

# **Gezielte Einstellung der Filmmorphologie konjugierter Donor-Akzeptor-Copolymere für Anwendungen in der organischen Elektronik**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Daniel T. Trefz**

aus Backnang

Hauptberichterin:	Prof. Dr. Sabine Ludwigs
Mitberichter:	Prof. Dr. Joris van Slageren
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 16.04.2018

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2019



## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*Gezielte Einstellung der Filmmorphologie konjugierter Donor-Akzeptor-Copolymere für  
Anwendungen in der organischen Elektronik*

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Daniel Trefz



## Zusammenfassung

Die Einsatzmöglichkeiten elektronischer Bauteile haben sich in den letzten Jahren vervielfacht und neuartige Anwendungen werden diskutiert. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang ein geringes Gewicht, Flexibilität oder Transparenz der Bauteile. Diese Anforderungen werden von halbleitenden Polymeren erfüllt. Zusätzliche Vorteile bietet die Applikation der aktiven Schichten bei Raumtemperatur in großflächigen und kostengünstigen Prozessen.

Innerhalb des letzten Jahrzehnts richtete sich die Entwicklung neuer polymerer Halbleiter zu hoch funktionellen und effizienten Materialien aus. Hier sind insbesondere die konjugierten Donor-Akzeptor-Copolymere zu nennen, welche sich durch eine geringe Bandlücke und teilweise sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten auszeichnen. Letztere Eigenschaft ist maßgeblich für eine Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs). Neben der Entwicklung neuer Polymere ist vor allem das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Filmmorphologie und optischen oder elektronischen Eigenschaften von großem Interesse für den Schritt hin zum Einsatz im elektronischen Bauteil. Ziel dieser Arbeit war es direkte Beziehungen zwischen der Filmmorphologie konjugierter Donor-Akzeptor-Copolymere und deren Eigenschaften im Hinblick auf Anwendungen in der organischen Elektronik zu etablieren. Für einen Einsatz in elektronischen Bauteilen, beispielsweise in OFETs, sollte die gezielte Präparation dünner Filme sowie ein vertieftes Verständnis der Korrelationen zwischen Morphologie und Ladungstransport erreicht werden. Der Einsatz von Filmen halbleitender Polymere in Transistoren bedarf einer präzisen **Einstellung von Morphologie und Kettenausrichtung** an der elektronisch aktiven Grenzfläche sowie einer exakten **Charakterisierung der Energieniveaus** im Kontakt mit den Elektroden, um einen effizienten **Ladungstransport** sicher zu stellen.

Der erste Teil umfasst Studien zur Präparation maßgeschneiderter Filmmorphologien der vielversprechenden Donor-Akzeptor-Copolymere Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalindicarboximid-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen) P(NDI2OD-T2) und Poly[3,6-(dithiophen-2-yl)-2,5-di(6-dodecyloctadecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-alt-thieno[3,2-b]thiophen] (PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT).<sup>[1]</sup> Beide Polymersysteme zeichnen sich durch ein stark aggregierendes Ver-

halten in Lösung aus. Diese Aggregation der Polymerketten öffnete neue Möglichkeiten zur Erzeugung von Anisotropie in Filmen im Vergleich zu klassischen konjugierten Polymeren, wie P3HT. Beispielsweise konnten durch einfache Schleuderbeschichtung ausgerichtete Domänen induziert werden, deren Ausdehnung von der Wahl des Lösungsmittels abhing. Eine präzisere Einstellung, über zwei Größenordnungen, der Domänengröße ausgerichteter Ketten gelang durch Tempern der Polymerfilme im Lösungsmitteldampf. Diese basiert ebenso auf der Anwesenheit von Aggregaten in Lösung, wie die Präparation langreichweitig ausgerichteter Filme mittels Rakeln. Hier müssen insbesondere Ausdehnung und Stärke der Ausrichtung hervorgehoben werden: Diese erstreckte sich über mehrere Quadratcentimeter und wies dichroitische Verhältnisse von bis zu 18 auf.

Neben der Erzeugung ausgerichteter Filme lag der Schwerpunkt dieser Studie auf der Charakterisierung und Beschreibung der Filmmorphologie. Mit Hilfe von UV-vis Absorptionsspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie (AFM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) wurde die Morphologie der Filme, unter anderem bezüglich Ordnung und Orientierung der Ketten sowie des vorhandenen Polymorphs, aufgeschlüsselt. In diesem Zusammenhang muss einerseits erwähnt werden, dass Tempern im Lösungsmitteldampf eine der seltenen Möglichkeiten darstellt P(NDI2OD-T2)-Filme mit *face-on* Orientierung und Polymorph Form I herzustellen. Andererseits gelang es mittels TEM-Experimenten für das Polymer PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT Einblicke in das *Stacking*-Verhalten zu erhalten. Hier zeigten die Wiederholungseinheiten  $\pi$ -*Stacking*, lagen jedoch gegeneinander verschoben vor.

In Untersuchungen des Ladungstransports wurden insbesondere die stark anisotropen Filme eingesetzt. Für beide Polymersysteme wurden richtungsabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten bestimmt, wobei ein bevorzugter Transport entlang der Kettenrückgrate bestimmt wurde. Für P(NDI2OD-T2) wurde hier eine um ungefähr eine Größenordnung höhere Beweglichkeit ermittelt, im Vergleich zur Richtung des  $\pi$ -*Stackings*. Insbesondere an diesem Polymer wurden extrem hohe Elektronenbeweglichkeiten von bis zu  $1,3 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  gemessen.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit bestand in der umfassenden Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von P(NDI2OD-T2).<sup>[2]</sup> Ergebnisse hierzu werden insbesondere für eine Anwendung der Filme in der Energiespeicherung oder in thermoelektrischen Bauteilen benötigt. Ausgehend von Ergebnissen aus elektrochemischen Messungen des Monomers Br-NDI2OD-T2-Br wurde das elektrochemische Reduktionsverhalten von P(NDI2OD-T2) entsprechend der Klasse der Redoxpolymere beschrieben. Hiermit geht unter anderem eine überwiegende Lokalisierung der negativen Ladungen auf den Naphthalinbisimideinheiten einher. Der Konjugation entlang des Kettenrückgrats wurde bei diesem Polymer nur ein untergeordneter Beitrag zugesprochen.

Ein starker Einfluss auf die elektrochemische Antwort hatten verschiedene Filmmorphologien von P(NDI2OD-T2). Getemperte Filme wiesen in den ersten Zyklen der Cyclovoltammogramme (CVs) deutliche Unterschiede in Form und Potentialen der Signale auf, was der Eindiffusion von Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen zugeschrieben wurde. Zudem gelang eine erste Zuordnung der Reduktionssignale in den vergleichsweise komplexen CVs der Filme.

Besonders hervorzuheben sind Studien bezüglich des Ladungstransports in neutralen und geladenen Zuständen von P(NDI2OD-T2)-Filmen mittels an CV gekoppelten in-situ Leitwertmessungen. Die hieraus erhaltenen Leitwertprofile konnten anhand des Gemischtvalenz-Leitfähigkeitsmodells so erklärt werden, dass der Ladungstransport über „Hüpf“-Prozesse stattfinden muss. Bezogen auf eine Anwendung in der Thermoelektrik erlauben diese Ergebnisse die präzise Einstellung des Dotierungsgrads für eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit.

Innerhalb des dritten Teils dieser Dissertation wurde die elektrochemische Bestimmung der Energieniveaus organischer Halbleiter diskutiert sowie elektronische Effekte der Elektrodengrenzfläche untersucht.<sup>[3]</sup> Neben den beiden Donor-Akzeptor-Copolymeren P(NDI2OD-T2) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT) wurde das Fulleren C<sub>60</sub> näher betrachtet.

Als Methode der Wahl wurde Cyclovoltammetrie zur Bestimmung der Grenzorbinaleenergien verwendet. Hierfür konnten bei P(NDI2OD-T2) und C<sub>60</sub> die Halbstufenpotentiale ausgewertet werden, während für PCPDTBT, ähnlich zu P3HT, die Anfangspotentiale bestimmt werden mussten.

Im Weiteren wurde die Verwendung geeigneter Elektrodenmaterialien auf Basis der energetischen Lage der Grenzorbitale betrachtet. Für eine Anwendung in elektronischen Bauteilen sind insbesondere gepinnte Fermi-Niveaus von Bedeutung, da hier die Barrieren für die Ladungsträgerinjektion minimal sind. Hierfür wurden unterschiedlichste Elektrodenmaterialien (anorganische, polymere und mit selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) modifizierte) präpariert und diese mit den erwähnten organischen Halbleitern beschichtet. Auf diese Weise wurde erreicht, dass die Austrittsarbeiten der eingesetzten Elektrodenmaterialien über einen weiten Bereich von 2 eV variieren. Eingesetzt wurden überwiegend alkylterminierte SAMs, wodurch vergleichbare Wechselwirkungen zwischen Halbleiter und Elektrode angenommen werden konnten. Der Vergleich von Austrittsarbeiten vor und nach der Beschichtung mit den Halbleitern vertiefte das Verständnis der Energetik der beteiligten Grenzfläche. Insbesondere für das Polymer PCPDTBT konnte gezeigt werden, dass beim Einsatz SAM-modifizierter Elektroden die Austrittsarbeiten vor und nach der Beschichtung dem Modellverhalten entsprechen.

[1] D. Trefz, Y.M. Gross, C. Dingler, R. Tkachov, A. Hamidi-Sakr, A. Kiriya, C. R. McNeill, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Tuning Orientational Order of Highly Aggregating P(NDI2OD-T2) by Solvent Vapor Annealing and Blade Coating*, *Macromolecules* **2019**, 52, 43.

[2] D. Trefz, A. Ruff, R. Tkachov, M. Wieland, M. Goll, A. Kiriya, S. Ludwigs, *Electrochemical Investigations of the N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) and Its Monomer: New Insights in the Reduction Behavior*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 22760.

[3] D. Trefz, F. von Wrochem, S. Ludwigs et al., *Energetics at the Interfaces Between Conjugated Polymers and Organically Modified Electrodes*, in Vorbereitung.



## Summary

In the last years, the range of possible applications of electronic devices grew continuously and completely new implementations are currently under discussion. In this context light weight, flexibility and transparency of the devices are of particular relevance. Semiconducting polymers can fulfill these requirements in addition to cheap active layer processing at room temperature and in large-scale.

Within the last decade, the development of new polymeric semiconductors focussed on highly functional and efficient materials. Conjugated donor-acceptor copolymers gained special interest because of their low bandgaps and frequently high charge carrier mobilities. Especially the last property makes them suitable for an application in organic field-effect transistors (OFETs). The implementation in electronic devices requires both, the development of new conjugated polymers and a deeper understanding of the relationships between film morphology and optical or electronic properties.

The aim of this work was to establish direct correlations between the morphology of conjugated donor-acceptor copolymer films and their properties with respect to possible applications in organic electronic devices like OFETs. In this context the selective preparation of desired thin film morphologies opens the possibility for a deeper understanding of their relationship to charge transport. An application of conjugated polymer films in transistors requires on the one hand the precise **control of the morphology and the chain alignment** at the electronically active interfaces. On the other hand a proper **determination of the energy levels** close to the electrodes is needed to ensure efficient **charge transport**.

In the first part the preparation of thin films with tailor-made morphologies of the high performance donor-acceptor copolymers poly[N,N'-bis(2-octyl)dodecyl]-1,4,5,8-naphthalenedicarboximide-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)P(NDI2OD-T2) and poly[3,6-(dithiophene-2-yl)-2,5-di(6-dodecyloctadecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione]-alt-thieno[3,2-b]thiophene] (PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT) was investigated.<sup>[1]</sup> Both systems exhibit a strong tendency to aggregate in solution. This opens new possibilities to induce strong chain alignment in films compared to classic conjugated polymers like P3HT. For example spin-coating leads to domains of aligned chains. The size of these domains is depending

on the solvent used. A precise control of the domain size over two orders of magnitude was achieved by solvent vapor annealing. In this context the chain alignment is based on aggregates as well as in films prepared by blade-coating. It has to be highlighted that blade-coated films exhibited alignment over square centimeters with high dichroic ratios up to 18.

In addition, emphasis was placed on the characterization and specification of the film morphology. Order and chain orientation as well as polymorphism was revealed by a combination of UV-vis absorption spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. Especially two points have to be stressed: First, that solvent vapor annealing is one of only few methods to induce face-on orientation and polymorph form I in P(NDI2OD-T2) films and second that fundamental insights in the stacking behavior of PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT were obtained by TEM experiments. In this polymer the  $\pi$ -stacked repetition units are shifted with respect to each other.

Investigations on the charge transport were in particular performed on highly aligned films. For both polymers the anisotropy of the charge carrier mobilities were determined. It was shown that charge transport, both electron and hole, is preferred along the chain direction. In P(NDI2OD-T2) films there is a difference in mobilities compared to the  $\pi$ -stacking direction of around one order of magnitude. Extremely high electron mobilities of  $1,3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  were measured in these films.

Within the second part, the electrochemical reduction behavior of P(NDI2OD-T2) and its monomer Br-NDI2OD-T2-Br was examined.<sup>[2]</sup> Results from this study are of great importance regarding an application in energy storage or thermoelectric devices.

Starting with a discussion on the electrochemical measurements of the monomer Br-NDI2OD-T2-Br the reduction behavior of P(NDI2OD-T2) was addressed. In the polymer the negative charges seemed to be mainly localized on the naphthalene diimide moieties. This allowed the electrochemical description of P(NDI2OD-T2) in accordance to redox polymers. The conjugation along the backbone seemed to have only minor effects on the electrochemical behavior. Furthermore, a strong influence of different film morphologies was found in cyclic voltammograms (CVs) of P(NDI2OD-T2). The first cycles of annealed

films exhibited significant differences in their shape and potentials. This was attributed to the diffusion of counterions and solvent molecules into the films. Moreover, first assignments of signals in the complex CVs could be achieved. Of particular note are investigations on the charge transport of P(NDI2OD-T2) films in neutral and charged states by CV coupled with in-situ conductance measurements. The shape of the conductance curves suggested an electron hopping transport according to the mixed valence conductivity model. Transport has to presumably take place by hopping events. Regarding an application in thermoelectrics these findings allow a precise adjustment of the doping level for high electronic conductivities.

Within the third part of this thesis the electrochemical energy level determination of organic semiconductors as well as electronic effects at electrode-semiconductor interfaces were discussed. In this study the two donor-acceptor copolymers P(NDI2OD-T2) and poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b'] dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT), as well as the fullerene C<sub>60</sub> were investigated.

Cyclic voltammetry was used to determine frontier orbital energies. In this context half-wave potentials could be employed in the case of P(NDI2OD-T2) and C<sub>60</sub> while onset potentials had to be used for PCPDTBT.

On this basis the employment of suitable electrodes materials for an application in electronics was addressed. Charge injection barriers at electrode-semiconductor interfaces should become minimal if Fermi-level pinning occurs. To study the electronic effects at these interfaces a variety of different electrode materials (inorganic, polymeric and electrodes modified with self-assembled monolayers (SAMs)) was prepared and coated with the previous mentioned semiconductors. The work functions of the electrodes ranged over a wide area of 2 eV. Mainly alkyl-terminated SAM-molecules were used to ensure comparable interactions between semiconductor and electrodes. A deeper understanding of the energetics at the electrode-semiconductor interfaces was achieved by comparing the work functions before and after coating. Interestingly for PCPDTBT it was possible to show that SAM-modified electrodes behave according to common models in literature.

[1] D. Trefz, Y.M. Gross, C. Dingler, R. Tkachov, A. Hamidi-Sakr, A. Kiriya, C. R. McNeill, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Tuning Orientational Order of Highly Aggregating P(NDI2OD-T2) by Solvent Vapor Annealing and Blade Coating*, *Macromolecules* **2019**, 52, 43.

[2] D. Trefz, A. Ruff, R. Tkachov, M. Wieland, M. Goll, A. Kiriya, S. Ludwigs, *Electrochemical Investigations of the N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) and Its Monomer: New Insights in the Reduction Behavior*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 22760.

[3] D. Trefz, F. von Wrochem, S. Ludwigs et al., *Energetics at the Interfaces Between Conjugated Polymers and Organically Modified Electrodes*, in preparation.

## Veröffentlichungen

### Wissenschaftliche Artikel:

D. Trefz, Y.M. Gross, C. Dingler, R. Tkachov, A. Hamidi-Sakr, A. Kiriya, C. R. McNeill, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Tuning Orientational Order of Highly Aggregating P(NDI2OD-T2) by Solvent Vapor Annealing and Blade Coating*, *Macromolecules* **2019**, 52, 43.

K. Bruchlos, D. Trefz, A. Hamidi-Sakr, M. Brinkmann, J. Heinze, A. Ruff, S. Ludwigs, *Poly(3-hexylthiophene) Revisited - Influence of Film Deposition on the Electrochemical Behaviour and Energy Levels*, *Electrochim. Acta* **2018**, 269, 299.

Y.M. Gross, D. Trefz, R. Tkachov, V. Untilova, M. Brinkmann, G. L. Schulz, S. Ludwigs, *Tuning Aggregation by Regioregularity in N-Type P(NDI2OD-T2) Donor-Acceptor Copolymers*, *Macromolecules* **2017**, 50, 5353.

G. Schulz, F.S.U. Fischer, D. Trefz, A. Melnyk, A. Hamidi-Sakr, M. Brinkmann, D. Andrienko, S. Ludwigs, *The PCPDTBT Family: Correlations between Chemical Structure, Polymorphism, and Device Performance*, *Macromolecules* **2017**, 50, 1402.

M. Scheuble, Y.M. Gross, D. Trefz, M. Brinkmann, J.T. López Navarrete, M.C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Polythiophenes with Thiophene Side Chain Extensions: Convergent Syntheses and Investigation of Mesoscopic Order*, *Macromolecules* **2015**, 48, 7049.

D. Trefz, A. Ruff, R. Tkachov, M. Wieland, M. Goll, A. Kiriya, S. Ludwigs, *Electrochemical Investigations of the N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) and Its Monomer: New Insights in the Reduction Behavior*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 22760.

F.S.U. Fischer, N. Kayunkid, D. Trefz, S. Ludwigs, M. Brinkmann, *Structural Models of Poly(cyclopentadithiophene-alt-benzothiadiazole) with Branched Side Chains: Impact of a Single Fluorine Atom on the Crystal Structure and Polymorphism of a Conjugated Polymer*, *Macromolecules* **2015**, 48, 3974.

F.S.U. Fischer, D. Trefz, J. Back, N. Kayunkid, B. Tornow, S. Albrecht, K.G. Yager, G. Singh, A. Karim, D. Neher, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Highly Crystalline Films of PCPDTBT with Branched Side Chains by Solvent Vapor Crystallization: Influence on Opto-Electronic Properties*, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1223.

### **in Vorbereitung**

Y.M. Gross, D. Trefz, D. Bauer, C. Dingler, L. Biniek, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Anisotropic Conductivities in P(NDI2OD-T2) by Chemical Doping*, in Vorbereitung.

D. Trefz, F. von Wrochem, S. Ludwigs et al., *Energetics at the Interfaces Between Conjugated Polymers and Organically Modified Electrodes*, in Vorbereitung.

E. Sauter, G. Nascimbeni, D. Trefz, S. Ludwigs, E. Zojer, F. von Wrochem, M. Zharnikov, *Dithiocarbamate Anchoring Group as Flexible Platform for Interface Engineering*, in Vorbereitung.

### **Konferenzbeiträge:**

#### **Vorträge**

D. Trefz, Y.M. Gross, A. Ruff, R. Tkachov, A. Kiriya, S. Ludwigs, *Electrochemical Insights in Doping Behavior and Charge Transport of P(NDI2OD-T2)*, *MRS Fall Meeting*, **2016**, Boston.

D. Trefz, R. Tkachov, A. Hamidi-Sakr, A. Kiriya, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Spherulite Superstructures and Electrochemical Doping of Thin P(NDI2OD-T2) Films*, *MRS Fall Meeting*, **2016**, Boston.

D. Trefz, Y.M. Gross, S. Ludwigs, *N-Type Polymers for Organic Electronics: Synthesis, Electrochemical Doping and Morphology*, *8th Stuttgart Nanodays Workshop*, **2016**, Stuttgart - eingeladener Vortrag.

D. Trefz, K. Tremel, F.S.U. Fischer, N. Kayunkid, R. Di Pietro, R. Tkachov, A. Kiriya, D. Neher, C. McNeill, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Controlled Crystallization and Electron Transport Anisotropy in Thin P(NDI2OD-T2) Films*, *42nd German Liquid Crystal Conference*, **2015**, Stuttgart.

## Posterpräsentationen

D. Trefz, Y.M. Gross, R. Tkachov, A. Kiriy, A. Ruff, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Insights in Morphology and Reduction Behavior of N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) Films*, *Organic Electronics: Recent Developments and Challenges*, **2016**, Stuttgart.

D. Trefz, Y.M. Gross, R. Tkachov, A. Kiriy, A. Ruff, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Correlations between Morphology and Reduction Behavior in N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) Films*, *Makromolekulares Kolloquium*, **2016**, Freiburg - einschließlich Kurzvortrag.

D. Trefz, K. Tremel, F.S.U. Fischer, N. Kayunkid, R. Di Pietro, R. Tkachov, A. Kiriy, D. Neher, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Electron Transport Anisotropy in Highly Oriented Thin P(NDI2OD-T2) Films*, *International Conference on Electroluminescence and Optoelectronic Devices (ICEL-10)*, **2014**, Köln - einschließlich Kurzvortrag.





## Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum zwischen November 2013 und Januar 2018 am *Lehrstuhl für Struktur und Eigenschaften Polymerer Materialien* der *Universität Stuttgart* angefertigt. Fachlicher Austausch und wissenschaftliche Zusammenarbeit bilden den Grundstock dieser Arbeit. Im Nachfolgenden möchte ich mich bei allen Personen bedanken, welche durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Sabine Ludwigs* für die Möglichkeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen diese faszinierende und abwechslungsreiche Thematik zu bearbeiten. Ihr Interesse an meiner Arbeit sowie die fachlichen Ratschläge und Diskussionen waren mir stets eine große Unterstützung. Darüber hinaus möchte ich mich für die Möglichkeit mehrerer Forschungsaufenthalte in Straßburg sowie Chance der Präsentation meiner Forschungsergebnisse auf internationalen Konferenzen bedanken, welche mir erlaubten wertvolle wissenschaftliche und persönliche Erfahrungen zu sammeln.

*Prof. Dr. Joris van Slageren* danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts. Bei *Prof. Dr. Thomas Schleid* möchte ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Ein großer Dank gebührt *Dr. Martin Brinkmann* für die gute Betreuung während meiner Aufenthalte in Straßburg, die TEM-Messungen und die Hilfe bei deren Interpretation sowie die interessanten fachlichen Diskussionen rund um das Kristallisationsverhalten konjugierter Polymere. Ich danke auch *Dr. Amer Hamidi-Sakr* und *Dr. Morgane Diebold* für die TEM-Messungen, die freundliche Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft bei meinen Experimenten.

*Dr. Florian von Wrochem* danke ich herzlich für die spannende Kooperation auf den Gebieten der selbstorganisierenden Monolagen und der Grenzflächenenergetik. Die intensiven fachlichen Diskussionen ermöglichten mir interessante Einblicke in ein völlig anderes Forschungsgebiet.

Ich danke *Dr. Anton Kiriy* und *Tim Erdmann* für die freundliche Bereitstellung verschiedener P(NDI2OD-T2)- und PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Chargen.

*Prof. Michael Zharnikov* und *Eric Sauter* möchte ich für die Zusammenarbeit bei der Charakterisierung von selbstorganisierenden Monolagen danken.

*Prof. Dr. Deping Gao* danke ich für die Bereitstellung von SAM-Molekülen.

Bei *Prof. Dr. Christopher McNeill* möchte ich mich für die Durchführung und Auswertung der Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopieexperimente und deren Auswertung bedanken.

*Prof. Dr. Christoph Lienau* sowie *Jens Brauer* und *Jinxin Zhan* danke ich für die interessante Kooperation zur Untersuchung dünner Polymerfilme mittels optischer Rasternahfeldmikroskopie.

Mein Dank gilt *Dr. Hagen Klauk* und *Dr. Ute Zschieschang* für die informativen Diskussionen bezüglich der Funktionsweise und Auswertung organischer Feldeffekttransistoren sowie für die kostbare Hilfe bei deren Herstellung.

*Prof. Dr. Dieter Neher* danke ich für die freundliche Bereitstellung von Transistorsubstraten. Bei *Dr. Riccardo Di Pietro* bedanke ich mich für die Diskussionen zu Feldeffekttransistoren und dem Aggregationsverhalten von P(NDI2OD-T2).

*Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser* danke ich für die Bereitstellung der Hochtemperatur-GPC. Für die Unterstützung bei Durchführungen der Messungen danke ich *Dr. Laura Stöhr*.

Der *Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie* gilt mein Dank für die Anfertigung verschiedenster Aufbauten.

Besonders geprägt während meiner Promotionszeit haben mich die aktiven und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Ludwigs. Ihr entscheidender Beitrag kann nur schwer in Worte gefasst werden.

*Dr. Klaus Dirnberger* gebührt meine Dankbarkeit für die wissenschaftlichen Diskussionen, bereitwillige Unterstützung aller Art und die kostbaren Ratschläge.

*Beatrice Omiecienski* danke ich ganz herzlich für ihre unermüdliche Hilfe im Labor sowie bei den vielfältigsten organisatorischen Angelegenheiten.

Mein Dank geht an *Corinne Rost-Schmidt* für die angenehme Zusammenarbeit, Hilfe bei Bestellungen sowie für die GPC-Messungen.

*Simon Tannert* möchte ich für die softwaretechnische Unterstützung danken. Seine Pflege und Optimierung verschiedenster Anwendungen und Skripte erleichterten die Aufnahme und Auswertung von Messwerten deutlich.

Für die Synthese und Bereitstellung der untersuchten P(NDI2OD-T2)-Polymere sowie seine große Hilfsbereitschaft danke ich *Dr. Roman Tkachov*.

Ein besonderer Dank gebührt *Dr. Florian Fischer* der mich von meinem Forschungspraktikum über die Masterarbeit hin zur Promotion unterstützte und mich für das Forschungsgebiet der konjugierten Polymere begeisterte. Ihm

sowie meinen „Morphologiekollegen“ *Justus Back* und *Dr. Gisela Schulz* gilt mein Dank für die großartige Zusammenarbeit im Labor sowie die ertragreichen, fachlichen Diskussionen.

Dem Elektrochemieteam *Dr. Adrian Ruff*, *Dr. Miriam Goll* und *Kirsten Bruchlos* danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung und die vielen hilfreichen Ratschläge bei elektrochemischen Problemstellungen.

Bei meinem Masterstudenten *Harshal Agrawal* sowie den Bachelorstudenten *Jens Pfersich* und *Ramona Mendoza* bedanke ich mich für ihre Beiträge zu dieser Arbeit. Ihnen sowie meinen Forschungspraktikanten *Torben Saatkamp*, *Maximilian Sender* und *Yannic Gross* und studentischen Hilfskräften *Matthias Wieland*, *Philipp Gutbrod* und *Salman-Ul-Hassan* danke ich für die motivierte Zusammenarbeit.

Danken möchte ich *Yannic Gross* für die angeregten Diskussionen in den morgendlichen „Kleingruppentreffen PNDI“.

Besonders hervorheben möchte ich meine langjährigen Mitstreiter *Dr. Christian Rothe*, *Peter Reinold*, *Kirsten Bruchlos*, *Yannic Gross*, *Dr. Miriam Goll*, *Justus Back*, *Philipp Gutbrod*, *Dr. Martin Scheuble* und *Dr. Florian Fischer* denen ich herzlich für den festen Zusammenhalt und die schönen Erinnerungen während verschiedenster, auch außeruniversitärer, Aktivitäten danke.

Für die gute Arbeitsatmosphäre, ihre Kollegialität und Hilfsbereitschaft sowie die lustigen Kaffeepausen gilt mein Dank allen, bisher nicht genannten, aktiven und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: *Jun.-Prof. Anna Schenk*, *Dr. Kim Hecht*, *Jochen Kuhlmann*, *Carsten Dinger*, *Claudia Malacrida*, *James Borchert*, *Giulio Appoloni*, *Daniel Bauer*, *Marc Schnierle*, *Qiwei Hu*, *Tianao Guo*, *Sherri Liu*, *Felix Goerik*, *Diana Zelenic*, *Lukas Reith*, *Elisabeth John*, *Tanja Thomsen*, *Anke Schrogel*, *Ines Ketterle*, *Angelina Wimmers* und *Jonglack Kim*.

Darüber hinaus danke ich ganz herzlich *Betti*, *Christi*, *Conny*, *Elle*, *Elli*, *Erna*, *Friedy*, *Issy*, *Jan*, *Julia*, *Kim*, *Laura*, *Marc*, *Meli*, *Nico*, *Rainer*, *Stephan*, *Swen* und *Tina* für die Zeit abseits der Promotion, welche half den Kopf zu zerstreuen und anschließend wieder neu zu sortieren.

Mein größter Dank gilt *meinen Eltern*, meiner Schwester *Julia* und *Carolin*. Auf ihre bedingungslose Unterstützung konnte ich in allen Lebenssituationen zählen.



## Abkürzungsverzeichnis

1-CN	1-Chlornaphthalin
a.u.	willkürliche Einheit
AFM	Rasterkraftmikroskop
c	Konzentration
CB	Chlorbenzol
CV	Cyclovoltammetrie
D	Grad des Dichroismus
DCB	Dichlorbenzol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPP	Diketopyrrolopyrrol
DPV	Differential-Puls-Voltammetrie
DR	dichroitisches Verhältnis
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTC	Dithiocarbamat
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
El	Elektrode
et al.	et alii/ae/a
etc.	et cetera
Fc	Ferrocen
Fc <sup>+</sup>	Ferrocenium
FET	Feldeffekttransistor
FFT	Schnelle Fourier-Transformation
Gew.-%	Gewichtsprozent
GIWAXS	Weitwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall
GIXD	Röntgenstreuung unter streifendem Einfall
GPC	Gelpermeationschromatographie
HL	Halbleiter
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HT	Hochtemperatur
ICT	ganzzahliger Ladungsübertrag
IPES	Inverse Photoelektronenspektroskopie
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid

LI-XPS .....	Niederintensitäts-Röntgenphotoelektronenspektroskopie
LUMO .....	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M .....	Molarität
MeCN .....	Acetonitril
NDI .....	1,4,5,8-Naphthalindicarboximid
NEXAFS-Spektroskopie	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
NMR .....	Kernspinresonanz
OFET .....	organischer Feldeffekttransistor
OLED .....	organische Leuchtdiode
OSC .....	organische Solarzelle
P(NDI2OD-T2) .....	Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalin- dicarboximid-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)
p.a. ....	pro analysi
P3HT .....	Poly(3-hexylthiophen)
PBTTT .....	Poly(2,5-bis(3-dodecyl-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen)
PCBM .....	[6.6]-Phenyl-C61/C71-buttersäuremethylester
PCPDTBT .....	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1- b;3,4-b'] dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)]
PDI .....	Polydispersitätsindex
PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT .....	Poly[3,6-(dithiophen-2-yl)-2,5-di(6-dodecyloctadecyl) pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-alt-thieno[3,2- b]thiophen]
PEDOT .....	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PMMA .....	Polymethylmethacrylat
POM .....	optische Polarisations-Lichtmikroskopie
PSS .....	Polystyrolsulfonat
PTFE .....	Polytetrafluorethylen
REM .....	Rasterelektronenmikroskopie
rpm .....	Umdrehungen pro Minute
RT .....	Raumtemperatur
SAM .....	selbstorganisierende Monolage
sccm .....	Standardkubikzentimeter pro Minute
Sdp .....	Siedepunkt
Si-Wafer .....	Silizium-Wafer mit natürlicher Siliziumoxidschicht
SiOx-Wafer .....	Silizium-Wafer mit 300 nm Siliziumoxidschicht

T2 .....	2,2'-Bithiophen
TCB .....	Trichlorbenzol
TEM .....	Transmissionselektronenmikroskopie
TEM-ED .....	Elektronenbeugung mittels Transmissionselektronenmikroskopie
TFT .....	Dünnschichttransistor
THF .....	Tetrahydrofuran
UPS .....	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
UV .....	Ultraviolett
vis .....	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
XPS .....	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD .....	Röntgenbeugung





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und theoretische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1. Einleitung . . . . .	1
1.2. Ladungstransport in leitfähigen Polymeren . . . . .	2
1.2.1. Ladungstransport in konjugierten Polymeren . . . . .	3
1.2.2. Ladungstransport in Redoxpolymeren . . . . .	9
1.3. Konjugierte Polymere in organischen Feldeffekttransistoren . . . .	11
1.3.1. Organische Feldeffekttransistoren - OFETs . . . . .	11
1.3.2. Bestimmung von Grenzorbitalenergien . . . . .	13
1.3.3. Grenzflächen zwischen Elektroden und organischen Halb- leitern - Modelle . . . . .	14
1.4. Weiterentwicklung konjugierter Polymere . . . . .	20
1.5. Poly(3-hexylthiophen) - Modellsystem der organischen Elektronik	24
1.5.1. Grenzorbitalenergien von P3HT und energetische Wechsel- wirkungen an Grenzflächen . . . . .	25
1.5.1.1. Elektrochemisches Verhalten - Grenzorbitalenergien	25
1.5.1.2. Wechselwirkungen an Grenzflächen mit P3HT . .	27
1.5.2. Absorptionsverhalten von P3HT in Lösung . . . . .	29
1.5.3. Einstellung der Morphologie dünner P3HT-Filme . . . . .	30
1.5.3.1. Kristallisation von P3HT in Lösung . . . . .	35
1.5.3.2. Lösungsmitteldampftempn von dünnen P3HT- Filmen . . . . .	37
1.5.3.3. Langreichweitig ausgerichtete P3HT-Filme . . . .	42
<b>2. Zielsetzung dieser Arbeit</b>	<b>45</b>
<b>3. Experimentalteil</b>	<b>49</b>
3.1. Materialien und Chemikalien . . . . .	49
3.1.1. Konjugierte Polymere . . . . .	49
3.1.2. Substrate . . . . .	51
3.1.3. Chemikalien . . . . .	54
3.2. Arbeitstechniken . . . . .	55
3.2.1. Herstellung der Polymerlösungen . . . . .	55
3.2.2. Substratreinigung . . . . .	56
3.2.3. Herstellung von Substraten für UPS/XPS-Experimente . . .	57

3.2.4.	Präparation dünner Filme organischer Halbleiter . . . . .	59
3.2.5.	Modifikation der Morphologie dünner Polymerfilme . . . . .	61
3.2.6.	Weitere Präparationsmethoden . . . . .	66
3.3.	Geräte und Analytik . . . . .	67
3.3.1.	Molekulargewichtsbestimmung . . . . .	67
3.3.2.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) . . . . .	68
3.3.3.	UV/VIS-Absorptionsspektroskopie . . . . .	68
3.3.4.	Polarisationsmikroskopie - POM . . . . .	69
3.3.5.	Rasterkraftmikroskopie - AFM . . . . .	70
3.3.6.	Transmissionselektronenmikroskopie - TEM . . . . .	71
3.3.7.	Photoelektronenspektroskopie - PES . . . . .	73
3.3.8.	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie - NEXAFS . . . . .	74
3.3.9.	Organische Feldeffekttransistoren - OFETs . . . . .	76
3.4.	Elektrochemische Methoden . . . . .	79
3.4.1.	Cyclovoltammetrie - CV . . . . .	79
3.4.2.	Differential-Puls-Voltammetrie - DPV . . . . .	82
3.4.3.	Chronoamperometrie . . . . .	83
3.4.4.	In-situ UV-vis Spektroelektrochemie . . . . .	83
3.4.5.	CV gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen . . . . .	85
<b>4.</b>	<b>Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung stark aggregierender Polymere</b>	<b>89</b>
4.1.	Das n-halbleitende Copolymer P(NDI2OD-T2) . . . . .	90
4.1.1.	Stand der Forschung zu P(NDI2OD-T2) . . . . .	90
4.1.1.1.	Syntheserouten zu P(NDI2OD-T2) . . . . .	90
4.1.1.2.	Anwendung in der organischen Elektronik . . . . .	92
4.1.1.3.	Lösungsverhalten von P(NDI2OD-T2) - Absorption und Aggregation . . . . .	93
4.1.1.4.	Morphologie dünner P(NDI2OD-T2) Filme . . . . .	95
4.1.2.	Absorption und Aggregation von P(NDI2OD-T2)-Lösungen	105
4.1.3.	Schleuderbeschichtung als Methode zur Herstellung ausgerichteter Filme . . . . .	108
4.1.4.	Einfluss von Aggregation auf den Temperprozess im Lösungsmitteldampf . . . . .	117
4.1.5.	Hoch anisotrope P(NDI2OD-T2)-Filme mittels Rakeln . . . . .	135
4.1.6.	Zusammenfassung . . . . .	151

4.2.	Das p-halbleitende Copolymer PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT . . . . .	153
4.2.1.	Stand der Forschung zu Copolymeren mit Diketopyrrolopyrrol-Bausteinen . . . . .	154
4.2.1.1.	Donor-Akzeptor-Copolymere mit DPP- Bausteinen: Ein Überblick . . . . .	154
4.2.1.2.	Morphologie dünner Filme von PDPPTT- Polymeren . . . . .	156
4.2.1.3.	PDPPTT-Polymere in OFETs . . . . .	158
4.2.2.	Lösungsverhalten von PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT . . . . .	159
4.2.3.	Morphologie schleuderbeschichteter PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT-Filme	162
4.2.4.	<i>Mechanical Rubbing</i> zur Präparation anisotroper PDPP(6- DO) <sub>2</sub> TT-Filme für die Strukturaufklärung . . . . .	171
4.2.5.	Hoch anisotrope PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT-Filme mittels Rakeln . . .	180
4.2.6.	Korrelationen zwischen Morphologie und Ladungstrans- port in PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT-Filmen . . . . .	185
4.2.7.	Zusammenfassung . . . . .	189
<b>5.</b>	<b>Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmor- phologie von P(NDI2OD-T2)</b>	<b>191</b>
5.1.	Stand der Forschung zum elektrochemischen Verhalten von P(NDI2OD-T2) . . . . .	192
5.2.	Elektrochemische Studien an Br-NDI2OD-T2-Br . . . . .	192
5.3.	Das elektrochemische Verhalten von P(NDI2OD-T2) in dünnen Filmen . . . . .	195
5.4.	In-situ Leitwertmessungen und Ladungstransport in P(NDI2OD- T2)-Filmen . . . . .	202
5.5.	Einfluss der Filmmorphologie auf das Reduktionsverhalten . . . .	204
5.6.	Zusammenfassung . . . . .	213
<b>6.</b>	<b>Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien</b>	<b>215</b>
6.1.	Generelle Aspekte der Energieniveaubestimmung . . . . .	216
6.2.	Herstellung und Beschichtung von Elektroden mit variierenden Austrittsarbeiten . . . . .	217
6.3.	Energieniveaubestimmung und Grenzflächeneffekte in Filmen or- ganischer Halbleiter . . . . .	223
6.3.1.	Energieniveaus in P(NDI2OD-T2)-Filmen . . . . .	223

6.3.2. Energieniveaus in PCPDTBT-Filmen . . . . .	227
6.3.3. Energieniveaus in C <sub>60</sub> -Filmen . . . . .	231
6.4. Zusammenfassung . . . . .	234
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>237</b>
<b>Literatur</b>	<b>251</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>269</b>
A.1. Polymercharakterisierung . . . . .	269
A.2. UV-vis Absorptionsspektren . . . . .	272
A.3. POM-Aufnahmen . . . . .	276
A.4. AFM- und TEM-Aufnahmen . . . . .	279
A.5. NEXAFS-Spektren . . . . .	285
A.6. Transistormessungen . . . . .	288
A.7. Elektrochemische Messungen . . . . .	293

# 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

## 1.1. Einleitung

Die Halbleitertechnik hat sich in der letzten Hälfte des 20. Jahrhunderts zur Schlüsseltechnologie entwickelt. Sie revolutionierte Signalverarbeitung sowie Datenspeicherung und führte zudem zur Geburt von Prozessortechnik und Optoelektronik. Basis für elektronische Bauteile bildet heutzutage überwiegend hochreines, einkristallines Silizium. Die Reinheitsanforderungen sind dabei so hoch, dass mit der Herstellung ein enormer Energieverbrauch einhergeht. Am Beispiel von Solarzellen kamen Wissenschaftler der Universität Stanford in ihren Studien zu dem Ergebnis, dass erst im Jahr 2013 global zum ersten Mal mehr Energie durch die Module erzeugt wurde, als dass für die Produktion und Weiterentwicklung neuer Solarmodule aufgewendet werden musste.<sup>[1]</sup>

Eine energiesparende Alternative zu den vorherrschenden anorganischen Halbleitern bilden Materialien auf Basis halbleitender, kleiner, organischer Moleküle oder konjugierter Polymere. Weitere Vorteile dieser organischen Halbleiter ergeben sich durch ihr geringes Gewicht, die hohe Flexibilität und die Transparenz dünner Schichten. Deren Applikation kann bei Raumtemperatur in großflächigen, kostengünstigen Prozessen erfolgen.<sup>[2]</sup>

Die Anwendungsgebiete dieser neuartigen Halbleiter erstrecken sich von organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen Solarzellen (OSCs) und organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) hin zu neuen innovativen Einsatzmöglichkeiten auf den Gebieten der Thermoelektrik, der Sensorik oder der Energiespeicherung. Für OSCs ergibt sich dabei unter anderem ein großes Potential innerhalb der Architektur bei der Integration in Gebäuden,<sup>[2]</sup> wohingegen OLEDs hauptsächlich in der Displaytechnik oder aktuell beispielsweise in der Automobilindustrie in Form von Rückleuchten des Audi A8 verbaut werden.<sup>[3]</sup> Die Einsatzmöglichkeiten von OFETs sind vor allem in Aktiv-Matrix-Displays gegeben, in welchen die einzelnen Pixel durch Transistoren gesteuert werden.<sup>[4]</sup>

Trotz dieser ersten industriellen Einsatzmöglichkeiten ist das Potential der organischen Elektronik nur ansatzweise entfaltet. Insbesondere die Zusammenhänge zwischen der Filmmorphologie und den sich hieraus ergebenden Eigenschaften werden benötigt, um die Leistung von Bauteilen auf Basis von organischer Elektronik zu erhöhen. Die vorliegende Dissertation behandelt die gezielte Einstellung von Filmmorphologie und Ausrichtung konjugierter Polymere sowie

deren Korrelationen mit optischen, elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften. Hierbei werden vornehmlich eine möglichst präzise Aufklärung der Morphologie sowie der Mechanismus und die Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports adressiert.

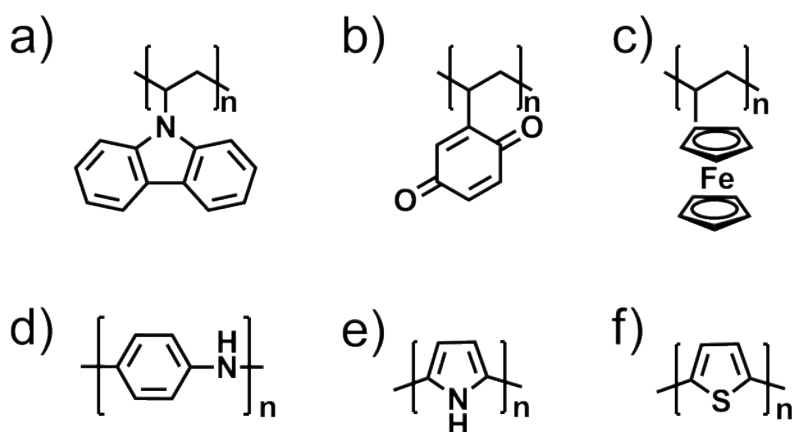
Auf grundlegende Erkenntnisse und Modelle zum Verhalten halbleitender Polymere wird in den folgenden Seiten eingegangen. Zu Beginn wird eine Übersicht über verschiedene Ladungstransportmechanismen (Kapitel 1.2) in diesen Systemen gegeben. Sie bilden die Basis für die vielfältigen Anwendungen in der organischen Elektronik. Neben dem generellen Funktionsprinzip der Transistoren (Kapitel 1.3.1) wird die Ladungsinjektion zwischen Elektroden und Halbleitern (Kapitel 1.3.3) besprochen. Die Betrachtung der beteiligten Grenzflächen ist essentiell für die Leistung der Bauteile. Im Folgenden wird die Entwicklung konjugierter Polymere hin zu hoch effizienten Donor-Akzeptor-Copolymeren (Kapitel 1.4) thematisiert. Einige dieser Polymere bieten sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, wodurch eine Anwendung in OFETs interessant ist. Abschließend wird in Kapitel 1.5 auf das Modellsystem P3HT eingegangen, welches in der Literatur gut untersucht ist. Neben der Bestimmung der Grenzorbitalenergien liegt der Fokus auf der Einstellung und Beschreibung von Filmmorphologien sowie auf Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen.

### 1.2. Ladungstransport in leitfähigen Polymeren

Ladungen können in Polymeren grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Arten transportiert werden, welche durch den molekularen Aufbau der Polymere bestimmt sind. Diese prinzipiellen Kategorien des Ladungstransports sind einerseits die Elektronen-/Loch-Leitung und andererseits die Ionenleitung. In diesem Kapitel wird ausschließlich die elektronische Leitung behandelt. Der Transport von Ionen ist besonders bei Polymeren mit ionischen Gruppen von Relevanz.

Elektronische Leitfähigkeit weisen zwei Polymerklassen auf: Polymere mit konjugiertem Kettenrückgrat (intrinsisch leitfähige Polymere) und Redoxpolymere.<sup>[5,6]</sup>

Redoxpolymere besitzen lokalisierte Redoxgruppen, welche reduziert und oxidiert werden können. Diese können kovalent oder elektrostatisch an die Kette gebunden sein. Zudem sind die redoxaktiven Gruppen entweder am Kettenrückgrat oder den Seitenketten angebracht.<sup>[7-11]</sup> Der Ladungstransport erfolgt in diesen Systemen durch Verschiebungen der Ladungen zwischen den Redox-



**Abb. 1.1:** Typische Redoxpolymere a) - c) und konjugierte Polymere d) - f): a) Poly(9-vinylcarbazol), b) Poly(vinyl-*p*-benzoquinon), c) Poly(vinylferrocen), d) Poly(anilin), e) Polypyrrol, f) Polythiophen.

gruppen über Hüpfprozesse. Beispiele für verschiedene Redoxpolymere sind in Abbildung 1.1 a) - c) gezeigt.

Im Gegensatz zu Redoxpolymeren sind in konjugierten Polymeren die Ladungen entlang des Kettenrückgrats delokalisiert. Diese Delokalisierung erlaubt den Ladungstransport entlang der Ketten, wogegen der Transport zwischen Ketten und über Defekte hinweg mittels Hüpfprozesse stattfinden muss.<sup>[12]</sup> Beispielhaft für konjugierte Polymere können Polyaniline, Polypyrrole oder Polythiophene genannt werden, Abbildung 1.1 d) - f).<sup>[13,14]</sup>

Neben dieser grundsätzlichen Einteilung finden sich in der Literatur auch Polymere, welche molekulare Merkmale und damit die Eigenschaften beider Polymerklassen tragen.<sup>[15-18]</sup>

### 1.2.1. Ladungstransport in konjugierten Polymeren

In der anorganischen Chemie werden Materialien aufgrund ihrer Leitfähigkeit in Leiter, Halbleiter und Isolatoren eingeteilt. Klassische Isolatoren wie Quarz oder Diamant besitzen Leitfähigkeiten von  $\approx 10^{-18}$  S/cm bzw.  $\approx 10^{-14}$  S/cm.<sup>[19]</sup> Im Gegensatz hierzu weisen Halbleiter, wie bspw. Silizium, Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-5}$  S/cm und Metalle, als typische Leiter, Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^5$  S/cm auf.<sup>[19,20]</sup> Polymere liegen jedoch zumeist als Isolatoren vor. Die Leitfähigkeiten von Polystyrol bzw. Polyethylen betragen  $10^{-18}$  S/cm bzw.  $10^{-16}$  S/cm.<sup>[13]</sup> Ausnahmen hiervon bilden Polymere mit konjugiertem Kettenrückgrat, wie Polyanilin ( $10^{-9}$  S/cm) oder *trans*-Polyacetylen ( $10^{-4}$  S/cm). Die-

se Polymere zeigen Leitfähigkeiten in der Größenordnung von Halbleitern. Zu echten Leitern können konjugierte Polymere durch Dotierung werden. Diese Entdeckung machten am 23. November 1976 Forscher in der Gruppe von Prof. Hideki Shirakawa.<sup>[21]</sup> In ihrer Publikation „Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ “ veröffentlichten H. Shirakawa, A.J. Heeger und A.G. MacDiarmid ihre Ergebnisse zum Leitungsverhalten von *trans*-Polyacetylen nach Dotierung mit Ioddampf.<sup>[22]</sup> Für die Entdeckungen rund um leitfähige Polymere erhielten die drei Forscher den Chemienobelpreis im Jahr 2000.

Die elektrische Leitfähigkeit konjugierter Polymere hängt dabei stark von ihrem Dotierungsgrad ab.<sup>[22]</sup> Dotiertes *trans*-Polyacetylen weist eine Leitfähigkeit von ungefähr  $10^4$  S/cm auf und kann durch Verstrecken des Polymers auf  $10^5$  S/cm erhöht werden.<sup>[13]</sup> Diese Werte entsprechen denen der gut leitfähigen Münzmetalle.

### Ladungstransportmodelle konjugierter Polymere

Den Grundstein für die Beschreibung des Ladungstransports in konjugierten Molekülen bilden die Arbeiten zur Strukturformel des Benzols von August Kekulé.<sup>[23]</sup> Die Entdeckungen, dass hier die C-C-Bindungslängen identisch sind, führten zur Beschreibung von über den gesamten Ring delokalisierten  $\pi$ -Elektronen und somit zum Konzept der Konjugation von  $\pi$ -Elektronen. Diese Delokalisierung ist dafür verantwortlich, dass beim Anlegen eines externen Magnetfeldes ein Ringstrom der  $\pi$ -Elektronen gemessen werden kann.<sup>[24,25]</sup>

Aufbauend auf diesen Beobachtungen wurde die Forschung auf linearen Molekülen mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen ausgeweitet.<sup>[26,27]</sup> Eine der hierbei gemachten Beobachtungen war, dass die Banden in UV-vis Absorptionsspektren mit steigender Kettenlänge bathochrom verschoben werden.<sup>[26]</sup> Die Vermutung, dass sich die Materialien bei steigender Anzahl an alternierenden Einfach- und Doppelbindungen wie Leiter verhalten, bestätigte sich jedoch nicht.<sup>[28]</sup> Undotiertes Polyacetylen verhält sich entsprechend eines Halbleiters und weist nur Leitfähigkeiten von ungefähr  $10^{-4}$  S/cm auf. Die Ursache hierfür liegt in nicht vollständig delokalisierten  $\pi$ -Elektronen entlang der Polyacetylenketten, wodurch eine Bindungslängenalternanz von Einfach- und Doppelbindungen auftritt. Dieses Phänomen ist als Peierls-Verzerrung bekannt, welche die Instabilität eines eindimensionalen Leiters beschreibt.<sup>[29]</sup>



Aus der Festkörperphysik wird das Bändermodell zur Beschreibung des Absorptions- und Leitungsverhaltens von Polyacetylen herangezogen.<sup>[30]</sup> Die Entstehung von Valenz- bzw. Leitungsband ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt. Unter Berücksichtigung der LCAO-Näherung (Linearkombination von Atomorbitalen - *linear combination of atomic orbitals*) entstehen bindende und antibindende Molekülorbitale. Mit zunehmender Konjugationslänge steigt die Anzahl an Atomorbitalen, welche miteinander wechselwirken und die resultierenden Molekülorbitale können nicht mehr getrennt, sondern als Bänder beschrieben werden. Aufgrund der Peierls-Verzerrung tritt eine Energielücke/Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf, welche für das halbleitende Verhalten von Polyacetylen verantwortlich ist. Bei Leitern verschwindet diese Bandlücke oder ist so gering ( $< 0,2\text{ eV}$ ), dass sie durch die thermische Energie der Elektronen überwunden werden kann, während Isolatoren Bandlücken größer  $3\text{ eV}$  aufweisen.<sup>[30,31]</sup>

Im Vergleich zu Polyethylen weist Polyacetylen mit  $10^{-4}\text{ S/cm}$  in der trans-Form bzw.  $10^{-8}\text{ S/cm}$  in der cis-Form, um ungefähr zehn Größenordnungen höhere Leitfähigkeiten auf.<sup>[13,32,33]</sup> Begründet wird dies durch die Bildung von neutralen Solitonen an Fehlstellen der Polymerkette, Abbildung 1.3 a). Chemisch gesehen entsprechen Solitonen neutralen Radikalen, wobei hauptsächlich Soliton-Antisoliton-Paare gebildet werden.<sup>[20]</sup> Über die benachbarten konjugierten Doppelbindungen sind die Solitonen stabilisiert und können sich so entlang der Ketten fortbewegen, siehe Abbildung 1.3 b). Hierbei finden keine Veränderungen der energetischen und strukturellen Zustände der Polymerketten statt.<sup>[34]</sup> Beim Aufeinandertreffen zweier Solitonen verschwinden diese unter Ausbildung ei-

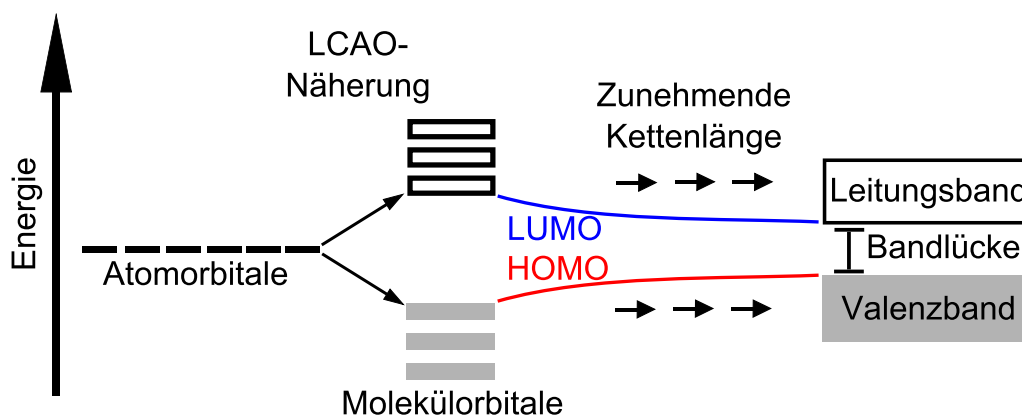
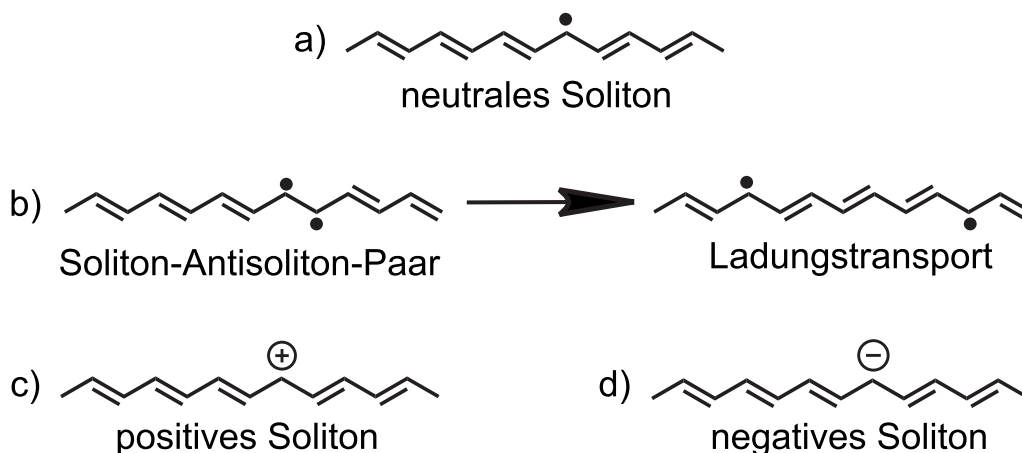


Abb. 1.2: Entwicklung der Grenzorbitalenergien konjugierter Polymere bei zunehmender Kettenlänge.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

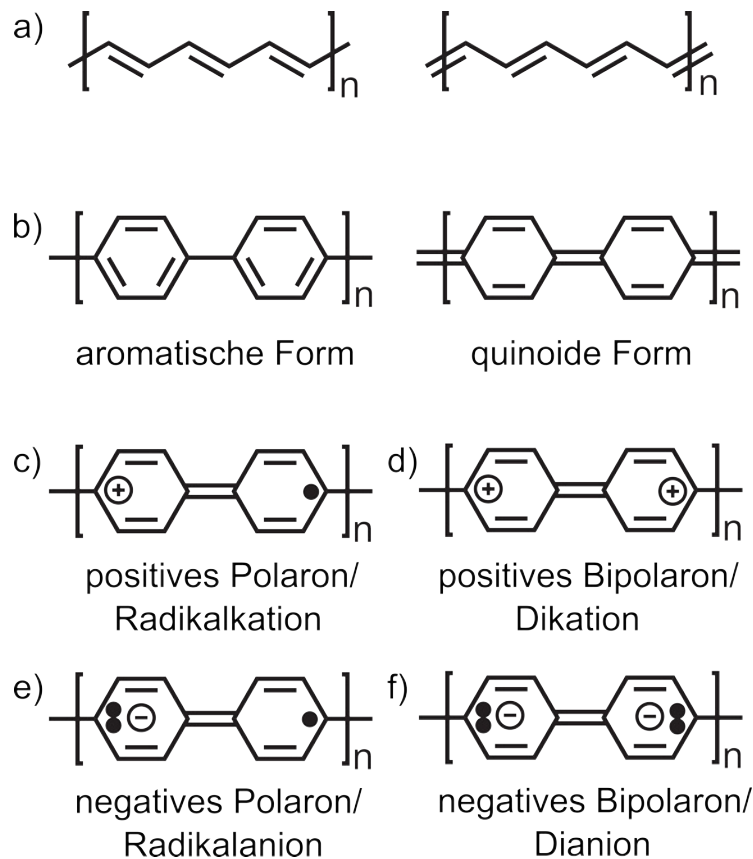
ner  $\pi$ -Bindung. Hierdurch reguliert sich die Konzentration an Solitonen sowie die von ihnen hervorgerufene Erhöhung der Leitfähigkeit. Im Bändermodell entsprechen Solitonen Energiezuständen in der Mitte der Bandlücke, wodurch die Energiebarriere für den Ladungstransport halbiert wird.<sup>[34]</sup>



**Abb. 1.3:** Quasiteilchen für den Ladungstransport in Polyacetylen: a) neutrales Soliton, b) Soliton-Antisoliton-Paar mit Bewegung der Solitonen entlang der Kette, c) positives Soliton und d) negatives Soliton.

Eine erhöhte Leitfähigkeit, im Vergleich zu der durch neutrale Solitonen hervorgerufenen, lässt sich durch Zugabe (Reduktion, n-Dotierung) oder Entfernen (Oxidation, p-Dotierung) von Elektronen erzielen. Im Fall von Polyacetylen und vergleichbaren Polymeren entstehen an der Stelle der Radikale negative (Reduktion) oder positive (Oxidation) Solitonen, vgl. Abbildung 1.3 c) und d). Diese entsprechen Anionen bzw. Kationen und können ebenfalls ohne strukturelle und energetische Änderungen entlang der Kette wandern. Im Vergleich zu neutralen Solitonen kann eine viel höhere Konzentration an geladenen Solitonen erzeugt werden, da diese jeweils die identische Ladungsart besitzen und es somit zu keiner Auslöschung kommen kann.

Essentiell für die Bildung von Solitonen in Polyacetylen ist die energetische Entartung der Grundzustände, d.h. die Energien der beiden Strukturen in Abbildung 1.4 a) sind identisch. In konjugierten Polymeren mit aromatischen Ringen im Kettenrückgrat ist dies nicht der Fall, womit die Grundzustände nicht entartet sind und der Ladungstransport über andere Mechanismen stattfinden muss.<sup>[13]</sup> In Abbildung 1.4 b) sind die aromatische und quinoide Form beispielhaft für Poly(*p*-phenylen) dargestellt. Der Verlust der Aromatizität sowie die Verringerung der Bindungslänge zwischen den Ringen in der quinoide Form



**Abb. 1.4:** a) Zwei energetisch entartete Grundzustände für Polyacetylen sowie b) die aromatische (links) und quinoide (rechts) Form von Poly(*p*-phenylen). Quasiteilchen für den Ladungstransport in Poly(*p*-phenylen): c) positives Polaron (Radikalkation), d) positives Bipolaron (Dikation), e) negatives Polaron (Radikalanion) und f) negatives Bipolaron (Dianion).

führt zu einer Erhöhung der Energie dieser Struktur von ungefähr 0,4 eV im Vergleich zur aromatischen Form.<sup>[20]</sup> Diese zusätzliche Energiebarriere zur Bildung der quinoide Form kann nur durch die Dotierung der Polymerkette überwunden werden. Hierbei entstehen Polaronen als Quasiteilchen, welche aus einer Kombination aus Ladung und Strukturverzerrung bestehen.<sup>[35,36]</sup> Abhängig von einer Reduktion oder Oxidation der Polymerkette entstehen negative bzw. positive Polaronen (Radikalanionen bzw. Radikalkationen, Abbildungen 1.4 c) und e). Die Verzerrung der Struktur bei der Bildung eines Polarons hat zudem Auswirkungen auf den Ladungstransport, da hier die Strukturveränderung mit transportiert werden muss. Dies führt zu einer höheren Energiebarriere und zu geringen Leitfähigkeiten (dotiertes Poly(*p*-phenylen):  $10^2$  S/cm) im Vergleich zu dotiertem Polyacetylen ( $10^5$  S/cm).<sup>[13]</sup> Bei weiterer Oxidation/Reduktion kön-

nen zweifach geladene positive/negative Bipolaronen (Dikationen/Dianionen) generiert werden, vgl. Abbildungen 1.4 d) und f). Entsprechend den Solitonen können Polaronen im Bändermodell als Zustände innerhalb der Bandlücke angesehen werden.

Die bisherigen Betrachtungen des Ladungstransports beschränkten sich ausschließlich für den Transport entlang der Polymerketten. In Polymerfilmen spielt zusätzlich der Transport von Ladungen zwischen einzelnen Ketten sowie über Fehlstellen und amorphe Bereiche hinweg eine wichtige Rolle. Beschrieben wird dieser Leitungsmechanismus über das Modell der Hüpfprozesse mit variabler Reichweite (*Variable Range Hopping*). Bei diesen Hüpfprozessen findet der Ladungstransport zwischen ungeordneten, lokalisierten Zuständen statt.<sup>[37]</sup> Der Übergang zwischen den Zuständen erfolgt mittels phononenunterstütztem Tunneln. Hierbei ist die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelvorgang abhängig von der Distanz und den Energien der lokalisierten Zustände.<sup>[38]</sup> Bei geringeren Distanzen können größere Energiebarrieren überwunden werden, wogegen dies auf größeren Distanzen nur bei geringen energetischen Barrieren möglich ist. Bei dreidimensionalen Hüpfprozessen weist die Leitfähigkeit eine Temperaturabhängigkeit entsprechend der Mott-Gleichung 1 auf.<sup>[39,40]</sup>

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (1)$$

In diesem Zusammenhang ist  $\sigma_0$  ein Faktor, dessen leichte Temperaturabhängigkeit aufgrund des exponentiellen Verlaufs oft vernachlässigt wird, und  $T_0$  die charakteristische Temperatur, deren Abhängigkeiten in Gleichung 2 gegeben sind.<sup>[41]</sup>

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B g(\epsilon) \alpha^3} \quad (2)$$

Hierbei ist  $\beta$  eine numerische Konstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $g(\epsilon)$  die Zustandsdichte der lokalisierten Zustände nahe der Fermikante und  $\alpha$  die Lokalisierungslänge bzw. Konjugationslänge der Zustände.<sup>[42,43]</sup>

Die Art des Ladungstransports im Film wird durch die Morphologie des Polymers bestimmt. In hoch geordneten, kristallinen Bereichen sind die Ladungsträger delokalisiert und können sich vorzugsweise entlang der Ketten fortbewegen. Im Gegensatz hierzu muss der Transport von stark lokalisierten Ladungen in amorphen Bereichen und über Fehlstellen hinweg mittels Hüpfprozessen statt

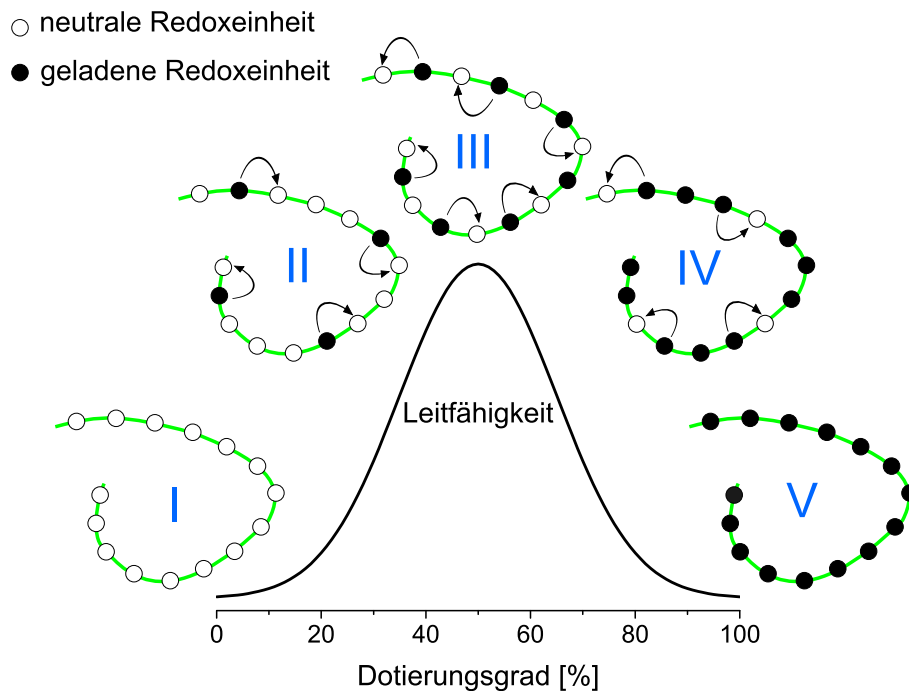
finden. Die nach außen hin messbare, makroskopische Leitfähigkeit entspricht einer Kombination der verschiedenen Ladungstransportmechanismen.

### 1.2.2. Ladungstransport in Redoxpolymeren

Redoxpolymere verhalten sich im undotierten Zustand wie Isolatoren. Beispielsweise wurden für Poly(9-vinylcarbazol), Abbildung 1.1 a), Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $10^{-15}$  S/cm gemessen.<sup>[44]</sup> Die geringen Leitfähigkeiten sind durch die fehlende Konjugation entlang des Kettenrückgrats bedingt. Im undotierten Zustand können keine neutralen Solitonen entstehen und somit ist die Leitfähigkeit vergleichbar mit polymeren Isolatoren wie Polyethylen.<sup>[13]</sup> Bei der Dotierung mit Ioddampf steigt die Leitfähigkeit von Poly(9-vinylcarbazol) auf ungefähr  $10^{-13}$  S/cm.<sup>[45]</sup> Der Ladungstransport muss hierbei über Hüpffprozesse, analog zu dem Modell der Hüpffprozesse mit variabler Reichweite, stattfinden, da es sich bei den Redoxeinheiten um stark lokalisierte Zustände handelt. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Dotierung wurde bei Redoxpolymeren hauptsächlich mit Hilfe elektrochemischer Methoden untersucht, welche den Vorteil einer einfacheren Einstellung des Dotierungsgrads aufweisen. Die Studien zeigen ein Maximum der Leitfähigkeit bei ungefähr der Hälfte an geladenen Redoxeinheiten.<sup>[46–48]</sup> Diese Beobachtungen stehen in deutlichem Widerspruch zu einem Ladungstransportmodell über Polaronen, da hier die maximale Leitfähigkeit bei vollständiger Besetzung der Zustände innerhalb der Bandlücke gegeben sein müsste. Das Leitfähigkeitsverhalten ist eher vergleichbar mit dem organischer, gemischtvalenter Salze, welche einen unvollständigen Ladungstransfer aufweisen.<sup>[49–52]</sup> Als Beispiel kann hier das Salz aus N-Methylphenazinium-Kationen und Tetracyanoquinodimethan-Anionen aufgeführt werden. Dieses besitzt eine um zwei Potenzen höhere Leitfähigkeit im Vergleich zu ähnlichen Salzen mit komplettem Ladungsübertrag.<sup>[49]</sup>

Die Beschreibung dieses Verhaltens kann anhand des Gemischtvalenz-Leitfähigkeitsmodells (*mixed-valence conductivity model*) erfolgen.<sup>[46,53,54]</sup> Der Ladungstransport erfolgt hier mittels Hüpffprozessen zwischen einzelnen, nahezu isoenergetischen, Redoxzuständen. Das Maximum der Leitfähigkeit ist nach diesem Modell erreicht, wenn die Hälfte der Redoxzustände besetzt sind, da hier die Anzahl an Transportvorgängen maximal ist. In idealen Cyclovoltammogrammen entspricht das Maximum der Leitfähigkeit dem Halbstufenpotential der Redoxreaktion.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen



**Abb. 1.5:** Schematische Darstellung des Leitfähigkeitsverhaltens von Redoxpolymeren anhand des Gemischtvalenz-Leitfähigkeitsmodells. Die Redoxeinheiten (Kreise) sind durch isolierende Kettenabschnitte (grün) verbunden. Neutrale Redoxeinheiten sind weiß, geladene schwarz dargestellt.

Eine schematische Darstellung des Gemischtvalenz-Leitfähigkeitsmodells an Redoxpolymeren ist in Abbildung 1.5 dargestellt. Die Redoxeinheiten entlang des Kettenrückgrats sind durch Kreise gekennzeichnet. Bei Position I ist das Polymer nicht dotiert, weshalb kein Ladungstransport stattfinden kann und ein sehr hoher Widerstand gemessen wird. Wird nun das Polymer dotiert (Position II) finden sich geladene Redoxeinheiten neben ungeladenen Redoxzentren, wodurch die Leitfähigkeit erhöht wird. Bei einem Dotierungsgrad von 50 % (Position III) ist die Anzahl an geladenen und ungeladenen Zuständen identisch. Hierdurch ist ebenso die Anzahl an möglichen Transportprozessen und somit die Leitfähigkeit maximal. Fortschreitende Dotierung (Position IV) führt zu einer Verringerung der möglichen Transportprozesse und zu einer sinkenden Leitfähigkeit. Position V stellt das vollständig geladene Redoxpolymer dar, in welchem keine freien Redoxeinheiten vorhanden sind. In dem vollständig geladenen Polymer ist die Leitfähigkeit wieder auf dem Niveau der ungeladenen Spezies.

### 1.3. Konjugierte Polymere in organischen Feldeffekttransistoren

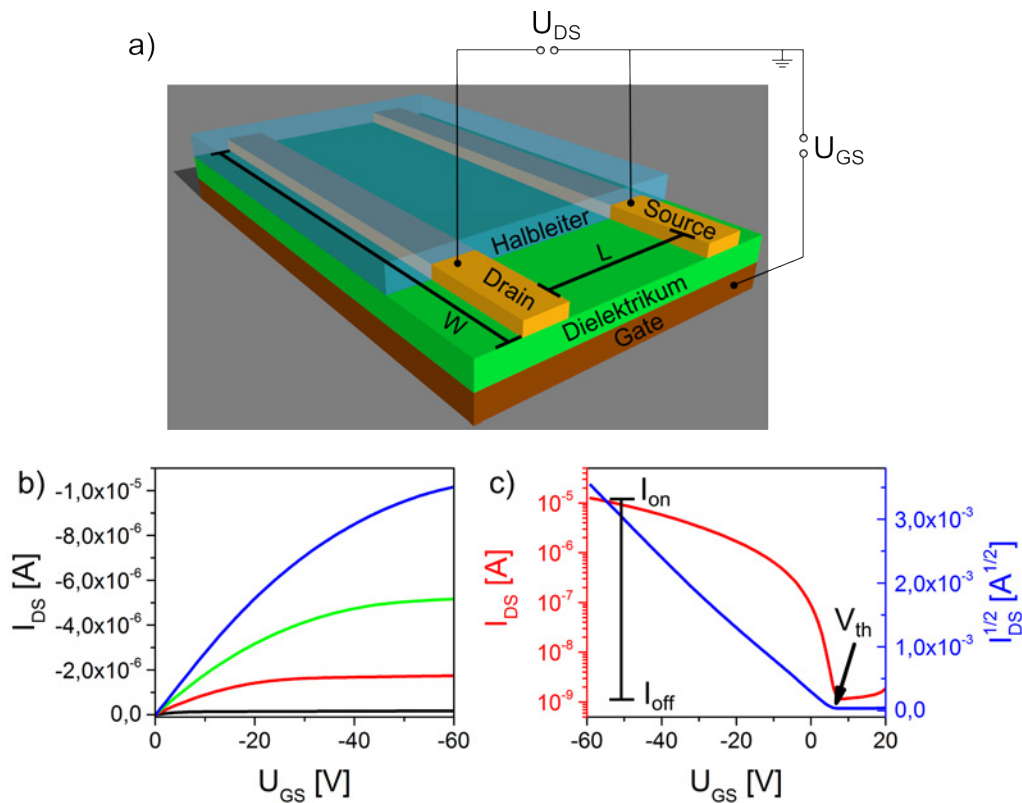
Die Leistungsfähigkeit von Feldeffekttransistoren auf Basis von konjugierten Polymeren hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab (ohne Berücksichtigung verschiedener Polymere): (I.) der Morphologie der aktiven Halbleiterschicht und (II.) dem Ladungsübertrag zwischen Elektroden und Halbleiter. Bezüglich der Filmmorphologie (I.) sind vornehmlich die Korrelationen zu den elektronischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Problematiken ergeben sich bei den Studien bei der exakten Beschreibung der Filmmorphologie sowie deren gezielte Präparation. Für den Ladungsübertrag (II.) sind die Grenzorbinaleenergien des Halbleiters auf der einen Seite und auf der anderen Seite die Austrittsarbeiten der Elektroden entscheidend. Nachfolgend werden die Funktionsweise von OFETs (Kapitel 1.3.1), die Bestimmung von Grenzorbinaleenergien (Kapitel 1.3.2) sowie verschiedene Modelle zur Beschreibung der Grenzflächen zwischen Elektroden und Halbleiter (Kapitel 1.3.3) adressiert.

#### 1.3.1. Organische Feldeffekttransistoren - OFETs

Eine viel versprechende Anwendungsmöglichkeit konjugierter Polymere ergibt sich in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs). Dieser Transistortyp ist ein wichtiger Bestandteil unterschiedlichster elektronischer Schaltungen und Geräte, wie Displays, Mikroprozessoren, *Solid State Drive*-Festplatten und Sensoren.<sup>[4,55-57]</sup> Hierbei werden von der Industrie hauptsächlich Feldeffekttransistoren (FETs) auf Basis von einkristallinem Silizium hergestellt. Abweichend hiervon wurde 1987 der erste FET mit einem organischen Halbleiter, einem elektropolymerisierten Polythiophen, hergestellt.<sup>[58]</sup> Seither ist das Interesse an OFETs stetig gestiegen und mittlerweile können einfache Aktiv-Matrix-Bildschirme oder RFID- (*radio-frequency identification*) Etiketten auf Basis von OFETs produziert werden.<sup>[4,59,60]</sup>

Das allgemeine Funktionsprinzip eines Transistors besteht in der Steuerung einer Stromstärke durch das Anlegen einer externen Spannung. Am Beispiel des in Abbildung 1.6 a) gezeigten Transistors bedeutet dies, dass durch das Anlegen einer Spannung zwischen Gate- und Source-Elektrode ( $U_{GS}$ ) die Stromstärke zwischen Drain- und Source-Elektrode ( $I_{DS}$ ) gesteuert werden kann. Hierbei entstehen Ladungsträger an den Grenzflächen zwischen Dielektrikum und Halbleiter bzw. Gate-Elektrode. Diese Ladungen führen zu einem dotierten/geladenen Zustand des Halbleiters und somit zu einer Erhöhung der Leit-

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen



**Abb. 1.6:** Organischer Feldeffekttransistor. a) Schematische Darstellung eines Transistors in *Bottom-Gate Bottom-Contact* Geometrie, b) Ausgangskennlinie und c) Transferkennlinie.

fähigkeit/Stromstärke  $I_{DS}$ . Der entstehende Ladungsträgerkanal besitzt nur eine Dicke von ungefähr 3 nm überhalb des Dielektrikums, wodurch die Morphologie der Grenzfläche entscheidend den Ladungstransport beeinflussen kann.<sup>[61,62]</sup>

Die Charakterisierung von OFETs erfolgt hauptsächlich über zwei Strom-Spannungs-Kennlinien: der **Ausgangskennlinie** (Abbildung 1.6 b) und der **Transferkennlinie** (Abbildung 1.6 c). Bei der **Ausgangskennlinie** wird die Stromstärke zwischen Drain- und Source-Elektrode  $I_{DS}$  über der Spannung  $U_{DS}$  für verschiedene Gate-Source-Spannungen  $U_{GS}$  aufgezeichnet. Die erhaltene Kurvenschar kann in zwei Bereiche eingeteilt werden: im linearen Bereich (geringe  $U_{DS}$ ) steigt  $I_{DS}$  nahezu linear mit steigender  $U_{DS}$  an, während im Sättigungsbereich (hohe  $U_{DS}$ )  $I_{DS}$  unabhängig von  $U_{DS}$  ist. Der Grund für das Entstehen des Sättigungsbereichs ist die Abschnürung des Ladungsträgerkanals an der Drain-Elektrode.<sup>[4]</sup>

Zur Aufnahme der **Transferkennlinie** wird  $U_{DS}$  konstant gehalten und  $I_{DS}$  in Abhängigkeit der Gate-Source-Spannung  $U_{GS}$  gemessen (siehe Abbildung 1.6



c). Wird die Transferkennlinie im linearen Bereich ( $|U_{GS}| - |U_{th}| > |U_{DS}| > 0$ ) aufgenommen, dann kann sie durch Gleichung 3 beschrieben werden; für den Sättigungsbereich ( $|U_{DS}| > |U_{GS}| - |U_{th}| > 0$ ) gilt Gleichung 4.

$$I_{DS} = \frac{\mu C_{diel} W}{L} \left( (U_{GS} - U_{th}) U_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad (3)$$

$$I_{DS} = \frac{\mu C_{diel} W}{2L} (U_{GS} - U_{th})^2 \quad (4)$$

Hierbei ist  $\mu$  die Ladungsträgerbeweglichkeit,  $C_{diel}$  die Kapazität je Einheitsfläche des Gate-Dielektrikums,  $W$  die Kanalbreite,  $L$  die Kanallänge und  $U_{th}$  die Schwellspannung.

Die drei Größen, welche überwiegend zur Charakterisierung eines Transistors herangezogen werden, sind das Verhältnis von  $I_{DS}$  zwischen an- und ausgeschaltetem Zustand  $I_{on}/I_{off}$ , die Schwellspannung  $U_{th}$  und die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ .  $I_{on}/I_{off}$  lässt sich direkt aus den Stromstärken  $I_{DS}$  der Transferkennlinie, Abbildung 1.1 c), im angeschalteten Zustand ( $I_{on}$ ) und im ausgeschalteten Zustand ( $I_{off}$ ) berechnen. Für die Bestimmung von  $U_{th}$  und  $\mu$  wird  $\sqrt{I_{DS}}$  über  $U_{GS}$  aufgetragen, Abbildung 1.6 c). Die Schwellspannung ist als die Spannung definiert, ab welcher ein messbarer Strom entsteht.<sup>[63]</sup> Zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit aus dem gesättigten Bereich kann Gleichung 4 zu Gleichung 5 umgeformt werden.

$$\mu = \frac{2L}{C_{diel} W} \left( \frac{\delta \sqrt{I_{DS}}}{\delta U_{GS}} \right)^2 \quad (5)$$

#### 1.3.2. Bestimmung von Grenzorbitalenergien

Die Bestimmung der Grenzorbitalenergien ( $E_{HOMO}$  und  $E_{LUMO}$ ) konjugierter Moleküle erfolgt überwiegend elektrochemisch oder mittels Photoelektronenspektroskopie. Auf elektrochemischem Wege können aus Cyclovoltammogrammen die Halbstufenpotentiale der Oxidation  $E_{1/2}(\text{Oxidation})$  bzw. der Reduktion  $E_{1/2}(\text{Reduktion})$  entnommen werden. Bei vergleichbaren Diffusionskoeffizienten der an der Redoxreaktion teilnehmenden Spezies entspricht das Halbstufenpotential dem Standardpotential des Prozesses.<sup>[64,65]</sup> Zur Referenzierung wird in organischen Lösungsmitteln das Halbstufenpotential der Reaktion von Ferrocen (Fc) zu Ferrocenium<sup>+</sup> ( $Fc^+$ ) bestimmt und dieses als interner Standard verwen-

det.<sup>[66]</sup> Unter der Annahme des Redoxpotentials dieser Reaktion bei  $-4,8$  eV auf der Fermiskala können aus den korrigierten Halbstufenpotentialen unter Verwendung der Gleichungen 6 und 7 die Grenzorbinaleenergien  $E_{\text{HOMO}}$  sowie  $E_{\text{LUMO}}$  berechnet werden.<sup>[67,68]</sup>

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{1/2}(\text{Oxidation, vs. Fc/Fc}^+) + 4,8)[\text{eV}] \quad (6)$$

$$E_{\text{LUMO}} = +(E_{1/2}(\text{Reduktion, vs. Fc/Fc}^+) + 4,8)[\text{eV}] \quad (7)$$

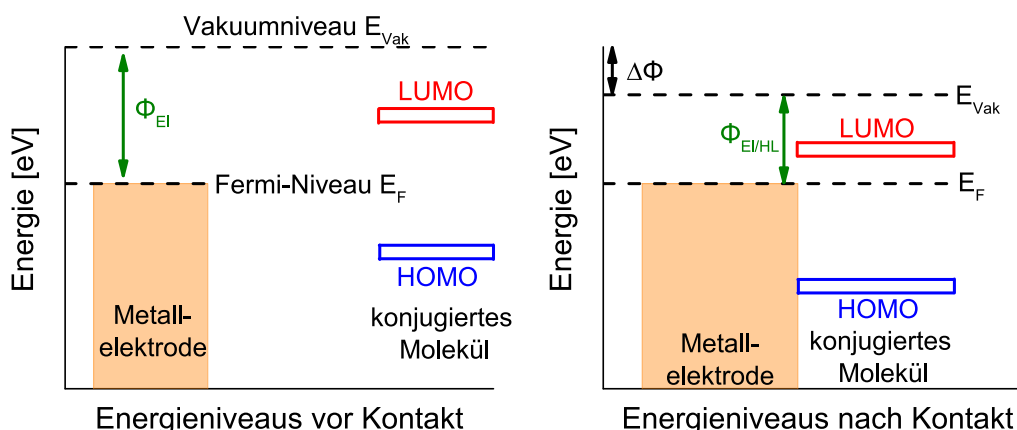
Bei der Untersuchung konjugierter Polymere wird zur Berechnung der Grenzorbinaleenergien anstelle des Halbstufenpotentials häufig das Anfangspotential  $E_{\text{Onset}}$  der jeweiligen Halbstufen verwendet. Für weitergehende Beschreibungen elektrochemischer Messverfahren wird auf Kapitel 3.4.1 verwiesen.

Eine komplementäre Methode zur Bestimmung der Grenzorbinaleenergien ist die Photoelektronenspektroskopie. Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) wird hierbei zur Bestimmung der Energie des HOMOs eingesetzt, während  $E_{\text{LUMO}}$  aus Messungen mittels Inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) entnommen werden kann. Die Spektren beider Methoden spiegeln die Zustandsdichten der Grenzorbinale wider.<sup>[69]</sup> Aus den jeweiligen Anfangsenergien (*Onset*-Energien) können die Grenzorbinaleenergien unter Verwendung der Fermienergien der Substrate bestimmt werden. Eine ausführliche Beschreibung der energetischen Zusammenhänge ist in Kapitel 3.3.7 gegeben.

### 1.3.3. Grenzflächen zwischen Elektroden und organischen Halbleitern - Modelle

Der Betrachtung von Grenzflächen zwischen Halbleitern (HL) und Elektroden (El) muss zuerst eine Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen beiden Materialien vorausgehen. Die organischen Halbleiter können an der Grenzfläche entweder physisorbiert oder chemisorbiert vorliegen. Im Folgenden wird nur auf Materialkombinationen mit geringen Wechselwirkungen (hauptsächlich Physisorption) eingegangen, da bei einer starken Chemisorption eine Veränderung der chemischen Struktur des Halbleiters eintritt.<sup>[69]</sup>

Betrachtet man reine, unreaktive Metalle so tritt eine schwache Chemisorption von konjugierten Molekülen an der Grenzfläche auf. Messungen der Austrittsarbeit von Goldelektroden vor ( $\Phi_{\text{El}}$ ) und nach ( $\Phi_{\text{El/HL}}$ ) der Beschichtung mit

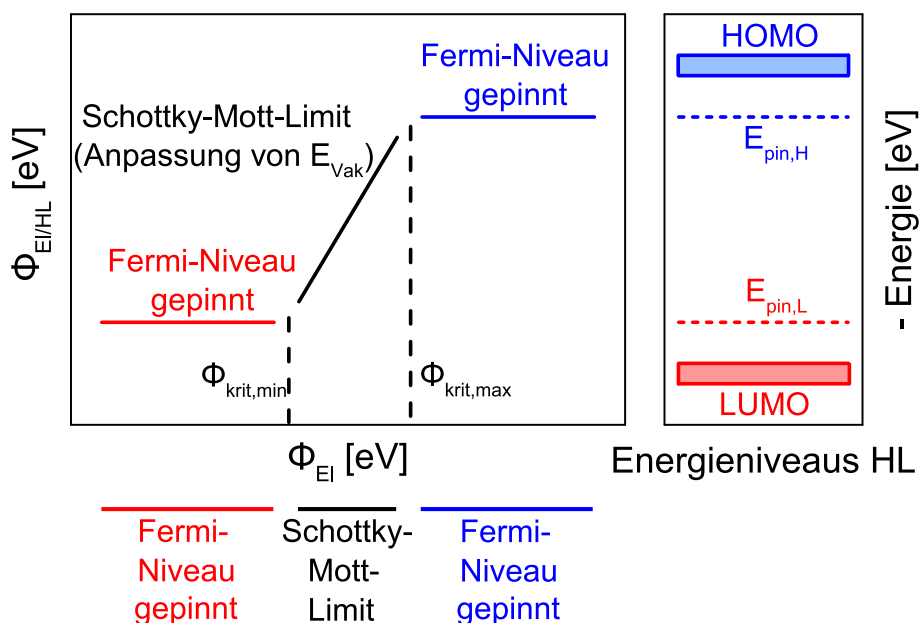


**Abb. 1.7:** Energiediagramm vor (links) und nach (rechts) dem Kontakt zwischen einem Metall mit einem konjugierten Molekül. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Halbleiter kommt es zu einer Änderung des Oberflächendipols und damit zu einer Veränderung der Austrittsarbeit.

Polyfluorenen ergaben eine Reduktion der Austrittsarbeiten von  $\Phi_{\text{El}} = 5,2 \text{ eV}$  auf ungefähr  $\Phi_{\text{El/HL}} = 4,5 \text{ eV}$ .<sup>[70]</sup> Die Änderungen der Energieniveaus ist in Abbildung 1.7 schematisch dargestellt. Vor dem Kontakt (linke Seite) finden keine Wechselwirkungen zwischen Goldoberfläche und Halbleiter statt und  $\Phi_{\text{El}}$  wird durch das chemische Potential und den Oberflächendipol des Goldes bestimmt.<sup>[71]</sup> Bringt man beide Materialien in Kontakt, so kommt es zu einer Änderung der Austrittsarbeit um  $\Delta\Phi$  zu  $\Phi_{\text{El/HL}}$ . Bei diesem Vorgang bleibt das Fermi-Niveau ( $E_{\text{F}}$ ) konstant, während das Vakuumniveau ( $E_{\text{Vak}}$ ) energetisch abgesenkt wird. Dies wird als *push-back*-Effekt bezeichnet und hervorgerufen durch eine Verdrängung von Elektronendichte an der Goldoberfläche.<sup>[71]</sup> Der *push-back* Effekt tritt auch bei gesättigten Kohlenwasserstoffen auf, so dass die Austrittsarbeit von Gold an Laborluft typischerweise Werte zwischen  $4,2 \text{ eV}$  und  $4,9 \text{ eV}$  annimmt.<sup>[71,72]</sup>

Vergleichbar mit der Passivierung von Goldoberflächen an Laborluft besitzen die meisten in der organischen Elektronik eingesetzten Elektrodenmaterialien eine Passivierung durch (organische) Verunreinigungen oder eine Oxidschicht. Hierdurch kommt es nur zu sehr geringen Wechselwirkungen zwischen Elektroden und Halbleitern.

