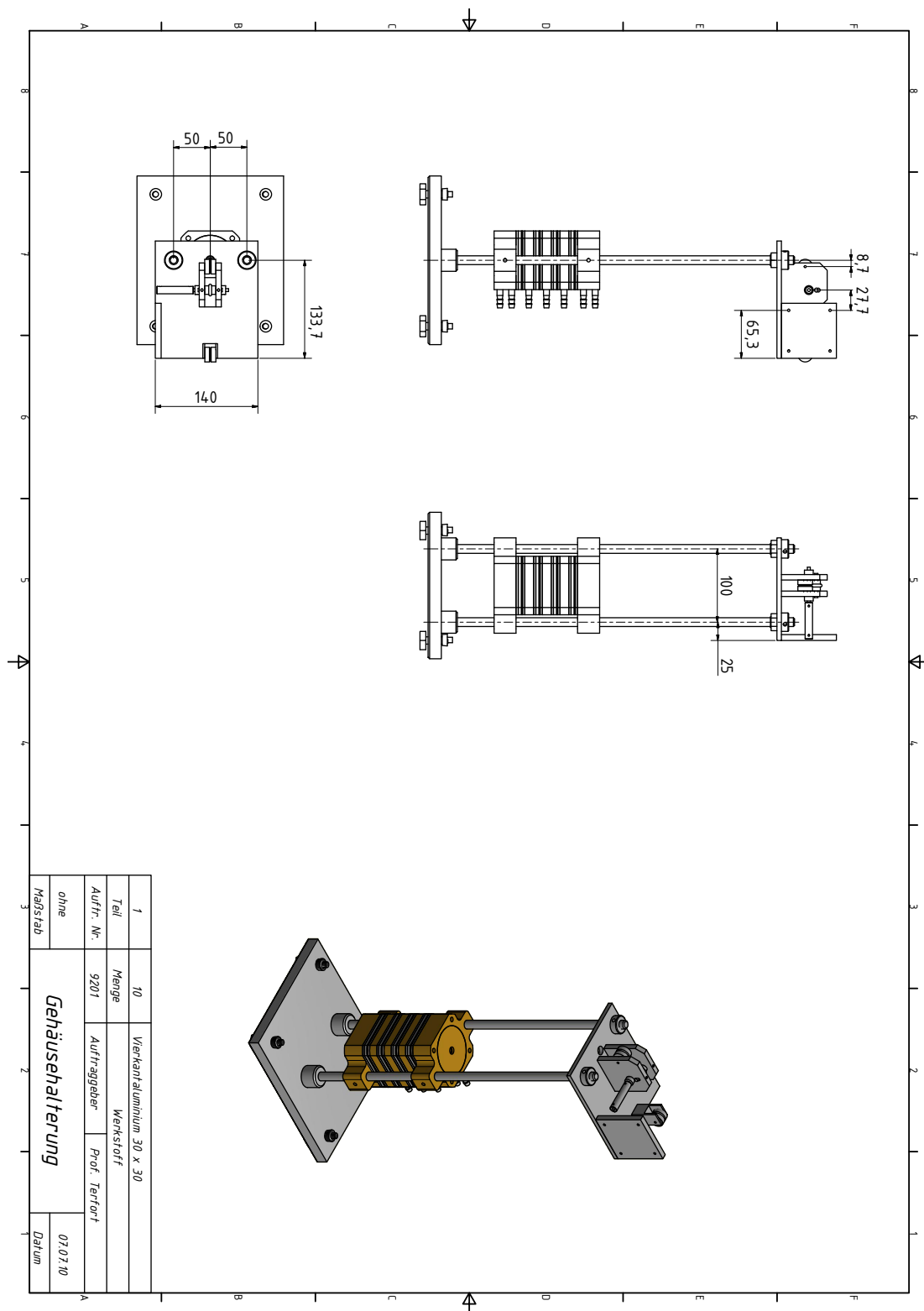


## **7 Anhang A: Technische Zeichnungen**

7 Anhang A: Technische Zeichnungen

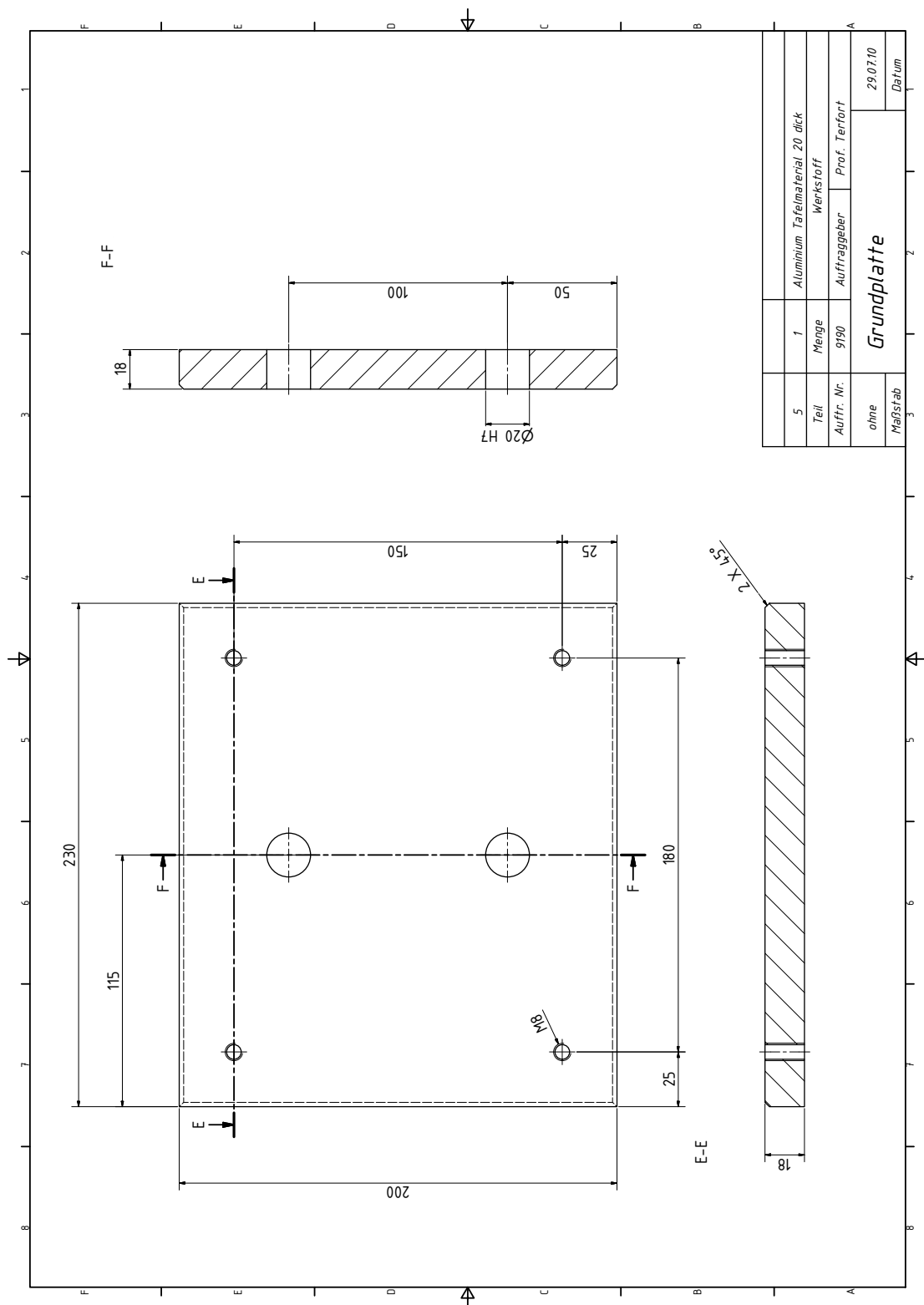


Anhang A1: Teilweise aufgebaute Zonenschmelze mit vier Heizzonen.

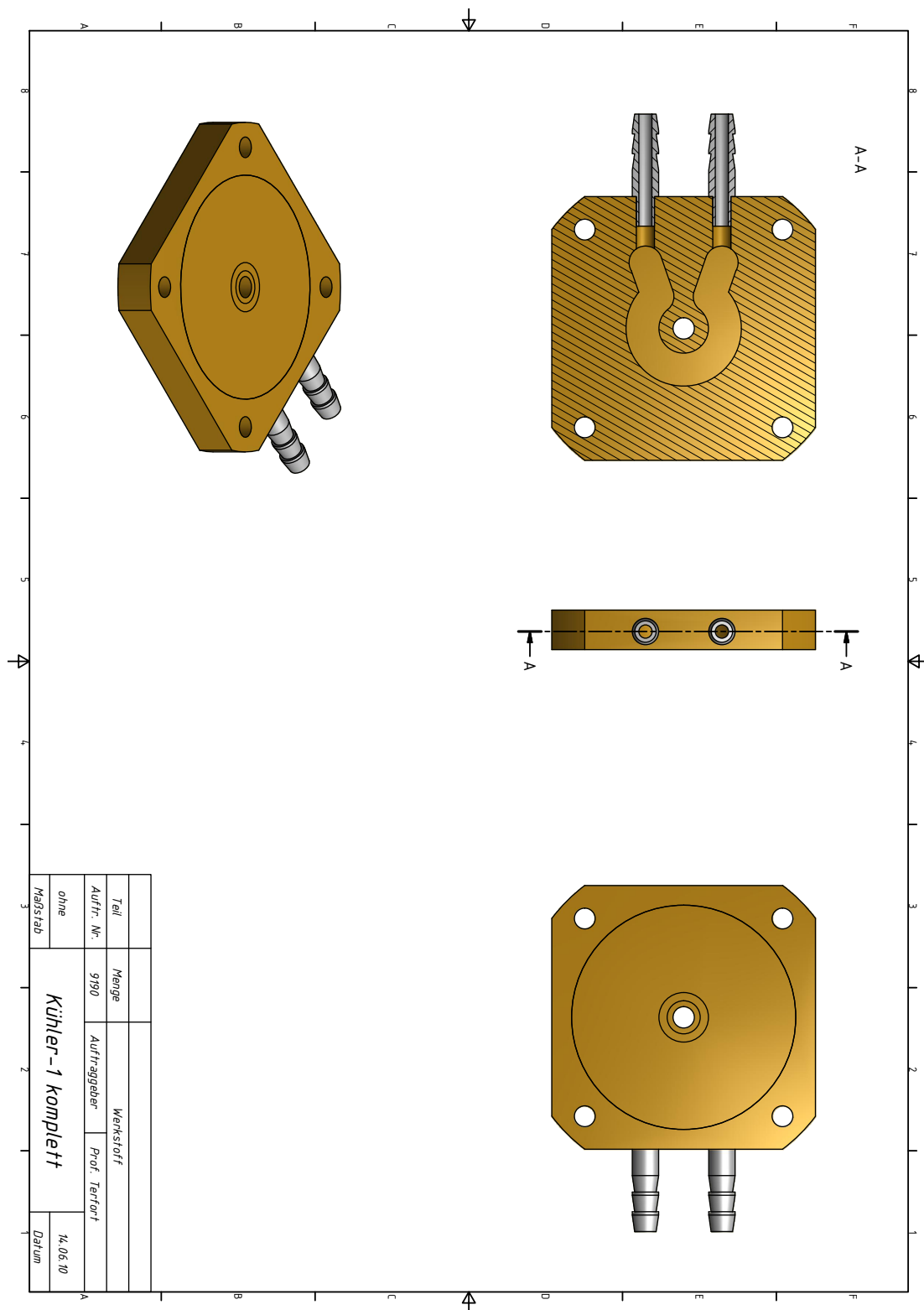


Anhang A2: Stativplattform für die Halterung des Motors.

7 Anhang A: Technische Zeichnungen

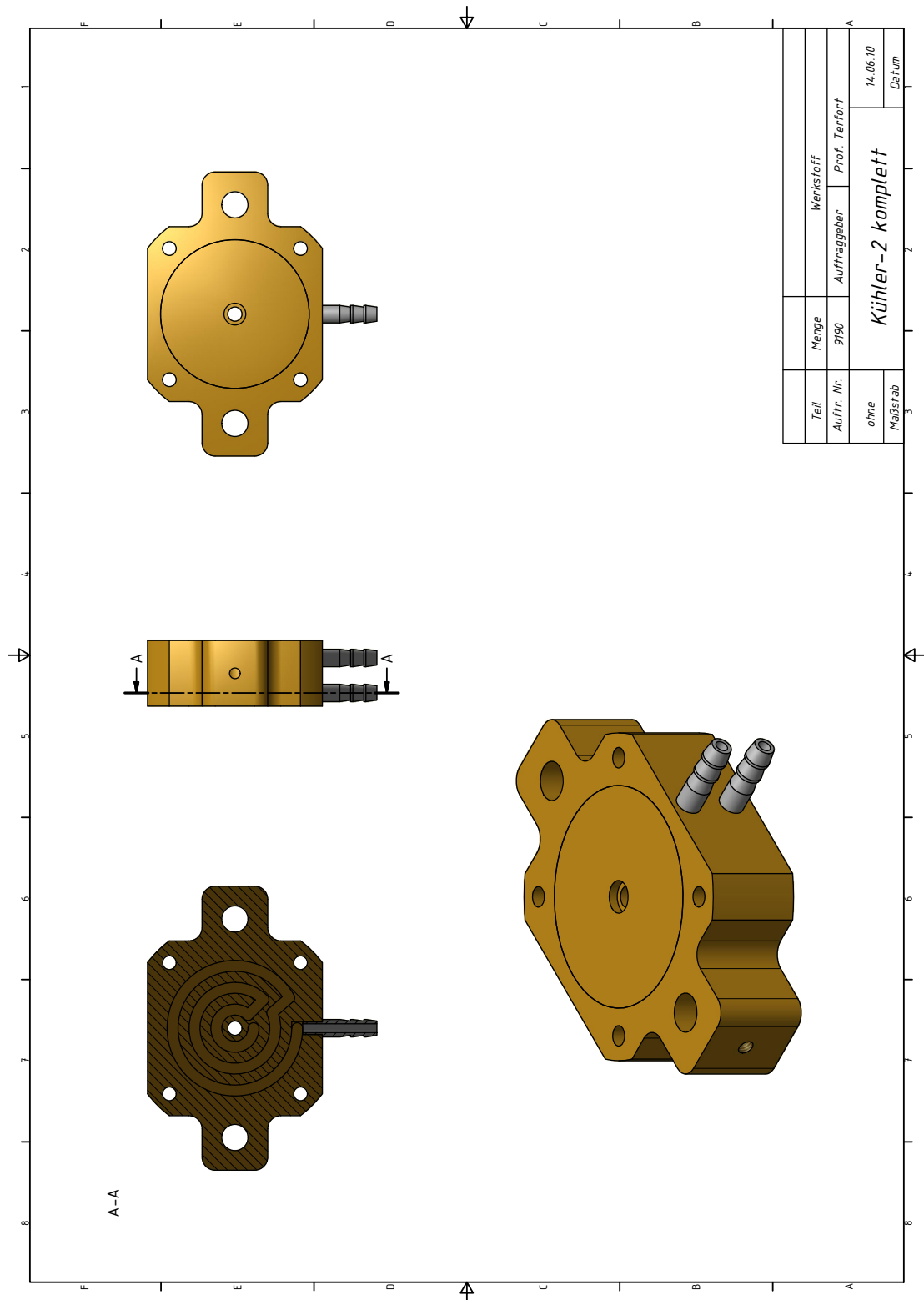


Anhang A3: Grundplatte der Zonenschmelze.



Anhang A4: Zeichnung eines kleinen Kühlers.

7 Anhang A: Technische Zeichnungen

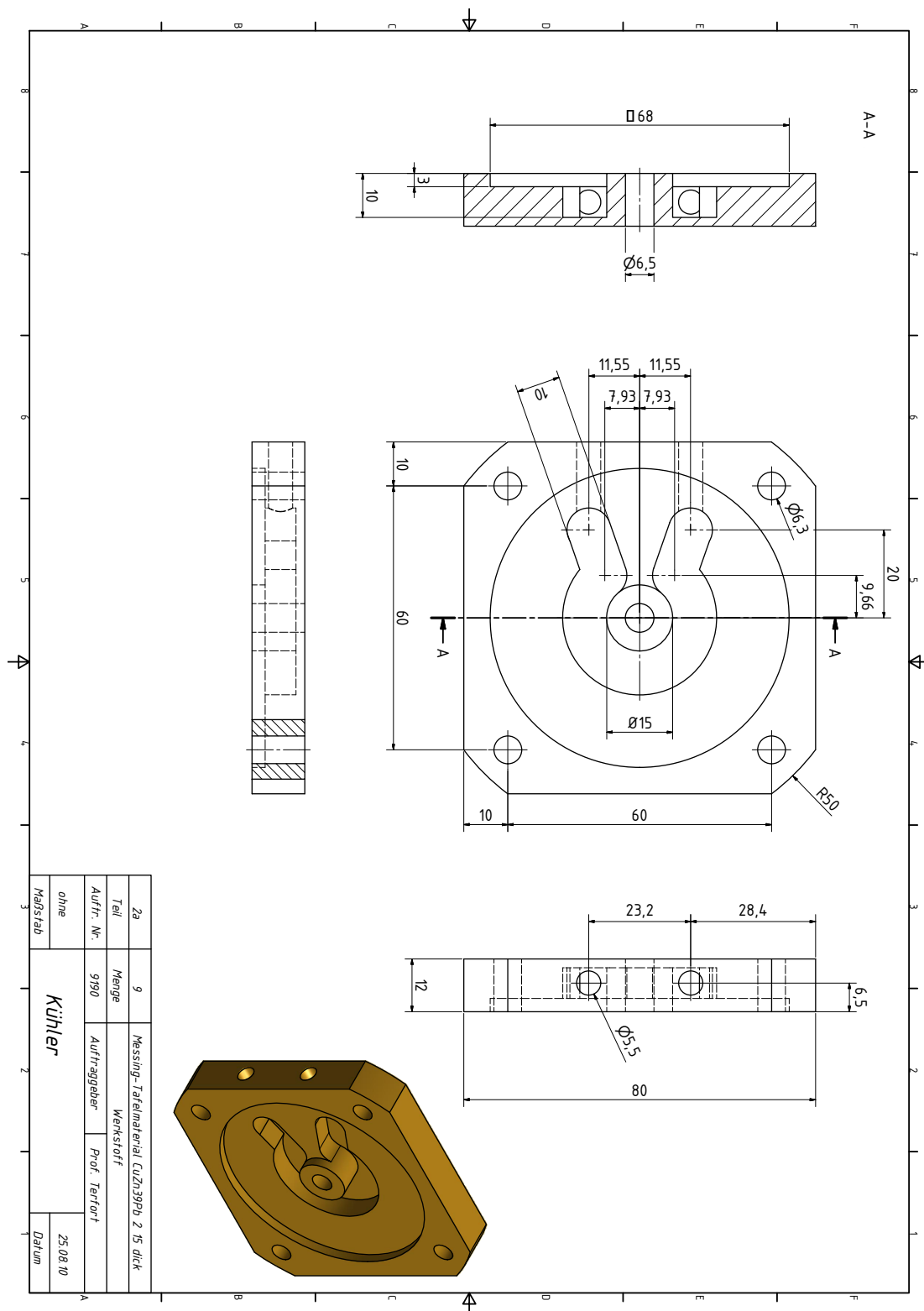


Anhang A5: Zeichnung eines großen Kühlers.



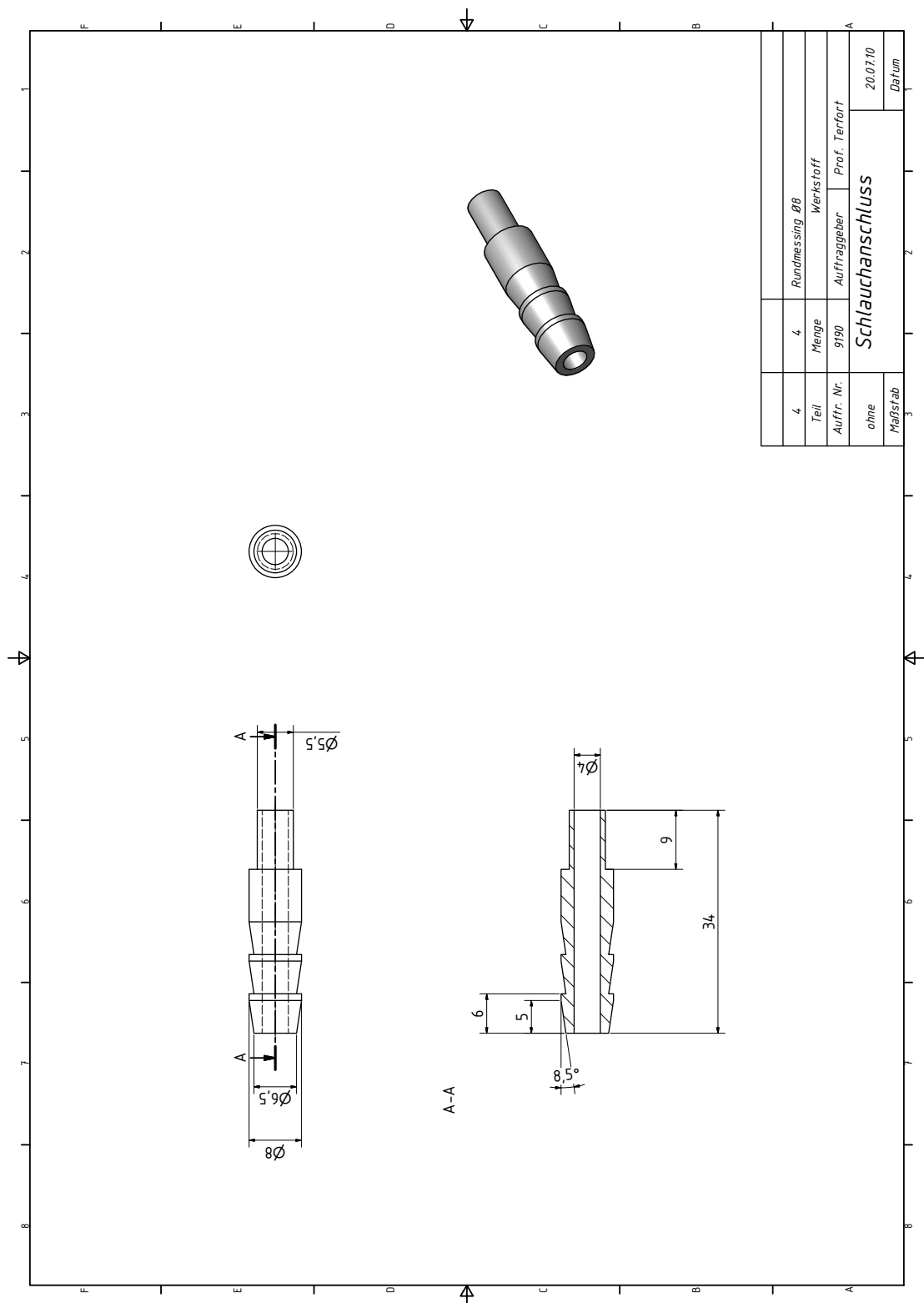




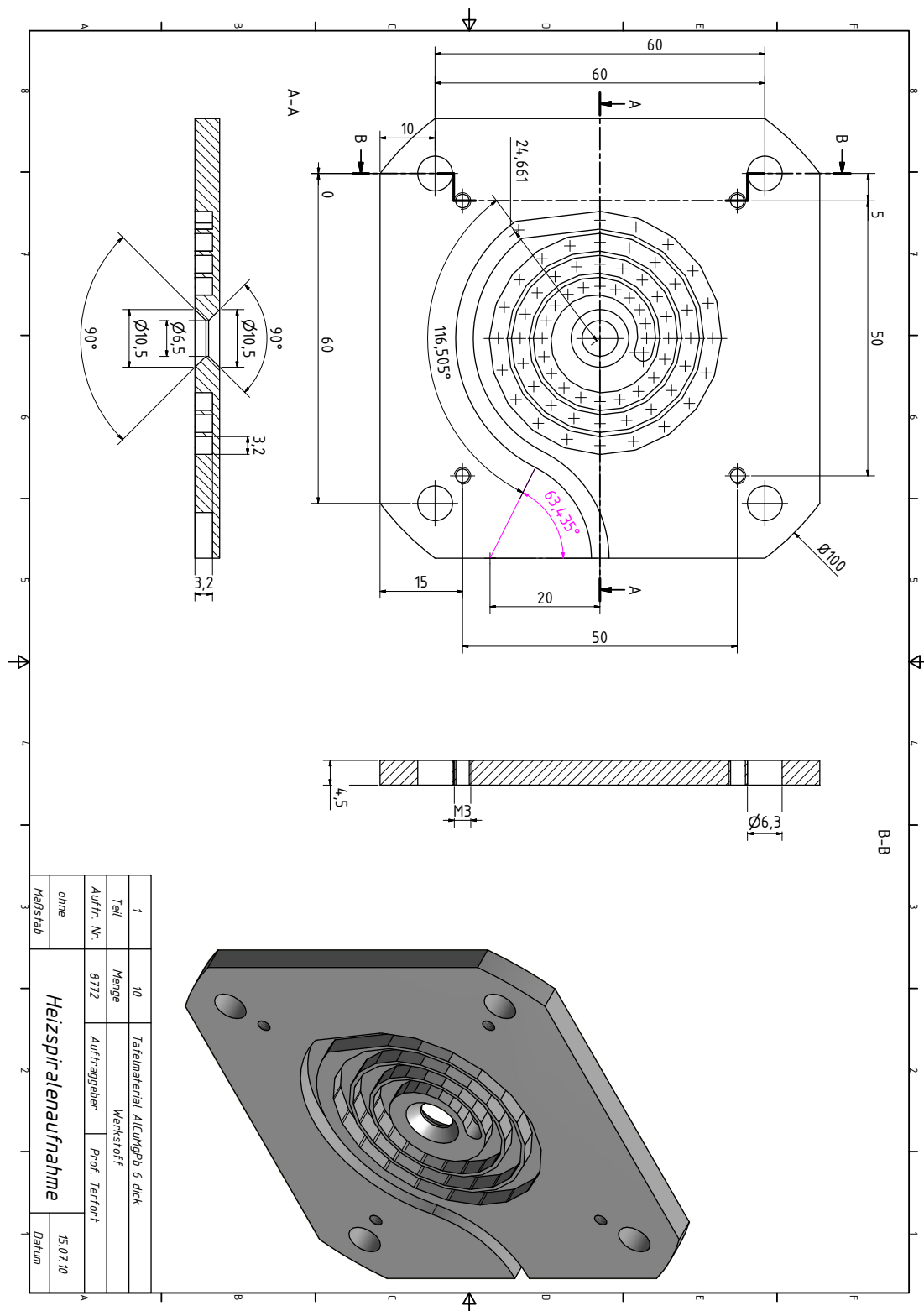


Anhang A8:Aussparungen im kleinen Kühlelement.

7 Anhang A: Technische Zeichnungen

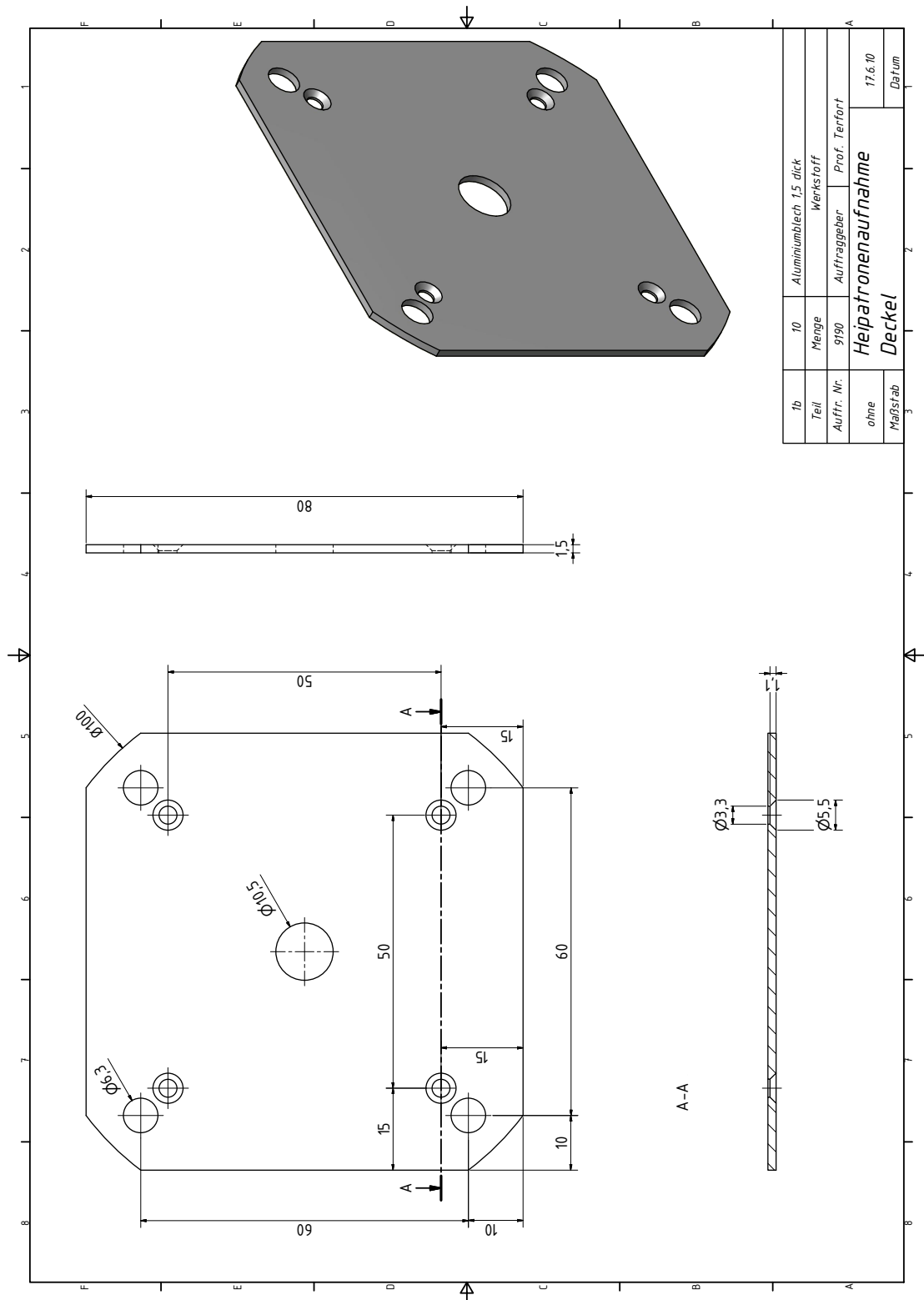


Anhang A9: Schlaucholive zur Verbindung mit den Kühlschläuchen.