In Abbildung 1.8 (linke Seite) ist der Zusammenhang zwischen  $\Phi_{\text{El}}$  und  $\Phi_{\text{El/HL}}$  schematisch dargestellt. Die Energetik der Grenzflächen kann abhängig von  $\Phi_{\text{El}}$  in zwei Fälle unterteilt werden.<sup>[71]</sup> Im ersten Fall folgen die Austrittsarbeiten  $\Phi_{\text{El/HL}}$  dem Schottky-Mott-Limit, d.h.  $\Phi_{\text{El}}$  entspricht  $\Phi_{\text{El/HL}}$  und es findet ei-

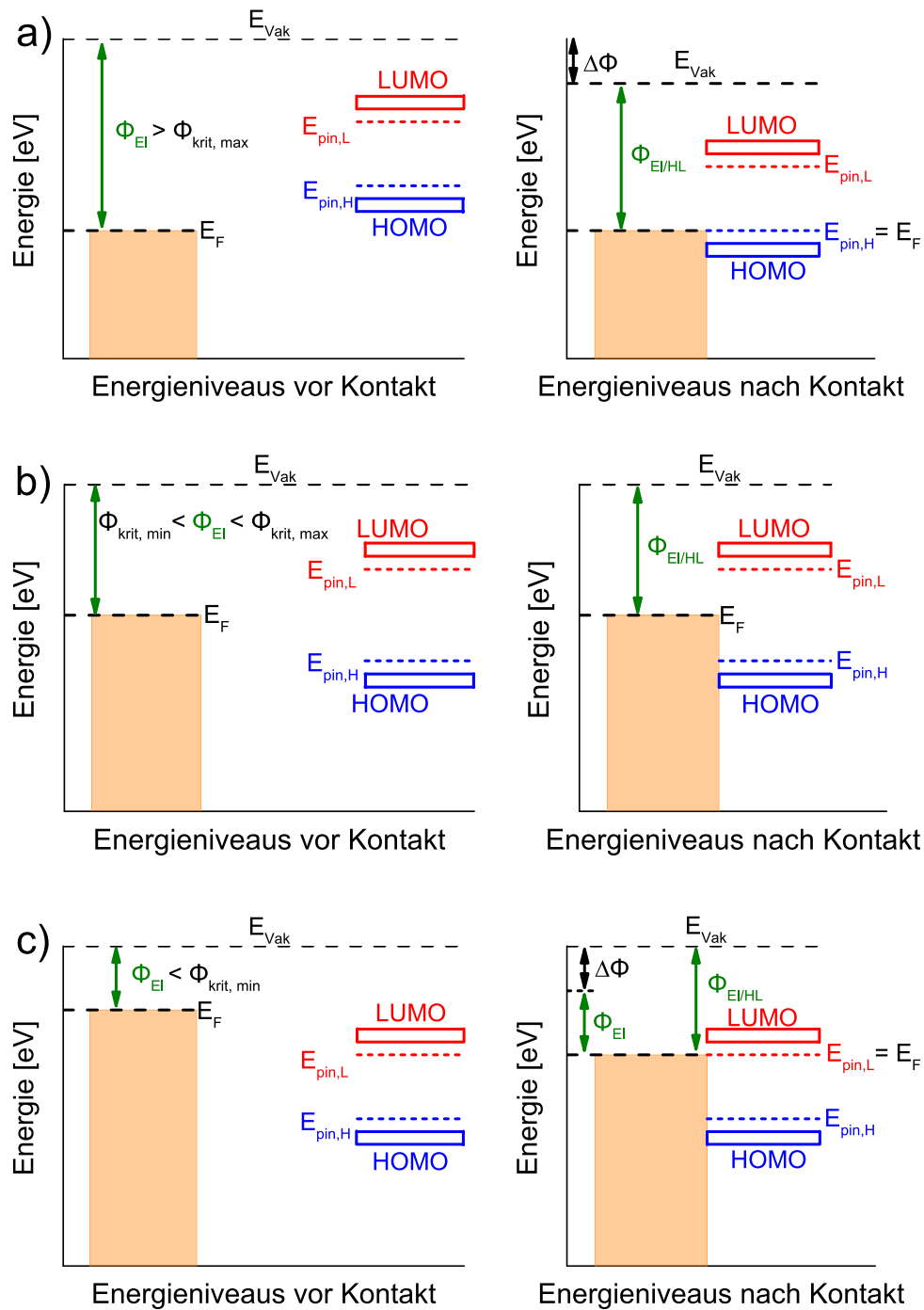


**Abb. 1.8:** Der Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf die Energieniveaus organischer Halbleiter. Links: Schematische Darstellung von Austrittsarbeiten vor ( $\Phi_{EI}$ ) und nach ( $\Phi_{EI/HL}$ ) der Beschichtung der Elektroden mit einem organischen Halbleiter sowie Aufteilung in gepinnte Fermi-Niveaus (rote + blaue Linie) und Schottky-Mott-Limit (schwarze Linie mit Steigung = 1). Rechts: Schematische Darstellung der Lage der Grenzorbitalenergien sowie der Energien an denen das Fermi-Niveau gepinnt wird ( $E_{pin,H}$  bzw.  $E_{pin,L}$ ).

ne Angleichung der Vakuumniveaus statt. Außerhalb des Schottky-Mott-Limits sind die Austrittsarbeiten  $\Phi_{EI/HL}$  unabhängig von  $\Phi_{EI}$  und man spricht von gepinnten Fermi-Niveaus. Die Austrittsarbeiten  $\Phi_{EI}$ , bei denen die Übergänge zwischen den Bereichen stattfinden, werden als kritische Austrittsarbeiten ( $\Phi_{krit/min}$  bzw.  $\Phi_{krit/max}$ ) bezeichnet.<sup>[71]</sup>  $\Phi_{EI/HL}$  nimmt hier die Werte der Energien  $E_{pin,H}$  bzw.  $E_{pin,L}$  an, welche energetisch innerhalb der Bandlücke des Halbleiters lokalisiert sind, Abbildung 1.8 (rechte Seite). Hervorgerufen wird die Unabhängigkeit von  $\Phi_{EI/HL}$  durch den Übertrag von Ladungen zwischen Halbleiter und Elektrode.<sup>[69]</sup>

Die verschiedenen Möglichkeiten der energetischen Lage von Fermi-Niveau und Grenzorbitale des Halbleiters sind in Abbildung 1.9 dargestellt. Befindet sich  $\Phi_{EI}$  innerhalb der kritischen Austrittsarbeiten (Abbildung 1.9 b), Schottky-Mott-Limit), so findet eine Angleichung der Vakuumniveaus statt. Im Gegensatz hierzu wird in Abbildung 1.9 a) eine Elektrode mit hoher Austrittsarbeit beschichtet, so dass  $\Phi_{EI} > \Phi_{krit/max}$  gegeben ist. Es kommt zu einem Elektronenübertrag vom Halbleiter auf die Elektrode, wodurch sich ein Grenzflächendipol bildet. Dieser

### 1.3. Konjugierte Polymere in organischen Feldeffekttransistoren



**Abb. 1.9:** Schematische Darstellung der Angleichung von Energieniveaus bei der Physisorption eines konjugierten Moleküls auf einer Elektrodenoberfläche nach dem ICT-Modell.<sup>[69,71]</sup> Es werden drei unterschiedliche Fälle unterschieden: a)  $\Phi_{\text{EI}} > \Phi_{\text{krit, max}}$ , das Fermi-Niveau wird an  $E_{\text{pin, H}}$  gepinnt; b)  $\Phi_{\text{krit, min}} < \Phi_{\text{EI}} < \Phi_{\text{krit, max}}$ , Schottky-Mott-Bereich, es findet eine Angleichung der Vakuumniveaus statt; c)  $\Phi_{\text{EI}} < \Phi_{\text{krit, min}}$ , das Fermi-Niveau wird an  $E_{\text{pin, L}}$  gepinnt.

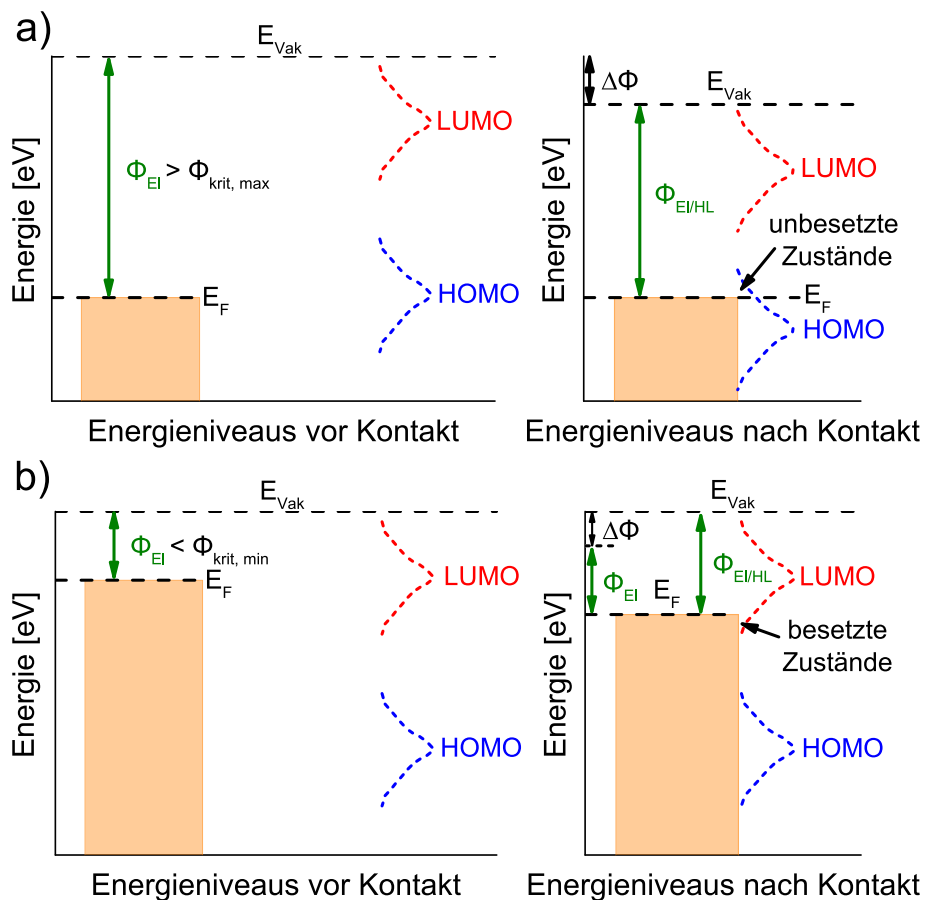
## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

---

senkt, analog zu Abbildung 1.7, das Vakuumniveau um den Betrag  $\Delta\Phi$  ab. Der Elektronenübertrag findet solange statt, bis ein Gleichgewicht sich einstellt und das Fermi-Niveau bei  $E_{\text{pin,H}}$  gepinnt ist. Ein vergleichbarer Vorgang ist in Abbildung 1.9 c) dargestellt. Hier wird eine Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit beschichtet, so dass  $\Phi_{\text{El}} < \Phi_{\text{krit/min}}$  gilt. In diesem Fall kommt es zum Elektronenübertrag von der Elektrode auf den Halbleiter bis sich ein Gleichgewicht einstellt und das Fermi-Niveau bei  $E_{\text{pin,L}}$  gepinnt wird. Hierbei wird das Vakuumlevel um den Betrag  $\Delta\Phi$  angehoben.

Für die energetische Beschreibung der gepinnten Bereiche finden sich in der Literatur mehrere Modelle.<sup>[69,71,73]</sup> Im Modell des ganzzahligen Ladungsübertrags (*integer charge transfer model*, ICT-Modell) wird davon ausgegangen, dass ausschließlich ganzzahlige Ladungen zwischen Elektrode und Halbleiter übertragen werden können. Aufgrund der passivierten Elektrodenoberfläche ist eine Ladungsübertragung via Tunneln sehr wahrscheinlich. Durch diesen Vorgang wird der Halbleiter an der Grenzfläche dotiert und es entstehen energetische Zustände innerhalb der Bandlücke (Grenzflächenpolaronen). Diese Zustände entsprechen im ICT-Modell den Energien  $E_{\text{pin,L}}$  bzw.  $E_{\text{pin,H}}$  und werden als  $E_{\text{ICT-}}$  bzw.  $E_{\text{ICT+}}$  bezeichnet.<sup>[69]</sup> Die Differenz zwischen  $E_{\text{ICT-}}$ -Niveaus und Grenzorbitalen entspricht somit der Relaxationsenergie der Polaronen. Sie kann einige 100 meV betragen.<sup>[74]</sup>

Da innerhalb eines Materials die energetische Positionen von  $E_{\text{pin,H}}/E_{\text{pin,L}}$  bei verschiedenen Experimenten variieren und Polaronenrelaxationsenergien von bis zu 0,7 eV als zu hoch angenommen wurden, entwickelten Hwang et al. ein Modell basierend auf der Zustandsdichte der Grenzorbitale.<sup>[73]</sup> In Abbildung 1.10 ist dieses Modell schematisch dargestellt. Das HOMO wird hier nicht als scharfes Energieniveau sondern als breite Zustandsdichte dargestellt. Die Verbreiterung der Zustandsdichte ist durch strukturelle Unordnung des Halbleiters oder Verunreinigungen bedingt und führt dazu, dass energetische Zustände innerhalb der Bandlücke entstehen.<sup>[75]</sup> Kommt es nach diesem Modell zum Kontakt zwischen Halbleiter und einer Elektrode mit hoher Austrittsarbeit, vgl. Abbildung 1.10 a) und 1.9 a), so gehen Elektronen aus den Zuständen innerhalb der Bandlücke auf die Elektrode über bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Umgekehrt fließen Elektronen von der Elektrode auf den Halbleiter, wenn  $\Phi_{\text{El}}$  geringer als  $E_{\text{pin,L}}$  ist, vgl. Abbildung 1.10 b) und 1.9 c). Das Gleichgewicht stellt sich ein, sowie die Zustandsdichte des LUMOs innerhalb der Bandlücke be-



**Abb. 1.10:** Schematische Darstellung der Angleichung der Energieniveaus bei der Physisorption eines konjugierten Moleküls auf einer Elektrodenoberfläche anhand des Modells von Hwang et al.<sup>[73]</sup> Es sind die beiden Fälle gezeigt, bei welchen das Fermi-Niveau gepinnt vorliegt: a)  $\Phi_{\text{El}} > \Phi_{\text{krit,max}}$ , Elektronen gehen vom Halbleiter auf die Elektrode über; b)  $\Phi_{\text{El}} < \Phi_{\text{krit,min}}$ , Elektronen gehen von der Elektrode auf den Halbleiter über. In beiden Fällen werden Zustände innerhalb der Bandlücke besetzt/geleert.

setzt ist. In diesem Modell besteht die energetische Lage der gepinnten Niveaus ( $E_{\text{pin,H}}/E_{\text{pin,L}}$ ) aus Beiträgen der Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke sowie der Relaxationsenergie der Polaronen.<sup>[75]</sup> Die Ordnung und Reinheit des Halbleiters bestimmt somit die energetische Lage, an welcher gepinnte Niveaus auftreten.

Anhand des Modells von Hwang und Kollegen kann zudem das Auftreten einer Bandbiegung an der Grenzfläche zwischen Elektrode (mit hoher/niedriger  $\Phi_{\text{El}}$ ) und Halbleiter erklärt werden.<sup>[73]</sup> Durch die Besetzung der Zustände innerhalb der Bandlücke entsteht ein elektrisches Feld, welches die energetische Lage der Grenzorbitale vom Fermi-Niveau fort schiebt. Hierdurch können we-

niger Ladungen von der Elektrode auf den Halbleiter übertreten.<sup>[76]</sup> Die Stärke der Bandbiegung hängt von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus und den Grenzorbitalen ab. In den Beispielen aus Abbildung 1.9 a) und c) bzw. Abbildung 1.10 tritt eine Biegung der Grenzorbitalbänder auf (nicht dargestellt), während in Abbildung 1.9 b) dies nicht der Fall ist.

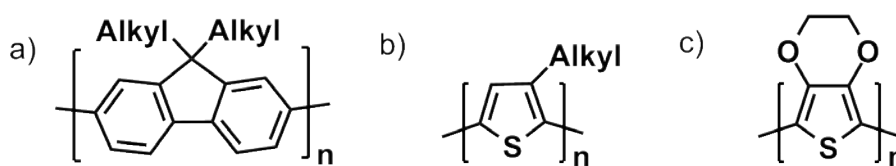
### 1.4. Weiterentwicklung konjugierter Polymere

Eine große Anzahl verschiedener konjugierter Polymere wurde in den letzten vier Jahrzehnten synthetisiert. Mit zunehmenden Anwendungsmöglichkeiten und besserem Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden speziell auf die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte Polymere entwickelt. In diesem Kapitel werden diese Fortschritte an wichtigen Beispielen dargestellt.

Die **erste Generation** umfasst hauptsächlich konjugierte Homopolymere. Typische Vertreter sind die schon beschriebenen Polyacetylen (Abbildung 1.4 a), Poly(*para*-phenylen) (Abbildung 1.4 b), Polyanilin (Abbildung 1.1 d), Polypyrrol (Abbildung 1.1 e), Polythiophen (Abbildung 1.1 f) oder das Poly(*para*-phenylenvinyl). Aufgrund ihrer konjugierten Systeme sind die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten deutlich stärker im Vergleich zu nicht konjugierten Polymeren.<sup>[13]</sup> Dies führt zu geringen Löslichkeiten sowie Schmelzbarkeiten konjugierter Polymere und damit zu Beeinträchtigungen in der Analytik und der Verarbeitung. Als Beispiel wird Polyacetylen hauptsächlich direkt als Film aus gasförmigem Acetylen hergestellt.<sup>[77]</sup> Eine Ausnahme hiervon bildet Polyanilin, welches vor allem in seinen dotierten Formen aufgrund der eingesetzten Gegenionen eine erhöhte Löslichkeit aufweist.<sup>[13,78]</sup> Potentielle Einsatzmöglichkeiten für Polyanilin ergeben sich in elektrochromen Fenstern oder als Korrosionsschutz für Eisen und Stähle.<sup>[79–81]</sup> In konjugierten Polymeren mit Heteroaromaten, wie Polypyrrol oder Polythiophen, führt das Heteroatom zu einer Planarisierung des Kettenrückgrats, wodurch unter anderem eine erhöhte thermische Beständigkeit des Polymers gegeben ist.<sup>[82,83]</sup>

Die Problematik der Löslichkeit bzw. der Verarbeitung wird bei den konjugierten Polymeren der **zweiten Generation** adressiert. Die Löslichkeitsvermittlung wird hierbei vor allem durch das Anbringen von Alkylseitenketten an das Kettenrückgrat oder die Verwendung geeigneter Gegenionen erreicht. Typische Vertreter sind Polyfluorene und modifizierte Polythiophene. Poly(9,9-dialkylfluorene), Abbildung 1.11 a), sind vielversprechende Materialien für opto-

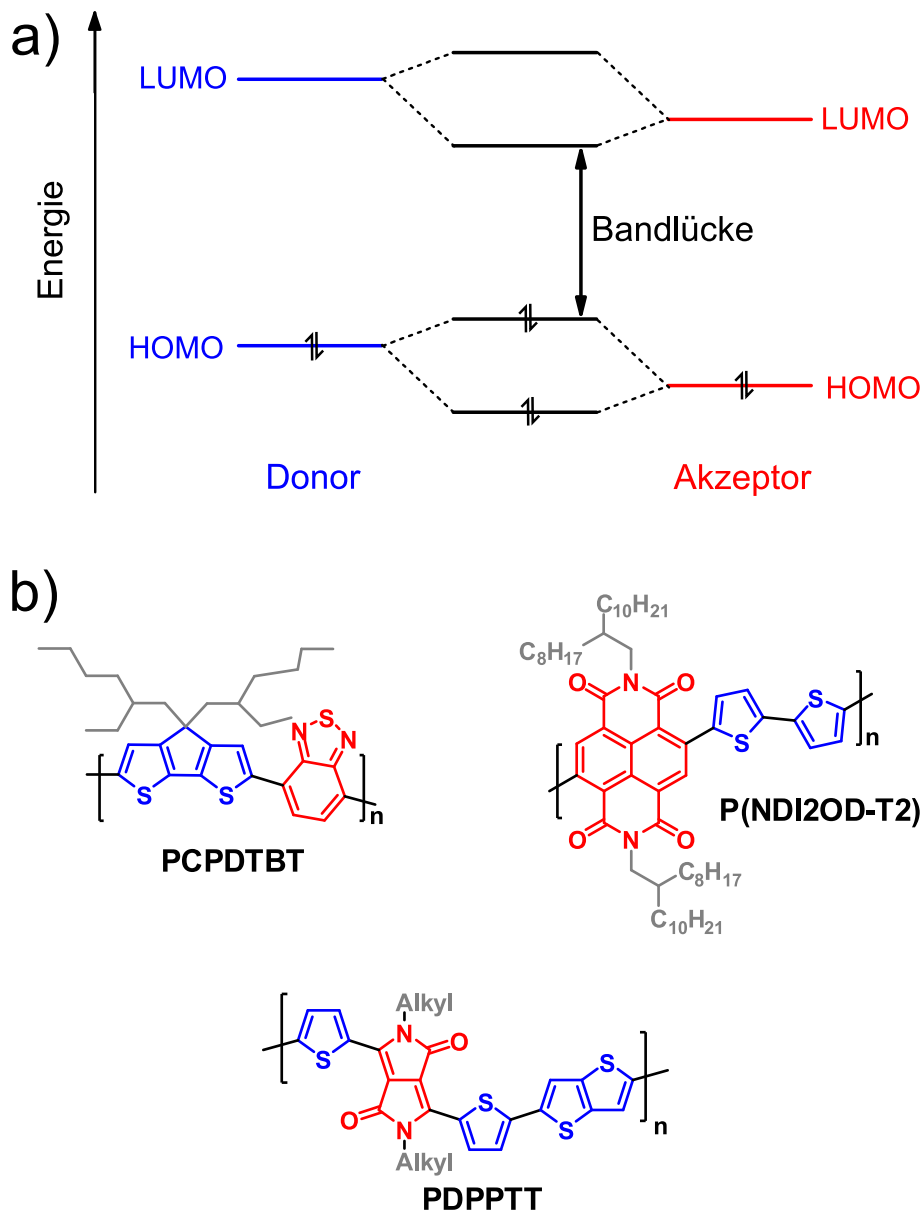




**Abb. 1.11:** Typische konjugierte Polymere der zweiten Generation: a) Poly(9,9-dialkylfluoren), b) Poly(3-alkylthiophen) und c) Poly(3,4-ethylenedioxythiophen).

elektronische Anwendungen, wie organische Leuchtdioden, da sie blaues Licht emittieren und hohe Photolumineszenzquantenausbeuten aufweisen.<sup>[84–86]</sup> Bei der Verarbeitung führen die Alkylseitenketten zu ausgezeichneten Löslichkeiten und Filmbildungsfähigkeiten.<sup>[87]</sup> Modifizierte Polythiophene gehören zu den am besten untersuchten konjugierten Polymeren. Im Jahr 1986 wurden die ersten Poly(3-alkylthiophene), Abbildung 1.11 b), von Elsenbaumer und Kollegen berichtet und gezeigt, dass die Löslichkeit dieser Polymere mit zunehmender Seitenkettenlänge von Methyl- zu n-Butylseitenketten ansteigt.<sup>[88,89]</sup> Anhand weitergehender Experimente entwickelte sich aus dieser Polymerfamilie das Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) zu dem erfolgversprechendsten Material, weshalb dieses in einem gesonderten Kapitel, 1.5, besprochen wird. Ein weiteres modifiziertes Polythiophen mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ist Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT), Abbildung 1.11 c).<sup>[90]</sup> Es wird hauptsächlich in oxidierter Form als wässrige Dispersion eingesetzt, wobei Polystyrolsulfonat (PSS) als Gegenion dient. In dieser Zusammensetzung wird es industriell unter den Markennamen *Clevios*<sup>®</sup> von *Heraeus* und *Baytron P*<sup>®</sup> von *Bayer* vertrieben. Eingesetzt wird es unter anderem als antistatische Beschichtung für Elektronikverpackungen, als Kathodenmaterial für Kondensatoren und als Lochinjektionsschicht in Bauteilen der organischen Elektronik.<sup>[91]</sup>

In der weiteren Entwicklung konjugierter Polymere (**3. Generation**) wurde der synthetische Fokus hauptsächlich auf Materialien für spezifische Anwendungen gelegt. Neue Polymere als Halbleiter in organischen Solarzellen wurden so konzipiert, dass die Absorption des Polymers mit dem Spektrum des Sonnenlichts übereinstimmt (Bandlücke < 2 eV, *low-bandgap polymers*).<sup>[92]</sup> Dies kann einerseits durch planarisierende Modifikationen, wie Verbrückungen zwischen Ringen oder kondensierte Ringe, erreicht werden. Exemplarisch hierfür stehen Cyclopentadithiophen- und Thienothiophen-Bausteine (in den Polymeren PCPDTBT und PDPPTT, Abbildung 1.12 b), enthalten). Andererseits kann eine



**Abb. 1.12:** a) Schematische Darstellung der Ausbildung von Grenzorbitalen in konjugierten Donor-Akzeptor-Copolymeren. Die Verringerung der Bandlücke wird durch das hochenergetische HOMO (überwiegend Donor-Charakter) und das niederenergetische LUMO (überwiegend Akzeptor-Charakter) erreicht. b) Typische konjugierte Donor-Akzeptor-Copolymere (Donor: blau, Akzeptor: rot, löslichkeitsvermittelnde Seitenketten: grau): PCPDTBT, P(NDI2OD-T2) und PDPPTT.

Verringerung der Bandlücke dadurch erzielt werden, dass elektronenreiche Donorbausteine mit elektronenarmen Akzeptorbausteinen in einem alternierenden Copolymer polymerisiert werden.<sup>[93,94]</sup> Auf diese Weise wird die Klasse der

konjugierten Donor-Akzeptor-Copolymere erhalten, welche hochenergetische HOMOs und niederenergetische LUMOs aufweisen, siehe Abbildung 1.12 a). Drei ausgewählte Beispiele für Donor-Akzeptor-Copolymere sind in Abbildung 1.12 b) gezeigt: Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT), Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalindicarboximid-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen) (P(NDI2OD-T2)) und Poly[3,6-(dithiophen-2-yl)-2,5-di(alkyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-alt-thieno[3,2-b]thiophen] (PDPPTT). PCPDTBT besitzt ein großes Potential in organischen Solarzellen, während P(NDI2OD-T2) und PDPPTT hauptsächlich in OFETs Anwendung finden.

Brabec und Kollegen entwickelten PCPDTBT im Jahr 2006.<sup>[95,96]</sup> Es besteht aus der Donoreinheit Cyclopentadithiophen und der Akzeptoreinheit Benzothiadiazol sowie löslichkeitsvermittelnden Seitenketten. Neben den verzweigten 2-Ethylhexyl-Seitenketten wurden auch Derivate mit linearen Alkylketten untersucht, welche hohe Lochbeweglichkeiten von bis zu  $3,3 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  aufweisen.<sup>[97]</sup> Für das Derivat mit verzweigten Seitenketten bestimmten Fischer et al. die Bandlücke zu ungefähr 1,4 eV (optisch) bzw. zu 1,78 eV (elektrochemisch), woraus sich eine gute Übereinstimmung mit dem Sonnenspektrum ergibt.<sup>[98]</sup> In organischen Solarzellen mit [6,6]-Phenyl-fulleren-buttersäuremethylester als Akzeptor wurden von Peet et al. Wirkungsgrade von bis zu 5,5 % erzielt.<sup>[99]</sup> Zudem wurde gezeigt, dass die Morphologie der aktiven Halbleiterschicht eine wichtige Rolle bei der Entwicklung leistungsfähiger Solarzellen spielt.<sup>[99,100]</sup> Die Morphologie von PCPDTBT und hier insbesondere der Polymorphismus wurden von Dr. Florian Fischer mit meiner Mitwirkung als Coautor untersucht.<sup>[101-104]</sup> Es wurden drei verschiedene Polymorphe gefunden, welche sich vor allem in ihrem UV-vis Absorptionsverhalten unterscheiden.

Diese Arbeit fokussiert sich insbesondere auf ein PDPPTT-Derivat und P(NDI2OD-T2). Separate Beschreibungen zum Stand der Forschung an diesen Polymeren befinden sich am Beginn der Kapitel 4.1, 4.2 und 5.

## 1.5. Poly(3-hexylthiophen) - Modellsystem der organischen Elektronik

Poly(3-hexylthiophen) (P3HT, Abbildung 1.13) ist ein typischer Vertreter der zweiten Generation konjugierter Polymere. Es ist eines der am besten untersuchten Polymere für Anwendungen in der organischen Elektronik und stellt in dieser Hinsicht eine Art Modellsystem dar. Das konjugierte Rückgrat der Kette besteht aus Thiopheneinheiten an welchen Hexyl-Seitenketten an der 3 Position angebracht sind. Diese Seitenketten sorgen für eine erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Gegensatz zu reinem Polythiophen und somit für eine bessere Prozessierbarkeit des Polymers.

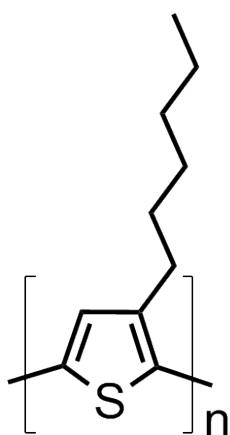


Abb. 1.13: Poly(3-hexylthiophen) (P3HT).

Historisch gesehen lieferten erste Syntheserouten für P3HT über oxidative Polymerisation oder Elektropolymerisation höchst regioirreguläre Polymere.<sup>[105]</sup> In optoelektronischen Bauteilen zeigten diese regioirregulären Polymere eine geringe Leistung, da es aufgrund der sterischen Hinderung der Seitenketten zu einer Verdrehung des Kettenrückgrats kommt.<sup>[105]</sup> Dies reduziert die Konjugationslänge entlang des Rückgrats und ist somit verantwortlich für einen verminderten Ladungstransport. Die Regioirregularität des verhindert zudem die Kristallisation des Polymers.

Erste Synthesewege zu regioregularem P3HT wurden 1992 von den Gruppen von McCullough und Rieke veröffentlicht.<sup>[106–108]</sup> Die Regioregularität im Rückgrat wurde mittels Kumada bzw. Negishi Kreuzkupplung der Monomere erzeugt und die erhaltenen Polymere zeigten erhöhte Leitfähigkeiten im Vergleich zu den regioirregulären Gegenstücken (10 S/cm bzw. 600 S/cm für ein regioirreguläres bzw. regioreguläres Poly(3-Alkylthiophen).<sup>[106]</sup>

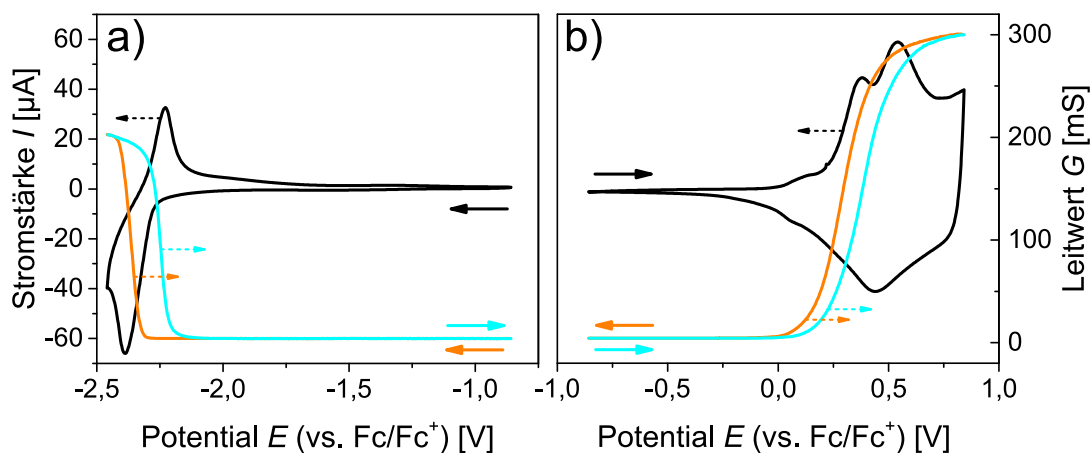
In der organischen Elektronik wird P3HT vor allem in Transistoren und Solarzellen eingesetzt. Messungen des Ladungstransports in dünnen Filmen ergaben Mobilitäten in der Größenordnung von  $0,1 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ .<sup>[109,110]</sup> In Solarzellen wird P3HT als Donormaterial eingesetzt und ergibt zusammen mit Akzeptormaterialien auf Fullerenbasis Effizienzen um 5%.<sup>[111]</sup>

Im Folgenden werden grundlegende Beobachtungen und Experimente an konjugierten Polymeren am Beispiel von P3HT dargestellt. Diese Ergebnisse werden in weiteren Kapiteln dieser Arbeit aufgegriffen und zu Vergleichen her-

angezogen. Zuerst werden die Grenzorbitalenergien und das elektrochemische Verhalten von P3HT diskutiert. Hierbei wird zusätzlich die Energetik an Grenzflächen zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien und P3HT thematisiert. Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften betrachtet. Mit Hilfe von UV-vis Absorptionsmessungen können sowohl abgeschiedene Filme als auch Kristallisationsprozesse untersucht werden. Der Fokus des Kapitels liegt auf der Beschreibung der teilkristallinen Morphologie, sowie den hieraus ableitbaren Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen. Es werden die Kristallisation aus Lösung und mittels Lösungsmitteldampftempnern sowie die Herstellung anisotroper Filme diskutiert.

### 1.5.1. Grenzorbitalenergien von P3HT und energetische Wechselwirkungen an Grenzflächen

#### 1.5.1.1. Elektrochemisches Verhalten - Grenzorbitalenergien



**Abb. 1.14:** Elektrochemisches Verhalten von P3HT. Reduktion a) und Oxidation b) eines P3HT Films mittels zyklischer Voltammetrie (schwarz,  $v = 20 \text{ mV/s}$ , Elektrolyt:  $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ , interdigitierte Pt-Elektroden). In-situ Leitwertmessungen während Oxidationsprozessen (türkis) und Reduktionsprozessen (orange). Durchgezogene Pfeile geben die Messrichtung an. Gestrichelte Pfeile deuten auf die zugehörige Achse. Die Messungen wurden von Dr. Miriam Goll durchgeführt.

Für die Anwendung konjugierter Polymere in Solarzellen und Transistoren sind die energetischen Lagen der Grenzorbitale von Bedeutung. In OSCs bestimmt der Unterschied der Energieniveaus zwischen Donor und Akzeptor die Leerlaufspannung, während in OFETs durch den Einsatz von Elektrodenmaterialien,

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

---

welche zu den Grenzorbitalenergien der Halbleiter passen, Ladungsinjektionsbarrieren minimiert werden können.<sup>[4,112,113]</sup> Die Lage der Energieniveaus wird hauptsächlich mittels elektrochemischer Methoden oder Photoelektronenspektroskopie (PES) bestimmt.

Im Folgenden wird die Bestimmung der Energieniveaus von P3HT mit Hilfe von Cyclovoltammetrie beschrieben. Das elektrochemische Verhalten von P3HT wurde unter anderem von Skompska et al. und Trznadel et al. untersucht.<sup>[114,115]</sup> Hierbei wurde der Fokus auf den Einfluss von Molekulargewicht und Regioregularität auf die Oxidation zur Polaronform gelegt. Es wurden deutliche Unterschiede in der Form der Cyclovoltammogramme (CVs) gefunden, wobei der Onset der Oxidation zum Radikalkation in einem Potentialbereich zwischen 0 V und 0,1 V (gegen  $Fc/Fc^+$ ) variierte.<sup>[115]</sup> Dies wurde damit erklärt, dass verschiedene Molekulargewichtsverteilungen zu unterschiedlichen Konjugationslängenverteilungen führen.<sup>[115]</sup> Die größte Konjugationslänge wird jeweils am Potential des Onsets geladen.

Mittels zyklischer Voltammetrie lässt sich P3HT zudem von der Polaronform zur Bipolaronform oxidieren (Onset ungefähr 0,77 V - 0,82 V gegen  $Fc/Fc^+$ ) und zum Radikalanion reduzieren (Onset ungefähr  $-2,26$  V gegen  $Fc/Fc^+$ ).<sup>[115,116]</sup> Die Energien der Grenzorbitale lassen sich anhand der Gleichungen 6 sowie 7 (Kapitel 1.3.2) berechnen und liegen zwischen  $-4,8$  eV und  $-4,9$  eV für das HOMO und bei ungefähr  $-2,5$  eV für das LUMO (Unter der Annahme des Redoxpotentials von  $Fc/Fc^+$  bei  $-4,8$  eV auf der Fermiskala<sup>[67]</sup>). Hieraus ergibt sich eine elektrochemische Bandlücke für P3HT im Bereich zwischen 2,3 eV und 2,4 eV. Exemplarische CVs eines P3HT-Films sind in Abbildung 1.14 a) (Reduktion) und b) (Oxidation) gezeigt.

Weiterhin wurde im Arbeitskreis Ludwigs der Ladungstransport in P3HT-Filmen mit Hilfe von zyklischer Voltammetrie gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen untersucht, Abbildung 1.14 a) und b), Kurven in türkis und orange. Diese Methode ist im Experimententeil 3.4.5 genauer erläutert. Die Kurven zeigen einen kaum messbaren Leitwert wenn das P3HT im neutralen Zustand vorliegt. Mit Erreichen der Onsets der Oxidation bzw. der Reduktion steigen die Leitwerte stetig an und erreichen einen Plateauwert, welcher erst bei deutlich höheren/niedrigeren Potentialen wieder abfällt (nicht gezeigt). Der Kurvenverlauf kann als Summe vieler verschiedener Leitwertkurven gedeutet werden, welche aufgrund unterschiedlicher Konjugationslängen über einen Potentialbereich ver-

teilt sind.<sup>[14]</sup> Jeder dieser Leitwertkurven wird die typische „Peak“-Form eines Redoxpolymers zugeschrieben, da der intermolekulare Ladungstransport vermutlich über *Hopping*-Prozesse stattfindet (vgl. Kapitel 1.2.2).<sup>[14]</sup> Der Potentialbereich des Leitwertplateaus scheint somit von der Konjugationslängenverteilung im P3HT abzuhängen.

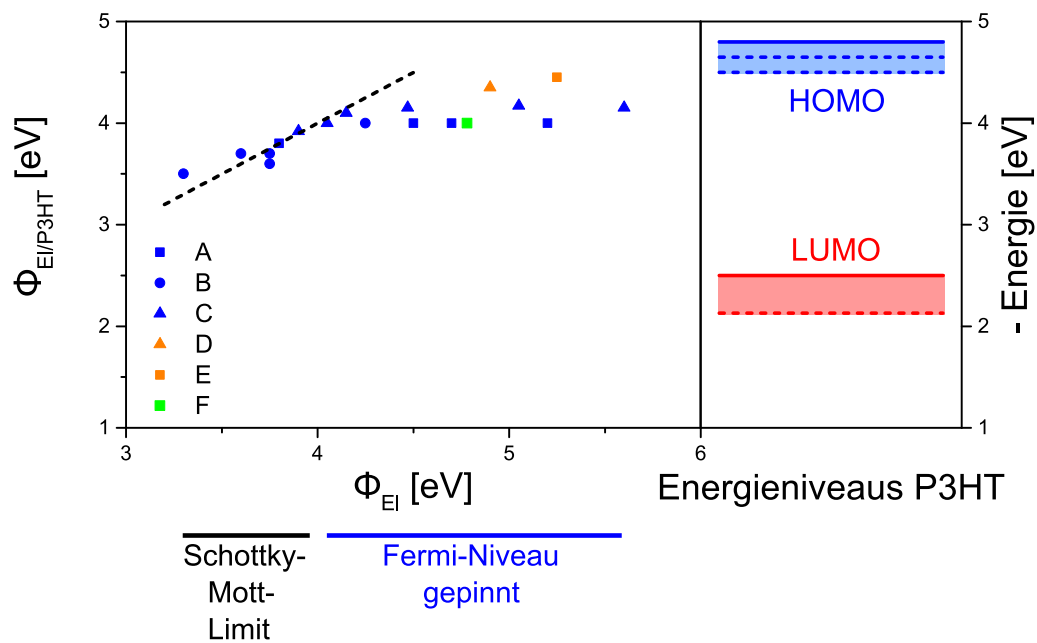
### 1.5.1.2. Wechselwirkungen an Grenzflächen mit P3HT

An dieser Stelle werden die elektronischen Wechselwirkungen an Grenzflächen zwischen P3HT und verschiedenen Elektrodenmaterialien diskutiert. Die Abhängigkeit der Austrittsarbeiten von Elektroden vor  $\Phi_{\text{El}}$  und nach  $\Phi_{\text{El/P3HT}}$  dem Beschichten mit P3HT werden anhand des Vergleichs unterschiedlicher Literaturwerte besprochen.

Für die energetische Betrachtung von Grenzflächen verschiedener Elektrodenmaterialien mit P3HT ist die genaue Kenntnis der Grenzorbitalenergien von großer Wichtigkeit. Entsprechend des vorhergehenden Kapitels betragen die elektrochemischen Grenzorbitalenergien  $-4,8 \text{ eV}$  für das HOMO bzw.  $-2,5 \text{ eV}$  für das LUMO.<sup>[116]</sup> Dies führt zu einer Bandlücke von  $2,3 \text{ eV}$ . Zum Vergleich wurde mit Hilfe von Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) für schleuderbeschichtete P3HT-Filme die energetische Lage des HOMOs zwischen  $-4,5 \text{ eV}$  und  $-4,65 \text{ eV}$  ermittelt.<sup>[117-119]</sup> Mittels Inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES) wurde  $E_{\text{LUMO}}$  zu  $-2,13 \text{ eV}$  bestimmt.<sup>[117]</sup> Aus den Photoelektronenspektroskopieexperimenten ergibt sich somit eine Bandlücke für P3HT von  $2,4 \text{ eV} - 2,6 \text{ eV}$ .<sup>[117,120]</sup> Die energetische Lage der Grenzorbitale aus beiden Messmethoden ist in Abbildung 1.15 (rechte Seite) dargestellt. Aus elektrochemischen Messungen berechnete Werte sind hierbei um  $0,3$  bis  $0,4 \text{ eV}$  tiefer im Vergleich zu Werten aus der Photoelektronenspektroskopie.

Die Ergebnisse mehrerer Studien zur Abhängigkeit der Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{El/P3HT}}$  bezüglich verschiedener Elektrodenmaterialien sind in Abbildung 1.15 (Linke Seite) dargestellt.<sup>[118,121-125]</sup> Der Verlauf von  $\Phi_{\text{El/P3HT}}$  bei Werten von  $\Phi_{\text{El}}$  zwischen  $3,5 \text{ eV}$  und  $5,5 \text{ eV}$  kann in zwei Bereiche eingeteilt werden. Für kleine  $\Phi_{\text{El}}$  folgen die Austrittsarbeiten der beschichteten Elektroden dem Schottky-Mott-Limit, d.h. hier gleichen sich die Vakuumniveaus von Elektroden und P3HT an (Abbildung 1.9 b). Ab einer Elektrodenaustrittsarbeit von  $4,0 \text{ eV}$ <sup>[118,121]</sup> bzw.  $4,14 \text{ eV}$ <sup>[122]</sup> werden die  $\Phi_{\text{El/P3HT}}$  unabhängig und gepinnte Fermi-Niveaus postuliert (Abbildungen 1.9 a) und 1.10 a). In diesem gepinnten Bereich variiert

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen



**Abb. 1.15:** Energieniveaus und deren Anpassung für P3HT auf verschiedenen Elektrodenmaterialien. Linke Seite: Abhängigkeit der Austrittsarbeiten vor  $\Phi_{\text{EI}}$  und nach  $\Phi_{\text{EI/P3HT}}$  der Beschichtung der Elektroden mit P3HT. Die Messdaten wurden aus verschiedenen Literaturquellen entnommen (Zuordnung: A,<sup>[118]</sup> B,<sup>[121]</sup> C,<sup>[122]</sup> D,<sup>[123]</sup> E<sup>[124]</sup> und F<sup>[125]</sup>). Gestrichelte Linie: Steigung = 1,  $\Phi_{\text{EI}} = \Phi_{\text{EI/P3HT}}$ . Unten: Energetische Lage entsprechend Tengstedt, Osikowicz, Bao und Kollegen.<sup>[118,121,122]</sup> Rechte Seite: Aus der Literatur entnommene Grenzorbitalenergien für P3HT bestimmt mittels Cyclovoltammetrie (durchgezogene Linie) und Photoelektronenspektroskopie (gestrichelte Linie).<sup>[116–118]</sup>

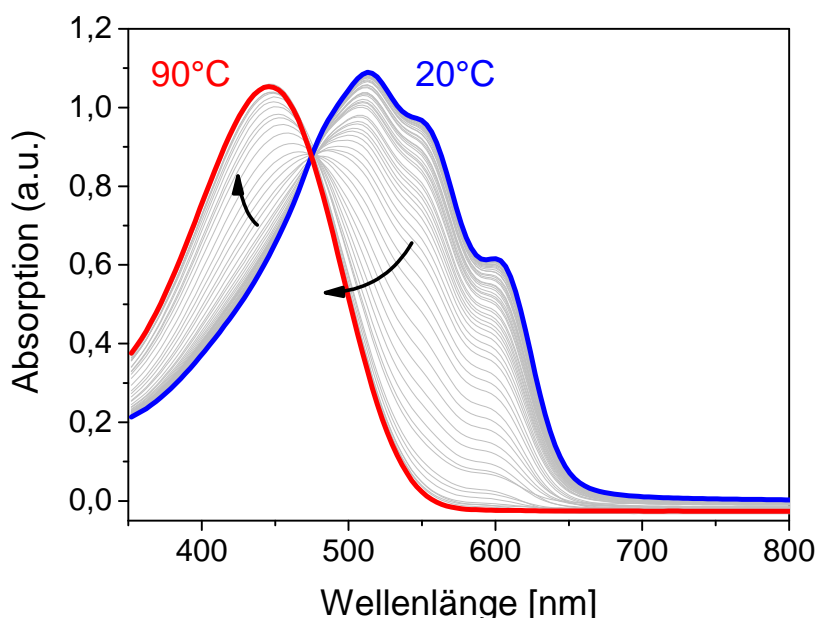
$\Phi_{\text{EI/P3HT}}$  zwischen 4,0 eV und 4,45 eV. Entsprechend dem Modell von Hwang et al. müsste diese Variation auf unterschiedliche Ordnung (Kristallinität) innerhalb der P3HT-Filme zurückzuführen sein. Gepinnte Niveaus nahe des LUMOs sind aufgrund der benötigten niedrigen  $\Phi_{\text{EI}}$  nicht bekannt. Tengstedt, Osikowicz, Bao und Kooperationspartner erklären den Zusammenhang der Austrittsarbeiten anhand des ICT-Modells.<sup>[118,121,122]</sup> Das  $E_{\text{ICT}^+}$ -Niveau von P3HT wird bei 4,0 eV bzw. 4,14 eV angenommen. Hierdurch ergibt sich für die Energie des Polaronenzustands 4,0 eV und eine Relaxationsenergie von 0,5 eV.<sup>[118]</sup>

In organischen Bauteilen häufig eingesetzte Elektrodenmaterialien besitzen verhältnismäßig hohe Austrittsarbeiten ( $\Phi_{\text{EI}} > 4,0$  eV), wodurch in diesen Fällen gepinnte Fermi-Niveaus beobachtet werden. Beispielfhaft ergeben sich für mit P3HT beschichtete PEDOT:PSS-Elektroden ( $\Phi_{\text{PEDOT:PSS}} = 5,25$  eV) geringe Lochinjektionsbarrieren von 0,2 eV.<sup>[124]</sup>



### 1.5.2. Absorptionsverhalten von P3HT in Lösung

Anhand von Untersuchungen des UV-vis Absorptionsverhaltens von Lösungen konjugierter Polymere lassen sich Rückschlüsse zum Zustand der Ketten, wie beispielsweise Aggregation, ziehen. Diese Kenntnis ist von Bedeutung, da Polymerfilme nahezu ausschließlich aus Lösung appliziert werden. Zudem können aus Vergleichen der Absorptionsspektren von Filmen und Lösungen Aussagen zur Morphologie der Filme getroffen werden: einerseits führen Ordnung (und insbesondere Kristallinität) zu Schultern sowie ausgeprägten Banden in den Spektren und andererseits können Polymorphe verschiedene Absorptionscharakteristika aufweisen. Im folgenden Abschnitt wird zunächst das temperaturabhängige UV-vis Absorptionsverhalten von P3HT-Lösungen besprochen.



**Abb. 1.16:** Temperaturabhängige UV-vis Absorptionsspektren einer P3HT-Lösung in Anisol (0,025 mg/ml) im Temperaturbereich zwischen 90 °C (rot) und 20 °C (blau). Die Reihenfolge der Spektren während des Heizvorgangs ist mittels Pfeilen angedeutet. Die Spektren sind in 1 K Schritten gezeigt.

Abbildung 1.16 zeigt temperaturabhängige UV-vis Absorptionsspektren einer 0,025 mg/ml P3HT-Lösung in Anisol. Das Spektrum bei 90 °C (rot) entspricht der Absorption von P3HT in einem guten Lösungsmittel (z.B. Chloroform) bei Raumtemperatur.<sup>[126]</sup> Die Absorptionsbande zeigt keine Schultern und hat ein Maximum bei 446 nm. Hier liegen die Polymerketten in einer isolierten, geknäulten Form vor, was zu einer geringen Konjugationslänge führt.<sup>[127]</sup>

Im Gegensatz hierzu ist das Absorptionsspektrum bei 20 °C (blau) bathochrom verschoben. Die Absorptionsbande besitzt ein Maximum bei 513 nm und zwei Schultern bei ungefähr 550 nm und 600 nm. Diese Verschiebung hin zu kleineren Energien ist auf eine Vergrößerung der Konjugationslängen durch Aggregation bzw. Kristallisation in Lösung zurückzuführen (siehe 1.5.3.1).<sup>[128]</sup> Die Schultern sind durch Anregungen in unterschiedliche Schwingungsniveaus bedingt. Hierbei entspricht die niederenergetische Schulter (600 nm) dem 0-0-Übergang und die darauf folgenden dem 0-1 (550 nm) bzw. dem 0-2 (513 nm) Übergang. Eine genauere Beschreibung des Absorptionsverhaltens von P3HT liefert das Modell der H- und J-Aggregate von Spano und Silva.<sup>[129]</sup>

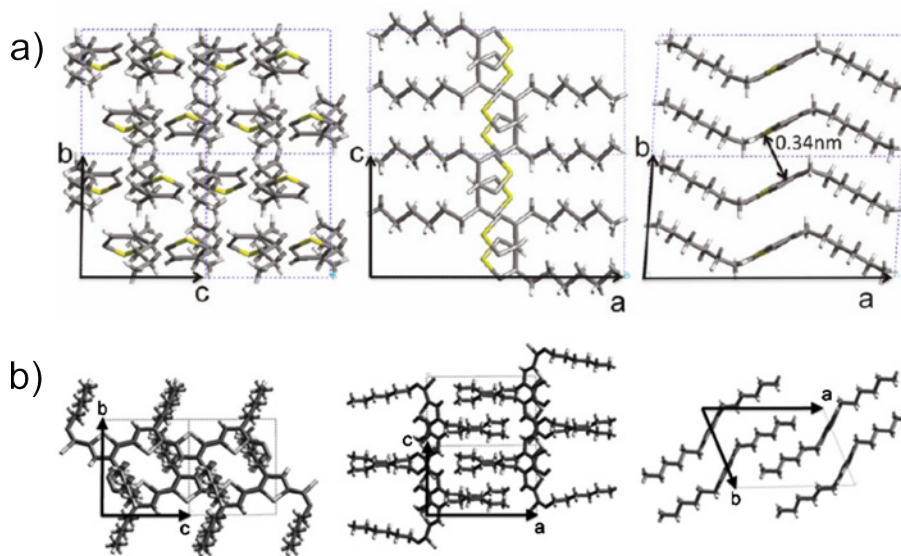
Bei der Temperaturerhöhung der Lösung ergibt sich ein isosbestischer Punkt der Absorptionsspektren bei 476 nm. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die aggregierten Polymerketten in einen gelösten Zustand übergehen. Gleichfalls verschiebt sich bei diesem Vorgang der niederenergetische Onset der Absorptionsbande und vergrößert damit auch die optische Bandlücke von ungefähr 1,9 eV auf 2,2 eV.

### 1.5.3. Einstellung der Morphologie dünner P3HT-Filme

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Beispielen dafür, dass die Morphologie dünner Filme konjugierter Polymere, d.h. der aktiven Halbleiterschicht, einen erheblichen Einfluss auf die Leistung in Bauteilen der organischen Elektronik besitzt.<sup>[109,130-136]</sup> Beispielsweise konnten Siringhaus et al. bei Untersuchungen der Abhängigkeit zwischen Ladungstransport und Kettenorientierung in P3HT-Filmen Unterschiede in den Mobilitäten von bis zu zwei Größenordnungen feststellen.<sup>[109]</sup> Der Ladungstransport entlang verschiedener P3HT-Kettenrichtungen wurde von Dr. Edward Crossland in der Arbeitsgruppe Ludwigs untersucht, wobei die größeren Lochbeweglichkeiten entlang des Kettenrückgrats gemessen wurden.<sup>[130]</sup> In Studien zu Solarzellen mit P3HT als Donormaterial hoben Schubert und Kollegen den Einfluss der Domänengröße auf den Wirkungsgrad hervor.<sup>[135]</sup>

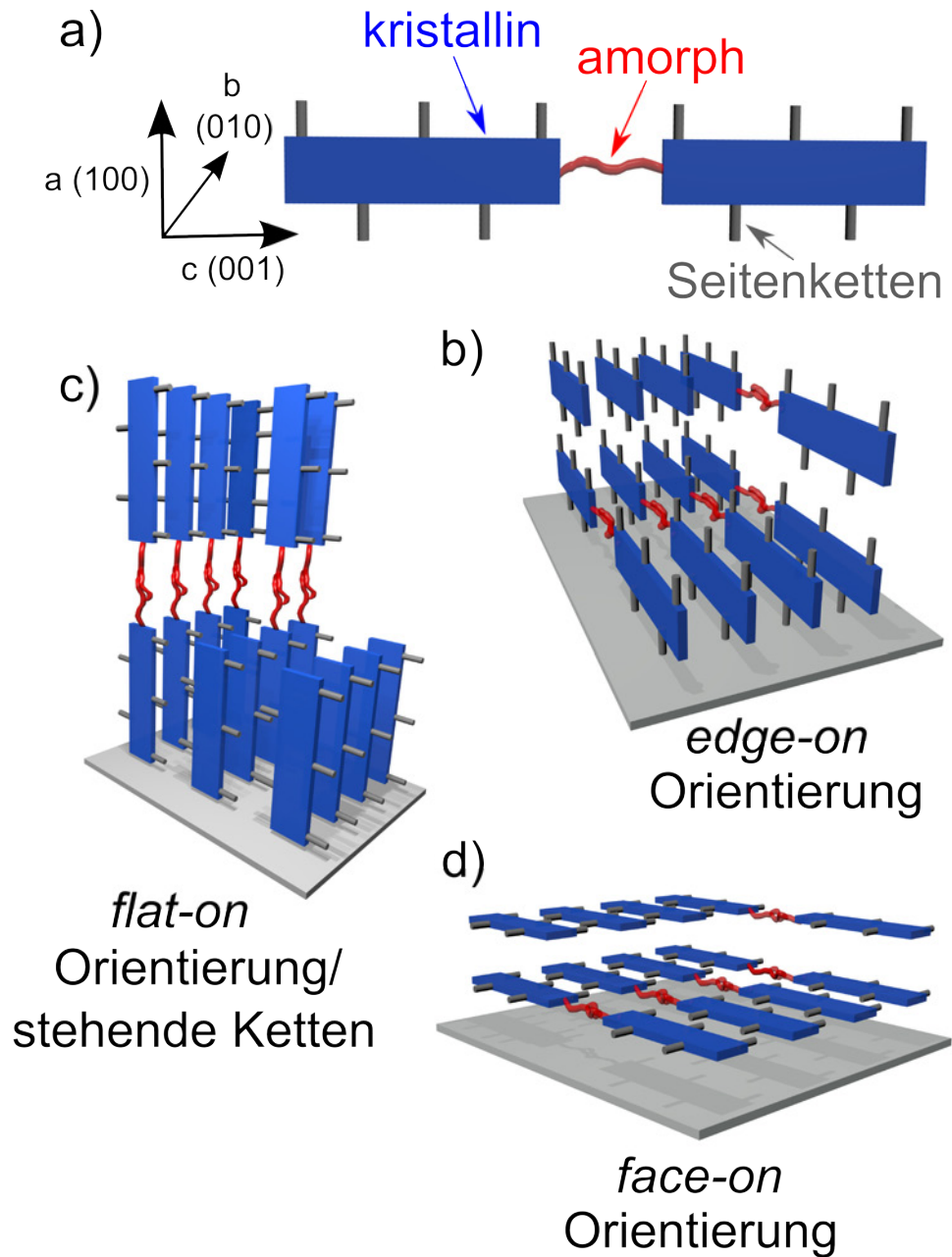
Das Studium der Struktur/Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen von konjugierten Halbleitern benötigt von morphologischer Seite zum einen Verfahren zur präzisen Einstellung der Filmmorphologie und zum anderen Methoden zur Aufklärung sowie zur Beschreibung der Filmstruktur. Zur Beschreibung der Morphologie eines Polymerfilms werden unter anderem Kristallisationsgrad

(Kristallinität), Kristallstruktur (inkl. Polymorphismus), Kristallitorientierung/-anordnung (Textur), Kettenorientierung oder Kettenausrichtung herangezogen. Hierbei muss einerseits bedacht werden, dass die Anordnung der Ketten über die Dicke des Films oder an den Grenzflächen verschieden sein kann. Andererseits handelt es sich bei P3HT um ein teilkristallines Polymer, d.h. es liegen immer kristalline und amorphe Bereiche im Polymerfilm vor. Im Folgenden wird auf die einzelnen Punkte zur Beschreibung der Filmmorphologie am Beispiel von P3HT eingegangen.



**Abb. 1.17:** Projektionen der P3HT-Kristallstrukturen der Polymorphe Form I a) und Form II b) entlang der a- (links), b- (Mitte) und c- (rechts) Achse der Einheitszelle. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen aus den Referenzen [137] © 2012 John Wiley & Sons, Inc. und [138] © 2010 American Chemical Society.

Der Kristallisationsgrad von Polymeren wird hauptsächlich mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Hierbei eignet sich erstere Methode besonders für die Untersuchung von Filmen, da auch in streifendem Einfall gemessen werden kann. Zudem können Aussagen anhand von Auftreten, Form und Intensität von Reflexen in TEM-Elektronenbeugungsmustern (TEM-ED-Muster) getroffen werden. Kline und Kollegen untersuchten die Abhängigkeit zwischen Molekulargewicht und Kristallisationsgrad in P3HT-Filmen, wobei die kleineren Molekulargewichtsverteilungen die größere Kristallinität aufwiesen.<sup>[139]</sup> Chang et al. fanden höhere Kristallisationsgrade bei der Verwendung von hoch siedenden Lösungsmitteln (Trichlorbenzol im Vergleich zu  $\text{CHCl}_3$ ).<sup>[110]</sup> Vergleichbare Studien zum Einfluss



**Abb. 1.18:** Schematische Darstellung der Orientierung von P3HT-Ketten bezüglich des Substrats. a) P3HT-Kette mit amorphen und kristallinen Bereichen, b) *edge-on* Orientierung, c) *flat-on* Orientierung (stehende Ketten) und d) *face-on* Orientierung.

des Lösungsmittels während der Filmherstellung wurden von Yang et al. publiziert.<sup>[140]</sup>

Komplexer gestaltet sich die Aufklärung der Kristallstruktur konjugierter Polymere. Hierfür kann XRD an Einkristallen, aber auch XRD oder TEM-ED an Polymerfilmen eingesetzt werden. Letztere Methoden benötigen jedoch einen Vergleich mit simulierten Beugungsmustern. Für P3HT-Filme wurden zwei Polymorphe (Form I und Form II) von Prosa und Kooperationspartnern beschrieben.<sup>[141,142]</sup> Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Anordnung der Seitenketten und damit in den Abständen entlang der a-Achse (100) (vgl. Abbildung 1.18 a); b-Achse (010): Richtung des  $\pi$ -Stackings; c-Achse (001): Richtung des Kettenrückgrats). Ein Modell für die Kristallstruktur von Polymorph Form II, Abbildung 1.17 b), konnte 2012 anhand von Einkristallen durch Rahimi et al. entwickelt werden.<sup>[137]</sup> Hierbei sind die Seitenketten ineinander verzahnt, wogegen diese Verzahnung in Polymorph Form I nicht beobachtet wird.<sup>[143]</sup> Für die Kristallstruktur von Polymorph Form I wurden in der Literatur mehrere Modelle vorgeschlagen.<sup>[138,141,142,144,145]</sup> Von diesen kommt es im Modell von Kayunkid et al., Abbildung 1.17 a), zur größten Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Elektronenbeugungsmustern.<sup>[138]</sup> Die Präparation von Einkristallen ist für dieses Polymorph nicht bekannt.

Eine große Herausforderung besteht in der Präparation von Filmen, welche zur Kristallstrukturaufklärung geeignet sind. Dies ist einerseits bedingt durch den teilkristallinen Charakter von Polymeren und andererseits durch deren chemische Struktur. Aliphatische Seitenketten und aromatische Kettenrückgrate führen dazu, dass sich in Polymerfilmen häufig schichtartige Strukturen, abwechselnd Kettenrückgrate und Alkylseitenketten, ausbilden.<sup>[146]</sup> Hierbei ordnen sich die konjugierten Systeme aufgrund von  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen an, wogegen die Seitenketten oftmals eine geringere Ordnung aufweisen.<sup>[146]</sup> Auf diese Weise wird die Einheitszelle (oft) unvollständig ausgebildet bzw. deren dreidimensionale Wiederholung findet nicht statt. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird deshalb überwiegend die „Ordnung“ anstelle der Kristallinität von Polymerfilmen betrachtet.

Zusätzlich zur Bestimmung der Kristallstruktur ist die Aufklärung der Textur, d.h. der makroskopischen Anordnung und Orientierung von Kristalliten von enormer, anwendungsbezogener Bedeutung. Bedingt durch die anisotrope, chemische Struktur konjugierter Polymere wird ein anisotroper Ladungstransport

erwartet. Am Beispiel von P3HT konnten Crossland und Kollegen zeigen, dass der Ladungstransport (d.h. die Lochbeweglichkeiten) entlang des Kettenrückgrats am effizientesten ist.<sup>[130]</sup> Bezogen auf eine Anwendung in organischen Transistoren bedeutet dies, dass die Kettenrichtung (c-Achse, 001-Richtung) in der Ebene des Polymerfilms bzw. entlang des Ladungsträgerkanals verlaufen sollte. Die Kristallite müssen hierfür die passende Orientierung aufweisen. Beispielsweise beobachteten Brinkmann und Kooperationspartner in P3HT-Filmen, welche mittels gerichteter, epitaktischer Kristallisation hergestellt wurden, die Koexistenz zweier verschiedener Kristallitorientierungen.<sup>[147]</sup> Während in den Filmen überwiegend Kristallite mit liegenden Ketten vorhanden sind, wurden einzelne Domänen mit stehenden P3HT-Ketten gefunden.

Durch die geringe Kristallinität von Polymerfilmen wird anstelle der Kristallitorientierung häufig die Orientierung der Polymerketten ermittelt. Diese kann über XRD und TEM-ED, aber auch mittels spektroskopischer Methoden wie Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie oder Schwingungsspektroskopie, bestimmt werden. In Abbildung 1.18 b) bis d) sind die drei grundsätzlichen Orientierungen von Polymerketten bezüglich des Substrats dargestellt. Bei der *edge-on* Orientierung, Abbildung 1.18 b), befinden sich die Richtungen des Kettenrückgrats und der  $\pi$ -Ebenen parallel zum Substrat, während die Richtung der Alkylseitenketten orthogonal dazu ausgerichtet ist. Die *face-on* Orientierung, Abbildung 1.18 d), wird dadurch charakterisiert, dass die Richtung des  $\pi$ -Stackings normal zur Ebene des Substrats steht und die beiden verbliebenen Richtungen (Kettenrückgrat und Seitenketten) innerhalb der Ebene. Selten und ausschließlich bei P3HT-Chargen mit geringem Molekulargewicht wird die *flat-on* Orientierung, Abbildung 1.18 c), beobachtet.<sup>[147]</sup> Hierbei stehen die Ketten senkrecht auf dem Substrat, so dass die Richtungen des  $\pi$ -Stackings und der Alkylseitenketten parallel zur Ebene des Substrats vorliegen.

Die erhaltene Orientierung der P3HT-Ketten kann hierbei durch die Bedingungen während der Filmherstellung beeinflusst werden. Eine großteils *edge-on*-Orientierung wird bei der Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln zur Schleuderbeschichtung oder hydrophoben Substraten (z.B. durch Modifikation mit Alkylsilanen) erreicht.<sup>[148–150]</sup> Im Gegensatz hierzu tritt eine hauptsächlich *face-on*-Orientierung der P3HT-Ketten bei Schleuderbeschichtung aus tiefsiedenden Lösungsmitteln, wie  $\text{CHCl}_3$ , auf.<sup>[150,151]</sup> Eine *flat-on*-Orientierung der Ketten wurde beispielsweise bei P3HT-Filmen einer Charge mit geringem Molekularge-

wicht ( $\overline{M}_w = 7,3 \text{ kg/mol}$ ,  $\text{PDI} = 1,3$ ) nach gerichteter, epitaktischer Kristallisation beschrieben.<sup>[147]</sup>

Ungeachtet der Kettenorientierung im Festkörper können an den Grenzflächen zur Luft bzw. zum Substrat abweichende Orientierungen auftreten. Einblicke in die Morphologie der Grenzflächen können mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie und XRD unter verschiedenen Einfallswinkeln gewonnen werden. Beispielweise konnten Joshi et al. zeigen, dass Kettenorientierung und Kristallitgröße Abhängigkeiten von der Filmdicke aufweisen, was über Grenzflächeneffekte erklärt wurde.<sup>[152,153]</sup>

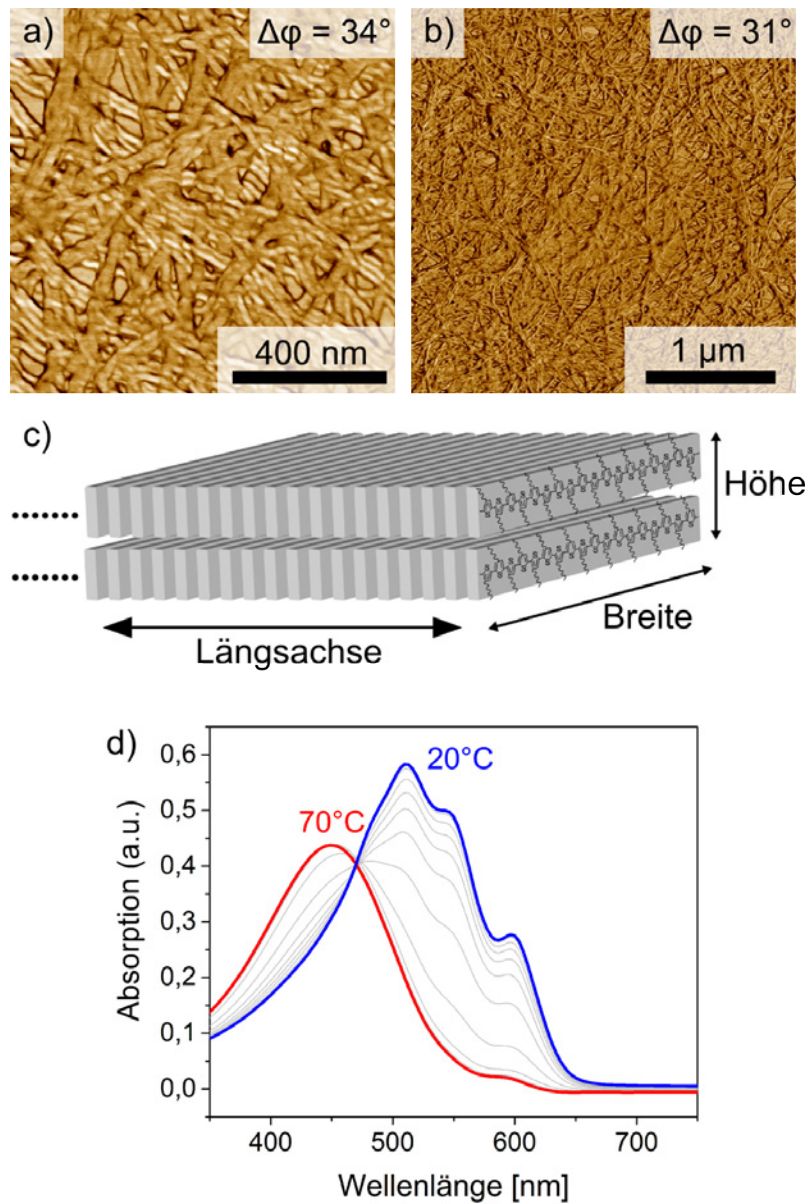
Nach der Betrachtung genereller, morphologischer Aspekte an P3HT-Filmen werden in den folgenden Kapiteln verschieden präparierte Filme besprochen. Der Fokus liegt insbesondere auf der gezielten Einstellung unterschiedlicher Morphologien.

### 1.5.3.1. Kristallisation von P3HT in Lösung

Entsprechend Kapitel 1.5.2 können P3HT-Ketten in Lösung unterschiedlich stark miteinander wechselwirken. In schlechten Lösungsmitteln, wie Anisol, kommt es zur Aggregation (bzw. Kristallisation) der Ketten. Die so erhaltenen Aggregate/Kristallite können auf Substrate abgeschieden und P3HT-Filme erhalten werden. Getrieben wird die Aggregation in Lösung einerseits durch Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme als auch durch Wechselwirkungen der aliphatischen Hexylseitenketten.<sup>[155]</sup> Dies wurde bereits 1993 von Ihn et al. genutzt, um dünne Nanofibrillen aus Lösung abzuscheiden.<sup>[156]</sup> Mittels TEM und Elektronenbeugung konnte eine *edge-on* Orientierung der Polymerketten nachgewiesen werden, wobei die  $\pi$ -Ebene entlang der Längsachse der Fibrillen liegt, Abbildung 1.19 c). Durch einen Vergleich der mittleren Konturlänge des verwendeten P3HTs mit der Dicke der Nanofibrillen wurde auf Rückfaltung der Ketten geschlossen.<sup>[156]</sup>

Die Abbildungen 1.19 a) und b) zeigen AFM Phasenaufnahmen von P3HT-Nanostäbchen, welche in einer Lösungsmittelmischung (1 mg/ml Anisol : Chloroform, 4:1) kristallisiert wurden. Hierzu wurde die Lösung für 48 h bei 70°C gehalten, um das P3HT komplett zu lösen. Anschließend wurde mit einer Kühlrate von 25 K/h auf 20°C abgekühlt. Die erhaltenen Nanostäbchen haben einen Durchmesser zwischen 20 nm und 30 nm und eine Länge von bis zu einem Mikrometer. Für die Struktur der P3HT-Nanostäbchen kann entsprechend der Li-

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen



**Abb. 1.19:** P3HT Nanostäbchen: AFM-Phasenaufnahmen a) und b), schematische Darstellung der Anordnung der P3HT-Ketten c)<sup>[154]</sup> sowie in-situ UV-Vis Absorptionsspektren während der Kristallisation in Lösung d) im Temperaturbereich zwischen 70 °C (rot) und 20 °C (blau). Die zugehörigen AFM-Höhenaufnahmen sind im Anhang Abbildung A.16 zu finden. Nanostäbchen wurden bei 1200 rpm, 400 rpm/s, für 300 s auf Glassubstrate schleuderbeschichtet. Lösungsmittelmischung: Anisol : Chloroform, 4:1, 1 mg/ml. Die Lösung wurde für 48 h bei 70°C gehalten und dann mit 25 K/h auf 20 °C abgekühlt. Die Spektren sind in 5 K Schritten gezeigt. Teile der Abbildung mit Erlaubnis entnommen aus Referenz [154] © 2008 American Chemical Society.



teratur eine *edge-on* Orientierung der Ketten angenommen werden, siehe Abbildung 1.19 c).<sup>[154]</sup>

Die Kristallisation der Nanostäbchen wurde mittels UV-vis Absorptionsspektroskopie verfolgt (siehe Abbildung 1.19 d). Bei 70 °C (rot) liegt das P3HT im Lösungsmittelgemisch nahezu gelöst vor. Das Absorptionsspektrum unterscheidet sich von dem Spektrum der gelösten Ketten, Abbildung 1.16 c), durch eine kleine Schulter bei 600 nm. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich die Absorptionsbande bathochrom bis zu einem Maximum bei 509 nm. Gleichzeitig treten weitere Schultern bei 543 nm und 597 nm und ein isosbestischer Punkt ist bei 470 nm auf.

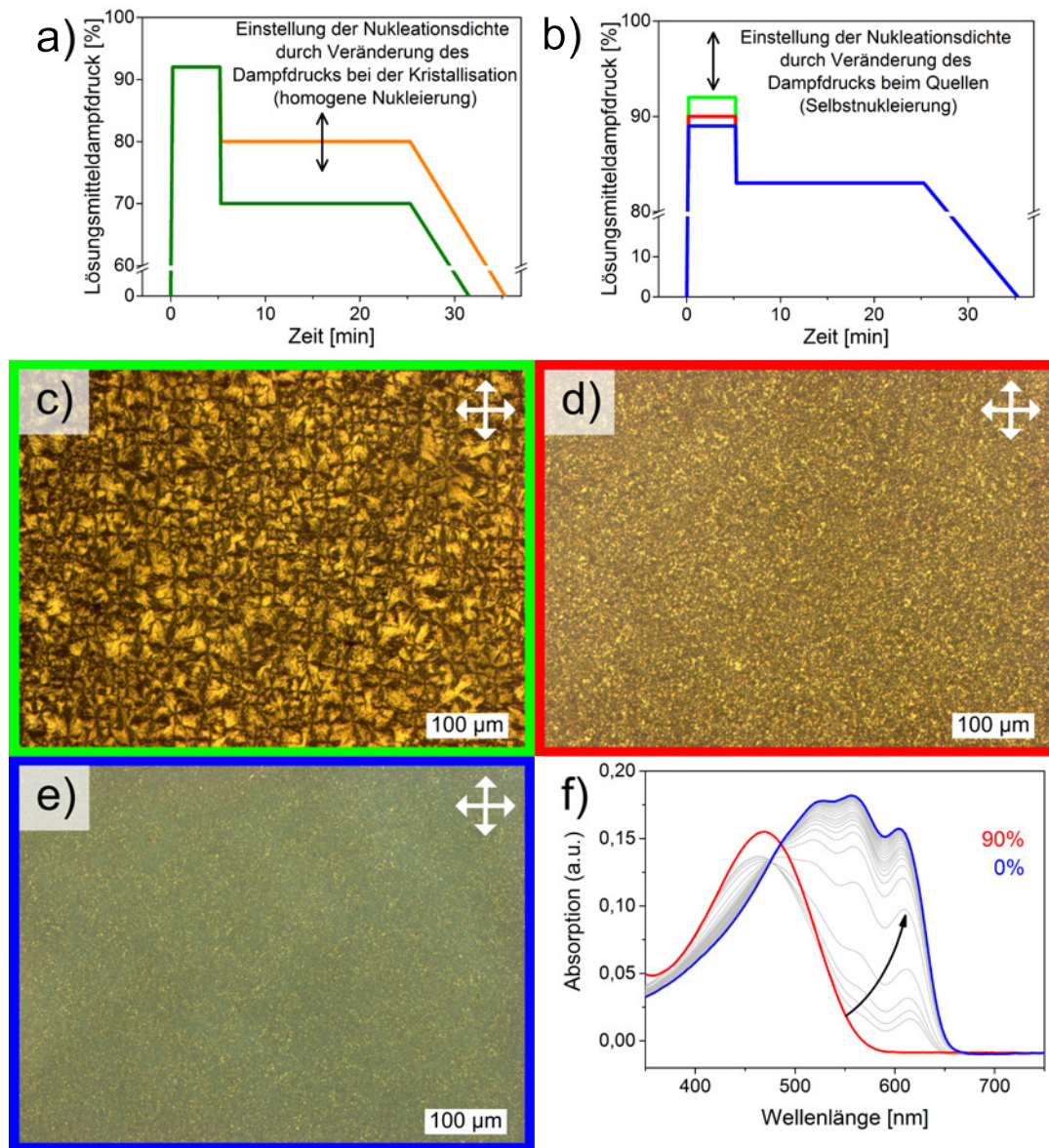
Im Vergleich zum Absorptionsverhalten in Lösung 1.16 c) ist die Intensität der Absorptionsbande bei 20 °C (blau) deutlich größer in Relation zur Intensität der Absorption bei 70 °C (rot). Dies ist vermutlich auf einen größeren Kristallisationsgrad zurückzuführen, da der Extinktionskoeffizient der aggregierten Spezies um einen Faktor von ungefähr 1,3 größer ist als bei der gelösten Spezies.<sup>[157]</sup> Die hiermit einhergehende höhere Ordnung der Polymerketten ist auch an der deutlicheren Ausprägung der Nebenmaxima/Schultern bei niedrigeren Energien zu erkennen.

### 1.5.3.2. Lösungsmitteldampftempn von dünnen P3HT-Filmen

Im Gegensatz zur Kristallisation in Lösung kann die Kristallisation von Polymeren auch nach der Abscheidung auf einem Substrat im Film erfolgen. Hierfür wird den Polymerketten, entweder durch erhöhte Temperatur oder durch Einwirkung von Lösungsmitteldampf, die erforderliche Freiheit gegeben sich energetisch günstiger zu reorientieren bzw. zu kristallisieren. Im Arbeitskreis Ludwigs wurde insbesondere die Kristallisation von konjugierten Polymeren im Lösungsmitteldampf etabliert. Im folgenden Abschnitt wird die Kristallisation von P3HT-Filmen mittels Tempn im Lösungsmitteldampf näher besprochen. Der Aufbau des Experiments ist in Abschnitt 3.2.5 beschrieben.

Bereits 2011 wurde über die Einstellung der Nukleationsdichte von Sphärolithen in dünnen P3HT-Filmen berichtet.<sup>[158]</sup> Hierzu wurden schleuderbeschichtete Filme in CS<sub>2</sub>-Dampf gequollen und anschließend rekristallisiert. In einem ersten Schritt wird der CS<sub>2</sub>-Dampfdruck in der Temperkammer stark erhöht (ungefähr 90 %, Quelldampfdruck). Die Unterkühlung des Polymerfilms führt zur Quellung des selbigen und es wird ein nahezu „flüssiger Film“ erhalten. Anschlie-

# 1. Einleitung und theoretische Grundlagen



**Abb. 1.20:** Tempern von dünnen P3HT-Filmen im CS<sub>2</sub>-Dampf: a) + b) Temperprotokolle für die Herstellung unterschiedlicher Nukleationsdichten an P3HT-Sphärolithen. c) - e) Mikroskopieaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von Filmen mit unterschiedlichen Nukleationsdichten entsprechend den Farben in b). f) In-situ UV-vis Absorptionsspektren während des Kristallisierungsvorgangs eines P3HT Films. Der Film wurde bei 90 % Lösungsmitteldampfdruck gelöst und anschließend bei 80 % kristallisiert. Alle ursprünglichen Filme wurden aus 6 mg/ml Toluol-Lösungen schleuderbeschichtet.

ßend wird der Lösungsmitteldampfdruck abrupt verringert, um die Kristallisation der P3HT-Ketten einzuleiten (ungefähr 80 %, Kristallisationsdampfdruck). Nach der Kristallisation des Films wird der Lösungsmitteldampfdruck kontinuierlich reduziert und anschließend der Film im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Größe der erhaltenen Sphärolithe konnte über mehr als zwei Größenordnungen variiert werden, wobei die größten Sphärolithe Durchmesser im Bereich von 100 µm erreichten.<sup>[158]</sup> Zwei verschiedene Möglichkeiten zur Einstellung der Nukleationsdichte während des Lösungsmitteldampftempers wurden berichtet: Abbildung 1.20 a) und b). Einerseits kann der P3HT-Film in einen der Lösung ähnlichen Zustand gebracht werden und anschließend durch die Wahl verschiedener Kristallisationsdampfdrücke die Dichte der Sphärolithe kontrolliert werden (Abbildung 1.20 a).<sup>[158]</sup> Hier kommt es zu einer homogenen Keimbildung der P3HT-Ketten. Andererseits kann die Nukleationsdichte über Selbstnukleierung gesteuert werden (Abbildung 1.20 b).<sup>[158]</sup> Hierbei wird durch Variation des Quelldampfdrucks die Anzahl an nicht vollständig gelösten Kristalliten kontrolliert. Diese bilden bei Verringerung des Lösungsmitteldampfdrucks die Nukleationskeime für eine erneute Kristallisation.

Abbildung 1.20 c) - e) zeigt Mikroskopieaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren dreier P3HT-Filme mit unterschiedlicher Nukleationsdichte an Sphärolithen. Die Filme wurden mittels der Methode der Selbstnukleierung hergestellt. Der Quelldampfdruck wurde von 92 % (grün) über 90 % (rot) hin zu 89 % (blau) reduziert. Gleichzeitig erhöht sich die Anzahl an nicht vollständig gelösten Kristalliten im gequollenen Zustand und damit die Nukleationsdichte bei der Kristallisation. In Abbildung 1.20 c) ist die radialsymmetrische Form der Sphärolithe gut zu erkennen.

Der Kristallisationsprozess beim Lösungsmitteldampftempers wurde von Crossland et al. mit Hilfe von UV-vis-Spektroskopie und Ellipsometrie näher untersucht.<sup>[158]</sup> In-situ Ellipsometriemessungen zeigten dass der Quellprozess zwischen 0 % und ungefähr 80 % Lösungsmitteldampfdruck langsam stattfindet, während bei weiterer Erhöhung des Dampfdruckes die Quellgeschwindigkeit steigt.<sup>[158]</sup> Übereinstimmungen mit diesen Ergebnissen gab es bei in-situ UV-vis Absorptionmessungen. Deutliche Änderungen im Absorptionsspektrum traten erst bei Lösungsmitteldampfdrücken größer als 80 % auf.<sup>[158]</sup> Zudem konnte mit diesem Experiment gezeigt werden, dass bei 90 % vollständig gelöste P3HT-Ketten vorliegen.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

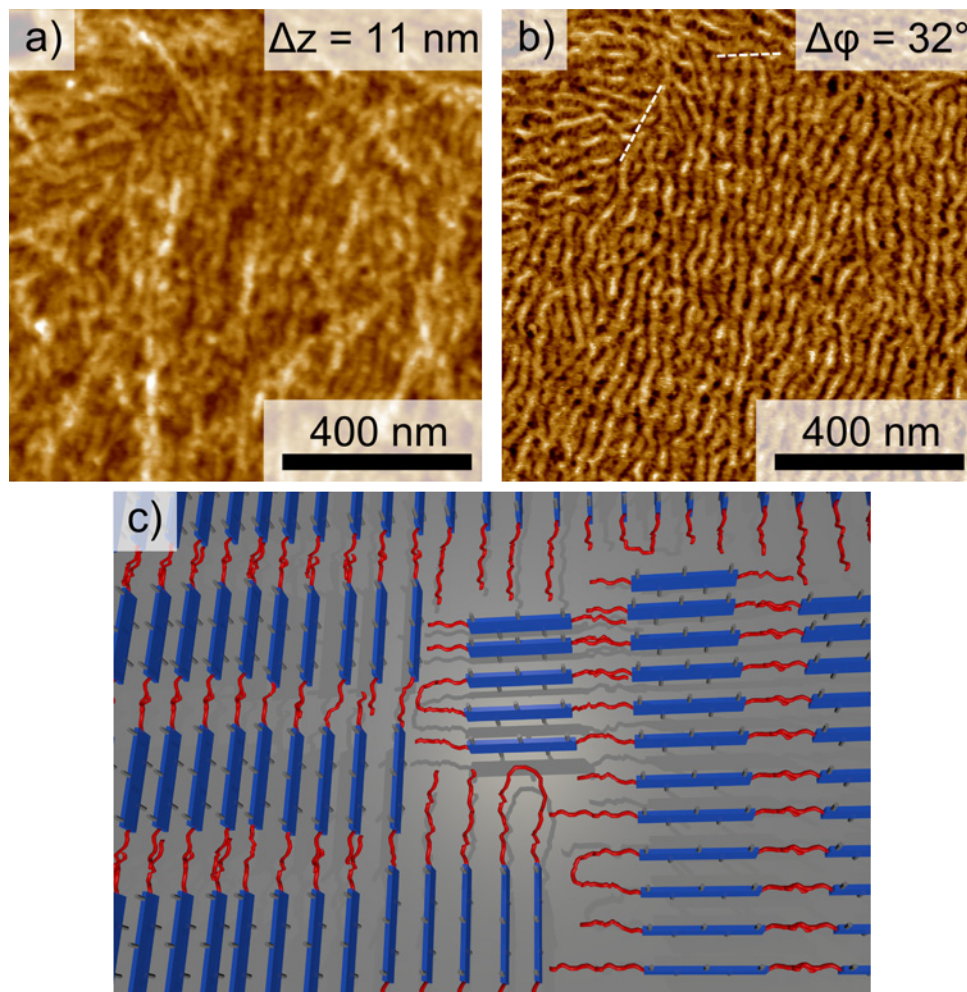
---

In Abbildung 1.20 f) sind in-situ UV-vis Absorptionsspektren während der Kristallisation eines P3HT-Films gezeigt. Die Absorptionsbande bei 90 % CS<sub>2</sub>-Dampfdruck (rot) entspricht dem Spektrum von vollständig gelöstem P3HT (vgl. Abbildung 1.16). Während der Verringerung des Lösungsmitteldampfdrucks verschiebt sich die Absorption zu höheren Wellenlängen und die vibronische Struktur der Absorptionsbande tritt hervor. Im Gegensatz zu den Lösungsspektren in den Abbildungen 1.16 c) und 1.19 c) zeigt das Filmspektrum (blau) eine deutlich höhere Intensität der Banden bei 557 nm und 604 nm. Das Verhältnis dieser beiden Banden wurde von Crossland und Kollegen zur Berechnung der freien Exzitonenbandlücke, basierend auf dem Modell von Spano et al., verwendet.<sup>[158,159]</sup> Im Vergleich zu den schleuderbeschichteten Filmen wird durch das Tempern im Lösungsmitteldampf die Konjugationslänge der P3HT-Ketten vergrößert. Dies beruht auf einer erhöhten Streckung und Planarisierung der Ketten.<sup>[157,158]</sup>

Eine genauere Untersuchung der Morphologie der P3HT-Sphärolithe wurde in der Literatur mit Hilfe von Weitwinkelröntgenstreuung in streifendem Einfall (GIWAXS) und TEM kombiniert mit Elektronenbeugung (TEM-ED) durchgeführt.<sup>[158]</sup> Hierbei ergab sich, dass die Polymerketten in den getemperten Filmen eine *edge-on* Orientierung einnehmen.<sup>[158]</sup>

AFM Höhen- und Phasenaufnahmen von P3HT-Sphärolithen sind in Abbildung 1.21 a) und b) gezeigt. In der Phasenaufnahme ist ein deutlicher Kontrast zwischen hellen und dunklen Bereichen zu erkennen. Dieser wird der Abfolge von kristallinen und amorphen Bereichen im Film zugeschrieben.<sup>[158]</sup> Die kristallinen Bereiche bilden Lamellen aus, welche durch die amorphen Bereiche voneinander getrennt sind. In den amorphen Bereichen liegen die Ketten ungeordnet vor. Zudem befinden sich hierin Kettenenden und Rückfaltungen. Die durchschnittliche Dicke der Lamellen wurde mittels schneller Fourier-Transformation der Phasenaufnahme zu ungefähr 35 nm bestimmt (siehe Anhang A.17). AFM-Studien von Crossland et al. zeigten zudem, dass die Polymerketten senkrecht zum Radius der Spherulite ausgerichtet sind.<sup>[158]</sup>

Die Lamellen in Abbildung 1.21 a) und b) zeigen zwei Hauptorientierungen. Während sie auf der rechten, unteren Seite eine vertikale Ausrichtung annehmen, liegen die Lamellen im oberen, linken Ausschnitt eine eher horizontale Ausrichtung an. Der Verlauf dieser Korngrenze ist in Abbildung 1.21 b) durch gestrichelte Linien markiert. Da die Korngrenze vermutlich aus amorphen Ket-



**Abb. 1.21:** a) + b) AFM Höhen- und Phasenaufnahme eines im  $\text{CS}_2$ -Dampf getemperten P3HT-Films mit Korngrenze (gestrichelte Linien). Der Film wurde bei 92 % Lösungsmitteldampfdruck gelöst und anschließend bei 83 % kristallisiert. Der ursprüngliche Film wurde aus einer 6 mg/ml Toluol-Lösung schleuderbeschichtet. c) Schematische Darstellung einer an a) und b) angelehnten Korngrenze.

ten besteht,<sup>[130]</sup> können in der AFM-Phasenaufnahme die helleren Bereiche den kristallinen Lamellen zugeordnet werden. Eine schematische Darstellung der Morphologie dieser Korngrenze ist in Abbildung 1.21 c) gezeigt.

Weiterhin wurden im Lösungsmitteldampf getemperte P3HT-Filme von Crossland et al. dazu eingesetzt den Einfluss von Korngrenzen auf den Ladungstransport sowie dessen Richtungsabhängigkeit zu untersuchen.<sup>[130]</sup> Hierbei wurden höhere Mobilitäten entlang der P3HT-Kettenrichtung im Vergleich zur Richtung des  $\pi$ -Stackings bestimmt. Zudem ergab sich ein deutlicher Einfluss der Nukleationsdichte auf die erhaltenen Beweglichkeiten.<sup>[130]</sup> Die Zunahme an Korngren-

zen ging mit über Größenordnungen gesenkten Ladungsträgerbeweglichkeiten einher.