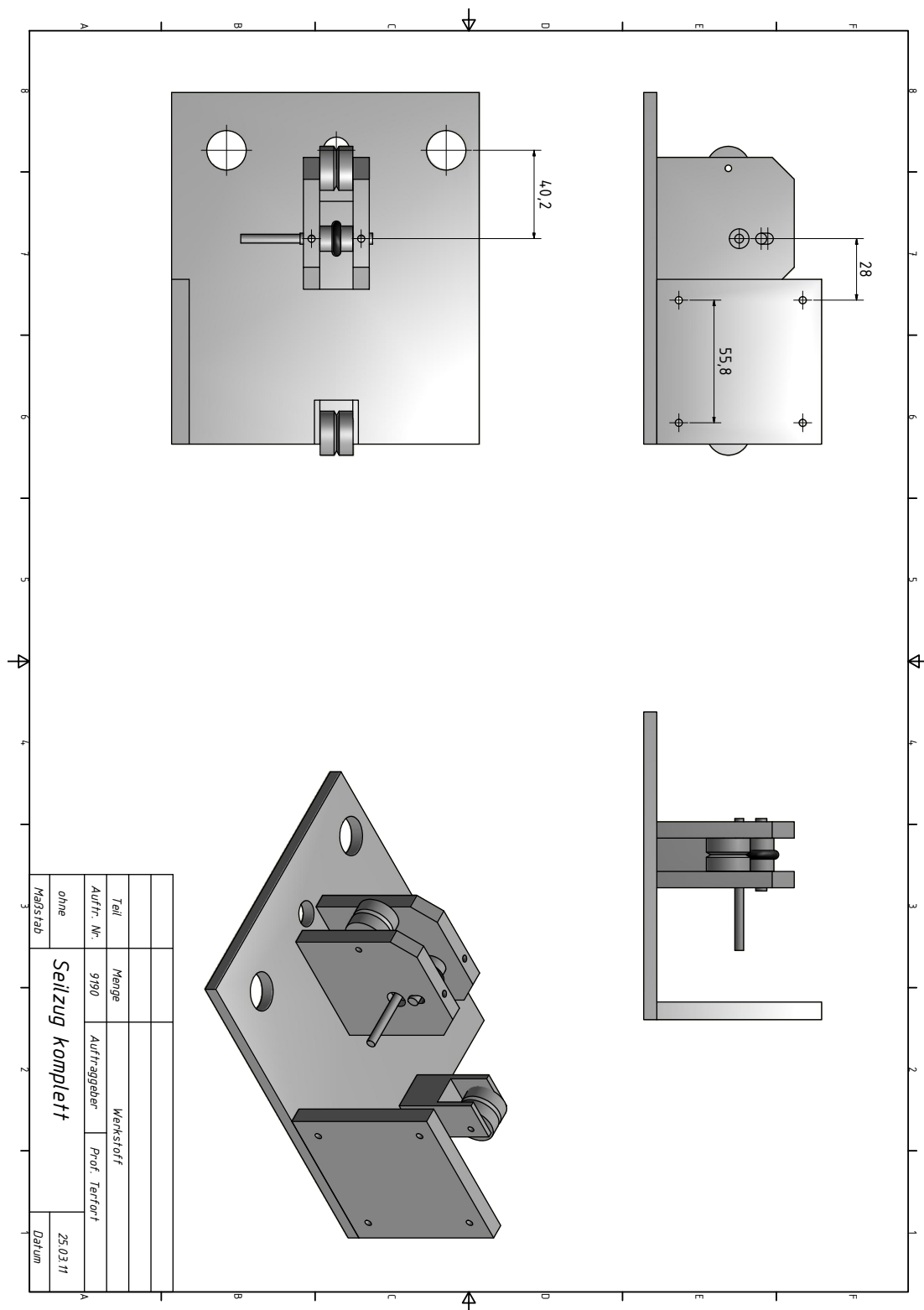


Anhang A9: Grundplatte einer Heizzone.

7 Anhang A: Technische Zeichnungen

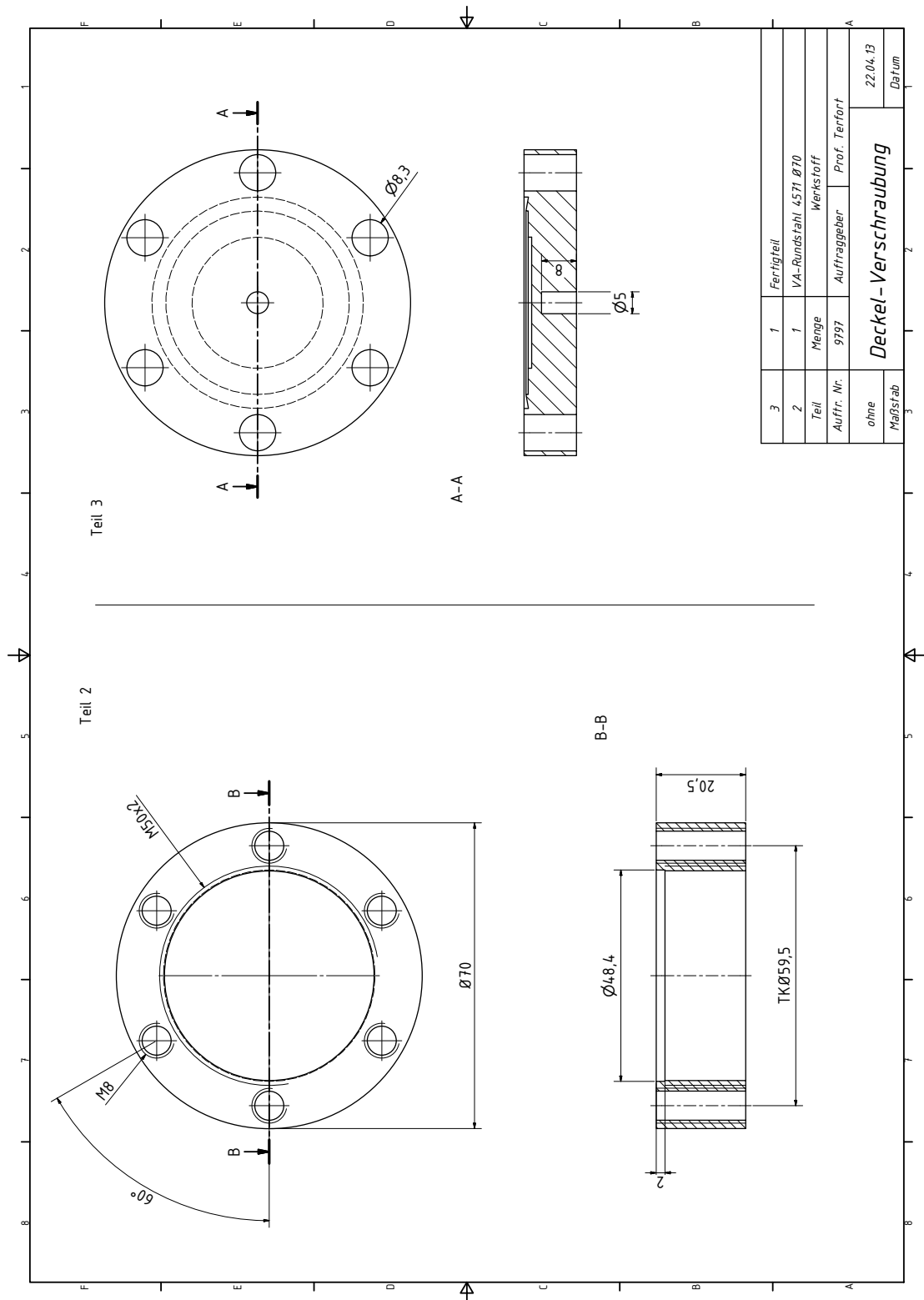


Anhang A10: Deckel einer Heizzone.



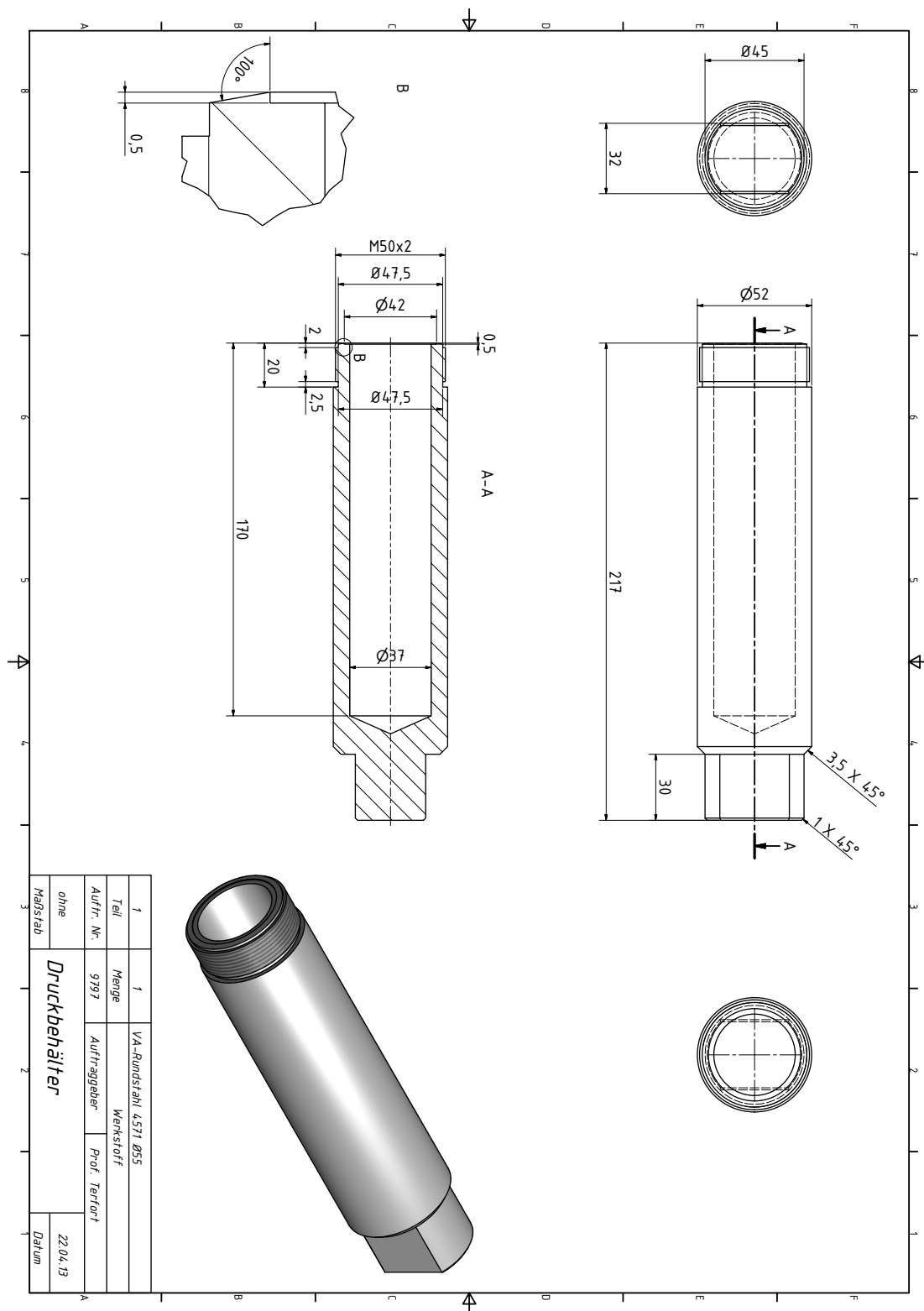
Anhang A11: Plattform für Motor und Seilzug.

7 Anhang A: Technische Zeichnungen



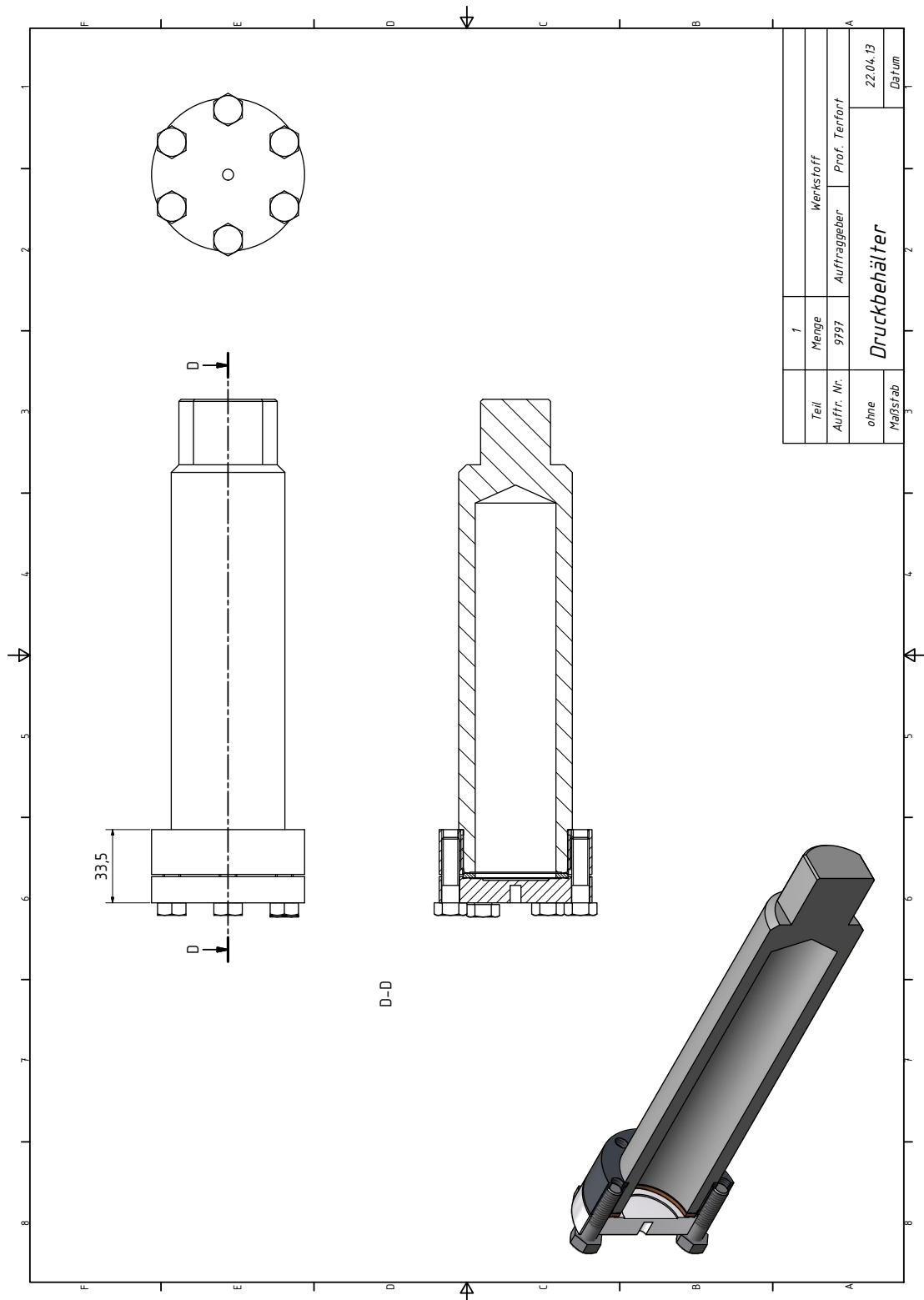
Anhang A12: Deckel des Druckbehälters für Feststoffreaktionen.





Anhang A13: Körper des Druckbehälters.

7 Anhang A: Technische Zeichnungen

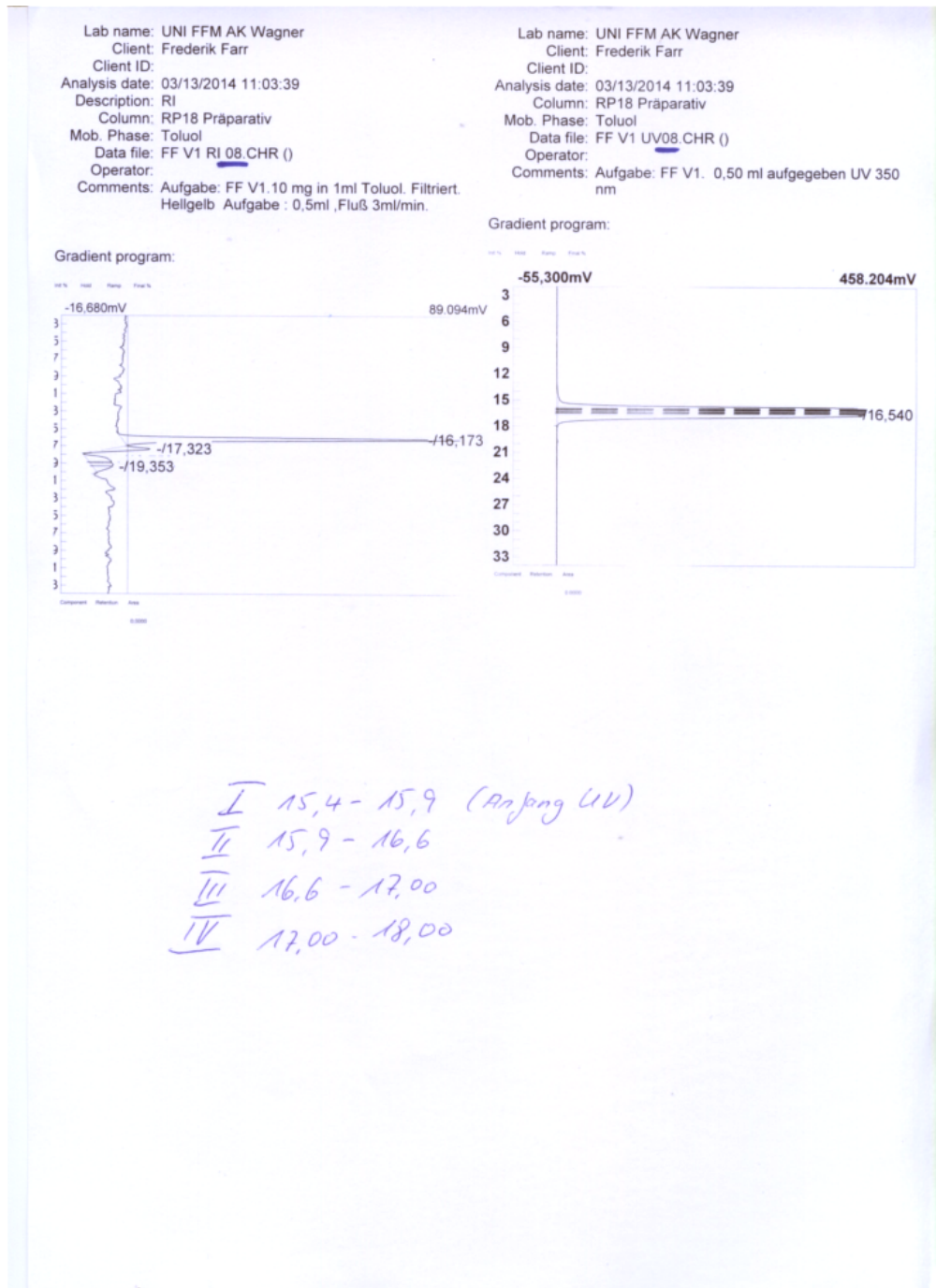


1	Werkstoff	
Teil	Menge	Auftraggeber
Aufr. Nr.	9797	Prof. Terfort
ohne	Druckbehälter	
Maßstab	22.04.13	
	Datum	

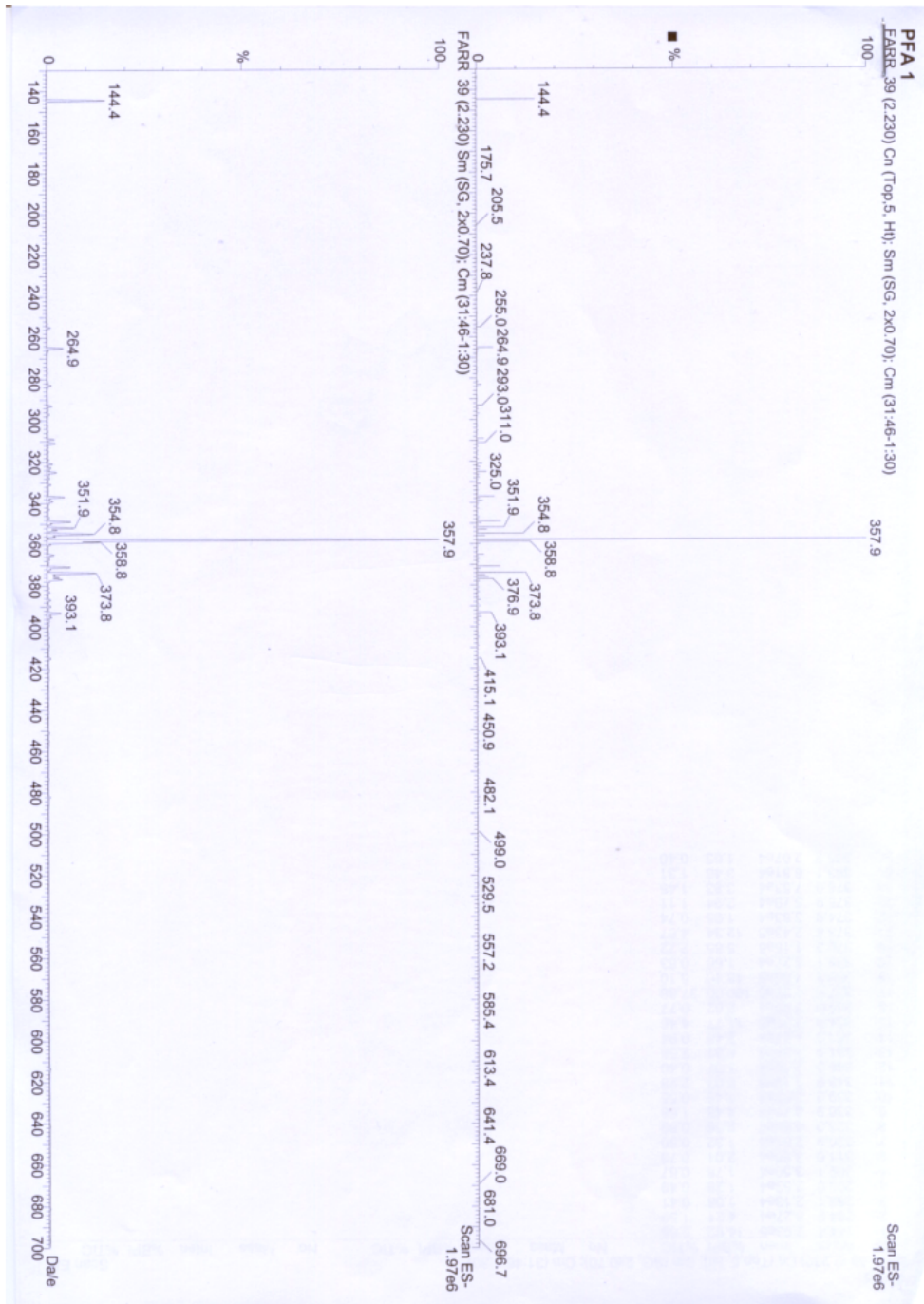
Anhang A14: Verschluss des Druckbehälters.

## **8 Anhang B: Chromatogramme und Spektren**

8 Anhang B: Chromatogramme und Spektren

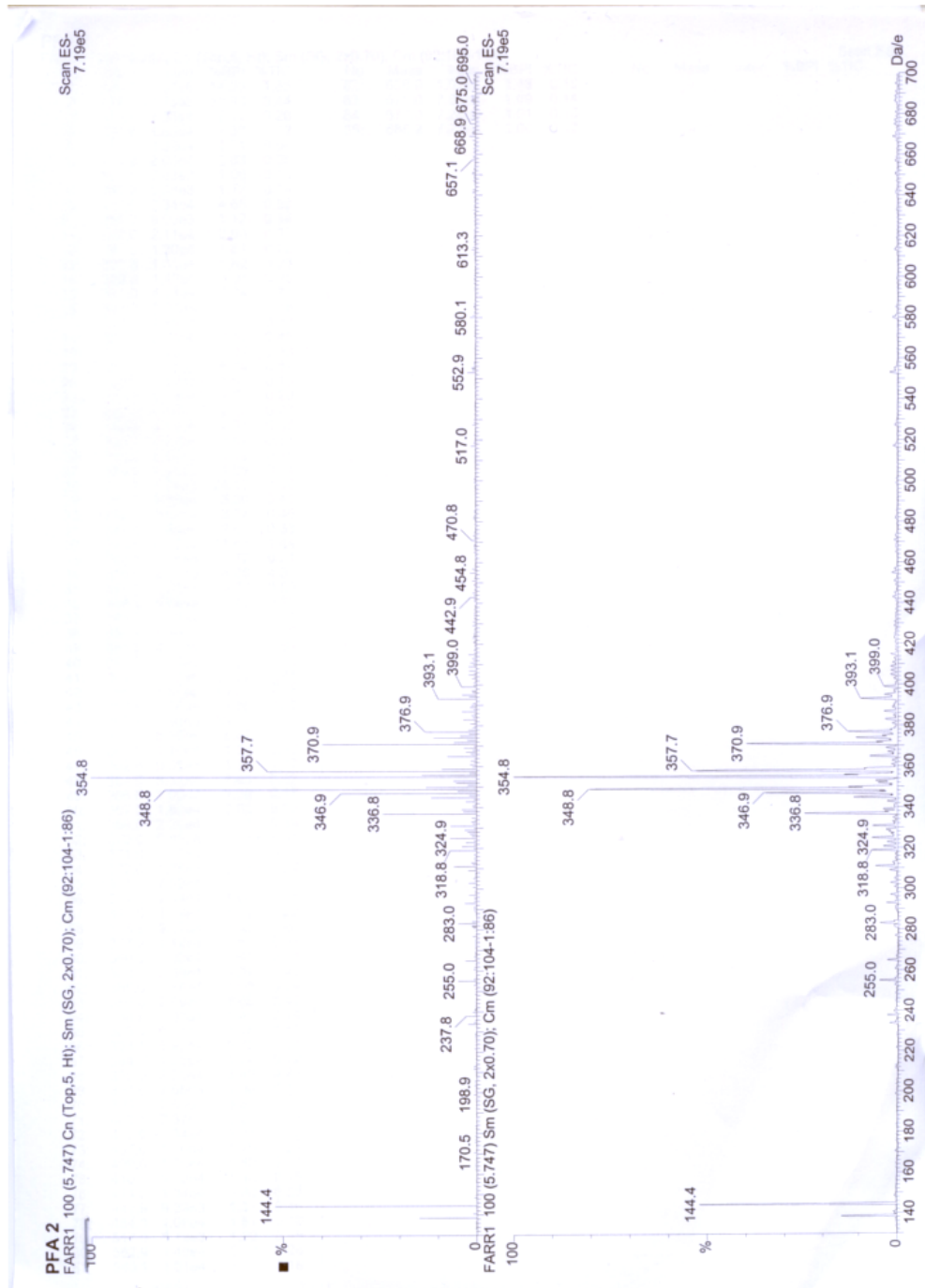


Anhang B1: HPLC Chromatogramm von Perfluoranthracen. Signalausgabe des Brechungsindex-Detektors (links) und des UV-Vis-Detektors (rechts). Vier Fraktionen wurden isoliert.