In weiteren Studien wurde die Methode des Lösungsmitteldampftemperns von Fischer et al. zur Ausrichtung von P3HT-Ketten mittels Entnetzung kombiniert mit Kristallisation unter Beschränkung und zur Kristallisation unter elektrischen Feldern genutzt.<sup>[160]</sup> Hier konnte die Orientierung der P3HT-Ketten innerhalb von Kanälen zwischen Goldelektroden gesteuert werden. Ausgehend von P3HT wurden die Erfahrungen auch auf andere Polythiophene und Donor-Akzeptor-Copolymere, wie PCPDTBT, übertragen.<sup>[101–103, 130, 158, 161, 162]</sup>

### 1.5.3.3. Langreichweitig ausgerichtete P3HT-Filme

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass die Ordnung von Polymerfilmen durch Kristallisation aus Lösung oder im Lösungsmitteldampf erhöht werden kann. Abgeschieden als Film sind die Nanostäbchen und damit die Polymerketten jedoch willkürlich auf der Substratoberfläche angeordnet. Tempern im Lösungsmitteldampf ermöglicht die Präparation von Filmen mit ausgerichteten P3HT-Ketten, wobei die Ausdehnung der erhaltenen Sphärolithe bis zu 100 µm beträgt.<sup>[158]</sup> Aufgrund der anisotropen Struktur von Polymerketten sowie der hierdurch verbundenen Anisotropie vieler Eigenschaften, ist die Präparation ausgedehnter Bereiche mit einer parallelen Anordnung der Kettenrückgrate von wissenschaftlichem und anwendungsbezogenem Interesse. Beispielsweise können Filme mit einer Vorzugsausrichtung der Ketten in OFETs eingesetzt werden, da häufig höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten entlang der Ketten auftreten.<sup>[163]</sup>

Die Charakterisierung der Ausrichtung von Polymerketten kann unter anderem über Beugungs- (Röntgen-, Elektronenbeugung) oder spektroskopische (UV-vis Absorption, Röntgen-Nahkanten-Absorption) Methoden erfolgen. In der Spektroskopie wird hierzu die Absorption polarisierter Strahlung betrachtet, welche die Berechnung des dichroitischen Verhältnisses (DR) oder des Grades des Dichroismus (D) erlaubt. DR lässt sich berechnen nach:

$$DR = \frac{A_{||}}{A_{\perp}} \quad (8)$$

mit den Absorptionsintensitäten polarisierter Strahlung parallel  $A_{||}$  und senkrecht  $A_{\perp}$  zu den jeweiligen Übergangsdipolmomenten.<sup>[164, 165]</sup> Anhand der sel-

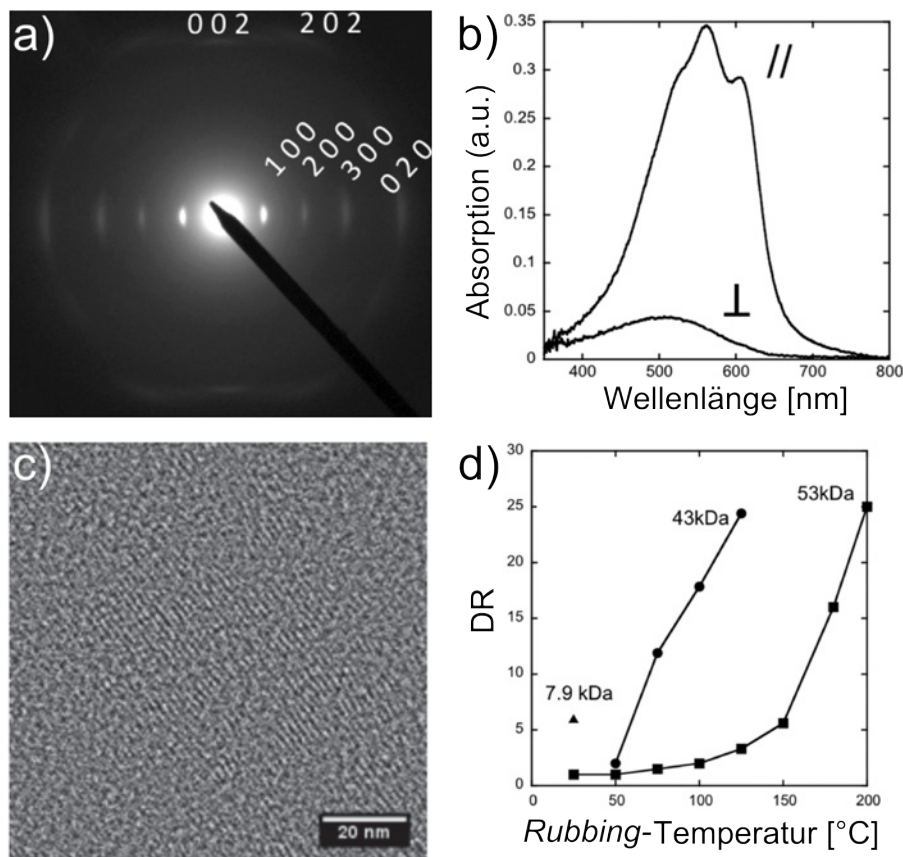
ben Messgrößen kann zudem der Grad des Dichroismus  $D$  berechnet werden:<sup>[166,167]</sup>

$$D = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + A_{\perp}) \quad (9)$$

Gleichung 9 gilt nur, wenn die Gesamtabsorption  $A$  der Summe der beiden Teilabsorptionen  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  entspricht, d.h. das Übergangsdipolmoment in der Ebene der Polarisatoren liegt.<sup>[167]</sup>  $D$  kann hierbei Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Die Ausrichtung ist umso höher, je näher  $D$  an 1 ist. Im Vergleich dazu steigt DR mit zunehmender Ausrichtung der Ketten an.

Am Beispiel von P3HT wurden in der Literatur verschiedene Methoden, wie *Mechanical Rubbing*,<sup>[168–172]</sup> Epitaxie<sup>[170,173]</sup> oder gerichtete, epitaktische Kristallisation,<sup>[138,147,174–176]</sup> angewandt, um eine makroskopische Ausrichtung der Ketten im Film zu erzeugen. Erste Experimente an ausgerichteten P3HT-Filmen über *Mechanical Rubbing* wurden von Hamaguchi und Heil et al. durchgeführt, wobei die Ausrichtung der Filme in wenig kontrollierten Prozessen stattfand.<sup>[168,169]</sup> Auf diese Weise konnten dichroitische Verhältnisse von bis zu 5,1 erzielt werden, welche von Heil und Kollegen beispielsweise zur Untersuchung des Ladungstransports eingesetzt wurden.<sup>[169]</sup> In der folgenden Zeit wurde die Methode des *Mechanical Rubbing* an P3HT, insbesondere in der Gruppe von Brinkmann, untersucht und weiterentwickelt.<sup>[170–172]</sup> Durch Erhöhung der Temperatur während des *Rubbing*-Prozesses wurden dichroitische Verhältnisse von bis zu 25 (polarisierte UV-vis Absorptionsspektren in Abbildung 1.22 b) erhalten.<sup>[171]</sup> Die Zusammenhänge zwischen Temperatur, verwendetem Molekulargewicht ( $\bar{M}_w$ ) und Ausrichtung (DR) sind in Abbildung 1.22 d) dargestellt.<sup>[171]</sup> Höhere Temperaturen während des *Rubbing*-Prozesses ergeben höhere dichroitische Verhältnisse.<sup>[171]</sup> Hamidi-Sakr et al. konnten zeigen, dass unter anderem die Zunahme der Ausrichtung mit höheren Kristallisationsgraden der P3HT-Filme einhergeht.<sup>[172]</sup> Im Gegensatz zu P3HT-Filmen, welche mittels *Mechanical Rubbing* präpariert wurden, weisen über epitaktische Methoden ausgerichtete Filme geringere Ausrichtungen auf. Dichroitische Verhältnisse von ungefähr 4 wurden von Müller et al. berichtet.<sup>[176]</sup> Neuere Arbeiten von Wang et al. berichten zudem von der Induzierung ausgerichteter Ketten über eine Kombination aus Rakeln mit strukturierter Klinge und gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht.<sup>[177,178]</sup>

Eine der Haupteinsatzmöglichkeiten ausgerichteter Polymerfilme ist, neben der Untersuchung der Anisotropie verschiedener Eigenschaften, die Aufklärung der



**Abb. 1.22:** Hoch ausgerichtete P3HT-Filme mittels *Mechanical Rubbing*. a) TEM-Elektronenbeugungsmuster, b) polarisierte UV-vis Absorptionsspektren mit Polarisation parallel || und senkrecht  $\perp$  zur Kettenrichtung, c) HR-TEM-Aufnahme und d) Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses DR von der Temperatur während der Filmpräparation. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus den Referenzen [172] © 2015 John Wiley & Sons, Inc. und [171] © 2014 American Chemical Society.

Kristallstruktur. Bedingt durch die Ausrichtung können Reflexe aus Beugungsexperimenten den unterschiedlichen Kettenrichtungen zugeordnet werden (siehe TEM-ED, Abbildung 1.22 a).<sup>[171]</sup> Zudem können mittels hochauflösenden TEM-Aufnahmen (HR-TEM) die ausgerichteten Ketten visualisiert werden. Abbildung 1.22 c) zeigt eine HR-TEM-Aufnahme eines über *Mechanical Rubbing* ausgerichteten P3HT-Films mit diagonalen Streifen (von links oben nach rechts unten).<sup>[171]</sup> Der Kontrast zwischen diesen Streifen beruht auf der sich wiederholenden Abfolge von Alkylketten und schwefelhaltiger Kettenrückgrate.<sup>[170]</sup> Diese Beobachtung lässt einerseits auf eine *face-on* Orientierung der P3HT-Ketten schließen. Andererseits kann darauf geschlossen werden, dass Kettenrückgrate und Seitenketten jeweils übereinander gestapelt sind.



## 2. Zielsetzung dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war es direkte Beziehungen zwischen der Filmmorphologie konjugierter Donor-Akzeptor-Copolymere und deren Eigenschaften im Hinblick auf verschiedene Anwendungen in der organischen Elektronik zu etablieren. Für einen Einsatz in elektronischen Bauteilen sollte die Präparation dünner Filme sowie ein tiefes gehendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Morphologie und Ladungstransport erreicht werden. Der Fokus lag insbesondere auf den Einflüssen der Grenzflächen zwischen Halbleiter und Dielektrikum bzw. verwendetem Elektrodenmaterial. In Abbildung 2.1 sind die untersuchten Aspekte schematisch am Beispiel eines organischen Feldeffekttransistors dargestellt. Eine Anwendung in diesen Transistoren bedarf der gezielten **Einstellung von Morphologie und Kettenausrichtung** an der elektronisch aktiven Grenzfläche sowie einer exakten Charakterisierung der **Energieniveaus** an den Elektroden, um einen effizienten **Ladungstransport** sicherzustellen.

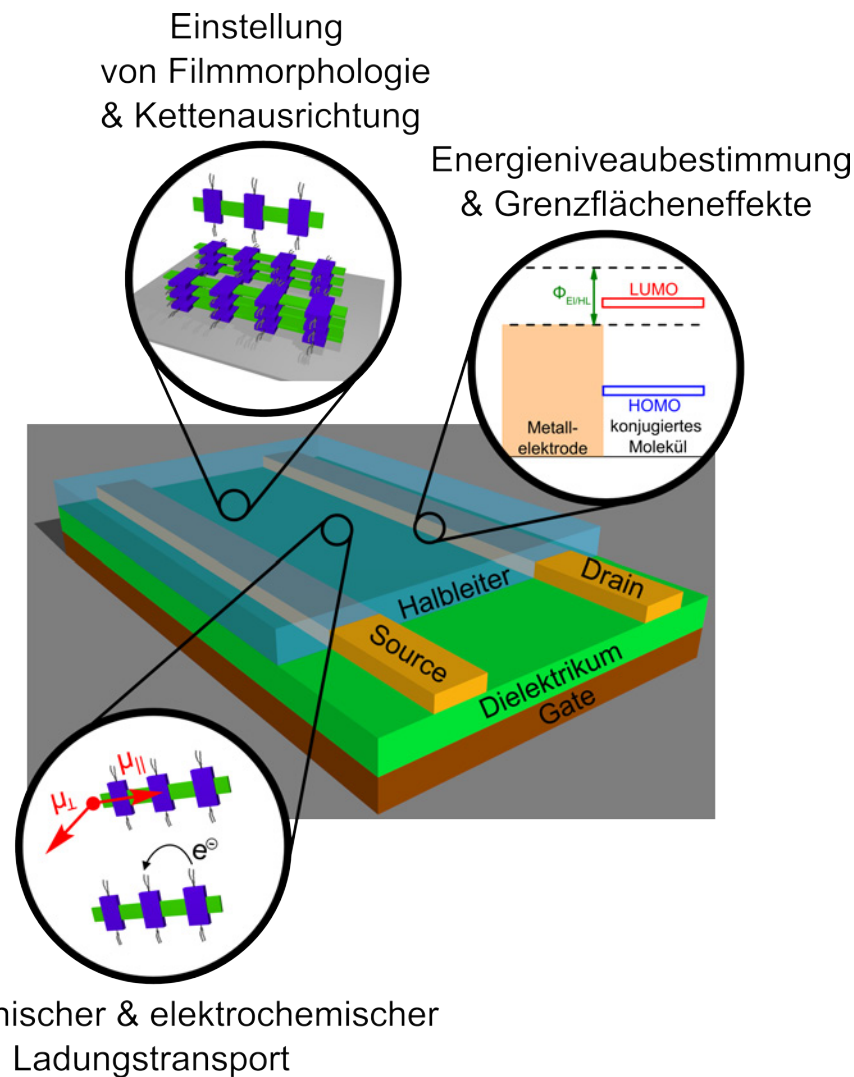
### **Gezielte Einstellung der Morphologie und Ausrichtung stark aggregierender Polymere**

Die Filmmorphologie konjugierter Polymere besitzt einen erheblichen Einfluss auf die Leistung von Bauteilen der organischen Elektronik.<sup>[109,130–136]</sup> In Studien der Arbeitsgruppe Ludwigs zum Ladungstransport in P3HT-Filmen wurden beispielsweise der Einfluss von Korngrenzen oder die Richtungsabhängigkeiten von Lochbeweglichkeiten untersucht.<sup>[130]</sup> Insbesondere für organische Feldeffekttransistoren scheinen eine geringe Anzahl an Korngrenzen, ein hoher Kristallisationsgrad und die Ausrichtung der Polymerketten entlang des Ladungsträgerkanals Schlüsselfaktoren für hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten darzustellen.<sup>[130,131,133]</sup> Das Verständnis und die gezielte Präparation erforderlicher Morphologien bilden somit zentrale Schwerpunkte in der Entwicklung leistungsfähiger Bauteile.

Basierend auf vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe Ludwigs<sup>[101,102,131,158]</sup> sollten in dieser Arbeit Methoden zur Einstellung der Filmmorphologie konjugierter Polymere weiterentwickelt, respektive neu eingeführt werden. Zur Präparation verschiedener Morphologien wurden unter anderem Schleuderbeschichtung, Rakeln, Lösungsmitteldampftempn oder *Mechanical Rubbing* eingesetzt. Der Fokus lag hierbei auf der Erzeugung

## 2. Zielsetzung dieser Arbeit

---



**Abb. 2.1:** Schematischer Überblick der in dieser Arbeit untersuchten Beziehungen zwischen Filmmorphologie konjugierter Donor-Akzeptor-Copolymere und deren Eigenschaften am Beispiel eines *Bottom-Gate Bottom-Contact-Transistors*.

von Filmen mit langreichweitiger Ausrichtung der Polymerketten. In diesem Zusammenhang stellten Charakterisierung und Beschreibung der erhaltenen Filmmorphologien essentielle Bestandteile der Diskussion dar.

Im Weiteren sollten die präparierten Polymerfilme auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden. Insbesondere wurden an hoch ausgerichteten Filmen die Anisotropien von UV-vis Absorption und Ladungsträgerbeweglichkeit betrachtet. Die Experimente wurden an den beiden vielversprechenden Donor-Akzeptor-Copolymeren P(NDI2OD-T2) (Abbildung 2.2 a) und PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT (Abbildung 2.2 c) durchgeführt.

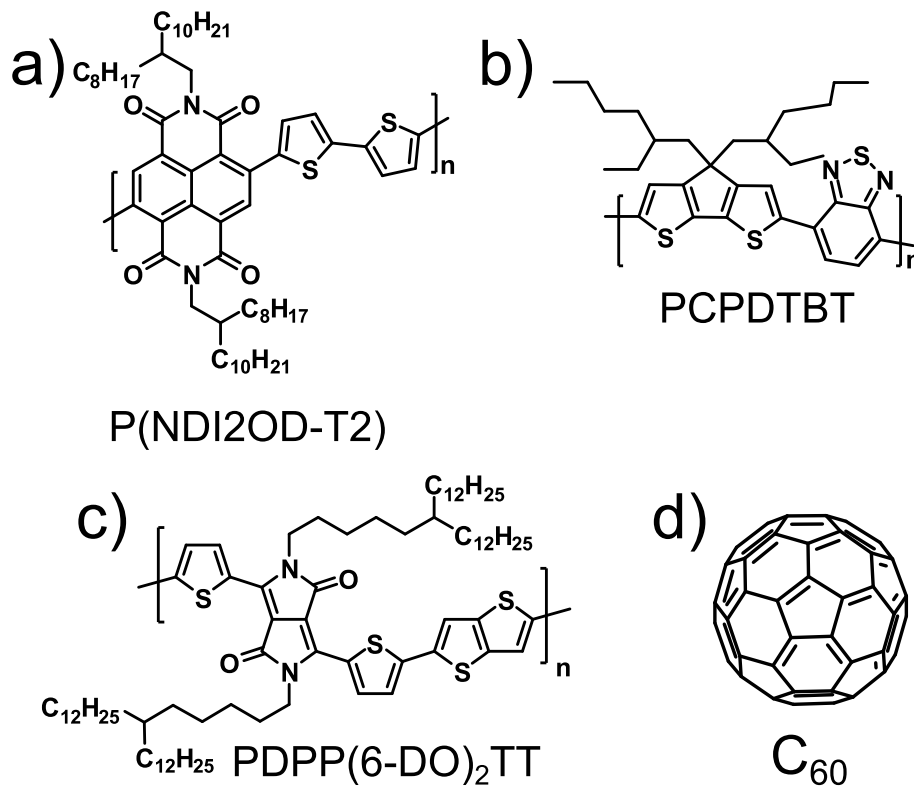


Abb. 2.2: Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Halbleiter: a) P(NDI2OD-T2), b) PCPDTBT, c) PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT und d) C<sub>60</sub>.

Für das n-halbleitende Polymer P(NDI2OD-T2) sind in der Literatur extrem hohe Elektronenbeweglichkeiten von bis zu  $6,4 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  berichtet.<sup>[163]</sup> Hierdurch ist dieses Polymer besonders interessant für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren mit Betriebsfrequenzen im MHz-Bereich. Dies gilt ebenfalls für das überwiegend p-halbleitende Polymer PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT. An Vertretern dieser Polymerklasse finden sich in der Literatur Lochbeweglichkeiten  $> 10 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ .<sup>[179]</sup> Das in dieser Arbeit untersuchte Derivat variiert mit 6-Dodecyloctadecyl-Seitenketten stark von anderen Polymeren dieser Familie. Hierdurch werden insbesondere Verbesserungen der Löslichkeit bzw. Prozessierbarkeit sowie der Ordnung der Alkylseitenketten im Film erwartet.<sup>[180]</sup>

### Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie von P(NDI2OD-T2)

Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des n-halbleitenden Polymers P(NDI2OD-T2) nicht nur in OFETs,<sup>[163]</sup> sondern auch in organischen Solarzellen<sup>[181]</sup> oder zur Energiespeicherung<sup>[15]</sup> ist eine umfassende Untersuchung des

elektrochemischen Verhaltens von großem Interesse. Neben der Lage der Grenzorbitalenergien werden hierfür Aussagen zur elektrochemischen Stabilität sowie zu Dotierungsprozessen benötigt.

In diesem Zusammenhang war das Ziel dieser Arbeit Einblicke in das Reduktionsverhalten zu ermöglichen sowie auftretende Effekte aufgrund variierender Filmmorphologien zu betrachten. Ferner sollte der Ladungstransport in neutralen und geladenen Zuständen mittels Messungen des Leitwerts gekoppelt an Cyclovoltammogramme untersucht werden.

### **Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien**

In nahezu allen Anwendungen innerhalb der organischen Elektronik tritt ein Ladungsübertrag zwischen Halbleiter und Elektroden auf. Für die Funktionsfähigkeit der Bauteile ist die Kenntnis der Lage der Energieniveaus an dieser Grenzfläche von essentieller Bedeutung, da eine möglichst geringe, energetische Differenz der Niveaus einen effizienten Ladungsübertrag ermöglicht.<sup>[182]</sup> In diesem Zusammenhang erlauben elektrochemische Methoden einen apparativ einfachen Zugang zu den Grenzorbitalenergien konjugierter Systeme.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde daher die elektrochemische Bestimmung von Grenzorbitalenergien organischer Halbleiter thematisiert. Neben dem n-halbleitenden Polymer P(NDI2OD-T2) sollten das p-halbleitende Donor-Akzeptor-Copolymer PCPDTBT (Abbildung 2.2 b) und das Fulleren C<sub>60</sub> (Abbildung 2.2 d) untersucht werden. In die Diskussion wurden zudem Energieniveaus aus Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie einbezogen. Zusätzlich wurden in ersten Vorarbeiten die Präparation und Charakterisierung von Elektrodenmaterialien auf Basis selbstorganisierender Monolagen sowie deren Beschichtung mit den erwähnten Halbleitern adressiert. In diesem Zusammenhang sollte insbesondere der Einfluss von Grenzflächeneffekten auf die Energieniveaus untersucht und auf bestehende Modelle übertragen werden.

## 3. Experimentaltteil

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien, Filmpräparationsverfahren und Charakterisierungsmethoden beschrieben. Zunächst werden die eingesetzten Polymere und Arbeitsmaterialien charakterisiert. Im Weiteren werden Reinigungsprozesse der Substrate und die Präparationsverfahren der Polymerfilme erläutert. Der zweite Teil dieses Kapitels umfasst die eingesetzten Methoden zur Charakterisierung der Polymerchargen und -filme.

### 3.1. Materialien und Chemikalien

#### 3.1.1. Konjugierte Polymere

Die Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten, konjugierten Polymere sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Eine Übersicht der einzelnen Chargen ist in Tabelle 3.1 gegeben. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte mittels THF-,  $\text{CHCl}_3$ - oder Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (GPC) entsprechend der Löslichkeit (siehe Kapitel 3.3.1). Die Messwerte wurden gegen Polystyrolstandards kalibriert und die Molekulargewichtsverteilungskurven sind im Anhang Abbildungen A.3, A.4 und A.5 gezeigt.

Poly(3-hexylthiophen) (P3HT, für Abbildungen in Kapitel 1.5) wurde von der Firma *Merck* erworben und von Jens Pfersich im Rahmen seiner Bachelorarbeit anhand der Literaturvorschrift von Crossland et al. aufgereinigt.<sup>[158]</sup> Zur Entfernung von Bromendgruppen wurde das P3HT in trockenem Toluol gelöst, ein Überschuss an n-Butyllithium zugegeben und die Lösung für 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das P3HT in Methanol gefällt. Zur Entfernung von Katalysatorresten wurde die P3HT-Lösung in Toluol zusammen mit einer Lösung aus 1 M EDTA-Natriumsalz in Wasser für 1 h gerührt. Die organische Phase wurde extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt. Anschließend wurde das P3HT in Methanol gefällt.

Das in dieser Arbeit verwendete Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT, siehe Abbildung 2.2 b) wurde von der Firma *1-material* erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Verschiedene Chargen von Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalindicarboximid-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen) (P(NDI2OD-T2), siehe Abbildung 2.2 a) und seines Monomers 2,6-Bis(2-bromothien-5-yl)naphthalin- 1,4,5,8-

### 3. Experimentalteil

---

tetracarboxylic-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (Br-NDI2OD-T2-Br) wurden in dieser Arbeit eingesetzt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die gezeigten Experimente an P(NDI2OD-T2) der Charge „RT-822-1“ durchgeführt. Dieses Polymer sowie die Charge „RT-869-3“ und das Monomer Br-NDI2OD-T2-Br wurden von Dr. Roman Tkachov aus dem Arbeitskreis von Dr. Anton Kiriy am *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Charge „RT-11-2“ wurde von Dr. Roman Tkachov während seiner Zeit im Arbeitskreis Ludwigs synthetisiert. Zu Vergleichszwecken wurde zudem eine Charge P(NDI2OD-T2) der Firma *Polyera* („N2200“) erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Chargen „RT-822-1“ und „RT-11-2“ besitzen vergleichbare Molekulargewichtsverteilungen (beide:  $\bar{M}_n = 18 \text{ kg/mol}$ , PDI = 1,7, siehe Anhang Abbildungen A.3 und A.4), wodurch geringe Unterschiede in den erhaltenen Ergebnissen zu erwarten sind. Im Gegensatz hierzu weist die Charge „RT-869-3“ ein geringeres Molekulargewicht ( $\bar{M}_n = 3 \text{ kg/mol}$ , PDI = 3,3, siehe Anhang Abbildung A.5) auf, weshalb von einer besseren Löslichkeit und schlechteren Filmbildung dieses Polymers ausgegangen werden kann. Die Charge „N2200“ hat das höchste Molekulargewicht ( $\bar{M}_n = 46 \text{ kg/mol}$ , PDI = 3,0, siehe Anhang Abbildung A.3) und den größten langkettigen Anteil der hier untersuchten P(NDI2OD-T2)-Polymere. Der vergleichsweise hohe Polydispersitätsindex kann auf die Stufenwachstumspolymerisation zurückgeführt werden.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Poly[3,6-(dithiophen-2-yl)-2,5-di(6-dodecyloctadecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-alt-thieno[3,2-b]thiophen] (PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT, siehe Abbildung 2.2 c) wurde von Tim Erdmann im Rahmen seiner Promotion im Arbeitskreis von Dr. Anton Kiriy am *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**Tab. 3.1:** Molekulargewichte und Polydispersitätsindices der in dieser Arbeit verwendeten Polymer Chargen. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte mittels THF-,  $\text{CHCl}_3$ - oder Hochtemperatur- (HT) Gelpermeationschromatographie. Die Messwerte wurden gegen Polystyrolstandards kalibriert. Die Molekulargewichtsverteilungskurven sind im Anhang Abbildungen A.3, A.4 und A.5 gezeigt.

Polymer	Charge	$\overline{M}_n$ [kg/mol]	$\overline{M}_w$ [kg/mol]	PDI	GPC
P3HT	EE101802	28,5	139,7	4,9	THF
PCPDTBT <sup>a</sup>	YY3-023CH	14,7	26,7	1,8	HT
P(NDI2OD-T2)	RT-822-1	18,0	30,0	1,7	HT
P(NDI2OD-T2)	RT-11-2	18,0	30,0	1,7	HT
P(NDI2OD-T2)	RT-869-3	3,0	10,0	3,3	$\text{CHCl}_3$
P(NDI2OD-T2)	N2200	46,0	140,0	3,0	HT
PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT	TE-154	13,0	36,0	2,8	HT

<sup>a</sup> Werte entnommen aus Fischer (2015).<sup>[103]</sup>

### 3.1.2. Substrate

Dünne Polymerfilme wurden auf verschiedenen Substraten hergestellt. Die Wahl der Substrate erfolgte hierbei nach den Anforderungen der einzelnen Experimente. Für eine kontrollierte Kristallisation wurden Si-Wafer oder SiO<sub>x</sub>-Wafer eingesetzt, da hier eine sehr plane Oberfläche vorliegt. Großflächige Beschichtungsexperimente wurden auf Glassubstraten durchgeführt. Für UV-vis Absorptionsexperimente wurden Filme auf transparenten Glassubstraten oder mit Aluminium bedampften Glassubstraten aufgebracht. Mit Indiumzinnoxid (ITO) oder mit Gold beschichtete Glassubstrate wurden für elektrochemische Messungen verwendet. Glassubstrate mit einer Goldschicht wurden zudem für die Präparation von selbst-organisierenden Monolagen (SAMs) eingesetzt. Ladungstransportmessungen wurden an Filmen auf Substraten mit aufgetragenen Gold- oder Platinelektroden durchgeführt.

Schichten aus Gold, Chrom und Aluminium wurden mit Hilfe einer experimentellen Aufdampfanlage *UNIVEX 350 G* der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum* auf verschiedene Substrate aufgebracht. Die Substrate wurden vor der Beschichtung mit Aceton und Isopropanol gereinigt sowie für 10 min einem O<sub>2</sub>-Plasma (100 W) ausgesetzt.

#### **Si-Wafer und SiO<sub>x</sub>-Wafer**

Als Substrate dienten Siliziumwafer der Firma *CrysTec Kristalltechnologie* mit einem Durchmesser von 100 mm oder 150 mm und einer natürlichen Siliziumoxidschicht von 3 nm (100-Orientierung, 625 µm Dicke, poliert) (Si-Wafer). Zudem wurden Siliziumoxidwafer mit einem Durchmesser von 150 mm und einer thermisch aufgesputterten Siliziumoxidschicht von 300 nm verwendet (SiO<sub>x</sub>-Wafer).

#### **Glassubstrate und mit Aluminium bedampfte Glassubstrate**

Für UV-vis Absorptionsmessungen in Transmission wurden sowohl zugeschnittene Objektträger (ungefähr 1,5 cm x 1,5 cm) der Firma *Thermo Scientific (Menzel-Gläser)* als auch der Firma *Glasbearbeitung Henneberg & Co.* verwendet. Außerdem wurden für UV-vis Messungen in Reflexion Mikroskopie-Deckgläser (Durchmesser 20 mm) der Firma *VWR* mit einer 3 nm dicken Chromschicht gefolgt von einer 30 nm dicken Aluminiumschicht bedampft. Zur Filmherstellung mit Hilfe einer Rakel wurden Objektträger der Firma *VWR* verwendet.

#### **Substrate für elektrochemische Messungen**

Für elektrochemische Messungen wurden mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtete Glassubstrate der Firma *PGP* mit einem Widerstand von  $\leq 20 \Omega/\text{sq}$  verwendet. Zudem wurden Goldelektroden verwendet, welche durch Bedampfen von Glassubstraten der Firma *Henneberg & Co.* mit 3 nm Chrom und 30 nm Gold hergestellt wurden. Für Leitwertmessungen wurden, vom *Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik* hergestellte, Glassubstrate mit interdigitierten Platinelektroden (220 nm Platin auf 5 nm Tantal) verwendet.

#### **Dünne Goldsubstrate**

Für weitergehende Experimente (mittels optischer Rasternahfeldmikroskopie, SNOM, *scanning nearfield optical microscopy*, nicht Teil dieser Arbeit) wurden Substrate aus Quarzglas (Durchmesser: 25 mm, Dicke: 0,2 mm) der Firma *Electron Microscopy Sciences* verwendet. Diese Substrate wurden mit einer 1,5 nm dicken Chrom- gefolgt von einer 15 nm dicken Goldschicht bedampft. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.20 wurden von einem Film auf diesen Substraten aufgenommen.



#### **Goldsubstrate mit definierter Oberfläche**

Für die Modifikation von Oberflächen durch selbstorganisierende Monolagen wurden Substrate mit definierter Gold(111) Oberfläche verwendet (*template striped gold substrates*). Hierzu wurde ein Si-Wafer mit natürlicher Oxidschicht und 100 mm Durchmesser mit 80 nm - 100 nm Gold bedampft. Die Aufdampftrate wurde zu Beginn zwischen  $0,5 \text{ \AA/s}$  und  $1 \text{ \AA/s}$  gewählt, um ein gleichmäßiges Wachsen der Goldschicht zu ermöglichen. Als Träger dienen Borosilikat-Glasträger der Dicke 0,4 mm der Firma *Henneberg & Co*. Die Gläser wurden jeweils 10 min in Aceton und Isopropoal im Ultraschallbad gereinigt und nach Trocknung für 20 min einem Sauerstoffplasma (100 W) ausgesetzt. Anschließend wurden die Glasträger mit UV-Kleber (NOA61 der Firma *Norland*) auf die Goldseite des Si-Wafers geklebt. Nach Entgasung des Klebers unter Vakuum für 20 min wurde dieser für 9 h mit Hilfe einer UV-Lampe (365 nm) ausgehärtet. Die Goldsubstrate wurden direkt bei Gebrauch mit einer Klinge vom Wafer abgelöst, um planare Goldoberflächen zu erhalten und eine Kontamination mit organischen Molekülen der Luft zu vermeiden.

#### **Transistorsubstrate**

Die Wahl der Substrate erfolgte anhand der gewünschten Transistorgeometrie. Für *Bottom-Gate Bottom-Contact* Transistoren wurden vom *Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems* (IPMS) in Dresden gefertigte Substrate verwendet. Diese besitzen 16 Transistoren mit jeweils 4 Transistoren der Länge 2,5, 5, 10 und 20  $\mu\text{m}$  und einer Kanalbreite von 1 cm. Es wurden ausschließlich die Transistoren mit den Kanallängen 10 und 20  $\mu\text{m}$  zur Auswertung verwendet. Die 40 nm dicken Goldelektroden mit einer ITO-Adhäsionsschicht befinden sich auf einer 230 nm dicken Siliziumoxidschicht, welche auf einen n-dotierten Siliziumwafer aufgebracht ist. Zum Schutz der Goldstrukturen sind diese mit einer PMMA-Schicht versehen, welche vor der Verwendung mit Aceton entfernt wurde.

Für *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren wurden zum einen interdigitierte Goldelektroden (20 nm mit Chromadhäsionsschicht 1,5 nm) auf Glas (2 x 2 cm) verwendet, welche im Arbeitskreis Neher in an der Universität Potsdam hergestellt wurden. Die Substrate besitzen jeweils 4 Transistoren mit einer Kanalbreite von 14,85  $\mu\text{m}$  und einer Kanallänge von 100  $\mu\text{m}$ .

Zum anderen wurden Transistorsubstrate selbst hergestellt. Glassubstrate (2 x

### 3. Experimentaltteil

---

2 cm, Firma *Henneberg & Co.*) wurden gereinigt (Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol für jeweils 10 min und anschließendes O<sub>2</sub>-Plasma, für 10 min bei 100 W) und mit Hilfe einer Metallschattenmaske (Firma *Beta LAYOUT GmbH*) zuerst 3 nm Chrom und dann 30 nm Gold aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug hierbei zwischen 1 Å/s und 2 Å/s. Die fertigen Substrate besitzen 20 Transistoren mit einer Kanalbreite von 1 mm und jeweils 4 Sets mit einer Kanallänge von 100, 150, 200, 250 und 300 µm.

#### 3.1.3. Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 aufgeführt.

**Tab. 3.2:** In dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Hersteller	Abkürzung
Aceton, p.a., ≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich	
Acetonitril, ≥ 99,9 %	Sigma-Aldrich	MeCN
Anisol, wasserfrei, 99,7 %	Sigma-Aldrich	
n-Butylacetat, wasserfrei, ≥ 99 %	Sigma-Aldrich	BA
Chlorbenzol, wasserfrei, 99,8 %	Sigma-Aldrich	CB
1-Chlornaphthalin, ≥ 85 %	Fluka	1-CN
Chloroform, ≥ 99 %	Sigma-Aldrich	CHCl <sub>3</sub>
Ethanol, absolut, ≥ 99,8 %	Sigma-Aldrich	EtOH
Isopropanol, p.a.	Sigma-Aldrich	
Kohlenstoffdisulfid, ≥ 99,9 %	Sigma-Aldrich	CS <sub>2</sub>
Methoxypropanol, ≥ 99,0 %	Fluka	
Propylencarbonat, wasserfrei, 99,7 %	Sigma-Aldrich	
Schwefelsäure, konz., p.a.	Sigma-Aldrich	
Tetrahydrofuran, HPLC-Güteklasse, getrocknet über MBraun SPS-800 Trocknungsanlage	J.T.Baker	THF
Toluol, wasserfrei, 99,8 %	Sigma-Aldrich	
1,2,4-Trichlorbenzol, wasserfrei, 99 %	Sigma-Aldrich	TCB
Wasserstoffperoxidlösung, p.a., ≥ 35% in Wasser	Sigma-Aldrich	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O, demineralisiert	Hausleitung	H <sub>2</sub> O

**Tab. 3.3:** In dieser Arbeit verwendete Chemikalien, Polymere und SAM-Moleküle.

Chemikalien und Polymere	Hersteller	Abkürzung
Ferrocen	Sigma-Aldrich	Fc
Fulleren C <sub>60</sub> , 99,5 %	Sigma-Aldrich	C <sub>60</sub>
Polyethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat, H <sub>2</sub> O-Dispersion, Clevios P VP Al 4083	Heraeus	PEDOT:PSS
Polyethylenimin, verzweigt <sup>a</sup>	Aldrich	PEI
Polymethylmethacrylat <sup>b</sup> Elektronik-Güteklasse	Polymer Source	PMMA
Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat	Sigma-Aldrich	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>
Tetrahexylammoniumhexafluorophosphat	Sigma-Aldrich	NHex <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>
Triethylamin, ≥ 99,0 %	Sigma-Aldrich	TEA
SAM-Moleküle	Hersteller	Abkürzung
Octanthiol, ≥ 98,5 %	Aldrich	C8
11-Mercapto-undecansäuredecylester <sup>c</sup>	-	C10EC10
Undecansäure-10-mercaptodecylester <sup>c</sup>	-	C10revEC10
1H,1H,2H,2H,-Perfluorodecanthiol, 97 %	Aldrich	PFDT
4-Fluorobenzylmercaptan, 96 %	Aldrich	F-BM
Dihexylamin, 97 %	Aldrich	DHA
N,N-Dihexyl-4-(piperidin-4-yl)anilin <sup>d</sup>		DTC-1

<sup>a</sup>  $\overline{M}_n \approx 10 \text{ kg/mol}$ , PDI = 2,5.

<sup>b</sup>  $\overline{M}_n = 300 \text{ kg/mol}$ , PDI = 1,05.

<sup>c</sup> Moleküle erhalten von Prof. Michael Zharnikov, *Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg*, Strukturformeln siehe Abbildung 6.2.

<sup>d</sup> Molekül erhalten von Prof. Dr. Deping Gao, *Institute of Advanced Materials der Nanjing Tech University*, China, Strukturformel siehe Abbildung 6.2.

## 3.2. Arbeitstechniken

### 3.2.1. Herstellung der Polymerlösungen

Es wurden Polymerlösungen in CS<sub>2</sub>, Chlorbenzol, 1-Chlornaphthalin, Chloroform, Toluol und THF hergestellt. Hierzu wurden die Lösungen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre über Nacht gerührt. Dies geschah für die höher siedenden Lösungsmittel Chlorbenzol, 1-Chlornaphthalin und Toluol bei einer Temperatur von 80 °C und bei tiefer siedenden Lösungsmitteln ungefähr 10 K unter deren Siedepunkt. Verdünntere Lösungen wurden aus den 3 mg/ml Lösungen hergestellt und anschließend nochmals 2 h bei den oben genannten Temperaturen erwärmt. Die zur Herstellung von P3HT-Sphärolithen verwendeten Lösungen wurden durch einen 0,2 µm PTFE-Filter gereinigt.

#### 3.2.2. Substratreinigung

##### Si-Wafer und SiO<sub>x</sub>-Wafer

Die gekauften Wafer wurden mit Hilfe eines Diamantschneiders in ca. 1x1,5 cm<sup>2</sup> große Stücke gebrochen. Kleinere Splitter wurden mit einem Argonstrahl entfernt. Anschließend wurden die Wafer auf einer Heizplatte bei 220 °C mittels Vakuum fixiert und mit einem *Snow-Jet* mechanisch von Verunreinigungen befreit. Bei dieser Methode wird CO<sub>2</sub> aus einer Druckgasflasche durch eine Düse entspannt, wobei durch die schnelle Abkühlung ein Trockeneisstrahl entsteht. Dieser trifft auf die heiße Oberfläche des Wafers und entfernt hierbei grobe Verunreinigungen. In einem weiteren Reinigungsschritt wurde die Oberfläche der Wafer für 10 min bei 100 Watt in einer Plasmakammer der Firma *Diener electronic* von organischen Resten befreit. Die Sauerstoffplasmabehandlung führt zu hoch hydrophilen Waferoberflächen. Die gereinigten Wafer wurden unmittelbar weiterverwendet.

##### Glassubstrate, mit Aluminium/Gold bedampfte Glassubstrate und mit ITO beschichtete Glassubstrate

Die Substrate wurden mit Hilfe eines Diamantschneiders in ca. 1x1,5 cm<sup>2</sup> große Stücke gebrochen. Kleinere Splitter wurden mit einem Argonstrahl entfernt. Anschließend wurden die Substrate im Ultraschallbad für jeweils 10 min in Aceton und Isopropanol gereinigt. Nach dem Trocknen mit Argon wurde die Oberfläche der Substrate in einem O<sub>2</sub>-Plasma (10 min, 100 Watt) von organischen Resten befreit. Die gereinigten Substrate wurden unmittelbar weiterverwendet.

##### Substrate mit interdigitierten Platinelektroden (Leitwert-Substrate)

Die Substrate mit interdigitierten Platinelektroden wurden mehrfach verwendet. Nach der Entfernung von Polymerresten mit geeigneten Lösungsmitteln, wurden die Substrate im Ultraschallbad für jeweils 10 min in Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend einem O<sub>2</sub>-Plasma (10 min, 100 Watt) ausgesetzt und unmittelbar beschichtet.

### **Dünne Goldsubstrate**

Die Glassubstrate wurden aufgrund ihrer geringen Dicke ausschließlich einer O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung ausgesetzt und unmittelbar beschichtet.

### **Transistorsubstrate**

Die gekauften Transistorsubstrate wurden für 10 min in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, um die PMMA-Schutzschicht zu entfernen. Anschließend wurden die Substrate im Ultraschallbad für jeweils 10 min in Aceton und Isopropanol gereinigt. Für Transistoren mit P(NDI2OD-T2) als Halbleiter wurde auf eine O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung verzichtet. Für die Verwendung von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT als Halbleiter wurden die Transistorsubstrate vor der Verwendung für 10 min bei 100 Watt im Sauerstoffplasma von organischen Substanzen gereinigt und unmittelbar weiterverwendet.

### **3.2.3. Herstellung von Substraten für UPS/XPS-Experimente**

#### **Anorganische Substrate**

Für XPS/UPS-Messungen wurden Aluminiumsubstrate mit natürlicher Oxidschicht (AlO<sub>x</sub>-Substrate) und Goldsubstrate mit MoO<sub>3</sub>-Beschichtung (MoO<sub>3</sub>-Substrate) präpariert. Die Herstellung der AlO<sub>x</sub>-Substrate erfolgte analog zu Kapitel 3.1.2. Es wurden Glasträger der Firma *Glasbearbeitung Henneberg & Co.* mit Aluminium (50 nm Al + 5 nm Cr zur Adhäsion) beschichtet. Die Substrate wurden anschließend für 15 h an Luft gelagert und vor Verwendung mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt sowie im Argonstrahl getrocknet. MoO<sub>3</sub> wurde auf zugeschnittene Goldsubstrate aufgedampft (2 nm) und direkt im Anschluss mit den entsprechenden Halbleitern beschichtet.

#### **Polymere Substrate**

Für Untersuchungen zur Austrittsarbeit wurden Polymerbeschichtungen auf mit ITO beschichteten Glassubstraten (PEDOT:PSS-Substrate und PEI-Substrate) eingesetzt. Die ITO-Substrate wurden vor der Beschichtung zugeschnitten, mit Aceton und Isopropanol für jeweils 10 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend für 10 min einem O<sub>2</sub>-Plasma (100 W, nicht für PEI) ausgesetzt. PEDOT:PSS (Dispersion in Wasser) wurde mittels Schleuderbeschichtung (*Spin-coater*: WS-

### 3. Experimentaltteil

---

400BZ-6NPP/LITE der Firma *Laurell*; Bedingungen: 1 500 rpm, 180 s) unter Laboratmosphäre aufgebracht und die Substrate anschließend für 5 min bei 200 °C getempert. PEI (0,4 w – % in Methoxypropanol) wurde, entsprechend der Literatur,<sup>[183]</sup> mittels Schleuderbeschichtung (5 000 rpm, 800 s) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgebracht und die Substrate anschließend für 10 min bei 100 °C getempert.

#### **Modifizierung von Goldoberflächen mittels selbstorganisierender Monolagen (SAMs)**

Zur Modifizierung von Goldsubstraten wurden Thiol- und Dithiocarbamat-SAMs eingesetzt. Im Gegensatz zu Thiolen erfolgt die Dithiocarbamatbildung in-situ in Lösung, weshalb die Präparationen der Monolagen im Folgenden getrennt beschrieben werden. Die Strukturformeln der verwendeten SAM-Moleküle sind in Abbildung 6.2 gezeigt.

Für die Präparation der SAMs wurden Gläser mit konisch zulaufendem Boden (Volumen: ca. 3 ml) der Firma *Wheaton* und Keramik-Pinzetten verwendet. Die Reinigung der Gläser und Pinzetten erfolgte für 10 min in Piranha-säure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3:1), gefolgt von anschließendem Abspülen mit deionisiertem Wasser. Getrocknet wurden die Gegenstände im N<sub>2</sub>-Strom. Die Deckel der Gläser wurden mit Isopropanol gespült und im Argonstrom sowie mit Präzisionswischtüchern (*KIMTECH*) getrocknet. Gereinigte Gläser wurden sofort verschlossen, um einer Kontamination mit organischen Molekülen der Luft zu vermeiden.

**Thiol-SAMs** Selbstorganisierende Monolagen auf Basis von Thiolen wurden aus 1 mM ethanolischen Lösungen präpariert. Hierfür wurden 50 mM Stammlösungen in EtOH angefertigt und diese verdünnt. Die Anlagerung der Thiole erfolgte für mindestens 20 h in den konischen Gläsern mit jeweils 2 ml der 1 mM Lösungen und zwei Substraten. Diese Substrate wurden so hinein gegeben, dass die Goldoberflächen voneinander weg zeigen. Im Anschluss wurde die ethanolische SAM-Lösung entnommen und für 15 min durch reines EtOH ersetzt. Danach wurden die Substrate entnommen, dreimal mit 2 ml EtOH abgespült und im N<sub>2</sub>/Ar-Strom getrocknet. Folgende Substrate wurden präpariert: C8-, F-BM-, PFDT-, C10EC10- und C10revEC10-Substrate.

**Dithiocarbamat-SAMs** Zur Präparation von Dithiocarbamat-SAMs wurden ethanolische Lösungen der Vorläuferverbindungen hergestellt (100 mM TEA-Lösung, 100 mM CS<sub>2</sub>-Lösung und 5 mM Lösung des jeweiligen Amins). Die vollständige Lösung des Amins wurde durch Schütteln oder im Ultraschallbad sichergestellt. Anschließend wurden 400 µl der Aminlösung und jeweils 20 µl der TEA- und CS<sub>2</sub>-Lösungen in ein konisches Glas gegeben und daraufhin mit 1 560 µl EtOH aufgefüllt, um eine 1 mM Lösung des Dithiocarbamats zu erhalten. Die Zeiten für die Ausbildung der SAMs sowie die Reinigungsschritte entsprechen denen der Thiol-SAMs. Folgende Substrate wurden präpariert: DTC-1-, DHA-DTC-Substrate.

### 3.2.4. Präparation dünner Filme organischer Halbleiter

#### Schleuderbeschichtung (*Spin-Coating*)

Dünne Polymerfilme wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mittels Schleuderbeschichtung auf Substrate aufgebracht. Hierzu wurde ein *Delta 6RC Spin-Coater* der Firma *Suess* verwendet. Die Fixierung der Substrate erfolgte mittels Vakuum. Rotationsgeschwindigkeit und -dauer, Beschleunigung, Konzentration und Lösungsvolumen wurden je nach verwendetem Polymer und Substrat angepasst. Abschließend wurde jede Probe für 15 s bei 6 000 rpm rotiert, um evtl. verbliebenes Lösungsmittel zu entfernen. Die Bedingungen für die Schleuderbeschichtung können aus Tabelle 3.4 entnommen werden. Abweichungen hiervon sind im Text und den Bildunterschriften angegeben. Vor der Verwendung wurden die Lösungen 2 h, bei den unter Kapitel 3.2.1 beschriebenen Temperaturen, erwärmt und innerhalb von 10 h verwendet.

#### Rakeln

Zur Filmherstellung mittels Rakeln wurden zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet:

(I) Die Präparation ausgerichteter Filme erfolgte an einem Filmziehgerät *Coatmaster 510* der Firma *Erichsen*, welches mit einer, um 8° gegenüber dem Substrat, geneigten Klinge, Abbildung 3.1 ausgerüstet war. Als Klinge diente ein Objektträger, welcher mittels Vakuum fixiert und nach jedem Präparationsschritt gereinigt wurde. Die Höhe der Klinge wurde mit Mikrometerschrauben auf ca. 100 µm über dem Substrat eingestellt. Das Substrat wurde ebenfalls mit-

### 3. Experimentalteil

**Tab. 3.4:** Bedingungen für die Herstellung von Polymerfilmen mittels Schleuderbeschichtung. Die Bedingungen sind in folgender Reihenfolge angegeben: Rotationsgeschwindigkeit [rpm], Rotationsdauer [s], Beschleunigung [rpm/s], Lösungsmitteltemperatur [°C]. Die jeweiligen Substrate sind in der Tabellenunterschrift aufgeführt.

Polymer	Lösungsmittel	Konzentration [mg/ml]	Bedingungen
P(NDI2OD-T2) <sup>a,b,d,e</sup>	CHCl <sub>3</sub>	3	2000, 300, 2000, RT
P(NDI2OD-T2) <sup>f,g,h</sup>	CHCl <sub>3</sub>	5	3000, 300, 1000, RT
P(NDI2OD-T2) <sup>i</sup>	CHCl <sub>3</sub>	5	2000, 300, 400, RT
P(NDI2OD-T2) <sup>j</sup>	CHCl <sub>3</sub>	5	2000, 300, 667, RT
P(NDI2OD-T2) <sup>k</sup>	CHCl <sub>3</sub>	20	2000, 300, 4000, 45
P(NDI2OD-T2) <sup>a,b</sup>	CB	3	1000, 600, 200, RT
PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT <sup>a,c</sup>	CHCl <sub>3</sub>	3	2000, 300, 2000, RT
PDPP(6-DO) <sub>2</sub> TT <sup>a</sup>	CB	3	1000, 600, 200, RT
PCPDTBT <sup>i</sup>	CHCl <sub>3</sub>	5	3000, 300, 600, RT
PCPDTBT <sup>h,k</sup>	CHCl <sub>3</sub>	5	3000, 300, 600, 50
PCPDTBT <sup>f</sup>	CHCl <sub>3</sub>	5	3000, 300, 1000, RT
PCPDTBT <sup>l</sup>	CHCl <sub>3</sub>	5	2000, 300, 1000, 50
PCPDTBT <sup>m</sup>	CHCl <sub>3</sub>	20	2000, 300, 222, 50
PCPDTBT <sup>n</sup>	CHCl <sub>3</sub>	40	3000, 300, 600, 50
P3HT <sup>a</sup>	Toluol	6	4000, 300, 4000, 80°
PMMA <sup>c</sup>	BA	60	1200, 90, 400, RT

<sup>a</sup> Si-Wafer, SiOx-Wafer, Glas-Substrate.

<sup>b</sup> ITO-, Leitwert-Substrate.

<sup>c</sup> Transistor-Substrate.

<sup>d</sup> Dünne Goldsubstrate

<sup>e</sup> Al-, Au-Substrate.

<sup>f</sup> AlOx-Substrate.

<sup>g</sup> DTC-1-, DHA-DTC-Substrate.

<sup>h</sup> C8-Substrate.

<sup>i</sup> MoO<sub>3</sub>-Substrate.

<sup>j</sup> PEDOT:PSS-Substrate.

<sup>k</sup> F-BM-Substrate

<sup>l</sup> PEI-Substrate

<sup>m</sup> C10EC10-, C10revEC10-Substrate.

<sup>n</sup> PFDT-Substrate.

<sup>o</sup> 1 min Abkühlen vor Lösungsentnahme.

tels Vakuum auf dem Filmziehgerät fixiert. Die Filmherstellung erfolgte bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 1 mm/s und Temperaturen der Lösung und des Substrats von 80 °C. Es erfolgte ausschließlich ein Beschichtungsvorgang. Zum Aufbringen der Lösung wurde eine Glasspritze, erwärmt auf eben-



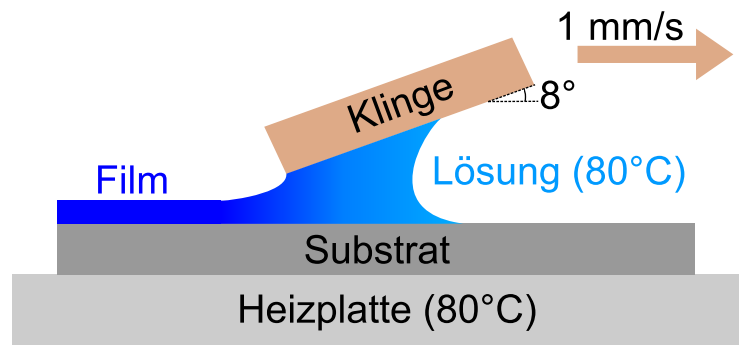


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Filmziehgeräts mit geneigter Klinge zur Präparation anisotroper Polymerfilme.

falls 80 °C, verwendet. Eine Reduzierung von Vibrationen wurde durch eine Schaumstoffummantelung der Vakuumschläuche erreicht.

(II) Zur Präparation von Filmen für *Mechanical Rubbing*-Experimente wurde ein Eigenbau einer Rakel der Arbeitsgruppe von Dr. Martin Brinkmann am *Institut Charles Chadron*, CNRS, in Straßburg eingesetzt. Eine Klinge aus PTFE wurde im Abstand von 0,26 mm bis 0,32 mm über den Objektträgern angebracht. Pro Substrat erfolgten 2 - 3 Beschichtungsvorgänge. Die Temperatur des Substrats wurde auf 50 °C für  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen und auf 105 °C für CB-Lösungen eingestellt.

### Thermisches Verdampfen

Filme des Fullerens  $\text{C}_{60}$  (Schichtdicke: zwischen 70 und 80 nm) wurden mit Hilfe einer experimentellen Aufdampfanlage *UNIVEX 350 G* (Aufdampfrate: 0,2 bis 0,7 Å/s) der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum* auf verschiedene Substrate aufgebracht. Die Substrate wurden hierzu mit Magneten oder doppelseitigem Klebeband auf einer Trägerplatte befestigt.

### 3.2.5. Modifikation der Morphologie dünner Polymerfilme

Schleuderbeschichtung und Rakeln sind zwei Methoden, um Polymerfilme ohne großen Aufwand zu präparieren. Beide Methoden haben jedoch den Nachteil, dass die Polymerketten in den erhaltenen Filmen weitgehend amorph vorliegen. Zur Erhöhung der Ordnung ist es notwendig den Ketten ausreichend Bewegungsfreiheit zu ermöglichen. Ist dies gegeben, können sie sich energetisch günstiger anzuordnen und so der Kristallisationsgrad erhöht werden. Dieses Ziel kann durch die Erhöhung der Temperatur erreicht werden, da ab der

Glastemperatur die amorphen Anteile des Polymerfilms eine erhöhte Mobilität zeigen. In konjugierten Polymeren müssen zudem häufig die Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme überwunden werden, wodurch sehr hohe Temperaturen benötigt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Ordnung und des Kristallisationsgrads besteht im Tempern in einer Lösungsmitteldampf-atmosphäre. In einem guten Lösungsmittel quellen die Polymerfilme und es kann eine kontrollierte, homogene Kristallisation induziert werden.

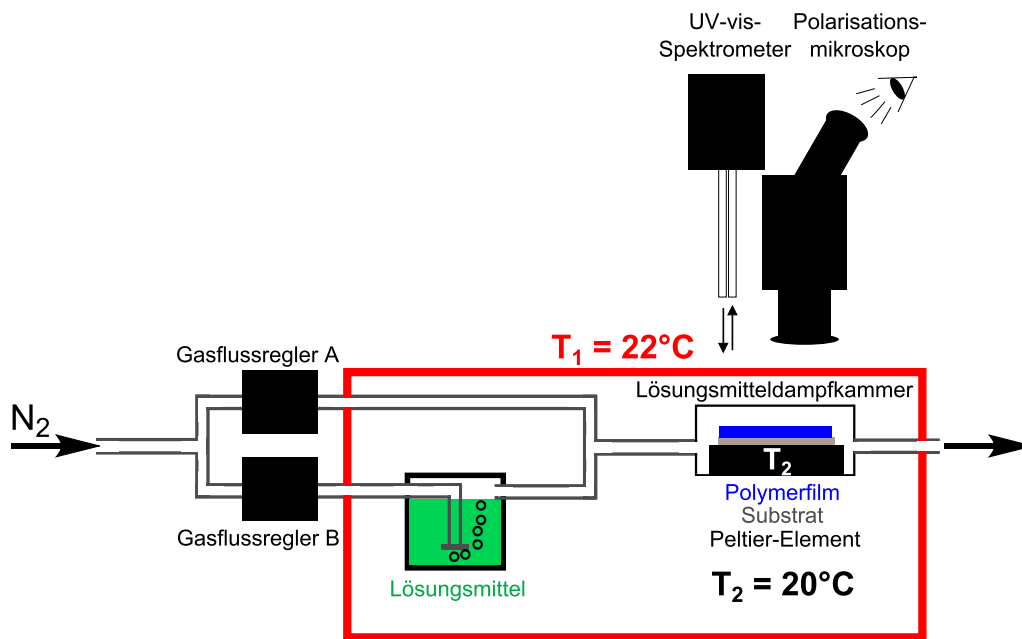
#### **Tempern von Polymerfilmen**

In dieser Arbeit wurde zum Tempern der Polymerfilme eine *THM S 600 Hot-Stage* der Firma *Linkam* eingesetzt. Die Einstellung und Kontrolle des Temperaturverlaufs erfolgte hierbei mit Hilfe des Programms *LinkSys*. Während des gesamten Tempervorgangs wurde die Probenkammer mit Stickstoff gespült, um einen oxidativen Abbau des Polymerfilms zu vermeiden. Die in-situ Überwachung des Tempervorgangs erfolgte mit einem optischen Lichtmikroskop (siehe Kapitel 3.3.4) oder durch UV-vis Absorptionsspektroskopie (siehe Kapitel 3.3.3). Über Veränderungen der Doppelbrechung lassen sich Aussagen zur Ordnung der Polymerketten und zum Schmelzvorgang des Films treffen. Vergleichbare Informationen erhält man durch den Vergleich der UV-vis Absorption zwischen Lösungen und Filmen.

#### **Tempern im Lösungsmitteldampf**

Das Tempern von dünnen Polymerfilmen im Lösungsmitteldampf ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Die Methode wird einerseits zur Rekristallisation von Polymerfilmen und zur Erzeugung verschiedener Polymorphe<sup>[184]</sup> eingesetzt und andererseits genutzt, um Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren zu induzieren<sup>[185,186]</sup> Vorarbeiten im Arbeitskreis Ludwigs befassten sich mit der Beeinflussung der Morphologie in P3HT- und PCPDTBT-Filmen. Es wurde unter anderem gezeigt, dass in P3HT-Filmen sphärolithisches Wachstum und die Einstellung der Nukleationsdichte möglich ist.<sup>[130,158]</sup> Im Fall des Donor-Akzeptor-Copolymers PCPDTBT und seinen Derivaten konnten hoch kristalline Filme erzeugt werden, welche unter anderem der Aufklärung der Kristallstruktur dienten.<sup>[101–103,187]</sup>

Das Prinzip des Lösungsmitteldampftempers beruht auf dem kontrollierten Quellen des Polymerfilms, um den Ketten die notwendige Bewegungsfreiheit

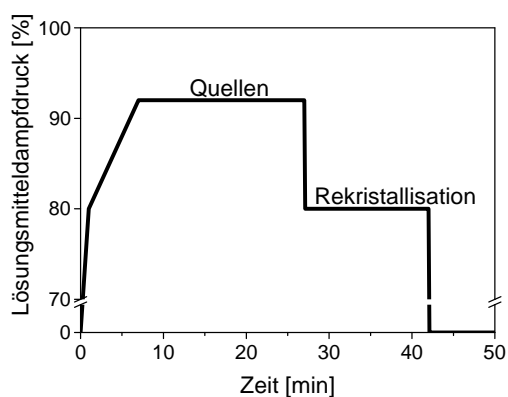


**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Apparatur für Temperexperimente im Lösungsmitteldampf. Das Verhältnis des reinen Stickstoffstroms A zu dem, mit Lösungsmitteldampf gesättigten, Stickstoffstrom wird über zwei Gasflussregler gesteuert. In der Lösungsmitteldampfkammer ergibt sich eine Lösungsmitteldampf-atmosphäre mit einem bestimmten Lösungsmittelanteil und kontrollierter Temperatur. Hier findet das Quellen und die Rekristallisation des unterkühlten Polymerfilms statt.

für eine Reorganisation zu ermöglichen. In einem weiteren Schritt wird durch Reduktion des Lösungsmitteldampfdrucks eine Kristallisation der Polymerketten initiiert. Die hierfür verwendete Apparatur ist ein Eigenbau des Arbeitskreises, siehe Abbildung 3.2. Ein Stickstoffstrom wird in ein Lösungsmittelreservoir geleitet und dort mit Lösungsmitteldampf gesättigt. Anschließend wird er mit einem reinen Stickstoffstrom gemischt und in die Lösungsmitteldampfkammer geleitet. Das Verhältnis der beiden Stickstoffströme kann über Gasflussregler eingestellt werden. In der Lösungsmitteldampfkammer befindet sich der Polymerfilm auf einem Peltier-Element. Lösungsmittelreservoir und Lösungsmitteldampfkammer, sowie die beiden Stickstoffströme können mit Hilfe eines Kryostats bei der selben Temperatur (hier 22 °C) gehalten werden. Die Temperatur des Peltier-Elements und damit des Polymerfilms wird geringer eingestellt (hier 20 °C). Dadurch kann der Polymerfilm Lösungsmittel aufnehmen und kontrolliert Quellen bzw. Kristallisieren. Die Experimente wurden mit zwei Gasflussreglern des Typs 1179BX51CM1BV und einem Steuergerät PR 4000 B der

### 3. Experimententeil

Firma *MKS instruments* realisiert. Das Peltier-Element wurde mit einem Temperatursteuergerät *5305 TEC Source* der Firma *arroyo instruments* betrieben. Die Überwachung des Versuchs erfolgte entweder über ein UV-vis-Spektrometer im Reflexionsmodus (siehe Kapitel 3.3.3) oder ein optisches Polarisationsmikroskop (siehe Kapitel 3.3.4).



**Abb. 3.3:** Typischer Verlauf des Lösungsmitteldampfdrucks während des Temperns eines Polymerfilms.

das Quellen des Polymerfilms einsetzt. Hier wird ein nahezu lösungsähnlicher Zustand erreicht. Im Anschluss erfolgt über eine Stufe oder Rampe eine Reduktion des Lösungsmitteldampfdrucks, um Lösungsmittel aus dem Film zu entfernen und die Kristallisation einzuleiten. Abschließend wird der Film in einem reinen Stickstoffstrom getrocknet.

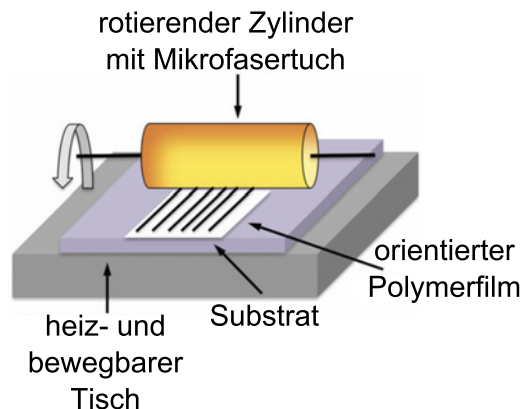
Im Vergleich zum Tempern bei erhöhten Temperaturen kann Lösungsmitteldampf tempern bei Raumtemperatur durchgeführt und so der Abbau des Materials verhindert werden.

#### ***Mechanical Rubbing* bei erhöhten Temperaturen**

*Mechanical Rubbing* ist ein Verfahren zur Ausrichtung von Polymerketten in dünnen Filmen. Diese Methode wurde ursprünglich zur Ausrichtung von Polyimiden für Flüssigkristallanwendungen eingesetzt.<sup>[188–190]</sup> Erste Experimente an konjugierten Polymeren wurden von Kanetake et al. an Polydiacetylenen durchgeführt.<sup>[191]</sup> An P3HT-Filmen wurde *Mechanical Rubbing* zuerst im Jahr 1997 von Hamaguchi und Kollegen eingesetzt.<sup>[168]</sup> Im Folgenden wurde diese Methode, vor allem in den Arbeiten von Brinkmann et al., zur Ausrichtung einer breiten

Ein typisches Temperprotokoll ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die y-Achse gibt das Verhältnis der beiden Stickstoffströme in Prozent an. Hundert Prozent entsprechen ausschließlich Stickstoffstrom B (reiner N<sub>2</sub>-Strom), während bei Null Prozent nur Stickstoffstrom A (Lösungsmitteldampf) durch die Lösungsmitteldampfkammer geleitet wird. Zu Beginn des Temperexperiments wird der Anteil an mit Lösungsmittel gesättigtem Stickstoff stark erhöht, wodurch

Vielfalt konjugierter Polymere, wie P3HT,<sup>[169,170,172]</sup> PBTTT<sup>[192]</sup> oder P(NDI2OD-T2)<sup>[131]</sup> verwendet.<sup>[171,193]</sup> In aktuellen Arbeiten konnte zudem gezeigt werden, dass die durch Erhöhung der Temperatur während des *Rubbing*-Prozesses die erhaltene Ausrichtung verbessert wird.<sup>[131,171,172]</sup> Die anisotropen Polymerfilme wurden hauptsächlich zur Kristallstrukturaufklärung oder zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports eingesetzt.



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung eines Aufbaus für *Mechanical Rubbing*. Abbildung mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus Referenz [192] © 2013 American Chemical Society.

Eine schematische Darstellung des verwendeten *Mechanical Rubbing*-Aufbaus ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Das Substrat mit Polymerfilm ist auf einem heiz- und bewegbaren Tisch befestigt. Ein mit Mikrofaserstoff umwickelter, rotierender Zylinder wird mit einstellbarem Druck auf den Film gepresst. Durch die Scherkräfte, aufgrund von Rotation und Bewegung, werden die Polymerketten entlang der Bewegungsrichtung (entspricht *Rubbing*-Richtung) ausgerichtet. Die Stärke der Ausrichtung kann durch den Anpressdruck, die Temperatur des Films und durch die Häufigkeit des *Rubbing*-Vorgangs (*Rubbing*-Zyklen) beeinflusst werden.<sup>[188,190]</sup>

Die in dieser Arbeit beschriebenen *Rubbing*-Experimente wurden an einem Eigenbau der Arbeitsgruppe Brinkmann am Institut *Charles Chadron*, CNRS, Straßburg in Zusammenarbeit mit Amer Hamidi-Sakr und Dr. Martin Brinkmann durchgeführt. Die verwendeten Filme wurden mittels Rakeln (siehe Kapitel 3.2.4) auf Objektträgern hergestellt. Alle Experimente wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Zersetzung des Polymerfilms zu verhindern. Die Ausrichtung der Polymerketten erfolgte bei einem Druck von ungefähr 2 bar und einer Bewegungsgeschwindigkeit des Zylinders von ca. 1 cm/s.

#### 3.2.6. Weitere Präparationsmethoden

##### Fertigung von Feldeffekttransistoren

Die verwendeten Substrate zur Herstellung von OFETs, sowie deren Reinigung, ist in den Kapiteln 3.1.2 und 3.2.2 beschrieben. Für die Herstellung von *Bottom-Gate Bottom-Contact* Transistoren wurden die gereinigten Substrate direkt beschichtet. Vor der Messung wurden die Filme im Vakuum getrocknet und die einzelnen Transistoren durch Kratzer isoliert, um Leckströme zu vermeiden.<sup>[194]</sup> Bei der Herstellung von *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren wurde der Kanal zwischen Source- und Drain-Elektroden direkt mit Polymerfilmen beschichtet. Nach eventueller Modifikation und Trocknen der Filme wurde eine ca. 800 nm dicke PMMA-Schicht (60 mg/ml in n-Butylacetat) mittels Schleuderbeschichtung als Dielektrikum aufgebracht. Diese wurde anschließend bei 80 °C für 30 min auf einer Heizplatte getrocknet. In einem weiteren Schritt wurden mit Hilfe einer Metallschattenmaske Gate-Elektroden aus Aluminium (Dicke: 30 nm) aufgedampft. Vor dem Messen der Transistoren wurde die PMMA-Schicht an den Kontaktstellen der Source- und Drainelektroden für die Messspitzen entfernt.

##### Präparation von TEM-Netzchen

Zur Präparation von Polymerfilmen auf TEM-Netzchen wurden zuerst die Filme auf einem Glas oder SiO<sub>x</sub>-Wafer präpariert. Anschließend wurden sie mit einer ca. 80 nm dicken, amorphen Kohlenstoffschicht versehen, um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit der Filme zu gewährleisten. Mit einem optischen Mikroskop (DMX-R der Firma *Leica*) wurden geeignete Bereiche des Films identifiziert und durch Kreise, mit dem Durchmesser der TEM-Netzchen, markiert. Das Entfernen der Filme erfolgte entweder durch Ablösen mittels Polyacrylsäure oder durch Anlösen des Substrats mit Flusssäure.

Bei der ersten Methode wurden Polyacrylsäuretropfen (25 %-ige Lösung in Wasser) auf die markierten Stellen gegeben und für ungefähr 2 h bei Raumtemperatur aushärten gelassen. Die gehärteten Tropfen wurden mit einer Rasierklinge vom Substrat gelöst, sodass sich der ausgewählte Polymerfilm auf der Unterseite der Tropfen befand. Anschließend wurden die Tropfen in deionisiertem Wasser aufgelöst, die Polymerfilme mit TEM-Netzchen aus Kupfer eingefangen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Eine weitere Methode zur Präparation der TEM-Netzchen besteht im Eintauchen der Polymerfilme in 5 %-ige Flusssäure. Diese löst die verwendeten Substrate an und lässt die markierten Bereiche der Filme aufschwimmen. Anschließend wurden die Polymerfilme mit TEM-Netzchen aus Kupfer eingefangen, mit deionisiertem Wasser gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Präparation der TEM-Netzchen wurde im Arbeitskreis von Dr. Martin Brinkmann am *Institut Charles Chadron, CNRS*, in Straßburg durchgeführt.

### 3.3. Geräte und Analytik

#### 3.3.1. Molekulargewichtsbestimmung

Die Molekulargewichtsbestimmung der unterschiedlichen Polymere erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Zur Kalibrierung der Messungen wurden PS-Standards der Firma *Polymer Standards Service* eingesetzt. Alle Polymerlösungen wurden vor der Messung durch einen PTFE-Spritzenfilter (0,45  $\mu\text{m}$ ) filtriert. P3HT- und P(NDI2OD-T2)-Chargen mit geringem Molekulargewicht wurden an THF- bzw.  $\text{CHCl}_3$ -GPC-Systemen bei Raumtemperatur vermessen. Messungen an THF-Lösungen (1 mg/ml) wurden an einem *Agilent 1260 Infinity GPC/SEC System* bestehend aus einem 5  $\mu\text{m}$  Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk-Säulensatz (Vorsäule: 5 cm, 2 lineare Trennsäulen: je 30 cm) und einem *SECurity UV-vis-Detektor* der Firma *Polymer Standards Service* durchgeführt.

Messungen an  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen (1 mg/ml) wurden an einem Säulensatz aus einem Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk (Partikelgröße: 5  $\mu\text{m}$ , Firma: *Polymer Standards Service*) durchgeführt. Es wurde eine *Waters 515 HPLC Pump* Pumpe und zwei Detektoren (Brechungsindexdetektor: *Waters 410 Differential Refraktometer* und UV-vis Detektor: *Waters 2487 Dual  $\lambda$  Absorbance Detector*) eingesetzt. Die GPC-Messungen an THF- und  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen erfolgten durch Corinne Rost-Schmidt.

Hochtemperatur-GPC-Messungen wurden an einem *PL-GPC 220 High Temperature GPC/SEC System*, ausgestattet mit einem *PLgel Olexis* Säulensatz der Firma *Agilent* bei 160 °C und einem Brechungsindexdetektor, durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Polymere über Nacht bei 130 °C in 1,2,4-TCB (1 mg/ml) gelöst. Die Messungen wurden von Dr. Florian Fischer, Dr. Laura Stöhr, Yannic Gross und mir durchgeführt.

#### 3.3.2. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Polymere eingesetzt. Hierbei waren vor allem Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte von Interesse, da die Kenntnis dieser essentiell für die Ausarbeitung der verwendeten Temperprotokolle ist. Die DSC-Messungen wurden an einem *DSC 4000 System* der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Die Polymere wurden in 50 µl Aluminiumpfännchen verschlossen. Es wurden jeweils zwei Zyklen mit Messgeschwindigkeiten von 10 - 15 K/min gemessen. Die Schmelztemperaturen wurden aus den Signalmaxima der zweiten Heizläufe entnommen.

#### 3.3.3. UV/VIS-Absorptionsspektroskopie

Messungen der UV-vis Absorption wurden an Lösungen und Filmen durchgeführt. Aus den erhaltenen Spektren wurden u.a. Vermutungen zum Aggregationsverhalten in Lösung, zur Ordnung der Polymerketten im Film oder zum vorliegenden Polymorph abgeleitet. Zusätzlich konnten anhand der Absorption linear polarisierten Lichts Aussagen zur Ausrichtung der Ketten getroffen werden. Die Messungen wurden an zwei Diodenarray-Spektrometern (Serie: *MCS 600*) der Firma *Zeiss* sowie Lichtleitern der Firmen *Zeiss* und *Ocean Optics* durchgeführt:

(I) Spektrometer ausgerüstet mit *CLH600* Lichtquelle, *MCS621VIS II* (340 nm - 1100 nm) UV-vis-Detektor und *MCS611 2.2* (910 nm - 2100 nm) NIR-Detektor. Mit den verwendeten Lichtleitern (*P600-2-VIS/NIR* und *Y-LWL/LUV/LIR105*) kann ein Spektralbereich von 400 nm - 2100 nm abgedeckt werden.

(II) Spektrometer ausgerüstet mit *CLH600 F* Lichtquelle und *MCS621VIS II* (340 nm - 1100 nm) UV-vis-Detektor. Mit den verwendeten Lichtleitern (*P600-2-UV-VIS* und *224922-9018.00 - UV*) kann ein Spektralbereich von 340 nm - 1100 nm abgedeckt werden.

Messungen an Lösungen wurden in Transmission durchgeführt. Die Durchmesser der Küvetten betragen 0,1 mm für 3 mg/ml bzw. 1 cm für 0,01 mg/ml Polymerlösungen. Für temperaturabhängige Messungen an Lösungen wurden zwei Aufbauten eingesetzt:

(I) Aufbau aus einer Küvettenhalterung und einem Peltier-Element, an welchem die Temperatur über ein *5305 TEC Source* Steuergerät der Firma *arroyo instruments* eingestellt werden kann.



(II) Aufbau aus einem *GS21530* Zellhalter für variierende Temperaturen, einer Flüssigkeitszelle und einem Temperatursteuergerät (alle Firma *Specac*). Verwendung ausschließlich für Messung in Abbildung 4.28 b).

Temperaturabhängige Messungen an Polymerfilmen auf Glassubstraten wurden an einer *THM S 600 Hot-Stage* der Firma *Linkam*, vgl. Kapitel 3.2.5, durchgeführt. Messungen in Reflexion wurden an mit Aluminium bedampften Glassubstraten (siehe Kapitel 3.1.2) durchgeführt. Durch einen Lichtleiter wird die Strahlung senkrecht auf die Probe geleitet und an der mit Aluminium bedampften Rückseite des Glases reflektiert. Diese reflektierte Strahlung wird von einem weiteren Lichtleiter zum Detektor geleitet. Die Qualität der in Reflexion gemessenen Spektren ist häufig geringer im Vergleich zu Transmissionsspektren. Der Aufbau für in-situ UV-vis Spektroelektrochemieexperimente ist in Kapitel 3.4.4 beschrieben.

#### 3.3.4. Polarisationsmikroskopie - POM

Die optische Mikroskopie stellte eine einfache und schnelle Methode dar, Polymerfilme zu vergrößern und beispielsweise auf ihre Homogenität hin zu untersuchen. Die Verwendung optischer Polarisationsmikroskopie (POM) erlaubt zudem Aussagen über die Ausrichtung von Polymerketten zu treffen. In diesem Modus ist das Mikroskop mit zwei Polarisatoren im Lichtstrahl vor (Polarisator) und nach (Analysator) der Probe ausgerüstet. Proben mit einer Anisotropie der Doppelbrechung interagieren mit dem linear polarisierten Licht und werden so im Polarisationsmikroskop sichtbar gemacht. Optisch isotrope Proben verbleiben unter diesen Bedingungen dunkel.

Die Analyse der Polymerfilme erfolgte mit einem *Axio Imager.A1* Polarisationsmikroskop mit angeschlossener *AxioCam IC 1* Kamera der Firma *Zeiss*. Die erhaltenen Aufnahmen wurden mit dem Programm *AxioVision40 V4.8.2.0* aufbereitet. Pfeile kennzeichnen die Lage der Polarisatoren in den POM-Aufnahmen dieser Arbeit. Das Mikroskop kann im Reflexions- und Transmissions-Modus betrieben werden, wobei hauptsächlich der erstgenannte eingesetzt wurde. Zur Verfolgung von Temperprozessen in der *Hotstage* oder Lösungsmitteltemperaturkammer konnten diese auf dem Probentisch des Mikroskops fixiert und die Filme im Reflexionsmodus betrachtet werden.

#### 3.3.5. Rasterkraftmikroskopie - AFM

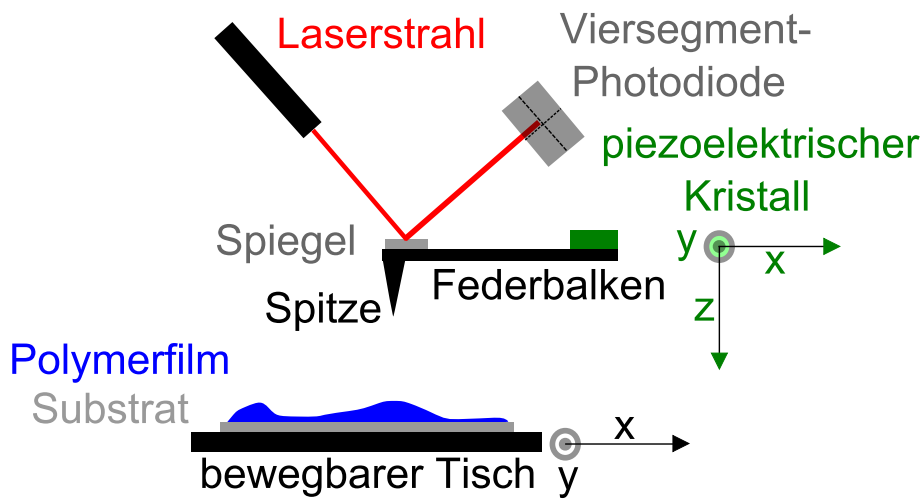


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Zur Untersuchung der Polymerfilmoberflächen wurde in dieser Arbeit Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) eingesetzt. Zur den Vorteilen dieser Technik zählen vor allem die hohe Auflösung im Bereich weniger Nanometer, die einfache Probenvorbereitung und der unkomplizierte Messvorgang. Hierbei kann jedoch nur die Filmoberfläche untersucht werden; Tiefeninformationen können nahezu nicht gewonnen werden.

Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Das Substrat mit Polymerfilm ist auf einem beweglichen Tisch mit Hilfe von Vakuum fixiert. Die Probe wird von einem mit einer Spitze versehenen Federbalken abgerastert. Diese Bewegung wird über einen reflektierten Laserstrahl von einer Mehrsegmentphotodiode erfasst, wodurch ein Höhenprofil der Probe erhalten wird. In dieser Arbeit wurde ausschließlich im intermittierenden Modus/Halbkontaktmodus (*tapping mode*) gemessen. Hierbei wird zusätzlich der Federbalken durch einen Piezo-Kristall in Schwingung versetzt, so dass dieser nahe seiner Resonanzfrequenz schwingt. Durch Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze des Federbalkens kommt es zu Abweichungen zwischen angelegter und tatsächlicher Frequenz. Aus dieser Differenz ergibt sich die Phasenaufnahme der Probe, worüber Aussagen über mechanische Eigenschaften getroffen werden können. Am Beispiel von Polymerfilmen können so amorphe und kristalline Bereiche eines Films unterschieden und die teilkristalline Oberflächenstruktur untersucht werden. Weitere Vorteile des intermittierenden Mo-

das sind durch die geringere Kontaktzeit bedingt, wodurch Veränderungen der Oberfläche und eine Zerstörung der Spitze vermieden werden.

Rasterkraftmikroskopie wurde zudem für die Bestimmung von Filmdicken eingesetzt. Hierzu wurden möglichst widerstandsfähige Substrate, wie Glas, eingesetzt und mit einer Kanüle geradlinige Kratzer in den Film eingebracht. Das Abrastern dieser Stellen erfolgte senkrecht zur Richtung des Kratzers. Pro Film wurden an drei verschiedenen Stellen die Höhenprofile dieser Kratzer extrahiert und mit der Software *Gwyddion*<sup>[195]</sup> ausgewertet.

Alle Messungen wurden an einem *Dimension Icon Atomic Force Microscope* der Firma *Bruker* durchgeführt. Es wurden *HQ:NSC15/Al BS*-Federbalken aus n-dotiertem Silizium mit einer Rückseitenbeschichtung aus Aluminium, einer Federkonstante von 40 N/m, einer Resonanzfrequenz von ungefähr 325 kHz und einer Spitzenhöhe von 12  $\mu\text{m}$  - 18  $\mu\text{m}$  der Firma  *$\mu\text{masch}$*  verwendet. Die AFM-Aufnahmen wurden mit dem Softwareprogramm *NanoScope Analysis* geglättet und mit der Software *Gwyddion* ausgewertet.<sup>[195]</sup>

#### 3.3.6. Transmissionselektronenmikroskopie - TEM

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist, im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie oder Rasterkraftmikroskopie, eine Methode zur Untersuchung des *Bulks* von Materialien. Im Vergleich zur optischen Mikroskopie kann, aufgrund des eingesetzten Elektronenstrahls, eine viel höhere Auflösung erzielt werden. Zudem besteht die Möglichkeit über Beugungsexperimente Aussagen über Kristallstruktur und -orientierung zu erhalten.

Zusammengefasst entsteht die Abbildung wie folgt: Von der Elektronenquelle aus wird der Elektronenstrahl mit Hilfe eines Systems aus magnetischen Kondensoren parallelisiert und auf die Probe gerichtet.<sup>[196]</sup> Beim Durchdringen kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Strahl und Probe. Die gestreuten Elektronen werden durch ein Objektivlinsensystem gesammelt und durch weitere Linsen vergrößert auf einen Bildschirm projiziert. Dieser Strahlengang gilt sowohl für den Abbildungsmodus als auch für Beugungsmodus.

In dieser Arbeit wurde vor allem TEM-Hellfeldaufnahmen, hochauflösende TEM-Aufnahmen (HR-TEM) und Elektronenbeugungsmuster (TEM-ED) aufgenommen. Die Strahlengänge der Methoden sind in Abbildung 3.6 dargestellt. In den abbildenden Modi (links) wird eine Objektivaperturblende in der hinteren Brennebene so eingesetzt, dass ausschließlich der zentrale Elektronenstrahl

### 3. Experimentalteil

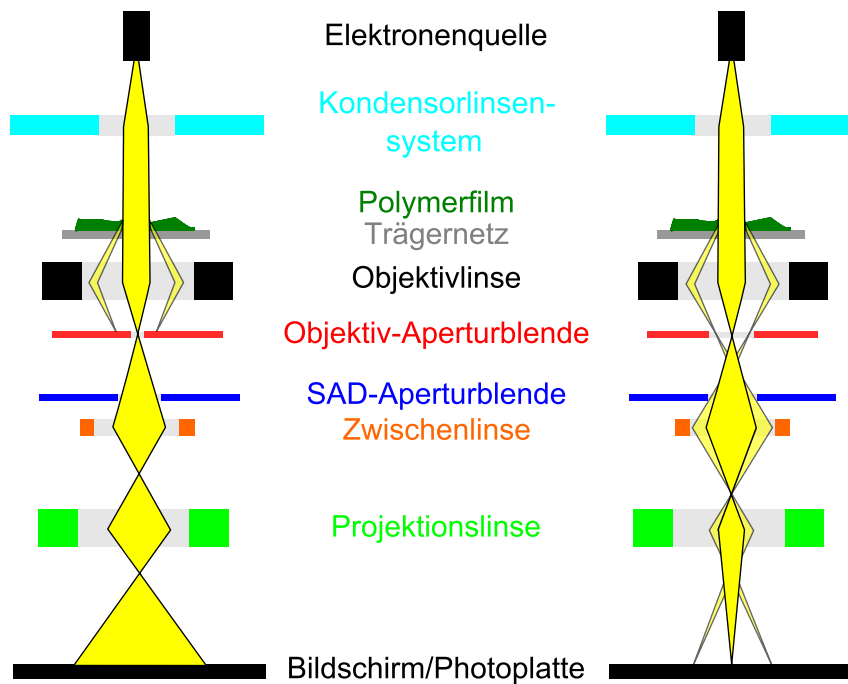


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Strahlengangs eines Transmissionselektronenmikroskops im Abbildungs- (links) und Beugungs- (rechts) modus.

durchgelassen wird. Im Gegensatz hierzu wird im Beugungsmodus (rechts) eine weitere Aperturblende (SAD-Aperturblende) dazu verwendet einen bestimmten Probenbereich auszuwählen und durch Veränderung der Stärke der Zwischenlinse das Beugungsmuster abgebildet.<sup>[197]</sup>

Die Beugung der Elektronen erfolgt hierbei nur an kristallinen/geordneten Proben. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktion, bei welcher an der Elektronenhülle gestreut wird, werden Elektronen am Kern und den Schalelektronen gestreut. Für beide Methoden gilt die Bragg-Gleichung:<sup>[196]</sup>

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (10)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung,  $d$  der Netzebenenabstand,  $n$  eine natürliche Zahl und  $\theta$  der Beugungswinkel.

Elektronen werden, im Gegensatz zur Röntgenstrahlung, nur in sehr kleinen Winkeln gebeugt, wodurch nur Netzebenen reflektieren, die nahezu parallel zum einfallenden Elektronenstrahl liegen. Unter dieser Annahme kann Gleichung 10 vereinfacht werden:<sup>[196]</sup>

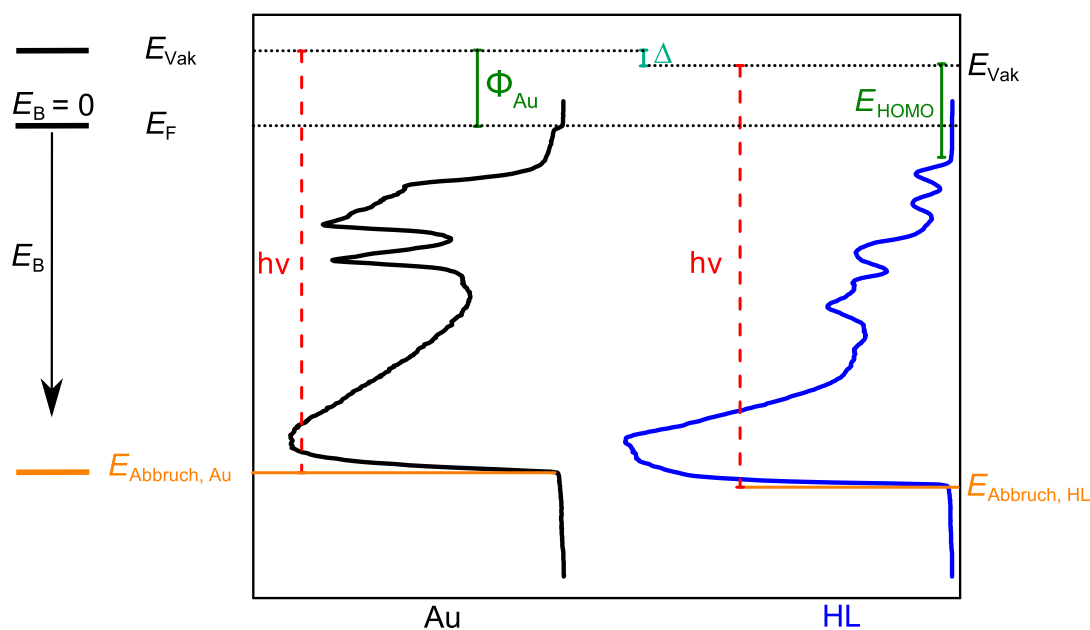
$$\lambda L = dR \quad (11)$$

L ist der Abstand zwischen Probe und Photoplatte (Kameralänge) und R der Abstand des Reflexes zum durchgehenden Elektronenstrahl.

Alle TEM-Experimente wurden von Dr. Amer Hamidi-Sakr oder Dr. Martin Brinkmann am Institut *Charles Chadron*, CNRS, in Straßburg mit einem CM12 Transmissionselektronenmikroskop von *Philips*, ausgestattet mit einer MVIII CCD-Kamera, durchgeführt. Die Präparation der TEM-Trägernetze ist in Kapitel 3.2.6 beschrieben.

### 3.3.7. Photoelektronenspektroskopie - PES

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) kann die elementare Zusammensetzung sowie die Energetik von Oberflächen untersucht werden. Die Methode beruht auf dem photoelektrischen Effekt, welcher das Entfernen von Elektronen eines Metalls oder Halbleiters durch Interaktion mit Strahlung beschreibt. Von besonderem Interesse im Bezug auf halbleitende Polymere sind die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) sowie die Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES). Letztere wird häufig zur Bestimmung der Energie des LUMOs  $E_{\text{LUMO}}$  konjugierter Moleküle eingesetzt.



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung der Energetik an Grenzflächen anhand der UPS-Spektren von Gold vor (links) und nach der Beschichtung mit einem organischen Halbleiter (HL, rechts). Wichtige Parameter sind angegeben.

XPS und UPS werden dagegen zur Untersuchung von besetzten Zuständen verwendet. Aus XPS-Spektren kann insbesondere die elementare Zusammensetzung der Filmoberfläche entnommen werden. XPS-Messungen mit geringen Intensitäten der Röntgenstrahlung (LI-XPS) erlauben zudem die Bestimmung der Austrittsarbeiten anhand des Sekundärelektronenabbruchs (siehe nächste Abschnitte).