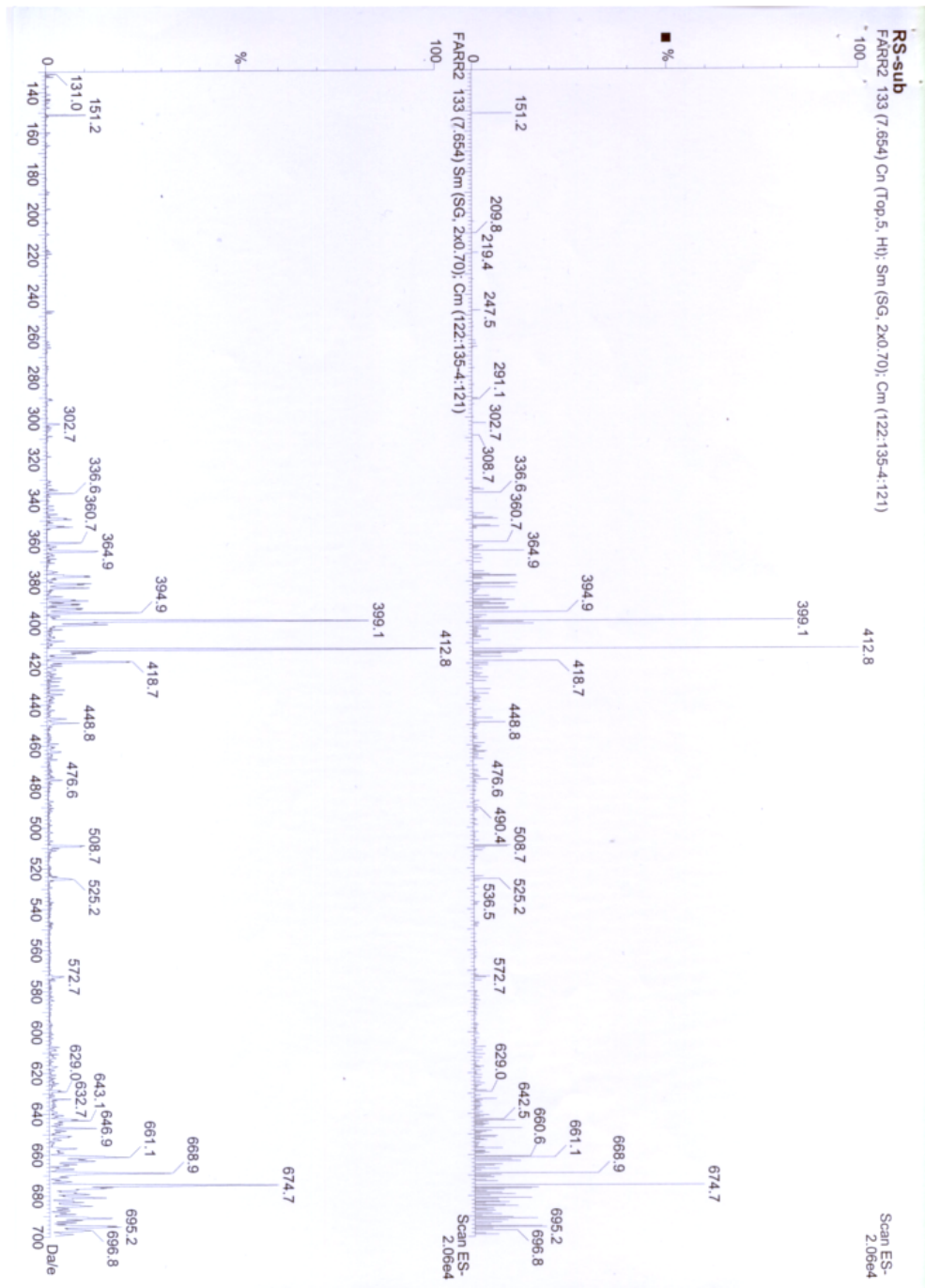


Anhang B2: ESI-Massenspektrum von Perfluoranthracen vor dem Erwärmen.

8 Anhang B: Chromatogramme und Spektren

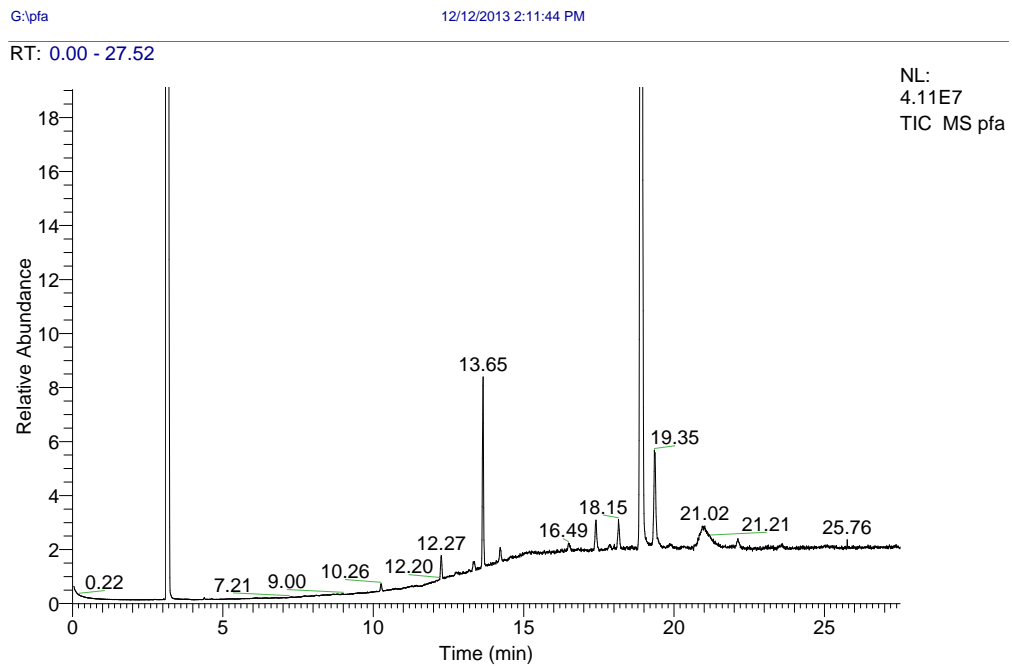


Anhang B3: ESI-Massenspektrum von Perfluoranthracen nach dem Erwärmen.

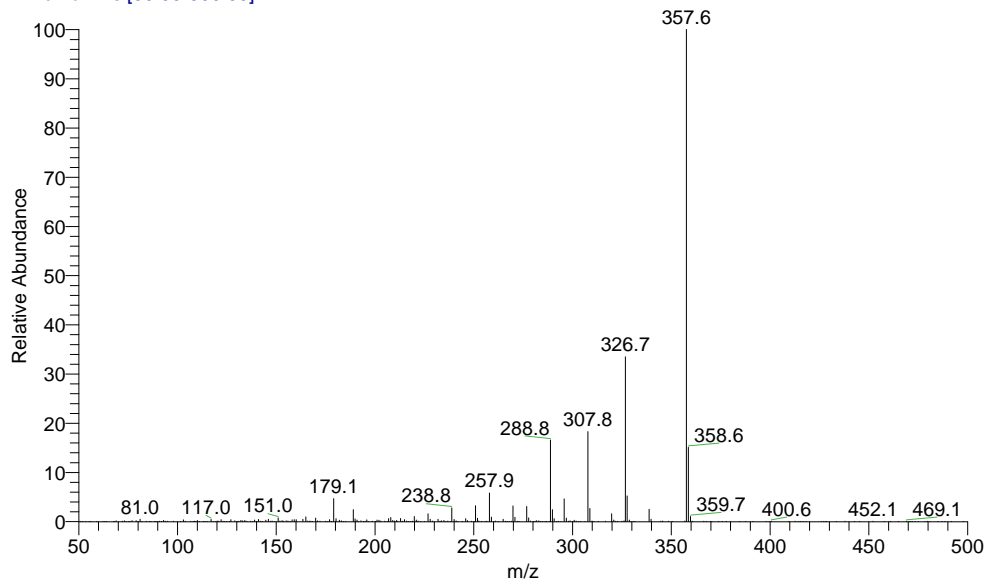


Anhang B4: ESI-Massenspektrum des dunklen Rückstandes der Sublimation des erwärmten Perfluoranthracens.

## 8 Anhang B: Chromatogramme und Spektren



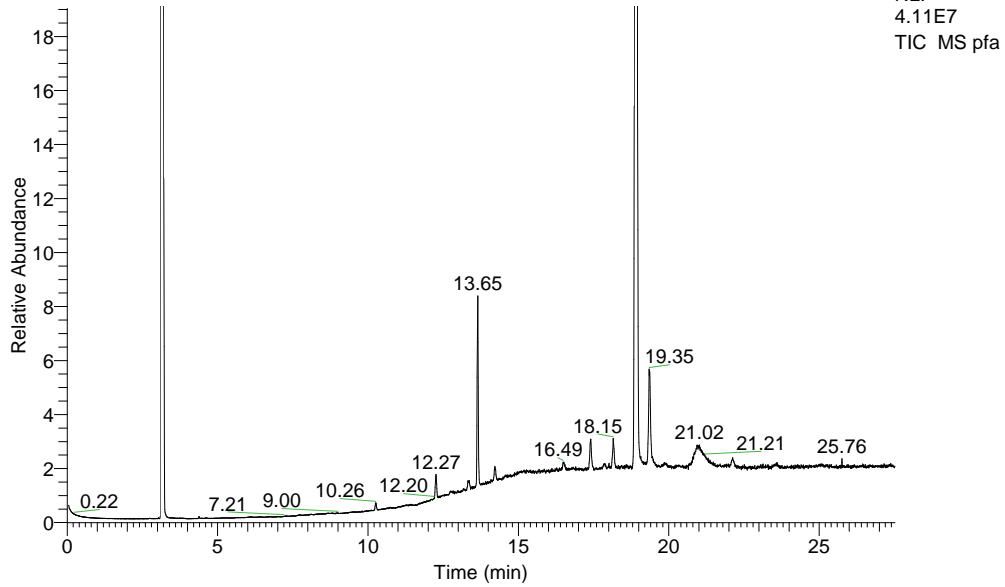
pfa #2393 RT: 18.91 AV: 1 NL: 1.57E7  
T: + c Full ms [50.00-500.00]



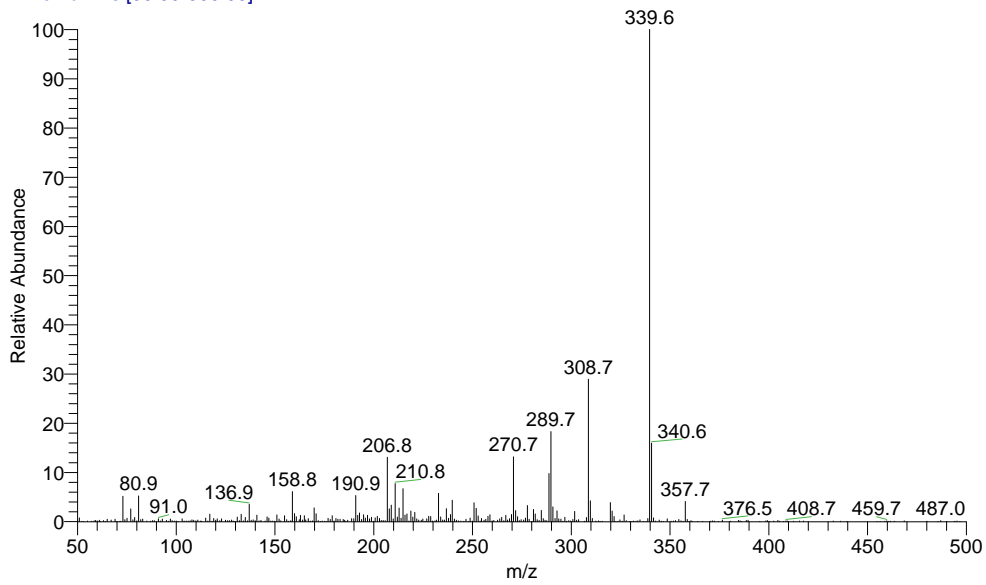
Anhang B5: Totalionenstrom-Chromatogramm von Perfluoranthracen (oben).  
Massenspektrum des Peaks der Retentionszeit 18,91 min (unten).



RT: 0.00 - 27.52

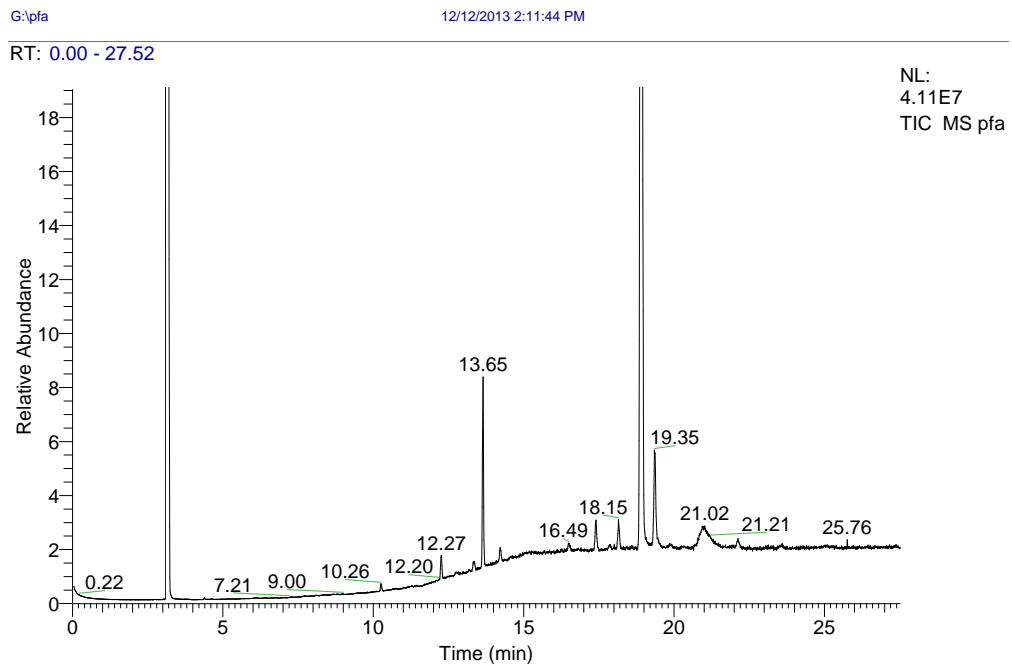


pfa #2451 RT: 19.35 AV: 1 NL: 5.65E5  
T: + c Full ms [50.00-500.00]

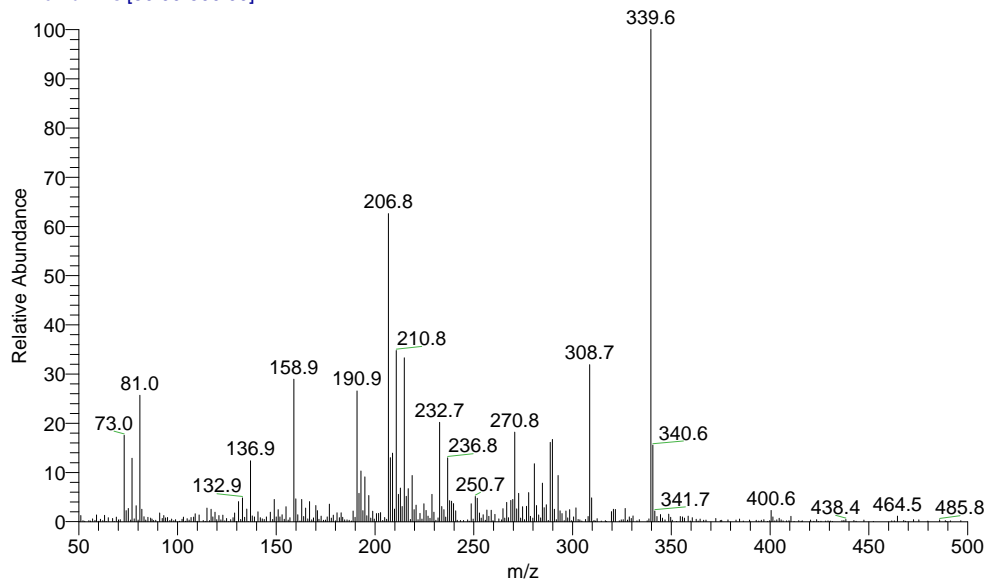


Anhang B6: Totalionenstrom-Chromatogramm von Perfluoranthracen (oben).  
Massenspektrum des Peaks der Retentionszeit 19,35 min (unten).

## 8 Anhang B: Chromatogramme und Spektren



pfa #2293 RT: 18.14 AV: 1 NL: 1.17E5  
T: + c Full ms [50.00-500.00]



Anhang B7: Totalionenstrom-Chromatogramm von Perfluoranthracen (oben).  
Massenspektrum des Peaks der Retentionszeit 18,14 min (unten).

## 9 Bibliographie

- [1] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1992.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage*. deGruyter, 1995.
- [3] P. A. Tipler and G. Mosca. *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. Spektrum Akademischer Verlag, 2005.
- [4] T. Jenkins. A brief history of ... semiconductors. *Physical Education*, 40:430, 2005.
- [5] J. Koenigsberger and J. Weiss. Über die thermoelektrischen Effekte (Thermokräfte, Thomsonwärme) und die Wärmeleitung in einigen Elementen und die Verbindungen über die experimentelle Prüfung der Elektronentheorien. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 35:1–46, 1911.
- [6] E. J. Lilienfeld. *Method and apparatus for controlling electric current*. US1745175, 1925.
- [7] E. J. Lilienfeld. *Device for controlling electric current*. US1900018, 1928.
- [8] R. G. Arns. The other transistor: early history of the metal-oxide semiconductor field-effect transistor. *Engineering Science and Education Journal*, 7:233–240, 1998.
- [9] A. H. Wilson. The theory of Electronic Semi-Conductors. *Proceedings of the Royal Society A*, 133:458–491, 1931.
- [10] L. Lukasiak and A. Jakubowski. History of Semiconductors. *Journal of Telecommunications and Information Technology*, 1:3, 2010.
- [11] W. G. Pfann. Zone Melting. *Science*, 135:1101–1109, 1962.
- [12] J. Bardeen and W. H. Brattain. *Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials*. US2524035, 1948.
- [13] W. Shockley. *Circuit element utilizing semiconductive material*. US2569347, 1948.
- [14] M. M. Atalla, E. Tannenbaum, and E. J. Scheibner. Stabilization of Silicon Surfaces by Thermally Grown Oxides. *The Bell System Technical Journal*, 38:749–783, 1959.
- [15] D. Kahng. *Electric field controlled semiconductor device*. US3102230, 1960.

## 9 Bibliographie

- [16] U. Hilleringmann. *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*. Vieweg + Teubner, 2008.
- [17] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivates of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16:578–580, 1977.
- [18] W. Clemens and W. Fix. Vom organischen Transistor zum Plastik Chip. *Physik Journal*, 2:31–36, 2003.
- [19] M. Schwoerer and H. C. Wolf. Flach, flexibel und organisch. *Physik Journal*, 7:29–32, 2008.
- [20] W. Brütting and W. Rieß. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Physik Journal*, 7:33–38, 2008.
- [21] W. Brütting and Ch. Adachi, editors. *Introduction to the Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VHC, 2005.
- [22] C. Hamann. Organische Halbleiter. *physica status solidi*, 12:483–532, 1965.
- [23] H. Spanggaard and F. C. Krebs. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83:125–146, 2004.
- [24] M. Volmer. 10. Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehung zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung. *Annalen der Physik*, 345:775–796, 1913.
- [25] N. Karl and K.-H. Probst. Studies on the Efficiency of Purification by Various Zone Refining Devices Using the System Anthracene-Phenanzine. Suggestion of a Critical Standard Test. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 11:155–171, 1970.
- [26] N. Karl. Organic Semiconductors: Purification and Crystal Growth. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 171:157–177, 1989.
- [27] P. W. Bridgman. *Crystals and their manufacture*. US1793672, 1926.
- [28] G. Hesse and H. Schildknecht. Mikro-Zonenschmelzverfahren zur Reinigung organischer Substanzen. *Angewandte Chemie*, 68:641–643, 1956.
- [29] A. R. McGhie, A. M. Voshchenkov, P. J. Reucroft, and M. M. Labes. Comparism of the Purity and Perfection of Vapor- and Melt-Grown Anthracen Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 48:168–190, 1968.
- [30] P. W. Alexander, A. R. Lacey, and L. E. Lyons. Absorption and Luminescence Origins in Anthracene Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 34:2200–2201, 1961.

- [31] N. Geacintov and M. Pope. Photogeneration of Charge Carriers in Anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, 45:3884–3885, 1966.
- [32] N. Geacintov and M. Pope. Generation of Charge Carriers in Anthracene with Polarized Light. *The Journal of Chemical Physics*, 47:1194–1195, 1967.
- [33] M. Pope and J. Burgos. Autoionization and Exciton Annihilation in Anthracene. *Molecular Crystals*, 3:215–226, 1967.
- [34] M. Pope. Charge-transfer exciton state, ionic energy levels, and delayed fluorescence in anthracene. *Molecular Crystals*, 4:183–190, 1968.
- [35] N. Wotherspoon. Fluorescence Modulation in Anthracene by Singlet Exciton-Trapped Hole Interaction. *Chemical Physical Letters*, 5:453–455, 1970.
- [36] M. Pope and J. Burgos. Singlet Exciton-Trapped Carrier Interaction in Anthracene. *Chemical Physical Letters*, 12:140–143, 1971.
- [37] D. R. Rosseinsky, R. A. Hann, and A. J. Axon. Semiconductor Properties of Crystalline Anthracene. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 70:1982–1990, 1974.
- [38] A. G. Chynoweth and W. G. Schneider. The Photoconductivity of Anthracene. I. *Journal of Chemical Physics*, 22:1021–1028, 1954.
- [39] M. Sano, M. Pope, and H. Kallmann. Electroluminescence and Band Gap in Anthracene. *Journal of Chemical Physics*, 43:2920–2921, 1965.
- [40] N. Geacintov and M. Pope. Low-Lying Valence Band States and Intrinsic Photoconductivity in Crystalline Anthracene and Tetracene. *The Journal of Chemical Physics*, 50:814–822, 1969.
- [41] D. F. Williams and M. Schadt. dc and Pulsed Electroluminescence in Anthracene and Doped Anthracene Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 53:3480–3487, 1970.
- [42] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante. Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 38:2042–2043, 1963.
- [43] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48:183–185, 1986.
- [44] H. Koezuka, A. Tsumura, and T. Ando. Field-effect transistor with polythiophene thin films. *Synthetic Metals*, 18:699–704, 1987.
- [45] J. H. Burroughes, C. A. Jones, and R. H. Friend. New Semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, 335:137–141, 1988.

## 9 Bibliographie

- [46] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, and F. Garnier. A Field-Effect Transistor Based on Conjugated Alpha-Sexithienyl. *Solid State Communications*, 72:381–384, 1989.
- [47] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51:913–915, 1987.
- [48] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen. Electroluminescence of doped organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 65:3610–3616, 1989.
- [49] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539–541, 1990.
- [50] D. Braun and A. J. Heeger. Visible light emission from semiconductor polymer diodes. *Applied Physics Letters*, 58:1982–1984, 1991.
- [51] Z. Bao, J. A. Rogers, and H. E. Katz. Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices. *Journal of Materials Chemistry*, 9:1895–1904, 1999.
- [52] J. E. Anthony. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, 47:452–483, 2008.
- [53] S. R. Forrest. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428:911–918, 2004.
- [54] A. Mishra and P. Bäuerle. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angewandte Chemie International Edition*, 51:2020–2067, 2012.
- [55] S. Kola, J. Sinha, and H. E. Katz. Organic Transistors in the New Decade: Towards n-Channel, Printed and Stabilized Devices. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50:1090–1120, 2012.
- [56] A. M. Murphy and J. M. J. Frechet. Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors. *Chemical Reviews*, 107:1066–1096, 2007.
- [57] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu. Semiconducting pi-Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chemical Reviews*, 112:2208–2267, 2012.
- [58] A. Facchetti. Semiconductors for organic transistors. *Materials Today*, 10:28–37, 2007.
- [59] B. J. Jung, N. J. Tremblay, M.-L. Yeh, and H. E. Katz. Molecular Design and Synthetic Approaches to Electron-Transporting Organic Transistor Semiconductors. *Chemistry of Materials*, 23:568–582, 2011.

- [60] W. Wu, Y. Liu, and D. Zhu. pi-Conjugated molecules with fused rings for organic field-effect transistors: design, synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 39:1489–1502, 2010.
- [61] B. Walker, C. Kim, and T.-Q. Nguyen. Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 23:470–482, 2011.
- [62] V. Coropceanu, J. Cornil, D. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Bredas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews*, 107:926–952, 2007.
- [63] Y. Shirota and H. Kageyama. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chemical Reviews*, 107:953–1010, 2007.
- [64] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, and Y. Roichman. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review. *Advanced Materials*, 21:2741–2761, 2009.
- [65] W. Fix. Elektronik von der Rolle. *Physik Journal*, 7:47–50, 2008.
- [66] K. Leo, J. Blochwitz-Nimoth, and O. Langguth. Vom Handy bis zum Fernseher. *Physik Journal*, 7:39–42, 2008.
- [67] N. T. Kalyani and S. J. Dhoble. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:2696–2723, 2012.
- [68] H. Sasabe and J. Kido. Development of high performance OLEDs for general lighting. *Journal of Materials Chemistry C*, 1:1699–1707, 2013.
- [69] B. Minaev, G. Baryshnikov, and H. Agren. Principles of phosphorent organic light emitting devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:1719–1758, 2014.
- [70] J. W. Park, D. C. Shin, and S. H. Park. Large-area Oled lightings and their applications. *Semiconductor Science and Technology*, 26:034002, 2011.
- [71] B. Lüssem, M. Riede, and K. Leo. Doping of organic semiconductors. *Physica Status Solidi A*, 210:9–43, 2013.
- [72] H. Sasabe and J. Kido. Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting. *Chemistry of Materials*, 23:621–630, 2011.
- [73] Y. Lin, Y. Li, and X. Zhan. Small Molecule semiconductor for high-efficiency organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews*, 41:4089–4380, 2012.
- [74] R. Sondergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today*, 15:36–49, 2012.

## 9 Bibliographie

- [75] M. Manceau, D. Angmo, M. Jorgensen, and F. C. Krebs. ITO-free flexible polymer solar cells: From small model devices to roll-to-roll processed large modules. *Organic Electronics*, 12:566–574, 2011.
- [76] M. Helgensen, R. Sondergaard, and F. C. Krebs. Advanced Materials and processes for polymer solar cell devices. *Journal of Materials Chemistry*, 20:36–60, 2010.
- [77] A. Facchetti. pi-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. *Chemistry of Materials*, 23:733–758, 2011.
- [78] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, and S. P. Williams. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 22:3839–3856, 2010.
- [79] H. Zhou, L. Yang, and W. You. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules*, 45:607–632, 2012.
- [80] A. C. Mayer, S. R. Scully, M. W. Rowell, and M. D. McGehee. Polymer-based solar cells. *Materials Today*, 10:28–33, 2007.
- [81] M. M. Ling and Z. Bao. Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors. *Chemistry of Materials*, 16:4824–4840, 2004.
- [82] Y. Zhao, Y. Guo, and Y. Lui. 25th Anniversary Article: Recent Advances in n-Type and Ambipolar Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 25:5372–5391, 2013.
- [83] S. Jacob, S. Abdinia, M. Benwadih, J. Bablet, I. Chartier, R. Gwoziecki, E. Cantatore, A. H. M. van Roermund, L. Maddiona, F. Tramontana, G. Maiellaro, L. Mariucci, M. Rapisarda, G. Palmisano, and R. Coppard. High performance printed N and P-type OTFTs enabling digital and analog complementary circuits on flexible plastic substrate. *Solid-State Electronics*, 84:167–178, 2013.
- [84] G. Horowitz. Organic Field-Effect Transistor. *Advanced Materials*, 10:365–377, 1998.
- [85] C. Reese, M. Roberts, M. m. Ling, and Z. Bao. Organic thin film transistors. *Materials Today*, 7:20–27, 2005.
- [86] T. Hasegawa and J. Takeya. Organic field-effect transistors using single crystals. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10:024314, 2009.
- [87] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chen, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend. General Observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434:194–199, 2005.
- [88] M. L. Tang and Z. Bao. Halogenated Materials as Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials*, 23:446–455, 2011.