UPS verwendet energieärmere Strahlung im ultravioletten Bereich. Hierdurch wird die Energieauflösung nahe der höchsten besetzten Molekülorbitale verbessert und eine Bestimmung der Energie des HOMOs  $E_{\text{HOMO}}$  möglich. Entsprechend kann bei Metallen die Fermienergie  $E_{\text{F}}$  bestimmt werden. Das erhaltene UPS-Spektrum entspricht der Zustandsdichte der Valenzelektronen.<sup>[69]</sup> Zudem können aus UPS-Spektren Austrittsarbeiten  $\Phi$  sowie Verschiebungen des Vakuumniveaus  $\Delta$  entnommen werden.

Ein UPS-Spektrum von Gold ist beispielhaft in Abbildung 3.7 (linke Seite) gezeigt. Beginnend beim Vakuumniveau  $E_{\text{Vak}}$  hat die höchste Energie das Fermi-niveau  $E_{\text{F}}$ . Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus entspricht der Austrittsarbeit von Gold  $\Phi_{\text{Au}}$ . Tiefer liegende Zustände werden energetisch zu  $E_{\text{F}}$  referenziert, wodurch die Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  angegeben werden kann. Die Bindungsenergie, ab welcher die Energie der Sekundärelektronen nicht mehr ausreicht, um die Probe zu verlassen, wird als Abbruchenergie  $E_{\text{Abbruch}}$  (*cutoff energy*) bezeichnet. Aus ihr lässt sich nach Gleichung 12 die Austrittsarbeit  $\Phi$  berechnen:

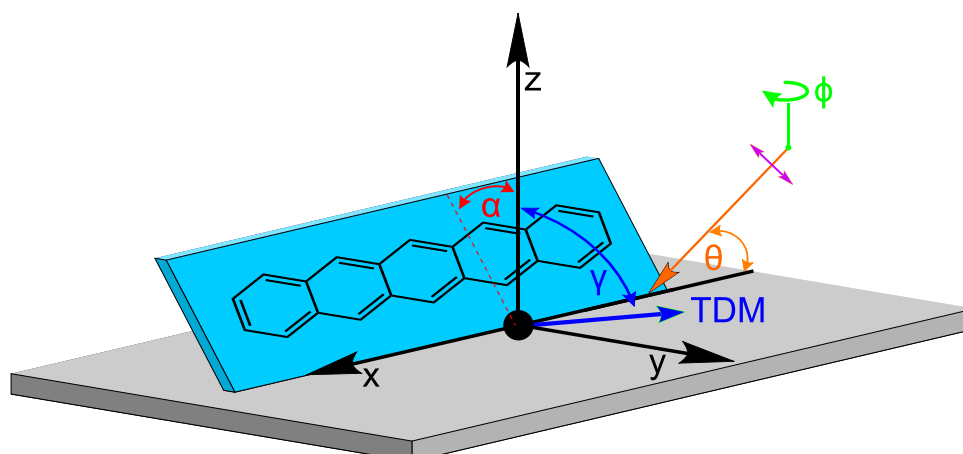
$$\Phi = h\nu - E_{\text{Abbruch}} \quad (12)$$

Hierbei ist  $h\nu$  die Energie der eingesetzten UV-Strahlung.

In Abbildung 3.7 (rechte Seite) ist das UPS-Spektrum eines halbleitenden Moleküls (HL) auf einer Goldelektrode gezeigt. Die Fermienergie ist in beiden Spektren identisch, wonach sich die Verschiebung des Vakuumniveaus  $\Delta$  anhand eines Vergleichs der Abbruchenergien ( $E_{\text{Abbruch, Au}}$  und  $E_{\text{Abbruch, HL}}$ ) berechnen lässt. Zudem kann die Energie des HOMOs und nach Gleichung 12 auch die Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{Au/HL}}$  bestimmt werden.

#### 3.3.8. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie - NEXAFS

Mit Hilfe der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) kann die Orientierung konjugierter Systeme untersucht werden.



**Abb. 3.8:** Schematische Darstellung verschiedener NEXAFS-Spektroskopie Experimente zur Bestimmung der Orientierung eines konjugierten Moleküls.<sup>[61]</sup> Es werden Spektren bei unterschiedlichen Einfallswinkeln  $\theta$  des Röntgenstrahls (orange) gemessen. Dieser ist linear in der Einfallsebene polarisiert (violett). Die Intensität der NEXAFS-Übergänge hängt von der Stärke der Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit dem Übergangsdipolmoment (TDM) ab. Zur Normalen des Substrats bildet es den Neigungswinkel  $\gamma$  aus welchem der Neigungswinkel des konjugierten Systems zur z-Achse  $\alpha$  berechnet werden kann. Weitreichende Ausrichtung konjugierter Moleküle kann durch Messung von Spektren bei verschiedenen Winkeln  $\phi$  untersucht werden.

Im Gegensatz zu anderen Methoden der Strukturaufklärung, wie GIWAXS oder TEM-ED, ist die NEXAFS-Spektroskopie gleichermaßen sensitiv auf die kristallinen als auch die amorphen Anteile einer Probe. Zudem werden nur die ersten 3 nm der Probenoberfläche untersucht.<sup>[198]</sup> Die Durchführung der in dieser Arbeit verwendeten NEXAFS-Messungen erfolgte an der *soft X-ray beamline* des *Australian Synchrotron* in Clayton, Australien durch Mitarbeiter der Gruppe von Prof. Christopher McNeill. In dieser Gruppe fand auch eine erste Analyse der Messdaten statt.

Bei der Röntgen-Nahkanten-Absorption-Spektroskopie wird die Absorption von Röntgenstrahlung an der Grenze zur Absorptionskante untersucht. Im Falle konjugierter Moleküle werden Übergänge kernnaher Kohlenstoff 1s-Elektronen zu antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen untersucht. Da hierbei die Übergangsdipolmomente senkrecht zur Ebene des konjugierten Systems ausgerichtet sind, kann durch Messung von NEXAFS-Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln des linear polarisierten Röntgenstrahls die Orientierung dieses Systems bestimmt werden.<sup>[61]</sup> Hierzu wird eine Kurvenanpassung der Absorptionssignale durchgeführt und die Fläche dieser Signale integriert.<sup>[199]</sup> Anschließend werden die er-

haltenen Flächen über den Einfallswinkeln des Röntgenstrahls aufgetragen und die Datenpunkte mit Hilfe von Gleichung 13 gefittet.<sup>[61,199]</sup>

$$I = \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)(3\cos^2\gamma - 1) \right) \quad (13)$$

Hierbei ist  $I$  die Resonanzintensität/integrierte Fläche,  $\theta$  der Einfallswinkel des Röntgenstrahls und  $\gamma$  der Neigungswinkel des Übergangsdipolmoments zur Normalen des Substrats. Aus diesem Neigungswinkel des Übergangsdipolmoments lässt sich über Gleichung 14 der Neigungswinkel der konjugierten Ebene zur Normalen des Substrats  $\alpha$  berechnen.<sup>[61]</sup>

$$\alpha = 90^\circ - \gamma \quad (14)$$

Die geometrischen Zusammenhänge der Winkel und der Ebene des konjugierten Systems sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

Weiterhin kann mittels NEXAFS-Spektroskopie die Ausrichtung von Polymerketten in anisotropen Filmen bestimmt werden. Hierzu werden der Röntgenstrahl senkrecht auf die Probe gerichtet ( $\theta = 90^\circ$ ) und Messungen, bei verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$  um die  $z$ -Achse, durchgeführt. Analog, zu der weiter oben besprochenen Auswertung, kann die Fläche der Signale integriert werden und hieraus der Grad des Dichroismus  $D$  nach Gleichung 15 berechnet werden.<sup>[61]</sup>

$$D = (A_{||} - A_{\perp}) / (A_{||} + A_{\perp}) \quad (15)$$

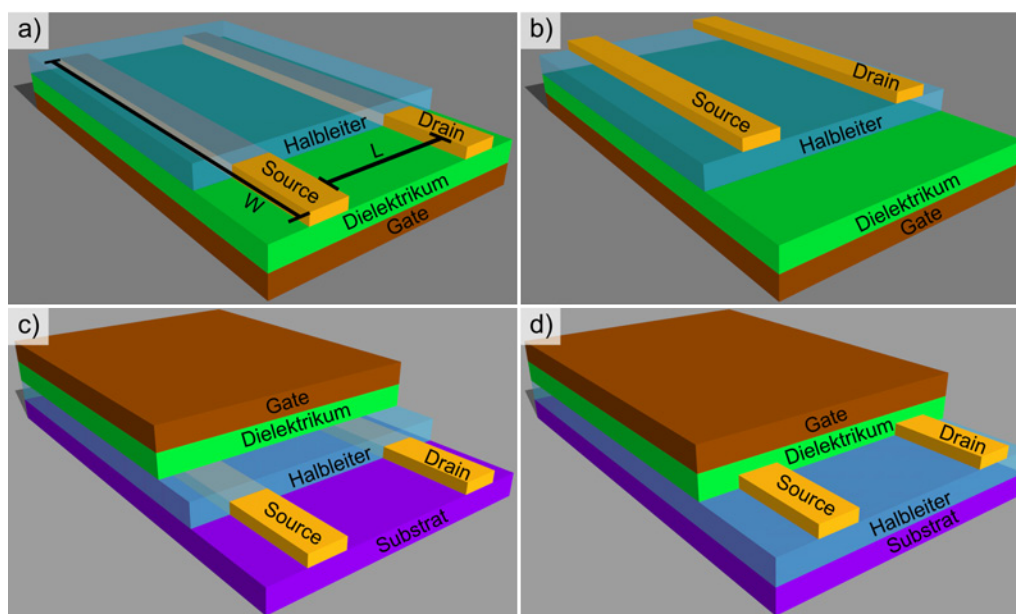
Hierbei ist  $A_{||}$  die Fläche der Signale, wenn die  $\pi$ -Ebene senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Röntgenstrahls liegt, und  $A_{\perp}$  die Fläche der Signale, wenn die  $\pi$ -Ebene parallel zum elektrischen Feldvektor des Röntgenstrahls liegt.

Die Probenpräparation für NEXAFS-Messungen erfolgte auf Si-Wafern, da diese eine genügend hohe Leitfähigkeit besitzen, um Aufladung zu verhindern.

#### 3.3.9. Organische Feldeffekttransistoren - OFETs

Im Zusammenhang mit der Erforschung halbleitender, organischer Moleküle werden OFETs dazu eingesetzt, die Mobilität der Ladungsträger in den Materialien zu bestimmen. In dieser Arbeit werden Transistoren hergestellt, um den Einfluss verschiedener Filmmorphologien auf den Ladungstransport und dessen Richtungsabhängigkeit zu untersuchen. Das allgemeine Funktionsprinzip eines OFETs ist in Kapitel 1.3.1 beschrieben.





**Abb. 3.9:** Schematische Darstellung verschiedener OFET-Geometrien: a) *Bottom-Gate Bottom-Contact*, b) *Bottom-Gate Top-Contact*, c) *Top-Gate Bottom-Contact* und d) *Top-Gate Top-Contact*.

Durch Anlegen einer Spannung zwischen Gate- und Source-Elektrode ( $U_{GS}$ ) entstehen Ladungsträger an den Grenzflächen zwischen Dielektrikum und Halbleiter bzw. Gate-Elektrode. Je nach gewählter Transistorgeometrie befindet sich der Ladungsträgerkanal an der Ober- oder Unterseite des Films. In Abbildung 3.9 sind schematische Darstellungen verschiedener Geometrien von OFETs gezeigt. Beim *Bottom-Gate Bottom-Contact* Transistor in a) wird der Halbleiter im letzten Schritt auf die fertigen Elektroden aufgebracht, wodurch die Herstellung vergleichsweise schnell und unkompliziert erfolgen kann. Der Nachteil dieser Geometrie sowie der *Bottom-Gate Top-Contact*-Geometrie in b) ist, dass der Ladungsträgerkanal auf der Unterseite des Polymerfilms ausgebildet wird und diese nur unter experimentell aufwendigen Bedingungen untersucht werden kann. Im Gegensatz hierzu findet bei der *Top-Gate Bottom-Contact*- c) und der *Top-Gate Top-Contact*- d) Geometrie der Ladungstransport an der Filmoberfläche statt. Hier können Methoden wie AFM oder NEXAFS-Spektroskopie zur Untersuchung der Morphologie herangezogen werden. Für die Untersuchungen zum Ladungstransport wurden in dieser Arbeit Transistoren mit *Bottom-Gate Bottom-Contact*- und *Top-Gate Bottom-Contact*-Geometrie eingesetzt. Die Herstellung der Transistoren ist in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Im Fall der *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren wurde als Dielektrikum ein PMMA-Film aus n-Butylacetat-Lösung

aufgebracht und eine Gate-Elektrode aus Aluminium aufgedampft. Butylacetat ist ein orthogonales Lösungsmittel zu den verwendeten konjugierten Polymeren, wodurch eine Veränderung der Oberflächenmorphologie ausgeschlossen werden konnte.<sup>[131]</sup>

Die Charakterisierung der Transistoren erfolgte über die Strom-Spannungskennlinien: **Ausgangskennlinie** (Abbildung 1.6 b) und **Transferkennlinie** (Abbildung 1.6 c). Mit Hilfe der **Ausgangskennlinie** wurde vor allem die Funktionsfähigkeit der Transistoren überprüft. So können aus der Kurve ohne angelegte Gate-Source-Spannung ( $U_{GS} = 0\text{ V}$ ) Rückschlüsse auf Leckströme und die Kontaktierung der Elektroden mit den Messspitzen gezogen werden. Anhand der Kurven mit angelegter  $U_{GS}$  lässt sich überprüfen, ob ein Ladungsträgerkanal an der Grenzfläche zum Dielektrikum ausgebildet wird.

Anhand der **Transferkennlinien** konnten die wichtigen Größen zur Charakterisierung der Transistoren bestimmt werden. Das Verhältnis von  $I_{DS}$  zwischen an- und ausgeschaltetem Zustand  $I_{on}/I_{off}$  wurde direkt aus der Kennlinie entnommen. Aus der Auftragung von  $\sqrt{I_{DS}}$  über  $U_{GS}$  wurden die Schwellspannung  $U_{th}$  bestimmt, vgl. Kapitel 1.3.1. Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  wurde aus **Transferkennlinien** (Auftragung  $\sqrt{I_{DS}}$  über  $U_{GS}$ ) im gesättigten Bereich ( $|U_{DS}| > |U_{GS}| - |U_{th}| > 0$ ) nach Gleichung 16 berechnet.

$$\mu = \frac{2L}{C_{diel}W} \left( \frac{\delta\sqrt{I_{DS}}}{\delta U_{GS}} \right)^2 \quad (16)$$

Hierbei ist  $C_{diel}$  die Kapazität je Einheitsfläche des Gate-Dielektrikums,  $W$  die Kanalbreite,  $L$  die Kanallänge und  $U_{th}$  die Schwellspannung. Die Steigung  $\left( \frac{\delta\sqrt{I_{DS}}}{\delta U_{GS}} \right)$  wurde im Spannungsbereich zwischen  $U_{GS} = |51\text{ V}|$  und  $U_{GS} = |60\text{ V}|$  mittels linearer Anpassung bestimmt.  $C_{diel}$  lässt sich aus der Dicke des Dielektrikums  $d$ , der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  (PMMA:  $\epsilon_r = 3,6$ ,  $\text{SiO}_x$ :  $\epsilon_r = 3,9$ ) und der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  über Gleichung 17 berechnen.

$$C_{diel} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{d} \quad (17)$$

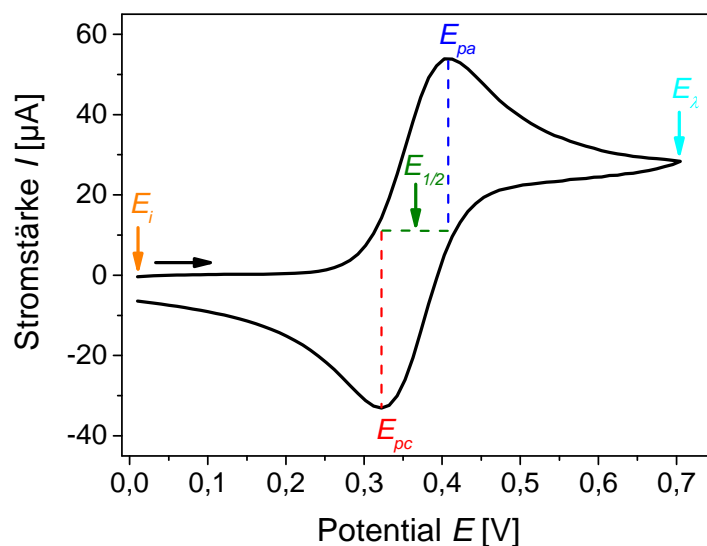
Die Transistormessungen wurden an einer EP 6 Probestation der Firma Süss MicroTec mit einer 2636 SYSTEM SourceMeter Spannungsquelle der Firma Keithley durchgeführt.

### 3.4. Elektrochemische Methoden

#### 3.4.1. Cyclovoltammetrie - CV

Die Cyclovoltammetrie bildet in der Analytik eine wichtige Methode zur Untersuchung von Elektronenübertragungsreaktionen. Es können sowohl thermodynamische Eigenschaften, wie das Redoxpotential, als auch kinetische Einblicke in die Elektrodenreaktionen gewonnen werden.<sup>[64,65]</sup> Im Falle konjugierter Polymere und anderer organischer Halbleiter wird die zyklische Voltammetrie hauptsächlich zur Bestimmung der Grenzorbitalenergien eingesetzt.

Der experimentelle Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem Potentiostaten und einer Dreielektrodenanordnung, welche sich in einer elektrochemischen Zelle befindet. Die Elektroden werden so eingesetzt, dass das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegt wird und der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt. Eine Präferenzierung der Dreielektrodenanordnung gegenüber einer Zweielektrodenanordnung (Arbeits- und Gegenelektrode) erfolgt, da an der Gegenelektrode aufgrund des Stromflusses ein zusätzlicher Potentialabfall eintreten kann.<sup>[64,200–202]</sup> Um dieses Problem zu umgehen, wird in der Dreielektrodenanordnung die Referenzelektrode über einen hohen Widerstand angeschlossen.<sup>[64]</sup>



**Abb. 3.10:** Cyclovoltammogramm der Oxidation von Ferrocen zu Ferrocenium<sup>+</sup> mit signifikanten Potentialen. Die Messung wurde in 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s durchgeführt. Der schwarze Pfeil gibt die Messrichtung an.

### 3. Experimentalteil

---

Zur Aufnahme eines Cyclovoltammogramms (CVs) wird das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode linear vom Ausgangspotential  $E_i$  bis zu einem Umkehrpotential  $E_\lambda$  verändert. Anschließend erfolgt eine umgekehrte Potentialänderung bis  $E_i$  wieder erreicht ist. Während dieser Zeit wird der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode aufgezeichnet, sodass eine Strom-Spannungskurve erhalten wird. In Abbildung 3.10 ist ein typisches Voltammogramm eines reversiblen Eielektronenprozesses gezeigt. Neben dem zuvor erwähnten Ausgangspotential  $E_i$  und Umkehrpotential  $E_\lambda$  sind auch das anodische  $E_{pa}$  und kathodische  $E_{pc}$  Spitzenpotential eingezeichnet. Bei diesen beiden Potentialen werden die maximalen Stromstärken während der Oxidation bzw. Rereduktion gemessen. Weiterhin kann aus den Spitzenpotentialen das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  der Redoxreaktion nach Gleichung 18 berechnet werden.<sup>[64,203]</sup>

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (18)$$

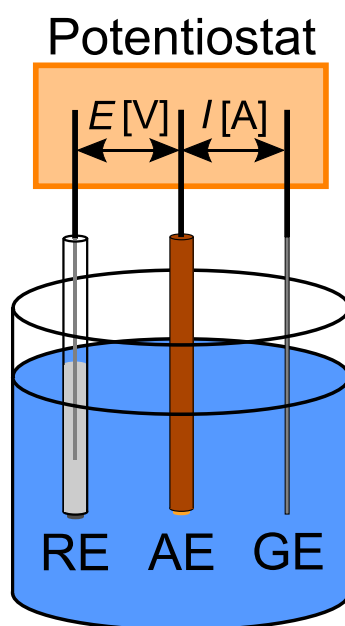
Bei vergleichbaren Diffusionskoeffizienten der an der Redoxreaktion teilnehmenden Spezies entspricht  $E_{1/2}$  dem Standardpotential  $E_0$  des Prozesses.<sup>[64,65]</sup> Häufig wird bei elektrochemischen Experimenten, zur genaueren Bestimmung und besseren Vergleichbarkeit der Halbstufenpotentiale in organischen Lösungsmitteln, die Oxidation von Ferrocen zu Ferrocenium<sup>+</sup> gemessen und diese als interner Standard verwendet.<sup>[66]</sup> Für organische Moleküle können die korrigierten Halbstufenpotentiale anhand der Gleichungen 19 und 20 zur Berechnung der Grenzorbitalenergien herangezogen werden.<sup>[68]</sup>

$$E_{HOMO} = -(E_{1/2}(\text{Oxidation, vs. } Fc/Fc^+) + 4,8)[eV] \quad (19)$$

$$E_{LUMO} = +(E_{1/2}(\text{Reduktion, vs. } Fc/Fc^+) + 4,8)[eV] \quad (20)$$

Die Gleichungen 19 und 20 beruhen auf der Annahme des Redoxpotentials von  $Fc/Fc^+$  bei  $-4,8$  eV auf der Fermiskala.<sup>[67]</sup> Andere Publikationen berichten ein Redoxpotential von  $Fc/Fc^+$  bei  $-5,1$  eV auf der Fermiskala.<sup>[68]</sup> Wenn nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit der Wert von  $-4,8$  eV verwendet. Bei der Untersuchung konjugierter Polymer ist, aufgrund der Form der CVs, die exakte Bestimmung der Peakpotentiale nicht möglich (vgl. Abbildung 1.16). Hier werden für die Berechnung der Grenzorbitalenergien anstatt der Halbstufenpotentiale die Anfangspotentiale  $E_{Onset}$  der jeweiligen Halbwellen genutzt.

Alle elektrochemischen Messungen in dieser Arbeit wurden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Als Potentiostat diente ein *Autolab PGSTAT101* der Firma *Metrohm*, welcher durch die Software *Nova* (Version 1.09 oder Version 1.10) gesteuert wurde. Es wurden ausschließlich trockene und mit Argon gesättigte Lösungsmittel eingesetzt. Die Cyclovoltammogramme sind nicht bezüglich der Hintergrundströme korrigiert. Eine schematische Darstellung einer Elektrochemiezelle mit Dreielektrodenanordnung, geeignet für Messungen an Lösungen, ist Abbildung 3.11 dargestellt.



**Abb. 3.11:** Schematische Darstellung eines elektrochemischen Messaufbaus mit Dreielektrodenanordnung. Für Messungen an Lösungen (Messaufbau I) wird eine Goldscheibenelektrode (Arbeitslektrode, AE), ein Platindraht (Gegenelektrode, GE) und als Referenzelektrode ein  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -System (0,01 M in 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{MeCN}$ ) verwendet.

### CV-Messungen an Lösungen

Die Messungen am Monomer  $\text{Br-NDI2OD-T2-Br}$  wurden in einem  $\text{NBu}_4\text{PF}_4/\text{THF}$ -Elektrolyten durchgeführt. Für Messungen an  $\text{P(NDI2OD-T2)}$  wurden  $\text{NHex}_6\text{PF}_4/\text{CHCl}_3$ - oder  $\text{NBu}_4\text{PF}_4/\text{THF}$ -Elektrolyte verwendet. Es wurden zwei Zellen für CV-Messungen an Lösungen eingesetzt:

(I) Die Arbeitslektrode bestand aus einer Goldscheibenelektrode mit einem Durchmesser von 3 mm für planare Diffusionsbedingungen. Als Gegenelektrode

### 3. Experimentaltteil

---

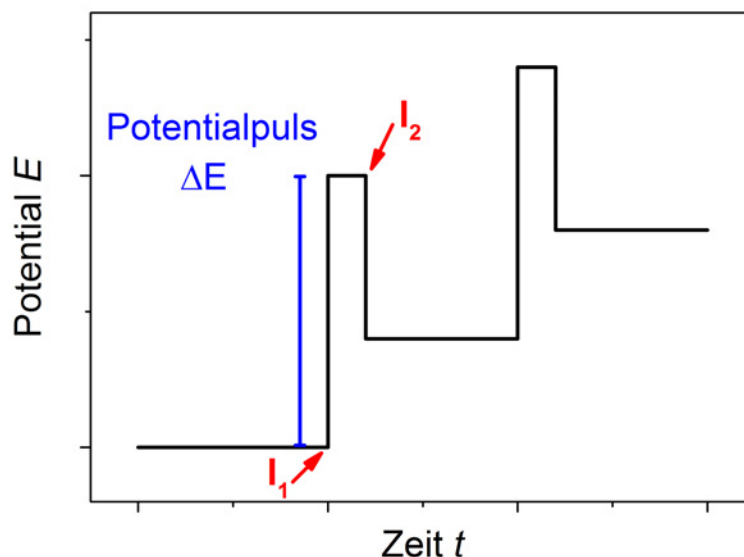
wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode ein Ag/Ag<sup>+</sup>-System (0,01 M in 0,1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>/MeCN) verwendet. Für Messungen in CHCl<sub>3</sub>-Elektrolyten wurde eine Doppelverbindungsreferenzelektrode mit 0,1 M NHex<sub>6</sub>PF<sub>4</sub>/MeCN eingesetzt. Dieser Aufbau wurde für die Messungen der folgenden Abbildungen eingesetzt: 5.1 a) und 5.7 b).

(II) In der zweiten Zelle bestehen sowohl Arbeits- als auch Gegenelektrode aus einem Platindraht. Als Referenzelektrode (Pseudoreferenzelektrode) wurde ein mit AgCl-beschichteter Silberdraht verwendet, welcher direkt in den Elektrolyten getaucht war. Aufbau II wurde für die Messungen der folgenden Abbildungen eingesetzt: 5.7 b) und A.34.

#### CV-Messungen an Polymerfilmen

Polymerfilme wurden auf leitenden Elektroden präpariert, welche bei den elektrochemischen Messungen als Arbeitselektroden fungierten. Die eingesetzten Substrate sind in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platinplättchen und als Referenzelektrode (Pseudoreferenzelektrode) wurde ein mit AgCl-beschichteter Silberdraht verwendet, welcher direkt in den Elektrolyten getaucht war.

#### 3.4.2. Differential-Puls-Voltammetrie - DPV



**Abb. 3.12:** Potential-Zeit-Verlauf einer Differential-Puls-Voltammetriemessung mit Potentialpuls  $\Delta E$  und den gemessenen Strömen  $I_1$  und  $I_2$ .

Eine elektrochemische Methode mit sehr hoher Sensitivität stellt die Differential-Puls-Voltammetrie (DPV) dar. Bei der Messung wird das Potential stufenweise verändert, wobei zu Beginn jeder Stufe ein Potentialpuls  $\Delta E$  überlagert wird. Dieser Verlauf des Potentials ist in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt. Es werden zwei Strommessungen pro Stufe vorgenommen. Die erste direkt vor Beginn des Pulses  $I_1$  und die zweite kurz vor Ende des Pulses  $I_2$ . Die Differenz beider Stromstärken  $\delta I = I_2 - I_1$  wird gegen das Potential vor dem Puls aufgetragen, um die typische Darstellung eines DPVs zu erhalten. Die erhaltenen Signale haben die Form von Peaks mit Maxima bei  $E_{\max}$ . Bei reversiblen Redoxreaktionen besitzt dieser Peak eine symmetrische Form, wogegen eine unsymmetrische Form bei irreversiblen Reaktionen erhalten wird.<sup>[204]</sup> Aus dem Potential des Peakmaximums lässt sich das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  der Reaktion nach Gleichung 21 berechnen.<sup>[204]</sup>

$$E_{1/2} = E_{\max} + \frac{1}{2}\Delta E \quad (21)$$

Die DPV-Messungen wurden an Lösungen, unter den in Kapitel 3.4.1 erwähnten Bedingungen, durchgeführt.

### 3.4.3. Chronoamperometrie

Chronoamperometrische Experimente können zur quantitativen Bestimmung einer Redoxspezies eingesetzt werden. In einer Messzelle mit Dreielektrodenaufbau wird ein konstantes Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegt und der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Die erhaltene Strom-Zeit-Kurve hat ihr Maximum direkt nach Anlegen des Potentials. Aufgrund der Diffusion der umgesetzten Spezies verringert sich die Stromstärke über die Messzeit. Diese Stromstärke ist hierbei proportional zur Konzentration der Spezies.<sup>[200]</sup>

Die chronoamperometrischen Experimente wurden, unter den in Kapitel 3.4.1 erwähnten Bedingungen, durchgeführt.

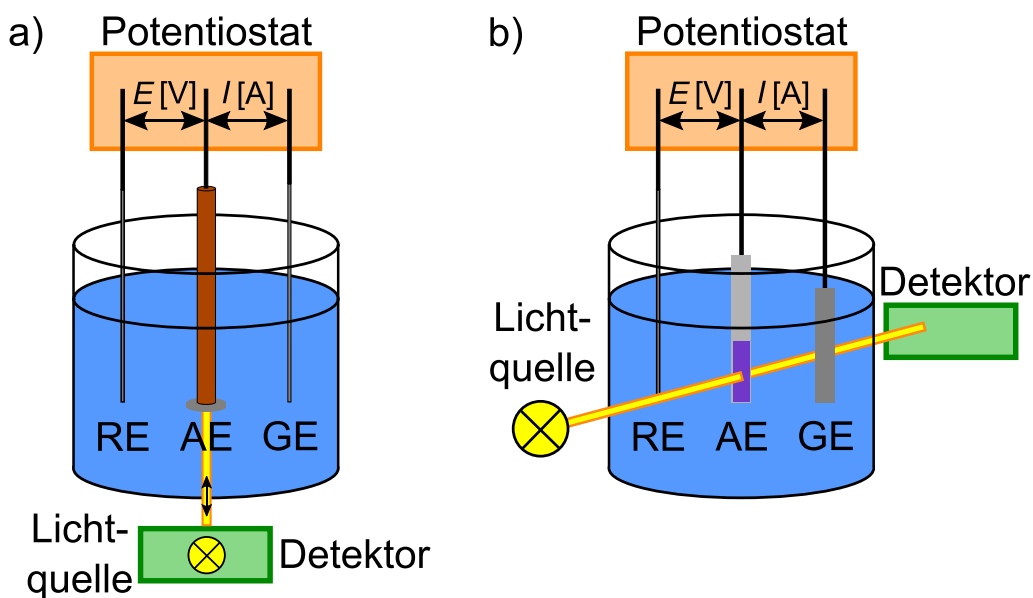
### 3.4.4. In-situ UV-vis Spektroelektrochemie

Die elektrochemische Umwandlung einer Redoxspezies geht oft mit Änderungen ihrer UV-vis Absorption einher. Bei der in-situ UV-vis Spektroelektrochemie wird die Absorption der untersuchten Substanz während einer elektrochemi-

### 3. Experimententeil

schen Messung aufgezeichnet. Sie ermöglicht die Untersuchung der Absorption verschieden geladener Spezies und damit genauere Einblicke in elektrochemische Experimente.

Die Spektroelektrochemiemessungen wurden unter den Bedingungen in Kapitel 3.4.1 durchgeführt. Nach jedem Potentialschritt (5 mV oder 10 mV) wurde ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Zu dieser Aufnahme der Spektren wurde ein UV-vis Diodenarrayspektrometer der Firma Zeiss mit einer MCS621 Vis II Spektrometerkassette (Wellenlängenbereich: 310 nm - 1050 nm) und einer CLH600F Halogenlampe (Wellenlängenbereich: 340 nm - 2500 nm) eingesetzt. Lampe und Detektor wurden über Lichtwellenleiter der Firmen Ocean Optics und Zeiss miteinander verbunden. Einzelheiten zu Absorptionsmessungen sind Kapitel 3.3.3 zu entnehmen. Es wurden zwei unterschiedliche Aufbauten für Messungen an Lösungen und Filmen verwendet.



**Abb. 3.13:** Messaufbauten für Spektroelektrochemiemessungen in Lösung a) und an Polymerfilmen auf ITO-Elektroden b). Bei der Lösungszelle wird die UV-vis Absorption in Reflektion aufgenommen. An Filmen wird die Absorption in Transmission gemessen.

#### Spektroelektrochemiemessungen an Lösungen

Spektroelektrochemiemessungen an Lösungen wurden mit Hilfe eines Dreielektrodenaufbaus eingeschlossen in einer Quarzzelle unter Dünnschichtbedingungen durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine polierte Platinscheibenelek-



trode (Durchmesser: 4 mm), welche durch eine Mikrometerschraube in ihrer Höhe über dem Zellboden einstellbar war. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platindraht und die Referenzelektrode (Pseudoreferenzelektrode) aus einem mit AgCl-beschichteten Silberdraht, welcher direkt in die Lösung eingetaucht wurde. Es erfolgte die Aufnahme der Absorptionsspektren im Reflektionsmodus, wobei die Arbeitselektrode als Spiegel fungierte. Die Anordnung ist vergleichbar mit einem von Geskes et al. beschriebenen Aufbau und schematisch in Abbildung 3.13 a) dargestellt.<sup>[205]</sup>

Die Messungen an der Br-NDI2OD-T2-Br-Lösung erfolgten in einem 0,1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/THF-Elektrolytsystem.

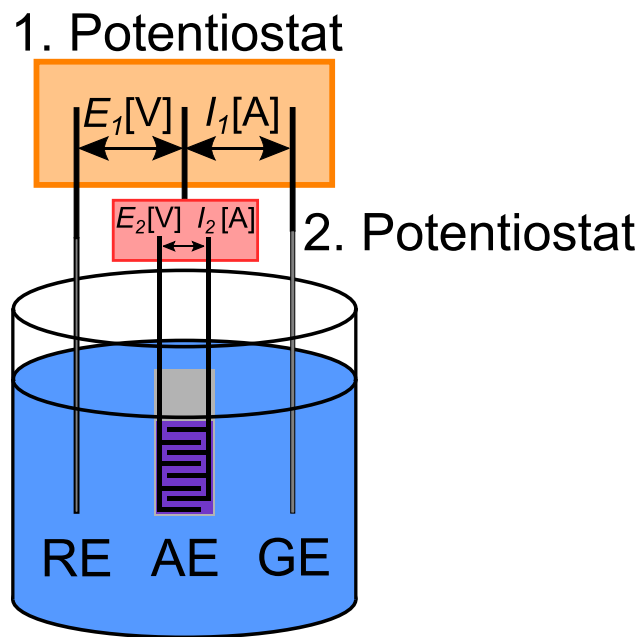
#### **Spektroelektrochemiemessungen an Polymerfilmen**

Spektroelektrochemiemessungen an Filmen wurden in einer Quarz-Zelle mit Hilfe eines Dreielektrodenaufbaus durchgeführt. Als Arbeitselektroden dienten mit Polymerfilmen beschichtete ITO-Substrate. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platindraht und die Referenzelektrode (Pseudoreferenzelektrode) aus einem mit AgCl-beschichteten Silberdraht, welcher direkt in die Lösung eingetaucht wurde. Die Aufnahme der UV-vis Absorptionsspektren erfolgte in Transmission. Zur Referenzierung der Absorption diente eine leere ITO-Elektrode unter Messbedingungen. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.13 b) dargestellt.

#### **3.4.5. CV gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen**

Eine Methode zur Untersuchung des Ladungstransports elektrochemisch geladener, organischer Halbleiter stellt die Bestimmung des Leitwerts dar. Bei der Kopplung von Cyclovoltammetrie mit Leitwertmessungen erfolgt die Erfassung des Leitwerts simultan zur Aufnahme des CVs. Auf diese Weise können Aussagen zum Ladungstransport unterschiedlicher Redoxzustände getroffen werden. Das Funktionsprinzip des verwendeten Messaufbaus entspricht dem eines organisch-elektrochemischen Transistors (*organic electrochemical transistor*).<sup>[206]</sup>

Der prinzipielle Aufbau gleicht der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Dreielektrodenanordnung. Im Unterschied zu dieser besteht die Arbeitselektrode aus zwei interdigitierten Kammelektroden. Zwischen den Kämmen wird mit Hilfe eines zweiten Potentiostaten ein zusätzliches Potential  $E_2$  angelegt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.14 dargestellt. In geladenen Zuständen erhöht sich



**Abb. 3.14:** Messaufbauten für CV gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen. Als Arbeitselektrode werden zwei interdigitierte Kammelektroden eingesetzt an welchen ein zweiter Potentiostat das Potential  $E_2$  anlegt und den Strom  $I_2$  aufzeichnet. Diese werden zur Berechnung des Leitwerts herangezogen.

die Leitfähigkeit des organischen Halbleiters und es kann ein Strom  $I_2$  zwischen den interdigitierten Arbeitselektroden gemessen werden. Aus diesem Strom lässt sich, unter Berücksichtigung des ohmschen Gesetzes, nach Gleichung 22 der Widerstand  $R$  bzw. der Leitwert  $G$  des Transistors berechnen.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I_2}{E_2} \quad (22)$$

Der Leitwert ist spezifisch für jeden einzelnen organisch-elektrochemischen Transistor. Eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Transistoren bedarf der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , Gleichung 23.

$$\sigma = \frac{GL}{DW} \quad (23)$$

Hierbei werden die Länge  $L$  und Breite  $W$  des Kanals zwischen den beiden interdigitierten Elektroden sowie die Dicke  $D$  des Halbleiterfilms benötigt. Die Gleichung gilt zudem nur unter der Annahme, dass die Kontaktwiderstände zwischen Film und Elektroden vernachlässigbar sind.<sup>[207]</sup> In dieser Arbeit wurde auf eine Bestimmung von  $\sigma$ , aufgrund der uneinheitlichen Filme, verzichtet. Die verwendeten, interdigitierten Platinkammelektroden sind in Kapitel 3.1.2

beschrieben. Der organisch-elektrochemische Transistor-Aufbau wurde u.a. zur Untersuchung der Leitwerte verschiedener Polythiophene eingesetzt.<sup>[208,209]</sup> Als Potentiostat zur Aufnahme des CVs diente ein *Autolab PGSTAT101* der Firma *Metrohm*, welcher durch die Software *Nova* (Version 1.09 oder Version 1.10) gesteuert wurde. Zur Bestimmung des Leitwerts wurde ein Potentiostat *μSTAT400* der Firma *DropSens* eingesetzt. Über eine *Conductance Interface CIP 2*-Einheit der Firma *HEKA Elektronik Dr. Schulze GmbH* wurden die beiden Potentiostaten so an die elektrochemische Zelle angeschlossen, dass der CV-Potentiostat beide Elektrodenkämme als Arbeitselektrode verwendet. Der Leitwert-Potentiostat nutzt einen Kamm als Arbeitselektrode und den anderen Kamm als Gegen- und Referenzelektrode. Zwischen den Kämmen wurde ein Potential von 10 mV angelegt. Die Aufnahme des CVs erfolgte mit einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Pseudoreferenzelektrode aus einem mit AgCl-beschichteten Silberdraht, welcher direkt in die Elektrolytlösung eingetaucht wurde. Hier wurde ein, mit Argon gesättigter,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ -Elektrolyt verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre durchgeführt und die Cyclovoltammogramme sind nicht bezüglich der Hintergrundströme korrigiert.



## 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung stark aggregierender Polymere

Der zentrale Schwerpunkt in der Entwicklung leistungsfähiger Bauteile in der organischen Elektronik ist das Verständnis von Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen von Filmen konjugierter Polymere. Studien dieser Zusammenhänge benötigen die gezielte Präparation gewünschter Filmmorphologien. Von besonderem Interesse für Anwendungen in OFETs sind neuartige, konjugierte Donor-Akzeptor-Copolymere der dritten Generation, wie das n-halbleitende P(NDI2OD-T2) oder das p-halbleitende PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT. Diese weisen deutlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten (bis zu  $10,5 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})^{[179]}$ ) im Vergleich zu halbleitenden Polymeren der zweiten Generation auf. Es ist literaturbekannt, dass diese Polymersysteme in Lösung, anders als beispielsweise P3HT, stark aggregiert vorliegen. Diese Aggregation eröffnet neue Möglichkeiten, um gezielte Filmmorphologien mit langreichweitiger Ausrichtung der Ketten zu erzeugen.

Ausgehend von der Charakterisierung der Polymeraggregation in Lösung werden Morphologie und optische sowie elektronische Eigenschaften verschieden präparierter Filme untersucht. Im Fall von P(NDI2OD-T2) werden die Erzeugung ausgerichteter Filme mittels Schleuderbeschichtung, Lösungsmitteldampftempn und Rakeln sowie der Einfluss des Polymorphs betrachtet. Eine Kombination aus Rasterkraftmikroskopie (AFM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions- (NEXAFS-) Spektroskopie-Experimenten ermöglicht eine detaillierte Beschreibung der Morphologie. Diese wird zur Korrelation mit dem UV-vis Absorptions- und Ladungstransportverhalten eingesetzt. Besonders hervorzuheben sind Studien zur Anisotropie der Ladungsträgerbeweglichkeiten an hoch ausgerichteten Filmen. Die Untersuchung des Zusammenhangs der Morphologie dünner P(NDI2OD-T2)-Filme mit deren elektrochemischen Eigenschaften ist in Kapitel 5.5 beschrieben.

Anisotrope Filme des Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT werden mittels Schleuderbeschichtung, Rakeln und *Mechanical Rubbing* erzeugt. Die beiden letztgenannten Methoden ergeben Polymerfilme mit einer großflächigen Ausrichtung der Ketten, deren Morphologie mit AFM- und TEM-Experimenten untersucht wird. Hierbei werden einerseits neue Einblicke in die Filmmorphologie dieses Polymers als auch Informationen zur Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports gewonnen.

### 4.1. Das n-halbleitende Copolymer P(NDI2OD-T2)

Die Präparation definierter Dünnschichtmorphologien des n-halbleitenden Polymers Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalindicarboximid-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen) P(NDI2OD-T2) (Strukturformel siehe Abbildung 4.1) ist essentiell zur Klärung der Zusammenhänge mit optischen und elektronischen Eigenschaften. Beginnend mit einem Überblick über Syntheserouten und Einsatzmöglichkeiten in der organischen Elektronik, wird zunächst der Zustand in Lösung anhand von Literaturmodellen beschrieben. Darauf aufbauend werden die Morphologien dünner Filme diskutiert, welche mittels Schleuderbeschichtung aus verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden.

Im Weiteren werden Methoden zur gezielten Ausrichtung der Polymerketten im Film eingeführt. Mittels Rakeln und Lösungsmitteldampftempnen können hoch anisotrope Filme mit einer Domänenausdehnung von mehreren Quadratzentimetern erzeugt werden. Der Fokus liegt vor allem auf dem Einfluss der Filmstruktur auf UV-vis Absorption und Ladungstransport, sowie auf deren Anisotropie.

Die verwendete P(NDI2OD-T2)-Charge wurde von Dr. Roman Tkachov im Arbeitskreis von Dr. Anton Kiriya am *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* synthetisiert. UV-vis Absorptionmessungen an Lösungen wurden von mir durchgeführt. Die Präparationen aller beschriebenen Schichtmorphologien und Transistoren sowie Untersuchungen mittels POM, AFM und UV-vis Absorptionsspektroskopie erfolgten durch mich. Transmissionselektronenmikroskopieexperimente wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Amer Hamidi-Sakr und Dr. Martin Brinkmann am Institut *Charles Sadron*, CNRS, in Straßburg, Frankreich, durchgeführt. Ergänzende Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopiemessungen und deren Auswertung wurden in der Gruppe von Prof. Christopher McNeill an der *Monash University* in Clayton, Australien, durchgeführt. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte durch Dr. Martin Brinkmann, Prof. Dr. Sabine Ludwigs und mich.

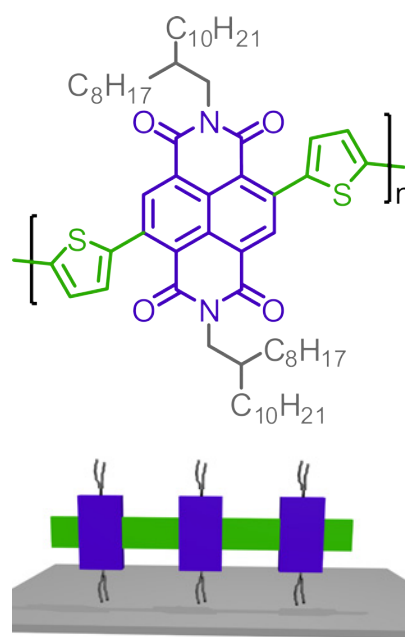
#### 4.1.1. Stand der Forschung zu P(NDI2OD-T2)

##### 4.1.1.1. Syntheserouten zu P(NDI2OD-T2)

Die erste Publikation, welche sich mit der Synthese des n-halbleitenden Polymers Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalindicarboximid-2,6-diyl]-

alt-5,5'-(2,2'-bithiophen) P(NDI2OD-T2) befasste, wurde 2009 von Facchetti und Kooperationspartnern verfasst.<sup>[210]</sup> Als Monomere wurden zweifach bromiertes Naphthalinbisimid mit 2-Octyldodecyl-Seitenketten und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen verwendet. Diese wurden über eine Pd-katalysierte Stille-Kupplung copolymerisiert. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass von einem Copolymer aus Naphthalinbisimid- (NDI) und Bithiophen- (T2) Einheiten mit 2-Decyltetradecyl-Seitenketten bereits 2008 berichtet wurde.<sup>[211]</sup> In der folgenden Zeit wurde eine große Anzahl an Synthesen durchgeführt, wobei NDI-Einheiten mit verschiedensten Thiophenderivaten copolymerisiert wurden, um unter anderem den Einfluss auf die Grenzorbitalenergien und den Ladungstransport dieser Polymere zu untersuchen.<sup>[212–214]</sup> Als generelle Nachteile von Polymerisationen über Stille-Kreuzkupplungen sind hohe Polydispersitäten aufgrund des Stufenwachstumsmechanismus und die Verwendung hoch toxischer Stannylverbindungen zu nennen. Um den Einsatz dieser Verbindungen zu vermeiden, wurden bspw. Syntheserouten über NDI-Einheiten mit unsubstituierten Bithiopheneinheiten (Copolymerisation mittels „direkt arylierender Polykondensation“) beschrieben.<sup>[215]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von P(NDI2OD-T2) bietet die Synthese via Kettenwachstumspolymerisation.<sup>[216]</sup> Hier werden zur Herstellung des Monomers zwei Thiophenringe über eine Stille-Kupplung an zweifach bromiertes Naphthalinbisimid gekuppelt und diese anschließend bromiert. Zudem wird von einer zinnfreien Herstellung des Monomers berichtet.<sup>[217]</sup> Die Aktivierung des Monomers erfolgt hierbei durch Zugabe von aktiviertem Zink (Rieke-Methode), wobei ein Radikal-Anion-Komplex entsteht, dessen genaue Struktur jedoch weitgehend unbekannt ist.<sup>[218]</sup> Dieser Komplex lässt sich mit Hilfe eines Nickelkatalysators polymerisieren, welcher durch „Wanderung“ entlang der Polymerkette zu einer Kettenwachstumsreaktion führt. Als Vorteile dieser Syntheseroute sind



**Abb. 4.1:** Wiederholungseinheit von P(NDI2OD-T2) (oben) und schematische Darstellung einer P(NDI2OD-T2)-Kette (unten).

unter anderem einstellbare Molekulargewichte und enge Molekulargewichtsverteilungen, sowie definierte Endgruppen zu nennen. Die von Dr. Roman Tkachov synthetisierten und in dieser Arbeit eingesetzten Polymere wurden über diese Kettenwachstums-Katalysatorübertragungs-Polykondensation hergestellt (siehe Kapitel 3.1.1).

Während beide vorgestellten Routen hauptsächlich zur Synthese von regioregularem P(NDI2OD-T2) herangezogen werden, ist es zudem möglich gezielt regioirreguläre Polymere herzustellen.<sup>[132,219,220]</sup> Im Arbeitskreis Ludwigs wurden von Yannic Gross P(NDI2OD-T2)-Polymere mit variierender Regioregularität mittels Kettenwachstums-Katalysatorübertragungs-Polykondensation synthetisiert.<sup>[132,220]</sup>

##### 4.1.1.2. Anwendung in der organischen Elektronik

P(NDI2OD-T2) ist zum derzeitigen Zeitpunkt das n-halbleitende Polymer mit den meisten und erfolgversprechendsten Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Elektronik. Ein Grund hierfür ist sicherlich die vergleichsweise hohe Elektronenmobilität. In einer der ersten Publikationen zu diesem Polymer wurden bereits Mobilitäten von bis zu  $0,85 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  berichtet.<sup>[221]</sup> Dies führte dazu, dass das Forschungsinteresse in den folgenden Jahren stark auf der Untersuchung des Ladungstransports und der Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren lag. Sowohl temperaturabhängige Messungen der Mobilität als auch elektrochemische Studien ergaben Hinweise darauf, dass der Ladungstransport in diesem System vermutlich über *Hopping*-Prozesse stattfindet.<sup>[222,223]</sup> Diese Ergebnisse wurden unter Verwendung von quantenchemischen Rechnungen und durch *Charge Modulation Spectroscopy*-Experimente untermauert.<sup>[224]</sup> Untersuchungen der Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports ergaben eine, um etwa eine Größenordnung, erhöhte Mobilität entlang der Polymerketten.<sup>[131,163,225]</sup> In P(NDI2OD-T2)-Filmen mit ausgerichteten Polymerketten konnten so Elektronenmobilitäten von bis zu  $6,4 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  gemessen werden.<sup>[163]</sup> Zusätzlich zum Ladungstransport an Grenzflächen, wurde der vertikale Elektronentransport in Diodenkonfigurationen untersucht.<sup>[226–228]</sup> Hierbei konnten Elektronenmobilitäten im Bereich von  $5 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  gemessen werden, welche zu den höchsten gemessenen Werten für konjugierte Polymere zählen. Studien, deren Fokus stärker auf einer Anwendung für Transistorbauteile lag, adressierten den Einfluss des verwendeten Dielektrikums,<sup>[223,229]</sup> von Kontaktwiderstän-



den<sup>[230]</sup> und Alterungserscheinungen,<sup>[231]</sup> wie beispielsweise den Kontakt mit Sauerstoff und Wasser. Die Fortschritte im Zusammenhang mit der Verwendung von P(NDI2OD-T2) als Halbleiter in Transistoren erlaubten den Bau von Transistorarchitekturen mit Schaltfrequenzen bis zu 3,3 MHz.<sup>[163,232]</sup>

Zusätzlich zur Anwendung in Transistoren wurde die Verwendung von P(NDI2OD-T2) als Akzeptormaterial in Solarzellen untersucht. Hier stellt es eine interessante Alternative zu den herkömmlich verwendeten Fullenderivaten, wie PCBM, dar. Erste Solarzellen mit P3HT als Donor erzielten jedoch nur Wirkungsgrade von 0,2 %, was auf eine ungünstige Domänengröße aufgrund von Phasenseparation zurückgeführt wurde.<sup>[233]</sup> Weitere Studien erzielten die Reduktion der Domänengröße durch den Einsatz von Lösungsmittelmischungen während der Herstellung, wodurch der Wirkungsgrad auf 1,4 % gesteigert werden konnte.<sup>[135,136]</sup> In Studien zum Einfluss der Regioregularität berichteten Gross et al. eine Steigerung des Wirkungsgrads um 300 %, wenn anstelle von regioregularem P(NDI2OD-T2) eine Charge mit ungefähr 50 % Regioirregularität verwendet wurde.<sup>[132]</sup> Wirkungsgrade größer 5 % konnten durch den Wechsel des Donorpolymers zu Poly[(2,5-bis(2-hexyldecyloxy)phenyl)alt-(5,6-difluoro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol) (PPDT2FBT) erzielt werden.<sup>[181]</sup>

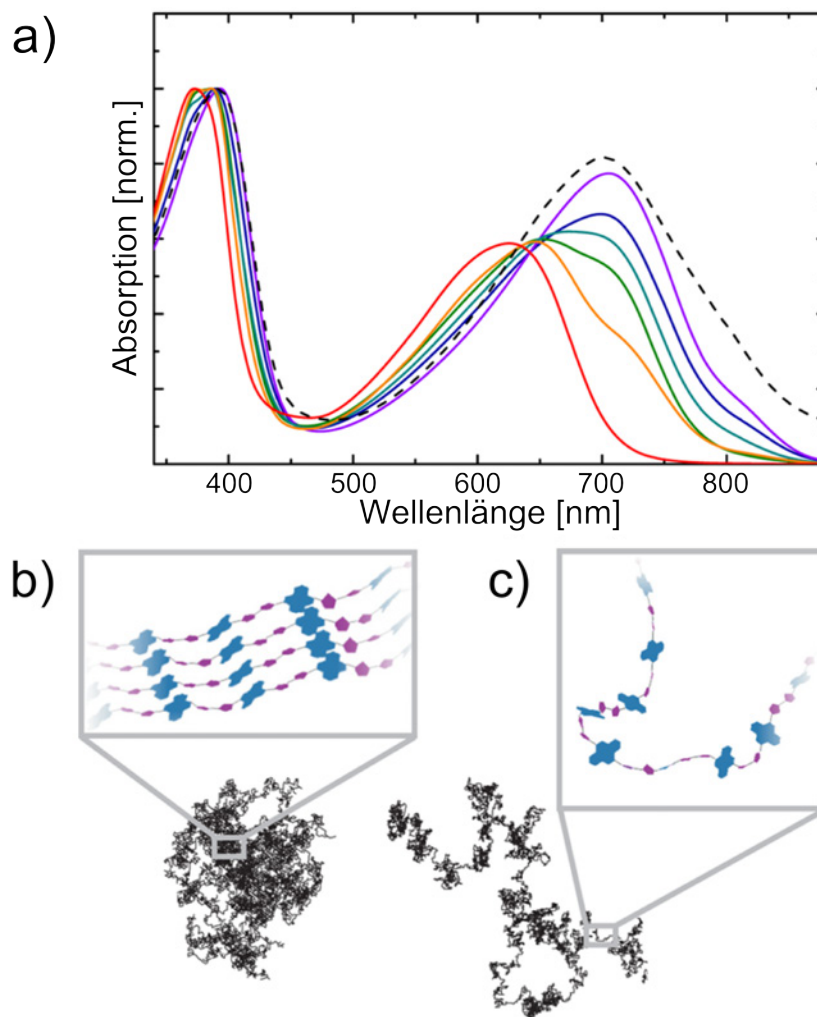
Abseits von der Anwendung in FETs und Solarzellen wurde, vor allem in aktuellen Publikationen, die Anwendung von P(NDI2OD-T2) als Material zur Energiespeicherung<sup>[15]</sup> oder für thermoelektrische Generatoren<sup>[234,235]</sup> thematisiert.

### 4.1.1.3. Lösungsverhalten von P(NDI2OD-T2) - Absorption und Aggregation

Die Beschreibung des Aggregations- und Lösungsverhaltens von Polymeren ist für die weitere Betrachtung der Dünnschichtmorphologien von großer Wichtigkeit, da die Filmabscheidung immer aus Lösung erfolgt. Der Zustand von P(NDI2OD-T2) in Lösung wurde von Steyrleuthner und Kollegen im Jahr 2012 genauer untersucht.<sup>[236,237]</sup> Auffällig war eine UV-vis Absorption der P(NDI2OD-T2)-Lösungen, welche sich in verschiedenen Lösungsmitteln deutlich unterschied, (Abbildung 4.2 a).<sup>[236]</sup> Alle Spektren können in eine hochenergetische Absorptionsbande mit Maxima um 400 nm sowie eine niederenergetische Bande mit Maxima im Bereich zwischen 600 nm und 750 nm eingeteilt werden. Die hochenergetische Bande wird einem  $\pi - \pi^*$ -Übergang zugeschrieben, während die Absorption im sichtbaren Bereich mit einem Übergang von HOMO zu

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

LUMO assoziiert wird, welcher mit einer Verschiebung der Ladungsdichte (*charge transfer*, CT) einhergeht.<sup>[236,238]</sup> Quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigten eine starke Lokalisation der Grenzorbitale auf den einzelnen Einheiten entlang des Polymerrückgrats.<sup>[236]</sup> Somit ist das HOMO hauptsächlich auf den Bithiophen-Einheiten und das LUMO zu einem großen Teil auf den Naphthalinbisimid-Einheiten lokalisiert.



**Abb. 4.2:** UV-vis Absorption und Aggregation von P(NDI2OD-T2) in Lösung. a) Absorptionsspektren von 1 mg/ml Lösungen in 1-Chlornaphthalin (rot), Trichlorbenzol (orange), Dichlorbenzol (grün), Chloroform (türkis), Chlorbenzol (blau) und Toluol (violett) sowie eines schleuderbeschichteten Films (schwarz). Schematische Darstellungen der P(NDI2OD-T2)-Kette in Lösung: b) aggregierte Polymerketten durch Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme in einem schlechten Lösungsmittel (z.B. THF) und c) Polymerketten in Lösung ohne  $\pi$ -Wechselwirkungen (1-CN). Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus Referenz [236] © 2012 American Chemical Society.

Die Absorptionsspektren der Lösungen in Abbildung 4.2 a) weisen starke Unterschiede zwischen den CT-Banden auf. In Lösungen aus 1-Chlornaphthalin (1-CN, rot) weist die Bande das am weitesten hypsochrom verschobene Maximum und keine Schultern auf.<sup>[236]</sup> Mit dem Wechsel des Lösungsmittels zu Trichlorbenzol (TCB), Dichlorbenzol (DCB), Chloroform, Chlorbenzol (CB) und Toluol verschiebt sich in dieser Reihenfolge die CT-Bande bathochrom. Anhand dieser Beobachtungen sowie Untersuchungen mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie, temperaturabhängiger UV-vis Spektroskopie, NMR-Spektroskopie und der Absorption verschiedener Molekulargewichte wurde ein Modell entwickelt, welches die Polymerketten in den meisten Lösungsmitteln als aggregiert vorliegend beschreibt. Unter den untersuchten Lösungsmitteln kam es nur in 1-Chlornaphthalin zu keiner Aggregation der Ketten.<sup>[236]</sup> Eine schematische Darstellung dieser Aggregation ist in Abbildung 4.2 b) und c) gezeigt. Hierbei wird von Aggregaten gesprochen, wenn es zu Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme eines Kettensegments mit einem anderen Segment der selben Kette (intramolekulare Aggregation, Einkettenaggregate) oder mit einer anderen Polymerkette (intermolekulare Aggregation) kommt (Abbildung 4.2 b). Im Gegensatz hierzu werden diese Wechselwirkungen in 1-CN unterdrückt und es treten keine Aggregate auf (Abbildung 4.2 c). Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der Aggregation von P(NDI2OD-T2) ( $\bar{M}_w = 118 - 1105$  kg/mol, PDI = 2,1 - 5,0, CHCl<sub>3</sub>-GPC) führten zu der Annahme, dass diese hauptsächlich intramolekular stattfindet.<sup>[236]</sup> Experimente an Polymerchargen kleinerer Molekulargewichte ( $\bar{M}_w \approx 30$  kg/mol, PDI = 1,3 - 1,7, HT-GPC) ergaben eine zusätzliche intermolekulare Komponente der Aggregation.<sup>[132]</sup>

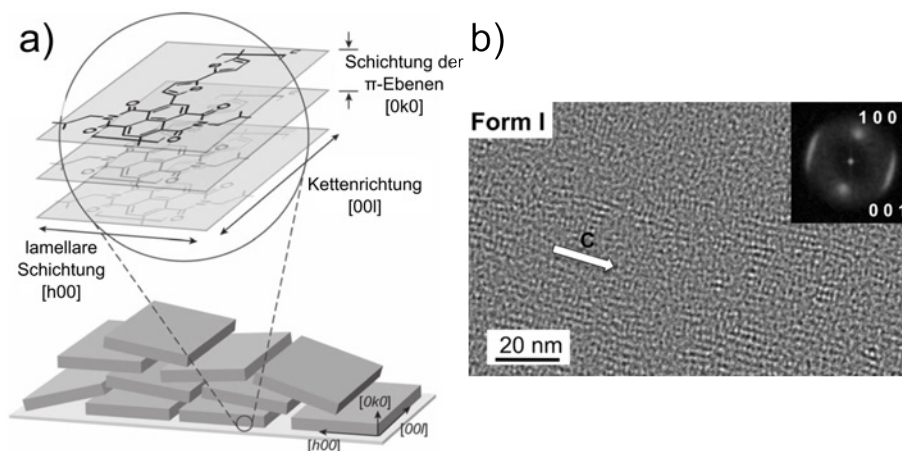
In weiteren Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopieexperimenten an Lösungsmittelmischungen aus 1-CN und Toluol wurden zwei verschiedene Typen von Aggregaten gefunden, welche sich in ihren photophysikalischen Eigenschaften unterscheiden.<sup>[236]</sup>

### 4.1.1.4. Morphologie dünner P(NDI2OD-T2) Filme

Erste Experimente zur Beschreibung der Struktur dünner P(NDI2OD-T2)-Filme wurden von Yan und Kollegen durchgeführt.<sup>[221]</sup> AFM-Messungen zeigten eine faserartige Oberflächenmorphologie und mittels DSC konnte ein Schmelzpunkt bei ungefähr 300 °C bestimmt werden. Zudem wurde aufgrund fehlender Reflexe in Röntgendiffraktionsmessungen auf eine amorphe Filmstruktur

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

geschlossen. Dies war erstaunlich, da das Polymer eine vergleichsweise hohe Elektronenmobilität aufwies. Im Jahr 2010 gelang es Rivnay et al. mittels Röntgendiffraktometrie im streifenden Einfall (GIWAXS) ein präziserer Einblick in die Struktur schleuderbeschichteter P(NDI2OD-T2)-Filme.<sup>[239]</sup> In den 2D-Beugungsaufnahmen wurden die dem  $\pi$ -Stacking zugeschriebenen Reflexe ( $d_{010} = 3,93 \text{ \AA}$ ) aus der Ebene gefunden, während die Reflexe der Kettenrichtung ( $d_{001} = 13,9 \text{ \AA}$ ) und der Alkylseitenketten ( $d_{100} = 25,5 \text{ \AA}$ ) in der Ebene lokalisiert waren. Die Anordnung der Reflexe zusammen mit dem Beugungsbild wiesen auf eine *face-on* Orientierung der Polymerketten, entsprechend Abbildung 4.3 a), hin.<sup>[239]</sup>



**Abb. 4.3:** a) Schematische Darstellung der *face-on* Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten anhand von Röntgendiffraktionsdaten. Die Seitenketten fehlen aus Gründen der Übersichtlichkeit. b) Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopieaufnahme eines P(NDI2OD-T2)-Films mit Kontrast zwischen Kettenrückgrat und aliphatischen Seitenketten. Die Richtung der Polymerketten ist mit einem Pfeil angedeutet. Die Schnelle Fourier-Transformation weist Reflexe der Seitenkettenrichtung (100, 2,5 nm) und der Kettenrichtung (001, 1,4 nm) auf (obere rechte Ecke). Abbildungen mit Erlaubnis entnommen aus den Referenzen [239] © 2010 John Wiley & Sons, Inc. und [240] © 2012 American Chemical Society.

Die *face-on* Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten konnte zudem von Brinkmann et al. und Takacs et al. mittels Hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) bestätigt werden.<sup>[240,241]</sup> In den TEM-Aufnahmen ist ein Kontrast zwischen dem Kettenrückgrat und den aliphatischen Seitenketten zu erkennen (vgl. Abbildung 4.3 b). Dieser Kontrast beruht auf den Atomen höherer Ordnungszahl im Kettenrückgrat (Schwefel), wobei die Seitenketten nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.<sup>[242]</sup> Im Film müssen daher Ket-

tenrückgrate und Seitenketten separat gestapelt sein. Mittels Schneller Fourier-Transformation konnte der Abstand in Richtung der Alkylseitenketten zu 2,5 nm und entlang der Polymerkette zu 1,4 nm bestimmt werden (siehe 4.3 b).<sup>[240]</sup>

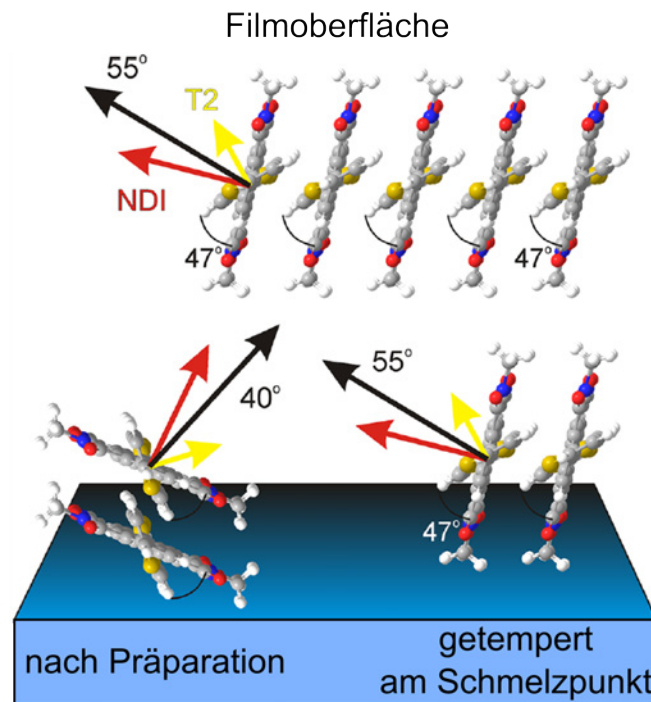
In weiteren Untersuchungen zur Struktur schleuderbeschichteter P(NDI2OD-T2)-Filme fanden Schuettfort und Kollegen eine *edge-on* Orientierung der Ketten an der Filmoberfläche, während die darunter liegenden Polymerketten eine *face-on* Orientierung annehmen (vgl. Abbildung 4.4).<sup>[61,243,244]</sup> Mit Hilfe einer Kombination aus Röntgendiffraktometrie im streifenden Einfall und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie-Techniken (NEXAFS-Spektroskopie) mit unterschiedlicher Oberflächeneindringtiefe konnte eine mittlere Orientierung des aromatischen Kettenrückgrats bestimmt werden. Dies beruht darauf, dass die Bithiophen-Einheiten aus der Ebene der Naphthalinbisimid-Einheiten herausgedreht sind und somit die Richtung des mit NEXAFS-Spektroskopie gemessenen Übergangsdipolmoments aus zwei Übergangsdipolmomenten zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 4.4). Für die Berechnungen wurde ein Winkel von ungefähr  $47^\circ$  zwischen den Ebenen der NDI- und der T2-Einheiten verwendet, welcher mittels DFT-Rechnungen bestimmt wurde.<sup>[61,243,245]</sup> In Abbildung 4.4 ist zudem gezeigt, dass sich die Orientierungsangaben *edge-on* und *face-on* in in diesem Zusammenhang auf die Orientierungen der Naphthalinbisimid-Einheiten beziehen.

Die Unterschiede in der Orientierung zwischen NDI- und T2-Einheiten wurden auch in den Arbeiten von Giussani et al. näher adressiert.<sup>[246,247]</sup> Unter Verwendung verschiedener Methoden der Schwingungsspektroskopie konnten den beiden Einheiten bestimmte Banden zugeordnet werden. Die Messungen zeigten deutliche Unterschiede zwischen Filmen, welche mittels Schleuderbeschichtung oder mittels gerichteter, epitaktischer Kristallisation hergestellt wurden. Während im ersten Fall die T2-Einheiten parallel zur Substratoberfläche liegen und die NDI-Einheiten um  $42^\circ$  herausgedreht sind, befinden sich im zweiten Beispiel die NDI-Einheiten nahezu in der Ebene, aus welcher die Bithiopheneinheiten herausgedreht sind.<sup>[247]</sup> Diese Ergebnisse wurden in einer weiteren Studie mittels IR-Spektroskopie bestätigt.<sup>[248]</sup>

Fabiano et al. untersuchten die Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten in Filmen, welche mit Hilfe der Langmuir-Schäfer-Technik hergestellt wurden.<sup>[249,250]</sup> In AFM-Höhenaufnahmen konnten Stufen mit einer Höhe von ungefähr 3 nm gemessen werden. Dies entspricht in etwa der 100-Richtung (Alkylseitenketten)

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

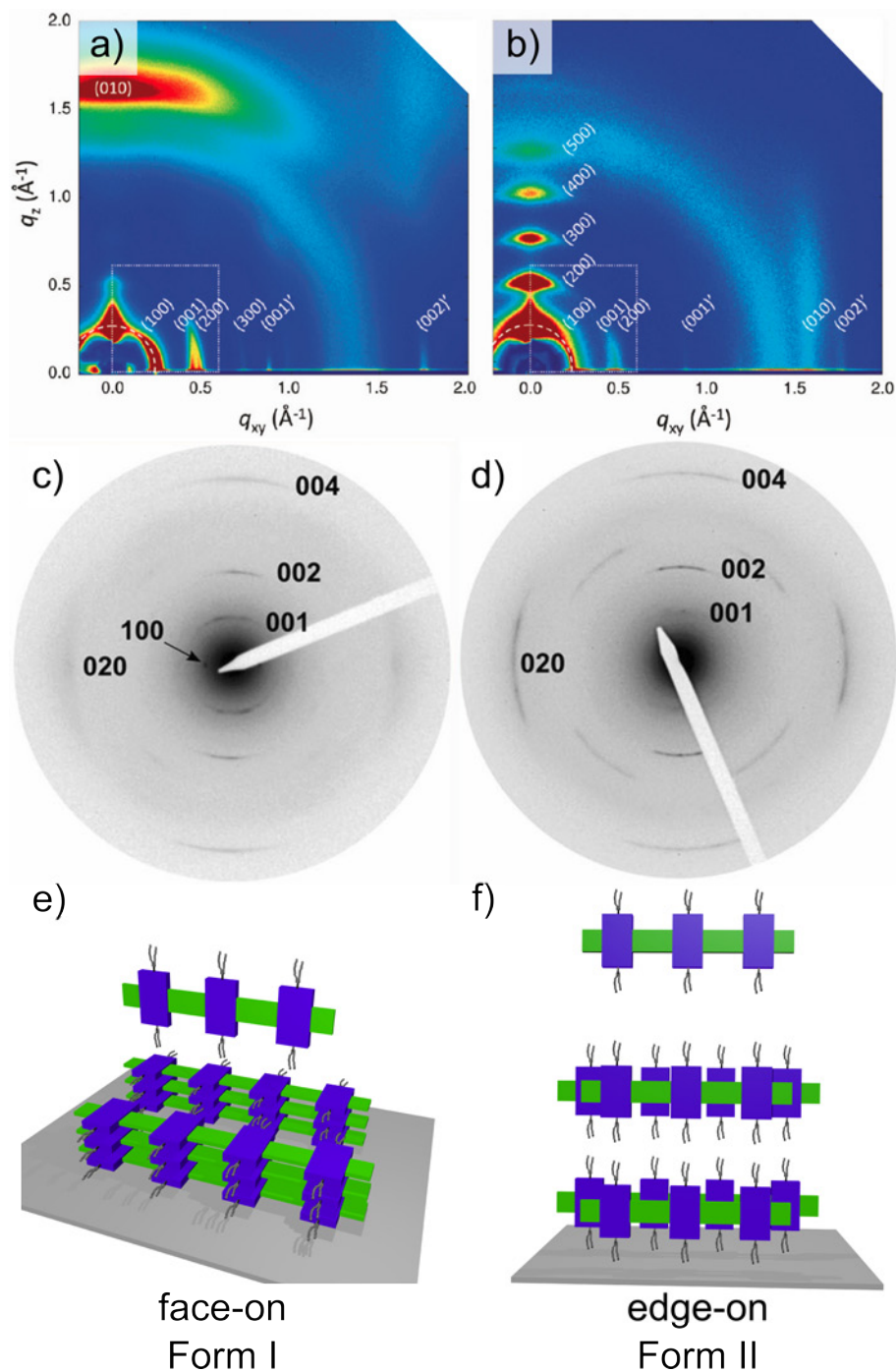
der Polymerketten und spricht für eine *edge-on* Orientierung dieser. Die Kettenorientierung konnte mittels NEXAFS-Spektroskopie bestätigt werden.<sup>[249]</sup>



**Abb. 4.4:** Schematische Darstellung der Orientierung der NDI- und T2-Einheiten in P(NDI2OD-T2)-Filmen an der Oberfläche und in darunterliegenden Schichten nach der Präparation und nach Tempern am Schmelzpunkt. Die schwarzen Pfeile geben die mittels NEXAFS-Spektroskopie gemessenen Übergangsdipolmomente an. Diese setzen sich aus den Übergangsdipolmomenten der Naphthalinbisimid- (rote Pfeile) und Bithiophen- (gelbe Pfeile) Einheiten zusammen. Die Seitenketten fehlen aus Gründen der Übersichtlichkeit. Abbildung mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus Referenz [61] © 2013 American Chemical Society.

#### Einfluss von Tempern auf Filmmorphologie und UV-vis Absorptionsverhalten

Der Einfluss von Temperschritten auf die Struktur von Polymerfilmen ist von großem Interesse, da getemperte Filme häufig verbesserte Eigenschaften aufweisen im Vergleich zu unbehandelten Filmen.<sup>[63,131,252]</sup> Erste Beobachtungen zum Temperaturverhalten in P(NDI2OD-T2)-Filmen ergaben, dass sich der Kristallisationsgrad nach Tempern am Schmelzpunkt ungefähr verdoppelt.<sup>[251]</sup> Vergleichbare Ergebnisse wurden zudem für Filme gefunden, welche bei 200 °C getempert wurden.<sup>[219]</sup>



**Abb. 4.5:** a) + b) 2D GIXD-Beugungsbilder und c) + d) TEM-ED-Aufnahmen mittels Schleuderbeschichtung hergestellter P(NDI2OD-T2)-Filme. e) + f) Schematische Darstellung der Orientierung der Ketten in P(NDI2OD-T2)-Filmen an der Oberfläche und in darunterliegenden Schichten. Die Abbildungen a), c), e) zeigen Filme direkt nach der Beschichtung oder nach einem Tempersschritt unterhalb des Schmelzpunkts. Die Abbildungen b), d), f) zeigen Filme nach einem Tempersschritt am Schmelzpunkt von P(NDI2OD-T2). Abbildungen mit Erlaubnis entnommen aus den Referenzen [251] © 2011 American Chemical Society und [131] © 2014 John Wiley & Sons, Inc.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

2011 konnten Rivnay und Kooperationspartner mittels Röntgenbeugung im streifenden Einfall (GIXD) zeigen, dass die Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten beim Tempern am Schmelzpunkt von *face-on* zu *edge-on* übergeht (vgl. Abbildungen 4.5 a) und b)).<sup>[251]</sup> Der Schmelzpunkt von P(NDI2OD-T2) beträgt ungefähr 280 °C - 310 °C, wie anhand DSC-Messungen ermittelt wurde.<sup>[131,221,243]</sup> Die Untersuchung der Oberflächenmorphologie am Schmelzpunkt getemperter Filme ergab auch hier eine *edge-on* Orientierung der Ketten, analog zu ungetemperten Filmen (vgl. Abbildung 4.4).<sup>[61]</sup>

Die Temperaturabhängigkeit der Filmmorphologie wurde von Dr. Kim Tremel im Arbeitskreis Ludwigs untersucht. In Kooperation mit Dr. Martin Brinkmann am *Institut Charles Sadron* (CNRS) in Straßburg wurden TEM-ED-Messungen an unterschiedlich getemperten P(NDI2OD-T2)-Filmen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass es, zusätzlich zur Umorientierung der Ketten beim Tempern nahe des Schmelzpunkts, zu einem Wechsel des Polymorphs kommt.<sup>[131]</sup> Die beiden Polymorphe sind in den Abbildungen 4.5 e) und f) schematisch dargestellt. Bei schleuderbeschichteten und unterhalb des Schmelzpunkts getemperten Filmen liegen die Ketten so, dass die NDI-Einheiten und die T2-Einheiten jeweils übereinander zur Deckung kommen (separierte Stapelung, Polymorph Form I, vgl. Abbildung 4.5 e). Im Fall von Filmen die am Schmelzpunkt getempert wurden, kommt es zu einer Verschiebung der Ketten zueinander um ungefähr  $c/2$  entlang der Kettenrichtung (gemischte Stapelung, Polymorph Form II, vgl. Abbildung 4.5 f).<sup>[240]</sup> Dieser Wechsel im Polymorph lässt sich anhand von TEM-ED verfolgen.<sup>[131]</sup> Im Beugungsbild von Form I, Abbildung 4.5 c), sind deutliche Reflexe entlang des Kettenrückgrats (001, 002 und 004) und in Richtung der Alkylseitenketten (100) zu erkennen. Der schwächere Reflex entlang der Stapelung der  $\pi$ -Ebenen (020) könnte von der Oberflächenmorphologie (*edge-on* Orientierung) herrühren. Abbildung 4.5 d) zeigt das Beugungsbild des Polymorphs Form II mit intensiven Reflexen entlang der Kettenrichtung (002 und 004) und entlang des  $\pi$ -Stackings (020). Der 001-Reflex ist hier nur schwach ausgeprägt und Reflexe der Seitenkettenstapelung ( $h00$ ) treten nicht auf. Die schwache Intensität des (001)-Reflexes ist der Verschiebung der Kettenrückgrate geschuldet und ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein von Polymorph Form II.

Erste Hinweise auf Polymorphismus in P(NDI2OD-T2)-Filmen wurden schon 2010 in Röntgenbeugungsdaten von Rivnay et al. entdeckt.<sup>[239]</sup> Nach weiteren Beobachtungen,<sup>[243,251]</sup> konnten Brinkmann und Kollegen 2012 beide Polymor-



phe näher beschreiben.<sup>[240]</sup> Hierzu wurden Filme verwendet, welche über verschiedene Methoden der Epitaxie hergestellt wurden. Zudem wurde entdeckt, dass sich die Polymorphe in ihrer UV-vis Absorption unterscheiden (siehe Abbildung 4.6).<sup>[131,240]</sup> Schleuderbeschichtete und unterhalb des Schmelzpunkts getemperte Filme (Polymorph Form I, schwarz und blau) zeigen ein Maximum der CT-Bande bei 700 nm und eine Schulter bei ungefähr 790 nm, deren Intensität je nach Temperbedingungen variiert. Im Gegensatz hierzu weisen am Schmelzpunkt getemperte Filme (Polymorph Form II, rot) ein Maximum der CT-Bande bei 700 nm und eine deutlich reduzierte Absorptionsintensität bei 790 nm auf. Weiterhin tritt in diesen Filmen eine Schulter bei ungefähr 640 nm auf. Die Änderung des Absorptionsverhaltens mit dem Wechsel des Polymorphs wird einer Änderung der exzitonischen Kopplung, aufgrund der Verschiebung der Kettenrückgrate zueinander, zugeschrieben.<sup>[240]</sup>

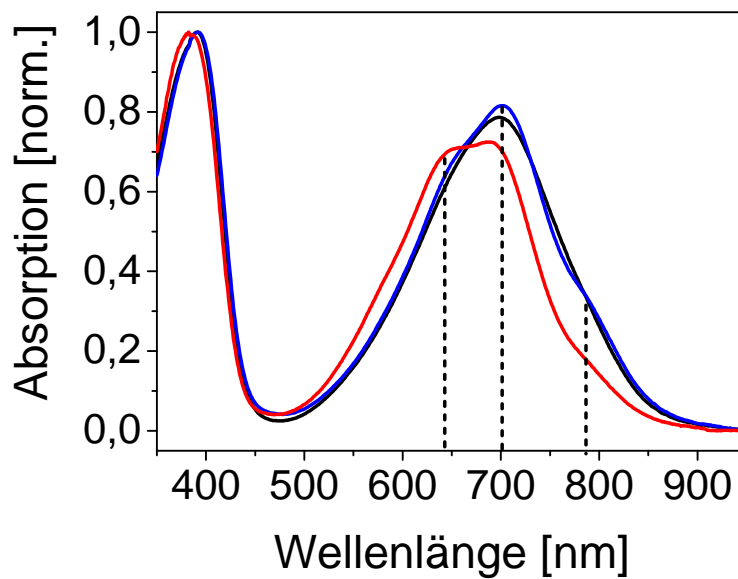
In der Literatur findet sich zudem die Erklärung, dass die Änderung der Absorption mit einer Reduktion des Aggregatanteils in diesen Filmen einhergeht (vgl. Kapitel 4.1.1.3).<sup>[236]</sup> Anhand von DFT-Rechnungen konnten D'Innocenzo und Kollegen zeigen, dass die Absorptionsbande bei 790 nm einem intermolekularen, exzitonischen Übergang zuzuordnen ist.<sup>[224]</sup> Dieser ist sensitiv auf die lokale Anordnung der Polymerketten, weshalb die Änderung des Absorptionsspektrums beim Tempern zu einem erheblichen Teil der Umwandlung von Form I auf Form II zugeordnet werden kann.

### **Anisotropie in dünnen P(NDI2OD-T2)-Filmen**

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, kann mittels Tempern der Kristallisationsgrad und das Polymorph in dünnen P(NDI2OD-T2)-Filmen eingestellt werden. Zur Studie von Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen sowie zur Optimierung der Leistungsfähigkeit elektrooptischer Bauteile auf Basis polymerer Materialien, ist es zudem von großem Interesse die Orientierung der Polymerketten über weite Bereiche zu induzieren. Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur Herstellung anisotroper P(NDI2OD-T2)-Filme vorgestellt.

Bei den meisten Methoden findet die Ausrichtung der Polymerketten während des Filmentstehungsprozesses statt. Der Zusammenhang zwischen der P(NDI2OD-T2)-Filmstruktur und des zur Schleuderbeschichtung verwendeten Lösungsmittels wurde in der Literatur unter anderem in den Arbeiten von

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.6:** Normierte UV-vis Absorptionsspektren dünner P(NDI2OD-T2)-Filme (N2200) auf Glas. Die Filme wurden aus einer 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichtet (schwarz) und bei 220 °C (blau) bzw. 300 °C (rot) getempert. Die vertikalen Linien dienen der Verdeutlichung der Absorptionsmaxima und -schultern. Die Messungen wurden von Dr. Kim Tremel durchgeführt.

Steyrleuthner bzw. Luzio mit Kooperationspartnern untersucht.<sup>[219,236,253]</sup> Als Basis hierfür diente das Aggregationsverhalten des Polymers in Lösung. In 1-CN liegen hiernach die Polymerketten nahezu ohne Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme vor, wogegen diese Wechselwirkungen (und damit eine Aggregation der Kettensegmente) in Lösungsmitteln wie  $\text{CHCl}_3$ , CB, DCB, Xylol oder Toluol vorhanden sind.<sup>[236]</sup> Steyrleuthner et al. fanden Domänen mit ausgerichteten P(NDI2OD-T2)-Ketten in der Größenordnung einiger zehn Nanometer in Filmen aus CB-Lösung, während keine Ausrichtung in Filmen einer Lösungsmittelmischung aus 1-CN und Xylol (1:1) auftrat.<sup>[219]</sup> Zusätzlich variierte die Kettenorientierung zwischen *face-on* (Film aus CB-Lösung) und *edge-on* (Film aus CB/Xylol). Begründet wurden die Unterschiede in der Filmstruktur einerseits durch das Auftreten von aggregierten P(NDI2OD-T2)-Ketten in CB-Lösung, während die Lösungsmittelmischung die Aggregation unterdrückt. Andererseits wurde die Änderung der Kettenorientierung anhand der Siedepunkte bzw. der Dampfdrücke der eingesetzten Lösungsmittel erklärt. Je höher der Dampfdruck (meist korreliert mit niedrigem Siedepunkt), desto schneller findet die Filmbildung statt. Chlorbenzol hat mit 132 °C einen deutlich niedrigeren Siedepunkt

als 1-Chlornaphthalin mit 259 °C.<sup>[254]</sup> In letzterem Lösungsmittel (und auch in der Mischung mit Xylol) ist die Zeit für die Trocknung des Films länger, was die beobachteten Unterschiede in der Ausrichtung und der Kettenorientierung (face-on vs. edge-on) erklären kann.

Beide Effekte wurden auch von Luzio und Kollegen an mittels Schleuderbeschichtung präparierten P(NDI2OD-T2)-Filmen diskutiert.<sup>[253]</sup> In Mikroskopieaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren zeigten Filme aus Toluollösungen ausgerichtete Bereiche in der Größe mehrerer Quadratmikrometer, während die Ausrichtung in Filmen aus Dichlorbenzollösungen nur über einige 100 Quadratnanometer erhalten blieb. In Feldeffekttransistoren wurde die Bestimmung der Größe der ausgerichteten Domänen mit polarisierter Ladungs-Modulations-Mikroskopie durchgeführt, wodurch allerdings nur die Orientierung der am Ladungstransport beteiligten Polymerketten untersucht werden können.<sup>[255,256]</sup> Eine kontrollierte Ausrichtung während der Schleuderbeschichtung ist jedoch nahezu unmöglich.

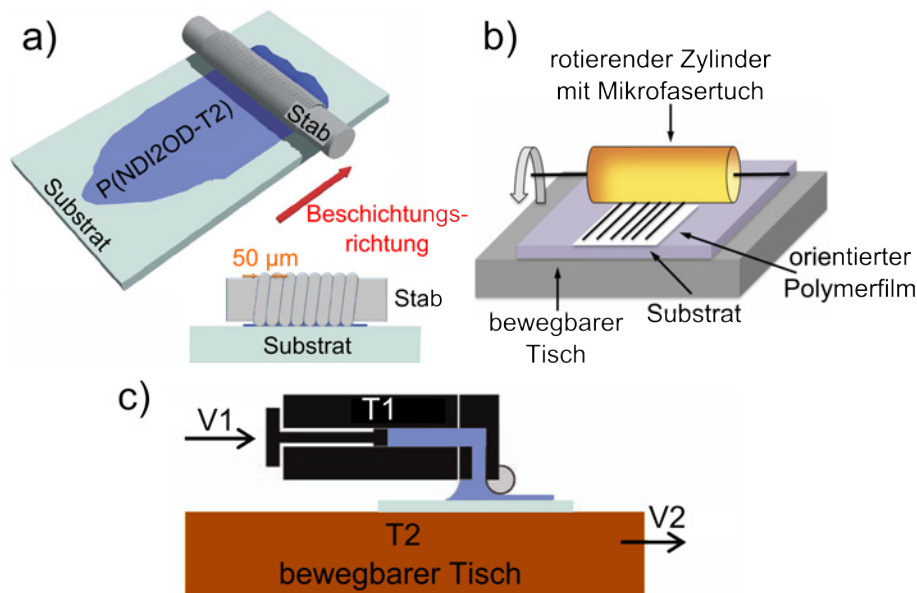
Eine bessere Steuerung der Ausrichtung gelang Pan und Kollegen, welche zeigten, dass aggregierte P(NDI2OD-T2)-Ketten sich während des Trocknungsvorgangs entlang eines angelegten Magnetfelds ausrichten lassen.<sup>[225]</sup> Des Weiteren berichteten sowohl Rivnay et al. als auch Wang et al. über die Herstellung anisotroper Polymerfilme mittels Tauchbeschichtung.<sup>[62,239]</sup> Hierbei wird das Substrat in eine stark verdünnte P(NDI2OD-T2)-Lösung (0,01 mg/ml - 0,05 mg/ml) getaucht und die Anisotropie im erhaltenen Polymerfilm durch die Geschwindigkeit, mit welcher das Substrat aus der Lösung herausgezogen wird, gesteuert.<sup>[62]</sup> Sowohl die Tauchbeschichtung als auch die Orientierung in magnetischen Feldern liefern P(NDI2OD-T2)-Filme mit geringer Anisotropie.

Hoch ausgerichtete P(NDI2OD-T2)-Filme wurden von Bucella und Kollegen zur Untersuchung des Ladungstransports verwendet.<sup>[163]</sup> Die über *Bar-Coating* (auch *Rod-Coating* genannt, siehe Abbildung 4.7 a) hergestellten Filme, zeigten ein dichroitisches Verhältnis (*DR*) von 1,8 in polarisierten UV-vis Absorptionsexperimenten, sowie von 4,8 mittels NEXAFS-Spektroskopie. Dies deutet auf eine höhere Ausrichtung der Ketten an der Oberfläche des Films im Vergleich zu den darunterliegenden Schichten hin. Eine weitere Methode zur Präparation hoch ausgerichteter P(NDI2OD-T2)-Filme ist das sogenannte *Zone-Casting*, Abbildung 4.7 c).<sup>[61]</sup> Durch eine Spritze wird die Polymerlösung auf das geheizte, sich bewegende Substrat aufgebracht, wodurch sich die Polymerketten in Bewegungs-

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

richtung ausrichten. Mit dieser Technik konnte ein Grad des Dichroismus  $D = 0,86$  erzeugt werden.

Der Zusammenhang zwischen Ausrichtungsmethode und Polymorphismus in P(NDI2OD-T2)-Filmen wurde von Brinkmann und Kooperationspartnern genauer untersucht.<sup>[240]</sup> Filme, die mittels gerichteter epitaktischer Kristallisation (*directional epitaxial crystallisation*) mit 1,3,5-Trichlorbenzol hergestellt wurden, ergaben Polymorph Form I und dichroitische Verhältnisse von 2,0 - 2,5 (aus Experimenten mit polarisierter UV-vis Absorption). Im Gegensatz dazu ergaben Filme, welche über Epitaxie auf ausgerichteten PTFE-Filmen hergestellt wurden, Polymorph Form II und dichroitische Verhältnisse zwischen 4 und 5 (polarisierte UV-vis Absorption). Bei letzterer Methode wurde der Polymerfilm bei der Präparation auf 300 °C erhitzt, wodurch die Bildung von Form II zu erklären ist (vgl. vorhergehender Abschnitt).