- [89] Q. Meng, H. Dong, W. Hu, and D. Zhu. Recent progress of high performance organic thin film field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 21:11708–11721, 2011.
- [90] Y. Wen and Y. Lui. Recent Progress in n-Channel Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials*, 22:1331–1345, 2010.
- [91] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, and S. Tokito. Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junction and Complementary Circuits with Pentacene. *Journal of the American Chemical Society*, 126:8138–8140, 2004.
- [92] S. R. Forrest. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chemical Reviews*, 97:1793–1896, 1997.
- [93] J. E. Northrup. Surface energetics and growth of pentacene. *Physical Review B*, 66:121404, 2002.
- [94] J. Park, J.-H. Bae, W.-H. Kim, S.-D. Lee, J. S. Gwag, D. W. Kim, J. C. Noh, and J. S. Choi. The surface energy-dictated initial growth of a pentacene film on a polymeric adhesion layer for field-effect transistors. *Solid State Electronics*, 54:1650–1656, 2010.
- [95] F. J. M. z. Heringdorf, M. C. reuter, and R. M. Tromp. Growth dynamics of pentacene thin films. *Nature*, 412:517–520, 2001.
- [96] S. Liu, W. M. Wang, A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao. Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Application. *Advanced Materials*, 21:1217–1232, 2009.
- [97] A. L. Briseno, S. C.B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao. Patterning organic single-crystal transistor arrays. *Nature*, 444:913–917, 2006.
- [98] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, and N. Tanigaki. Polymer field-effect transistor by a drawing method. *Applied Physics Letters*, 84:4608–4610, 2004.
- [99] M. A. Baklar, F. Koch, A. Kumar, E. B. Domingo, M. Campoy-Quiles, K. Feldmann, L. Yu, P. Wobkenberg, J. Ball, R. M. Wilson, I. McCulloch, T. Kreouzis, M. Heeney, T. Antopoulos, P. Smith, and N. Stingelin. Solid-State Processing of Organic Semiconductors. *Advanced Materials*, 22:3942–3947, 2010.
- [100] L. Zhang, C. a. Di, G. Yu, and Y. Liu. Solution processed organic field-effect transistors and their application in printed logic circuits. *Journal of Materials Chemistry*, 20:7059–7073, 2010.

## 9 Bibliographie

- [101] S. R. Saudari, Y. J. Lin, Y. Lai, and C. R. Kagan. Device Configurations for Ambipolar Transport in Flexible, Pentacene Transistors. *Advanced Materials*, 22:5063–5068, 2010.
- [102] D. Choi, B. Ahn, S. H. Kim, K. Hong, M. Ree, and C. E. Park. High-Performance Triisopropylsilylethynyl Pentacene Transistors via Spin Coating with a Crystallization-Assisting Layer. *Applied Materials and Interfaces*, 4:117–122, 2012.
- [103] H. S. Lee, D. Kwak, W. H. Lee, J. H. Cho, and K. Cho. Self-Organization Characteristics of Soluble Pentacene on Wettability-Controlled Patterned Substrate for Organic Field-Effect Transistors. *Journal of Physical Chemistry C*, 114:2329–2333, 2010.
- [104] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, and A. Dodabalapur. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature*, 404:478–481, 2000.
- [105] J. h. Lee, T. Sagawa, and S. Yoshikawa. Morphological and topographical characterizations in spray coated organic solar cells using an additional solvent spray deposition. *Organic Electronics*, 12:2165–2173, 2011.
- [106] J. W. Owen, N. A. Azarova, M. A. Loth, M. Paradinas, M. Coll, C. Ocal, J. E. Anthony, and O. D. Jurchescu. Effect of Processing Parameters on Performance of Spray-Deposited Organic Thin-Film Transistors. *Journal of Nanotechnology*, 2011:914510, 2011.
- [107] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, Kumai R, and T. Hasegawa. Inkjet printing of single-crystal films. *Nature*, 475:364–367, 2011.
- [108] P. Lui, Y. Wu, Y. Li, B. S. Ong, and S. Zhu. Enabling Gate Dielectric Design for All Solution-Processed, High-Performance, Flexible Organic Thin-Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 128:4554–4555, 2006.
- [109] T. Minari, M. Kano, T. Miyadera, S.-D. Wang, and Y. Aoyagi. Selective organization of solution-processed organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 92:173301, 2008.
- [110] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, and T. Pakula. Uniaxial Alignment of the Columnar Super-Structure of a Hexa (Alkyl) Hexa-perihexabenzocoronene on Untreated Glass by Simple Solution Processing. *Journal of the American Chemical Society*, 125:1682–1683, 2003.
- [111] C. M. Duffy, J. W. Andreasen, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, M. Ando, T. Minakata, and H. Sirringhaus. High-Mobility Aligned Pentacene Films Grown by Zone-Casting. *Chemistry of Materials*, 20:7252–7259, 2008.

- [112] G. Giri, E. Verploegen, S. C. B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D. H. Kim, S. Y. Lee, H. A. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, and Z. Bao. Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain. *Nature*, 480:504–508, 2011.
- [113] Y. Diao, B. C.-K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao. Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains. *Nature Materials*, 12:665–671, 2013.
- [114] H. Sirringhaus. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 17:2411–2425, 2005.
- [115] A. Amassian, V. A. Pozdin, R. Li, D.-M. Smilgies, and G. G. Malliaras. Solvent vapor annealing of an insoluble molecular semiconductor. *Journal of Materials Chemistry*, 20:2623–2629, 2010.
- [116] D. J. Masecaro, M. E. Thompson, Smith H. I, and V. Bulovic. Forming oriented crystals from amorphous thin films on patterned substrates via solvent-vapor annealing. *Organic Electronics*, 6:211–220, 2005.
- [117] M. Treier J.-B. Arlin, C. Ruzie, Y. H. Geerts, V. Lemaure, J. Cornil, and P. Samori. Ambipolar organic field-effect transistors with balanced mobilities through solvent-vapor annealing induced phase-separation of b-component mixtures. *Journal of Materials Chemistry*, 22:9509–9512, 2012.
- [118] T. Shimada. Post-processing of spin-coated organic thin films in solvent vapors: Vapor pressure monitoring by infrared absorption and the effect of electric fields. *Thin Solid Films*, 515:1568–1572, 2006.
- [119] B. Bräuer, R. Kukreja, A. Virkar, H. B. Akkerman, A. Fognini, T. Tylliszczak, and Z. Bao. Carrier mobility in pentacene as a function of grain size and orientation derived from scanning transmission X-ray microscopy. *Organic Electronics*, 12:1936–1942, 2011.
- [120] D. Hertel and H. Bässler. Photoleitung in Polymeren. *Physik Journal*, 5:39–45, 2006.
- [121] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Vieweg + Teubner, 2007.
- [122] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2011.
- [123] P. Petelenz and G. Mazur. Band gap and binding energies of charge-transfer excitons in organic molecular crystals. *Chemical Physics Letters*, 301:223–227, 1999.

## 9 Bibliographie

- [124] E. F. Valeev, C. Coropceanu, D. A. da Silva Filho, S. Salaman, and J.-L. Brédas. Effect of Electronic Polarization on Charge-Transport Parameters in Molecular Organic Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, 128:9882–9886, 2006.
- [125] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil. Organic Semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99:5804–5809, 2002.
- [126] T. Sakanoue and H. Sirringhaus. Band-like temperature dependance of mobility in a solution-processed organic semiconductor. *Nature Materials*, 9:736–740, 2010.
- [127] N. Karl. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 133:649–657, 2003.
- [128] W. Warta, R. Stehle, and N. Karl. Ultrapure, High Mobility Organic Photoconductors. *Applied Physics A*, A36:163–170, 1985.
- [129] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson. Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 93:086602, 2004.
- [130] T. Vehoff, B. Baumeier, A. Troisi, and D. Andrienko. Charge Transport in Organic Crystals: Role of Disorder and Topological Connectivity. *Journal of the American Chemical Society*, 132:11702–11708, 2010.
- [131] S. Efrima and H. Metiu. The temperature dependence of the electron mobility in molecular crystals. *Chemical Physics Letters*, 60:226–231, 1979.
- [132] G. Paasch, T. Lindner, and S. Scheinert. Variable range hopping as possible origin of a universal relation between conductivity and mobility in disordered organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 133:649–657, 2002.
- [133] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald. Charge transport in organic crystals: Theory and modelling. *Physica Status Solidi B*, 248:511–528, 2011.
- [134] T. A. Madison, A. G. Gagorik, and G. R. Hutchison. Charge Transport in Imperfect Organic Field Effect Transistors: Effects of Charge Traps. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:11852–11858, 2012.
- [135] L. G. Kaake, P. F. Barbara, and X.-Y. Zhu. Intrinsic Charge Trapping in Organic and Polymeric Semiconductors: A Physica Chemistry Perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1:628–635, 2010.
- [136] H. Sirringhaus. Reliability of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 21:3859–3873, 2009.
- [137] L. Li, G. Meller, and H. Kosina. Influence of traps on charge transport in organic semiconductors. *Solid-State Electronics*, 51:445–448, 2007.

- [138] R. Schmechel and H. v. Seggern. Electronic traps in organic transport layers. *Physica Status Solidi A*, 201:1215–1235, 2004.
- [139] T. P. Nguyen. Defect analysis in organic semiconductors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9:198–203, 2006.
- [140] A. Voloshenko, K. J. Tan, C. Kloc, O. Lev, M. Shelkov, S. Sladkevich, P. V. Prikhodchenko, and j. Gun. Mass spectrometric analysis of impurities in crystalline organic semiconductors. *Organic Electronics*, 14:378–388, 2013.
- [141] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, and R. E. F. Einerhand. stability of n.type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. *Synthetic Metals*, 87:53–59, 1997.
- [142] B. M. Medina, D. Beljonne, H.-J. Egelhaaf, and J. Gierschner. Effect of fluorination on the electronic structure and optical excitations of pi-conjugated molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 126:111101, 2007.
- [143] Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown. New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistor. *Journal of the American Chemical Society*, 120:207–208, 1998.
- [144] Y.-C. Chang, M.-Y. Kuo, C.-P. Chen, H.-F. Lu, and I. Chao. On the Air Stability of n-Channel Organic Field-Effect Transistors: A Theoretical Study of Adiabatic Electron Affinities of Organic Semiconductors. *Journal of Physical Chemistry A*, 114:11595–11601, 2010.
- [145] M. L. Tang, J. H Oh, A. D. Reichardt, and Z. Bao. Chlorination: A General Route toward Electron Transport in Organic Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, 131:3733–3740, 2009.
- [146] M. Kaipo, M. Patzschke, H. Fliegl, F. Pichierri, and D. Sundholm. Effect of Fluorine Substitution on the Aromaticity of Polycyclic Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116:10257–10268, 2012.
- [147] S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, and Y. Taga. Perfluorinated Oligo(p-Phenylene)s: Efficient m-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*, 122:10240–10241, 2000.
- [148] Y. Xie, H. F. Schaefer III, and F. A. Cotton. The radical anions and the electron affinities of perfluorinated benzene, naphthalene and anthracene. *Chemical Communications*, 1:102–103, 2003.
- [149] X. Feng, Q. Li, J. Gu, F. A. Cotton, Y. Xie, and H. F. Schaefer III. Perfluorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Anthracene, Phenentrene, Pyene, Tetracene, Chrysene, and Triphenylene. *Journal of Physical Chemistry A*, 113:887–894, 2009.

## 9 Bibliographie

- [150] A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, and R. M. Jacobs. Optical properties of pentacene and perfluoropentacene thin films. *The Journal of Chemical Physics*, 127:194705, 2007.
- [151] M. C. R. Delgado, K. R. Pigg, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. Hernandez, J. T. L. Navarette, N. G. Martinelli, J. Cornil, R. S. Sanchez-Carrera, V. Coropceau, and J.-L. Bredas. Impact of Perfluorination on the Charge-Transport Parameters of Oligoacene Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 131:1502–1512, 2009.
- [152] P. W. Anderson, P. A. Lee, and M. Saitoh. Remarks on giant conductivity in TTF-TCNQ. *Solid State Communications*, 13:595–598, 1973.
- [153] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, and J. H. Perlstein. Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex. *Journal of the American Chemical Society*, 95:948–949, 1973.
- [154] M. Schwoerer and H. C. Wolf. *Organic Molecular Solids*. Wiley-VHC, 2007.
- [155] M. Rudloff. Dünne Schichten und Einkristalle neuer organischer Ladungstransferkomplexe. Doktorarbeit, Goethe Universität Frankfurt, 2013.
- [156] K. Reichenbacher, H. I. Suess, and J. Hulliger. Fluorine in crystal engineering - the little atom that could. *Chemical Society Reviews*, 34:22–30, 2005.
- [157] J. P. Gallivan and D. A. Dougherty. Can Lone Pairs Bind to a pi-System? The Water-Hexafluorobenzene Interaction. *Organic Letters*, 1:103–105, 1999.
- [158] C. R. Patrick and G. S. Prosser. A Molecular Complex of Benzene and Hexafluorobenzene. *Nature*, 4742:1021, 1960.
- [159] M. Evans. Charge-Charge Electrodynamics of the Benzene-Perfluorobenzene Complex. *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes*, 15:273–279, 1979.
- [160] F. P. Chen and P. N. Prasad. Triplet Exciton Emission of Octafluoronaphthalene Crystalline Complexes with Naphthalene and Durene. *Chemical Physics Letters*, 72:285–290, 1980.
- [161] J. C. Collings, K. P. Roscoe, E. G. Robins, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, S. J. Clark, and T. B. Marder. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering 8: structures of 1:1 complexes of hexafluorobenzene with fused-ring polycyclic aromatic hydrocarbons. *New Journal of Chemistry*, 26:1740–1746, 2002.
- [162] K. Broch, U. Heinemeyer, A. Hinderhofer, F. Anger, R. Scholz, A. Gerlach, and F. Schreiber. Optical evidence for intermolecular coupling in mixed films of pentacene and perfluoropentacene. *Physical Review B*, 83:245307, 2011.