**Abb. 4.7:** Schematische Darstellungen der Methoden zur Präparation hoch ausgerichteter P(NDI2OD-T2)-Filme. a) *Bar-Coating* oder *Rod-Coating*, b) *Mechanical Rubbing* und c) *Zone-Casting*. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus den Referenzen [163] © 2015 Springer Nature Publishing AG, [192] © 2013 American Chemical Society und [257] © 2011 John Wiley & Sons, Inc.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Methoden zur Erzeugung anisotroper P(NDI2OD-T2)-Filme wurde von Tremel und Kollegen die Ausrichtung der Ketten erst nach der Filmabscheidung erzeugt.<sup>[131]</sup> Nach der Präparation isotroper Polymerfilme mittels Rakeln, wurden in einem zweiten Schritt via *Mechanical Rubbing* (siehe Abbildung 4.7 b) bei erhöhten Temperaturen die Ketten in *Rub-*

bing-Richtung ausgerichtet. Durch Steuerung der Temperatur und der Anzahl der *Rubbing*-Zyklen, konnten dichroitische Verhältnisse um 5 erzeugt werden. Durch anschließendes Tempern der Filme konnte *DR* auf zwischen 8 und 9 erhöht und zudem beide Polymorphe erzielt werden.<sup>[131,193]</sup>

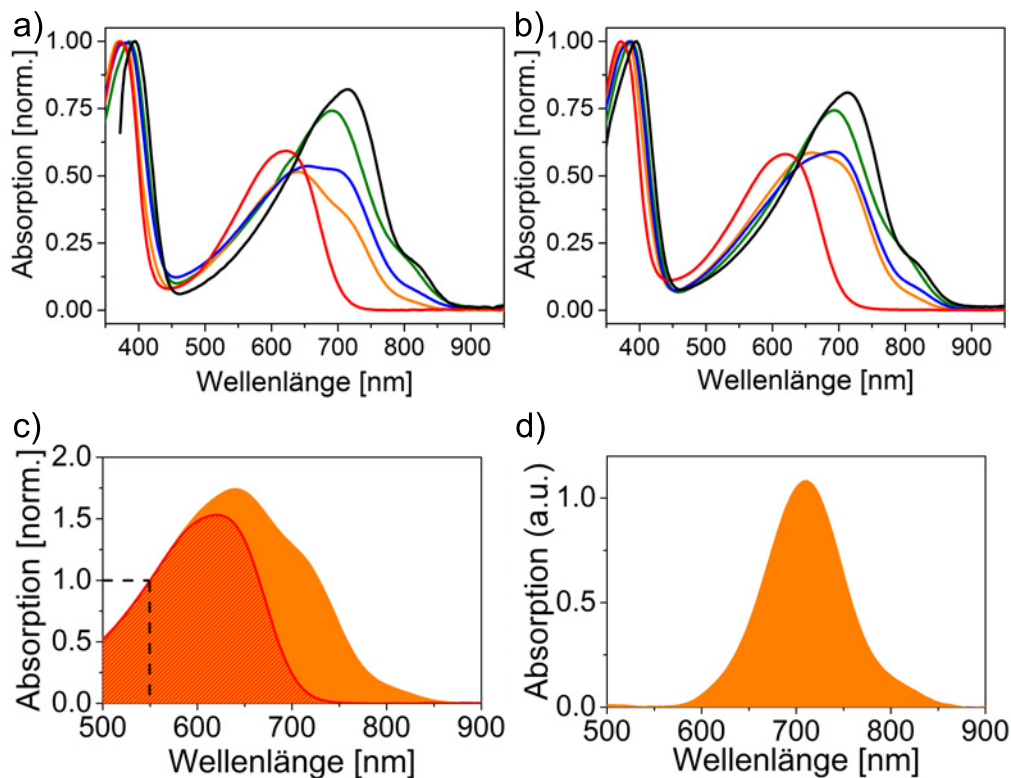
##### 4.1.2. Absorption und Aggregation von P(NDI2OD-T2)-Lösungen

Innerhalb dieser Arbeit wurde überwiegend die P(NDI2OD-T2)-Charge „RT-822-1“ ( $\bar{M}_n = 18,0$  kg/mol, PDI = 1,7) untersucht. Sie weist ein geringeres Molekulargewicht und eine engere Verteilung als die meisten, über Stufenwachstumspolymerisation hergestellten P(NDI2OD-T2)-Chargen, wie „N2200“ ( $\bar{M}_n = 46,0$  kg/mol, PDI = 3,0), auf.<sup>[210,236]</sup> Um den Einfluss des Molekulargewichts von P(NDI2OD-T2) auf die Aggregation der Ketten in Lösung zu beschreiben, wurde im Folgenden das UV-vis Absorptionsverhalten verschiedener Lösungen betrachtet.

Abbildung 4.8 a) zeigt normierte UV-vis Absorptionsspektren von 0,01 mg/ml P(NDI2OD-T2)-Lösungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln (1-Chlornaphtalin (1-CN, rot), CHCl<sub>3</sub> (orange), Chlorbenzol (CB, blau), Tetrahydrofuran (THF, grün) und CS<sub>2</sub> (schwarz)). Die Absorptionsspektren weisen deutliche Unterschiede in der CT-Bande auf. Unter den verwendeten Lösungsmitteln hat die Lösung in 1-CN (rot) das am weitesten hypsochrom verschobene Maximum bei 600 nm ohne weitere Schultern. Die Lösungen in CHCl<sub>3</sub>, CB, THF und CS<sub>2</sub> zeigen dagegen deutlich rotverschobene Absorptionsbanden. Dies führt im Falle der CS<sub>2</sub>-Lösung zu einem Maximum der Absorption bei 780 nm und einer Schulter bei 810 nm. Entsprechende Verschiebungen der Absorption sind auch bei der hochenergetischen Bande zu finden (vgl. Anhang A.6 und A.7). Entsprechend des Modells von Steyrleuthner et al. (vgl. Kapitel 4.1.1.3) scheinen die Polymerketten nur in der 1-CN Lösung ohne  $\pi$ -Wechselwirkungen vorzuliegen. In den anderen untersuchten Lösungsmitteln sind diese vorhanden und es liegen Polymeraggregate vor.<sup>[236]</sup>

Abbildung 4.8 b) zeigt die normierten UV-vis Absorptionen von 3 mg/ml P(NDI2OD-T2)-Lösungen. Der Trend der Rotverschiebung der Absorptionsbanden/-maxima beginnend bei 1-CN (620 nm, rot) über CHCl<sub>3</sub> (661 nm, orange), CB (691 nm, blau), THF (694 nm, grün) zu CS<sub>2</sub> (714 nm, schwarz) ist hier analog zu finden. Im Vergleich zu den 0,01 mg/ml Lösungen weisen die Lösungen in 1-CN, THF und CS<sub>2</sub> nur geringe Unterschiede in

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.8:** Normierte UV-vis Absorptionsspektren von P(NDI2OD-T2)-Lösungen. a) 0,01 mg/ml und b) 3 mg/ml Lösungen in 1-Chlornaphtalin (rot), CHCl<sub>3</sub> (orange), Chlorbenzol (blau), Tetrahydrofuran (grün) und CS<sub>2</sub> (schwarz). c) Berechnung des Aggregatanteils einer 0,01 mg/ml P(NDI2OD-T2)-Lösung in CHCl<sub>3</sub> (orange) durch Normierung auf die Absorptionsintensität bei 550 nm. Durch Subtraktion der rot-schraffierten Absorption (0,01 mg/ml Lösung in 1-CN) von der orangen Bande wird die Absorption der Aggregate d) erhalten.

Form und Lage der Absorptionsmaxima auf. Die CHCl<sub>3</sub>- und CB-Lösungen hingegen unterscheiden sich vor allem in der Intensität der Absorption bei ungefähr 700 nm. Diese Konzentrationsabhängigkeit der Absorption spricht für einen Anteil an intermolekularen Aggregaten. Mit einem  $\bar{M}_n$  von 18 kg/mol (PDI = 1,7) wurden in dieser Arbeit ein deutlich geringeres Molekulargewicht untersucht im Vergleich zur Literatur ( $\bar{M}_n = 30$  kg/mol, PDI = 4,0 und  $\bar{M}_n = 526$  kg/mol, PDI = 2,1).<sup>[236]</sup> Dies deutet darauf hin, dass bei höheren Molekulargewichten fast ausschließlich intramolekulare Aggregation vorherrscht, während bei niederen Molekulargewichten auch intermolekulare Aggregation auftreten kann.

### Berechnung des Aggregatanteils in Lösung

Die Absorptionsspektren der P(NDI2OD-T2)-Lösungen in Abbildung 4.8 a) und b) weisen einen unterschiedlichen Grad an Aggregation auf, je nachdem welches Lösungsmittel verwendet wird. Zur genaueren Beschreibung wurde in der Literatur eine Methode zur Berechnung des Aggregatanteils in P(NDI2OD-T2)-Lösungen entwickelt.<sup>[236]</sup> Hierzu werden die Absorptionsbanden zunächst auf ihre Intensität bei 550 nm normiert. Es wird angenommen, dass bei dieser Wellenlänge ausschließlich die unaggregierten Ketten (ohne Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme von Kettensegmenten/Polymerketten) absorbieren.<sup>[236]</sup> In Abbildung 4.8 c) ist dies für die Absorptionsspektren zweier 0,01 mg/ml Lösungen in 1-CN (rot, schraffiert) und  $\text{CHCl}_3$  (orange) gezeigt. Durch Subtraktion der Absorptionsbande der 1-CN-Lösung von der Bande der Lösung in  $\text{CHCl}_3$ , wird die durch Aggregation hervorgerufene Absorption erhalten, Abbildung 4.8 d).

Der Extinktionskoeffizient der aggregierten Ketten entspricht ungefähr dem 2,5-fachen des Extinktionskoeffizienten der unaggregierten Polymerketten.<sup>[236]</sup> Dieser Wert wurde von Steyrleuthner und Kollegen anhand des Absorptionsverhaltens verschiedener P(NDI2OD-T2)-Lösungen in Mischungen aus 1-CN und Toluol bestimmt.

Zur Berechnung des Aggregatanteils müssen folglich die Absorptionsbanden im Bereich zwischen 500 nm und 900 nm integriert werden und anschließend das Integral der 1-CN-Lösung vom Integral der Lösung in  $\text{CHCl}_3$  subtrahiert werden. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten kann nun der prozentuale Anteil der Absorption der aggregierten Ketten und somit der Aggregatanteil berechnet werden.

**Tab. 4.5:** Anhand von UV-vis Absorptionmessungen berechnete Aggregatanteile von 0,01 mg/ml und 3 mg/ml P(NDI2OD-T2)-Lösungen. Die zugehörigen Absorptionsspektren sind in Abbildung 4.8 a) und b) zu finden. Die Anteile wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 3\%$  bestimmt.

Lösungsmittel	Aggregatanteil der 0,01 mg/ml Lösung [%]	Aggregatanteil der 3 mg/ml Lösung [%]
$\text{CHCl}_3$	18	26
CB	24	30
THF	35	40
$\text{CS}_2$	48	48

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

Die Aggregatanteile der in Abbildung 4.8 a) und b) gezeigten P(NDI2OD-T2)-Lösungen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Deutliche Unterschiede im Aggregatanteil der  $\text{CHCl}_3$  (18 % bzw. 26 %) und CB (24 % bzw. 30 %) Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen (0,01 mg/ml bzw. 3 mg/ml) weisen auf einen intermolekularen Anteil der Aggregation hin. Die konzentrationsabhängigen Unterschiede sind für die Lösungen in THF (35 % bzw. 40 %) und  $\text{CS}_2$  (48 % bzw. 48 %) geringer. Diese sind vergleichbar mit Aggregatanteilen schleuderbeschichteter Filme aus der Literatur (ungefähr 45 %).<sup>[236]</sup> Die Bestimmung des Aggregatanteils wurde in dieser Arbeit nur an P(NDI2OD-T2)-Lösungen vorgenommen, da es bei Messung der UV-vis Absorption von Filmen zu Streuungseffekten kommt, welche zu erheblichen Ungenauigkeiten führen können.

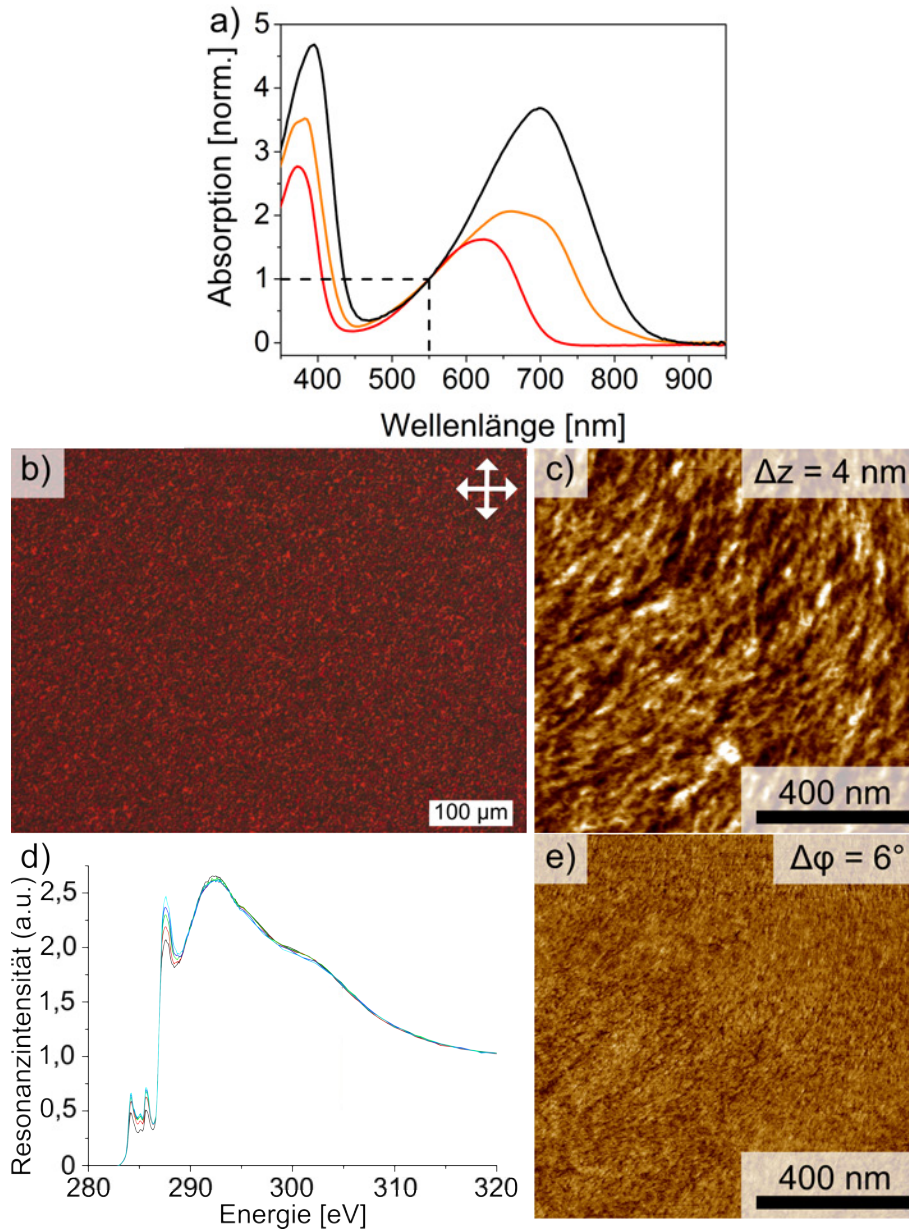
##### 4.1.3. Schleuderbeschichtung als Methode zur Herstellung ausgerichteter Filme

Die Aggregation der P(NDI2OD-T2)-Ketten in Lösung kann zur Herstellung von Filmen mit ausgerichteten Ketten eingesetzt werden. Es werden aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen hergestellten Polymerfilmen, Filme aus CB-Lösungen gegenübergestellt, sowie die Temperaturabhängigkeit der Morphologien untersucht. Die Filme bilden zudem die Grundlage für Vergleiche und Experimente in den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit.

Abbildung 4.9 b) zeigt eine optische Polarisationsmikroskopieaufnahme eines P(NDI2OD-T2)-Films, welcher aus einer 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichtet wurde. Über den ganzen Film sind doppelbrechende Bereiche mit einer Ausdehnung von Quadratmikrometern verteilt. Innerhalb dieser Bereiche weisen die Polymerketten dieselbe Ausrichtung auf.

Die Oberflächenstruktur wurde mittels AFM untersucht, Abbildung 4.9 c) und e). Die Höhenaufnahme zeigt Nanofibrillen mit einem Durchmesser von weniger als zehn Nanometern. Dies entspricht Beobachtungen in der Literatur, wo ebenfalls Nanofibrillen mit Durchmessern im Bereich zwischen 15 nm und 30 nm in schleuderbeschichteten Filmen beschrieben wurden.<sup>[131, 251, 253, 258]</sup> Im vorliegenden Film sind die Fibrillen lokal parallel zueinander angeordnet, wobei sich die Orientierung innerhalb der Aufnahme verändert. Dies ist passend zu den POM-Aufnahmen (Abbildung 4.9 a), welche auf eine Orientierung der Ketten in einem ähnlichen Größenbereich hinweisen. Eine vergleichbare Struktur wurde von Takacs et al. anhand von TEM-Messungen beschrieben.<sup>[241]</sup>





**Abb. 4.9:** a) Normierte UV-vis Absorptionsspektren eines aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichteten P(NDI2OD-T2)-Films (schwarz), sowie einer 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (orange) und einer 3 mg/ml 1-CN-Lösung (rot). b) POM-Aufnahme und AFM c) Höhen- bzw. e) Phasenaufnahme des Films. d) NEXAFS-Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln des Röntgenstrahls  $\theta$  ( $\theta = 20^\circ$ : schwarz,  $\theta = 40^\circ$ : rot,  $\theta = 55^\circ$ : grün,  $\theta = 75^\circ$ : blau und  $\theta = 90^\circ$ : türkis).

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

Die Orientierung der Polymerketten an der Filmoberfläche wurde zusätzlich mit Hilfe von Röntgen-Nahkanten-Absorption-Spektroskopie untersucht. Hierbei werden Übergänge kernnaher Kohlenstoff 1s-Elektronen zu antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen induziert, deren Übergangsdipolmomente senkrecht zur Ebene des konjugierten Systems ausgerichtet sind (Abbildung 3.8).<sup>[61]</sup> Durch die Messung der NEXAFS-Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln kann so eine gemittelte Orientierung der Polymerketten bestimmt werden.

Abbildung 4.9 d) zeigt NEXAFS-Spektren eines aus einer 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichteten P(NDI2OD-T2)-Films unter verschiedenen Einfallswinkeln  $\theta$  ( $\theta = 20^\circ$ : schwarz,  $\theta = 40^\circ$ : rot,  $\theta = 55^\circ$ : grün,  $\theta = 75^\circ$ : blau und  $\theta = 90^\circ$ : türkis). Nach Kurvenanpassung der ersten vier Signale im Bereich von 284 eV bis 286 eV, konnte ein Neigungswinkel  $\gamma$  von  $59,6 \pm 0,5^\circ$  des Übergangsdipolmoments zur Normalen des Substrats bestimmt werden. Die Analyse der Daten erfolgte in der Gruppe von Prof. Christopher McNeill. Näheres hierzu ist in Kapitel 3.3.8 zu finden. Aus dem bestimmten Neigungswinkel des Übergangsdipolmoments ergibt sich ein Neigungswinkel des konjugierten Systems zur Substratnormalen  $\alpha$  von  $30,4 \pm 0,5^\circ$ . Dieser Winkel ist um etwa  $4^\circ$  geringer als bei Messungen an ähnlich hergestellten Filmen in der Literatur.<sup>[61]</sup> Da der Neigungswinkel des konjugierten Systems aus Beiträgen der NDI- und der T2-Einheiten zusammengesetzt ist (vgl. Abbildung 4.4), kann auf eine *edge-on* Orientierung der Naphthalindiimideinheiten an der Filmoberfläche geschlossen werden. Diese Orientierung scheint etwas stärker ausgeprägt als bei vergleichbaren Filmen in der Literatur.

Die normierte UV-vis Absorption eines aus  $\text{CHCl}_3$  schleuderbeschichteten P(NDI2OD-T2)-Films ist in Abbildung 4.9 a) (schwarz) gezeigt. Entsprechend den Spektren der Literatur weist die *charge-transfer*-Bande ein Maximum bei 698 nm und keine weitere Struktur, wie Schultern, auf. Die hochenergetische Bande hat ein Maximum der Absorption bei 395 nm und weist ebenfalls keine Feinstruktur auf. Das Auftreten einer breiten CT-Bande sowie das Fehlen von Schultern sind Hinweise für eine geringe Ordnung der Ketten innerhalb des Films. Im Vergleich zu der Lösung, aus welcher der Film hergestellt wurde (orange), ist die Absorptionsintensität der CT-Bande deutlich gesteigert. Dies spricht für einen erhöhten Aggregatanteil in den P(NDI2OD-T2)-Filmen (vgl. Absorption einer Lösung in 1-CN, rot, und Kapitel 4.1.1.3), wie er auch durch Steyrleuthner et al. für P(NDI2OD-T2)-Filme beschrieben wurde.<sup>[219,236]</sup> In den

dort gezeigten Filmen lagen nahezu die Hälfte der Polymerketten ( $\sim 45\%$ ) im aggregierten Zustand vor.

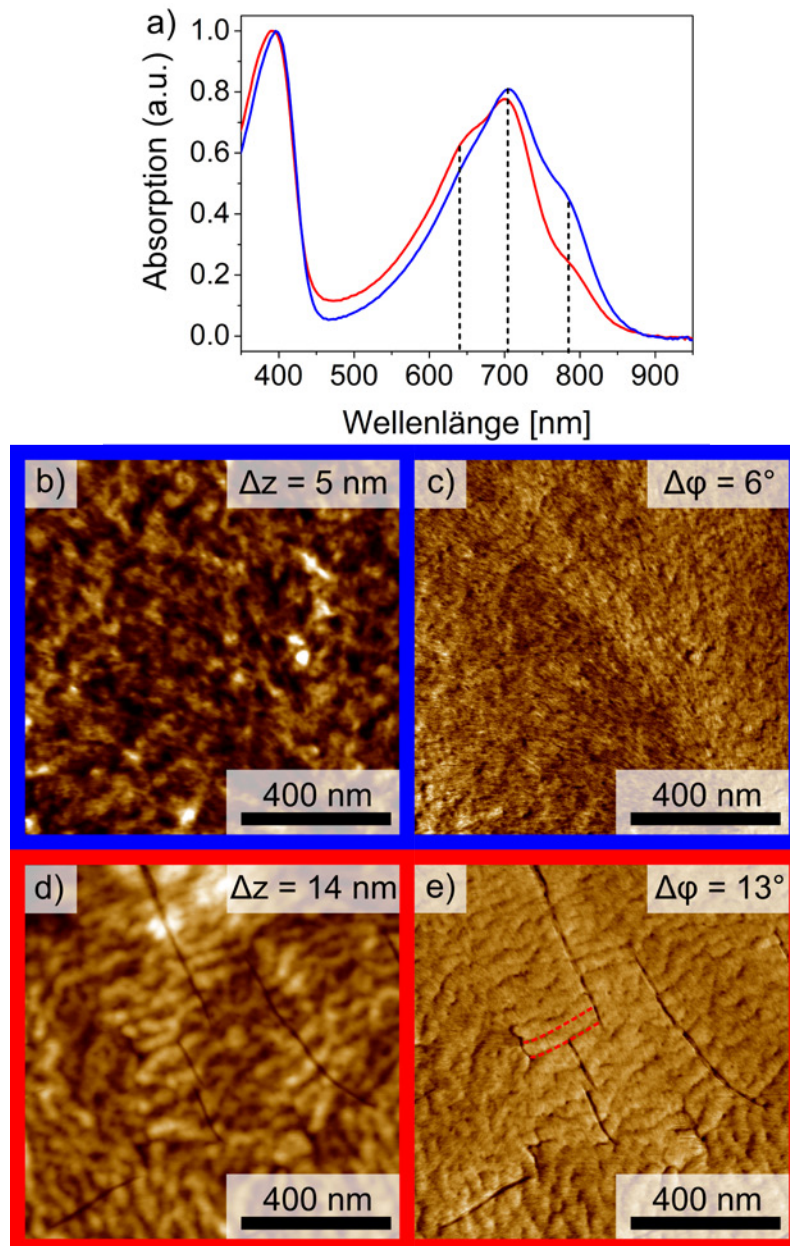
Die UV-vis Absorption des Films entspricht dem von Brinkmann et al. gefundenen Verhalten des Polymorphs Form I (vgl. Abbildung 4.6).<sup>[240]</sup> Es kann daher angenommen werden, dass die NDI- und die T2-Einheiten im Film so angeordnet sind, dass sie jeweils übereinander zur Deckung kommen (separierte Stapelung). Weiterhin kann angenommen werden, dass die Ketten im *Bulk* eine eher *face-on* Orientierung annehmen, da dies für schleuderbeschichtete P(NDI2OD-T2)-Filme typisch ist.<sup>[61,131,239]</sup> Mittels NEXAFS-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Polymerketten an der Filmoberfläche (Oberflächensensitivität  $\approx 3$  nm) eine eher *edge-on* Orientierung einnehmen, wobei hier keine Angaben zur Packung (Stapelung der Einheiten) gemacht werden können. Die Struktur des aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichteten P(NDI2OD-T2)-Films kann somit vorwiegend als die der schematischen Darstellung in Abbildung 4.5 e) angenommen werden. Aufgrund der vergleichsweise schnellen Filmbildung ist zu erwarten, dass die Ketten in einem ungeordneten Zustand vorliegen. Hierfür sprechen auch die breiten und wenig strukturierten UV-Vis Absorptionsbanden in Abbildung 4.9 a).

#### **Beeinflussung der Struktur durch Tempern**

DSC-Messungen an der verwendeten Polymercharge „RT-822-1“ ergeben jeweils zwei endotherme Maxima pro Heizlauf, Thermogramm siehe Abbildung A.1. Im ersten Heizlauf befindet sich das Hauptmaximum bei  $309^\circ\text{C}$  und bei ungefähr  $290^\circ\text{C}$  ein Nebenmaximum. Der Schmelzbereich im zweiten Heizlauf erstreckt sich über  $100\text{ K}$  von ungefähr  $220^\circ\text{C}$  bis  $320^\circ\text{C}$ . Das Hauptmaximum liegt bei  $304^\circ\text{C}$  und das Nebenmaximum bei ungefähr  $270^\circ\text{C}$ . In der Literatur finden sich für P(NDI2OD-T2) Maxima der endothermen Signale im Temperaturbereich zwischen  $280^\circ\text{C}$  und  $310^\circ\text{C}$ .<sup>[131,221,243]</sup> Bei der Übertragung des Temperaturverhaltens auf Polymerfilme ist anzumerken, dass DSC-Messungen am *Bulk* durchgeführt werden. Durch Oberflächeneffekte kann das Schmelzverhalten von Filmen davon abweichen.<sup>[259]</sup>

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Struktur dünner P(NDI2OD-T2)-Filme aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wurden die Filme am Beginn des Schmelzvorgangs ( $220^\circ\text{C}$ ) und nahe ( $300^\circ\text{C}$ ) des Schmelzpunkts getempert (Durchführung siehe Kapitel 3.2.5). Hierzu wurden die Filme mit einer Rampe

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.10:** a) Normierte UV-vis Absorptionsspektren eines aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichteten und anschließend bei 220 °C (blau) bzw. 300 °C (rot) getemperten P(NDI2OD-T2)-Films. Die vertikalen Linien dienen der Verdeutlichung der Absorptionsmaxima und -schultern. AFM b) + d) Höhen- bzw. c) + e) Phasenaufnahmen der getemperten Filme. Die rote Markierung in e) kennzeichnet ein exemplarisches Nanoband. Die Farben der Umrahmungen dienen der Zuordnung der Filme. Die entsprechenden ungetemperten Filme sind in Abbildung 4.9 beschrieben.

von 10 K/min auf die angegebene Temperatur gebracht und diese für 5 min gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit 0,5 K/min auf Raumtemperatur reduziert. Das Protokoll ist an Angaben der Literatur angelehnt.<sup>[131,258]</sup>

Die Abbildungen 4.10 b) und c) zeigen AFM-Höhen- bzw. Phasenaufnahmen des bei 220 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films. Die Filme weisen geringe Höhenunterschiede an der Oberfläche auf. Vor allem in der Phasenaufnahme ist eine fibrillare Struktur zu erkennen. Diese ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt als bei den nicht getemperten Filmen in Abbildung 4.9 c) und e). In der Literatur zeigen Filme aus P(NDI2OD-T2) mit ähnlichem Molekulargewicht ebenfalls Polymerfibrillen an der Oberfläche.<sup>[258]</sup> Die nach dem Tempern erhaltene Oberflächenmorphologie ist jedoch molekulargewichtsabhängig: in Filmen der höhermolekularen Charge „N2200“ fassen sich die Fibrillen bündelartig zusammen, wohingegen in Filmen von niedermolekularem P(NDI2OD-T2) diese fibrillare Struktur vollständig fehlt.<sup>[131]</sup> Es muss angemerkt werden, dass die in den Literaturstudien untersuchten Filme aus CB-Lösungen schleuderbeschichtet wurden.

Die Oberflächentextur von P(NDI2OD-T2)-Filmen, welche am Maximum des Schmelzendotherms (im Weiteren als Schmelzpunkt bezeichnet) getempert wurden, ist in den AFM-Aufnahmen 4.10 d) und e) dargestellt. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Filmen, besteht die Filmoberfläche aus Nanobändern (*nano-ribbons*, rote Markierung in Abbildung 4.10 e) mit einem Durchmesser zwischen 50 nm und 60 nm. In der Phasenabbildung 4.10 e) weisen diese Nanobänder zusätzlich eine Struktur senkrecht zu ihrer Längsachse auf. Des Weiteren finden sich Risse an der Filmoberfläche, welche ebenfalls senkrecht zur Längsachse der Bänder verlaufen. Diese Risse können durch Spannungen aufgrund der Reorientierung der Polymerketten am Schmelzpunkt entstehen (Umwandlung Form I zu Form II sowie *face-on* zu *edge-on*). Vergleichbare Oberflächentexturen wurden ebenfalls in den Arbeiten von Dr. Kim Tremel und Kollegen beobachtet.<sup>[131,258]</sup> Die Breite der Nanobänder scheint durch das verwendete Molekulargewicht beeinflusst zu sein. In Filmen aus „N2200“ ist die Breite der Bänder in etwa 60 nm, während in Filmen aus niedermolekularem P(NDI2OD-T2) die Nanobänder ungefähr 40 nm breit sind.<sup>[258]</sup> Andere konjugierte Polymere, wie das Polythiophenderivat Poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen (PBTBT)), weisen nach dem Tempern bei hohen Temperaturen ebenfalls eine bänderartige Struktur auf.<sup>[257,260]</sup>

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

In der Literatur ergaben Untersuchungen an getemperten P(NDI2OD-T2)-Filmen mittels TEM-ED, dass die Polymerketten senkrecht zur Längsachse und das  $\pi$ -Stacking entlang der Nanobänder ausgerichtet ist (*edge-on* Orientierung).<sup>[258]</sup> Zusätzlich konnte anhand der Elektronenbeugungsdaten bestimmt werden, dass in den am Schmelzpunkt getemperten P(NDI2OD-T2)-Filmen, das Polymorph Form II vorliegt.<sup>[131]</sup> Im Vergleich hierzu weisen die bei 220 °C getemperten Filme, eine *face-on* Orientierung der Polymerketten und Polymorph Form I auf.

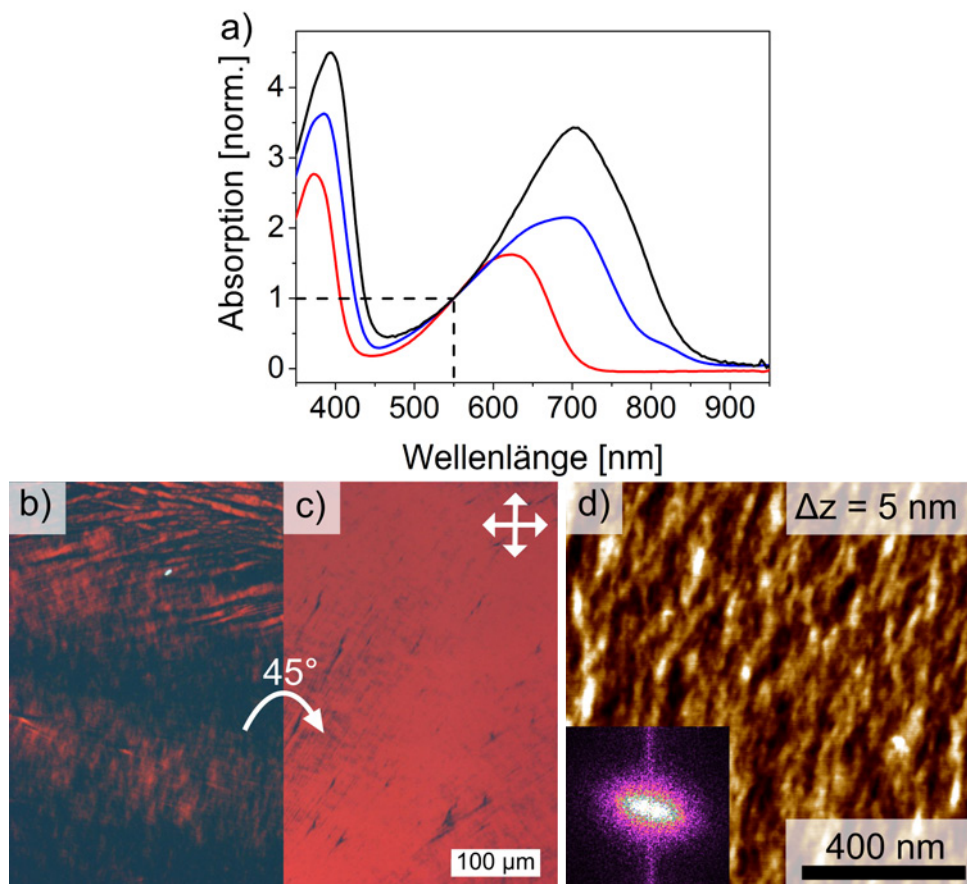
Beide Polymorphe lassen sich anhand ihres Absorptionsverhaltens unterscheiden.<sup>[131,240]</sup> Abbildung 4.10 a) zeigt UV-vis Absorptionsspektren bei 220 °C (blau) bzw. bei 300 °C (rot) getemperteter P(NDI2OD-T2)-Filme. Im Fall des bei 220 °C getemperten Films ist neben dem Maximum der CT-Bande bei 704 nm eine deutliche Schulter bei 780 nm zu erkennen. Die Intensität dieser Schulter ist bei dem nahe des Schmelzpunkts getemperten P(NDI2OD-T2)-Film reduziert und eine weitere Schulter bei ungefähr 640 nm tritt auf. Das Absorptionsverhalten entspricht dem Verhalten unterschiedlicher P(NDI2OD-T2)-Chargen der Literatur. Es lässt den Schluss zu, dass in den untersuchten Filmen beide Polymorphe durch Temperprozesse erzeugt werden können.

Zusätzlich wurde die Orientierung der Polymerketten an der Filmoberfläche in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. Christopher McNeill mittels NEXAFS-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung A.24). Analog zu dem Experiment an ungetemperten Filmen (Abbildung 4.9 d) wurde der Einfallswinkel des Röntgenstrahls während der Messungen variiert. Die Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente zur Normalen des Substrats  $\gamma$  konnten zu  $61,6 \pm 0,5^\circ$  bzw.  $61,5 \pm 0,4^\circ$  für die bei 220 °C bzw. 300 °C getemperten Filme bestimmt werden. Hieraus ergibt sich für beide Filme ein Neigungswinkel des konjugierten Systems zur Substratnormalen  $\alpha$  von ungefähr  $28,5^\circ$ . Dies entspricht einer *edge-on* Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten. Die Messungen sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Schuettfort et al., welche  $\alpha$  bei einem vergleichbaren Film zu  $29,8 \pm 0,5^\circ$  bestimmt und eine von Tempereinflüssen nahezu unabhängige Orientierung der Polymerketten an der Filmoberfläche beschrieben haben.<sup>[61]</sup>

Zusammenfassend kann die Morphologie getemperteter P(NDI2OD-T2)-Filme mit den schematischen Abbildungen in Abbildung 4.5 e) und f) beschrieben werden. Die bei 200 °C getemperte Probe weist im *Bulk* des Films eine *face-on*

Orientierung der Polymerketten und eine separierte Stapelung der NDI- bzw. T2-Einheiten (Polymorph Form I) auf. Im Gegensatz hierzu ist anzunehmen, dass der am Schmelzpunkt getemperte Film im *Bulk* eine gemischte Stapelung der NDI- bzw. T2-Einheiten (Polymorph Form II) und eine *edge-on* Orientierung der Ketten aufweist. Unabhängig davon wurde mittels NEXAFS-Spektroskopie gezeigt, dass die Polymerketten an der Filmoberfläche eine überwiegend *edge-on* Orientierung einzunehmen scheinen.

### Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie schleuderbeschichteter Filme



**Abb. 4.11:** a) Normierte UV-vis Absorptionsspektren eines aus einer 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichteten P(NDI2OD-T2)-Films (schwarz), sowie einer 3 mg/ml CB-Lösung (blau) und einer 3 mg/ml 1-CN-Lösung (rot). b) + c) POM-Aufnahmen und d) AFM-Höhenaufnahme des Films. Zwischen den Aufnahmen in b) und c) wurde der Film um  $45^\circ$  gedreht. d) unten links: Schnelle Fourier Transformation der Höhenaufnahme. Die zugehörige AFM-Phasenaufnahme ist in Abbildung A.18 gezeigt.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

Nachfolgend wird die Morphologie aus CB-Lösung schleuderbeschichteter P(NDI2OD-T2)-Filme beschrieben und mit Filmen aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen verglichen. Diese Filme werden in Kapitel 5 auf ihr elektrochemisches Verhalten hin untersucht, wobei auch der Einfluss der Filmmorphologie betrachtet wird. Weiterhin können Vergleiche zu aus CB-Lösungen gerakelten Filmen, Kapitel 4.1.5, gezogen werden.

Die Abbildungen 4.11 b) und c) zeigen POM-Aufnahmen eines P(NDI2OD-T2)-Films aus CB-Lösung. Zwischen den Aufnahmen wurde die Probe um  $45^\circ\text{C}$  gedreht. Die nahezu einheitliche Färbung, sowie deren Änderung durch Rotation der Probe weist auf ausgerichtete Polymerketten auf einer Fläche von ungefähr einem Quadratmillimeter hin. Die Ketten scheinen radial, beginnend bei der Rotationsachse während des Beschichtens hin zu den Kanten des Substrats, ausgerichtet zu sein.

Die hohe Anisotropie in den Filmen konnte mittels AFM-Aufnahmen, Abbildungen 4.11 d) und Anhang A.18, bestätigt werden. Entsprechend den Filmen aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung besteht die Oberfläche aus dünnen Nanofibrillen. Diese haben in der Abbildung eine einheitliche, vertikale Orientierung, was durch den ellipsoiden Reflex in der Schnellen Fourier Transformation (Abbildung 4.11 d), unten links) verdeutlicht wird. Anhand von Beobachtungen in der Literatur kann angenommen werden, dass die Ausrichtung der Polymerketten auf deren Aggregation in Lösung beruht.<sup>[253]</sup>

Das UV-vis Absorptionsverhalten des erhaltenen P(NDI2OD-T2)-Films (schwarz), sowie der 3 mg/ml Lösungen in CB (blau) bzw. 1-CN (rot) ist in Abbildung 4.11 a) gezeigt. Das Spektrum des Films weist strukturlose Maxima bei 400 nm und 700 nm auf, was dem Absorptionsverhalten eines Films aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung entspricht (vgl. Abbildung 4.9 a). Die CB-Lösung (blau) besitzt eine höhere Absorptionsintensität und absorbiert auch bei höheren Wellenlängen im Vergleich zur Lösung in 1-CN (rot). Grund hierfür ist die Aggregation der Ketten in Lösung, welche einen Anteil von  $\sim 30\%$  ausmacht. Im Vergleich hierzu sind in einer 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung  $\sim 26\%$  der Ketten aggregiert (siehe Tabelle 4.5). Die Unterschiede in der Größe der ausgerichteten Bereiche (Abbildung 4.9 b) gegen Abbildung 4.11 b) und c) scheinen hier weniger auf den Anteil der aggregierten Ketten zurückzuführen zu sein, als vielmehr auf die Geschwindigkeit der Filmbildung. Im Fall von Chlorbenzol führen niedriger Dampfdruck (Sdp:  $132^\circ\text{C}$ ) und langsames Schleudern



(1 000 rpm) zu einer langsameren Ausbildung des Films im Vergleich zu  $\text{CHCl}_3$  (Sdp:  $61\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 000 rpm).<sup>[254]</sup> Daher haben die aggregierten Ketten in CB-Lösung mehr Zeit zur Ausrichtung.

In der Literatur wurden ebenfalls beide Effekte von Luzio und Kollegen diskutiert.<sup>[253]</sup> Diese beobachteten in P(NDI2OD-T2)-Filmen eine Abhängigkeit zwischen Lösungsmittel der Ausdehnung der orientierten Bereiche. Filme aus Toluol oder Mesitylen Lösungen ergaben doppelbrechende Bereiche mit einer Ausdehnung über mehrere hundert Quadratmikrometer.<sup>[253]</sup> Im Gegensatz hierzu umfassten die orientierten Bereiche in Filmen aus Dichlorbenzol nur einige zehn Quadratnanometer und Lösungsmittelmischungen aus 1-CN und  $\text{CHCl}_3$  ließen keine ausgerichteten Bereiche beobachten.<sup>[253]</sup> Anhand eines Vergleichs der Siedetemperaturen wurde von Luzio et al. geschlussfolgert, dass für die Ausdehnung der ausgerichteten Bereiche vor allem der Aggregatanteil in den Lösungen verantwortlich ist.<sup>[253]</sup>

Zusammenfassend ergab der Vergleich von aus verschiedenen Lösungsmitteln (CB vs.  $\text{CHCl}_3$ ) hergestellten Filmen nur geringe Unterschiede in der Morphologie. Beide weisen eine aus Nanofibrillen aufgebaute Oberflächenmorphologie und ein nahezu identisches Absorptionsverhalten auf. Analog zu den Filmen aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung kann angenommen werden, dass die Filme aus CB-Lösung eine *face-on* Kettenorientierung unterhalb der Filmoberfläche und eine *edge-on* Orientierung an der Filmoberfläche besitzen. Der Hauptunterschied liegt in der Ausdehnung der ausgerichteten Bereiche. Der Einfluss von Temperprozessen auf die Morphologie schleuderbeschichteter Filme aus CB-Lösung wird in Kapitel 5.5 betrachtet.

#### 4.1.4. Einfluss von Aggregation auf den Temperprozess im Lösungsmitteldampf

Die Morphologie dünner P(NDI2OD-T2)-Filme kann mittels Lösungsmitteldampftemperaturen manipuliert werden. Neben der Charakterisierung der erhaltenen Morphologien liegt der Fokus auf dem Vergleich des Tempervorgangs verschiedener Polymere, z.B. P3HT (siehe Kapitel 1.5). Der apparative Aufbau des Experiments ist in Kapitel 3.2.5 beschrieben.

Tempern im Lösungsmitteldampf erlaubt die Morphologie eines dünnen Films kontrolliert zu modifizieren. Während die Methode bei Blockcopolymeren vor allem dazu eingesetzt wird Mikrophasenseparation zu induzieren, können bei

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

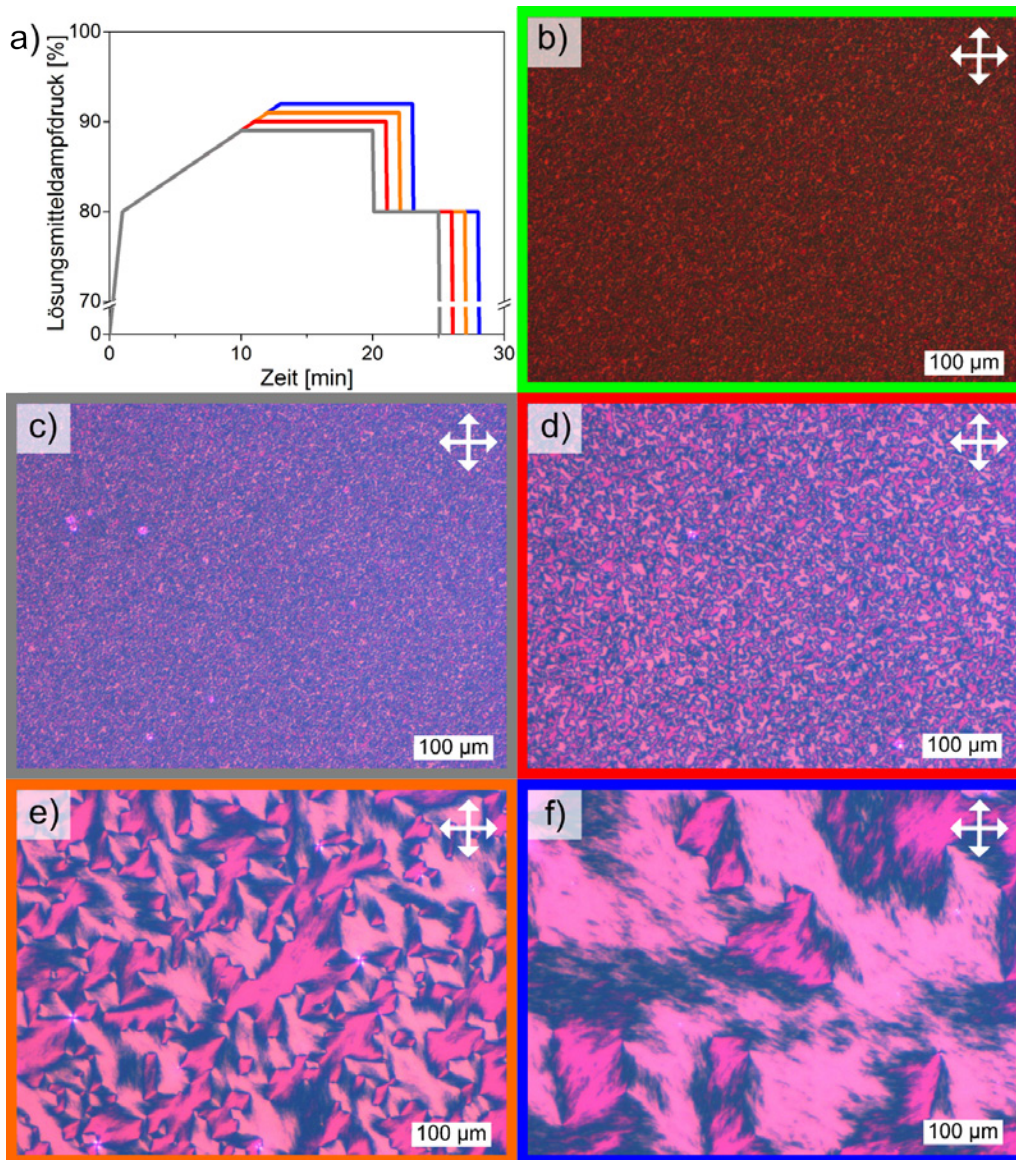
kleinen organischen Molekülen und Polymeren die Filme rekristallisiert werden.<sup>[158,162,185,261]</sup> Dies ist häufig begleitet von einer Erhöhung des Kristallisationsgrades.<sup>[158]</sup> Vorhergehende Arbeiten in der Arbeitsgruppe Ludwigs befassten sich mit der kontrollierten Kristallisation von Polymeren, wie P3HT oder PCPDTBT.<sup>[101,102,158,160]</sup> Hierzu wurden die schleuderbeschichteten Polymerfilme in guten Lösungsmitteln (CS<sub>2</sub> oder CB) gequollen und anschließend kristallisiert. In-situ UV-vis Absorptionsmessungen zeigten deutlich, dass die Polymerketten hierbei Zustand übergehen, der dem einer Lösung des Polymers entspricht (vgl. Abbildung 1.20 f).

Das Tempern dünner P(NDI2OD-T2)-Filme erfolgte in einer CHCl<sub>3</sub>-Dampfatosphäre, da hier, im Vergleich zu den anderen untersuchten Lösungsmitteln, die  $\pi$ -Wechselwirkungen bzw. Aggregation der Polymerketten sehr gering sind (Aggregatanteil 0,01 mg/ml-Lösung: 18 %, vgl. Kapitel 4.1.1.3). Anhand des Aggregationsverhaltens (geringere Aggregatanteile in Lösung) besser geeignet für die Rekristallisation wären vermutlich DCB, TCB oder 1-CN,<sup>[236]</sup> deren Einsatz aufgrund der hohen Siedepunkte nicht möglich war. Bei der Verwendung von CHCl<sub>3</sub> (Sdp: 61 °C) kann angenommen werden, dass der Stickstoffstrom bei 22 °C komplett gesättigt vorliegt. Die CHCl<sub>3</sub>-Dampfatosphäre wurde auf 22 °C temperiert, während das Substrat mit Hilfe eines Peltier-Elements bei 20 °C gehalten wurde.

##### **Gezielte Einstellung der Nukleationsdichte**

Die Abbildungen 4.12 c) bis f) zeigen POM-Aufnahmen von im CHCl<sub>3</sub>-Dampf getemperten P(NDI2OD-T2)-Filmen. Zum Vergleich ist eine typische POM-Aufnahme eines schleuderbeschichteten Films aus CHCl<sub>3</sub>-Lösung in Abbildung 4.12 b) dargestellt. Die Struktur dieses Films ist in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

Die im Lösungsmitteldampf getemperten Filme weisen sphärolith-artige Strukturen verschiedener Größenordnungen auf. Im Vergleich zu P3HT-Sphärolithen (vgl. Abbildung 1.20 c) ist hier kein komplett radiales Wachstum (< 360 °) zu finden. Nach der Nukleation erfolgt das Wachstum großteils entlang eines Kreischnitts. Während in Abbildung 4.12 c) die Ausdehnung der Strukturen nur auf wenige Quadratmikrometer beschränkt ist, finden sich in Abbildung 4.12 f) ausgerichtete Bereiche in der Größenordnung mehrerer 100 Quadratmikrometer. Die vier gezeigten Filme unterscheiden sich in der Herstellung durch den Lösungsmitteldampfdruck beim Quellen. Dieser steigt von c) (89 %) über d) (90 %)



**Abb. 4.12:** Einstellung der Nukleationsdichte in P(NDI2OD-T2)-Filmen, welche mittels Tempern im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf hergestellt wurden. a) Temperprotokolle mit verschiedenen Dampfdrücken während des Quellens (89 %: grau, 90 %: rot, 91 %: orange und 92 %: blau). Die Farben entsprechen den Umrandungen der POM-Aufnahmen der getemperten Filme in c) bis f). b) POM-Aufnahme eines aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung hergestellten Films. Die Färbung der POM-Aufnahmen ist durch nicht exakt senkrecht aufeinander stehende Polarisatoren zurückzuführen.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

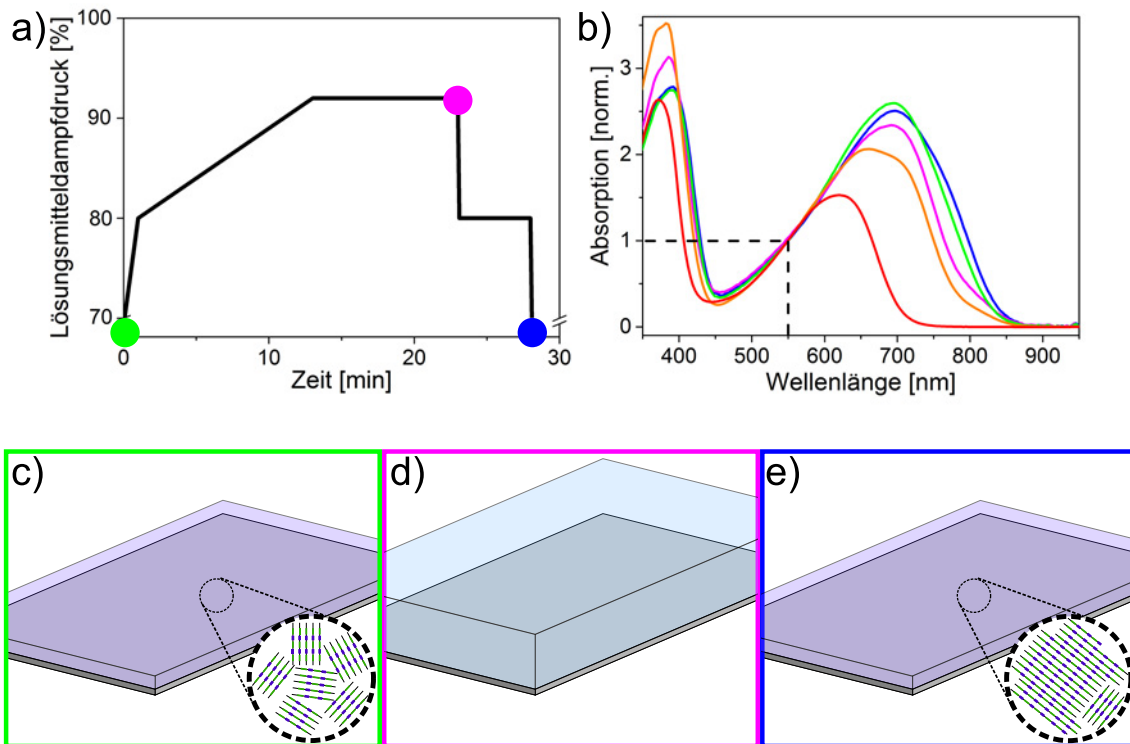
---

und e) (91 %) hin zu f) (92 %). Die zugehörigen Temperprotokolle sind in Abbildung 4.12 a) zu finden. Die Variation des Lösungsmitteldampfdrucks beim Quellen des Films erlaubt somit die präzise Einstellung der Größe der ausgerichteten Bereiche, wie ebenfalls in Abbildung A.11 zu sehen ist. Bei allen Filmen wurde der Lösungsmitteldampfdruck nach 10 min Quellen auf 80 % abgesenkt. Das bei P(NDI2OD-T2)-Filmen beobachtete Verhalten würde dem Selbstnukleierungsansatz in P3HT-Filmen entsprechen, bei welchem die Nukleationsdichte davon abhängt, wie viele Kristallite während der Quellphase aufgelöst werden (vgl. 1.20). Interessanterweise weist der bei 92,5 % gequollene Film eine deutlich erhöhte Nukleationsdichte auf (siehe Abbildung A.11 e). Dies ist vermutlich durch die beginnende Entnetzung des Films bedingt. Die in Abbildung 4.12 gezeigten Filme wurden auf SiO<sub>x</sub>-Substraten hergestellt. Filme auf Glassubstraten weisen nach dem Tempern im CHCl<sub>3</sub>-Dampf vergleichbare sphärolith-artige Strukturen auf, welche bei gleichbleibendem Protokoll etwas kleiner ausfallen (siehe Abbildung A.13). Dies ist vermutlich auf die geringere, effektive Unterkühlung des Films während des Tempervorgangs zurückzuführen, da die Glassubstrate dicker sind und eine geringere Wärmeleitfähigkeit besitzen ( $T_{\text{Dampf}} = 22\text{ °C}$ ,  $T_{\text{Peltier}} = 20\text{ °C}$ ).

In P3HT-Filmen ist zudem die Einstellung der Nukleationsdichte durch Veränderung des Lösungsmitteldampfdrucks während der Kristallisationsphase möglich (Abbildung 1.20 a).<sup>[158]</sup> Entsprechende Experimente an P(NDI2OD-T2)-Filmen, welche zuerst für 10 min bei 92 % Lösungsmitteldampfdruck gehalten und anschließend auf 50 % bzw. 0 % vermindert wurden, weisen nahezu keine Änderung in der Nukleationsdichte auf (siehe Abbildung A.12). Um den Temperprozess genauer zu untersuchen, wurden in-situ UV-vis Absorptionsmessungen durchgeführt.

##### **In-situ Verfolgung der UV-vis Absorption während des Tempervorgangs**

Abbildung 4.13 b) zeigt UV-vis Absorptionsspektren eines P(NDI2OD-T2)-Films während des Tempers im CHCl<sub>3</sub>-Dampf. Die Farben der Spektren entsprechen den Markierungen des in a) gezeigten Temperprotokolls. Zudem ist die Absorption von 3 mg/ml Lösungen in 1-CN (rot) und CHCl<sub>3</sub> (orange) dargestellt. Zu Beginn des Tempervorgangs entspricht die Absorption (grün) dem unstrukturierten Spektrum eines schleuderbeschichteten Films (siehe Abbildung 4.9 a). Der getemperte Film (blau) hat hierbei eine leicht bathochrome Verschiebung



**Abb. 4.13:** Tempern im CHCl<sub>3</sub>-Dampf eines aus 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung hergestellten P(NDI2OD-T2)-Films kombiniert mit in-situ UV-vis Absorptionsmessungen. a) Verlauf des Lösungsmitteldampfdrucks und b) Normierte UV-vis Absorptionsspektren während des Tempervorgangs, sowie einer 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung (orange) und einer 1-CN-Lösung (rot). c) bis e) Schematische Darstellung der Umordnung der Polymerketten während des Tempervorgangs. c) Schleuderbeschichteter Film aus 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung, d) Film im gequollenen Zustand und e) Film nach Tempern in CHCl<sub>3</sub>-Dampf Atmosphäre. Die Farben entsprechen den markierten Zeitpunkten in a). Der Verlauf der Absorptionsintensität am Maximum der CT-Bande ist im Anhang A.8 gezeigt.

der CT-Bande. Die Ursache hierfür könnte auf eine erhöhte Intensität der Schulter bei 790 nm und auf die Anwesenheit des Polymorphs Form I, Abbildung 4.5 e), zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den bei 220 °C getemperten Filmen ist die Ausprägung der Schulter geringer (vgl. Abbildung 4.10 a).

Interessanterweise unterscheidet sich die Absorption des gequollenen Films (magenta) nur geringfügig von der des trockenen Films (grün). In Abbildung A.8 ist der Verlauf der Absorptionsintensität bei 690 nm während des Temperprogramms dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass die Intensität der Bande im gequollenen Zustand ungefähr 90 % der Ausgangsintensität entspricht. Eine vergleichbare Absorption zur Lösung in 1-CN (rot, gelöste Ketten) wird nicht

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

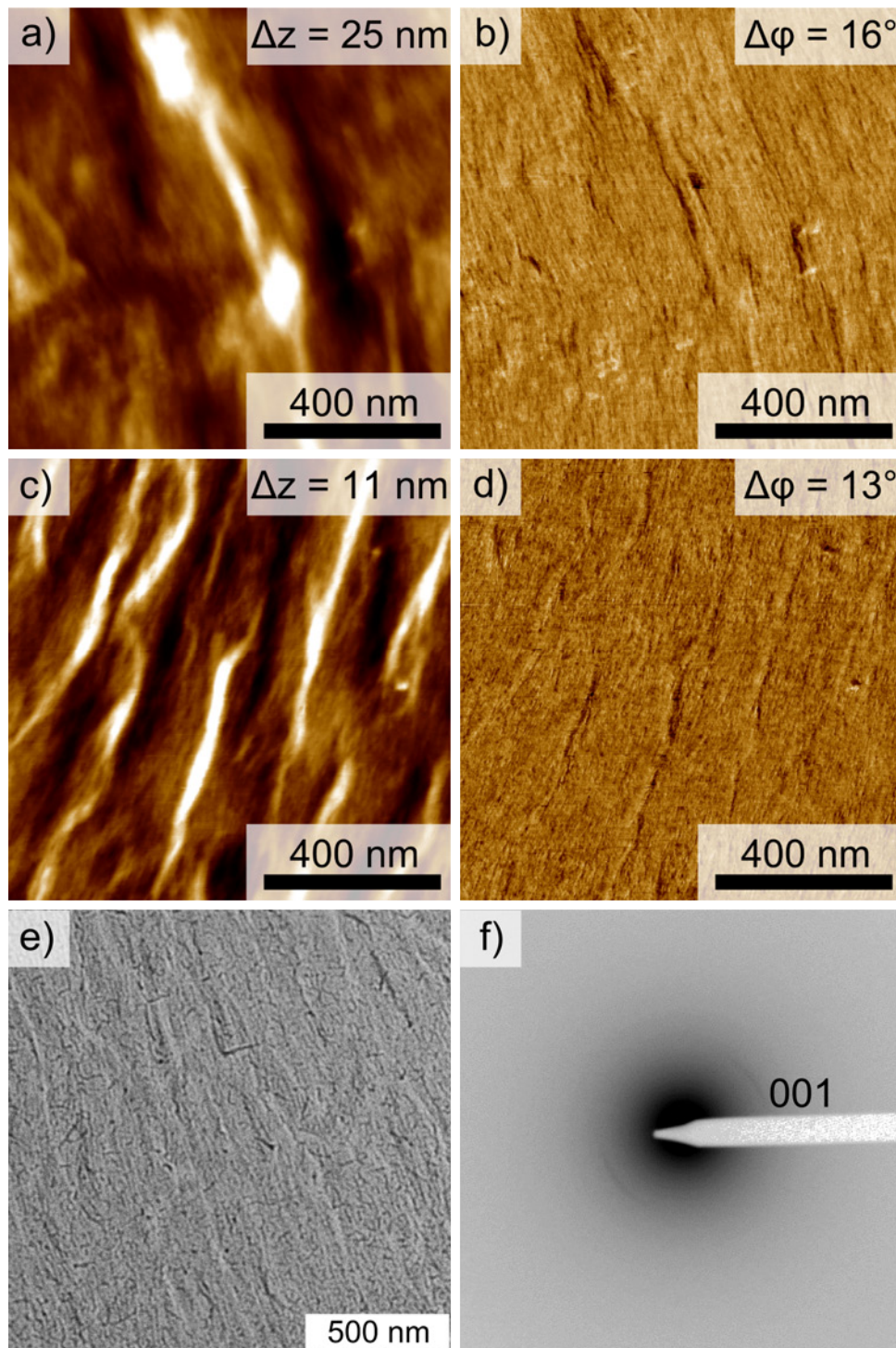
erreicht, wodurch angenommen werden kann, dass im gequollenen Zustand (magenta) aggregierte Ketten vorliegen. Hier unterscheidet sich das Verhalten von P(NDI2OD-T2)-Filmen drastisch von P3HT-Filmen, bei welchen die Polymerketten im gequollenen Zustand nahezu komplett gelöst vorliegen (siehe Abbildung 1.20 f).

Erklären lässt sich das Verhalten der P(NDI2OD-T2)-Filme während des Temperns im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf durch ihr Aggregationsverhalten. Dies ist in Abbildung 4.13 c) - e) schematisch veranschaulicht. Die Polymerketten scheinen auch im gequollenen Zustand des Films, aufgrund von Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme, aggregiert vorzuliegen (siehe Kapitel 4.1.1.3). Somit ist die Bildung der sphärolith-artigen Strukturen (Abbildung 4.13 e) vermutlich durch eine Umordnung der aggregierten Polymerketten bedingt. Wahrscheinlich ist, dass die Aggregate im gequollenen Film ausreichend Bewegungsfreiheit besitzen, um sich bedingt durch die Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme neu anzuordnen. Der Dampfdruck während des Quellen des Films scheint die Beweglichkeit der Aggregate zu beeinflussen und damit die Größe der Strukturen.

##### **Morphologie im Lösungsmitteldampf getemperter Filme**

Die Morphologie im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme wurde mittels AFM und TEM untersucht. Die Abbildungen 4.14 a) und b) zeigen AFM Höhen- und Phasenaufnahmen eines Films, welcher für 10 min bei 90 % Lösungsmitteldampf gequollen wurde (entsprechend Abbildung 4.12 d). In der Phasenaufnahme weist der Film vertikal ausgerichtete Fasern auf. Diese Fasern scheinen sich wiederum zu bündeln, was sich in größeren Höhenunterschieden im Vergleich zum ursprünglichen Film bemerkbar macht. Die Größe der ausgerichteten Bereiche ist dadurch ersichtlich, dass die Ausrichtung über die gesamte Aufnahme erhalten bleibt. Im ursprünglichen Film (vgl. Abbildung 4.9) liegen ausgerichtete Bereiche mit geringeren Dimensionen vor, welche Nanofibrillen an der Filmoberfläche aufweisen.

Um den Einfluss des Quelldampfdrucks zu untersuchen, sind in Abbildung 4.14 c) und d) die AFM Höhen- und Phasenaufnahmen eines bei 92 % Lösungsmitteldampf gequollenen P(NDI2OD-T2)-Films gezeigt (entsprechend Abbildung 4.12 f). Diese weisen ebenfalls einen faserartigen Aufbau und die Bündelung dieser Fasern auf. Sie besitzen einen geringeren Durchmesser, was sich in geringeren Höhenunterschieden an der Filmoberfläche widerspiegelt.



**Abb. 4.14:** Morphologie im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. a) - d) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen. Der Film in a) und b) wurde bei 90 % Lösungsmitteldampfdruck (Protokoll: 4.12 rot) und der Film in c) und d) bei 92 % (Protokoll: 4.12 blau) gequollen. e) TEM-Hellfeldaufnahme und f) TEM-ED des bei 92 % gequollenen Films.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

Zur genaueren Untersuchung der Struktur wurden TEM-Hellfeld- und Elektronenbeugungsexperimente an einem bei 92 % gequollenen P(NDI2OD-T2)-Film durchgeführt. Die Hellfeldaufnahme in Abbildung 4.14 e) zeigt eine, mit den AFM-Aufnahmen vergleichbare, faserartige Struktur des Films. Hier weisen die Bündel ebenfalls über die gesamte Aufnahme dieselbe Ausrichtung auf.

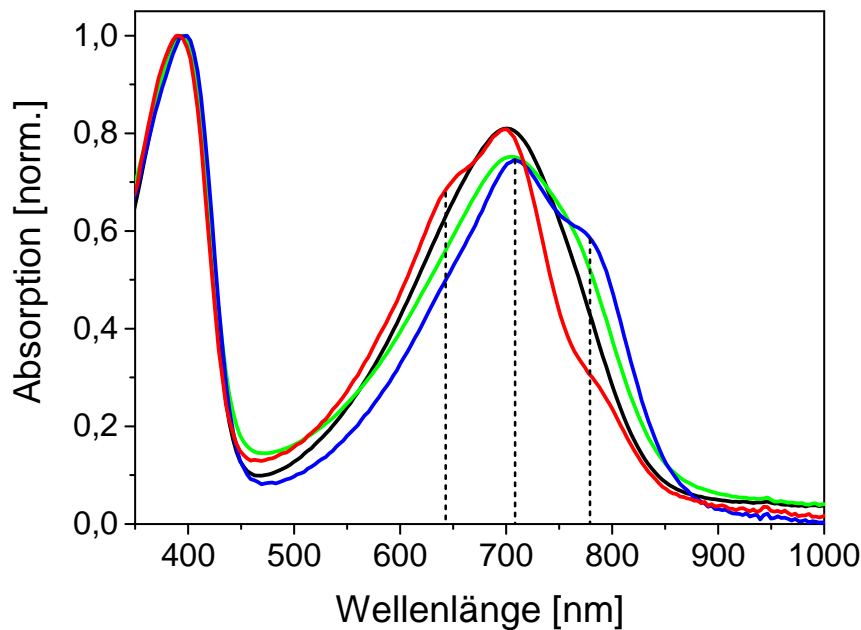
Das Elektronenbeugungsmuster des Films ist in Abbildung 4.14 f) zu finden. Erstaunlicherweise besteht das Muster aus einem einzigen Reflex bei  $13,7 \text{ \AA}$ . Dies lässt vermuten, dass die Filme einen sehr geringen Kristallisationsgrad (bzw. eine geringe Ordnung der Polymerketten) aufweisen. In diesem Punkt unterscheiden sie sich deutlich von anderen im Lösungsmitteldampf getemperten Polymerfilmen, bei welchen eine Erhöhung des Kristallisationsgrads beobachtet wird.<sup>[103,158]</sup> Im Fall des getemperten P(NDI2OD-T2)-Films besitzen die Polymerketten eine Vorzugsrichtung, wobei die Ordnung in den verbleibenden zwei Dimensionen deutlich geringer ist. Der Reflex bei  $13,7 \text{ \AA}$  kann vermutlich der Richtung des Polymerrückgrats (001) zugeordnet werden. In der Literatur finden sich hier Werte von  $13,97 \text{ \AA}$  bzw.  $13,8 \text{ \AA}$ .<sup>[131,240]</sup> Das Auftreten eines nur gering gebogenen Reflexes im Gegensatz zu einem isotropen Ring, deutet auf die Ausrichtung der Polymerketten entlang des Rückgrats hin. Aussagen, ob die Ketten eine *edge-on* oder *face-on* Orientierung einnehmen, können aufgrund fehlender Reflexe senkrecht zur Kettenrichtung nicht getroffen werden. Das Auftreten des (001)-Reflexes sowie das Absorptionsverhalten des getemperten Films (Abbildung 4.13 b) weisen darauf hin, dass die P(NDI2OD-T2)-Ketten hauptsächlich Polymorph Form I (separierte Stapelung von NDI- und T2-Einheiten) einnehmen. Dies ist für thermisch unbehandelte P(NDI2OD-T2)-Filme zu erwarten.<sup>[131,240]</sup>

#### **Temperaturabhängigkeit der Morphologie im Lösungsmitteldampf getemperter Filme**

Zur Erhöhung der Ordnung der Alkylseitenketten und des  $\pi$ -Stackings der im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperten P(NDI2OD-T2)-Filme, wurde die Abhängigkeit der Morphologie bezüglich verschiedener Temperprozesse untersucht. Die Filme wurden, analog zu den schleuderbeschichteten Filmen in Kapitel 4.1.3, bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw. nahe des Schmelzpunkts ( $310 \text{ }^\circ\text{C}$ ) getempert.

In Abbildung 4.15 sind die UV-vis Absorptionsspektren der getemperten Filme gezeigt. Der ausschließlich im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperte Film (grün) weist eine



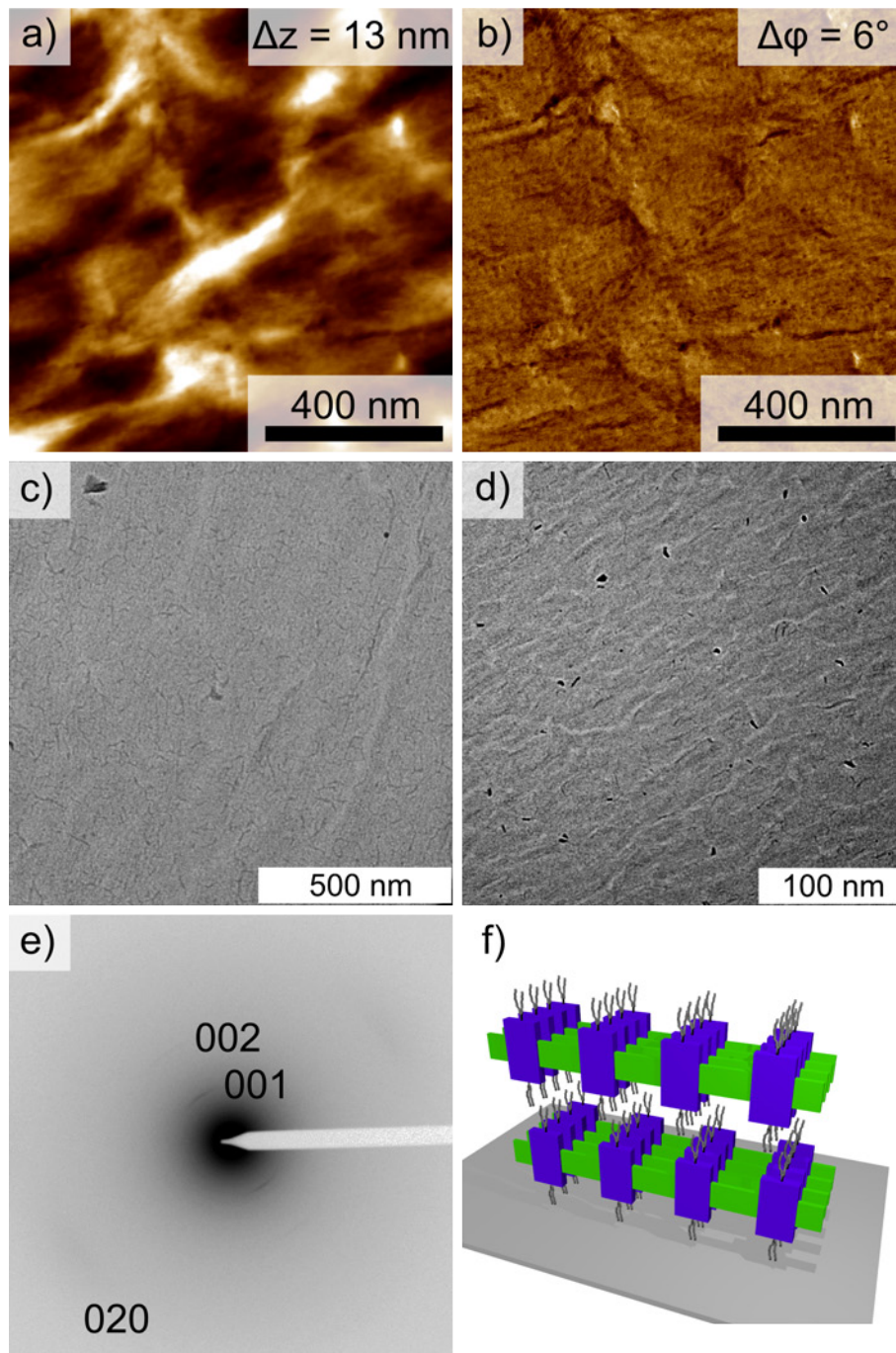


**Abb. 4.15:** Normierte UV-vis Absorptionsspektren aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichteter (schwarz) und im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperter (grün, blau, rot) P(NDI2OD-T2)-Filme. Anschließendes Tempern des Films bei 220 °C bzw. 310 °C führt zu den Spektren in blau bzw. rot. Thermisch unbehandelter Film: grün.

leichte Schulter bei 790 nm auf und entspricht dem in Abbildung 4.13 gezeigten Spektrum. Diese Schulter wird bei zusätzlichem Tempern bei 220 °C (blau) stärker ausgeprägt und entspricht dem Spektrum in Abbildung 4.10. Die Absorptionscharakteristika deuten auf das Vorhandensein von Polymorph Form I in den Filmen hin.<sup>[240]</sup> Im Gegensatz hierzu weist das Spektrum, des am Schmelzpunkt getemperten Films (rot), eine verminderte Absorptionsintensität bei 790 nm und eine Schulter bei ungefähr 640 nm auf. Diese stimmt mit dem Absorptionsverhalten von Polymorph Form II überein.

Die Morphologie der Filme wurde mit einer Kombination aus POM-, AFM- und TEM-Experimenten genauer untersucht. Die Ausdehnung der ausgerichteten Bereiche durch das Tempern bei 220 °C bleibt erhalten, wie aus der POM-Aufnahme in Abbildung A.14 zu entnehmen ist. In Abbildung 4.16 a) und b) sind AFM- Höhen- und Phasenaufnahmen eines bei 92 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen und bei 220 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films zu finden. Die Oberfläche des Films weist, analog zu den nicht der Temperaturbehandlung ausgesetzten Filmen, eine faserartige Struktur auf. Die Fasern scheinen hier weniger stark

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



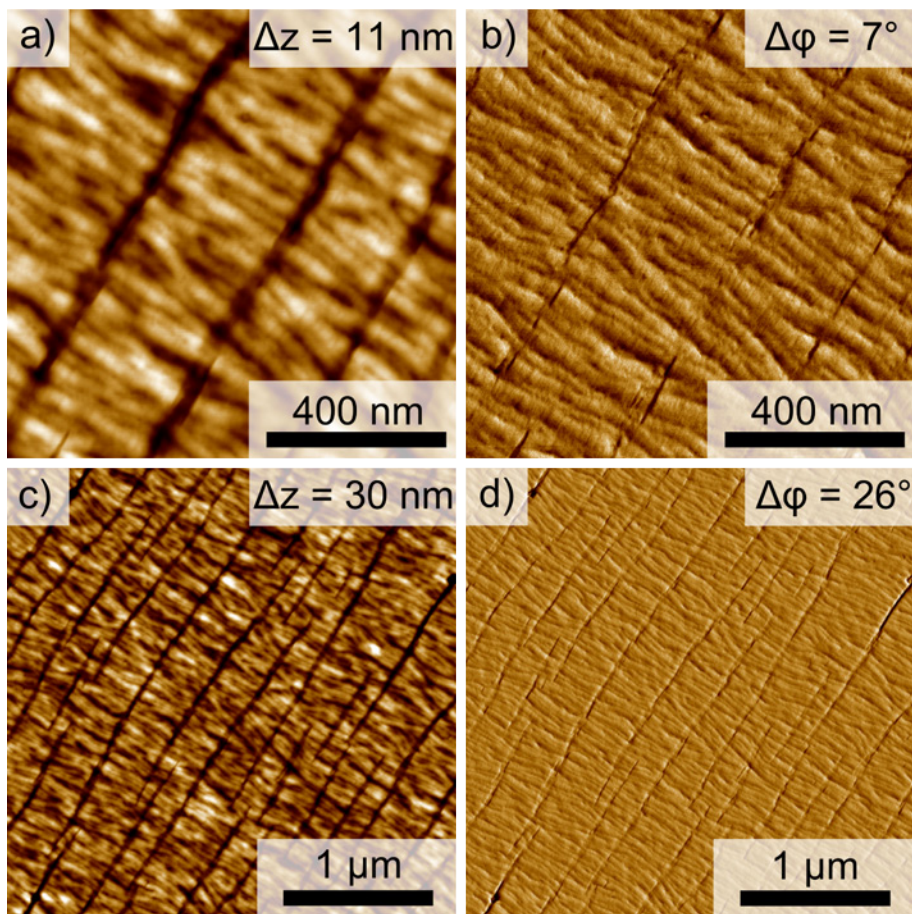
**Abb. 4.16:** Morphologie im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $220^\circ\text{C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Filme wurden bei 92 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollen (Protokoll: 4.12 blau). a) + b) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen, c) + d) TEM-Hellfeld-Aufnahmen und e) TEM-ED-Muster der Filme. f) Schematische Darstellung der Anordnung der Polymerketten. Die Morphologie eines bei 90 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen Films ist in Abbildung A.19 gezeigt.

ausgeprägt zu sein. Diese Struktur ist ebenfalls in den TEM-Hellfeldaufnahmen in 4.16 c) und d) zu finden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Film auch unterhalb der Oberfläche diese faserartige Struktur besitzt. Wie in Abbildung 4.16 d) zu erkennen ist, besitzen die Fasern eine Vorzugsrichtung, sind aber nicht komplett geordnet. Eine vergleichbare Morphologie findet sich in Filmen, welche bei 90 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollen und bei  $220^\circ\text{C}$  getempert wurden, Abbildung A.19.

Die genaue Anordnung der P(NDI2OD-T2)-Ketten wurde mit TEM-ED untersucht. In Abbildung 4.16 e) ist das Elektronenbeugungsmuster des bei  $220^\circ\text{C}$  getemperten Films gezeigt. Es weist Reflexe erster und zweiter Ordnung in Richtung der Polymerketten ( $00l$ ), sowie in Richtung des  $\pi$ -Stackings ( $0k0$ ) auf. Die schwach ausgeprägte Biegung der Reflexe bestätigt die in den AFM- und TEM-Hellfeldaufnahmen beobachtete Vorzugsrichtung der Fasern. Mittels defokussierter Elektronenbeugung konnte zudem gezeigt werden, dass die Längsrichtung der Fasern der Kettenrichtung entspricht. Weiterhin kann auf eine *edge-on* Orientierung der Polymerketten geschlossen werden, da auch bei einer Verkipfung der Probe während der Messung keine Reflexe der ( $h00$ )-Richtung auftreten. Das Tempern im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf induziert somit ein Wechsel in der Kettenorientierung von *face-on* (nach der Schleuderbeschichtung) zu *edge-on*. In der Literatur wurde über eine *edge-on* Orientierung der Ketten mittels Langmuir-Schäfer-Beschichtung berichtet.<sup>[249,250]</sup> Hier wurde jedoch nicht näher auf die Polymorphie des Systems eingegangen. Die Reflexe bei  $13,9 \text{ \AA}$  ( $001$ ) und bei  $7,0 \text{ \AA}$  ( $002$ ) stimmen mit Abmessungen in der Literatur überein ( $13,97 \text{ \AA}/13,8 \text{ \AA}$  ( $001$ ) und  $7,01 \text{ \AA}/7,01 \text{ \AA}$  ( $002$ )).<sup>[240,258]</sup> Alle erhaltenen Distanzen sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Das Auftreten der  $001$ - und  $002$ -Reflexe verfestigt die Annahme, dass in den bei  $220^\circ\text{C}$  getemperten Filmen hauptsächlich Polymorph Form I vorliegt. Die NDI- und T2-Einheiten stehen deckungsgleich, in einer *edge-on* Orientierung, voreinander (separierte Stapelung). Dies ist in Abbildung 4.16 f) schematisch dargestellt.

Beim Vergleich der beiden Temperaturprotokolle sollte beim Tempern am Schmelzpunkt die Freiheit der Polymerketten für eine Reorganisation am größten sein. Die POM-Aufnahmen in Abbildung A.15 zeigen, dass die Größenordnung der orientierten Bereiche während des Temperprozesses erhalten bleibt. Die Ketten scheinen nicht in eine isotrope Schmelze übergehen zu können, da vermutlich deren Viskosität zu hoch und die Zeit (5 min bei  $310^\circ\text{C}$ ) zu kurz ist.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.17:** Oberflächentextur im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $310^\circ\text{C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. a) - d) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen eines bei 92 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen Films (Protokoll: 4.12 blau). Vergleichbare Experimente sind in Abbildung A.20 zu finden.

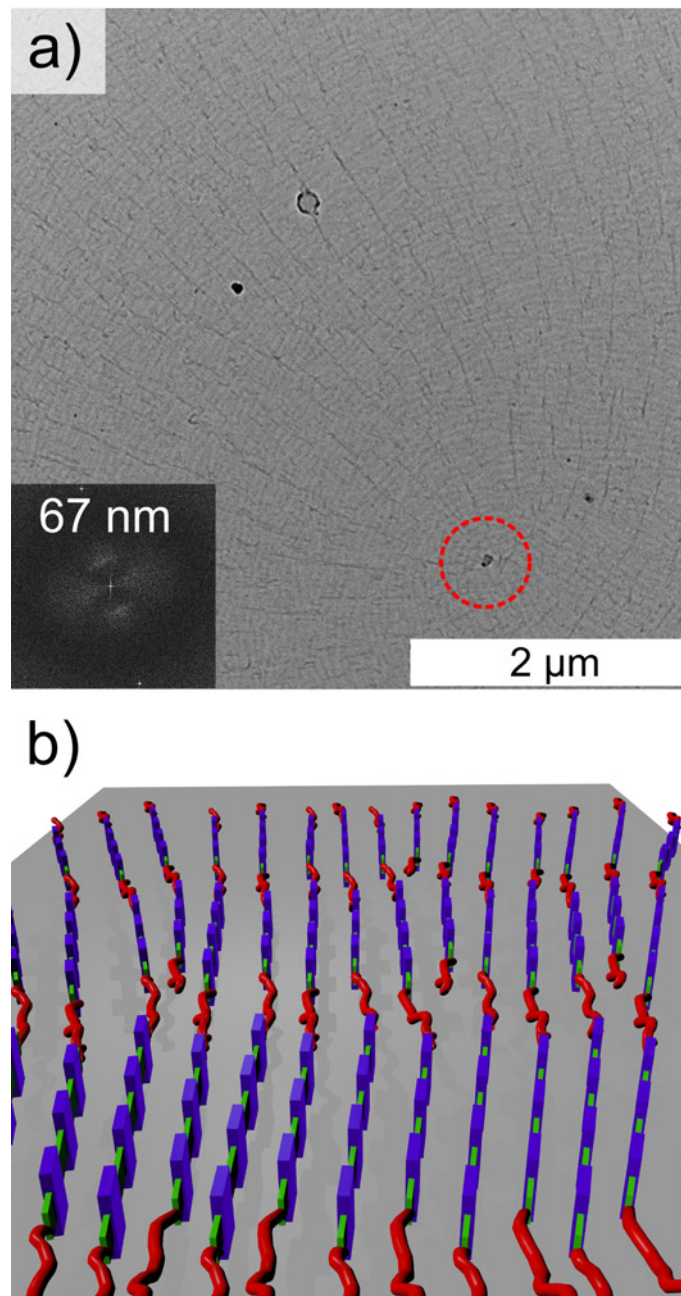
Jedoch findet eine Änderung der Oberflächenmorphologie statt, wie aus den AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.17 a) - d) ersichtlich ist. Die gezeigten Filme wurden bei 92 % für 10 min im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getempert (entsprechend: 4.12 blau) und anschließend einer Temperatur von  $310^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Die Filmoberfläche besteht aus Nanobändern mit einer Dicke im Bereich von 50 nm bis 70 nm. Senkrecht zu den Bändern befinden sich Risse an der Filmoberfläche, welche sich bis zu mehreren Mikrometern erstrecken. Bei genauerer Betrachtung der Phasenaufnahme in Abbildung 4.17 b) ist eine weitere Struktur senkrecht zu den Nanobändern zu erkennen. Diese liegt in der Größenordnung weniger Nanometer. Die Bildung von Nanobändern beim Tempern am Schmelzpunkt wurde ebenfalls für schleuderbeschichtete P(NDI2OD-T2)-Filme beobachtet (siehe Kapitel 4.1.3). Außerdem besteht eine Übereinstimmung mit Daten der Literatur,

wo unter anderem der Einfluss des Molekulargewichts auf Durchmesser/Breite und Länge der Bänder untersucht wurden.<sup>[131,240,258]</sup> Bei zunehmendem Molekulargewicht wurden auch breitere Bänder beobachtet.

Die bänderartige Morphologie ist ebenfalls in der TEM-Hellfeldaufnahme eines bei 90 % CHCl<sub>3</sub>-Dampf gequollenen Films, Abbildung 4.18 a), zu erkennen. Durch schnelle Fourier-Transformation eines Ausschnitts der Aufnahme konnte der Durchmesser der Bänder zu ungefähr  $67 \pm 5$  nm bestimmt werden. Weiterhin ist in der unteren, rechten Ecke der Nukleationspunkt der sphärolith-artigen Struktur zu erkennen, roter Kreis in Abbildung 4.18 a). Aus der Hellfeldaufnahme ist ersichtlich, dass es sich hierbei wahrscheinlich um einen Staubpartikel und damit um eine heterogene Nukleation handelt. Von diesem Punkt aus setzen sich die Risse im Halbkreis radial fort. Dies stimmt mit den POM-Aufnahmen überein, welche keine komplett runden Sphärolithe aufweisen.

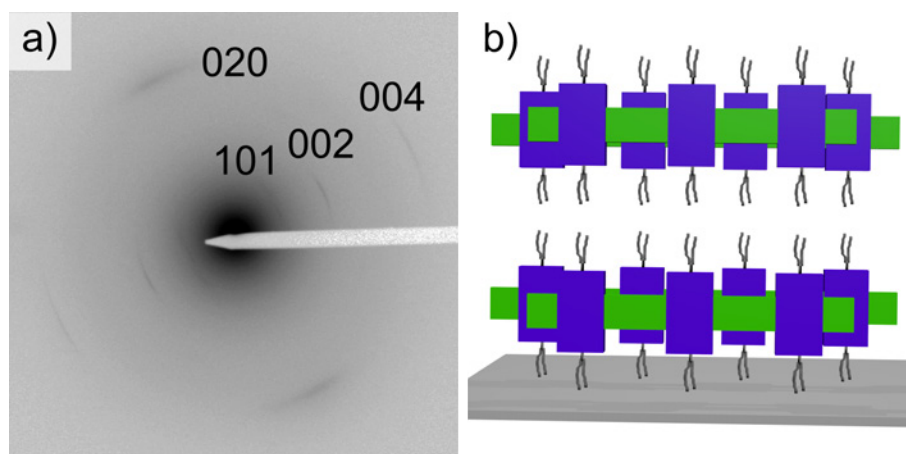
Der Vergleich fokussierter und defokussierter Elektronenbeugungsexperimente (Abbildung A.20 e) und f) erlaubt die Zuordnung der Kettenrichtung mit der Ausrichtung der Risse an der Oberfläche. Die P(NDI2OD-T2)-Ketten liegen somit senkrecht zu den Nanobändern. Hieraus ergibt sich, dass die Polymerketten radial in den sphärolith-artigen Strukturen ausgerichtet sind. Diesbezüglich unterscheiden sie sich deutlich von klassischen P3HT-Sphärolithen, in welchen die Polymerketten senkrecht zur Wachstumsrichtung des Sphäroliths angeordnet sind (vgl. Kapitel 1.5).<sup>[130,158]</sup> P3HT verhält sich analog zu der überwiegenden Mehrheit Polymersystemen, wie beispielweise Polyethylen, welche eine Kettenausrichtung tangential zum Radius in Sphärolithen aufweisen.<sup>[165,262]</sup> Dies ist dem Wachstumsmechanismus dieser Strukturen geschuldet. Lamellen wachsen in radialer Richtung, wobei die Ketten senkrecht zur Wachstumsrichtung orientiert werden.<sup>[262]</sup> Abweichungen hiervon können bei der Verzweigung von Lamellen entstehen. Beispielsweise wurden an Sphärolithen von isotaktischem Polypropylen tangential Verzeigungen beobachtet, so dass hier ein Anteil der Polymerketten radial zum Sphärolithen vorliegen.<sup>[263]</sup>

Ferner kann der Kontrast zwischen den einzelnen Nanobändern in der TEM-Hellfeldaufnahme 4.18 a) durch die Abfolge von amorphen und kristallinen Bereichen im Polymerfilm erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass innerhalb der Bänder die P(NDI2OD-T2)-Ketten kristallin vorliegen und sich zwischen den Bändern amorphe Bereiche mit Kettenenden und Fehlstellen befinden. Eine



**Abb. 4.18:** Morphologie im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $310^\circ\text{C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. a) TEM-Hellfeld-Aufnahme eines bei 90%  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen Films (Protokoll: 4.12 rot). Der Nukleationskeim befindet sich innerhalb des roten Kreises. Die Schnelle Fourier-Transformation wurde an der oberen, rechten Ecke der Hellfeldaufnahme durchgeführt. b) Schematische Darstellung der Morphologie des Films mit amorphen (roten) und kristallinen (grün-violetten) Bereichen. Vergleichbare Experimente sind in den Abbildungen A.20 und A.21 zu finden.

Rückfaltung der Ketten ist aufgrund ihrer Steifigkeit höchst unwahrscheinlich und wurde auch in anderen Experimenten nicht beobachtet.<sup>[131,240]</sup> Die radiale Anordnung der Polymerketten, sowie die Abfolge von amorphen (rot) und kristallinen (grün-violett) Bereichen in den sphärolithischen Strukturen ist in Abbildung 4.18 b) schematisch dargestellt.



**Abb. 4.19:** a) TEM-Elektronenbeugungsmuster eines bei 90 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen (Protokoll: 4.12 rot) und anschließend bei 310 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films. Das Beugungsmuster eines bei 92 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen Films ist in Abbildung A.21 gezeigt. b) Schematische Darstellung der Anordnung der Polymerketten.

Die Anordnung der P(NDI2OD-T2)-Ketten in, im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und bei 310 °C getemperten, Filmen wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Amer Hamidi-Sakr und Dr. Martin Brinkmann mittels Elektronenbeugungsexperimenten näher untersucht. Das Elektronenbeugungsmuster in Abbildung 4.19 a) weist vor allem Reflexe der Kettenrichtung ( $00l$ ) und des  $\pi$ -Stackings ( $0k0$ ) auf. Demzufolge kann auf eine *edge-on* Orientierung der Polymerketten des Films geschlossen werden. Diese Orientierung ist typisch für am Schmelzpunkt getemperte Filme<sup>[131,251]</sup> (vgl. Kapitel 4.1.1.4 und 4.1.3). Sie wird durch das Tempern im Lösungsmitteldampf induziert und bleibt während der Temperaturbehandlung erhalten. In Richtung des Kettenrückgrats finden sich Reflexe bei 7,0 Å (002) und bei 3,5 Å (004). Diese stimmen mit literaturbekannten Beugungsmustern überein (7,1 Å (002) und 3,56 Å (004)).<sup>[240]</sup> Alle Reflexe sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Das Fehlen von ungeraden Reflexen entlang der Kettenrichtung und das Auftreten des 101-Reflexes sind deutliche Indizien für das Vorhandensein von Polymorph Form II. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Absorptionsverhalten des Films (Ab-

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

**Tab. 4.6:** Aus Elektronenbeugungsmustern erhaltene Abstände  $d_{hkl}$  im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Filme wurden direkt nach dem Lösungsmitteldampftempnen (RT) oder nach anschließendem Tempern bei 220 °C bzw. 310 °C vermessen. Die Werte sind aus den Beugungsmustern in den Abbildungen 4.14, 4.16 und 4.19 entnommen.

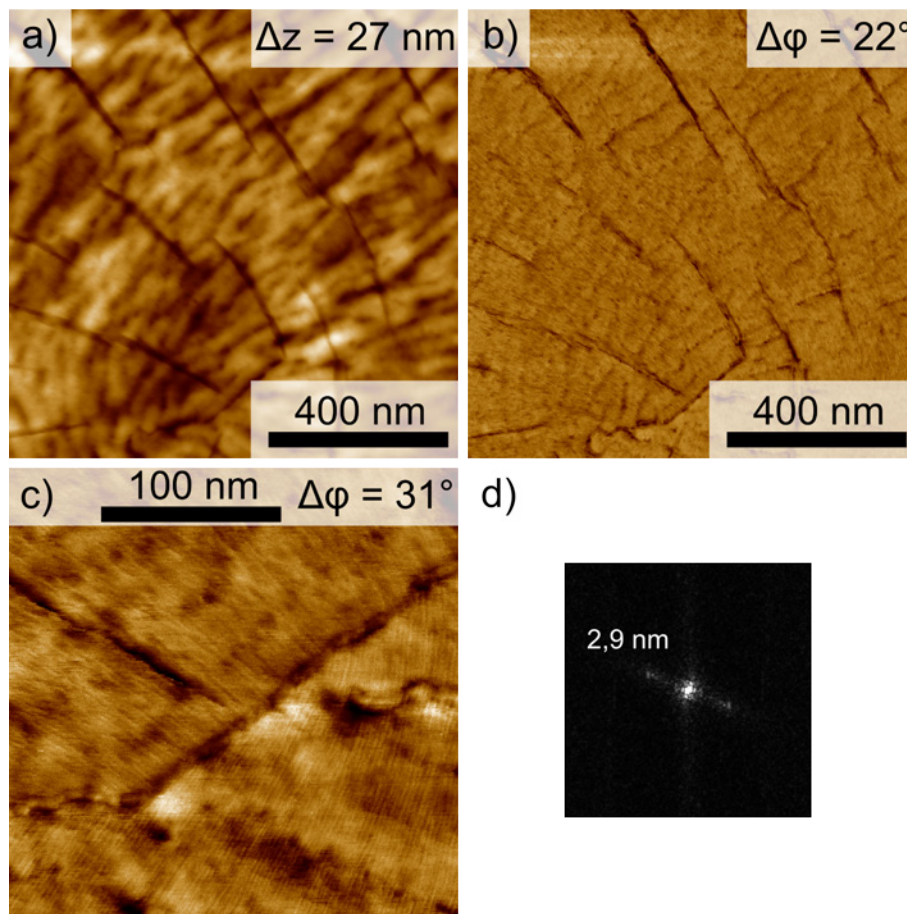
Reflex ( $hkl$ )	$d_{hkl}$ , RT [Å]	$d_{hkl}$ , 220 °C [Å]	$d_{hkl}$ , 310 °C [Å]
001	13,7	13,9	-
101	-	-	13,6
002	-	7,0	7,0
004	-	-	3,5
020	-	4,0	3,9

bildung 4.15). Die NDI- und T2-Einheiten benachbarter Polymerketten liegen somit gegeneinander verschoben vor. Eine schematische Darstellung dieser Anordnung ist in Abbildung 4.19 b) gegeben.

Im Hinblick auf den Einfluss des  $\text{CHCl}_3$ -Dampfdrucks während des Quellens kann geschlossen werden, dass die Polymorphie der erhaltenen P(NDI2OD-T2)-Filme ausschließlich durch die Temperatur während des Temperschnitts bestimmt wird. Der  $\text{CHCl}_3$ -Dampfdruck scheint nur die Ausdehnung der orientierten Bereiche, die Oberflächenmorphologie (AFM) und die Kettenorientierung (*edge-on* gegen *face-on* nach Schleuderbeschichtung) zu beeinflussen (vgl. Experimente an unterschiedlich getemperten Filmen in den Abbildungen A.20 und A.21).

In Kapitel 4.1.3 wurde gezeigt, dass sich die Morphologie der Filmoberfläche (insbesondere die Kettenorientierung) von den darunter liegenden Schichten unterscheiden kann. Während der *Bulk* eine Transformation der Orientierung von *face-on* zu *edge-on* eingeht, lässt sich an der Filmoberfläche keine Änderung der *edge-on* Orientierung beobachten. In Abbildung 4.20 a) - c) sind AFM Höhen- und Phasenaufnahmen eines bei 89 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen, bei 80 % kristallisierten und bei 310 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films gezeigt. Die Morphologie entspricht den in Abbildung 4.17 beschriebenen Filmen mit Nanobändern, welche durch Risse senkrecht zur Längsachse geteilt werden. Interessanterweise konnte hier die Struktur innerhalb der Bänder näher untersucht werden. In der Phasenaufnahme 4.20 c) ist eine Vergrößerung der unteren, rechten Ecke der Aufnahmen a) und b) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Korngrenze, welche in der Mitte der Abbildung diagonal verläuft. Zusätzlich ist die Struktur





**Abb. 4.20:** a - c) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen eines bei 89 %  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollenen (Protokoll: 4.12 grau) und anschließend bei 310 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films. d) Schnelle Fourier-Transformation der unteren, rechten Ecke von c).

innerhalb der Nanobänder besonders gut sichtbar. Senkrecht zur Längsachse der Bänder sind dünne Fasern mit einem Abstand von ungefähr 2,9 nm zu erkennen (Schnelle Fourier-Transformation, Abbildung 4.20 d). Die Größenordnung dieser Strukturen ist vergleichbar mit den Abständen der Elementarzelle.<sup>[240]</sup> Sollten, wie in vergleichbar getemperten, schleuderbeschichteten Filmen, die Ketten eine *edge-on* Orientierung einnehmen, dann wären diese Strukturen aus mehreren (ungefähr 3) dieser Ketten aufgebaut. Hiergegen würde die gleichmäßige Dicke der Strukturen sprechen. Eine weitere Erklärung könnte eine *face-on* Orientierung der Ketten an der Filmoberfläche darstellen. Die Distanz der Elementarzelle entlang der Alkylseitenketten (100) beträgt bei P(NDI2OD-T2) 2,47 nm.<sup>[240]</sup> Dies stimmt in etwa mit den, aus der Phasenaufnahme entnommenen, 2,9 nm überein. Der Phasenkontrast würde hier durch Unterschiede in der Wechselwir-

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

kung der Spitze mit dem Kettenrückgrat bzw. den Alkylseitenketten entstehen. Eine Aufklärung dieser Beobachtung könnte in Folgearbeiten mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie erfolgen.

#### Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass, während des Temperns im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf, eine Umordnung der Ketten in P(NDI2OD-T2)-Filmen induziert wird. Es entstehen sphärolith-artige Strukturen deren Ausdehnung, durch die Wahl des Dampfdrucks beim Quellen, über mehrere 100 Quadratmikrometer eingestellt werden kann. In-situ UV-vis Absorptionsexperimente während des Tempervorgangs konnten zeigen, dass hierbei die Polymerketten nicht komplett gelöst vorliegen, sondern in einem aggregierten Zustand. Die Bildung der sphärolith-artigen Strukturen beruht daher auf einer Umorientierung der Aggregate, vermutlich aufgrund der Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme.

**Tab. 4.7:** Übersicht über Polymorphe sowie Kettenorientierungen schleuderbeschichteter und im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme in Abhängigkeit verschiedener Temperbedingungen. Es wurde die Morphologie der Filmoberfläche und im *Bulk* untersucht (n.B.: nicht bestimmt bzw. Bestimmung nicht möglich). Eine Bestimmung des Polymorphs an der Filmoberfläche ist mittels NEXAFS nicht möglich.

Temperbedingung	schleuderbeschichtet		im $\text{CHCl}_3$ -Dampf getempert	
	Oberfläche	<i>Bulk</i>	Oberfläche	<i>Bulk</i>
nicht getempert	<i>edge-on</i>	n.b. Form I	n.b.	n.b. Form I
220 °C	<i>edge-on</i>	<i>face-on</i> Form I	n.b.	<i>edge-on</i> Form I
310 °C	<i>edge-on</i>	<i>edge-on</i> Form II	<i>face-on</i> <sup>a</sup>	<i>edge-on</i> Form II

<sup>a</sup> Hinweise aus AFM-Aufnahmen

Untersuchungen zur Morphologie im Lösungsmitteldampf getemperter Filme ergaben, trotz Vorzugsrichtung der Polymerkettenrückgrate, eine geringe Ordnung in Richtung der Alkylseitenketten und der  $\pi$ -Systeme (bei insgesamt geringem Kristallisationsgrad). Erst das Tempern der P(NDI2OD-T2)-Filme bei erhöhten Temperaturen vergrößert die Ordnung in den Filmen und lässt eine eindeutige Bestimmung des Polymorphs zu. Eine Übersicht über die erhaltenen

Polymorphe und Kettenorientierungen verschieden präparierter Filme ist in Tabelle 4.7 gegeben. Analog zu schleuderbeschichteten Filmen kann Polymorph Form II nur durch Tempern nahe des Schmelzpunkts erzeugt werden, während sich Polymorph Form I bei niedrigeren Temperaturen ausbildet. Die Polymerketten liegen bei beiden Temperaturprotokollen in einer *edge-on* Orientierung vor. Hier unterscheidet sich die bei 220 °C getemperte Probe, vom Verhalten des, bei gleicher Temperatur getemperten, schleuderbeschichteten Films. Eine genauere Untersuchung der Filmoberfläche erlaubte die Vermutung einer *face-on* Orientierung der Ketten.

Innerhalb der sphärolith-artigen Strukturen besitzen die P(NDI2OD-T2)-Ketten eine radiale Ausrichtung. Hier unterscheiden sie sich deutlich von P3HT-Sphärolithen, in welchen die Polymerketten senkrecht zum Radius ausgerichtet sind. TEM-Messungen ergaben zudem, dass die Nukleation der Polymerketten hauptsächlich heterogen stattfindet. Aus den Experimenten konnte weiterhin entnommen werden, dass die Ketten sich zu kristallinen Bändern zusammenfügen, welche durch amorphe Bereiche voneinander getrennt sind.

Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Morphologie und Ladungstransport konnten nicht durchgeführt werden. Die Anwesenheit von Goldelektroden auf Substraten stört die Ausbildung der sphärolith-artigen Strukturen, womit diese nicht in *bottom-contact* Transistoren eingebracht werden konnten.

##### 4.1.5. Hoch anisotrope P(NDI2OD-T2)-Filme mittels Rakeln

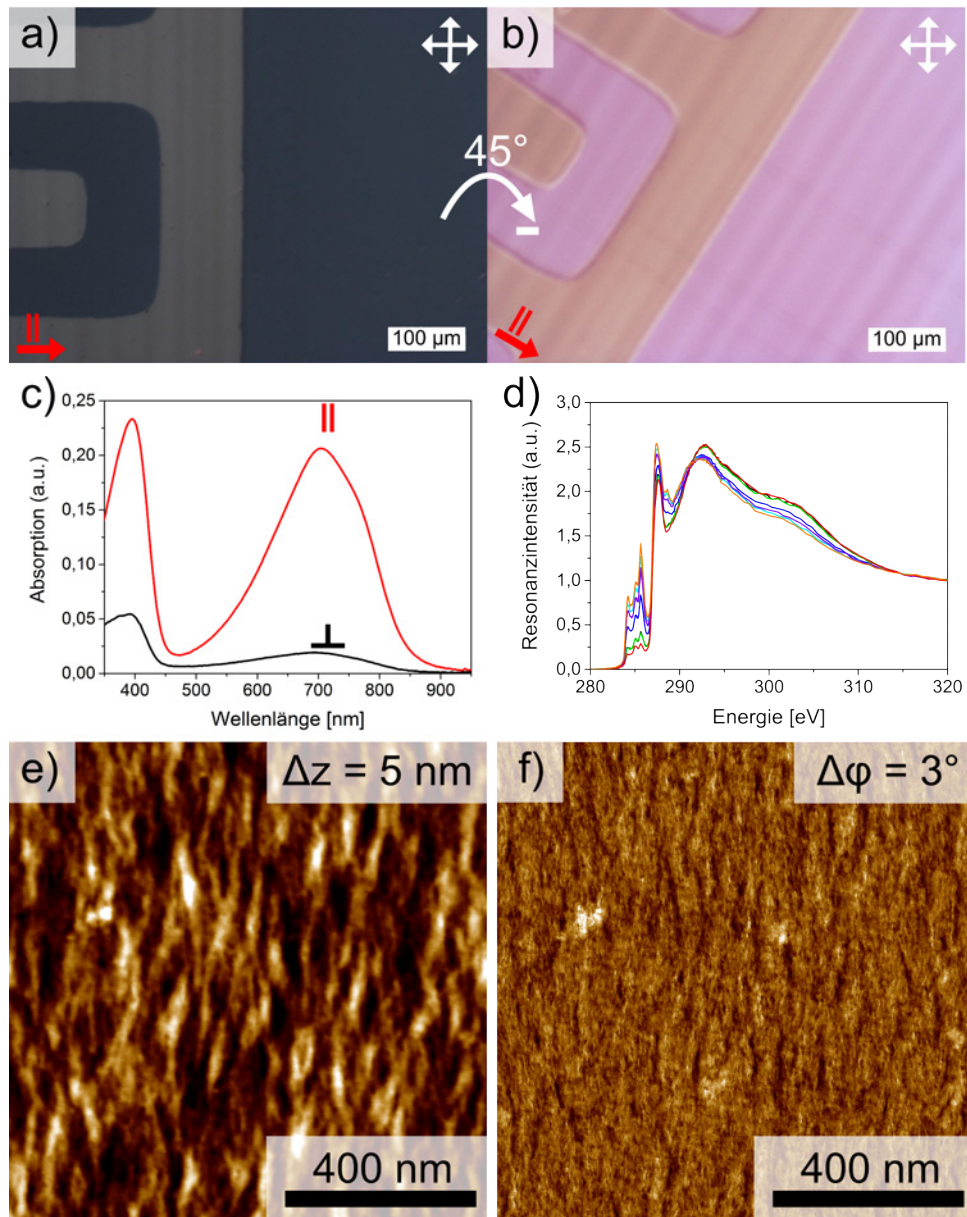
Während sich im vorhergehenden Kapitel 4.1.4 die ausgerichteten Domänen über mehrere hundert Quadratmikrometer erstreckten, kann mittels Rakeln eine Ausrichtung der Ketten über mehrere Quadratzentimeter erzielt werden. Die erzeugten Filme wurden auf ihre Morphologie hin charakterisiert und zusätzlich zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports anhand von Ladungsträgerbeweglichkeiten eingesetzt.

Zur Herstellung der Filme wurde eine Rakel verwendet, welche mit einer um 8° gegenüber dem Substrat geneigten Klinge ausgerüstet war, Abbildung 3.1. Diese Klinge ist ungefähr 100 µm über dem Substrat befestigt und wird mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s bewegt. Die Filme werden bei einer Substrat- und Lösungstemperatur von 80 °C präpariert. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus ist in Kapitel 3.2.4 zu finden.

##### Ausrichtung und Struktur gerakelter Filme

Die Abbildungen 4.21 a) und b) zeigen POM-Aufnahmen eines gerakelten P(NDI2OD-T2)-Films, wobei dieser zwischen a) und b) um ungefähr  $45^\circ$  gedreht wurde. Die Änderung, sowie die Gleichmäßigkeit der Färbung sprechen für eine einheitliche Ausrichtung der Polymerketten innerhalb der Aufnahmen. Diese einheitliche Ausrichtung konnte auf Substraten mit der Größe eines Objektträgers erzielt werden. Die Filme wurden aus einer 20 mg/ml CB-Lösung präpariert, in welcher vermutlich eine große Anzahl aggregierter Ketten vorliegt (Aggregatanteil  $> 30\%$ , vgl. Kapitel 4.1.1.3). UV-vis Absorptionsspektren konnten aufgrund der starken Absorption der konzentrierten Lösung nicht aufgenommen werden. Analog zu den zuvor besprochenen Methoden zur Erzeugung großflächiger Ausrichtung kann davon ausgegangen werden, dass beim Rakeln die Orientierung der Ketten im Film durch deren Aggregation in Lösung hervorgerufen wird. Vermutlich werden während der Beschichtung die Aggregate ausgerichtet und die erzeugte Orientierung der Ketten bleibt aufgrund der Viskosität der Lösung und der Trocknungsgeschwindigkeit des Films erhalten. In Abbildung 4.21 c) sind UV-vis Spektren mit linear polarisiertem Licht gezeigt. Im Fall des roten Spektrums ist das einfallende Licht parallel zur Bewegungsrichtung der Rakel orientiert, während es im Fall des schwarzen Spektrums senkrecht dazu ausgerichtet ist. Hieraus kann geschlossen werden, dass die zugehörigen Übergangsdipolmomente des Polymers in Beschichtungsrichtung orientiert sind. Die starke Anisotropie in der Absorption linear polarisierten Lichts kann durch die Berechnung des dichroitischen Verhältnisses ( $DR$ ) und des Grads des Dichroismus ( $D$ ) veranschaulicht werden (vgl. Kapitel 1.5.3.3). Aus Abbildung 4.21 c) konnte am Maximum bei 704 nm das  $DR$  zu  $8,1 \pm 1,9$  und der Grad des Dichroismus zu  $0,77 \pm 0,05$  bestimmt werden.

Die bestimmten  $DR$ -Werte betragen ungefähr das Doppelte verglichen mit ausgerichteten P(NDI2OD-T2)-Filmen in der Literatur. Hier konnten ausgerichtete, nicht getemperte Filme mit einem  $DR$  von 1,8 (aus UV-vis-Absorptionsmessungen mit linear polarisiertem Licht,  $DR = 7,7$  aus GIWAXS-Messungen) mittels *Bar-Coating* ( $\bar{M}_n = 26,6 \text{ kg/mol}$ ,  $PDI = 3,2$ ),<sup>[163]</sup> einem  $DR$  von ungefähr 2,5 über gerichtete epitaktische Kristallisation ( $\bar{M}_n = 21,8 \text{ kg/mol}$ ,  $PDI = 3,82$ )<sup>[240]</sup> und einer  $DR$  von ungefähr 5 mittels *Mechanical Rubbing* ( $\bar{M}_n = 9,1 \text{ kg/mol}$ ,  $PDI = 2,1$ )<sup>[131]</sup> erzielt werden. Anschließendes Tempern am Schmelzpunkt erhöhte das  $DR$ , in mittels *Rubbing* hergestellten P(NDI2OD-T2)-



**Abb. 4.21:** Hoch ausgerichtete P(NDI2OD-T2)-Filme wurden mittels Rakeln einer 20 mg/ml Lösung in CB hergestellt. Der Film auf einem Transistorsubstrat wurde zwischen den POM-Aufnahmen in a) und b) um  $45^\circ$  gedreht. Der rote Pfeil markiert die Richtung der Polymerketten. c) UV-vis Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht parallel (rot) und senkrecht (schwarz) zur Kettenrichtung. d) NEXAFS-Spektren bei senkrechtem Einfall des Röntgenstrahls und verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$  ( $\phi = -20^\circ$ : schwarz,  $\phi = 0^\circ$ : rot,  $\phi = 20^\circ$ : grün,  $\phi = 45^\circ$ : blau,  $\phi = 70^\circ$ : türkis,  $\phi = 90^\circ$ : orange und  $\phi = 120^\circ$ : violett). e) und f) AFM Höhen- bzw. Phasenaufnahme des Films.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

Filmen, auf ungefähr 9.<sup>[131]</sup> Vergleichbar hohe dichroitische Verhältnisse werden vor allem bei polythiophenbasierten Polymeren berichtet. Hier wurden mittels Hochtemperatur-*Mechanical Rubbing* an PBTTT-Filmen dichroitische Verhältnisse von ungefähr 10 und an P3HT-Filmen von über 20 erreicht.<sup>[172,192]</sup>

Zusätzlich zur Orientierung der Polymerketten über die gesamte Dicke des Films (mittels linear polarisierter UV-vis-Spektroskopie), wurde mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie die Ausrichtung der Ketten an der Filmoberfläche (ungefähr 3 nm)<sup>[61]</sup> untersucht. In Abbildung 4.21 d) sind NEXAFS-Spektren gezeigt, welche bei verschiedenen Drehwinkeln der Polarisation des Röntgenstrahls  $\phi$  aufgenommen wurden (vgl. Kapitel 3.3.8). Aus den Integralen der orangenen ( $A_{||}$ ) und der roten ( $A_{\perp}$ ) Kurve zwischen 284 eV und 286 eV kann nach Gleichung 15 der Grad des Dichroismus bestimmt werden. Dieser beträgt hier 0,79 und ist somit nahezu identisch mit dem über UV-vis-Spektroskopie bestimmten Wert. Zum Vergleich: NEXAFS-Messungen in der Literatur ergaben ein  $D$  von 0,86 an Filmen, welche mittels *Zone-Casting* hergestellt wurden.<sup>[61]</sup> Eine Zusammenfassung aller bestimmten Werte für  $D$  und  $DR$  ist in Tabelle 4.8 zu finden.

Weiterhin konnte aus den NEXAFS-Experimenten (Abbildung 4.21 d) die Orientierung der Polymerketten an der Filmoberfläche ermittelt werden. Das Spektrum mit der höchsten Intensität der Übergänge kernnaher Kohlenstoff 1s-Elektronen zu  $\pi^*$ -Orbitalen (orange) entspricht einer Anordnung von  $90^\circ$  zwischen linear polarisiertem Röntgenstrahl und Beschichtungsrichtung. Da das zugehörige Übergangsdipolmoment senkrecht zum Kettenrückgrat ausgerichtet ist, entspricht die Beschichtungsrichtung der Richtung der Polymerketten.

Zusätzlich zur Charakterisierung der Ausrichtung an der Filmoberfläche und im *Bulk* wurde die Oberflächenstruktur der gerakelten P(NDI2OD-T2)-Filme mittels AFM und NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Die Abbildungen 4.21 e) und f) zeigen sowohl eine Höhen- als auch eine Phasenaufnahme der Filmoberfläche. Beide weisen eine faserartige Struktur auf, wobei die Fasern variable Dicken und Längen besitzen und, in den Aufnahmen, vertikal ausgerichtet sind. Die Orientierung der Fasern ist in Übereinstimmung mit der Beschichtungsrichtung und somit mit der Richtung der Kettenrückgrate. Zudem passt die Gleichmäßigkeit der Ausrichtung zu den hohen Anisotropien der UV-vis Absorptions- und NEXAFS-Messungen.

Der Vergleich mit AFM-Aufnahmen schleuderbeschichteter Filme ergibt eine ähnliche Struktur der Filmoberfläche in beiden Fällen, wobei hauptsächlich die Orientierung der Fasern über den Ausschnitt variiert (vgl. Abbildungen 4.9 und 4.11).

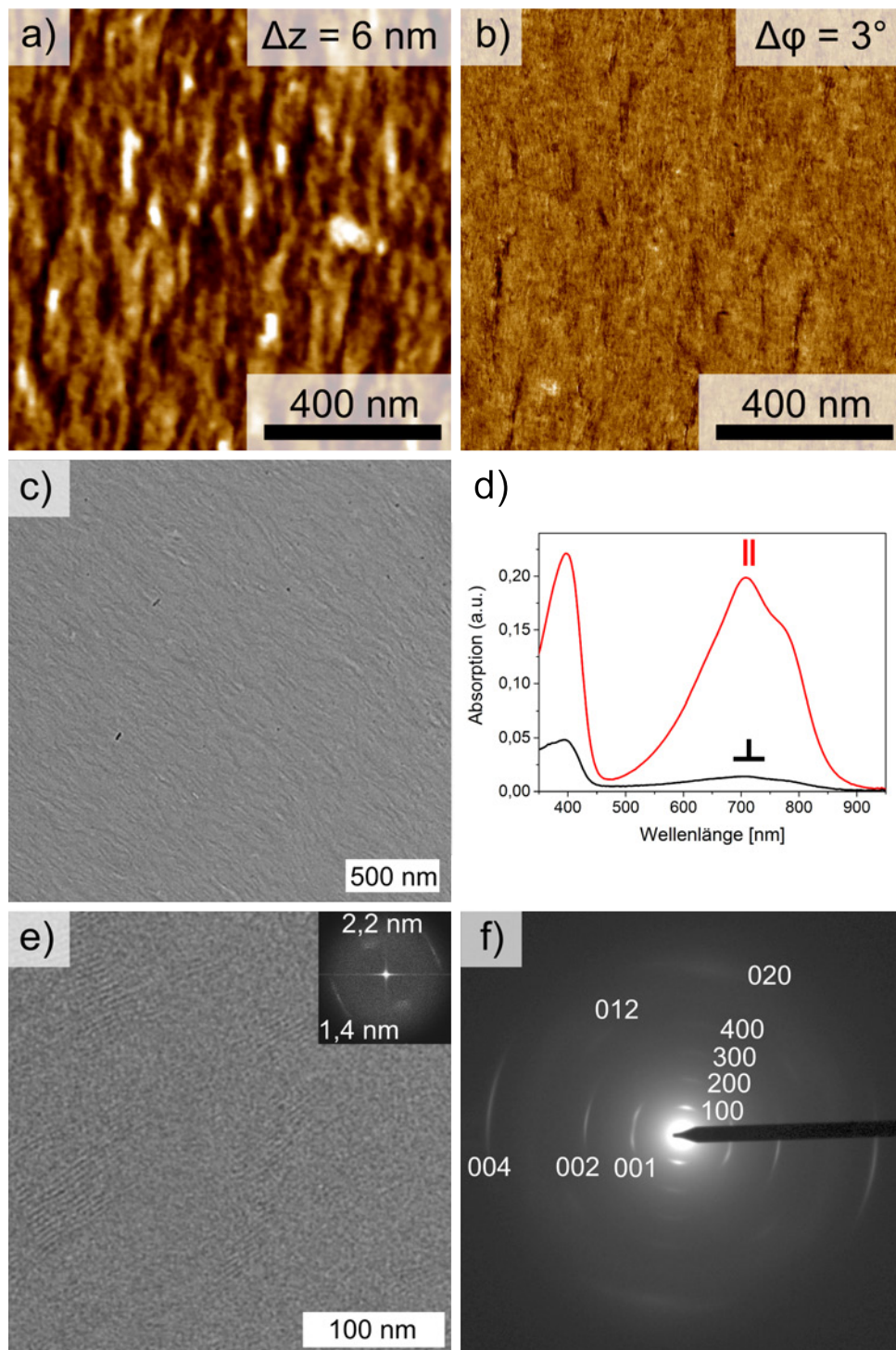
NEXAFS-Messungen unter variablem Einfallswinkel (Abbildung A.25 a) ergeben, vergleichbar mit schleuderbeschichteten Filmen, einen Neigungswinkel des Übergangsdipolmoments zur Normalen des Substrats  $\gamma$  von  $58,7 \pm 0,4^\circ$ . Hieraus ergibt sich ein gemittelter Neigungswinkel des konjugierten Systems zur Substratnormalen  $\alpha$  von  $31,3 \pm 0,4^\circ$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit Neigungswinkeln ausgerichteter P(NDI2OD-T2)-Filme in der Literatur ( $\alpha = 32^\circ$ ) überein und spricht für eine *edge-on* Orientierung der Naphthalinbisimideinheiten an der Filmoberfläche.<sup>[61]</sup>

Grundsätzlich kann, aufgrund der analogen Oberflächenstruktur und der breiten CT-Bande im UV-vis-Absorptionsspektrum, eine, mit schleuderbeschichteten Filmen vergleichbare, Morphologie der Filme angenommen werden. Dies bedeutet, dass die Polymerketten im *Bulk* eine eher *face-on* Orientierung einnehmen und eine separierte Stapelung der NDI- und T2-Einheiten (Polymorph Form I) vorliegt. Im Gegensatz hierzu findet sich an der Filmoberfläche eine eher *edge-on* Orientierung der Naphthalinbisimideinheiten. Eine solche Anordnung ist in den Abbildungen 4.5 e) und 4.24 a) schematisch dargestellt.

**Tab. 4.8:** Dichroitische Verhältnisse  $DR$  und Grade des Dichroismus  $D$  gekelter und getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Werte wurden aus linear polarisierten UV-vis Spektroskopie- und Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopiemessungen berechnet. Bei den UV-vis Absorptionsspektren wurden die Intensitäten der Maxima bei 704 nm (nicht getempert), 707 nm (getempert bei 220 °C) und 694 nm (getempert bei 300 °C) verwendet. Die zugehörigen Messdaten sind den Abbildungen 4.21, 4.22, 4.23 und A.26 entnommen.

Filmherstellungsbedingungen	DR (UV-vis)	D (UV-vis)	D (NEXAFS)
nicht getempert	$8,1 \pm 1,9$	$0,77 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,01$
getempert bei 220 °C	$14,2 \pm 1,5$	$0,87 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,01$
getempert bei 300 °C	$18,2 \pm 2,0$	$0,90 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,01$

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.22:** Hoch ausgerichtete P(NDI2OD-T2)-Filme mittels Rakeln einer 20 mg/ml CB-Lösung gefolgt von Tempern bei 220 °C. a) und b) AFM Höhen- sowie Phasenaufnahme, c) TEM-Hellfeldaufnahme, e) Hochauflösende TEM-Aufnahme und f) TEM-Elektronenbeugungsmuster des Films. d) UV-vis Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht parallel (rot) und senkrecht (schwarz) zur Beschichtungsrichtung. e) oben rechts: Schnelle Fourier-Transformation der Aufnahme.



### Temperaturabhängigkeit der Morphologie gerakelter Filme

Mittels Tempern bei erhöhten Temperaturen konnte bei schleuderbeschichteten oder im Lösungsmitteldampf getemperten P(NDI2OD-T2)-Filmen die Ordnung der Polymerketten erhöht und die Morphologie verändert werden. In diesem Abschnitt werden gerakelte Filme beschrieben, welche in einem weiteren Schritt bei 220 °C oder nahe des Schmelzpunkts (300 °C) getempert wurden. Hierzu wurden die Filme mit einer Rampe von 10 K/min auf die angegebene Temperatur gebracht und diese für 5 min gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit 0,5 K/min auf Raumtemperatur reduziert.

Die Abbildungen 4.22 d) und 4.23 e) zeigen linear polarisierte UV-vis Absorptionsspektren gerakelter und anschließend bei 220 °C bzw. 300 °C getempert P(NDI2OD-T2)-Filme. Hierbei entsprechen die roten Spektren einer parallelen Anordnung von Polarisator und Beschichtungsrichtung, während bei den schwarzen Spektren das linear polarisierte Licht senkrecht zur Beschichtungsrichtung auf den Film trifft. Unter Berücksichtigung der Experimente des vorhergehenden Abschnitts, kann auch hier die Beschichtungsrichtung der Richtung der Kettenrückgrate zugeordnet werden. Die aus den Spektren entnommenen Werte für  $D$  und  $DR$  sind in Tabelle 4.8 aufgeführt (Berechnung siehe Kapitel 1.5). Für die bei 220 °C getemperten Filme konnte ein dichroitisches Verhältnis von  $14,2 \pm 1,5$  und ein Grad des Dichroismus von  $0,87 \pm 0,03$  bestimmt werden. Dieser Wert für  $DR$  ist um ungefähr 75 % höher im Vergleich zu ungetemperten Filmen.

Eine weitere Verbesserung der Ausrichtung erfolgt bei den nahe des Schmelzpunkts (300 °C) getemperten Filmen ( $DR = 18,2 \pm 2,0$  und  $D = 0,90 \pm 0,04$ ). Hier hat sich das dichroitische Verhältnis im Vergleich zum ursprünglichen Film mehr als verdoppelt. Die erzielten Anisotropien übertreffen ebenfalls diese von P(NDI2OD-T2)-Filmen, welche mittels *Mechanical Rubbing* ausgerichtet und anschließend getempert wurden ( $DR = 9$ ).<sup>[131]</sup> Sie sind vergleichbar mit denen hochausgerichteter P3HT-Filme ( $DR = 20$ ).<sup>[172]</sup> In der Literatur konnte mehrfach gezeigt werden, dass durch Tempern die Anisotropie in Filmen konjugierter Polymere steigt.<sup>[131,193]</sup> Erhöhte Temperaturen (oberhalb der Glasübergangstemperatur) vergrößern die Ordnung der Polymerketten, wodurch auch die Ausrichtung vergrößert wird.

Zusätzlich zur Untersuchung der Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten im *Bulk* wurde Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie eingesetzt, um die

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

Oberfläche zu charakterisieren. In Abbildung A.26 a) und b) sind NEXAFS-Spektren mit unterschiedlichen Drehwinkeln  $\phi$  des linear polarisierten Röntgenstrahls gezeigt. Aus den Integralen unter den Kurven bei den Winkeln von  $0^\circ$  und  $90^\circ$  konnte ein Grad des Dichroismus von  $0,78 \pm 0,01$ , sowohl für die bei  $220^\circ\text{C}$  als auch für die bei  $300^\circ\text{C}$  getemperte Probe bestimmt werden. Diese Werte stimmen mit dem des ungetemperten Films überein. Im Gegensatz zur steigenden Anisotropie über den gesamten Film (induziert durch Temperprozesse), bleibt die Ausrichtung der Ketten an der Filmoberfläche nahezu unverändert.

Die Struktur der Filmoberfläche wurde zudem mittels AFM untersucht. Die Abbildungen 4.22 a) und b) zeigen AFM Höhen- und Phasenaufnahmen eines gerkelten und anschließend bei  $220^\circ\text{C}$  getemperten P(NDI2OD-T2)-Films. Es sind faserartige Strukturen mit vertikaler Ausrichtung über die gesamte Aufnahme zu erkennen. Im Vergleich mit den ungetemperten Filmen, in Abbildung 4.21, scheinen hier dickere Faserbündel vorzuliegen, wobei die Fasern in der Phasenaufnahme deutlicher zu erkennen sind. Vergleichbare Beobachtungen an schleuderbeschichteten Filmen finden sich in den Arbeiten von Dr. Kim Tremel.<sup>[131,258]</sup>

Die faserartige Struktur der getemperten P(NDI2OD-T2)-Filme setzt sich über den *Bulk* fort, wie in der TEM-Hellfeldaufnahme, Abbildung 4.22 c), zu erkennen ist. Die Fasern sind in Beschichtungsrichtung orientiert und entsprechen somit der Ausrichtung der Polymerketten. Mit Hilfe dieser Experimente konnte die Orientierung der Polymerketten im Vergleich zur Faserrichtung aufgeklärt werden.<sup>[240]</sup>

Ein tieferer Einblick in die Morphologie getempert (220 °C) P(NDI2OD-T2)-Filme gelang mit Hilfe hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie. In Abbildung 4.22 e) ist eine HR-TEM-Aufnahme gezeigt, welche parallele Linien mit starkem Hell-Dunkel-Kontrast aufweist. Dieser Kontrast kann durch das abwechselnde Vorkommen schwefelhaltiger Kettenrückgrate und Alkylseitenketten erklärt werden.<sup>[131,240]</sup> Solch eine Abfolge deutet auf eine *face-on* Orientierung der Polymerketten hin, bei welcher die Kettenrückgrate und Alkylketten separierte Stapel bilden. Eine entsprechende schematische Darstellung ist in Abbildung 4.24 a) gezeigt. Durch Schnelle Fourier-Transformation der HR-TEM-Aufnahme (Abbildung 4.22 e), oben rechts) konnte ein Wiederholungsmuster entlang der Polymerketten von 1,4 nm und entlang der Alkylseitenketten von 2,2 nm bestimmt werden. Hierbei stimmt ersterer Wert mit dem aus Elektro-

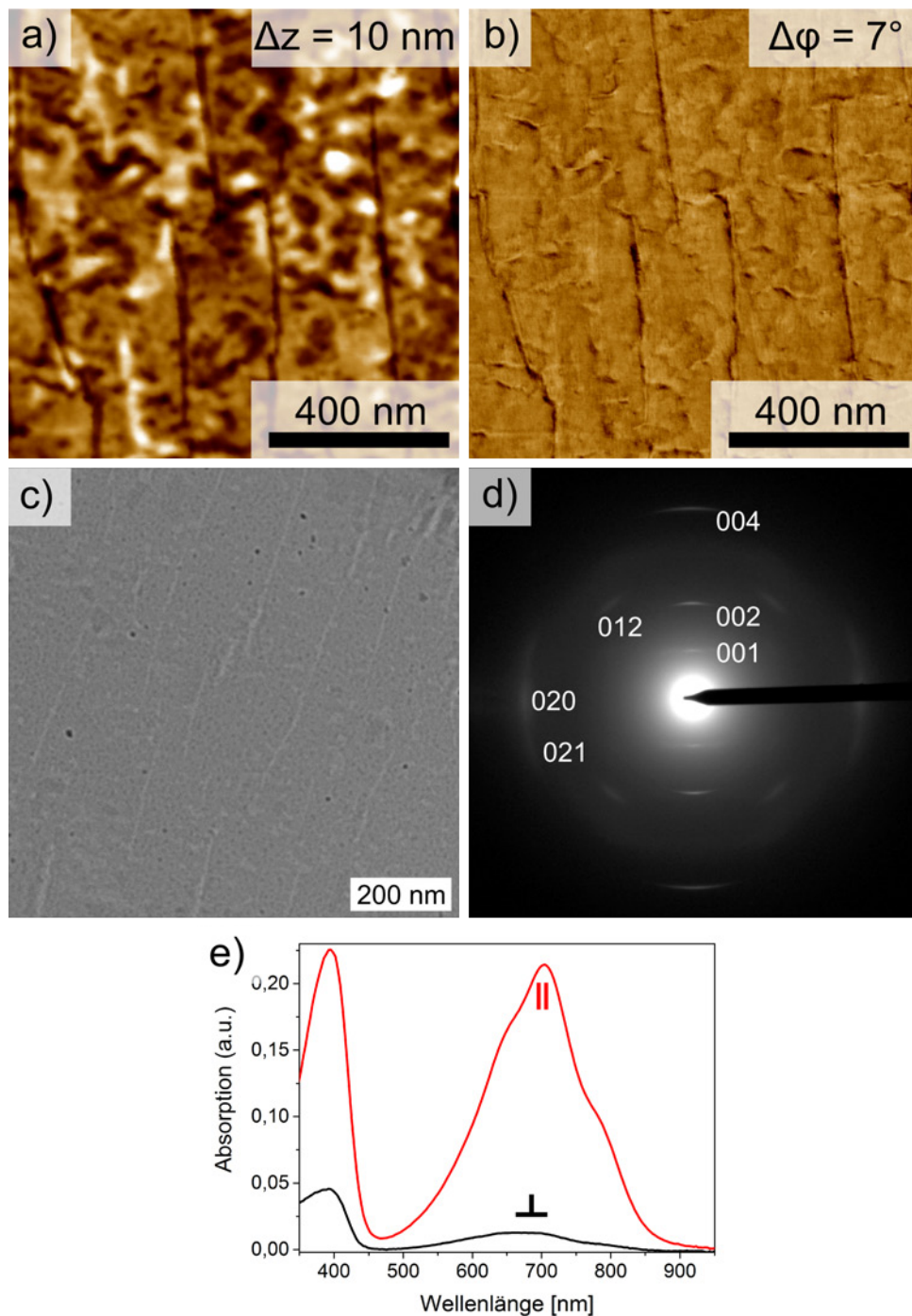
nenbeugungsmustern bestimmten  $d_{001}$  und der zweite Wert mit  $d_{100}$  überein (vgl. Tabellen 4.6 und 4.9). Dies bestätigt die vermutete *face-on* Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten für diese Präparationsart.

In Abbildung 4.22 f) ist das TEM Elektronenbeugungsmuster des gerakelten und bei 220 °C getemperten Films gezeigt. Die zugehörigen Abstände  $d_{hkl}$  sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Entlang der Kettenrichtung sind Reflexe bis zur vierten Ordnung (001, 002, 004) sichtbar, was zum einen auf die starke Ausrichtung der Kettenrückgrate und zum anderen auf eine separierte Stapelung der NDI- und T2-Einheiten (Polymorph Form I) hinweist. Ein (003)-Reflex wurde in der Literatur ebenfalls nicht beobachtet.<sup>[240]</sup> In Richtung der Alkylseitenketten sind ebenfalls vier Ordnungen (100, 200, 300, 400) zu erkennen. Das Auftreten dieser Reflexe verfestigt die Annahme einer *face-on* Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Ketten im *Bulk* des Films.

Vergleichbare Elektronenbeugungsmuster wurden an Filmen erhalten, welche über *Mechanical Rubbing* oder gerichtete epitaktische Kristallisation hergestellt wurden.<sup>[131,240,258]</sup> Der schwache Reflex entlang der  $\pi$ -Ebenen (020) ist vermutlich Ketten mit *edge-on* Orientierung an der Filmoberfläche zuzuschreiben. Entsprechend den ungetemperten Filmen ergeben NEXAFS-Messungen unter variierendem Einfallswinkel des Röntgenstrahls  $\theta$  (Abbildung A.25 b) einen Neigungswinkel des konjugierten Systems zur Substratnormalen  $\alpha$  von  $34,4 \pm 0,4^\circ$  ( $\gamma = 58,6 \pm 0,4^\circ$ ). Dies entspricht einer *edge-on* Orientierung der Polymerketten an der Filmoberfläche. Diese Morphologie ist in Abbildung 4.24 a) schematisch dargestellt.

Die Oberflächenstruktur eines gerakelten und nahe des Schmelzpunkts (300 °C) getemperten P(NDI2OD-T2)-Films ist in den Abbildungen 4.23 a) und b) gezeigt. Sie weisen horizontal (bezogen auf die Abbildung) ausgerichtete Nanobänder und vertikal ausgerichtete Risse auf. Die Beschichtung erfolgte in vertikaler Richtung, was einer Ausrichtung der Ketten parallel zu den Rissen entspricht. Das Auftreten einer bänderartigen Oberflächenmorphologie ist typisch für P(NDI2OD-T2)-Filme, welche bei Temperaturen um den Schmelzpunkt getempert wurden (siehe Kapitel 4.1.3 und 4.1.4). In den vorliegenden Aufnahmen ist diese Struktur jedoch weniger stark ausgeprägt, im Vergleich zu den im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperten Filmen. Die bänderartige Struktur konnte zudem in TEM-Experimenten, Abbildung 4.23 c), sichtbar gemacht werden. Es sind sowohl die Risse als auch die Bänder senkrecht dazu zu erkennen. Hier ist diese Struktur

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.23:** Hoch ausgerichtete P(NDI2OD-T2)-Filme mittels Rakeln einer 20 mg/ml CB-Lösung gefolgt von Tempern nahe des Schmelzpunkts ( $300^\circ\text{C}$ ) des Polymers. a) und b) AFM Höhen- bzw. Phasenaufnahme, c) TEM-Hellfeldaufnahme und d) TEM-Elektronenbeugungsmuster des Films. e) UV-vis Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht parallel (rot) und senkrecht (schwarz) zur Kettenrichtung.

ebenfalls weniger stark ausgeprägt als in TEM-Hellfeldaufnahmen vergleichbar getemperter Filme.<sup>[131,240,258]</sup>

**Tab. 4.9:** Aus Elektronenbeugungsmustern erhaltene Abstände  $d_{hkl}$  gerakelter und bei 220 °C bzw. 300 °C getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Werte sind aus den Beugungsmustern in den Abbildungen 4.14, 4.22 und 4.23 entnommen.

Reflex ( $hkl$ )	$d_{hkl}$ , 220 °C [Å]	$d_{hkl}$ , 300 °C [Å]
001	12,9	13,5
002	6,7	6,8
004	3,3	3,4
012	5,1	5,1
020	3,8	3,9
021	-	3,8
100	22,8	-
200	11,7	-
300	7,7	-
400	5,7	-

Eine genauere Untersuchung der Filmmorphologie erfolgte mittels TEM-Elektronenbeugung. Das Elektronenbeugungsmuster in Abbildung 4.23 d) weist Reflexe in Kettenrichtung und in Richtung des  $\pi$ -Stackings auf. Entlang der Richtung der Polymerrückgrate sind vor allem der (002)- und der (004)-Reflex stark ausgeprägt. Der 001-Reflexe ist im Vergleich dazu nur schwach zu erkennen. Dieses Muster entspricht den Elektronenbeugungsmustern vergleichbar getemperter Filme in Abbildung 4.19 a) und der Literatur.<sup>[131,240]</sup> Das Verhältnis der Reflexintensitäten zueinander spricht zudem für die Verschiebung der Kettenrückgrate zueinander, womit es zu einer gemischten Stapelung von NDI- und T2-Einheiten kommt. Dies entspricht dem Polymorph Form II in P(NDI2OD-T2)-Filmen. Entlang der Richtung des  $\pi$ -Stackings tritt der (020)-Reflex auf, welcher ebenfalls typisch für vergleichbar getemperte Filme ist und auf eine *edge-on* Orientierung der Polymerketten hindeutet. Das Auftreten der gemischten Reflexe, (012) und (021), weist auf eine erhöhte Kristallinität des untersuchten Films hin.<sup>[240]</sup> Die Anordnung der Ketten ist in Abbildung 4.24 b) schematisch dargestellt. Alle Reflexe sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.

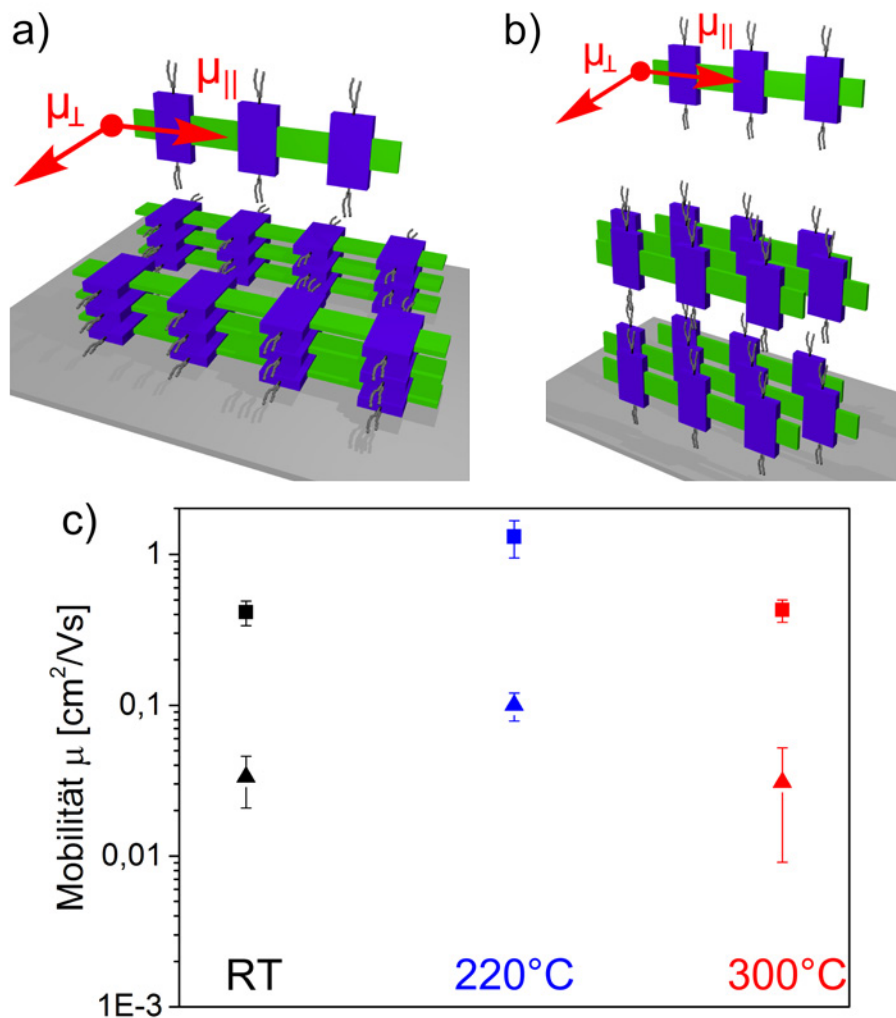
##### Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports

Die hoch ausgerichteten, P(NDI2OD-T2)-Filme eignen sich bestens für die Untersuchung anisotroper Eigenschaften, wie der Mobilität. In der Literatur finden sich Untersuchungen zur Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports in konjugierten Polymeren vor allem an Polythiophenen, wie P3HT,<sup>[130,172,264–266]</sup> PBTTT<sup>[257,260]</sup> oder Poly(3-butylthiophen).<sup>[267]</sup> Die Studien kamen zum Ergebnis, dass der Lochtransport entlang des Kettenrückgrats bevorzugt gegenüber den beiden anderen Richtungen ist. Dies ist in Übereinstimmung mit theoretischen Simulationen zum Ladungstransportprozess.<sup>[268–270]</sup> Die Anisotropie des Ladungstransports wurde ebenfalls für einige Donor-Akzeptor-Copolymere untersucht.<sup>[271–273]</sup> An einem Polythiophensystem wurde unter anderem eine, um bis zu 37-fach höhere Mobilität entlang der Polymerketten gemessen.<sup>[273]</sup>

Im Fall des n-halbleitenden Polymers P(NDI2OD-T2) adressierten bisher drei Studien die Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports. Pan et al. erzeugten ausgerichtete Polymerfilme im Magnetfeld. Entlang der Polymerketten konnten hier Mobilitäten von  $0,092 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  gemessen werden, welche ungefähr sieben mal höher waren als die Mobilitäten senkrecht dazu.<sup>[225]</sup> Im Gegensatz hierzu erzielten Bucella und Kollegen die Ausrichtung der Filme mittels *Bar Coating*.<sup>[163]</sup> Die erzeugten Filme sind hoch ausgerichtet und zeigten Anisotropien der Elektronenmobilitäten von ungefähr 20 bei maximalen Mobilitäten von  $6,4 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  entlang der Kettenrichtung. Die dritte Studie zur Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports wurde von Tremel und Kollegen durchgeführt.<sup>[131]</sup> Mit Hilfe von *Mechanical Rubbing* wurden die Polymerketten auf den Transistorsubstraten ausgerichtet und anschließend konnte über die Wahl der Temperbedingen die das Polymorph der Filme gezielt eingestellt werden. Während die ausschließlich *gerubbt* Filme Ladungsträgerbeweglichkeiten in der Größenordnung von  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  aufwiesen, konnte durch Tempern die Mobilität entlang der Ketten um bis zu zwei Größenordnungen erhöht werden.<sup>[131]</sup> Die Anisotropien der Ladungsträgermobilitäten bewegten sich für alle Temperbedingungen innerhalb einer Größenordnung ( $\mu_{||} / \mu_{\perp} = 6 - 10$ ). Es muss angemerkt werden, dass bei der Filmpräparation mittels *Mechanical Rubbing* aufgrund der eingesetzten Scherkräfte Kratzer an der Filmoberfläche entstehen können.

Im Gegensatz hierzu bildet die vorliegende Untersuchung des Ladungstransports an gerakelten Filmen die Möglichkeit Grenzflächen zu verwenden, welche keine Beschädigungen aufweisen. Die Bestimmung der Ladungsträgermobilitä-

ten erfolgt über *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren. In diesen findet der Ladungstransport an der Filmoberfläche statt, was eine Korrelation zu AFM- und NEXAFS-Messungen zulässt. Beide Methoden untersuchen die obersten 1 - 3 nm des Polymerfilms.<sup>[61]</sup> Die genaue Ermittlung der Mobilitäten ist in Kapitel 3.3.9 erläutert.



**Abb. 4.24:** Schematische Darstellung der Morphologie gerakelter und bei 220 °C a) bzw. 300 °C b) getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. c) Feldeffektmobilitäten parallel ( $\mu_{||}$ , Quadrate) und senkrecht ( $\mu_{\perp}$ , Dreiecke) zur Kettenrichtung für verschiedene Temperbedingungen. Die Mobilitäten wurden mittels *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren bestimmt. Die Ausgangs- und Transferkennlinienfelder sind in den Anhängen A.27, A.28 und A.29 zu finden.

In Abbildung 4.24 c) sind gemittelte Mobilitäten parallel (Quadrate) und senkrecht (Dreiecke) für gerakelte (schwarz) und zusätzlich bei 220 °C (blau)

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

oder 300 °C (rot) getemperte P(NDI2OD-T2)-Filme dargestellt. Die ausschließlich gerakelten Filme besitzen entlang der Polymerketten eine Mobilität ( $\mu_{\parallel}$ ) von  $0,41 \pm 0,08 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und entlang des  $\pi$ -Stackings eine Mobilität ( $\mu_{\perp}$ ) von  $0,03 \pm 0,01 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ . Diese Werte sind um etwa zwei Größenordnungen größer im Vergleich zu den Messungen von Tremel et al., welche die selbe Transistorgeometrie und -herstellungsmethode verwendet haben.<sup>[131]</sup> Der Unterschied könnte durch das, in dieser Arbeit verwendete, größere Molekulargewicht ( $\overline{M}_n = 18,0 \text{ kg/mol}$ , PDI = 1,7 gegen  $\overline{M}_n = 9,1 \text{ kg/mol}$ , PDI = 2,1) begründet sein. Die Anisotropie der Mobilitäten entspricht in beiden Untersuchungen in etwa einer Größenordnung. Die Studie von Bucella und Kollegen (Ausrichtung über *Bar-Coating*) verwendete mit  $\overline{M}_n = 26,6 \text{ kg/mol}$  und PDI = 3,2 ein P(NDI2OD-T2)-Batch mit höherem Molekulargewicht und zudem bei 120 °C getemperte Transistoren, wodurch sich Werte für  $\mu_{\parallel} > 1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  erklären lassen.<sup>[163]</sup>

**Tab. 4.10:** Richtungsabhängiger Ladungstransport in gerakelten und getemperten P(NDI2OD-T2)-Filmen. Die Mobilitäten parallel ( $\mu_{\parallel}$ ) und senkrecht ( $\mu_{\perp}$ ) zur Kettenrichtung wurden mittels *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren bestimmt. Die Ausgangs- und Transferkennlinienfelder sind in den Anhängen A.27, A.28 und A.29 zu finden.

Temperbedingung	$\mu_{\parallel} [\text{cm}^2/(\text{Vs})]$	$\mu_{\perp} [\text{cm}^2/(\text{Vs})]$
nicht getempert	$0,41 \pm 0,08$	$0,03 \pm 0,01$
getempert bei 220 °C	$1,30 \pm 0,36$	$0,10 \pm 0,02$
getempert bei 300 °C	$0,43 \pm 0,07$	$0,03 \pm 0,02$

Auf Basis der Ergebnisse zur Manipulation der Morphologie durch Tempern bei 220 °C und am Schmelzpunkt (vgl. vorherige Abschnitte), wurden auch entsprechend getemperte Transistoren gebaut. Alle an gerakelten Filmen bestimmten Mobilitäten sind in Tabelle 4.10 aufgeführt. Die gerakelten und bei 220 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Filme weisen entlang der Kettenrückgrate sehr hohe Mobilitäten von  $1,30 \pm 0,36 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  auf. Senkrecht dazu wurden immerhin Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu_{\perp} = 0,10 \pm 0,02 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bestimmt. Die Steigerung der Mobilität im Gegensatz zu den ungetemperten Filmen ist verständlich mit Blick auf die erhöhte Ordnung der Polymerketten, welche durch den Temperprozess induziert wird. Die zunehmende Ordnung spiegelte sich in definierteren UV-vis Absorptionsbanden und dem Auftreten höherer Ordnungen an Reflexen im Beugungsmuster, Abbildung 4.22 d) und f), wieder. Im Vergleich hierzu sinken die Mobilitäten der am Schmelzpunkt getemperten Filme wie-



der ab ( $\mu_{\parallel} = 0,43 \pm 0,07 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ,  $\mu_{\perp} = 0,03 \pm 0,02 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ). Diese Reduktion der Mobilitäten ist erstaunlich, da die TEM-Experimente ebenfalls auf hoch geordnete Polymerfilme hinweisen (Abb. 4.23) und in beiden Fällen eine *edge-on* Orientierung der Polymerketten an der Filmoberfläche vorliegt, Abbildung 4.24 a) und b). Gründe für dieses Verhalten könnten in der Änderung des *Stackings* (Form II vs. Form I bei 220 °C getemperten Filmen) bedingt sein, wobei dieses für die Filmoberfläche nicht experimentell bestätigt ist. Weiterhin könnte es darin begründet sein, dass während des Temperprozesses, durch Reorganisation der Polymerketten, Korngrenzen oder Risse an der Oberfläche entstehen.

In Untersuchungen an schleuderbeschichteten, unausgerichteten Filmen aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wurden Beweglichkeiten um  $0,07 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  für ungetemperte und um  $0,25 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  (220 °C) bzw.  $0,26 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  (300 °C) für getemperte P(NDI2OD-T2)-Filme ermittelt.<sup>[132]</sup> Hier wurde keine Verringerung der Mobilität durch Tempern am Schmelzpunkt beobachtet. Weiterhin zeigten Filme, welche über *Mechanical Rubbing* ausgerichtet wurden, nur geringfügige Unterschiede der Mobilitäten zwischen den Temperbedingungen (220 °C und 310 °C).<sup>[131]</sup> Die insgesamt geringeren Mobilitäten ( $\mu_{\parallel} \approx 0,1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ,  $\mu_{\perp} \approx 0,01 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) können durch geringere Molekulargewichte der verwendeten Chargen bedingt sein. Filme, welche mittels *Bar-Coating* präpariert wurden, ergaben eine ungefähr fünffach höhere Mobilität.<sup>[163]</sup> Bucella et al. temperten die Filme nach der Herstellung bei 120 °C, wodurch dichroitische Verhältnisse von 7,7 im *Bulk* bzw. von 4,8 an der Filmoberfläche erhalten wurden. Zudem wurden folgende Orientierungen der P(NDI2OD-T2)-Ketten bestimmt: *edge-on* an der Filmoberfläche und *face-on* im *Bulk*.<sup>[163]</sup> Bedingt durch die zu gerakelten Filmen vergleichbaren Morphologien können die Unterschiede der Mobilitäten auf das größere Molekulargewicht der zum *Bar-Coating* verwendeten Chargen und die sehr geringen Kanallängen ( $L = 5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$ ) zurückgeführt werden.<sup>[274]</sup> Innerhalb kürzerer Kanäle ist die Anzahl der Korngrenzen geringer, wodurch die Mobilitäten größer sind.<sup>[130]</sup>

Die Anisotropien der Elektronenmobilitäten ( $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$ ) in dieser Arbeit befinden sich in einem Bereich zwischen 13,7 und 14,3. Diese Werte sind höher als in Transistoren, welche über *Mechanical Rubbing* hergestellt wurden ( $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} = 7$  bis 10).<sup>[131]</sup> Grund hierfür kann die erhöhte Ausrichtung der Polymerketten (nach Rakeln) sein, wie in Tabelle 4.8 dargestellt ist. Im Fall der Filme in der Literatur, welche mittels *Bar-Coating* hergestellt wurden, ergab sich ein  $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$  von unge-

fähr 20. Der erhöhte Wert kann ebenfalls durch ein erhöhtes Molekulargewicht bedingt sein, da entlang der Kettenrichtung weniger Sprünge der Ladungsträger erfolgen müssen, um die gleiche Distanz zu überwinden.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt die Anisotropie des Ladungstransports an hoch ausgerichteten P(NDI2OD-T2)-Filmen untersucht und diese zudem in Abhängigkeit der Morphologie gesetzt. Während in allen Fällen eine *edge-on* Orientierung der Polymerketten an der Filmoberfläche vorliegt, müssen die gemessenen Unterschiede in den Mobilitäten auf weiteren Unterschieden in der Filmmorphologie, wie Oberflächentextur oder Polymorphismus, beruhen.

#### **Zusammenfassung**

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch Rakeln aggregierter P(NDI2OD-T2)-Lösungen hoch ausgerichtete Polymerfilme erzeugt werden können. Die Ausrichtung der Filme erstreckt sich hierbei über mehrere Quadratzentimeter, wodurch Substrate einheitlich beschichtet werden können. Die Anisotropie der Filme wurde unter anderem mittels UV-vis und NEXAFS-Spektroskopie genauer untersucht. Hier ergaben sich sehr hohe dichroitische Verhältnisse von 18 (UV-vis) und Grade des Dichroismus von 0,79 (NEXAFS).

In weitergehenden Untersuchungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Morphologie gerakelter Filme untersucht. Durch Tempern bei 220 °C konnten hoch ausgerichtete, geordnete Filme erzeugt werden, in welchen die Polymerketten das Polymorph Form I und eine *face-on* Orientierung einnehmen. Analog zu den Experimenten in den vorhergehenden Kapiteln ergab sich beim Tempern nahe des Schmelzpunkts ein Wechsel des Polymorphs und der Kettenorientierung zu Form II und einer *edge-on* Orientierung. Bei den getemperten Filmen wurde zusätzlich der Fokus auf die Filmoberfläche gelegt und diese mittels AFM und NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Unabhängig der Temperbedingungen zeigten alle gerakelten Filme eine *edge-on* Orientierung und eine hohe Ausrichtung ( $D \approx 0,78$ ) der Ketten an der Filmoberfläche. Folglich eignen sich die Filme sehr gut zum Studium der Anisotropie des Ladungstransports.

OFETs wurden eingesetzt, um Ladungsträgerbeweglichkeiten entlang und senkrecht zur Beschichtungsrichtung zu bestimmen. Aufgrund der Untersuchung der Morphologie der gerakelten Filme, können diese Richtungen denen des Kettenrückgrats und des  $\pi$ -Stackings zugeordnet werden. Im Fall der bei 220 °C getemperten Probe konnten sehr hohe Elektronenmobilitäten von bis zu

$1,30 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  gemessen werden. Die Anisotropien der Mobilitäten befanden sich in einem Bereich zwischen 13,7 und 14,3 und korrelieren mit der hohen Ausrichtung der Polymerketten an der Filmoberfläche.

##### 4.1.6. Zusammenfassung

Dieses Kapitel umfasst Studien zur Einstellung von Morphologie und Ausrichtung in dünnen Filmen des Polymers P(NDI2OD-T2). Als Basis dienten Untersuchungen zum Aggregationsverhalten des Polymers in Lösung. Anhand eines literaturbekannten Verfahrens<sup>[236]</sup> wurde der Aggregatanteil in Lösung bestimmt. Hierbei wurde ein Anteil von 26 % bzw. 30 % an aggregierten Polymerketten in 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ - bzw. CB-Lösungen gefunden. Die Verwendung dieser Lösungen zur Schleuderbeschichtung resultierte in Filmen mit Domänen ausgerichteter Ketten. Zur Steuerung der Domänenausdehnung wurde neben der Aggregation auch die Trocknungsgeschwindigkeiten der Filme als wichtige Faktoren identifiziert.

Das stark aggregierende Verhalten der P(NDI2OD-T2)-Ketten wurde in einem neuartigen Ansatz des Temperns im Lösungsmitteldampf genutzt. Unter Verwendung einer  $\text{CHCl}_3$ -Dampf Atmosphäre konnte die Ausdehnung der Domänen über zwei Größenordnungen gesteuert werden. In-situ UV-vis Absorptionsexperimente während des Temperns ergaben, dass die Polymerketten hierbei nicht vollständig gelöst (ohne Wechselwirkungen) werden, sondern in aggregierter Form verbleiben.

Die Aggregation der P(NDI2OD-T2)-Ketten in Lösung ist bei der Beschichtung mittels Rakeln ebenfalls von Bedeutung. Bei der Verwendung hoher Konzentrationen (20 mg/ml in CB) war es möglich hoch anisotrope Filme über Bereiche zu erzeugen, welche mehrere Quadratzentimeter umfassten. Die anisotropen Filme zeigten dichroitische Verhältnisse von ungefähr 8 vor und von ungefähr 18 nach zusätzlichen Temperschritten. An der Filmoberfläche wird diese Ausrichtung der Ketten ebenfalls erhalten, weshalb die Filme zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports eingesetzt wurden. In *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren wurden Elektronenbeweglichkeiten größer  $1 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  entlang der Polymerketten gemessen, wohingegen die Mobilitäten in Richtung der  $\pi$ -Ebenen ungefähr eine Größenordnung geringer waren.

Bei den verschiedenen präparierten P(NDI2OD-T2)-Filmen wurde zusätzlich eine ausführliche Charakterisierung der Filmmorphologie mit Hilfe von AFM, TEM

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

**Tab. 4.11:** Übersicht über Polymorphe sowie Kettenorientierungen schleuderbeschichteter, gerakelter und im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme in Abhängigkeit verschiedener Temperbedingungen. Es wurde die Morphologie der Filmoberfläche und im *Bulk* untersucht (n.B.: nicht bestimmt bzw. Bestimmung nicht möglich). Eine Bestimmung des Polymorphs an der Filmoberfläche ist mittels NEXAFS nicht möglich.

Temper- bedingung	schleuderbeschichtet		im $\text{CHCl}_3$ -Dampf getem- pert		gerakelt	
	Oberfläche	<i>Bulk</i>	Oberfläche	<i>Bulk</i>	Oberfläche	<i>Bulk</i>
nicht getempert	<i>edge-on</i>	n.b. Form I	n.b.	n.b. Form I	<i>edge-on</i>	n.b. Form I
220 °C	<i>edge-on</i>	<i>face-on</i> Form I	n.b.	<i>edge-on</i> Form I	<i>edge-on</i>	<i>face-on</i> Form I
300 /310 °C	<i>edge-on</i>	<i>edge-on</i> Form II	<i>face-on</i>	<i>edge-on</i> Form II	<i>edge-on</i>	<i>edge-on</i> Form II

und NEXAFS durchgeführt. Hierbei wurde der Fokus auf die Orientierung der Ketten und den Polymorphismus gelegt. Diese sind für die verschiedenen Filme in Tabelle 4.11 aufgeführt. Schleuderbeschichtete und gerakelte Filme weisen bei übereinstimmenden Präparationsbedingungen vergleichbare Orientierungen und Polymorphe auf. Von diesen unterscheiden sich die im Lösungsmitteldampf getemperten Filme (ohne Temperaturbehandlung bzw. bei 220 °C getempert), welche eine *edge-on* Orientierung der Ketten aufzeigen. Der Wechsel des Polymorphs erfolgt bei allen Präparationsmethoden nach zusätzlichem Tempern am Schmelzpunkt.

## 4.2. Das p-halbleitende Copolymer PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT

Konjugierte Donor-Akzeptor-Copolymere auf Basis von Diketopyrrolopyrrol (DPP) und Thiophen-Einheiten erregten im Zusammenhang mit OFETs große Aufmerksamkeit aufgrund sehr hoher Ladungsträgermobilitäten  $> 10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ . Ein Vertreter dieser Polymerklasse ist das p-halbleitende Poly[3,6-(dithiophen-2-yl)-2,5-di(6-dodecyloctadecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-alt-thieno[3,2-b]thiophen] (PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT), Strukturformel in Abbildung 4.25 c). Der Unterschied dieses Polymers zu bereits veröffentlichten Studien liegt in den lösungsvermittelnden Seitenketten. In der Literatur tragen Polymere mit dem selben Kettenrückgrat (PDPPTT-Polymere) häufig Octyldodecyl-Seitenketten.<sup>[179,275,276]</sup> Das in dieser Arbeit untersuchte PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT besitzt mit 6-Dodecyloctadecyl-Seitenketten deutlich längere Alkylketten und einen Verzweigungspunkt, welcher vier Kohlenstoffatome weiter vom Rückgrat entfernt ist. Hierdurch werden sowohl Verbesserungen bei der Löslichkeit des Polymers als auch bei der Ordnung der Alkylseitenketten erwartet.<sup>[180]</sup> Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit behandeln zwei Veröffentlichungen insbesondere das Dotierungsverhalten und die elektrische Leitfähigkeit von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen. Studien zur gezielten Einstellung der Filmmorphologie, deren Charakterisierung und Beziehungen zur UV-vis Absorption und zu Ladungsträgerbeweglichkeiten sind weitestgehend nicht bekannt.

Beginnend mit einem Überblick über Donor-Akzeptor-Copolymere mit Diketopyrrolopyrrol (DPP) als Bestandteil der Wiederholungseinheit, liegt im weiteren Verlauf des Kapitels der Fokus auf Polydiketopyrrolopyrrol-dithienylthieno[3,2-b]thiophenen (PDPPTT) mit unterschiedlichen Alkylseitenketten. Für das untersuchte Polymer PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT wird das Aggregationsverhalten in Lösung beschrieben. Die aggregierten Polymerketten in Lösung ermöglichen im Filmherstellungsprozess eine gezielte Steuerung der erhaltenen Kettenausrichtung. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt im Vergleich zwischen hoch ausgerichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen, welche mittels Rakeln und *Mechanical Rubbing* erzeugt wurden. Diese Filme ermöglichten die Untersuchung der Filmstruktur und der Anisotropie von UV-vis Absorption sowie von Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Die in dieser Arbeit verwendete PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Charge wurde von Tim Erdmann aus dem Arbeitskreis von Dr. Anton Kiriy am *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* synthetisiert. Erste Experimente zum Verhalten in

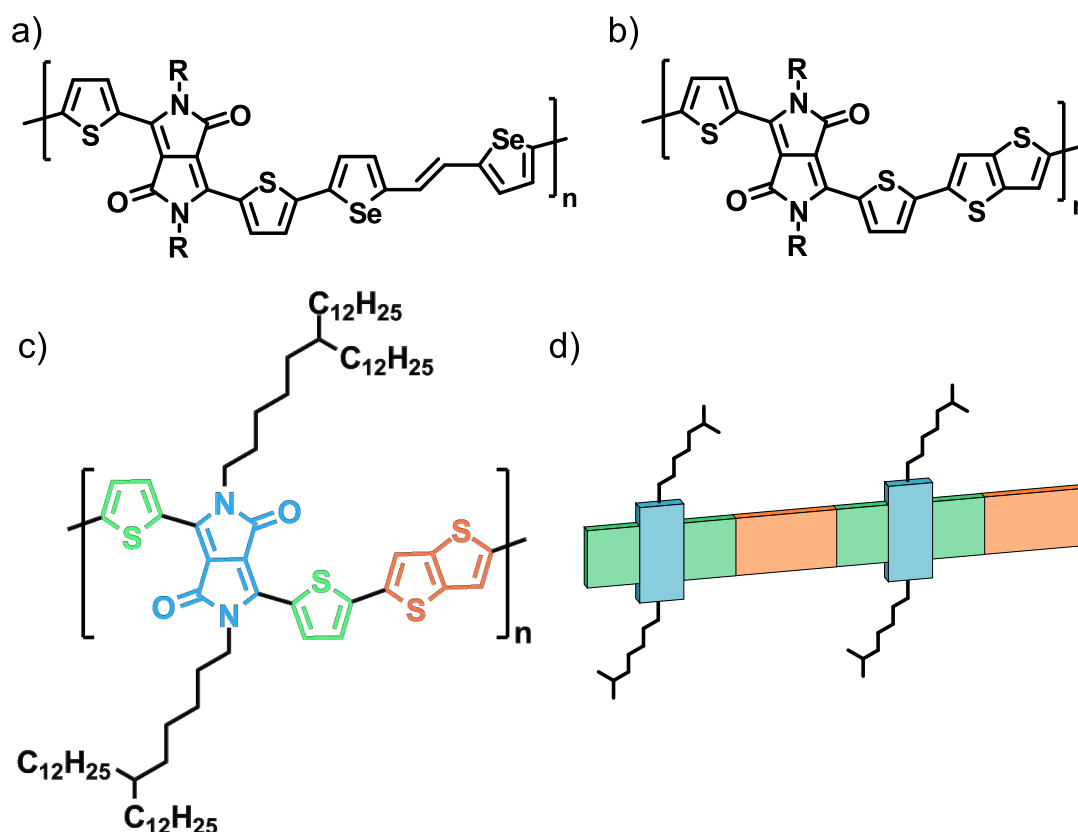
Lösung und an schleuderbeschichteten Filmen wurden von Harshal Agrawal im Rahmen seiner Masterarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup> Die Präparationen von Filmmorphologien mittels Rakeln sowie die zugehörigen Untersuchungen anisotroper Filme mittels POM, AFM und UV-vis Absorptionsspektroskopie erfolgten durch mich, ebenso wie die Herstellung und Charakterisierung der organischen Feldeffekttransistoren. TEM- und *Mechanical Rubbing*-Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Amer Hamidi-Sakr und Dr. Martin Brinkmann am Institut *Charles Sadron*, CNRS, in Straßburg, Frankreich, durchgeführt. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte durch Dr. Martin Brinkmann, Prof. Dr. Sabine Ludwigs und mich.

### 4.2.1. Stand der Forschung zu Copolymeren mit Diketopyrrolopyrrol-Bausteinen

#### 4.2.1.1. Donor-Akzeptor-Copolymere mit DPP-Bausteinen: Ein Überblick

Erste konjugierte Polymere mit Diketopyrrolopyrrol-Bausteinen wurden ab dem Jahr 2002 synthetisiert.<sup>[278]</sup> Die erhaltenen Polymere, unter anderem mit Phenylenen, Fluorenen und Thiophenen als Comonomere, wurden besonders auf eine Anwendung im Bereich von OLEDs und organischen Solarzellen untersucht.<sup>[278–283]</sup> Eine rot-orange Elektrolumineszenz und elektrochemische Bandlücken kleiner 1,5 eV wurden hier beschrieben. Erste Studien zum Einsatz von DPP-haltigen Polymeren in Transistoren ergaben vergleichsweise hohe Lochmobilitäten von bis zu  $0,1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , wobei ein ambipolares Verhalten gefunden wurde und Elektronenmobilitäten nur ungefähr eine Größenordnung geringer waren.<sup>[284]</sup> Die hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten steigerten das Interesse an diesen Materialien und neue Copolymere, vor allem mit Thiophenen bzw. Thiophenderivaten, wurden entwickelt.<sup>[275,285–288]</sup> So konnten bei einem Copolymer mit Thiophen- und Selenopheneinheiten, Abbildung 4.25 a), Mobilitäten von bis zu  $12 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  gemessen werden.<sup>[287]</sup>

In dieser Arbeit wird ein konjugiertes Copolymer aus DPP-, Thiophen- und Thienothiophen- (TT) Bausteinen (PDPPTT-Polymer) untersucht. Polymere mit dem selben Kettenrückgrat, Abbildung 4.25 b), wurden zuerst 2010 von Li et al. beschrieben.<sup>[275]</sup> Die gemessenen Lochbeweglichkeiten von bis zu  $1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  wurden auf starke Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme der DPP- und TT-Einheiten zurückgeführt. Lee und Kollegen konnten in einer Studie über



**Abb. 4.25:** Konjugierte Polymere mit Diketopyrrolopyrrol-Bausteinen. a) Kettenrückgrat von Poly-[2,5-bis(7-decylnonadecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-(2*H*,5*H*)-dion-(*E*)-(1,2-bis(5-(thiophen-2-yl)selenophen-2-yl)ethen)], b) Kettenrückgrat von Poly[3,6-(dithiophen-2-yl)-2,5-di(alkyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-alt-thieno[3,2-*b*]thiophen]-Polymeren (PDPPTT-Polymeren), c) Wiederholungseinheit von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT und d) schematische Darstellung einer PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Kette.

den Einfluss verschiedener Alkylseitenketten (Hexyldecyl- gegen Octyldodecyl-Ketten) diese Mobilitäten reproduzieren.<sup>[276]</sup> Die bisher höchsten Lochbeweglichkeiten für ein PDPPTT-Polymer wurden von Li et al. gemessen.<sup>[179]</sup> In mit einer Octadecyltrichlorsilan-SAM modifizierten *Bottom-Gate*-Transistoren wurden Mobilitäten von bis zu 10,5 cm<sup>2</sup>/(Vs) erhalten.

Neben der Verwendung in OFETs wurde der Einsatz dieser Polymere in organischen Solarzellen untersucht.<sup>[289,290]</sup> In Kombination mit einem C<sub>71</sub>-Fullerenderivat konnten hier Wirkungsgrade von über 9% erzielt werden. Weiterhin wurde für die Anwendung in OLEDs oder thermoelektrischen Generatoren das Dotierungsverhalten untersucht.<sup>[180,291]</sup> Hierfür wurde ein PDPPTT-Polymer mit den selben Alkylseitengruppen wie in dieser Arbeit eingesetzt,

Abbildung 4.25 c). Mit Hexacyano-Trimethylen-Cyclopropan dotierte PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme ergaben Leitfähigkeiten von bis zu 70 S/cm, welche zu den höchsten Werten für konjugierte Polymere zählen.<sup>[180]</sup>

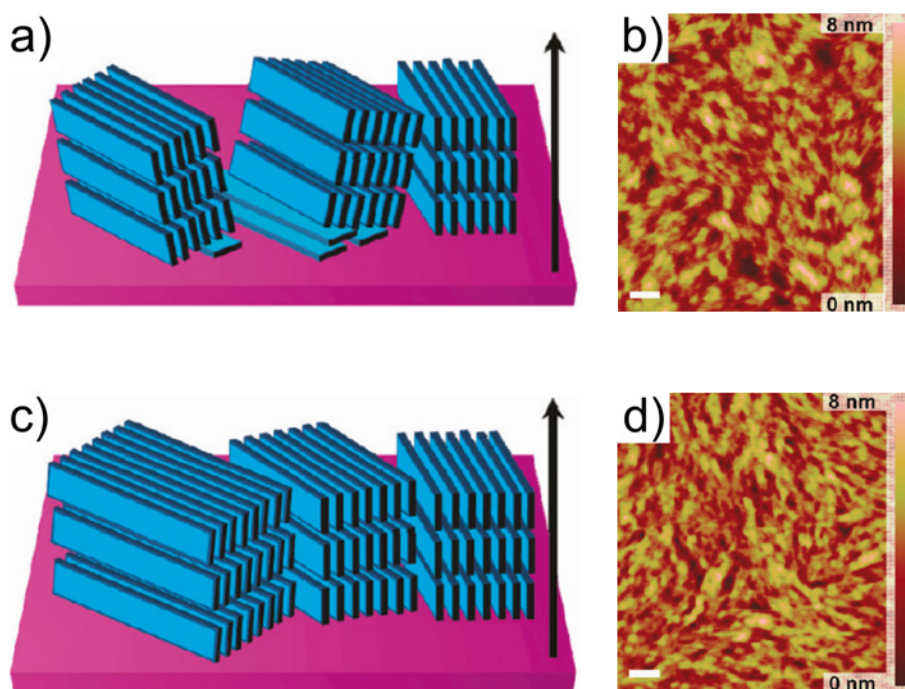
Die in dieser Arbeit verwendete PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Charge wurde von Tim Erdmann aus dem Arbeitskreis von Dr. Anton Kiriy am *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* synthetisiert. Die Polymerisation erfolgte aus equimolaren Anteilen an 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thieno[3,2-*b*]thiophen und eines zweifach bromierten, symmetrischen Comonomers aus DPP mit zwei Thiopheneinheiten an den 3,6-Positionen über eine Stille-Kupplung. Hochtemperatur-GPC-Messungen ergaben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 13,0 kg/mol bei einem PDI von 2,8.

##### 4.2.1.2. Morphologie dünner Filme von PDPPTT-Polymeren

Aufgrund der hohen Vielfalt DPP-haltiger Polymere in der Literatur werden im folgenden Abschnitt ausschließlich über Schleuderbeschichtung bzw. *Drop-Casting* erhaltene Filmmorphologien von PDPPTT-Polymeren und variierenden Alkylseitenketten besprochen.

Erste Studien zur Morphologie an Polymeren mit 2-Octyldodecyl-Seitenketten ergaben eine überwiegende *edge-on* Orientierung der Polymerketten, Abbildung 4.26 a), mit Abständen entlang der Alkylseitenketten (100) von 20,4 Å und entlang des  $\pi$ -Stackings (010) von 3,71 Å.<sup>[275]</sup> Vergleichbare Ergebnisse fanden auch Zhang et al. mittels Röntgendiffraktometrie in streifendem Einfall ( $d_{100} = 20,2$  Å,  $d_{010} = 3,8$  Å).<sup>[292]</sup> Die Beugungsexperimente ergaben zudem einen Anteil an *face-on* orientierten Polymerketten, Abbildung 4.26 a). Eine Mischung beider Kettenorientierungen ist zudem an der Filmoberfläche vorhanden, wie durch NEXAFS-Messungen gezeigt wurde.<sup>[292]</sup> In Studien zur Abhängigkeit des für die Filmherstellung verwendeten Lösungsmittels fanden sich ebenfalls Polymerketten mit beiden Orientierungen.<sup>[290]</sup> Ein größerer Anteil an *face-on* orientierten Ketten wurde in Filmen aus CB-Lösungen gefunden, während in Filmen aus Lösungsmittelgemischen von Chloroform und Dichlorbenzol eine *edge-on* Orientierung der Ketten vorherrschte. Überwiegend *face-on* orientierte Ketten wurden bei PDPPTT-Polymeren mit 2-Hexyldecyl-Seitenketten beobachtet.<sup>[293]</sup> An Filmen von Polymeren mit 6-Dodecyloctadecyl-Seitenketten (in dieser Arbeit verwendet) ergaben GIWAXS-Experimente, Abbildung 4.27 b), eine überwiegende *edge-on* Orientierung mit Reflexen der Richtung der Alkylketten bis zur fünf-





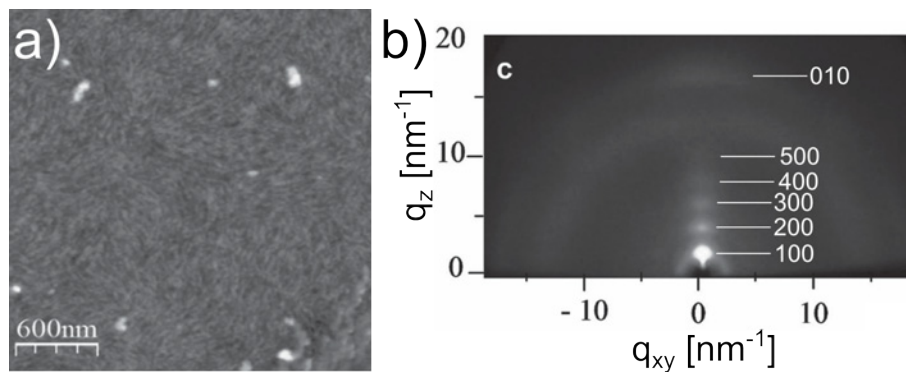
**Abb. 4.26:** Kettenorientierung und Oberflächentextur in Filmen eines PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Polymers mit 2-Octyldodecyl-Seitenketten. a) Schematische Darstellung der Kettenorientierung und b) AFM-Höhenaufnahme eines schleuderbeschichteten Films. c) Schematische Darstellung der Kettenorientierung und d) AFM-Höhenaufnahme eines schleuderbeschichteten und anschließend bei 150 °C getemperten Films. Die weiße Leiste entspricht 200 nm. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen aus Referenz [292] © 2011 American Chemical Society.

ten Ordnung.<sup>[180]</sup> Erstaunlicherweise wurden hier zwei verschiedene Reihen von (100)-Reflexen gefunden (37,1 Å und 28,8 Å), deren Ursprung nicht geklärt werden konnte.

Die Oberflächentextur von Filmen dieser Polymerklasse zeichnete sich oft durch einen faserartigen Charakter aus, Abbildungen 4.26 b) und 4.27 a).<sup>[276,292]</sup> Hierbei besaßen die Fasern einen Durchmesser von ungefähr 30 nm. Diese Oberflächenstruktur trat sowohl bei schleuderbeschichteten als auch mittels *Drop-Casting* präparierten Filmen auf und der faserartige Charakter blieb auch bei Temperprozessen bis mindestens 100 °C erhalten, Abbildung 4.26 d).<sup>[180,275,276,292]</sup> Tempern bei 320 °C führte dagegen zur Ausbildung einer knöllchenartigen Oberflächenstruktur.<sup>[294]</sup>

Zudem wurde in der Literatur der Einfluss verschiedener Temperbedingungen auf die Kettenorientierung von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Polymeren adressiert. Eine Temperaturstabilität besteht bis zu Temperaturen im Bereich von

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.27:** Kettenorientierung und Oberflächentextur eines PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films (*Drop-Casting* aus CHCl<sub>3</sub>-Lösung. a) AFM-Höhenaufnahme und b) GIWAXS-Beugungsbild des Films. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus Referenz [180] © 2016 John Wiley & Sons, Inc.

370 °C bis 400 °C.<sup>[276,294]</sup> Wärmeflusskalorimetriedaten eines Polymers mit 2-Decyltetradecyl-Seitenketten ergaben einen endothermen Peak bei ungefähr 260 °C, welcher auf einen Schmelzpunkt hindeuten könnte.<sup>[294]</sup> Im Gegensatz hierzu wurden bei Messungen an Polymeren mit 2-Octyldodecyl-Seitenketten keine Signale beobachtet.<sup>[275,276,295]</sup> Die Temperaturen während der Temperprozesse variierten daher stark (zwischen 100 °C und 320 °C).<sup>[276,292,294,295]</sup> Alle Untersuchungen wiesen auf eine, fast ausschließliche, *edge-on* Orientierung der Polymerketten nach den Temperprozessen hin. Der Anteil an *face-on* orientierten Ketten reduzierte sich schon drastisch durch Tempern bei 150 °C, zeitgleich nahm die Ordnung der Ketten deutlich zu (schärfere Reflexe in GIXD-Messungen), Abbildung 4.26 c).<sup>[292]</sup>

##### 4.2.1.3. PDPPTT-Polymere in OFETs

Aufgrund der potentiellen Anwendung von Copolymeren aus DPP- und TT-Einheiten in OFETs ist das Zusammenspiel zwischen Filmmorphologie und Ladungstransport Bestandteil zahlreicher Studien.<sup>[275,276,292,295,296]</sup> Die Studien an PDPPTT-Polymeren unterscheiden sich vor allem in den lösungsvermittelnden Seitenketten und in den Molekulargewichten. Li et al. konnten zeigen, dass die Lochbeweglichkeit durch Tempern des Polymerfilms (alle mit Octyldodecyl-Seitenketten) bei 200 °C von 0,40-0,72 cm<sup>2</sup>/(Vs) auf 0,88-0,94 cm<sup>2</sup>/(Vs) zunimmt.<sup>[275]</sup> Als Grund hierfür wurde eine Erhöhung des Kristallisationsgrads angesehen. In einer weiteren Studie wurden Mobilitäten in bei 200 °C bzw. 320 °C getemperten Filmen von Chen und Kollegen bestimmt.<sup>[295]</sup> Es zeigte

sich, dass die Lochbeweglichkeit nach einem Anstieg von  $0,47 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  (RT) auf  $1,23 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  ( $200^\circ\text{C}$ ) wieder auf  $0,93 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  ( $320^\circ\text{C}$ ) abnimmt. Vergleichbare Beobachtungen wurden von Han et al. gemacht und Mobilitäten von  $2,76 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  in bei  $260^\circ\text{C}$  getemperten Filmen bestimmt.<sup>[296]</sup> Verschiedene Transistorgeometrien wurden von Zhang und Kollegen untersucht.<sup>[292]</sup> Der Vergleich von *Bottom-Gate* mit *Top-Gate* Transistoren ergab nur geringe Unterschiede der Mobilität zwischen Filmoberfläche ( $0,38 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) und Unterseite des Films ( $0,35 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ).