- [163] J. C. Collings. The effect of fluorine substituents on the physical and structural properties of conjugated molecular materials, . Doktorarbeit, Durham University, 2002.
- [164] J. H. Williams. The Molecular Electric Quadrupole Moment and Solid-State Architecture. *Accounts of Chemical Research*, 26:593–598, 1993.
- [165] W. G. Pfann. Zone Melting. *International Materials Reviews*, 2:29–76, 1957.
- [166] W. R. Wilcox, R. Friedenber, and N. Back. Zone Melting of Organic Compounds. *Chemical Reviews*, 64:187–220, 1964.
- [167] K. Schwetlick. *Organikum*. Wiley-VCH, 2001.
- [168] H. Schildknecht and H. Vetter. Trennung organischer Mischkristalle durch Zonenschmelz-Fraktionieren. *Angewandte Chemie*, 23:723–726, 1959.
- [169] H. Schildknecht and U. Hopf. Präparatives Zonenschmelzen von flüssigen und festen Substanzen mit mehrstufigen Zonenschmelz-Apparaturen. *Chemie Ingenieur Technik*, 33:352–355, 1961.
- [170] K. Maas and H. Schildknecht. Ultramicro Zone Melting. *Analytica Chimica Acta*, 38:299–303, 1967.
- [171] J. H. Beynon and R. A. Saunders. Purification of organic materials by zone refining. *British Journal of Applied Physics*, 11:128–131, 1960.
- [172] H. Schildknecht. Zone Melting and Column Crystallization as Analytical Tools. *Analytica Chimica Acta*, 38:261–273, 1967.
- [173] I. H. Hong, K. J. Tan, M. Toh, H. Jiang, K. Zhang, and C. Kloc. Impurities in zone-refining anthracene crystals. *Journal of Crystal Growth*, 363:61–68, 2013.
- [174] F. Ordway. Zone Refiner with Temperature Control. *Analytical Chemistry*, 37:1178–1180, 1965.
- [175] G. J. Sloan and N. H. McGowan. Automatic Zone Refiner for Organic Compounds. *Review of Scientific Instruments*, 34:60–62, 1963.
- [176] O. A. Nelson and C. E. Senseman. Vapor Pressure Determinations on Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene, and Anthraquinone between Their Melting and Boiling Points. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14:58–62, 1922.
- [177] N. I. Wakayama, Y. Nakano, and Y. i. Mashiko. Improvement of Zone Melting Apparatus. I. Zone Melting Apparatus with a Device to Prevent Breakage of a Sample Tube. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46:2277–2279, 1973.
- [178] H. A. Schaeffer and R. Langfeld. *Werkstoff Glas: Alter Werkstoff mit großer Zukunft*. Springer Vieweg, 2014.

## 9 Bibliographie

- [179] C. J. Doherty and W. G. Pfann. The Problem of Tube Breakage in Zone Refining, and a Solution. *Separation Science*, 8:593–597, 1973.
- [180] H. Schildknecht and H. Vetter. Mikro-Zonenschmelzen im geschlossenen Röhrchen. *Angewandte Chemie*, 7:240–241, 1961.
- [181] G. Oneal. "Hot Finger" for Zone Refining Anthracene. *Review of Scientific Instruments*, 33:490–491, 1962.
- [182] A. R. Lacey and L. E. Lyons. Zone Refining of Anthracene. *Review of Scientific Instruments*, 34:309–310, 1963.
- [183] W. G. Pfann and H. C. Theurer. Applications of Zone Melting to Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, 32:1574–78, 1960.
- [184] N. Karl. Comparison of Different Methods for the Detection of ppm Impurities in Organic Molecular Crystals. *Journal of Crystal Growth*, 51:509–517, 1981.
- [185] M. H. Abraham. 100 years of chromatography – or is it 171? *Journal of Chromatography A*, 1061:113–114, 2004.
- [186] W. Gottwald. *GC für Anwender*. Wiley-VHC, 1995.
- [187] IUPAC. Nomenclature for Gas Chromatography. *Pure & Applied Chemistry*, 65:819–872, 1993.
- [188] A. T. James and A. J. P. Martin. Gas-liquid Partition Chromatography: the Separation and Micro-estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid. *Biochemistry Journal*, 50:679–690, 1952.
- [189] L. S. Ettre. The Development of Gas Chromatography. *Journal of Chromatography*, 112:1–26, 1975.
- [190] A. J. P. Martin and R. L. M. Synge. A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases. *Biochemistry Journal*, 35:1358–1368, 1941.
- [191] G. Hesse and B. Tschachotin. Adsorptionsanalyse von Gasen und Dämpfen. *Naturwissenschaften*, 30:387–392, 1942.
- [192] Keith D. Bartle and Peter Myers. History of gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21:547–557, 2002.
- [193] H. J. Cortes, B. Willford, J. Luong, and M. Pursch. Comprehensive two dimensional gas chromatography review. *Journal of Separation Science*, 32:883–904, 2009.
- [194] F. J. Santos and M. T. Galceran. Modern developments in gas chromatography – mass spectrometric based environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1000:125–151, 2003.



- [195] S. D. H. Poynter and R. A. Shellie. High-speed, low-pressure gas chromatography – mass spectrometry for essential oil analysis. *Journal of Chromatography A*, 1200:28–33, 2008.
- [196] A. J. Kueh, P. J. Marriott, P. M. Wynne, and J. H. Vine. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to drug analysis in doping control. *Journal of Chromatography A*, 1000:109–124, 2003.
- [197] A. E. Schwaninger, M. R. Meyer, and H. H. Maurer. Chiral drug analysis using mass spectrometric detection relevant to research and practice in clinical and forensic toxicology. *Journal of Chromatography A*, 1269:122–135, 2012.
- [198] K. M. Van Geem, S. P. Pyl, M.-F. Reyniers, J. Vercammen, J. Beens, and G. B. Martin. On-line analysis of complex hydrocarbon mixtures using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1217:6623–6633, 2010.
- [199] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, and A. Klinkenberg. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Science*, 5:271–289, 1956.
- [200] M. J. E. Golay. Height equivalent to a theoretical plate of an open tubular column lined with a porous layer. *Analytical Chemistry*, 40:382–384, 1968.
- [201] R. P. W. Scott. A New Detector for Vapour-Phase Partition Chromatography. *Nature*, 176:793, 1955.
- [202] I. G. McWilliam. The Origin of the Flame Ionization Detector. *Chromatographia*, 17:241–243, 1983.
- [203] D. P. Duclos and W. M. Grounds. Flame Ionization Detector. *Review of Scientific Instruments*, 27:111–112, 1956.
- [204] I. G. McWilliam and R. A. Dewar. Flame Ionization Detector for Gas Chromatography. *Nature*, 181:760, 1958.
- [205] T. Holm. Aspects of the mechanism of the flame ionization detector. *Journal of Chromatography A*, 842:221–227, 1999.
- [206] R. C. Laos, R. S. Thomas, H. Oja, and L. Dubois. Application of a Gas Chromatograph-Mass Spectrometer-Data Processor Combination to the Analysis of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of Airborne Pollutants. *Analytical Chemistry*, 45:908–915, 1973.
- [207] A. D. Jorgensen, K. C. Picel, and V. C. Stamoudis. Prediction of Gas Chromatography Flame Ionization Detector Response Factors from Molecular Structures. *Analytical Chemistry*, 62:683–689, 1990.

## 9 Bibliographie

- [208] H. Yieru, Ou Qingyu, and Yu Weile. Characteristics of Flame Ionization Detection for the Quantitative Analysis of Complex Organic Mixtures. *Analytical Chemistry*, 62:2063–2064, 1990.
- [209] C. G. Blanco, J. S. Canga, A. Dominguez, M. J. Iglesias, and M. D. Guillén. Flame ionization detection relative response factors of some polycyclic aromatic compounds Determination of the main components of the coal tar pitch volatile fraction. *Journal of Chromatography*, 607:295–302, 1992.
- [210] A. Makarov, E. Denisov, O. Lange, and S. Horning. Dynamic Range of Mass Accuracy in LTQ Orbitrap Hybrid Mass Spectrometer. *Journal of the American Society of Mass Spectrometry*, 17:977–982, 2006.
- [211] K. Tang, J. S. Page, and R. D. Smith. Charge Competition and the Linear Dynamic Range of Detection in Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of the American Society of Mass Spectrometry*, 15:1416–1423, 2004.
- [212] D. L. Poster, M. M. Schantz, L. C. Sander, and S. A. Wise. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386:859–881, 2006.
- [213] L. Canton and J. O. Grimalt. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in polluted coastal sediments. *Journal of Chromatography*, 607:279–286, 1992.
- [214] L.-M. Herzig. Quantifizierung von Verunreinigungen in organischen Halbleiter-Materialien. Bachelorarbeit, Goethe Universität Frankfurt, 2011.
- [215] IARC. *Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene*. World Health Organization - International Agency for Research on Cancer, 2002.
- [216] A. Delle Site. The Vapor Pressure of Environmentally Significant Organic Chemicals: A Review of Data and Methods of Ambient Temperature. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26:157–193, 1997.
- [217] J. L. Goldfarb and E. M. Suuberg. Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Ten Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Determined via the Knudsen Effusion Method. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53:670–676, 2008.
- [218] S. S. Kistler. Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions. *Journal of the American Chemical Society*, 45:59–68, 1962.
- [219] M. E. Nordberg, E. Mochel, H. M. Garfinkel, and J. S. Olcott. Strengthening by Ion Exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 47:215–219, 1964.

- [220] Z. Zboinski. Zone Growth: A Simple Procedure for Growing Organic Crystals from the Melt or from the Vapour Phase. *Journal of Crystal Growth*, 58:335–338, 1982.
- [221] K. Kent, R. F. Zeigel, K. Kent, A. L. Frost, and N. G. Schaaf. Controlling the porosity and density of silicone rubber prosthetic materials. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 50:230–236, 1983.
- [222] C. Thibault, C. Severac, A.-F. Mingotaud, C. Vieu, and M. Mauzac‡. Poly(dimethylsiloxane) Contamination in Microcontact Printing and Its Influence on Patterning Oligonucleotides. *Langmuir*, 23:10706–10714, 2007.
- [223] A. L. Briseno, M. Roberts, M.-M. Ling, H. Moon, E. J. Nemanick, and Z. Bao. Patterning Organic Semiconductors Using “Dry” Poly(dimethylsiloxane) Elastomeric Stamps for Thin Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 128:3880–3881, 2006.
- [224] W. F. L. Armarego and C. L. L. Chai. *Purification of Laboratory Chemicals*. Butterworth Heinemann, 2009.
- [225] B. Gething, C. R. Patrick, M. Stacey, and J. C. Tatlow. A New General Route to Aromatic Fluorocarbons. *Nature*, 183:588–589, 1959.
- [226] G. G. Yakobson, V. N. Odinkov, and N. N. Vorozhtsov. Aromatic Fluoro Derivatives XXI - Reaction of Tetrahalogenphthalic Anhydrides with Fluorides of Alkali Metals. *Tetrahedron Letters*, 6:4473–4475, 1965.
- [227] B. Schüpbach. Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen. Doktorarbeit, Goethe Universität Frankfurt, 2011.
- [228] A. Reitz. Untersuchungen zur HALEX-Reaktion. Bachelorarbeit, Goethe Universität Frankfurt, 2009.
- [229] A. Anthes. Untersuchungen zur nukleophilen Substitution am Perfluoranthracen. Bachelorarbeit, Goethe Universität Frankfurt, 2009.
- [230] J. F. Tannaci, M. Noji, J. McBee, and T. D. Tilley. 9,10-Dichlorooctafluoroanthracene as a Building Block for n-Type Organic Semiconductors. *Journal of Organic Chemistry*, 72:5567–5573, 2007.
- [231] A. Shafiee, M. M. Salleh, and M. Yahaya. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through Voltametry Characterization . *Sains Malaysiana*, 40:173–176, 2011.
- [232] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, and J. Daub. Efficient Two Layer LEDs on a Polymer Blend Basis. *Advanced Materials*, 7:551–554, 1995.

## 9 Bibliographie

- [233] J. F. Tannaci, M. Noji, J. L. McBee, and T. D. Tilley. 9,10-Disubstituted Octafluoroanthracene Derivatives via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling. *Journal of Organic Chemistry*, 73:7895–7900, 2008.
- [234] Z. Wang, F. Tao, L. y. Xi, K. g. Meng, W. Zhang, Y. Li, and Q. Jiang. Two novel propylenedioxythiophene-based copolymers with donor–acceptor structures for organic solar cell materials . *Journal of Materials Science*, 46:4005–4012, 2011.
- [235] M. Campione, R. Ruggerone, S. Tavazzi, and M. Moret. Growth and characterisation of centimetre-sized single crystals of molecular organic materials . *Journal of Materials Chemistry*, 15:2437–2444, 2005.
- [236] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E*, 62:756–765, 2000.
- [237] G. C. Saunders and T. T. Wehr-Candler. Solvent-free mechanochemical synthesis of p–p stacked arene– perfluoroarene co-crystals . *Journal of Fluorine Chemistry*, 153:162–164, 2013.
- [238] H. Chen, F. Gao, E. Yao, Q. Chen, and Y. Ma. Rapid mechanochemical preparation of a sandwich-like charge transfer complex . *Crystal Engineering Communications*, 15:4413–4416, 2013.
- [239] K. Ackermann. Untersuchungen neuer organischer Ladungstransferkomplexe mit gemischter Stapelung. Masterarbeit, Goethe Universität Frankfurt, 2014.
- [240] G. Saito and Y. Yoshida. Development of Conductive Organic Molecular Assemblies: Organic Metals, Superconductors, and Exotic Functional Materials . *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80:1–137, 2007.

# Frederic Farr

Dipl.-Chem.

Grienstrasse 91  
CH-4055 Basel, Schweiz  
☎ 0041764777674  
✉ frederic\_farr@gmx.de  
12.06.1984 in Hanau



---

## Beruflicher Werdegang

- 09/2014 – heute **Expert Analytics** bei Rolic Technologies in Allschwil, Schweiz
- 01/2010 – 03/2014 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Goethe-Universität Frankfurt  
Betreuung von Bachelor-, Masterstudenten der Chemie, Vorlesungen für Medizinstudenten; Auftragsmessungen für industrielle Kooperationen; Einkauf, Aufbau und Betreuung von Großgeräten (GC-MS, ICP-OES, AFM, SPR)

---

## Universitäre Ausbildung

- 01/2010 – heute **Promotion**, *Institut für Anorganische und Analytische Chemie*, Goethe-Universität Frankfurt  
Schwerpunkte: Instrumentelle Analytik, Oberflächenanalytik, Organische Halbleiter, Metallorganische Netzwerke, Reinigungsverfahren
- 10/2004 – 11/2009 **Studium der Chemie**, Goethe-Universität Frankfurt  
Nebenfach Umweltanalytik, Diplomarbeit über kinetische Prozesse an Oberflächen, Metallorganische Netzwerke
- Akademische Lehrer:** , Prof. Dr. A. Terfort, Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. B. Brutschy, Prof. Dr. M. Wagner, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. N. Auner, Prof. Dr. A. Dreuws, Prof. G. Stock, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. H. Schwalbe, Prof. Dr. W. Püttmann, Prof. Dr. W. Aßmus, Prof. Dr. J. Jacoby

---

## Zivildienst

- 08/2003 – 05/2004 Zivildienst, Leben mit Behinderung Hamburg e.V.

---

## Schulbildung

- 07/1997 – 06/2003 Windthorst-Gymnasium, Meppen  
Leistungskurse Chemie und Englisch