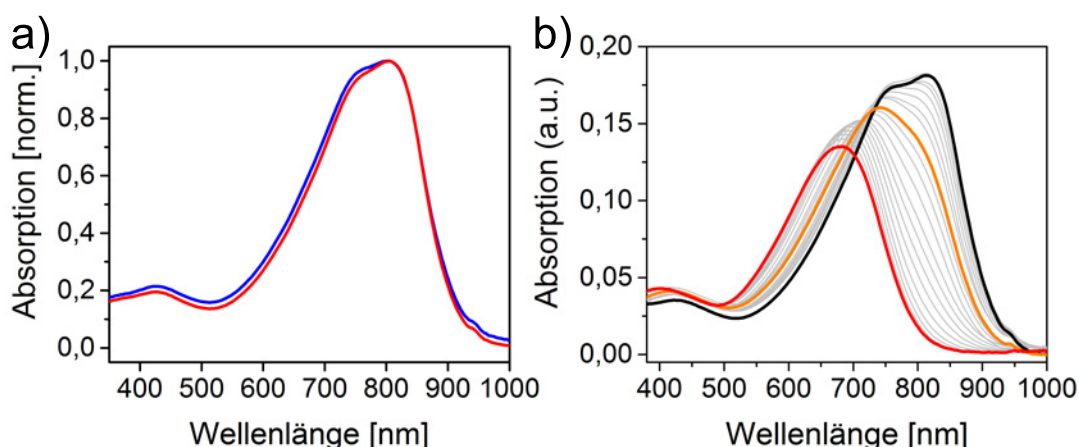
Einen stärker anwendungsbezogenen Fokus legten Khim et al. und beschichteten großflächige Substrate mit über eintausend Transistorstrukturen mittels *Bar-Coating* (Abbildung 4.7 a).<sup>[297]</sup> Von diesen Transistoren wurde ein Mittelwert der Lochbeweglichkeiten von  $1,64 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bestimmt. Die Fertigung von Transistoren auf flexiblen Substraten wurde ebenfalls untersucht und Mobilitäten im Bereich zwischen  $1,7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und  $5,3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  gemessen.<sup>[179,297]</sup> Vergleichbare Fertigungsmethoden auf Si-Wafern ergaben Lochbeweglichkeiten von bis zu  $10,5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ .<sup>[179]</sup> In einigen der in der Literatur besprochenen *Bottom-Gate* Transistoren wurden Alkylsilane zur Modifizierung des  $\text{SiO}_x$ -Dielektrikums verwendet.<sup>[179,275,276,292]</sup> Dies führte vermutlich zu einer Minimierung der Anzahl an freien Silanolgruppen und damit von Ladungsfallen an der Grenzfläche.<sup>[276]</sup> Neben hohen Lochbeweglichkeiten zeigt die Klasse der PDPPTT-Polymere eine Tendenz zu ambipolarem Ladungstransport. Li et al. konnten in ungetemperten Filmen Elektronenmobilitäten von  $0,01 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bestimmen.<sup>[179]</sup> Diese steigerten sich in bei  $150^\circ\text{C}$  getemperten Filmen auf  $0,06 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , wobei sie ca. eineinhalb Größenordnungen unterhalb der Lochbeweglichkeiten blieben. Interessanterweise wurden in bei  $320^\circ\text{C}$  getemperten Filmen Elektronenbeweglichkeiten von  $1,56 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bestimmt, welche die Lochmobilitäten ( $1,36 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) überstiegen.<sup>[295]</sup> Der Einsatz unedler Metalle mit Austrittsarbeiten passend zur Energie des LUMOs des PDPPTT-Polymers zeigte jedoch keine Erhöhung der Mobilitäten.<sup>[292]</sup>

### 4.2.2. Lösungsverhalten von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT

Kenntnisse über den Zustand des Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT in Lösung sind essentiell für die Filmpräparation, da diese zumeist aus Lösung erfolgt. In der Literatur finden sich Vermutungen, dass DPP-haltige Polymere, ähnlich zu P(NDI2OD-T2), in Lösung aggregiert vorliegen.<sup>[296]</sup> Matthews et al. führ-

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

ten temperaturabhängige GPC-Messungen an einem vergleichbaren Polymer mit Diketopyrrolopyrrol-Bausteinen durch.<sup>[298]</sup> Anhand dieser Messungen wurde vermutet, dass in Lösung Polymeraggregate vorliegen, welche erst bei 200 °C komplett in Lösung (ohne Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme) übergehen. Das Lösungsverhalten von PDPPTT-Polymeren wurde in der Literatur nicht genauer adressiert. Im folgenden Abschnitt wird daher das Aggregationsverhalten des Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT in Lösung anhand verschiedener UV-vis-Experimente charakterisiert.



**Abb. 4.28:** UV-vis Absorptionsspektren von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Lösungen. a) 0,01 mg/ml Lösungen in CB (blau) und CHCl<sub>3</sub> (rot) bei Raumtemperatur. b) Temperaturabhängige UV-Vis Spektren einer 0,1 mg/ml Lösung in 1-CN. Die Spektren wurden ausgehend von 20 °C (schwarz) in 10 K-Schritten bis 220 °C aufgenommen. Orange: Spektrum bei 100 °C. Die Experimente wurden von Harshal Agrawal unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup>

Abbildung 4.28 a) zeigt UV-vis Absorptionsspektren von 0,01 mg/ml PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Lösungen in CB (blau) und CHCl<sub>3</sub> (rot).<sup>[277]</sup> Die Spektren können in zwei Absorptionsbereiche eingeteilt werden: einen hochenergetischen mit einer Absorption zwischen 350 und 500 nm und einen niederenergetischen zwischen 550 und 950 nm. Dies ist vergleichbar mit dem Absorptionsverhalten anderer Donor-Akzeptor-Copolymere, wie P(NDI2OD-T2) oder PCPDTBT.<sup>[98,236]</sup> Entsprechend Chandran et al. wird die hochenergetische Bande einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang zugeschrieben, während die niederenergetische Bande dem Übergang von HOMO zu LUMO zugeordnet wird (CT-Bande), welcher mit einer Verschiebung der Ladungsdichte einhergeht.<sup>[294]</sup> Die hochenergetische Bande (Abbildung 4.28 a) besitzt ein Maximum bei 429 nm, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Bei der CT-Bande verschiebt sich das Maximum leicht bathochrom

von CHCl<sub>3</sub> (808 nm) zu CB (811 nm), wobei die Form der Spektren nahezu identisch ist. Beide CT-Banden besitzen zudem eine Schulter bei ungefähr 750 nm. Diese Strukturierung der Absorptionsbande deutet darauf hin, dass die Polymerketten hier aggregiert vorliegen. Vergleichbare Experimente an P3HT und P(NDI2OD-T2), Abbildungen 1.16 c) und 4.8 a), weisen bei Lösungen aggregierter Polymerketten ebenfalls Banden mit Schultern/Nebenmaxima auf, während dies bei komplett gelösten Ketten nicht beobachtet wird.

Zur weiteren Untersuchung des Zustands in Lösung wurde die UV-Vis Absorption der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Im Anhang Abbildung A.9 sind Absorptionsspektren von 0,01 mg/ml PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Lösungen in CHCl<sub>3</sub> a) und CB b) beginnend bei 0 °C (blau) über 20 °C (schwarz) zu 60 °C (rot, a) bzw. 100 °C (rot, b) gezeigt.<sup>[277]</sup> Die schwarzen Spektren sind identisch mit Abbildung 4.28 a). Bei Abnahme der Temperatur (0 °C, blau) tritt nahezu keine Änderung der Form der Absorptionsbanden auf. Erhöhte Temperaturen führen dagegen, in beiden Lösungsmitteln, zu einer hypsochromen Verschiebung des Maximums der CT-Bande zu 785 nm a) bzw. 751 nm b). Zudem ist in den roten Spektren die Unterscheidung in Maximum und Schulter der Bande nicht mehr möglich. Dieses Verhalten gleicht den temperaturabhängigen Spektren von P3HT-Lösungen in Abbildung 1.16 c). Bei erhöhter Temperatur verschwindet die deutliche Strukturierung und die Absorption besteht aus einer breiten, kaum strukturierten Bande. Für P(NDI2OD-T2)-Lösungen ist eine vergleichbare temperaturabhängige Absorption berichtet.<sup>[236]</sup> In beiden Fällen entspricht die breite Bande nicht der Absorption vollständig gelöster Ketten (ohne Wechselwirkungen zwischen den Segmenten).

In Abbildung 4.28 b) sind temperaturabhängige Lösungsspektren von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT in 1-CN (0,1 mg/ml) gezeigt.<sup>[277]</sup> 1-CN wurde aufgrund des großen Temperaturfensters und der guten Lösungseigenschaften im Fall anderer konjugierter Polymere, wie P(NDI2OD-T2), eingesetzt. Das schwarze Spektrum wurde bei 20 °C aufgenommen und gleicht den Lösungsspektren in a). Die Absorption in orange wurde bei einer Temperatur von 100 °C aufgenommen und zeigt eine breite, wenig strukturierte CT-Bande, entsprechend den zuvor beschriebenen Experimenten (Anhang Abbildung A.9). Durch die Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 100 °C wird die Absorptionsintensität der Bande bei 811 nm im Vergleich zu der Bande bei ungefähr 750 nm stärker reduziert, wodurch sich das Maximum von 811 nm zu 744 nm verschiebt. Bei weiterer Erhöhung der Tem-

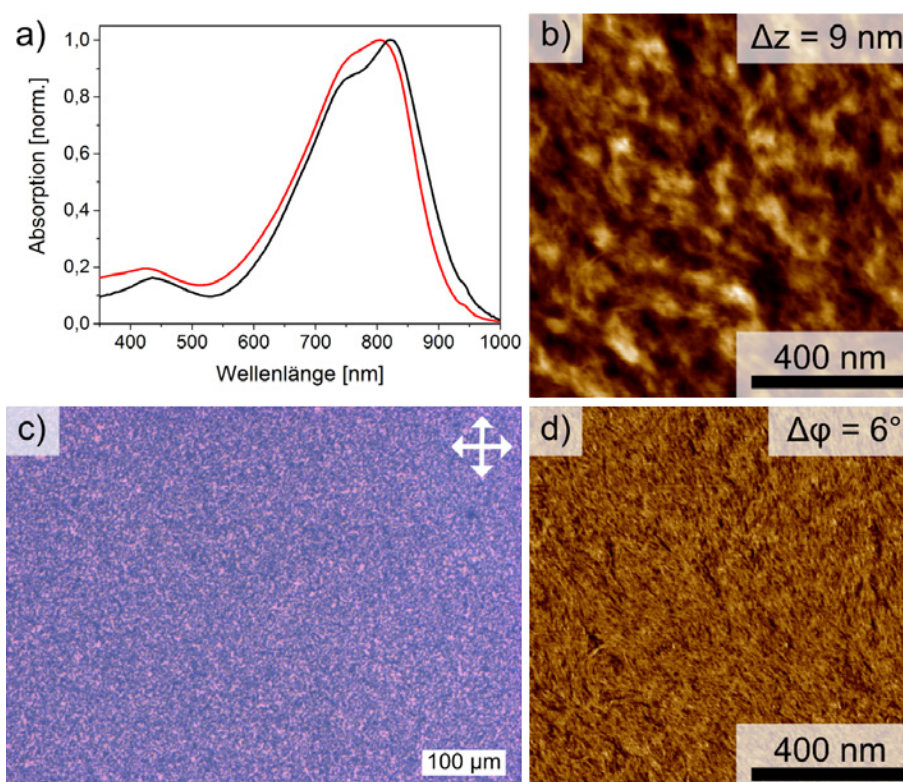
peratur auf 220 °C (rot) verschiebt sich das Maximum der CT-Bande zu 681 nm und die Bandenform weist keine Strukturierung auf. Diese Änderungen könnten Hinweise darauf sein, dass bei Erhöhung der Temperatur die in Lösung vorhandenen Aggregate sich aufzulösen beginnen und bei 220 °C zwischen den Polymersegmenten nahezu keine Wechselwirkungen auftreten.

Im Folgenden wird angenommen, dass in Lösungen bei Raumtemperatur das Polymer PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT stark aggregiert vorliegt. Als Grund hierfür können die starken Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Systemen angenommen werden. Da die Studien an verdünnten Lösungen (0,01 mg/ml) durchgeführt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Aggregation großteils intramolekular stattfindet.

#### 4.2.3. Morphologie schleuderbeschichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme

Die Schleuderbeschichtung ermöglicht eine vergleichsweise einfache Präparation von dünnen Filmen des Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT. Untersuchungen an diesen Filmen bilden die Grundlage für weitergehende Experimente zu Korrelationen zwischen Morphologie und optischen sowie elektronischen Eigenschaften. Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Morphologie ist ebenso von Interesse wie die Auswirkungen zusätzlicher Temperprozesse. Erste Rückschlüsse können dabei aus Messungen der UV-vis Absorption gezogen werden.

Abbildung 4.29 a) zeigt die UV-vis Absorptionsspektren eines aus einer 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung schleuderbeschichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films (schwarz) im Vergleich zu einer 0,01 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung des Polymers (rot).<sup>[277]</sup> Entsprechend den Lösungsspektren, Abbildung 4.28 a), besteht das Spektrum aus einer Bande bei hohen Energien ( $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang) und einer deutlich intensiveren CT-Bande im sichtbaren Bereich. Die energetische Lage der Banden in beiden Spektren ist nahezu identisch und die Maxima liegen bei 436 nm (426 nm in Lösung) für den hochenergetischen Peak, sowie bei 821 nm (805 nm in Lösung) für die CT-Bande. Am deutlichsten unterscheiden sich die Absorptionen in der Form der niederenergetischen Bande, da sich im Filmspektrum Maximum und Schulter voneinander unterscheiden lassen. Im Lösungsspektrum ist ausschließlich eine breite, wenig strukturierte Bande zu erkennen. Die nur geringe bathochrome Verschiebung der Filmabsorption im Vergleich zur Lösung deutet darauf hin, dass die Konjugationslängen der Polymere in beiden Fällen nahezu identisch sind.

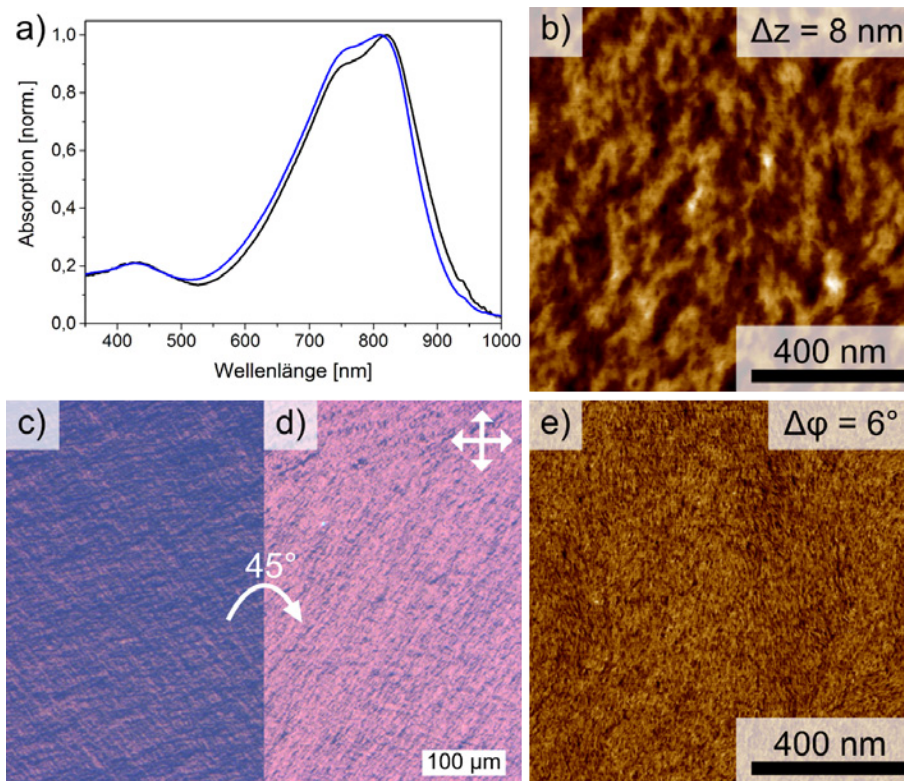


**Abb. 4.29:** a) Normierte UV-vis Absorptionsspektren eines aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$  schleuderbeschichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films (schwarz), sowie einer 0,01 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (rot). AFM b) Höhen- bzw. d) Phasenaufnahme und c) POM-Aufnahme des Films. Die Experimente wurden von Harshal Agrawal unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup>

In Abbildung 4.29 c) ist eine POM-Aufnahme des aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichteten Films gezeigt.<sup>[277]</sup> Über die gesamte Aufnahme sind doppeltbrechende Domänen mit der Ausdehnung weniger Quadratmikrometer zu finden. Innerhalb dieser Bereiche kann angenommen werden, dass die Polymerketten in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. Zhang et al. beobachteten ebenfalls ausgerichtete Domänen (Ausdehnung ungefähr  $1,2 \mu\text{m}$ ) in Filmen vergleichbarer Polymere mittels Dunkelfeld-TEM.<sup>[292]</sup>

Zur Untersuchung der Filmoberfläche wurden AFM-Messungen durchgeführt. Die Abbildungen 4.29 b) und d) zeigen Höhen- bzw. Phasenaufnahme des zuvor beschriebenen PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films.<sup>[277]</sup> In der Höhenaufnahme findet sich eine homogene Filmoberfläche mit geringen Höhenunterschieden. Eine faserartige Oberflächenstruktur ist in der Phasenaufnahme deutlich zu erkennen. Die Fasern haben einen Durchmesser von wenigen zehn Nanometern und variieren in ihrer Ausrichtung über die gesamte Aufnahme. In der Literatur sind ebenfalls

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.30:** a) Normierte UV-vis Absorptionsspektren eines aus 3 mg/ml CB schleuderbeschichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films (schwarz), sowie einer 0,01 mg/ml CB-Lösung (blau). AFM b) Höhen- bzw. e) Phasenaufnahme und c) + d) POM-Aufnahmen des Films. Zwischen den Aufnahmen in c) und d) wurde der Film um 45° gedreht. Die Experimente wurden von Harshal Agrawal unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup>

faserartige Oberflächenmorphologien für PDPPTT-Polymere beschrieben.<sup>[276,292]</sup> Hier wurde die Dicke der Fasern auf ungefähr 30 nm bestimmt.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf Filmmorphologie und UV-Vis Absorption wurde durch den Vergleich mit schleuderbeschichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen aus CB-Lösungen untersucht. Abbildung 4.30 a) zeigt die UV-vis Absorptionsspektren eines schleuderbeschichteten Films (schwarz, aus 3 mg/ml CB-Lösung) im Vergleich zur Absorption einer 0,01 mg/ml CB-Lösung des Polymers (blau). Das Filmspektrum gleicht dem zuvor beschriebenen Absorptionsverhalten von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen aus CHCl<sub>3</sub>-Lösung mit Maxima der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande bei 436 nm und der CT-Bande bei 821 nm. Die Schulter bei 760 nm ist hier ebenfalls stärker ausgeprägt im Vergleich zur Absorption der Lösung. Unterschiede der Filmabsorptionen im Hinblick auf das verwendete Lösungsmittel konnten nicht gefunden werden.



Die Abbildungen 4.30 c) und d) zeigen POM-Aufnahmen eines aus CB-Lösung schleuderbeschichteten Films. Zwischen beiden Aufnahmen wurde der Film um 45° gedreht. Beide Aufnahmen weisen eine vergleichsweise einheitliche Färbung auf, was auf eine Vorzugsrichtung der Polymerketten im Film hindeutet. Die erhaltenen Domänen besitzen eine Ausdehnung in der Größenordnung von ungefähr einem Quadratzentimeter. Hier unterscheiden sich die Filme deutlich zwischen den verwendeten Lösungsmitteln. In Filmen aus CHCl<sub>3</sub>-Lösung beträgt die Domänengröße lediglich einige wenige Quadratmikrometer. Hervorgerufen wird dieser Unterschied wahrscheinlich durch das langsamere Trocknen des Films aufgrund des höheren Siedepunkts (einhergehend mit niedrigem Dampfdruck) von CB im Vergleich zu CHCl<sub>3</sub>.<sup>[254]</sup>

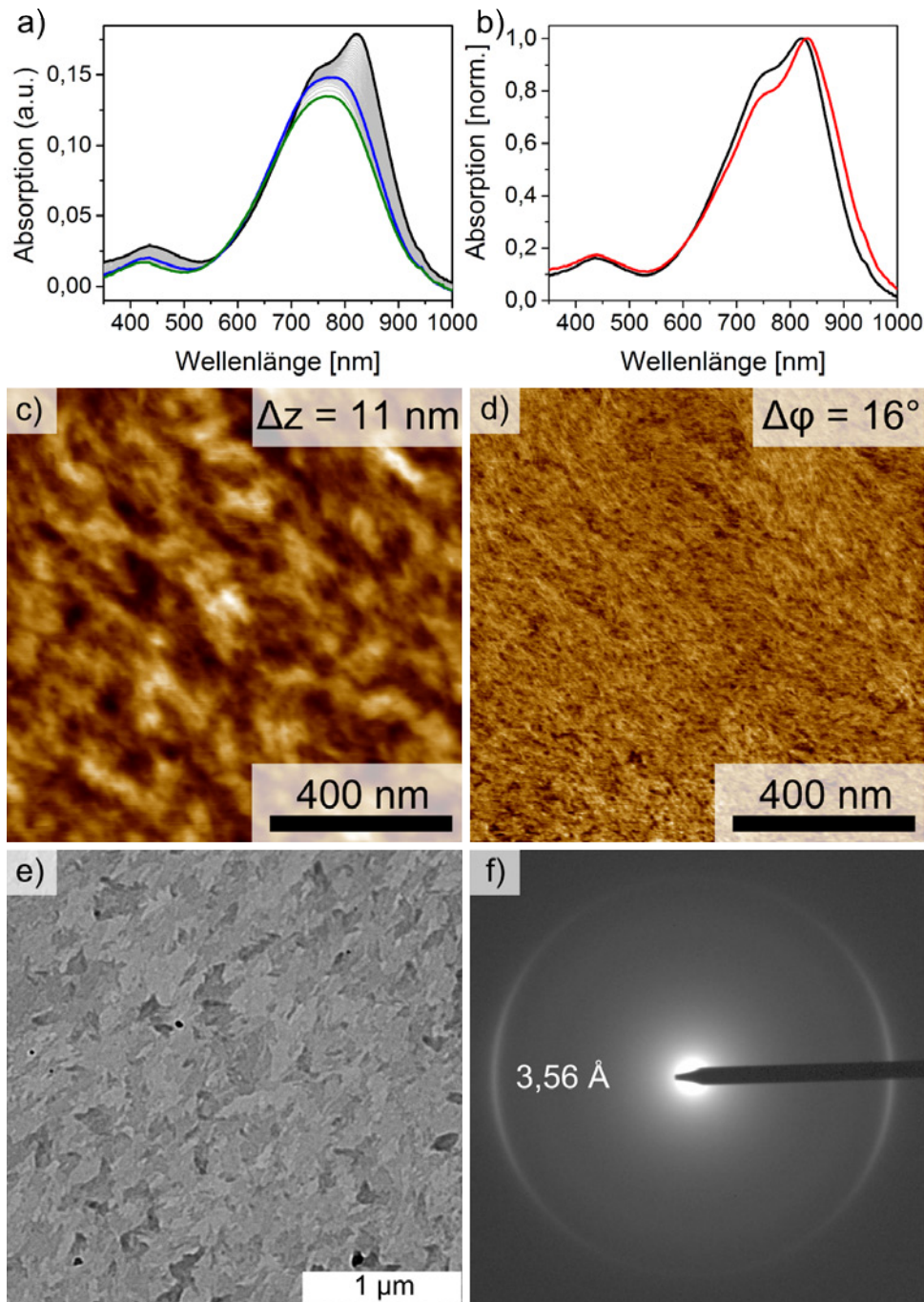
Die Struktur der Filmoberfläche wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. AFM Höhen- und Phasenaufnahmen sind in Abbildung 4.30 b) und e) gezeigt.<sup>[277]</sup> Die Höhenaufnahme weist nur eine geringe Strukturierung auf und entspricht einer homogenen Filmoberfläche mit geringen Höhenunterschieden. In der Phasenaufnahme kann, vergleichbar mit den Filmen aus CHCl<sub>3</sub>-Lösung, eine faserartige Struktur erkannt werden. Die Fasern besitzen eine vertikale Ausrichtung, welche sich nahezu über die gesamte Aufnahme erstreckt. Diese langreichweitige Ausrichtung wird aufgrund der Ausdehnung der Domänen erwartet.

### **Beeinflussung der Filmstruktur durch Temperprozesse**

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT wurden DSC-Messungen durchgeführt, Abbildung A.2. Im ersten Heizzyklus findet sich ein Signal im Bereich zwischen 250 °C und 350 °C, welches zuerst eine exotherme Komponente und dann eine endotherme Komponente besitzt. Hierbei könnte es sich um eine Kristallisation gefolgt vom Aufschmelzen des Polymers handeln. Der Schmelzbereich beginnt bei ungefähr 300 °C und besitzt ein Maximum bei ca. 320 °C. Eine eindeutige Aussage lässt sich jedoch nicht treffen. Im zweiten Heizlauf wird kein Signal beobachtet, weshalb davon ausgegangen wird, dass das Polymer unter den verwendeten Bedingungen nicht rekristallisiert. In der Literatur wurde ein Schmelzpunkt (DSC) von ungefähr 260 °C für ein PDPP(TT)-Polymer mit 2-Decyltetradecyl-Seitenketten berichtet.<sup>[294]</sup> Ein Schmelzpunkt bei Temperaturen von ungefähr 320 °C ist daher denkbar.

Die Untersuchung des Einflusses verschiedener Temperprozesse wurde an Fil-

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.31:** Morphologie und Absorption aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichteter und anschließend bei 230 °C getemperter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) Temperaturabhängige UV-vis Absorptionsspektren während des Heizens von 20 °C (schwarz) über 230 °C (blau) bis zu 300 °C (grün). Die Spektren wurden in Schritten von 10 K aufgenommen. b) UV-vis Absorptionsspektren vor (schwarz) und nach dem Temperprozess (rot). c) + d) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen, e) TEM-Hellfeld-Aufnahme und d) TEM-ED-Muster des Films. AFM- und UV-vis Absorptionsmessungen wurden von Harshal Agrawal unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup>

men aus 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung durchgeführt. Abbildung 4.31 a) zeigt temperaturabhängige UV-vis Absorptionsspektren während des Heizvorgangs von 20 °C (schwarz) nach 300 °C (grün).<sup>[277]</sup> Das Maximum der CT-Bande verschiebt sich hierbei von 821 nm zu 765 nm. Eine Verringerung der Absorptionsintensität wurde auch bei temperaturabhängigen Messungen der Lösungsabsorption beobachtet (Abbildung 4.28 b). Diese war begleitet von einer hypsochromen Verschiebung der CT-Bande zu einem Maximum bei 681 nm. Im Fall des Films aus CHCl<sub>3</sub> nimmt vor allem die Intensität der Bande bei 821 nm stark ab, während die Intensität der Absorption bei ungefähr 750 nm nahezu konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil an Polymerketten mit größeren Konjugationslängen abnimmt. Die Abnahme ist geringer im Vergleich zu den Lösungsspektren.

Im Nachfolgenden werden die Morphologien von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen besprochen, welche bei 230 °C und 300 °C getempert wurden. Da das untersuchte Polymer teilkristallin vorliegt, muss sowohl ein Schmelzübergang als auch ein Glasübergang auftreten. Letzterer konnte in den DSC-Messungen nicht beobachtet werden, lässt sich aber über die empirische Beaman-Bayer-Regel zu ungefähr 120 °C vorhersagen.<sup>[299]</sup> 230 °C wurde als Temperatur des Tempervorgangs gewählt, um oberhalb der vorhergesagten Glas temperatur zu tempern und so eine erhöhte Beweglichkeit der amorphen Bereiche zu gewährleisten. Dies kann in einer erhöhten Ordnung der Filme resultieren. Im Vergleich zu den bei 300 °C getemperten Filmen (Temperatur zu Beginn des Schmelzbereichs) ist jedoch eine geringere Freiheit der Ketten für eine Reorganisation zu erwarten. Die Filme wurden mit einer Rate von 10 K/min auf die angegebenen Temperaturen geheizt, dort für zwei Stunden getempert und anschließend mit 2,5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abbildung 4.31 b) zeigt normierte UV-vis Absorptionsspektren eines Films vor (schwarz) und nach (rot) dem Tempern bei 230 °C.<sup>[277]</sup> Sowohl das Maximum der hochenergetischen Bande (439 nm) als auch das der CT-Bande (834 nm) sind bathochrom verschoben im Vergleich zum Spektrum des ursprünglichen Films (436 nm und 821 nm). Weiterhin ist die Absorptionsintensität des Maximums (834 nm) größer verglichen mit der Intensität der Schulter bei ungefähr 750 nm. Die Morphologie der getemperten Filme wurde mittels AFM und TEM untersucht. In den Abbildungen 4.31 c) und d) sind AFM Höhen- und Phasenaufnahmen eines aus 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung schleuderbeschichteten und anschlie-

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

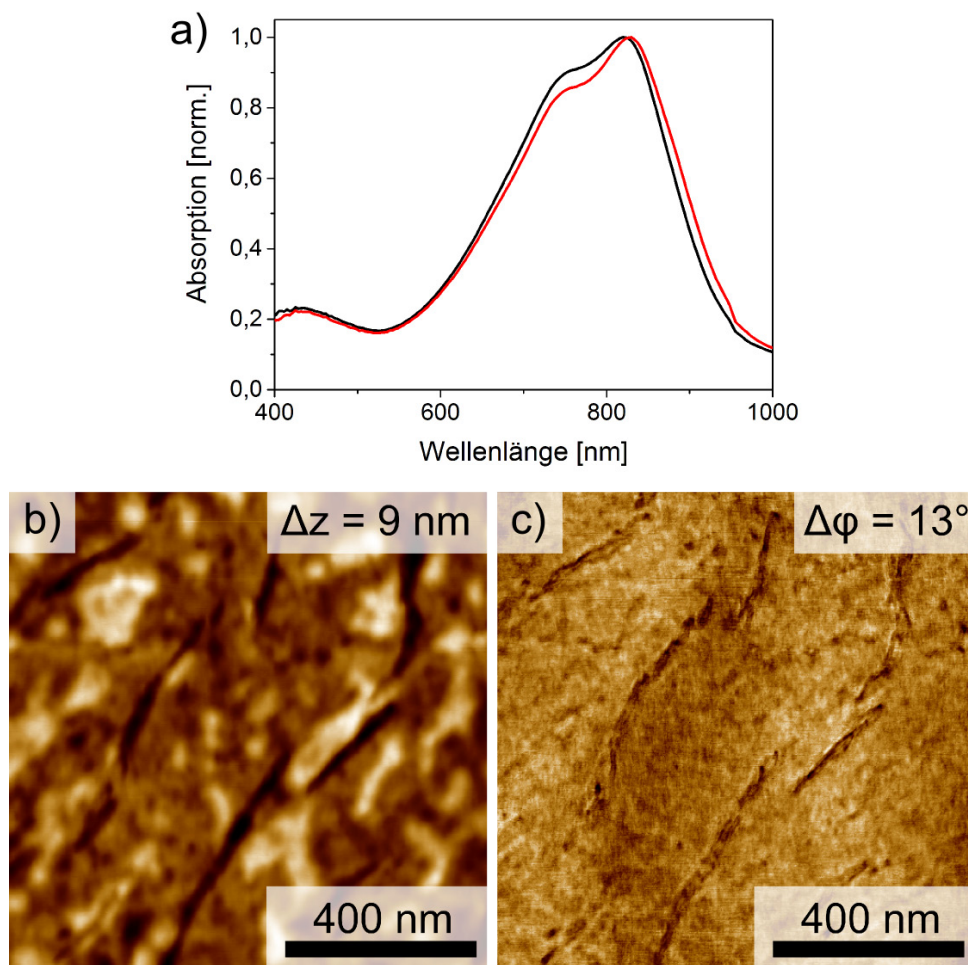
---

ßend bei 230 °C getemperten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films gezeigt.<sup>[277]</sup> In der Höhenaufnahme sind, vergleichbar mit ungetemperten Filmen, geringe Höhenunterschiede und eine leicht faserartige Struktur zu erkennen. Diese ist in der Phasenaufnahme mit einer diagonalen Orientierung der Fasern deutlicher ausgeprägt. Ungetemperte und getemperte Filme weisen nahezu keine Unterschiede in der Struktur ihrer Oberfläche auf. Veröffentlichungen zu vergleichbaren Polymeren berichten ebenfalls von einer faserartigen Oberflächenmorphologie bei getemperten (100 °C/150 °C) Filmen.<sup>[275,276,292]</sup>

Die Morphologie der bei 230 °C getemperten Filme wurde zudem mittels TEM untersucht, siehe Hellfeldaufnahme Abbildung 4.31 e). Sie unterscheidet sich deutlich von den AFM-Aufnahmen und weist eher auf eine plättchenförmige Struktur des Films hin. Dies könnte darin begründet sein, dass mittels TEM die Morphologie des *Bulks* visualisiert wird und sich hier die Morphologie von der Oberfläche unterscheiden kann. Chen et al. fanden eine knöllchenartige Morphologie in schleuderbeschichteten Filmen des Polymers mit 2-Octyldodecyl-Seitenketten.<sup>[295]</sup> Es wurde berichtet, dass sich die Strukturen während des Tempervorgangs bei 320 °C auf ungefähr 40 nm - 120 nm vergrößern. In der gezeigten Hellfeldaufnahme (Abbildung 4.31 e) könnten vergleichbare Strukturen vorhanden sein.

Weiterhin wurden Elektronenbeugungsexperimente an diesen Filmen durchgeführt. Das Beugungsmuster, Abbildung 4.31 f), weist ausschließlich einen breiten, diffusen Reflex auf, welcher bogenartig verbreitert ist. Dem Reflex kann ein Abstand von 3,56 Å zugeordnet werden. Dieser Abstand und die Form des Reflexes lassen vermuten, dass er der Richtung des  $\pi$ -Stackings (0k0) zugeordnet werden kann. An Filmen von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT wurde von Karpov und Kollegen mittels GIWAXS ein Abstand  $d_{010}$  von 3,6 Å entlang des  $\pi$ -Stackings gefunden.<sup>[180]</sup> Dieser Wert ist geringer verglichen mit PDPPTT-Polymeren mit 2-Octyldodecyl-Seitenketten in der Literatur ( $d_{010} = 3,8$  Å), was an der Verzweigung der Seitenketten an der 6-Position im Vergleich zur 2-Position liegen könnte.<sup>[292,295]</sup> Hierdurch befinden sich die sterisch anspruchsvollen Alkylketten weiter vom Kettenrückgrat entfernt, was eine dichtere Packung der  $\pi$ -Systeme zu erlauben scheint. Das Auftreten des (0k0)-Reflexes deutet auf eine überwiegende *edge-on* Orientierung der PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten im Film hin. Diese Annahme stimmt mit der Literatur zu getemperten PDPPTT-Filmen überein, welche eine nahezu ausschließliche *edge-on* Orientierung berichtet.<sup>[276,292,295]</sup> Interessan-

terweise bildet der (0k0)-Reflex keinen Ring mit homogener Intensitätsverteilung, sondern nur eine gebogene Verteilung. Die Ausrichtung der Polymerketten ist somit nicht komplett zufällig, sondern besitzt eine Vorzugsrichtung. Dies stimmt mit den POM-Aufnahmen der ungetemperten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme, Abbildung 4.29 c) überein, welche auf ausgerichtete Domänen mit einer Ausdehnung von wenigen Quadratmikrometern hindeuten.



**Abb. 4.32:** Morphologie und Absorption aus 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung schleuderbeschichteter und anschließend bei 300 °C getemperter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) UV-vis Absorptionsspektren vor (schwarz) und nach dem Temperprozess (rot). b) + c) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen des Films. Die Experimente wurden von Harshal Agrawal unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup>

Temperprozesse bei 300 °C sollten zu erhöhten Freiheiten für die Reorganisation der Ketten führen, da diese Temperatur innerhalb Schmelzbereichs von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT liegt. Die UV-vis Absorptionsspektren in Abbildung 4.32 a) wurden von einem, aus 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung schleuderbeschichteten (schwarz) und

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

anschließend bei 300 °C getemperten (rot), PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Film aufgenommen. Das Maximum der CT-Bande befindet sich bei 829 nm und ist somit gegenüber dem ursprünglichen Film (820 nm) leicht bathochrom verschoben. Diese Verschiebung sowie die geringere Intensität der Schulter bei 750 nm entsprechen den Beobachtungen, welche an den 230 °C-Filmen gemacht wurden.

Unterschiede finden sich in den AFM Höhen- und Phasenaufnahmen in Abbildung 4.32 b) und c).<sup>[277]</sup> Im Vergleich zu schleuderbeschichteten und anschließend bei 230 °C getemperten Filmen (Abbildungen 4.29 b) und 4.31 c) weist die Höhenaufnahme nicht mehr eine homogene Oberfläche auf, sondern es sind Risse mit der Länge mehrerer hundert Nanometer an der Filmoberfläche zu erkennen. In der Phasenaufnahme ist, zusätzlich zu den Rissen, die faserartige Struktur zu erkennen, welche bei Filmen dieses Polymers häufig beobachtet wurde. Die Fasern verlaufen in der Aufnahme überwiegend vertikal und stimmen somit nicht mit der Ausrichtung der Risse überein.

#### **Zusammenfassung**

In diesem Kapitel wurde die Morphologie schleuderbeschichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass mittels Schleuderbeschichtung ausgerichtete Domänen erzeugt werden können. Die Ausdehnung dieser Domänen ließ sich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen. Als Grund für die Selbstorganisation wurden aggregierte Polymerketten in Lösung ausgemacht, welche durch die Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme bedingt sind. Die präparierten Filme wurden mittels UV-vis Absorptionsspektroskopie, POM und AFM untersucht und weisen eine faserartige Morphologie der Filmoberfläche auf.

Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Temperprozesse auf die Filmmorphologie betrachtet. Die bei 230 °C getemperten Filme zeigten nur geringfügige Unterschiede zur Struktur der ursprünglichen Filme. Mit Hilfe von Elektronenbeugungsexperimenten konnte eine überwiegende *edge-on* Orientierung der Polymerketten bestimmt werden. Tempern der Filme bei 300 °C führte zur Bildung von Rissen an der Filmoberfläche, wobei die faserartige Textur erhalten blieb.

### 4.2.4. *Mechanical Rubbing* zur Präparation anisotroper PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme für die Strukturaufklärung

Bezüglich der Morphologie von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen wird in Literaturstudien insbesondere die Oberflächentextur und die Orientierung der Ketten adressiert. Weitergehende Einblicke, beispielsweise in die Anordnung der Ketten zueinander (Stapelungsverhalten), sind zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit nicht bekannt. Um diese Fragestellung aufzuklären und eine detailliertere Charakterisierung der Morphologie zu erhalten werden im Folgenden langreichweitig ausgerichtete PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme mittels *Mechanical Rubbing* präpariert.

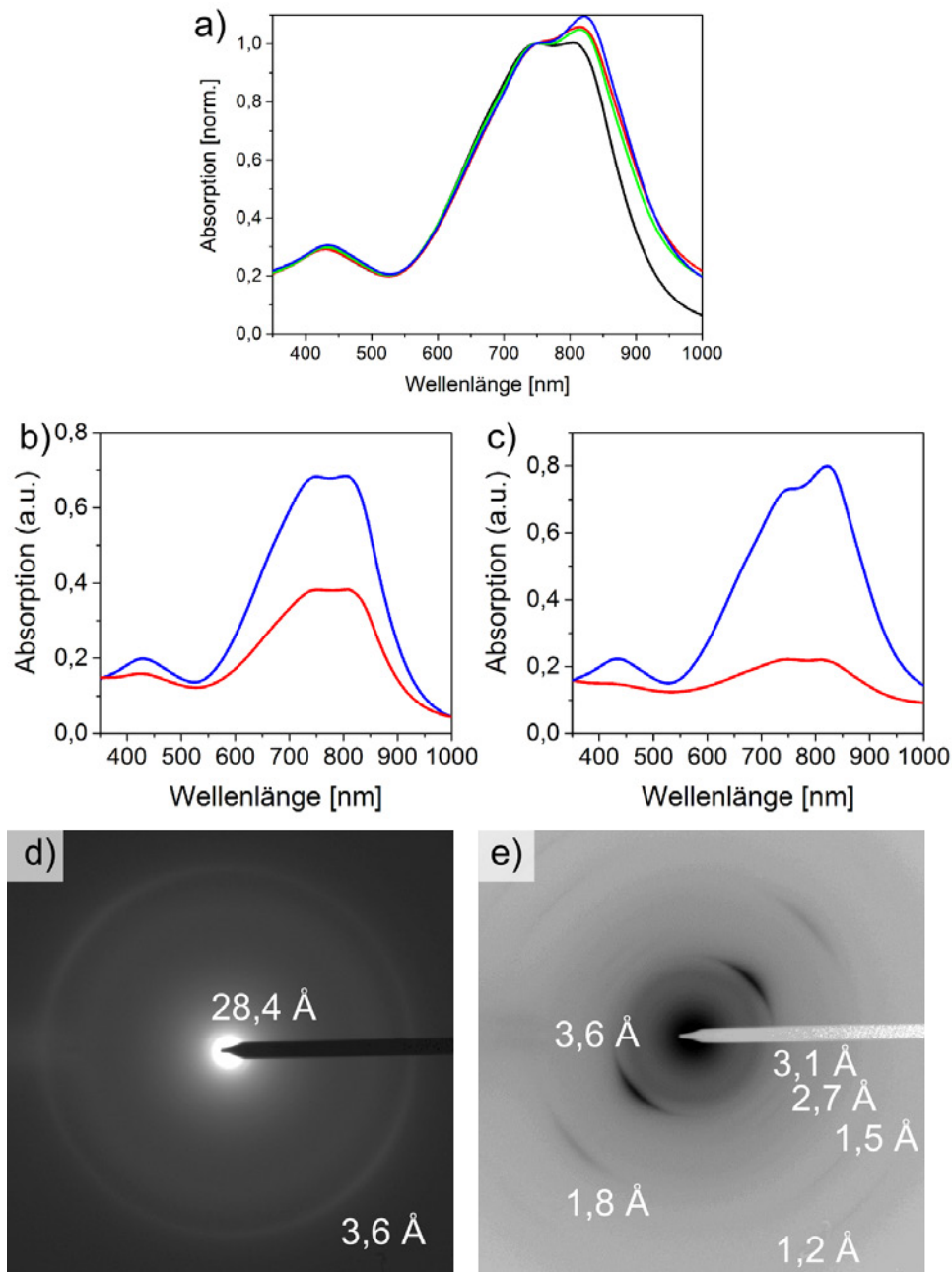
Die Methode des *Mechanical Rubbing* ist in Kapitel 3.2.4 näher erläutert. Hierbei werden die Polymerketten durch Scherkräfte entlang der *Rubbing*-Richtung ausgerichtet. Die Präparation der Filme sowie die TEM-Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Amer Hamidi-Sakr und Dr. Martin Brinkmann durchgeführt.

#### **Einfluss der *Rubbing*-Temperatur auf Morphologie und Absorption**

*Mechanical Rubbing* unterscheidet sich stark von anderen Methoden zur Erzeugung anisotroper Filme, wie Schleuderbeschichtung oder Raklen, da die Ausrichtung nicht auf Aggregaten in Lösung beruht, sondern in einem zusätzlichen Arbeitsschritt nach der Filmabscheidung induziert wird. Mit dieser Methode konnten in der Literatur zum Beispiel langreichweitig ausgerichtete P3HT- oder P(NDI2OD-T2)-Filme mit dichroitischen Verhältnissen von ungefähr 20 bzw. 9 hergestellt werden.<sup>[131,172]</sup> An PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT und anderen PDPPTT-Polymeren wurden zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit in der Literatur keine *Rubbing*-Experimente beschrieben.

Zunächst wurde der Einfluss der Substrat- respektive der Filmtemperatur während der Ausrichtung untersucht. In Abbildung 4.33 a) sind UV-vis Absorptionsspektren von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen gezeigt, welche bei RT (schwarz), 100 °C (grün), 150 °C (rot) und 200 °C (blau) ausgerichtet wurden. Die Normierung der Spektren erfolgte auf die Absorptionsintensität bei 750 nm. Während im schwarzen Spektrum (RT) bei 750 nm und bei 804 nm nahezu die gleiche Intensität auftritt, steigt die Absorptionsintensität der niederenergetischen Bande (804 nm - 822 nm) bei höherer *Rubbing*-Temperatur, im Verhältnis zur Bande bei 750 nm, an. Möglicherweise unterscheiden sich die vier Filme in der Ordnung

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.33:** Morphologie und Absorption mittels *Mechanical Rubbing* ausgerichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) UV-vis Absorptionsspektren von Filmen bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: RT, grün: 100 °C, rot: 150 °C, blau: 200 °C) während des *Rubbings*. Linear polarisierte UV-vis Absorptionsspektren mit Polarisation parallel (blau) und senkrecht (rot) zur *Rubbing*-Richtung für bei Raumtemperatur b) und bei 200 °C ausgerichtete Filme c). d) + e) TEM-ED-Beugungsmuster der jeweils darüber gezeigten Filme. Die ursprünglichen Filme wurden aus 8 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung gerakelt.



der Polymerketten. Unter der Annahme, dass höher geordnete Ketten bei höheren Wellenlängen absorbieren, ist somit die Ordnung in den Filmen größer, welche bei höheren Temperaturen ausgerichtet wurden.

Zusätzlich zur Ordnung der Ketten hat die Temperatur während des *Mechanical Rubbings* einen Einfluss auf die Ausrichtung der Filme. Die Abbildungen 4.33 b) und c) zeigen UV-vis Absorptionsspektren mit linear polarisierter Strahlung parallel (blau) und orthogonal (rot) zur *Rubbing*-Richtung von Filmen, welche bei RT b) und bei 200 °C c) ausgerichtet wurden. Während im ersten Fall ein  $DR_{804\text{ nm}}$  von ungefähr 1,8 erzeugt wurde, konnte durch Erhöhung der Temperatur das dichroitische Verhältnis verdoppelt werden ( $DR_{822\text{ nm}} = 3,7$ ). Eine Erhöhung der *Rubbing*-Temperaturen ermöglichte auch bei anderen konjugierten Polymeren in der Literatur eine verbesserte Ausrichtung der Ketten.<sup>[131,172,192]</sup> Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Ketten durch die erhöhten Temperaturen beweglicher (Glasübergang bei ungefähr 120 °C, siehe Kapitel 4.2.3) werden, wodurch eine größere Ausrichtung möglich wird.

Ordnung und Ausrichtung der Polymerketten können beide auch in Elektronenbeugungsmustern beobachtet werden. Das TEM-ED-Muster in Abbildung 4.33 d) wurde von einem bei RT ausgerichteten Film aufgenommen. Es weist zwei Reflexe entsprechend den Abständen von 3,6 Å und 28,4 Å auf. Ersterer kann der Richtung des  $\pi$ -Stacking ( $0k0$ ) zugeordnet werden, wohingegen der andere Reflex vermutlich der Richtung der Alkylseitenketten ( $h00$ ) entstammt. Karpov et al. fanden einen vergleichbaren Abstand von 28,8 Å in GIWAXS-Beugungsmustern aus der Ebene und ordneten diesen ebenfalls der Richtung der Alkylketten zu. Beide Reflexe in Abbildung 4.33 d) sind vergleichsweise schwach ausgeprägt und zeigen eine bogenförmige Verbreiterung. Hier spiegelt sich die hohe Unordnung und die geringe Ausrichtung der Ketten wieder, welche anhand der Absorptionsspektren, Abbildung 4.33 b), vermutet wurden. Die Anordnung beider Reflexe im Beugungsmuster weisen auf eine Mischung von *edge-on* und *face-on* orientierten Ketten hin. Unterschiedlich orientierte Ketten in Filmen von Polymeren mit dem selben Kettenrückgrat wurden unter anderem von Zhang und Kooperationspartnern beschrieben.<sup>[292]</sup>

Das Beugungsmuster eines bei 200 °C ausgerichteten Films, Abbildung 4.33 e), unterscheidet sich deutlich von dem zuvor besprochenen Muster. Entlang der Richtung des  $\pi$ -Stacking finden sich Reflexe bis zur zweiten Ordnung. Diese können vermutlich als (020)- und (040)-Reflexe ( $d_{020} = 3,6\text{ Å}$ ,  $d_{040} = 1,8\text{ Å}$ ) be-

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

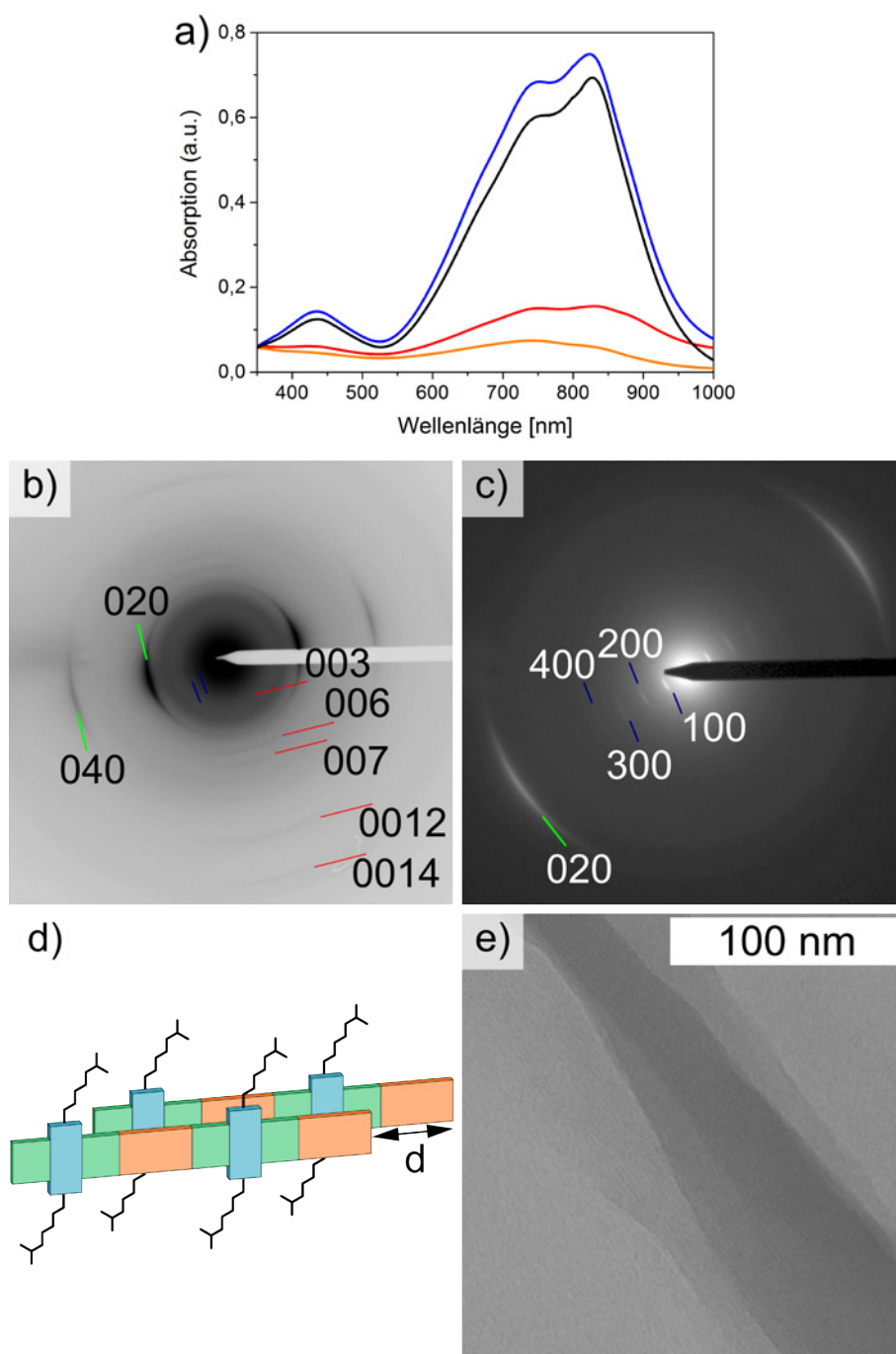
---

trachtet werden. Weiterhin finden sich vier Reflexe in *Rubbing*-Richtung, respektive in Kettenrichtung ( $00l$ ) ( $d_{00l} = 3,1 \text{ \AA}, 2,7 \text{ \AA}, 1,5 \text{ \AA}$  und  $1,2 \text{ \AA}$ ). Der Richtung der Seitenketten zugeordnete Reflexe treten nicht mehr auf. Dies spricht für eine überwiegende *edge-on* Orientierung der PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten. Im Gegensatz zu den *Rubbing*-Experimenten bei RT sind die Reflexe in Abbildung 4.33 e) intensiver und weisen eine geringere Verbreiterung auf. Beides sind Anzeichen für höher geordnete und ausgerichtete Polymerketten.

##### **Einfluss von Temperprozessen auf die Anordnung der PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten**

Im Weiteren werden der Einfluss eines zusätzlichen Tempersschritts auf die Morphologie und Absorption von Filmen untersucht, welche mittels *Mechanical Rubbing* ausgerichtet wurden. Die Herstellung der ursprünglichen Filme erfolgte aus 8 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung mittels Rakeln. Abbildung 4.34 a) zeigt UV-vis Absorptionsspektren unter Verwendung linear polarisierten Lichts parallel (blau, schwarz) und orthogonal (rot, orange) zur Kettenrichtung. Es wurden bei RT (blau, rot) und bei 200 °C (schwarz, orange) ausgerichtete PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme zusätzlich für 2 h bei 300 °C getempert. Die Form der Spektren mit parallel polarisiertem Licht gleichen sich stark. Beide besitzen ein Maximum zwischen 824 nm und 828 nm und eine Schulter bei 750 nm. Im Vergleich zu den ungetemperten Filmen (ausgerichtet bei RT) weist die Bande bei 824 nm eine höhere Absorptionsintensität auf, was auf eine erhöhte Ordnung der Polymerketten deutet. Zudem steigen durch den Temperprozess die dichroitischen Verhältnisse (824 nm) von 1,8 auf 4,8 (RT) bzw. von 3,7 auf 11,6 (200 °C) an. Die Ausrichtung der PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten nimmt somit ebenfalls zu.

Analoge Beobachtungen konnten mit Elektronenbeugungsexperimenten gemacht werden. In Abbildung 4.34 b) ist ein TEM-ED-Muster eines bei RT ausgerichteten und bei 300 °C getemperten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films gezeigt. Es finden sich Reflexe der ( $0k0$ )- (grün) und ( $h00$ )- (blau) Richtung in nahezu horizontaler Ausrichtung, während die ( $00l$ )-Reflexe (rot) senkrecht dazu, in *Rubbing*-Richtung, auftreten. Dies spricht, entsprechend den ungetemperten Filmen, für eine gemischte *edge-on*/*face-on* Orientierung der Polymerketten. Die Intensitäten und geringen Verbreiterungen der Reflexe unterstützen die vermutete, erhöhte Ordnung und Ausrichtung der Ketten, welche durch den Temperprozess induziert werden.



**Abb. 4.34:** Morphologie und Absorption mittels *Mechanical Rubbing* ausgerichteter und anschließend bei 300 °C getempertter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) UV-vis Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht parallel (blau, schwarz) und senkrecht (rot, orange) zur Beschichtungsrichtung von Filmen, welche bei RT (blau, rot) und bei 200 °C (schwarz, orange) ausgerichtet wurden. b) + c) TEM-ED mit verschiedenen Kameralängen und e) HR-TEM-Aufnahme eines bei RT ausgerichteten und bei 300 °C getemperten Films. d) Schematische Darstellung der Verschiebung zweier Polymerketten entlang der c-Achse. Die ursprünglichen Filme wurden aus 8 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung gerakelt.

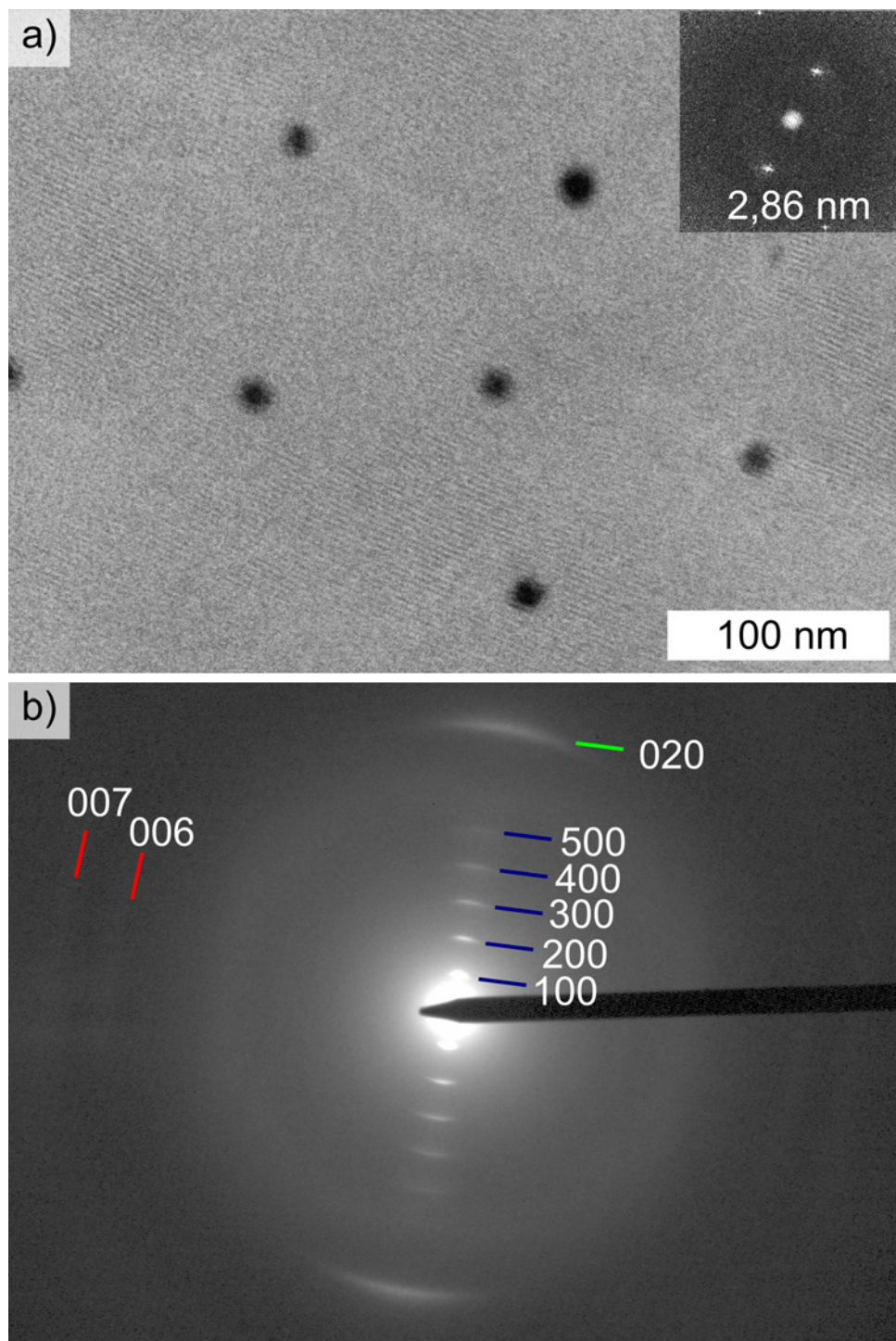
#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

Interessanterweise können fünf Reflexe in Kettenrichtung mit den Abständen  $d_{003} = 6,3 \text{ \AA}$ ,  $d_{006} = 3,1 \text{ \AA}$ ,  $d_{007} = 2,7 \text{ \AA}$ ,  $d_{0012} = 1,6 \text{ \AA}$  und  $d_{0014} = 1,3 \text{ \AA}$  ausgemacht werden. Die vorläufige Zuordnung der Reflexe erfolgte unter Berücksichtigung der Länge einer Wiederholungseinheit. Diese wurde mit dem Programm *Chem3D* der Firma *Cambrigesoft* zu ungefähr  $18,6 \text{ \AA}$  bestimmt. Das Fehlen eines (001)-Reflexes ist ein Hinweis darauf, dass die Ketten keine separierte Stapelung eingehen, sondern gegeneinander verschoben sind. In Abbildung 4.34 d) ist dies schematisch dargestellt. Die Verschiebung zweier Ketten  $d$  beträgt vermutlich ein Drittel oder ein Sechstel der Länge einer Wiederholungseinheit, entsprechend der auftretenden Reflexe. Genauere Aussagen zu  $d$  benötigen einen Vergleich experimenteller und simulierter Beugungsmuster. Im Vergleich zu PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT treten bei dem zuvor besprochenen Polymer P(NDI2OD-T2) keine Verschiebung ( $d = 0$ , separierte Stapelung, Polymorph Form I) oder eine Verschiebung um  $d = 0,5$  (gemischte Stapelung, Polymorph Form II) auf.<sup>[240]</sup> Dieser Unterschied ist vermutlich auf die molekulare Struktur der Polymere zurückzuführen.

Abbildung 4.34 b) weist zudem Reflexe auf, welche der Richtung der Alkylseitenketten (blau) zugeordnet werden können. Zur genaueren Untersuchung wurde ein Beugungsmuster mit geringerer Kameralänge im TEM, Abbildung 4.34 c), aufgenommen. Erkennbar sind der (020)-Reflex und vier Ordnungen an Reflexen der Richtung der Seitenketten. Die zugehörigen Abstände betragen  $d_{100} = 29,0 \text{ \AA}$ ,  $d_{200} = 15,0 \text{ \AA}$  und  $d_{300} = 9,9 \text{ \AA}$  ( $d_{400}$  konnte nicht exakt bestimmt werden). Die hohe Anzahl an Ordnungen und die Schärfe der Reflexe sprechen für eine hohe Ordnung der Polymerketten in Richtung der Alkylseitenketten. Dies kann zudem in der HR-TEM-Aufnahme in Abbildung 4.34 e) beobachtet werden. Die parallelen Linien mit starkem Hell-Dunkel-Kontrast, können mit dem abwechselnden Vorkommen schwefelhaltiger Kettenrückgrate und Alkylketten erklärt werden.<sup>[131,240]</sup> In diesen Bereichen des Films liegen die Ketten in einer *face-on* Orientierung vor und sind über Bereiche von ungefähr fünfzig Nanometern parallel ausgerichtet. Eine hohe Ordnung in ( $h00$ )-Richtung wurde auch von Karpov et al. berichtet, wobei hier die PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten eine *edge-on* Orientierung einnehmen.<sup>[180]</sup>

Vergleichbare Beobachtungen wurden an identisch ausgerichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen gemacht, wobei hier die ursprünglichen Filme aus einer  $5 \text{ mg/ml}$  CB-Lösung gerakelt wurden. Eine HR-TEM-Aufnahme sowie das zu-



**Abb. 4.35:** Morphologie mittels *Mechanical Rubbing* ausgerichteter (RT) und anschließend bei 300 °C getemperter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) HR-TEM-Aufnahme und b) TEM-ED-Muster des Films. a) oben rechts: Schnelle Fourier-Transformation der Aufnahme. Die ursprünglichen Filme wurden aus 5 mg/ml CB-Lösung gerakelt. Die dunklen Flecken in a) sind auf eine Kontamination während der Präparation der TEM-Netzchen zurückzuführen.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

gehörige Elektronenbeugungsmuster sind in den Abbildungen 4.35 a) und b) gezeigt. In der hochauflösenden TEM-Aufnahme ist die Ausrichtung der Polymerketten über die gesamte Aufnahme zu erkennen. Diese geht einher mit einem gleichmäßigen Hell-Dunkel-Kontrast in Richtung der Alkylseitenketten.<sup>[242]</sup> Die Größe der Domänen, in welchen die Polymerketten nahezu ideal parallel ausgerichtet sind, umfasst bis zu 100 nm. Hierbei unterscheidet sich PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT von anderen Polymeren, wie P3HT oder PBTTT, in welchen die gefundenen Domänengrößen entlang der Kettenrichtung im Bereich von 20 nm (P3HT) bis 50 nm (PBTTT) liegen.<sup>[172,192,300]</sup> Als Grund hierfür kann eine erhöhte Steifigkeit der Polymerketten vermutet werden.<sup>[192]</sup>

Die hohe Ordnung und Ausrichtung der Polymerketten im Film kann ebenfalls in der Schnellen Fourier-Transformation der Aufnahme (Abbildung 4.35 a), oben rechts) beobachtet werden. Für die Richtung der Seitenketten ergibt sich hieraus ein Abstand von 2,86 nm, wohingegen in Kettenrichtung kein Reflex erkennbar ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den TEM-ED-Daten, welche auf eine Verschiebung der Kettenrückgrate zueinander hindeuten.

Das Elektronenbeugungsmuster des Films, Abbildung 4.35 b), ist vergleichbar mit dem Muster in Abbildung 4.34 c). Verschiedene Präparationsbedingungen der unbehandelten Filme (8 mg/ml CHCl<sub>3</sub> gegen 5 mg/ml CB) besitzen hierauf nur einen geringen Einfluss. Die hohe Ordnung in (*h*00)-Richtung aus der HR-TEM-Aufnahme spiegelt sich hier in fünf Ordnungen von Reflexen wider. Dem (100)-Reflex kann ein Abstand von  $d_{100} = 28,4 \text{ \AA}$  zugeordnet werden, welcher in guter Übereinstimmung zur FFT der Aufnahme ist. In Kettenrichtung sind schwache (006)- und (007)-Reflexe zu erkennen. Zusammen mit dem (020)-Reflex finden sich Reflexe aller drei Richtungen, wodurch voraussichtlich eine gemischte *edge-on/face-on* Orientierung der Ketten vorliegt. Diese ist ebenfalls in ungetemperten Filmen vorzufinden.

TEM-Experimente an bei 200 °C ausgerichteten und bei 300 °C getemperten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen, Anhang Abbildung A.23, weisen vergleichbare Ergebnisse auf. Im Unterschied zu bei RT ausgerichteten Filmen werden hier keine (*h*00)-Reflexe und somit keine *face-on* orientierten Ketten beobachtet. Die Reflexe sowie die zugehörigen Abstände  $d_{hkl}$  mittels *Mechanical Rubbing* ausgerichteter Filme können aus Tabelle 4.12 entnommen werden.

**Tab. 4.12:** Aus Elektronenbeugungsmustern erhaltene Abstände  $d_{hkl}$  ausgerichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. Die Filme wurden mittels *Mechanical Rubbing* bei RT oder 200 °C ausgerichtet und teilweise anschließend bei 300 °C getempert. Die Werte sind aus den Beugungsmustern in den Abbildungen 4.33, 4.34, 4.35 und A.23 entnommen.

Reflex ( <i>hkl</i> )	$d_{hkl}$ [Å] (RT)	$d_{hkl}$ [Å] (RT + 300 °C)	$d_{hkl}$ [Å] (200 °C)	$d_{hkl}$ [Å] (200 °C + 300 °C)
100	28,4	28,4	-	-
200	-	14,3	-	-
300	-	9,5	-	-
400	-	7,1	-	-
500	-	5,7	-	-
020	3,6	3,6	3,6	3,6
040	-	1,8	1,8	1,8
003	-	6,3	7,0	6,0
006	-	3,1	3,1	3,0
007	-	2,7	2,7	2,6
00 12	-	1,6	1,5	1,5
00 14	-	1,3	1,2	-

### Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Präparation hoch anisotroper PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme mittels *Mechanical Rubbing* untersucht. Hierfür wurde zuerst der Einfluss der Filmtemperatur während des Ausrichtungsprozesses betrachtet. Bei Raumtemperatur konnte ein dichroitisches Verhältnis von 1,8 erzielt werden, wohingegen dieses bei 200 °C auf 3,7 verdoppelt wurde. Eine weitere Erhöhung der Anisotropie der Filme kann durch zusätzliches Tempern bei 300 °C erreicht werden. Es ergaben sich dichroitische Verhältnisse von 4,8 (RT) bzw. 11,6 (200 °C). Mit Hilfe verschiedener TEM-Experimente wurde die Morphologie der erhaltenen Filme genauer untersucht. Bei Raumtemperatur ausgerichtete Filme weisen eine gemischte *face-on/ edge-on* Orientierung der Polymerketten auf. Diese geht, bei höheren *Rubbing*-Temperaturen, in eine überwiegende *edge-on* Orientierung über. Filme mit einer reinen *face-on* Orientierung wurden nicht beobachtet.

Die hohe Ausrichtung der Ketten wurde mittels TEM-ED und HR-TEM bestätigt. Beide zeigen zudem eine erstaunlich hohe Ordnung in Richtung der Alkylseitenketten. Entlang der Polymerrückgrate wurden interessanterweise Reflexe bis zur 14. Ordnung identifiziert. Diese deuten darauf hin, dass die PDPP(6-

DO)<sub>2</sub>TT-Ketten gegeneinander verschoben sind, wobei ein recht komplexes Stapelungsverhalten vorliegt.

##### 4.2.5. Hoch anisotrope PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme mittels Rakeln

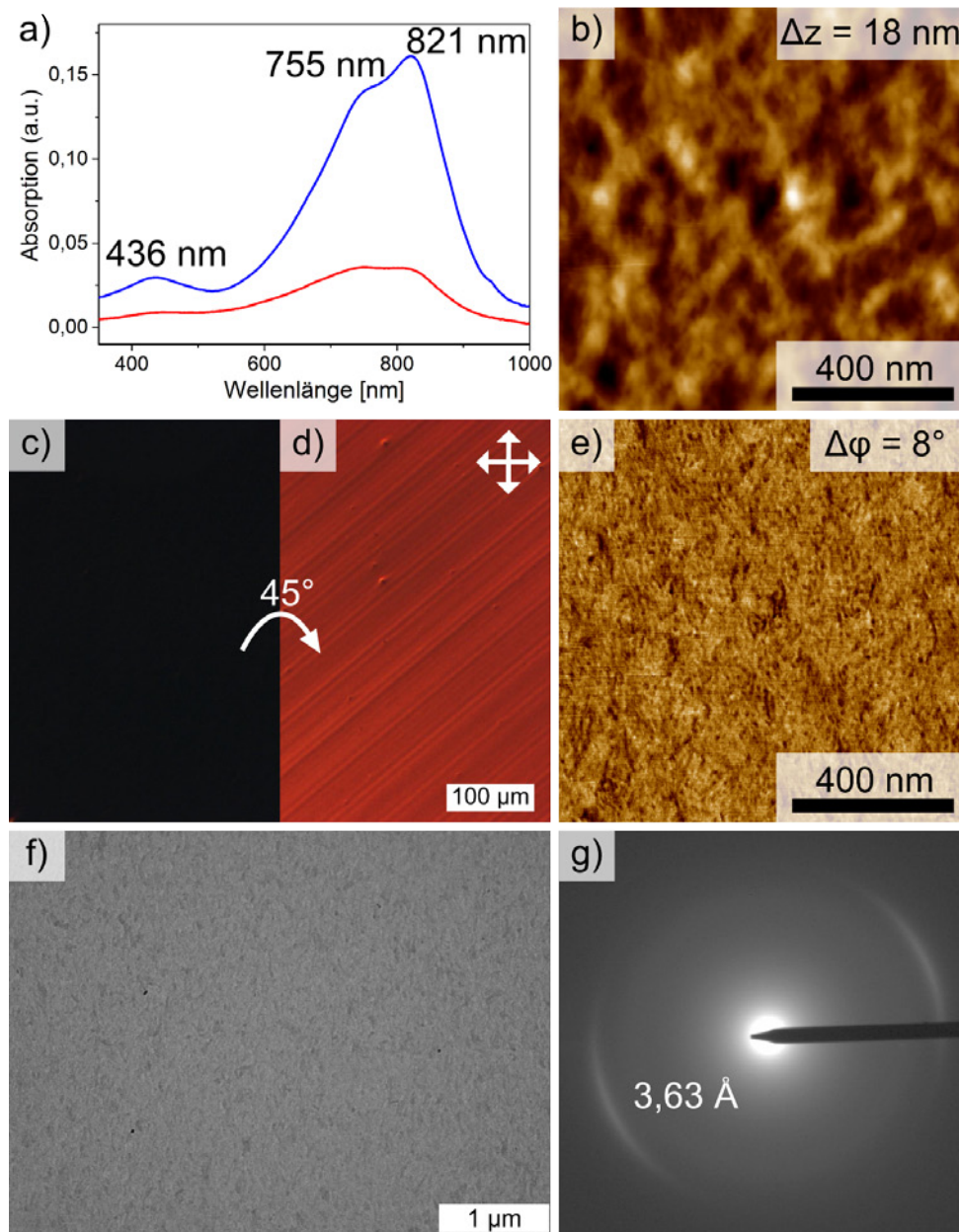
Die Präparation von Filmen mit ausgerichteten Polymerketten ist für konjugierte Polymere mit Diketopyrrolopyrrolbausteinen von großem Interesse, da sich diese Polymerklasse durch hohe Mobilitäten auszeichnet und somit potenzielle Anwendungen in OFETs denkbar sind. In der Literatur wurde für verschiedene DPP-haltige Polymere gezeigt, dass es möglich ist ausgerichtete Filme aus Lösung abzuscheiden.<sup>[301–303]</sup> Schott und Kollegen konnten die Ketten eines Copolymers mit Thiophen und Benzothiazol mit Hilfe einer Rakel, welche eine flexible Polymerklinge aus PTFE besitzt, ausrichten.<sup>[301]</sup> Aus linear polarisierten UV-vis Absorptionsspektren wurde an diesen Filmen ein dichroitisches Verhältnis von 14 bestimmt. Im Gegensatz hierzu ist die Filmoberfläche geringer orientiert und weist nur ein *DR* von 4 (NEXAFS-Spektroskopie) auf.<sup>[301]</sup> An einem Copolymer aus DPP- und Thiopheneinheiten konnten Shaw et al. ausgerichtete Filme mit dichroitischen Verhältnissen von ungefähr 7 erzielen.<sup>[303]</sup> Hierfür wurde eine mit Octadecyltrimethoxysilan beschichtete Klinge aus Silizium verwendet. Anisotrope Filme eines PDPPTT-Polymers (gleiches Kettenrückgrat) sind in der Literatur nicht beschrieben.

Im Nachfolgenden wird gezeigt, dass während der Präparation von PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen mittels Rakeln eine Vorzugsorientierung der Polymerketten induziert werden kann. Es wird eine um 8° geneigte Glasklinge mit einer Distanz von ungefähr 100 µm zum Substrat verwendet und mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s gerakelt. Die Temperatur von Lösung und Substrat beträgt 80 °C. Die genaue Beschreibung der Präparation ist in Kapitel 3.2.4 nachzulesen.

##### Ausrichtung und Struktur der Filme

Die Abbildungen 4.36 c) und d) zeigen POM-Aufnahmen eines gerakelten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films. Zwischen den Aufnahmen wurde der Film um 45° gedreht. Die Änderung der Helligkeit hierbei deutet auf eine einheitliche Ausrichtung der Polymerketten innerhalb der Aufnahmen hin. Diese tritt über das gesamte Substrat auf. Im Gegensatz zur Schleuderbeschichtung können somit ausgerichtete Domänen in der Größe mehrerer Quadratzentimeter induziert werden. Die Herstellung der Filme erfolgt aus 20 mg/ml CB-Lösungen. Hier





**Abb. 4.36:** Morphologie und Absorption aus 20 mg/ml CB-Lösung gerakelter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) UV-vis Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht parallel (blau) und senkrecht (rot) zur Beschichtungsrichtung. b) + e) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen, c) + d) POM-Aufnahmen, e) TEM-Hellfeld-Aufnahme und d) TEM-ED-Beugungsmuster des Films. Zwischen den Aufnahmen in c) und d) wurde der Film um 45° gedreht.

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

kann angenommen werden, dass die Polymerketten in einem stark aggregierten Zustand vorliegen (Aggregation schon bei 0,01 mg/ml Lösungen, vgl. Kapitel 4.2.2). UV-vis Absorptionsspektren konnten aufgrund der hohen Konzentration der Lösung nicht aufgenommen werden. Die Orientierung der Polymerketten wird vermutlich während des Beschichtungsvorgangs erzeugt, wobei die in Lösung vorhandenen Aggregate ausgerichtet werden.

Zur näheren Untersuchung der Ausrichtung wurde UV-vis Absorptionsspektroskopie mit linear polarisiertem Licht eingesetzt. Abbildung 4.36 a) zeigt die zugehörigen Spektren parallel (blau) und senkrecht (rot) zur Beschichtungsrichtung. Die erhöhte Absorption in paralleler Anordnung spricht für die Orientierung des Übergangsdipolmoments bzw. der Polymerketten in Richtung der Beschichtung. Es wurden dichroitische Verhältnisse für drei verschiedene Wellenlängen bestimmt: 3,4 bei 436 nm, 4,0 bei 755 nm und 4,7 bei 821 nm. Das niedrige Verhältnis der hochenergetischen Bande ist vermutlich auf die schwache Absorptionsintensität und den hierdurch bedingten Messfehler zurückzuführen. Für die niederenergetische Bande (CT-Bande) ist ein Unterschied der dichroitischen Verhältnisse zwischen 755 nm und 821 nm vorhanden. Begründet könnte dies durch das Auftreten zweier Spezies sein. Hoch geordnete Anteile absorbieren bei höheren Wellenlängen und weisen einen höheren Grad an Ausrichtung auf. Im Gegensatz hierzu absorbieren Anteile geringerer Ordnung vermutlich bei ungefähr 755 nm und führen zu einem verminderten dichroitischen Verhältnis. Vergleichbare Beobachtungen bei der Absorption ausgerichteter P3HT-Filme wurden von Hamidi-Sakr et al. amorphen Ketten zugeschrieben.<sup>[172]</sup>

Die Morphologie der gerakelten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme wurde mittels AFM und TEM genauer untersucht. Die Abbildungen 4.36 b) und e) zeigen AFM-Höhen- bzw. Phasenaufnahmen eines ausgerichteten Films. In der Höhenaufnahme sind eine einheitliche Filmoberfläche und geringe Höhenunterschiede, vergleichbar mit zuvor besprochenen PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen, zu erkennen. Eine faserartige Struktur mit einer vertikalen Ausrichtung der Fasern kann aus der Phasenaufnahme entnommen werden. Hierbei gleicht der Film ebenfalls schleuderbeschichteten Filmen. Aus der TEM-Hellfeldaufnahme, Abbildung 4.36 f), ergeben sich ebenfalls Anzeichen auf eine, aus Fasern bestehende, Morphologie der Filme.

Zur Bestimmung der Orientierung der Polymerketten wurden Elektronenbeugungsexperimente eingesetzt. Abbildung 4.36 g) zeigt das Beugungsmuster ei-

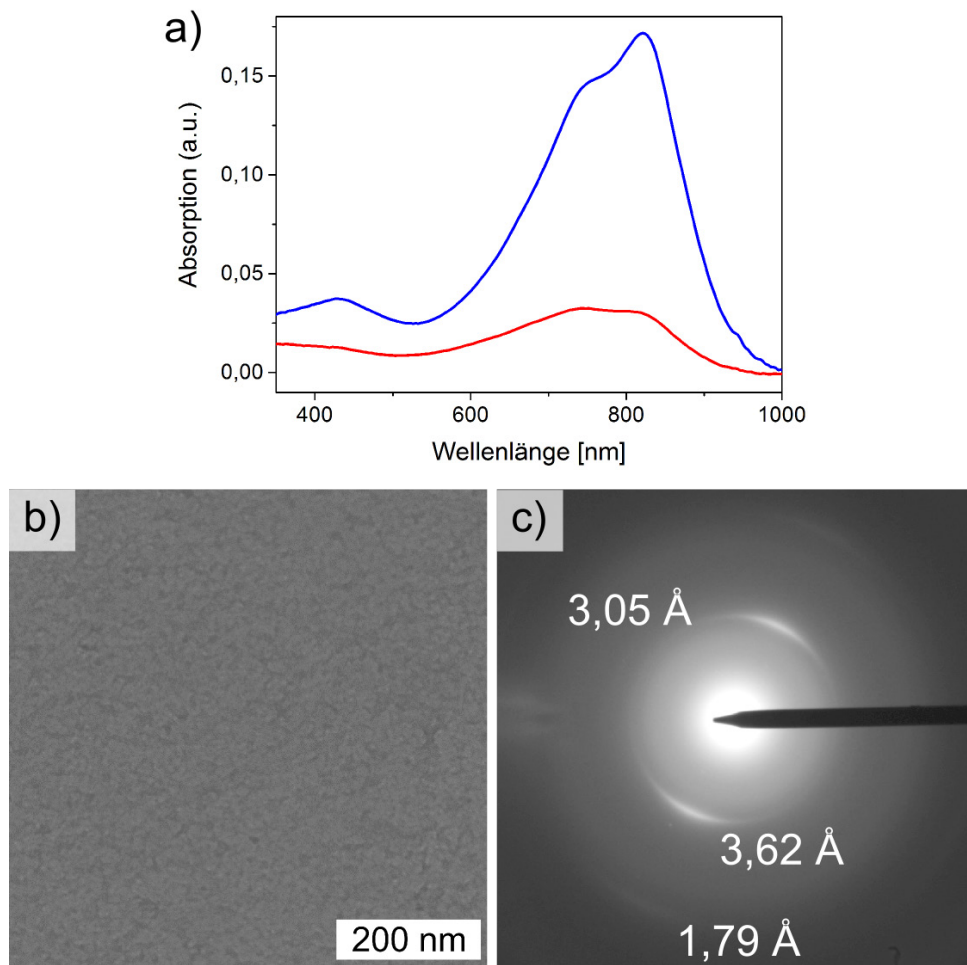
nes gerakelten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films mit einem breiten, diffusen Reflex bei ungefähr 3,63 Å. Die Form dieses Reflexes sowie der zugehörige Abstand erlauben eine Zuordnung der Richtung des  $\pi$ -Stackings (0k0). Ein vergleichbarer Reflex von 3,6 Å (020) wurde in mittels *Mechanical Rubbing* ausgerichteten Filmen, vgl. Tabelle 4.12, gefunden. Im Vergleich hierzu ist die bogenförmige Verbreiterung des Reflexes geringer ausgeprägt, was auf die hohe Ausrichtung der Polymerketten hindeutet. Das Auftreten des (020)-Reflexes weist auf eine überwiegende *edge-on* Orientierung der Ketten hin. Aufgrund der geringen Anzahl an Reflexen, gemeinsam mit dem Fehlen von Reflexen entlang der Kettenrichtung, kann davon ausgegangen werden, dass der Kristallisationsgrad der Polymerfilme ebenfalls gering ist. Die Ketten scheinen eine Vorzugsausrichtung zu besitzen, jedoch keine sich dreidimensional wiederholende Anordnung der Ketten.

### Temperaturabhängigkeit von Filmmorphologie und Ausrichtung

Im Folgenden werden gerakelte und bei 300 °C getemperte PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme näher untersucht. Abbildung 4.37 a) zeigt polarisierte UV-vis Absorptionsspektren parallel (blau) und senkrecht (rot) zur Richtung der Beschichtung. Die Form der Spektren gleicht denen ungetempertter Filme. Am Maximum bei 821 nm konnte ein DR von 5,8 bestimmt werden, wohingegen die Schulter bei 744 nm ein Verhältnis von 4,5 aufweist. Der Temperprozess führt zu einem Anstieg der dichroitischen Verhältnisse und somit zu einer erhöhten Ausrichtung der Polymerketten.

Die Morphologie der getemperten Filme wurde mittels TEM untersucht. Die TEM-Hellfeldaufnahme in Abbildung 4.37 b) weist eine eher granulare Struktur auf, welche sich deutlich von der faserartigen Morphologie der ungetemperten Filme unterscheidet. Hinweise auf eine Orientierung der Ketten sind in dieser Aufnahme nicht zu erkennen. Ausgeprägter ist in diesem Fall das Elektronenbeugungsmuster in Abbildung 4.37 c). Neben dem zuvor beobachteten Reflex bei ungefähr 3,6 Å (020) ist ein weiterer Reflex in der gleichen Richtung bei 1,79 Å vorzufinden. Dieser kann vermutlich einer höheren Ordnung (040) der Richtung des  $\pi$ -Stackings zugeordnet werden. Senkrecht hierzu ist ein schwacher Reflex bei 3,05 Å erkennbar, welcher der Richtung des Kettenrückgrats (00l) zugeordnet werden kann. Es handelt sich vermutlich um den (006)-Reflex (vgl. Tabelle 4.12). Die erhöhte Intensität sowie die geringere bogenförmige Verbreiterung des Reflexes bei 3,62 Å sprechen für eine erhöhte Ordnung und Ausrichtung der

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung



**Abb. 4.37:** Morphologie und Absorption gerakelter und anschließend bei 300 °C getempertter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) UV-vis Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht parallel (blau) und senkrecht (rot) zur Beschichtungsrichtung. b) TEM-Hellfeld-Aufnahme und c) TEM-ED-Beugungsmuster des Films.

PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten in den getemperten Filmen. Die *edge-on* Orientierung der Ketten bleibt während des Temperns erhalten.

#### Zusammenfassung

Innerhalb dieses Kapitels wurde die Präparation anisotroper PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme mittels Rakeln hoch konzentrierter Lösungen diskutiert. Es wurde gezeigt, dass hierbei vermutlich eine Ausrichtung der in Lösung vorhandenen Aggregate erfolgt. An den gerakelten Filmen ergaben sich dichroitische Verhältnisse von 4,7, welche durch einen anschließenden Temperprozess auf  $DR = 5,8$  erhöht werden konnten. Gleichzeitig wurde eine ansteigende Ordnung der Ketten beobachtet.

tet. Sowohl die unbehandelten als auch die anschließend bei 300 °C getemperten Filme wiesen eine überwiegende *edge-on* Orientierung der Polymerketten auf.

### 4.2.6. Korrelationen zwischen Morphologie und Ladungstransport in PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen

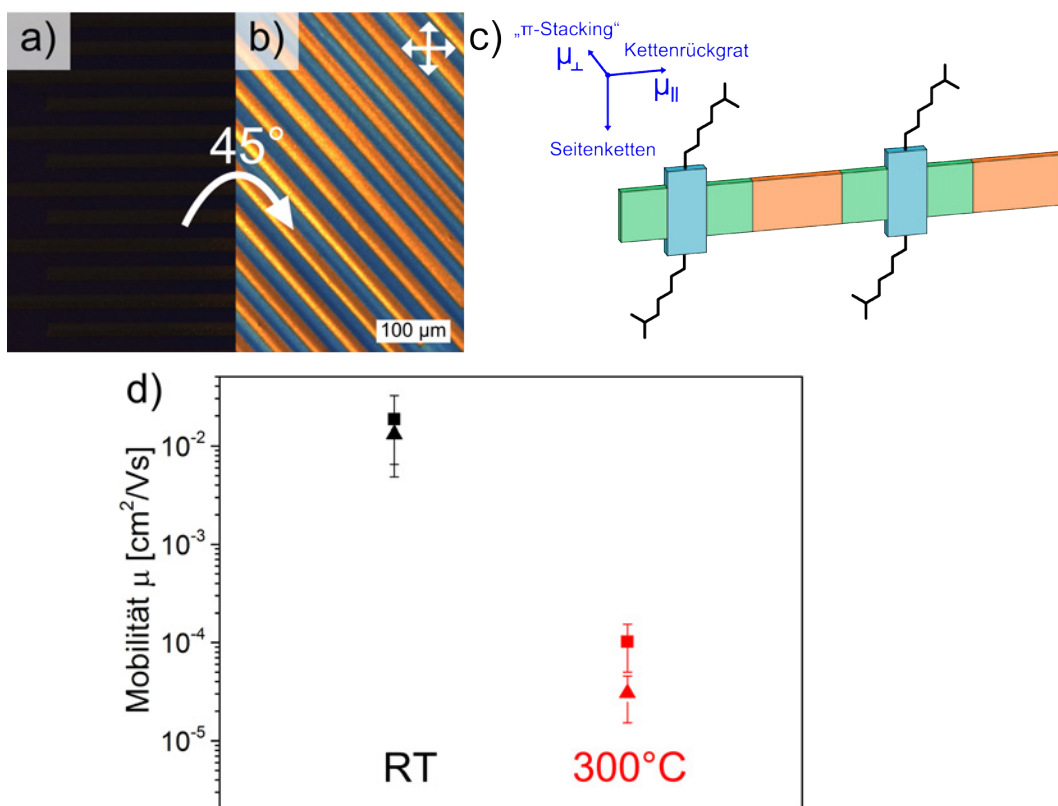
Bisherige Studien zum Ladungstransport wurden an PDPP(TT)-Copolymeren überwiegend mit 2-Octyldodecyl-Seitenketten durchgeführt. Das in dieser Arbeit untersuchte PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT besitzt, mit seinen 6-Dodecyloctadecyl-Seitenketten, eine größere Anzahl an Atomen, welche nicht zum  $\pi$ -System und damit zum Ladungstransport beitragen. Gleichzeitig wurde ein geringerer Abstand der  $\pi$ -Systeme gefunden, wodurch der intermolekulare Transport der Ladungen effizienter stattfinden sollte. Die Untersuchungen des Ladungstransports und dessen Korrelationen zur Morphologie wurden mit Hilfe von *Bottom-Gate Bottom-Contact* Transistoren realisiert. Die Herstellung dieser Transistoren ist in Kapitel 3.2.6 näher beschrieben. Zur Bestimmung der Mobilität wurden ausschließlich Transistoren mit Kanallängen von 10  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  verwendet, da Untersuchungen in der Literatur gezeigt haben, dass bei geringeren Kanallängen die Mobilität stark abweichen kann.<sup>[292]</sup>

Im Anhang Abbildung A.30 a) und b) sind Ausgangs- bzw. Transferkennlinienfelder schleuderbeschichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme aus 3 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung gezeigt. Aus den Transferkennlinienfeldern ist zu erkennen, dass das Verhältnis von  $I_{\text{DS}}$  zwischen an- und ausgeschaltetem Zustand ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ) ungefähr sechs Größenordnungen umfasst. Die aus dem gesättigten Bereich ( $U_{\text{DS}} = -60 \text{ V}$ ) berechneten Mobilitäten betragen  $5,60 \cdot 10^{-3} \pm 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und liegen damit ungefähr 2 Größenordnungen niedriger im Vergleich zu Polymeren mit 2-Octyldodecylseitenketten.<sup>[292]</sup> Grund hierfür können einerseits die erwähnten isolierenden Seitenketten und andererseits das geringere Molekulargewicht der untersuchten Charge des Polymers sein. An diesem Polymersystem (PDPP(TT)-Polymer mit 2-Octyldodecylseitenketten) wurde von Li und Kollegen gezeigt, dass bei einer Erhöhung des massenmittleren Molekulargewichts von 100 kg/mol auf 500 kg/mol die Mobilität um eine Größenordnung steigt.<sup>[179]</sup>

Zusätzlich wurde der Einfluss von Temperprozessen untersucht, indem Transistoren, von bei 300 °C getemperten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen, hergestellt wurden. Die zugehörigen Ausgangs- und Transferkennlinienfelder sind im Anhang Abbildung A.31 zu finden. Die gemessenen Drain-Source-Stromstärken

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

sind in etwa eine Größenordnung geringer im Vergleich zu Transistoren mit ungetemperten Filmen. Hierdurch verringert sich  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  auf ungefähr 4 Größenordnungen. Auch die bestimmten Lochbeweglichkeiten sind mit  $5,80 \cdot 10^{-4} \pm 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  eine Zehnerpotenz geringer verglichen mit den ungetemperten Filmen. Bedingt könnte dies durch Veränderungen der Morphologie sein. Die in den AFM-Aufnahmen (Abbildungen 4.32 b) und c) auftretenden Risse an der Filmoberfläche könnten sich durch den *Bulk* des Films ziehen und so den Ladungstransport an der Grenzfläche zum Dielektrikum erschweren. Sinkende Mobilitäten bei über 300 °C getemperten Filmen wurden auch von Chen et al.<sup>[295]</sup> beobachtet.



**Abb. 4.38:** a) + b) POM-Aufnahmen eines gerakelten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Films auf einem Transistorsubstrat. Der Film wurde zwischen den Aufnahmen in a) und b) um 45° gedreht. c) Schematische Darstellung einer *edge-on* orientierten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Kette mit den Richtungen des Ladungstransports entlang des Kettenrückgrats ( $\mu_{\parallel}$ ) und des  $\pi$ -Stackings ( $\mu_{\perp}$ ). d) Feldeffektmobilitäten parallel ( $\mu_{\parallel}$ , Quadrate) und senkrecht ( $\mu_{\perp}$ , Dreiecke) für gerakelte (schwarz) und zusätzlich bei 300 °C getemperte (rot) Filme. Die Mobilitäten wurden mittels *Bottom-Gate Bottom-Contact* Transistoren bestimmt. Die Ausgangs- und Transferkennlinienfelder sind in den Anhängen A.32 und A.33 zu finden.

Im Weiteren werden die gerakelten, langreichweitig ausgerichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der Lochbeweglichkeiten eingesetzt. Die Abbildungen 4.38 a) und b) zeigen POM-Aufnahmen gerakelter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme auf einem Transistorsubstrat. Zwischen den beiden Aufnahmen wurde das Substrat um 45 °C gedreht. Aufgrund der Aufnahmen kann eine homogene Abscheidung des Polymerfilms auf den Elektroden der *Bottom-Gate Bottom-Contact* angenommen werden. In Abbildung 4.38 d) und Tabelle 4.13 sind die bestimmten Lochmobilitäten für gerakelte (schwarz) und zusätzlich bei 300 °C getemperte (rot) Filme dargestellt. Es ergeben sich Mobilitäten von  $1,85 \cdot 10^{-2} \pm 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  entlang der Polymerketten und von  $1,31 \cdot 10^{-2} \pm 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  senkrecht hierzu. Anhand des Elektronenbeugungsmusters in Abbildung 4.36 g) kann diese Richtung dem  $\pi$ -Stacking zugeordnet werden. Die Richtungen des Ladungstransports sind in Abbildung 4.38 c) schematisch dargestellt. Der Unterschied zwischen den Mobilitäten beider Richtungen ist erstaunlich gering. Dies könnte einerseits in der geringen Ausrichtung (4,7) und andererseits durch das vergleichsweise niedrige Molekulargewicht ( $\bar{M}_n = 13 \text{ kg/mol}$ , PDI = 2,8) begründet sein. Letzteres führt zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit, dass amorphe Bereiche im Film überbrückt werden können. Möglicherweise ist so der Ladungstransport in beiden Richtungen durch Hüpfereignisse der Ladungsträger bestimmt. Geringe Anisotropien der Beweglichkeiten wurden ebenfalls von Shaw und Kollegen an einem Copolymer aus DPP- und Thiophenbausteinen gemessen und analog erklärt.<sup>[303]</sup> Schleuderbeschichtete PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme (in dieser Arbeit, Vergleich in Tabelle 4.13) zeigen mit  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  im Vergleich eine zweifach bis dreifach geringere Ladungsträgerbeweglichkeit. Die gerakelten Filme scheinen daher eine insgesamt höhere Ordnung der Polymerketten aufzuweisen, wodurch der Ladungstransport begünstigt wird.

Bei gerakelten und anschließend bei 300 °C getemperten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen konnte die Mobilität entlang des Kettenrückgrats zu  $1,02 \cdot 10^{-4} \pm 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und entlang des  $\pi$ -Stackings zu  $3,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bestimmt werden. Entsprechend den schleuderbeschichteten Filmen sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit durch das Tempern über mindestens zwei Größenordnungen. Mögliche Gründe hierfür könnten sich durch eine Änderung der Filmmorphologie ergeben (Erörterung bei der Betrachtung des Ladungstransports in schleuderbeschichteten Filmen). Die

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

**Tab. 4.13:** Ladungstransport in PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen anhand von Lochbeweglichkeiten aus *Bottom-Gate Bottom-Contact* Transistoren. Die Präparation der Filme erfolgte mittels Schleuderbeschichtung und Rakeln. Zur Untersuchung der Anisotropie wurden Mobilitäten parallel ( $\mu_{||}$ ) und senkrecht ( $\mu_{\perp}$ ) zur Kettenrichtung bestimmt. Die Ausgangs- und Transferkennlinienfelder sind in den Anhängen A.30, A.31, A.32 und A.33 zu finden.

Temperbedingung	schleuderbeschichtet [ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ]	$\mu_{  }$ [ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ]	$\mu_{\perp}$ [ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ]
nicht getempert	$5,60 \cdot 10^{-3}$ $\pm 8,6 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6,5 \cdot 10^{-3}$
getempert bei 300 °C	$5,80 \cdot 10^{-4}$ $\pm 1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$ $\pm 5,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$ $\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$

Anisotropie der Mobilitäten ist in den getemperten Filmen stärker ausgeprägt. Entlang der Ketten konnte eine dreifach höhere Beweglichkeit im Vergleich zur Richtung der  $\pi$ -Ebenen bestimmt werden. Dies ist in Einklang mit dem erhöhten dichroitischen Verhältnis der getemperten Filme. In der Literatur zeigten ausgerichtete Filme von DPP-haltigen Polymeren ebenfalls eine geringe Anisotropien der Ladungsträgerbeweglichkeiten. Schott et al. bestimmten in Filmen mit *face-on* orientierten Ketten eines Copolymers aus DPP-, Benzotriazol- und Thiopheneinheiten eine Anisotropie der Mobilität von ungefähr 3.<sup>[301]</sup>

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel der Ladungstransport in Filmen des neuartigen Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT in Abhängigkeit der Morphologie untersucht. Anhand der Charakteristiken organischer Feldeffekttransistoren konnten die Lochbeweglichkeiten dieses Polymers bestimmt werden. In schleuderbeschichteten Filmen wurden Mobilitäten um  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  ermittelt. Diese verringern sich zu  $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  nach einem anschließenden Tempersschritt bei 300 °C. Dies ist vermutlich auf Veränderungen der Morphologie im Ladungsträgerkanal zurückzuführen.

Die Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports wurde in langreichweitig ausgerichteten (gerakelten) Filmen untersucht. Anhand von TEM-ED-Daten konnten die Richtungen der Mobilitäten mit denen der *edge-on* orientierten Ketten korreliert werden. Entlang der Polymerketten wurden Lochbeweglichkeiten um  $1,85 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und entlang des  $\pi$ -Stacking Beweglichkeiten um  $1,31 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bestimmt. Hierbei trat nahezu keine Anisotropie der Mobilitäten auf. Durch anschließendes Tempern bei 300 °C verringerten



sich ebenfalls die Mobilitäten, wobei jedoch ein bevorzugter Ladungstransport entlang der Ketten gefunden wurde.

### 4.2.7. Zusammenfassung

In der hier präsentierten Studie wurden insbesondere die Möglichkeiten zur Einstellung von Morphologie und Ausrichtung in PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen sowie deren Einfluss auf den Ladungstransport diskutiert.

Basierend auf UV-vis Absorptionsmessungen an Lösungen wurden aggregierte Polymerketten vermutet. Hieraus ergaben sich neuartige Möglichkeiten zur gezielten Steuerung der Ausrichtung der Polymerketten. Beispielsweise konnten durch Schleuderbeschichtung von CHCl<sub>3</sub>- und CB-Lösungen Domänen mit ausgerichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten erhalten werden, wobei sich deren Ausdehnung durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen lässt.

Zur detaillierteren Aufklärung des morphologischen Verhaltens allgemein der PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Polymere und speziell des Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT wurden hoch ausgerichtete Filme mittels *Mechanical Rubbing* präpariert. In Kombination mit einem anschließenden Tempersschritt gelang es dichroitische Verhältnisse größer 10 zu erzielen. Tiefer gehende Einblicke in der Struktur und Anordnung der Ketten wurden über HR-TEM und TEM-ED erhalten. Hierdurch war eine vorläufige Zuordnung der erhaltenen Reflexe in Elektronenbeugungsmustern möglich.

Es konnte gezeigt werden, dass in den Filmen häufig eine Mischung *face-on* und *edge-on* orientierter Ketten vorliegt. Zudem wurde eine erstaunliche Ordnung entlang der Alkylseitenketten beobachtet, welche mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen übereinstimmte. Bezüglich des *Stacking*-Verhaltens der Ketten konnte gezeigt werden, dass bei den Ketten keine separierte Stapelung der Bausteine auftritt, sondern die Ketten gegeneinander verschoben zu sein scheinen.

Direkt aus Lösung konnten langreichweitig ausgerichtete PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme mittels Rakeln hoch konzentrierter Lösungen präpariert werden. Hierbei gelang es dichroitische Verhältnisse von bis zu 4,7 in ungetemperten und von 5,8 in getemperten (300 °C) Filmen zu erreichen. Zudem konnte eine *edge-on* Orientierung der Ketten bestimmt werden.

Korrelationen zwischen unterschiedlichen Filmmorphologien und Ladungstransport wurde an schleuderbeschichteten und gerakelten Filmen bestimmt. In schleuderbeschichteten Filmen wurden Mobilitäten in der Größenordnung von  $10^{-3} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$  ermittelt, welche durch einen zusätzlichen Tempersschritt bei

#### 4. Gezielte Einstellung von Morphologie und Ausrichtung

---

300 °C um eine Größenordnung verringert wurden. An Filmen mit langreichweitig ausgerichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten wurde eine leicht erhöhte Beweglichkeit entlang der Kettenrückgrate im Gegensatz zur Richtung des  $\pi$ -*Stacking* gefunden.

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie von P(NDI2OD-T2)

Elektrochemische Untersuchungsmethoden werden im Zusammenhang mit halbleitenden, konjugierten Systemen überwiegend zur Bestimmung der Grenzorbinaleenergien eingesetzt. Deren möglichst exakte Berechnung benötigen ein umfassendes Verständnis des elektrochemischen Verhaltens. Ein aktueller Forschungsschwerpunkt ist zudem die Dotierung halbleitender Materialien beispielsweise für Anwendungen in thermoelektrischen Bauteilen. In diesem Zusammenhang spielen elektrochemische Methoden zur gezielten Einstellung des Dotierungsgrads sowie zur Untersuchung des Ladungstransports dotierter Zustände eine enorm wichtige Rolle.

Der Fokus der folgenden Untersuchungen liegt auf dem elektrochemischen Reduktionsverhalten des n-halbleitenden Polymers P(NDI2OD-T2) und dessen Monomers 2,6-bis(2-bromothien-5-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxylic-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid (Br-NDI2OD-T2-Br). Hierfür werden verschiedenste elektrochemische Methoden wie Cyclovoltammetrie (CV), Differential-Puls-Voltammetrie (DPV) und CV gekoppelt mit in-situ UV-vis Spektroelektrochemie eingesetzt. Der Vergleich zwischen Monomer und Polymer erlaubt die Beschreibung des Reduktionsverhaltens von P(NDI2OD-T2) anhand der Klasse der Redoxpolymere mit einer starken Lokalisierung der negativen Ladungen auf den NDI-Einheiten. Es werden zudem der Ladungstransport durch CV gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen und der Einfluss der Morphologie auf das Reduktionsverhalten der Polymerfilme diskutiert.

Die nachfolgenden Studien zum elektrochemischen Reduktionsverhalten von P(NDI2OD-T2) und des dazugehörigen Monomers Br-NDI2OD-T2-Br sind zu Teilen in folgender Publikation veröffentlicht: D. Trefz, Adrian Ruff, Roman Tkachov, Matthias Wieland, Miriam Goll, Anton Kiriy und Sabine Ludwigs, *Electrochemical Investigations of the N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) and Its Monomer: New Insights in the Reduction Behavior*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 22760. Das Monomer Br-NDI2OD-T2-Br und die verwendeten Chargen von P(NDI2OD-T2) wurden von Dr. Roman Tkachov im Arbeitskreis von Dr. Anton Kiriy am *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* synthetisiert. Die elektrochemische Charakterisierung des Monomers erfolgte zu großen Teilen

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

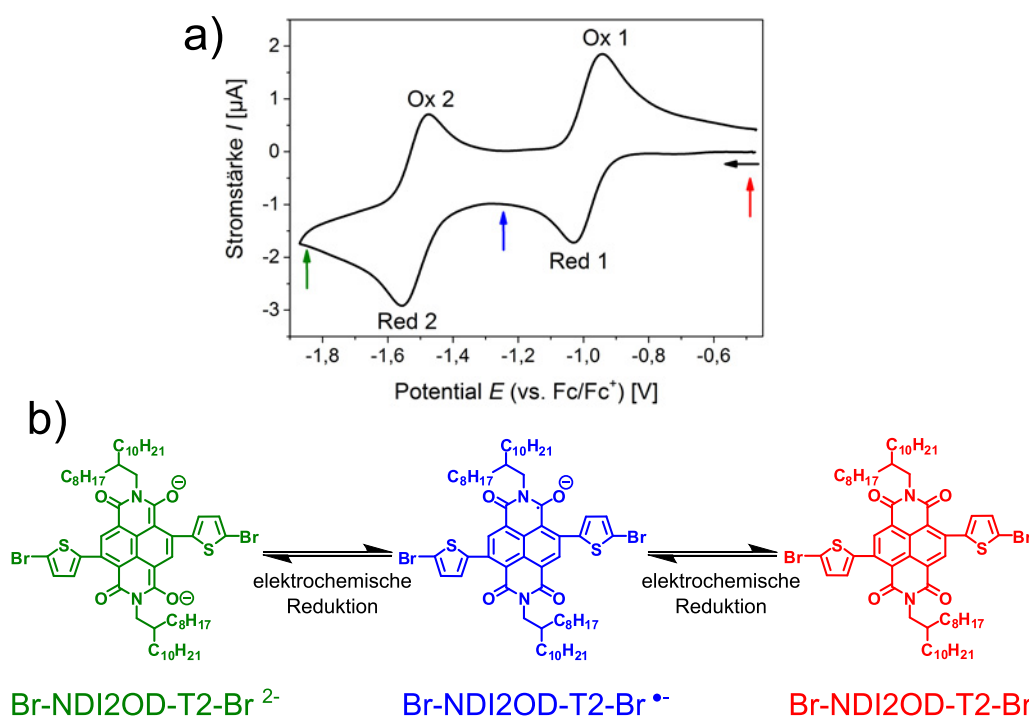
durch Dr. Adrian Ruff. Erste Studien zum elektrochemischen Verhalten von P(NDI2OD-T2) und dem Einfluss unterschiedlicher Leitsalze wurden von Matthias Wieland im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter Anleitung von Dr. Miriam Goll und Dr. Adrian Ruff durchgeführt.<sup>[304]</sup> Weitergehende elektrochemische Untersuchungen zu P(NDI2OD-T2) in Lösung und im Film (inkl. Einfluss der Filmmorphologie) sowie Leitwertmessungen wurden von mir realisiert. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte durch Dr. Adrian Ruff, Prof. Dr. Sabine Ludwigs und mich.

### 5.1. Stand der Forschung zum elektrochemischen Verhalten von P(NDI2OD-T2)

Elektrochemische Messungen an P(NDI2OD-T2) und strukturell verwandten Polymeren mit NDI-Einheiten sind in einer Vielzahl wissenschaftlicher Publikationen zu finden und weisen zwei reversible Reduktionen auf.<sup>[132,210,213,219,221,305,306]</sup> Diese Reduktionen zum Dianion über eine Radikalanionspezies, entspricht dem Verhalten kleiner Moleküle auf Basis von Naphthalindiimidbausteinen.<sup>[307–316]</sup> An NDI-haltigen Polymeren wurden hauptsächlich cyclovoltammetrische Messungen eingesetzt, um die Energie der Grenzorbitale zu bestimmen. Für die Energie des LUMOs von P(NDI2OD-T2) finden sich Werte im Bereich zwischen  $-3,79$  eV bis  $-4,0$  eV.<sup>[132,210,213,219,221,305]</sup> Weitere Studien zum Redoxverhalten NDI-haltiger Polymere wurden sowohl von Giussani als auch von Sefer und Kollegen durchgeführt.<sup>[306,317]</sup> In erst genannter Arbeit wird unter anderem der Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien untersucht, während sich die zweite Studie mit der Elektropolymerisation von Polymeren mit dem selben Kettenrückgrat kombiniert mit Hexylseitenketten beschäftigt. In einer neueren Publikation der Arbeitsgruppe Ludwigs wurden unter meiner Mitwirkung als Coautor Einflüsse der Regioirregularität von P(NDI2OD-T2)-Polymeren auf deren elektrochemisches Verhalten betrachtet.<sup>[132]</sup>

### 5.2. Elektrochemische Studien an Br-NDI2OD-T2-Br

Im nachfolgenden Kapitel wird das elektrochemische Redoxverhalten des Monomers Br-NDI2OD-T2-Br beschrieben. Das Cyclovoltammogramm einer  $0,17$  mM THF-Lösung dieses Moleküls ist in Abbildung 5.1 a) gezeigt.<sup>[222]</sup> Es umfasst den

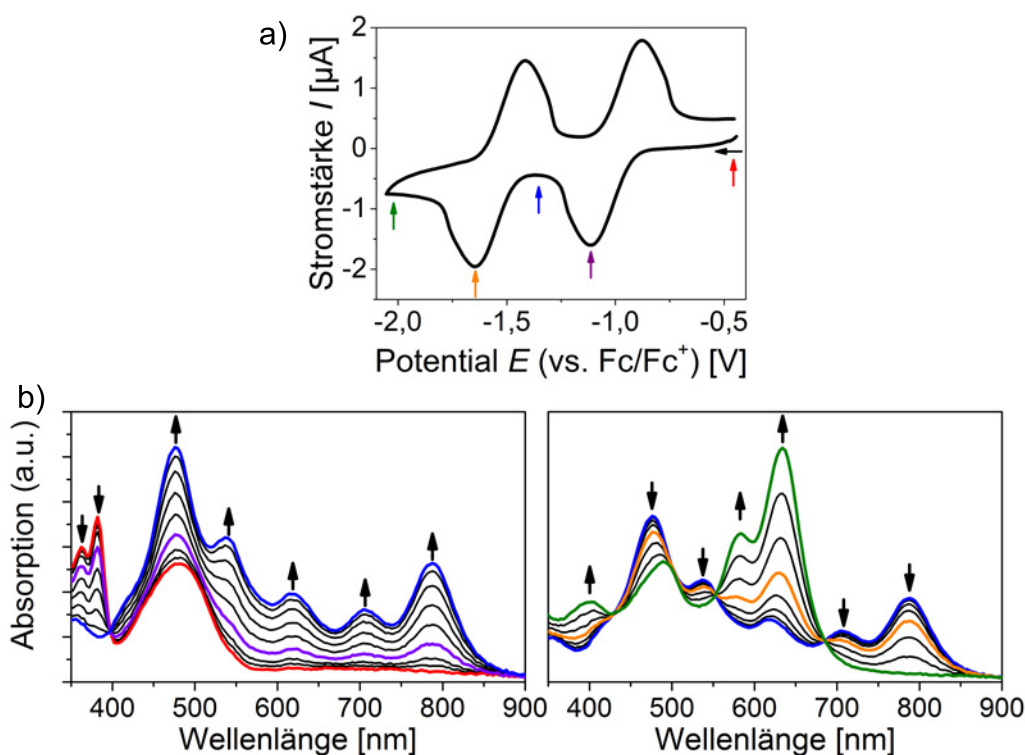


**Abb. 5.1:** a) Cyclovoltammogramm einer Br-NDI2OD-T2-Br-Lösung in THF ( $c = 0,17 \text{ mM}$ , Elektrolyt:  $0,1 \text{ M NBU}_4\text{PF}_6$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV/s}$ , Goldelektrode). Der schwarze Pfeil markiert die Messrichtung. Die Messung wurde von Dr. Adrian Ruff durchgeführt. b) Vorgeschlagener Reduktionsweg des Monomers Br-NDI2OD-T2-Br. Die Reduktion erfolgt von der neutralen Spezies (rot) über das Radikalanion Br-NDI2OD-T2-Br<sup>•-</sup> (blau) zum Dianion Br-NDI2OD-T2-Br<sup>2-</sup> (grün). Es sind nur die mesomeren Grenzstrukturen gezeigt, welche eine negative Ladung an den Carbonylgruppen tragen. Die farbigen Pfeile in a) markieren die entsprechenden Zustände des Monomers in b).

negativen Potentialbereich und wurde unter Verwendung von  $\text{NBU}_4\text{PF}_6$  ( $0,1 \text{ M}$ ) als Elektrolyt aufgezeichnet. In der Strom-Spannungs-Kurve sind zwei Signale, Red 1/Ox 1 und Red 2/Ox 2, zu erkennen, woraus sich Halbstufenpotentiale von  $E_{1/2}^I = -0,99 \pm 0,02 \text{ V}$  (Red 1/Ox 1) bzw.  $E_{1/2}^{II} = -1,52 \pm 0,01 \text{ V}$  (Red 2/Ox 2) ergeben. Das Verhältnis der Spitzenströme beider Signale ist nahezu identisch, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass bei beiden Prozessen die gleiche Anzahl an Ladungen übertragen werden. Dies in Kombination mit Beobachtungen an NDI-haltigen Molekülen in der Literatur<sup>[307–316]</sup> führt zu der Annahme, dass das neutrale Br-NDI2OD-T2-Br über eine Radikalanionspezies Br-NDI2OD-T2-Br<sup>•-</sup> zum Dianion Br-NDI2OD-T2-Br<sup>2-</sup> reduziert wird. Eine schematische Darstellung der Reduktion ist in Abbildung 5.1 b) zu finden. In Li-

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

teraturstudien<sup>[307–309]</sup> wird angenommen, dass die negativen Ladungen hauptsächlich an den Carbonylsauerstoffatomen lokalisiert sind, weshalb nur diese mesomeren Grenzstrukturen gezeigt sind. Bei der Reduktion vom Radikalanion (blau) zum Dianion (grün) ist eine Lokalisierung der zweiten negativen Ladung auf der gegenüber liegenden Imideinheit wahrscheinlich, da auf diese Weise die Aromatizität eines Benzolrings erhalten bleibt. Die Potentiale der unterschiedlich geladenen Zustände des Monomers sind in Abbildung 5.1 a) durch Pfeile markiert. Dieses Reduktionsverhalten entspricht den Beobachtungen von Viehbeck et al. an Naphthalindiimidmolekülen mit Butylseitenketten.<sup>[307]</sup> Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Redoxverhalten von Br-NDI2OD-T2-Br durch die NDI-Einheit dominiert wird.



**Abb. 5.2:** In-situ Spektroelektrochemie des Monomers Br-NDI2OD-T2-Br. a) Cyclovoltammogramm einer Br-NDI2OD-T2-Br-Lösung in THF unter Dünnschichtbedingungen ( $c = 0,97 \text{ mM}$ , Elektrolyt:  $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $20 \text{ mV/s}$ , Platinscheibenelektrode). Der schwarze Pfeil markiert die Messrichtung. b) UV-vis Absorptionsspektren aufgenommen während des Vorwärtsszyklus im Potentialbereich zwischen  $-0,44 \text{ V}$  und  $-1,37 \text{ V}$  (1. Reduktion, links) sowie im Potentialbereich zwischen  $-1,37 \text{ V}$  und  $-2,05 \text{ V}$  (2. Reduktion, rechts). Die farbigen Pfeile in a) entsprechen den Potentialen der Absorptionsspektren in b).

Ferner wurden spektroelektrochemische Messungen an Br-NDI2OD-T2-Br-Lösungen durchgeführt, Abbildung 5.2.<sup>[222]</sup> In a) ist das Cyclovoltammogramm einer 0,97 mM Br-NDI2OD-T2-Br-Lösung in THF unter Dünnschichtbedingungen (siehe Kapitel 3.4.4) gezeigt. Entsprechend dem zuvor gezeigten CV, Abbildung 5.1 a), finden sich die Redoxwellen des Radikalanions und des Dianions. Die zugehörigen UV-vis Absorptionsspektren des Vorwärtszyklus sind in Abbildung 5.2 b) für die erste Reduktion (links, Potentialbereich:  $-0,44\text{ V}$  bis  $-1,37\text{ V}$ ) und die zweite Reduktion (rechts, Potentialbereich:  $-1,37\text{ V}$  bis  $-2,05\text{ V}$ ) gezeigt. Die neutrale Spezies (rot) weist Absorptionsmaxima bei  $362\text{ nm}$ ,  $382\text{ nm}$  und ungefähr  $480\text{ nm}$  auf. Während der Reduktion zum Radikalanion (blau) werden die Intensitäten der beiden höher energetischen Maxima geringer, während die Intensität der breiten  $480\text{ nm}$ -Bande ansteigt. Zusätzlich treten vier weitere Maxima bei  $536\text{ nm}$ ,  $617\text{ nm}$ ,  $704\text{ nm}$  und  $788\text{ nm}$  auf. Der Übergang beider Spezies ineinander wird zudem durch den isosbestischen Punkt bei  $399\text{ nm}$  angedeutet.

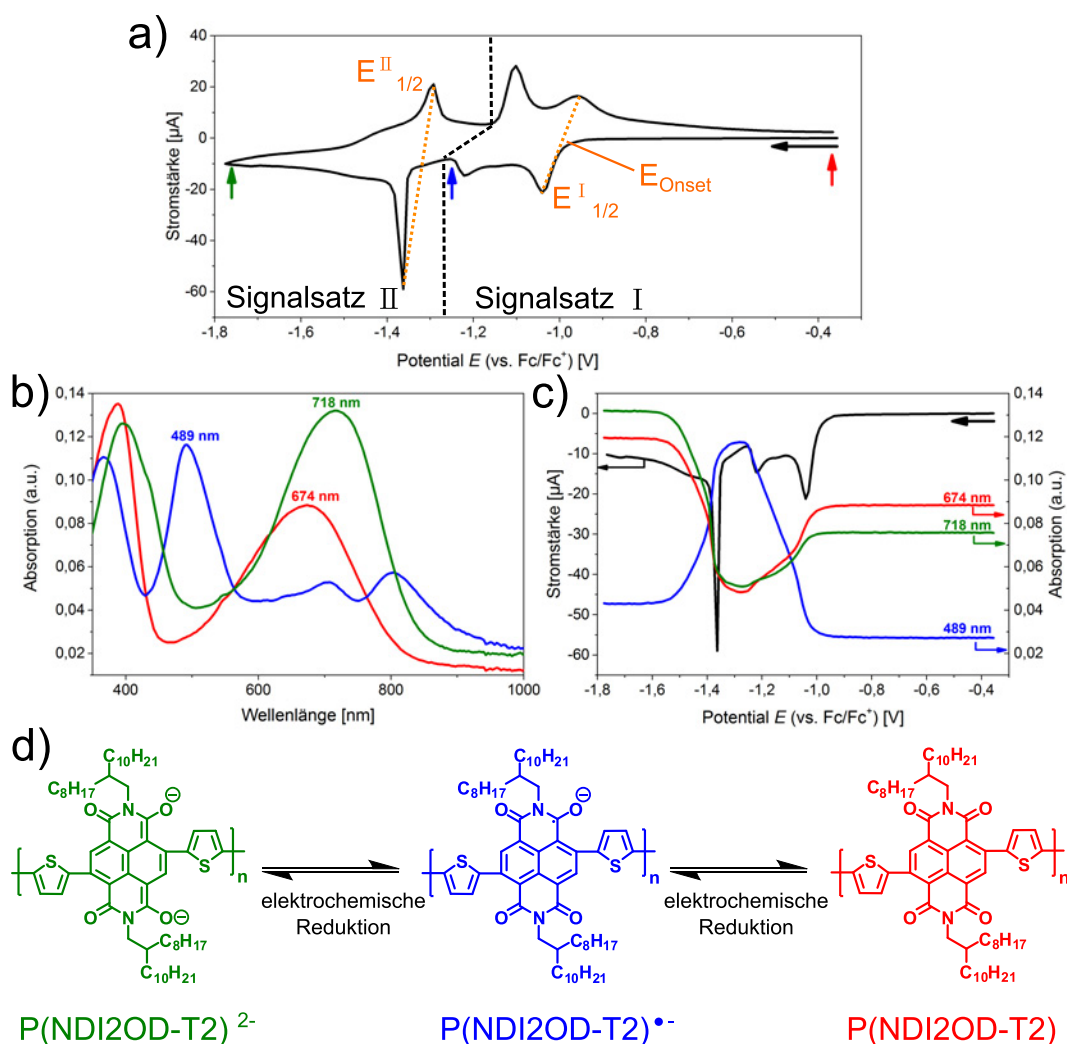
Die anschließende Reduktion zum Dianion (grün) ist durch das Auftreten von Absorptionsmaxima bei  $402\text{ nm}$ ,  $489\text{ nm}$ ,  $583\text{ nm}$  und  $634\text{ nm}$  gekennzeichnet, während die Maxima der Radikalanionspezies verschwinden. Dieser Übergang ist durch drei isosbestische Punkte bei  $430\text{ nm}$ ,  $555\text{ nm}$  und  $685\text{ nm}$  gekennzeichnet. Alle Halbstufenpotentiale und Wellenlängen der Absorptionsmaxima sind in den Tabellen 5.14 sowie 5.15 aufgeführt und können mit denen des Polymers verglichen werden.

### 5.3. Das elektrochemische Verhalten von P(NDI2OD-T2) in dünnen Filmen

Im Folgenden werden elektrochemische Experimente an P(NDI2OD-T2)-Filmen besprochen, welche aus  $\text{CHCl}_3$ - oder CB-Lösungen auf ITO-Elektroden schleuderbeschichtet wurden. Soweit nicht anders angegeben, wurde die Polymercharge „RT-822-1“ ( $\overline{M}_n = 18\text{ kg/mol}$ ,  $\text{PDI} = 1,7$ ) für die Messungen eingesetzt. Es werden ausschließlich zweite oder höhere Zyklen der Voltammogramme diskutiert, da diese mit den darauffolgenden Zyklen in Form, Potentialen und Stromstärken nahezu übereinstimmen, siehe Anhang Abbildung A.38. Die Unterschiede zwischen ersten und zweiten Zyklen werden in Kapitel 5.5 beschrieben.

Der zweite CV-Zyklus eines Films aus  $3\text{ mg/ml}$  CB-Lösung auf einer ITO-Elektrode ist in Abbildung 5.3 a) gezeigt.<sup>[222]</sup> Im Vorwärtsscan weist er zwei

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie



**Abb. 5.3:** In-situ Spektroelektrochemie des Polymers P(NDI2OD-T2). a) Cyclovoltammogramm eines Films aus 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichtet auf ITO und gemessen in 0,1 mM NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/MeCN (2. Zyklus, Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s). Der schwarze Pfeil markiert die Messrichtung. Die farbigen Pfeile in a) entsprechen den Potentialen der Absorptionsspektren in b) und den Zuständen in d). b) UV-vis Absorptionsspektren aufgenommen während des Vorwärtszyklus. c) Absorptionsintensitäten bei 675 nm (neutrale Spezies, rot), 489 nm (Radikalanion, blau) und 718 nm (Dianion, grün) als Funktion des angelegten Potentials. Der erste Halbzyklus des CVs in a) ist in schwarz dargestellt. d) Vorgeschlagener Reduktionsweg des Polymers P(NDI2OD-T2). Die Reduktion erfolgt von der neutralen Spezies (rot) über das Radikalanion P(NDI2OD-T2)<sup>•-</sup> (blau) zum Dianion P(NDI2OD-T2)<sup>2-</sup> (grün). Es sind nur die mesomeren Grenzstrukturen gezeigt, welche eine negative Ladung an den Carbonylgruppen tragen. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus D. Trefz et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22760 © 2015 American Chemical Society.



Signalsätze in den Potentialbereichen zwischen  $-0,93$  V und  $-1,25$  V (Signalsatz I) sowie zwischen  $-1,33$  V und  $-1,55$  V (Signalsatz II) auf. Signalsatz I besteht im Vorwärtsscan aus zwei Hauptsignalen bei  $1,04$  V und  $1,22$  V sowie einem Nebensignal bei  $-1,14$  V. Im Rückwärtsscan finden sich zwei, den Hauptsignalen zugehörige, Gegensignale bei  $-0,96$  V und  $-1,10$  V. Diese Zuordnung wird durch das CV im Potentialbereich zwischen  $-0,3$  V und  $-1,1$  V (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), Anhang Abbildung A.37, untermauert. Der Signalsatz II besteht aus einem Hauptsignal bei  $-1,36$  V und einer breiten Schulter bei negativeren Potentialen. Im Rückzyklus finden sich die zugehörigen Gegensignale mit einem Potential des Hauptpeaks bei  $-1,29$  V. Für beide Signalsätze können sowohl Halbstufen-  $E_{1/2}$  als auch Anfangspotentiale  $E_{\text{Onset}}$  bestimmt werden. Im Signalsatz I ergeben sich  $E_{1/2}^{\text{I}}$  zu  $-1,00$  V und  $E_{\text{Onset}}^{\text{I}}$  zu  $-0,98$  V, während im Signalsatz II sowohl  $E_{1/2}^{\text{II}}$  als auch  $E_{\text{Onset}}^{\text{II}}$  zu  $-1,33$  V übereinstimmen. Zur Berechnung der Halbstufenpotentiale wurden jeweils die Hauptsignale bei positiveren Potentialen verwendet.

**Tab. 5.14:** Charakteristische Potentiale der Reduktionen von Br-NDI2OD-T2-Br und P(NDI2OD-T2). Die Halbstufenpotentiale des Monomers wurden aus der CV-Messung der Lösung in Abbildung 5.2 a) berechnet. Die Potentiale des Polymers wurden aus der CV-Messung des Films in Abbildung 5.3 a) entnommen.

	Reduktion zum Radikalanion		Reduktion zum Dianion	
	$E_{1/2}^{\text{I}}$ [V]	$E_{\text{Onset}}^{\text{I}}$ [V]	$E_{1/2}^{\text{II}}$ [V]	$E_{\text{Onset}}^{\text{II}}$ [V]
Br-NDI2OD-T2-Br	$-0,99$	-	$-1,52$	-
P(NDI2OD-T2)	$-1,00^{\text{a}}$	$-0,98$	$-1,33^{\text{b}}$	$-1,33$

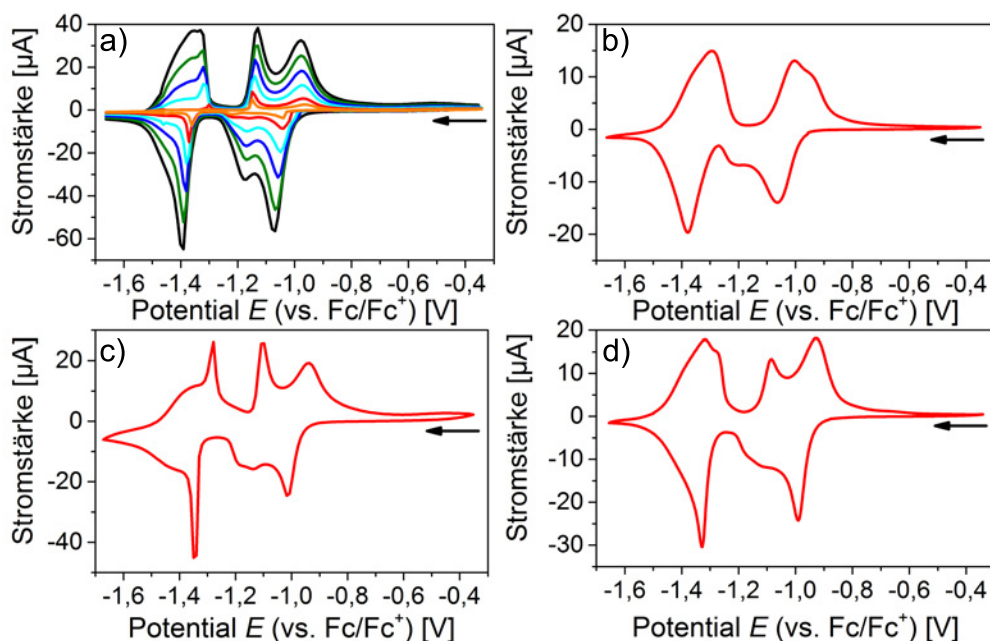
<sup>a</sup> Mehrere Signale zwischen  $-0,93$  V und  $-1,25$  V im Vorwärtsscan. Zur Berechnung wurde das Hauptsignal verwendet.

<sup>b</sup> Mehrere Signale zwischen  $-1,33$  V und  $-1,55$  V im Vorwärtsscan. Zur Berechnung wurde das Hauptsignal verwendet.

Aufgrund des geringen Hintergrundstroms ist es möglich beide Signalsätze zu integrieren und hieraus die Ladungen zu bestimmen, welche für die Reduktion des P(NDI2OD-T2)-Films benötigt werden. Im Vorwärtsscan ergibt sich ein Verhältnis der Ladungen zwischen den Signalsätzen I und II von ungefähr 1,2. Hieraus lässt sich vermuten, dass beiden Signalsätzen eine identische Ladungsstöchiometrie zugrunde liegt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Monomerspezies, vgl. Abbildung 5.1 a). In Analogie hierzu kann Signalsatz

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

I der Reduktion des neutralen Polymers ( $P(\text{NDI2OD-T2})$ , rot) zur Radikalanionenspezies ( $P(\text{NDI2OD-T2})^{\cdot-}$ , blau) und Signalsatz II der weiteren Reduktion zum Dianion ( $P(\text{NDI2OD-T2})^{2-}$ , grün) zugeordnet werden. Der vorgeschlagene Reduktionsweg ist in Abbildung 5.3 d) dargestellt.<sup>[222]</sup> Eine zweifache Reduktion von  $P(\text{NDI2OD-T2})$  wurde ebenfalls von Chen et al. und weiteren Studien berichtet.<sup>[132, 210, 219, 221, 305, 306, 317]</sup>



**Abb. 5.4:** Cyclovoltammogramme des Polymers  $P(\text{NDI2OD-T2})$  unter verschiedenen Bedingungen (2. oder höhere Zyklen). a) Cyclovoltammogramm eines Films aus 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichtet auf ITO und gemessen in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (orange: 10 mV/s, rot: 20 mV/s, türkis: 40 mV/s, blau: 60 mV/s, grün: 80 mV/s und schwarz: 100 mV/s). b) Cyclovoltammogramm eines vergleichbar hergestellten Films in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Propylencarbonat}$ . c) Cyclovoltammogramm eines Films aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichtet auf ITO und gemessen in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ . d) Cyclovoltammogramm eines Films der Charge „N2200“ aus 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichtet auf ITO und gemessen in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ . Die schwarzen Pfeile markieren die Messrichtung. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus D. Trefz et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22760 © 2015 American Chemical Society.

Ferner wurde das elektrochemische Verhalten von  $P(\text{NDI2OD-T2})$ -Filmen unter verschiedenen Bedingungen untersucht, um Einflüsse auf die gefundene Aufspaltung der Signale zu identifizieren. In Abbildung 5.4 a) sind Cyclovoltammogramme (2. oder höhere Zyklen) unter Verwendung verschiedener Vorschubgeschwindigkeiten (orange: 10 mV/s, rot: 20 mV/s, türkis: 40 mV/s,

blau: 60 mV/s, grün: 80 mV/s und schwarz: 100 mV/s) gezeigt.<sup>[222]</sup> Eine Änderung der Vorschubgeschwindigkeit, innerhalb des Bereichs von 10 mV/s bis 100 mV/s, scheint keinen Einfluss auf die Aufspaltung in zwei Signalsätze zu besitzen. Überdies bleibt auch die Form der Signalsätze erhalten.

Zur Untersuchung des Einflusses der Filmherstellung wurde ein CV (2. Zyklus) eines Films aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung auf ITO-Elektroden aufgenommen, Abbildung 5.4 c). Dieses weist ebenfalls zwei Signalsätze und die bekannte Aufspaltung dieser auf. Beide Lösungsmittel ergeben eine vergleichbare, charakteristische Form der Strom-Spannungs-Kurve. In Experimenten zum Einfluss des Elektrolyts wurde Propylencarbonat anstelle von Acetonitril eingesetzt. Abbildung 5.4 b) zeigt den zweiten CV-Zyklus eines P(NDI2OD-T2)-Films aus 3 mg/ml CB-Lösung in 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ /Propylencarbonat. Bei gleichbleibender Aufteilung in zwei Signalsätze unterscheiden diese sich von den zuvor besprochenen CVs. Insbesondere in Signalsatz I ist die Aufspaltung der Signale innerhalb der Sätze geringer (im Vergleich zu CVs in Acetonitrilelektrolyten). Während dort im Rückwärtszyklus eine Aufspaltung der Signale (Satz I) von 140 mV gemessen werden konnte, fallen in Propylencarbonat beide Signale nahezu zusammen (Aufspaltung < 50 mV). Eine mögliche Erklärung hierfür ist im nachfolgenden Kapitel 5.5 gegeben.

Zur Überprüfung der zweifachen Reduktion des neutralen Polymers zum Dianion wurden in-situ UV-vis Spektroelektrochemieexperimente durchgeführt. In Abbildung 5.3 b) sind UV-vis Absorptionsspektren eines P(NDI2OD-T2)-Films bei verschiedenen Potentials gezeigt.<sup>[222]</sup> Das rote Spektrum entspricht dem eines neutralen Films, vgl. Kapitel 4.1.2. Während einer Verringerung des angelegten Potentials (Signalsatz I,  $-0,93\text{ V}$  bis  $-1,25\text{ V}$  im Vorwärtszyklus) verschwinden die beiden Banden der neutralen Spezies und neue Banden bei 365 nm, 489 nm, 708 nm und 804 nm erscheinen, Abbildung 5.3 b) blaues Spektrum. Während des Potentialschans durch den gesamten Signalsatz I treten keine weiteren Änderungen des Absorptionsverhaltens auf, wodurch es keine Anzeichen auf eine weitere Redoxspezies in diesem Potentialbereich gibt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass alle Signale des Satzes I durch die Bildung des Radikalanions  $\text{P(NDI2OD-T2)}^{\cdot-}$  bedingt sind. Eine Evolution der Spektren als Funktion des angelegten Potentials findet sich im Anhang Abbildung A.35 a). Bei weiterer Verringerung des Potentials (Signalsatz II,  $-1,33\text{ V}$  bis  $-1,55\text{ V}$  im Vorwärtszyklus) verschwinden die Absorptionsbanden des Radikalanions wie-

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

der und zwei Banden bei 395 nm und 718 nm treten auf, Abbildung 5.3 b) grünes Spektrum.<sup>[222]</sup> Diese Absorption kann der Bildung des Dianions zugeschrieben werden, da während des Signalsatzes keine weiteren Änderungen in den Spektren auftreten und es somit keine Anzeichen auf einen weiteren Redoxprozess gibt. Die Signale des Satzes II sind vermutlich alle durch die Bildung des Dianions  $\text{P(NDI2OD-T2)}^{2-}$  bedingt. Eine Evolution der Spektren in diesem Potentialbereich ist im Anhang Abbildung A.35 c) gezeigt.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5.3 c) der Verlauf der Absorptionsintensitäten charakteristischer Wellenlängen (neutrale Spezies: 674 nm, rot; Radikalanion: 489 nm, blau; Dianion: 718 nm, grün) als Funktion des angelegten Potentials dargestellt.<sup>[222]</sup> Die Änderungen der Intensitäten stimmen mit den Signalen des CVs, Hinzyklus 5.3 c) schwarze Kurve, überein. Während des ersten Signalsatzes steigt die Intensität der 489 nm-Bande bis zu einem Maximum bei  $-1,25\text{ V}$  und fällt bei negativeren Potentialen wieder ab. Die höchsten Intensitäten der charakteristischen Banden finden sich jeweils an negativen Potentialenden der Signalsätze ( $-1,28\text{ V}$  für Satz I bzw.  $-1,62\text{ V}$  für Satz II). Alle Signale des CVs innerhalb eines Signalsatzes können somit der Reduktion zum Radikalanion (Satz I) bzw. zum Dianion (Satz II) zugeordnet werden. Eine vergleichbare Evolution des Absorptionsverhaltens ergibt sich für den Rückzyklus des CVs, Anhang Abbildungen A.35 b) und d). Die Wellenlängen der charakteristischen Banden der geladenen Spezies sind in Tabelle 5.15 aufgeführt.

**Tab. 5.15:** Optische Eigenschaften von Br-NDI2OD-T2-Br und P(NDI2OD-T2) im neutralen und geladenen Zustand. Die UV-vis Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  wurden aus den Abbildungen 5.2 b) und 5.3 b) entnommen.

	neutrale Spezies $\lambda_{\text{max}}$ , [nm]	Radikalanion $\lambda_{\text{max}}$ , [nm]	Dianion $\lambda_{\text{max}}$ , [nm]
Br-NDI2OD-T2-Br	362	$\approx 480$	402
	382	536	489
	$\approx 480$	617	583
		704	634
		788	
P(NDI2OD-T2)	389	365	395
	674	489	718
		708	
		804	

Im Vergleich mit dem Monomer Br-NDI2OD-T2-Br weist das Polymer vergleichbare Halbstufenpotentiale der ersten und zweiten Reduktion auf, Tabelle 5.14. Das Halbstufenpotential des ersten Hauptsignals im Signalsatz I des Polymers ist mit  $-1,00\text{ V}$  identisch mit dem des Monomers ( $E_{1/2}^I = 0,99\text{ V}$ ). Der geringe Unterschied weist darauf hin, dass die Redoxseinheiten durch die Polymerisation kaum beeinflusst werden. Andere konjugierte Polymere, wie P3HT (vgl. Abbildung 1.16 a) und b), zeigen eine Überlagerung verschiedener Redoxzustände. Diese ist durch unterschiedliche Längen der konjugierten Systeme bedingt und führt zu einer Verbreiterung sowie zu einer Verschiebung der Redoxsignale.<sup>[14,318,319]</sup> Eine solche Überlagerung der Redoxzustände scheint bei P(NDI2OD-T2) nicht vorhanden zu sein. Beispielsweise besitzen Cyclovoltammogramme anderer Chargen, wie „N2200“ ( $\bar{M}_n = 46\text{ kg/mol}$ , PDI = 3,0) in Abbildung 5.4 d), die gleiche Aufspaltung und vergleichbare Halbstufenpotentiale. Diese Beobachtungen sind weitere Hinweise darauf, dass die negativen Ladungen auf dem P(NDI2OD-T2)-Kettenrückgrat stark lokalisiert vorzuliegen scheinen. Sie sind vermutlich auf den Wiederholungseinheiten lokalisiert, wie in den Strukturformeln in Abbildung 5.3 d) beispielhaft dargestellt ist. Vorallem die Ladung des Radikalanions scheint stark lokalisiert vorzuliegen, da die Halbstufenpotentiale von Monomer und Polymer bei der ersten Reduktion identisch sind. D’Innocenzo et al. schlugen ebenfalls eine Lokalisierung der Ladung auf wenige Wiederholungseinheiten einer einzelnen P(NDI2OD-T2)-Kette vor, was mittels *Charge Modulation Spectroscopy* und DFT-Rechnungen untermauert wurde.<sup>[224]</sup> In anderen konjugierten Polymersystemen, wie Polythiophenen, sind die Ladungen über mehrere Wiederholungseinheiten delokalisiert, was zu unterschiedlichen elektrochemischen Eigenschaften von Monomer und Polymer führt.

Weitergehende Vergleiche zu kleinen Molekülen auf Basis von NDI-Bausteinen ergeben ähnliche Redoxpotentiale und führen zu der Vermutung, dass das Redoxverhalten von P(NDI2OD-T2) hauptsächlich durch die Naphthalinbisimid-einheiten bestimmt wird.<sup>[307,310–316]</sup> Diese Daten sprechen für eine Lokalisierung der negativen Ladungen auf den Carboxylgruppen der Diimide in P(NDI2OD-T2), entsprechend Abbildung 5.3 d). Zudem deuten die Daten zum elektrochemischen Verhalten darauf hin, dass P(NDI2OD-T2), aus elektrochemischer Sicht, eher als Redoxpolymer beschrieben werden kann. Die Konjugation entlang des Kettenrückgrats scheint die Redox Eigenschaften nur gering zu beeinflussen. Eine Betrachtung von P(NDI2OD-T2) als Redoxpolymer wurde überdies von Liang

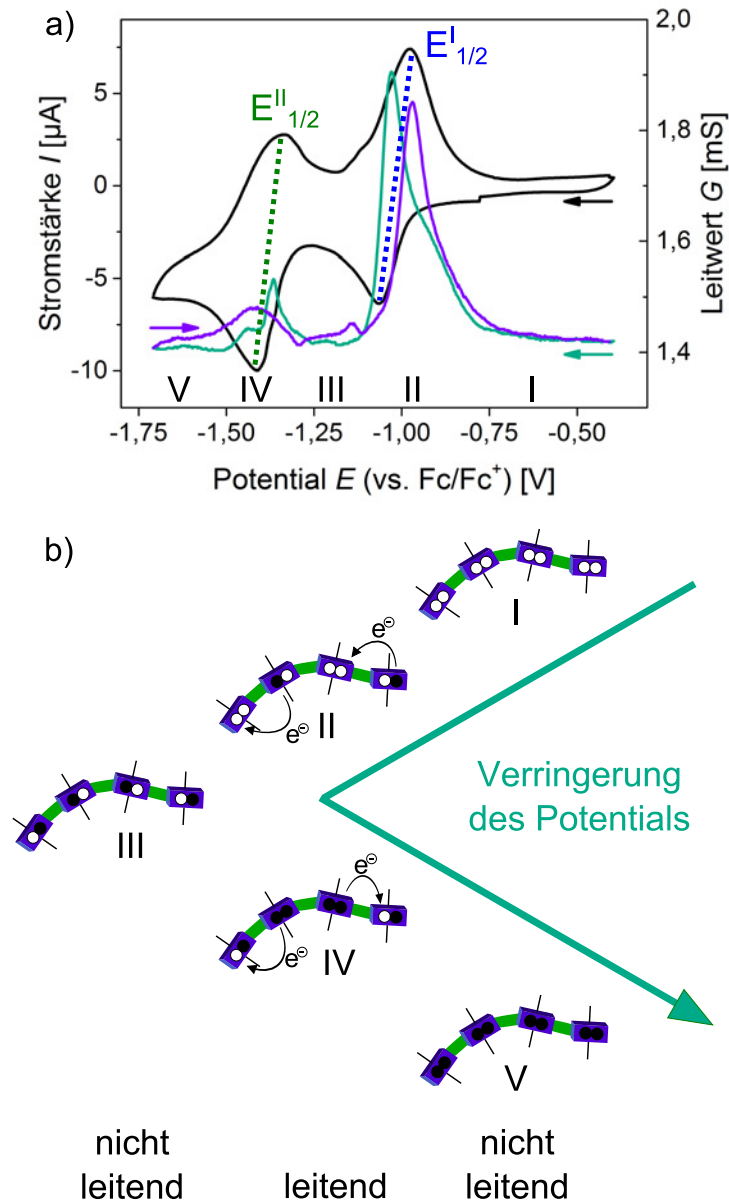
und Kollegen vorgeschlagen.<sup>[15]</sup> Anknüpfende Untersuchungen hierzu und dem Ladungstransport in diesem System finden sich im folgenden Kapitel.

### 5.4. In-situ Leitwertmessungen und Ladungstransport in P(NDI2OD-T2)-Filmen

Zur Untersuchung des Ladungstransports von P(NDI2OD-T2)-Filmen im neutralen und dotierten Zustand wird der Leitwert in-situ während der Aufnahme eines CVs gemessen. Das hierfür verwendete Setup ist in Kapitel 3.4 beschrieben.<sup>[48,320]</sup> Die Filme werden auf Substraten mit zwei interdigitierten Platinelektroden mittels Schleuderbeschichtung abgeschieden. Beide Elektroden fungieren als Arbeitselektroden, wobei eine zusätzliche Spannung von 10 mV zwischen ihnen angelegt wird. Dieser Aufbau ist vergleichbar mit dem eines Transistors, welcher über das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode geschaltet werden kann. Aus dem fließenden Strom zwischen den Arbeitselektroden kann der Widerstand und nach Gleichung 22 der Leitwert bestimmt werden.

In Abbildung 5.5 a) sind der zweite Zyklus des CVs (schwarz) sowie die dazugehörigen Leitwertmessungen (Hinzyklus: türkis, Rückzyklus: violett) veranschaulicht.<sup>[222]</sup> Das CV weist, entsprechend den zuvor beschriebenen Experimenten, zwei Redoxwellen auf. Diese sind als  $E_{1/2}^I$  und  $E_{1/2}^{II}$  gekennzeichnet und stimmen mit den Werten auf ITO-Elektroden überein ( $E_{1/2}^I = -1,02\text{ V}$  und  $E_{1/2}^{II} = -1,38\text{ V}$ , vgl. Tabelle 5.14). Das Fehlen der Aufspaltung der Wellen ist vermutlich den Messbedingungen und den inhomogenen Filmen, aufgrund der strukturierten Platinelektroden, geschuldet. Yannic Gross konnte in Messungen auf besser beschichtbaren Substraten zeigen, dass die Aufspaltung der Redoxwellen in zwei Signalsätze bei diesen Experimenten ebenfalls auftritt.<sup>[321]</sup>

Die Leitwertkurven in Abbildung 5.5 a) weisen zwei Maxima jeweils im Hin- und Rückzyklus auf. Dazwischen ist nur der Grundleitwert messbar.<sup>[222]</sup> Dieser liegt bei ungefähr 1,4 mS, was vermutlich auf das verwendete Setup zurückzuführen ist. Im Vorwärtszyklus ergeben sich Maxima des Leitwerts bei Potentialen von  $-1,03\text{ V}$  und  $-1,37\text{ V}$ , welche mit den Potentialbereichen der Redoxprozesse übereinstimmen. Die Form der Leitwertkurve während der zweiten Reduktion im Hinzyklus ist vermutlich durch Störströme bedingt. Der Rückzyklus des Leitwerts weist ebenfalls zwei Maxima des Leitwerts bei Potentialen von  $-0,97\text{ V}$  und  $-1,42\text{ V}$  auf. Ein vergleichbares Verhalten zeigen literaturbekannte Redoxpolymere, welche ebenfalls einen erhöhten Leitwert



**Abb. 5.5:** a) In-situ Leitwert- (Reduktion: türkis, Reoxidation: violett) und CV- (2. Zyklus, schwarz) Messungen eines P(NDI2OD-T2)-Films auf zwei interdigitierten Platinelektroden (Kanallänge: 5  $\mu\text{m}$ , Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden: 10 mV). Der Film wurde aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung hergestellt. Die Messung wurde in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Der hohe Hintergrundstrom des Setups führt zu einem Grundleitwert von ungefähr 1,4 mS. Die Pfeile geben die Messrichtung an. b) Schematische Darstellung des Ladungsträgertransports entsprechend des Gemischtvalenz-Leitfähigkeitsmodells für die Reduktion. Die römischen Ziffern in b) stimmen mit den Potentialen in a) überein.

während den Ladungsvorgängen aufweisen und außerhalb dieser Prozesse nahezu nicht leitfähig sind.<sup>[53,322]</sup>

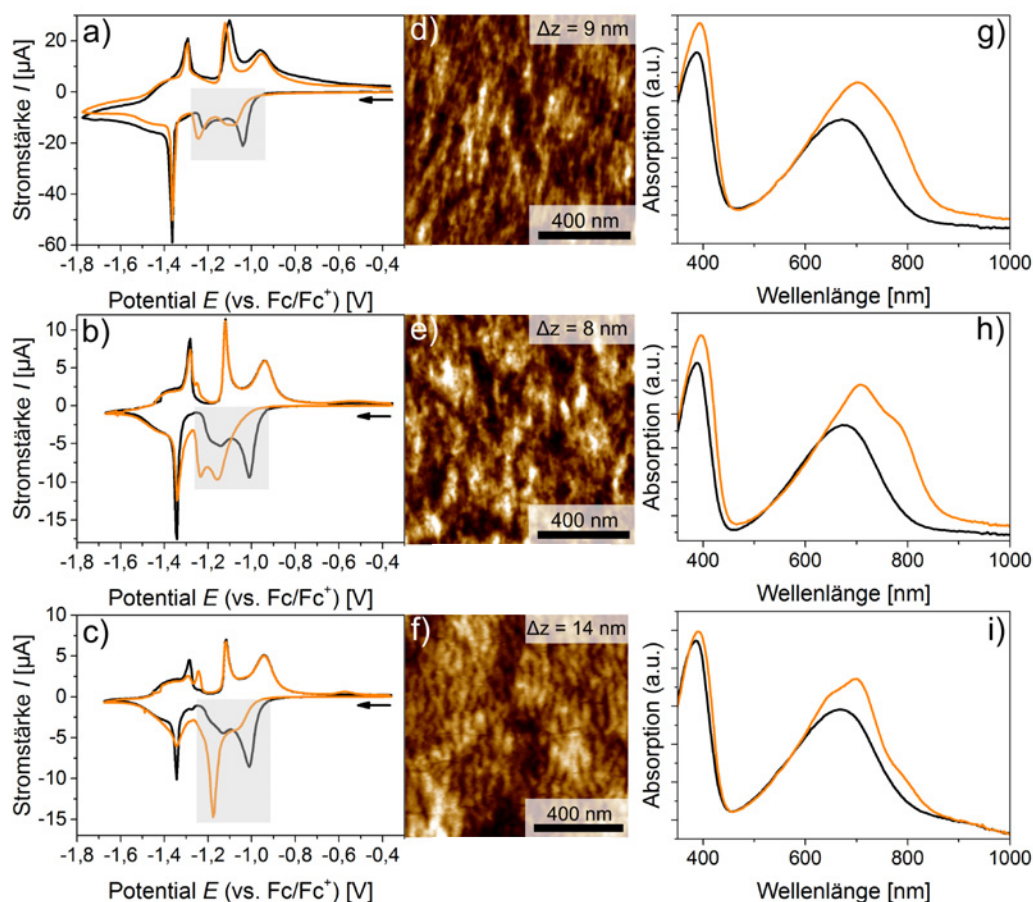
Zur Beschreibung dieses Verhaltens kann das Gemischtvalenz-Leitfähigkeitsmodell (*mixed-valence conductivity model*), Kapitel 1.2.2, herangezogen werden. Es beschreibt den Ladungstransport als Hüpfprozesse von Elektronen, die zwischen einzelnen Redoxzuständen stattfinden können.<sup>[48,53,54]</sup> Eine schematische Darstellung dieses Modells ist in Abbildung 5.5 b) gegeben. Die Kreise stellen die möglichen Ladungen auf den Wiederholungseinheiten dar (weiß: ungeladen, schwarz: geladen). Bei Position I ist das Polymer nicht geladen und es wird der Grundleitwert gemessen, vgl. Abbildung 5.5 a). Durch Verringerung des Potentials (Position II) werden einzelne Redoxeinheiten geladen und ein Transport der Ladungen kann stattfinden. Dieser tritt höchstwahrscheinlich nur zwischen geladenen und ungeladenen Einheiten auf, da ansonst energetisch ungünstigere Dianionen entstehen würden. Sind alle Redoxeinheiten einfach geladen (Position III), kann wiederum nur der Grundleitwert gemessen werden. Für die Reduktion des Dianions gilt analog: während des Reduktionsprozesses, Position IV, liegt der Film in einem leitfähigen Zustand vor und bei komplett zweifach reduzierten Redoxeinheiten (Position V) ist wiederum nur der Grundleitwert messbar. Entsprechend Dalton et al. sollten im Idealfall die Maxima der Redoxwellen ungefähr mit denen des Leitwerts übereinstimmen.<sup>[54]</sup>

Das Leitfähigkeitsverhalten von Redoxpolymeren unterscheidet sich deutlich von anderen konjugierten Polymeren, wie P3HT oder PEDOT. Diese weisen während des Ladevorgangs ein Leitwertplateau auf.<sup>[14,116,208,323,324]</sup> Das Leitwertverhalten von P3HT ist in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben und in Abbildung 1.16 gezeigt. Zusammenfassend entspricht das Verhalten des Leitwerts in P(NDI2OD-T2)-Filmen dem eines Redoxpolymers und verstärkt diese Zuordnung sowie die Vermutung einer starken Lokalisierung der Ladungen auf den NDI-Einheiten.

### 5.5. Einfluss der Filmmorphologie auf das Reduktionsverhalten

Die Aufspaltung der Halbwellen in mehrere Signale in den Cyclovoltammogrammen von P(NDI2OD-T2), Abbildung 5.3 a), ist ungewöhnlich für konjugierte Polymere und bedarf einer genaueren Untersuchung. Dieses Kapitel versucht unter anderem eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen zu geben.





**Abb. 5.6:** a) - c) Cyclovoltammogramme verschiedener P(NDI2OD-T2)-Filme auf ITO (1. Zyklus: orange, 2. Zyklus: schwarz, Elektrolyt: 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ , Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s). Die Filme wurden aus 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichtet (a - c) und anschließend bei 220 °C b) bzw. 300 °C c) getempert. Die schwarzen Pfeile markieren die Messrichtung. d) - e) Zugehörige AFM Höhenaufnahmen der Filme. Die Phasenaufnahmen sind im Anhang Abbildung A.22 gezeigt. g) - h) Zugehörige UV-vis Absorptionsspektren vor (orange) und nach dem ersten voltammetrischen Zyklus (schwarz) jeweils im neutralen Zustand. Abbildung mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus D. Trefz et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 22760 © 2015 American Chemical Society.

Beginnend mit Studien zum Einfluss der Morphologie auf das elektrochemische Verhalten wird in weitergehenden Experimenten auf die unterschiedlichen Prozesse während der elektrochemischen Reduktion eingegangen.

Bei der Betrachtung des Einflusses verschiedener Filmmorphologien auf die elektrochemische Antwort ist der erste Zyklus der CVs von Bedeutung, da hier der Film direkt nach der Präparation untersucht werden kann. Zu Beginn liegt

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

---

der Polymerfilm im neutralen Zustand vor und die Änderungen, welche durch das Laden des Films hervorgerufen werden, spiegeln sich in den CVs wieder. Als Beispiele für solche Änderungen kann die Einwanderung von Gegenionen oder die Diffusion von Elektrolytmolekülen angeführt werden. In der Literatur finden sich Studien zur Veränderung von Filmmorphologien durch das Laden und Entladen eines Polymerfilms.<sup>[7,325,326]</sup> Hierbei wurden vor allem elektropolymerisierte Filme während der Oxidation/Rereduktion untersucht und dies als „Erster Zyklus“- (*First Cycle*-) oder Speicher- (*Memory*-) Effekt bezeichnet. Eine Erklärung für die gefundenen Effekte ist durch eine Reorganisation der Polymerketten im Film gegeben, welche durch elektrostatische Abstoßung der erzeugten Ladungen oder durch Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten hervorgerufen wird.<sup>[326,327]</sup> Während des Ladevorgangs wandern Gegenionen in den Polymerfilm, um die erzeugten Ladungen zu kompensieren. Das Eindringen der Gegenionen schafft zusätzliche Kanäle im Polymerfilm, wodurch auch Lösungsmittelmoleküle in den Polymerfilm eindringen können. Der geladene Film kann als Polyelektrolytfilm angesehen werden, der im Vergleich zum ungeladenen Zustand deutlich stärker aufgequollen ist.<sup>[328]</sup> Ein Modell, welches all diese Prozesse beschreibt, ist das ESCR-Modell (*Electrochemical Simulation of Conformational Relaxations*) von Otero und Kollegen.<sup>[326,329]</sup> Das ESCR-Modell wurde speziell für elektropolymerisierte Polymerfilme entwickelt. Studien, die sich mit anders präparierten Filmen beschäftigen, wurden unter anderem von Schroeder et al. veröffentlicht.<sup>[328,330]</sup> Diese Untersuchungen an funktionalisierten Polystyrolen deuten auf einen deutlichen Einfluss der Morphologie bzw. der Dichte des Polymerfilms auf die elektrochemische Antwort hin.

Im Folgenden wird das elektrochemische Verhalten verschiedener P(NDI2OD-T2)-Morphologien untersucht. In Abbildung 5.6 a) sind die ersten beiden CV-Zyklen eines P(NDI2OD-T2)-Films aus 3 mg/ml CB-Lösung gezeigt.<sup>[222]</sup> Beide Zyklen weisen eine vergleichbare Aufspaltung der Redoxprozesse in zwei Signalsätze auf. Im ersten Zyklus (orange) ist die erste Halbwelle im Signalsatz I jedoch zu geringeren Potentialen verschoben, verglichen mit dem zweiten Zyklus (schwarz). Alle anderen Signale der Reduktion sowie Reoxidation befinden sich an nahezu identischen Potentialen und haben die gleiche Form. Die geringeren Potentiale im ersten Zyklus sind ein erster Hinweis darauf, dass die Reduktion hier gehindert ist. Hervorgerufen wird dies voraussichtlich durch die Eindiffusion von Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle in den Film. Weiter-

hin ändert sich im Signalsatz I (grauer Kasten) das Verhältnis der Peakströme zwischen erstem und zweitem Zyklus. Die Maxima der Signale befinden sich bei Potentialen von  $-1,08\text{ V}$  und  $-1,24\text{ V}$  im ersten Zyklus und bei  $-1,04\text{ V}$  und  $-1,22\text{ V}$  im zweiten Zyklus. Die Ströme verändern sich in einer solchen Weise, dass im zweiten Zyklus mehr Redoxeinheiten bei ungefähr  $-1,0\text{ V}$  reduziert werden als im ersten Zyklus. Ein gegenläufiger Trend ist für das Signal bei  $-1,2\text{ V}$  zu finden. Die Menge an P(NDI2OD-T2)-Ketten, welche bei  $-1,0\text{ V}$  reduziert werden, steigt vom ersten zum zweiten Zyklus, während sie bei Potentialen um  $-1,2\text{ V}$  sinkt. Die Form und Potentiale der Signale im zweiten Zyklus bleiben bei weiteren Zyklen konstant, wie im Anhang Abbildung A.38 gezeigt ist.

Die Grundzüge des beschriebenen Verhaltens weisen auch Filme aus  $3\text{ mg/ml}$   $\text{CHCl}_3$ -Lösung auf, Anhang Abbildung A.40 a). In diesen Filmen ist die Reduktion im ersten Zyklus bei ungefähr  $-1,0\text{ V}$  ebenfalls gehindert. Analoge Beobachtungen wurden für Filme der Charge „N2200“ gemacht. Die beiden ersten Zyklen im Anhang Abbildung A.40 b) unterscheiden sich hauptsächlich in den Potentialen und Peakformen der Signale des Satzes I. Die hier durchgeführten Untersuchungen scheinen somit nicht chargen-/ molekulargewichtsabhängig zu sein.

Weitergehende Experimente wurden an getemperten P(NDI2OD-T2)-Filmen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Temperprozesse wird die Ordnung (und vermutlich auch die Kristallinität) erhöht und es besteht zudem die Möglichkeit einer präziseren Beschreibung der vorhandenen Morphologie, vgl. Kapitel 4.1.1.4 und 4.1.5. In vorhergehenden Kapiteln (Kapitel 4.1.3 dieser Arbeit) wurde die Morphologie getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung besprochen. Analoge Experimente an Filmen aus CB-Lösungen kommen zu vergleichbaren Ergebnissen, womit die Morphologie der Filme entsprechend beschrieben werden kann. In schleuderbeschichteten Filmen liegen die Polymerketten hauptsächlich in einer *face-on* Orientierung und dem Polymorph Form I vor. Hierbei ist die Ordnung der Ketten eher gering. Durch Tempern bei  $220\text{ °C}$  erhöht sich diese Ordnung. Sowohl *face-on* Orientierung als auch Form I bleiben erhalten. Bei Temperprozessen innerhalb des Schmelzbereichs des Polymers gibt es eine Änderung des Polymorphs zu Form II und die Ketten besitzen eine *edge-on* Orientierung. Unabhängig der Temperprozesse kann davon ausgegangen werden, dass bei den Filmen *edge-on* orientierte Ketten an der Filmoberfläche auftreten. Diese Morphologien sind in Abbildung 4.5 e) und f) schematisch dargestellt.

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

Die Änderungen der Morphologien spiegeln sich in den UV-vis Absorptionsspektren der Filme wieder. Abbildung 5.6 g) zeigt das Absorptionsspektrum eines schleuderbeschichteten Films (orange). Das Spektrum stimmt mit dem zuvor besprochenen Absorptionsverhalten von P(NDI2OD-T2) überein, Abbildung 4.6. Die breite CT-Bande mit leichter Schulter bei ungefähr 800 nm spricht für die hohe Unordnung im Film. Durch Temperprozesse bei 220 °C wird die Ordnung in den schleuderbeschichteten Filmen erhöht (Abbildung 5.6 h), orange Kurve). Die Form der CT-Bande bleibt erhalten, jedoch tritt die Schulter bei 810 nm stärker heraus. Tempern nahe des Schmelzpunkts führt zu einem Wechsel des Polymorphs, welcher im UV-vis Absorptionsspektrum durch das Auftreten einer Bande bei 640 nm und die Verringerung der Absorptionsintensität bei 800 nm einhergeht (Abbildung 5.6 i), orange Kurve).

Die Oberflächen der verschiedenen P(NDI2OD-T2)-Filme auf ITO-Elektroden wurden zusätzlich mittels AFM untersucht. In Abbildung 5.6 d) ist eine AFM Höhenaufnahme eines aus CB-Lösung schleuderbeschichteten Films gezeigt. Er weist eine faserartige Oberflächenstruktur mit vertikal orientierten Fasern auf, welche der zuvor beschriebenen Morphologie in Abbildung 4.11 gleicht. Nur geringe Änderungen der Oberfläche finden sich in der AFM Höhenaufnahme des bei 220 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films, 5.6 e). Erst beim Tempern innerhalb des Schmelzbereichs verändert sich die faserartige Struktur hin zu einer aus Nanobändern aufgebauten Morphologie, 5.6 f). Vergleichbare Beobachtungen finden sich für die Oberflächenstrukturen aus CHCl<sub>3</sub>-Lösungen hergestellter P(NDI2OD-T2)-Filme, Abbildung 4.10, und in der Literatur.<sup>[131,258]</sup>

Der erste (orange) und zweite (schwarz) CV-Zyklus eines bei 220 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films sind in Abbildung 5.6 b) gezeigt. Unterschiede sind vor allem im ersten Signalsatz des Reduktionszyklus zu erkennen. Im ersten Zyklus ergeben sich Halbwellen mit Maxima bei -1,16 V und -1,24 V, während die Maxima im zweiten Zyklus bei -1,01 V und -1,14 V liegen. Die Reduktion im ersten Zyklus scheint hier, vergleichbar mit den ungetemperten Filmen, gehindert zu sein, während die zweiten Zyklen beider Filme sich stark gleichen. Ein ähnlicher Effekt wurde bei P(NDI2OD-T2)-Filmen beobachtet, die bei 300 °C getempert wurden. Abbildung 5.6 c) zeigt den ersten (orange) und zweiten (schwarz) Zyklus eines CVs dieser Filme. Der erste Signalsatz im ersten Zyklus weist eine deutlich verschiedene Form auf. Er besteht aus einem Hauptsignal bei -1,18 V und einer Schulter bei leicht höheren Potentialen (-1,07 V).

Zudem findet sich ein Signal in den Rückzyklen der getemperten Filme bei Potentialen von  $-1,24\text{ V}$ , welches in den zweiten Zyklen verschwindet. Alle zweiten Zyklen der gezeigten Filme gleichen sich nahezu vollständig. Der Einfluss der verschiedenen Morphologien ist somit nur in den ersten Zyklen zu erkennen.

In getemperten Filmen sind die Reduktionssignale im ersten Zyklus stark zu negativen Potentialen verschoben im Vergleich zu schleuderbeschichteten Filmen und zu den darauffolgenden Zyklen. Dies spricht für einen starken „Erster Zyklus“- Effekt in den untersuchten P(NDI2OD-T2)-Filmen. Begründet ist dieser vermutlich in der hohen Ordnung der Filme, welche die Eindiffusion der Gegenionen in den Film und somit dessen Reduktion behindern.

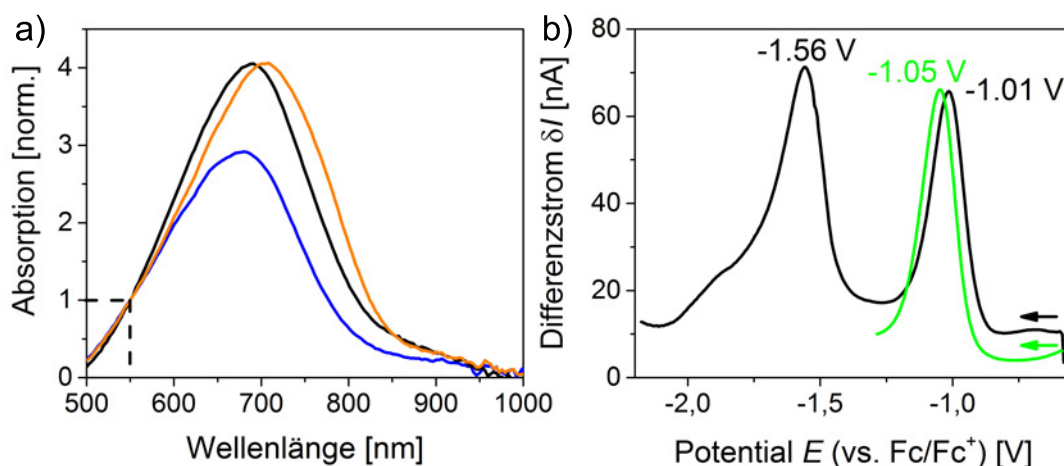
Die Reduktion scheint jedoch nicht kinetisch gehindert zu sein, wie aus Chronoamperometriexperimenten, Anhang Abbildung A.41, geschlossen werden kann. Hierfür wurde zuerst ein Potential von  $-1,00\text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) für 15 s angelegt, dann ein CV aufgenommen und anschließend wieder ein Potential von  $-1,00\text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) für 15 s angelegt. Nach jeder Chronoamperometriemessung wurde der Film entladen. Anhand des Vergleichs der Chronoamperometriemessungen, Anhang Abbildung A.41 a), zeigt sich, dass die Anzahl der reduzierten Spezies bei diesem Potential vor dem CV geringer ist als danach. Dies legt die Vermutung nahe, dass tiefere Potentiale notwendig sind, um durch Eindiffusion der Gegenionen die Filmstruktur zu verändern. Bedingt durch diesen Prozess können in der zweiten Chronoamperometriemessung mehr Redoxeinheiten bei  $-1,00\text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) reduziert werden.

Die Veränderungen der Filmstruktur lassen sich auch im Absorptionsverhalten der Filme beobachten. Die Abbildungen 5.6 g) - i) zeigen die UV-vis Absorptionsspektren vor (orange) und nach (schwarz) dem ersten voltammetrischen Zyklus. Die Spektren vor den elektrochemischen Messungen weisen die typischen Banden und Schultern der unterschiedlichen Morphologien auf. Diese speziellen Strukturen der Banden sind nach den Messungen verschwunden und in allen drei Fällen liegen breite CT-Banden vor. Deren Maxima liegen bei  $674\text{ nm}$  und sind somit leicht hypsochrom gegenüber den Ursprungsspektren verschoben.

Einen Effekt des ersten Zyklus findet sich auch in CV gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen, Anhang Abbildung A.36. Während der ersten Reduktion im ersten Zyklus steigt der Leitwert von ungefähr  $1,4\text{ mS}$  auf über  $3,5\text{ mS}$  an. Bei der Reoxidation kann nur noch ein maximaler Leitwert von knapp über  $1,8\text{ mS}$

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

gemessen werden. Dieser stimmt mit den maximalen Leitwerten folgender Zyklen überein, Abbildung 5.5 a). Die Reduktion des Leitwerts während des ersten CV-Zyklus spricht ebenfalls für eine Veränderung der Filmmorphologie (hervorgerufen durch die Eindiffusion der Gegenionen), welche den Ladungstransport im zweiten Zyklus hindert.



**Abb. 5.7:** a) Normierte UV-vis Absorptionsspektren vor (orange, im Elektrolyt) und nach (blau, im Elektrolyt) dem ersten voltammetrischen Zyklus sowie nach den elektrochemischen Messungen im trockenen Zustand (schwarz). Der Film wurde aus einer 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung auf eine ITO-Elektrode schleuderbeschichtet. Die elektrochemischen Messungen wurden in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. b) Differential-Puls-Voltammetriemessungen (Modulationsamplitude:  $-0,025\text{ V}$ ) zweier P(NDI2OD-T2)-Lösungen (Charge „RT-869-3“) in  $\text{CHCl}_3$  (1,18 mg/ml, Leitsalz:  $\text{NHex}_4\text{PF}_6$ , grün) und THF (1,00 mg/ml, Leitsalz:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , schwarz). Die Pfeile geben die Messrichtung an. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus D. Trefz et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22760 © 2015 American Chemical Society.

Ferner wurden UV-vis Absorptionsexperimente durchgeführt, um den Anteil an Aggregaten in P(NDI2OD-T2)-Filmen während elektrochemischer Messungen zu verfolgen. Die Bestimmung des Aggregatanteils basiert auf den Arbeiten von Steyrleuthner et al. und ist in Kapitel 4.1.1.3 näher beschrieben.<sup>[236]</sup> Hierfür werden die UV-vis Absorptionsspektren auf ihre Intensität bei 550 nm normiert, da angenommen wird, dass bei dieser Wellenlänge ausschließlich unaggregierte Ketten absorbieren. In Abbildung 5.7 a) sind normierte UV-Vis Absorptionsspektren von P(NDI2OD-T2)-Filmen vor und nach CV-Messungen gezeigt.<sup>[222]</sup> Das Spektrum vor dem ersten voltammetrischen Zyklus im Elektrolyt (orange) stimmt mit dem eines schleuderbeschichteten Films im trockenen Zustand über-

ein. Das Spektrum des Films nach dem Zyklus im Elektrolyt (blau) und nach einem anschließenden Wasch-/Trockenschritt (schwarz) sind zudem in Abbildung 5.7 a) gezeigt. Die Absorptionsintensität der CT-Bande ist nach der Messung des CVs geringer als zuvor (oranges und blaues Spektrum). Dies deutet auf eine Verringerung des Aggregatanteils während des CVs hin. Am Ende aller folgenden CV-Zyklen entspricht die Absorption dem Spektrum in blau. Die Verringerung des Anteils an P(NDI2OD-T2)-Aggregaten im Film findet somit nahezu ausschließlich während des ersten voltammetrischen Zyklus statt. Analoge Beobachtungen wurden mit den „Erster-Zyklus“-Effekten bei den CVs gemacht. Die Aggregate scheinen durch die Eindiffusion der Gegenionen in den Film aufgebrochen und teilweise gelöst zu werden. Nach dem Waschen der Filme mit Acetonitril und anschließendem Trocknen stimmt die Absorption der Filme (schwarz) nahezu mit der Absorption vor den Experimenten (orange) überein. Dies deutet darauf hin, dass eine Reaggregation der Ketten eintritt. Zudem weisen CV-Messungen an gewaschenen und getrockneten P(NDI2OD-T2)-Filmen, Anhang Abbildung A.39 b), vergleichbare „Erster-Zyklus“-Effekte auf, wie die Filme bei ihren ersten voltammetrischen Zyklen.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte darin bestehen, dass ein Teil der Polymerketten nach dem ersten CV-Zyklus in einem gelösten/solvatisierten Zustand vorliegen. Um diese Möglichkeit zu untersuchen wurden elektrochemische Experimente an P(NDI2OD-T2) in Lösung durchgeführt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Polymers in, für diese Messungen geeigneten, Lösungsmitteln wurde eine Charge mit geringerem Molekulargewicht („RT-869-3“,  $\overline{M}_n = 3\,000$  g/mol, PDI = 3,3) verwendet. Elektrochemische Experimente an Filmen dieser Charge ergaben vergleichbare Ergebnisse wie in den Abbildungen 5.3 und 5.6.<sup>[222]</sup> Zudem wurde aufgrund der geringen Konzentration der Polymerlösungen und der höheren Empfindlichkeit Differential-Puls-Voltammetrie- (DPV-) Experimente durchgeführt.

In Abbildung 5.7 b) sind DPV-Messungen für zwei Lösungen von P(NDI2OD-T2) in  $\text{CHCl}_3$  (1,18 mg/ml, Leitsalz:  $\text{NHex}_4\text{PF}_6$ , grün) und THF (1,00 mg/ml, Leitsalz:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , schwarz) dargestellt.<sup>[222]</sup> Die DPV-Kurve der THF-Lösung weist zwei Maxima des Differenzstroms bei Potentialen  $E_{\text{max}}$  von  $-1,01$  V und  $-1,56$  V auf. Aus diesen Werten lassen sich Halbstufenpotentiale von  $E_{1/2}^{\text{I}} = -1,02$  V und  $E_{1/2}^{\text{II}} = -1,57$  V berechnen. Diese können durch den Vergleich mit den Potentialen des Film-CVs, Abbildung 5 a), der ersten und zweiten Redukti-

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

on zugeordnet werden. Eine genauere Betrachtung der Potentiale ergibt, dass  $E_{1/2}^I$  der DPV-Messung mit dem Potential des ersten Signals (Signalsatz I) der Film-CVs übereinstimmt. Dies bestätigt die Vermutung des Aufbrechens der Filmstruktur und Lösens eines Anteils der P(NDI2OD-T2)-Ketten während des ersten voltametrischen Zyklus. Das Auftreten mehrerer Signale, die einem einzigen Redoxprozess zugeordnet werden können, kann durch das Vorhandensein verschiedener Polymerspezies erklärt werden. Hierbei könnte es sich um gelöste und aggregierte Polymerketten handeln oder die Aufspaltung ist durch Wechselwirkungen mancher Ketten mit der Elektrode bedingt.

Die zweite Reduktion im DPV der Lösung ist mit einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2}^{II} = -1,57\text{ V}$ , im Vergleich zum Hauptsignal des Film-CVs ( $E_{1/2}^{II} = -1,33\text{ V}$ ), zu tieferen Potentialen verschoben. Dies ist vermutlich durch eine stärkere Delokalisierung der negativen Ladungen im Film zu erklären. Elektrochemische Messungen des Monomers Br-NDI2OD-T2-Br in Lösung weisen mit der Polymerlösung vergleichbare Halbstufenpotentiale (CV:  $E_{1/2}^{II} = -1,52\text{ V}$ , Abbildung 5.1 und DPV:  $E_{1/2}^{II} = -1,62\text{ V}$ , Anhang Abbildung A.34) der zweiten Reduktion auf.

In Abbildung 5.7 b) ist zudem die Differential-Puls-Voltammetriemessung einer P(NDI2OD-T2)-Lösung in  $\text{CHCl}_3$  (grün) gezeigt. Diese unterscheidet sich von der THF-Lösung des Polymers im Anteil der in Lösung vorhandenen, aggregierten Ketten. Anhand der UV-vis Absorptionsspektren beider Lösungen, Anhang Abbildung A.10, konnten die Aggregatanteile zu  $25 \pm 3\%$  (THF) und  $7 \pm 3\%$  ( $\text{CHCl}_3$ ) bestimmt werden. Die Bestimmung beruht auf einer literaturbekannten Methode und ist in Kapitel 4.1.1.3 genauer beschrieben.<sup>[236]</sup> Trotz der unterschiedlichen Aggregatanteile ist das Maximum des Differenzstroms der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung ( $E_{\text{max}} = -1,05\text{ V}$ ,  $E_{1/2}^I = -1,06\text{ V}$ ) in Übereinstimmung mit dem der THF-Lösung. Das Auftreten eines einzigen Peaks in den DPV-Messungen ist daher vermutlich durch die Reduktion gelöster Polymerketten verursacht. Ein Einfluss von Polymeraggregaten auf die DPV-Signale ist nicht anzunehmen. Die DPV-Messung der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung umfasst nur die erste Reduktion, da aufgrund des Potentialfensters des Lösungsmittels keine geringeren Potentiale angelegt werden konnten.

Anhand der DPV-Experimente ist die Zuordnung des Signals bei ungefähr  $-1,0\text{ V}$  in den Film-CVs zu gelösten P(NDI2OD-T2)-Ketten möglich. Die Vergrößerung des Signals nach dem ersten Zyklus deutet zudem auf eine Umorientie-



rung der Polymerketten durch die Eindiffusion von Gegenionen und Lösungsmittel hin, da hierdurch der Anteil an gelösten Ketten steigt. Die besprochenen Experimente geben erste Einblicke in die „Erster Zyklus“-Effekte und das Reduktionsverhalten von P(NDI2OD-T2)-Filmen. Die Zuordnung weiterer Signale der Film-CVs ist Bestandteil andauernder Untersuchungen.<sup>[321]</sup>

## 5.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das elektrochemische Verhalten des n-halbleitenden Polymers P(NDI2OD-T2) genauer untersucht. CV- und Spektroelektrochemiemessungen ergeben eine zweifache Reduktion zum Dianion über eine Radikalanionspezies. In Film-CVs kann zudem eine ungewöhnliche Aufspaltung der Signale in zwei Signalsätze, jeweils für die erste bzw. zweite Reduktion, beobachtet werden.

Das Reduktionsverhalten von P(NDI2OD-T2) weist große Gemeinsamkeiten mit dem zugehörigen Monomer, Br-NDI2OD-T2-Br, sowie anderen literaturbekannten Molekülen auf NDI-Basis auf.<sup>[307,310–316]</sup> Vergleichbare Redoxpotentiale zwischen Monomer und Polymer sprechen für stark lokalisierte Ladungen auf den Kettenrückgraten. Dies ist besonders für das Radikalanion ausgeprägt, während die Ladungen des Dianions vermutlich stärker delokalisiert vorliegen. Die Redoxeinheiten scheinen durch die Polymerisation nur geringfügig beeinflusst zu werden und Konjugation in diesem Polymer eine untergeordnete Rolle zu spielen. Untermuert wird dies durch Experimente an P(NDI2OD-T2)-Chargen mit unterschiedlichen Molekulargewichten, welche vergleichbare Ergebnisse aufweisen. Aus elektrochemischer Sicht kann P(NDI2OD-T2) besser als Redoxpolymer mit lokalisierten Ladungen beschrieben werden und nicht als konjugiertes Polymer. Diese Ergebnisse stimmen mit der Arbeit von Liang und Kooperationspartnern überein, welche den Einsatz des Polymers zur Energiespeicherung genauer untersuchten.<sup>[15]</sup>

Der Ladungstransport in dotierten P(NDI2OD-T2)-Filmen wurde mittels CV gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen untersucht. In ungeladenen und vollständig geladenen (Radikalanion + Dianion) Zuständen weist das Polymer nur den Grundleitwert auf. Bei Potentialen zwischen diesen Zuständen ist der Leitwert erhöht und es findet ein Ladungstransport statt. Dieses Verhalten kann mit Hilfe des Gemischtvalenz-Leitfähigkeitmodells beschrieben werden. Hier findet der Ladungstransport durch Hüpfprozesse zwischen verschiedenen Redoxzu-

## 5. Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie

---

ständen statt.<sup>[48,53,54]</sup> Die Ergebnisse sind in Einklang mit anderen Arbeiten der Literatur, welche ebenfalls einen Ladungstransport über Hüpfprozesse vermuten.<sup>[15,224]</sup>

Im letzten Abschnitt des Kapitels wird auf den Einfluss der Morphologie auf den ersten voltammetrischen Zyklus eingegangen. Verschieden getemperte P(NDI2OD-T2)-Filme (und damit Morphologien) haben unterschiedliche Einflüsse auf die ersten CV-Zyklen. Diese „Erster Zyklus“-Effekte werden der Eindiffusion von Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen zugeschrieben, welche zu einer Reorganisation der Ketten im Film sowie zum Quellen dieses führen. In diesem Zusammenhang führten DPV-Experimente an P(NDI2OD-T2)-Lösungen zu der Vermutung, dass das erste Signal in Film-CVs, bei ungefähr  $-1,0\text{ V}$ , auf solvatisierten Polymerketten beruht.

## 6. Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien

Organische Halbleiter werden heutzutage in einer Vielzahl elektronischer Komponenten, wie OLEDs, OFETs oder OSCs, eingesetzt. Für all diese Anwendungen ist die Lage der Energieniveaus von essentieller Bedeutung bezogen auf die Funktionsfähigkeit der Bauteile.<sup>[182]</sup> Die Kenntnis der Grenzorbitalenergien von Halbleitern sowie Einblicke in die Energetik der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrode ermöglichen eine gezielte Auswahl der Elektrodenmaterialien, wodurch eine effiziente Ladungsinjektion sichergestellt werden kann. Im Mittelpunkt der folgenden Diskussion steht die Bestimmung der Grenzorbitalenergien organischer Halbleiter mittels elektrochemischer Methoden. Neben dem zuvor besprochenen, n-halbleitenden Polymer P(NDI2OD-T2) wird das p-halbleitende Donor-Akzeptor-Copolymer Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT) und das n-halbleitende Fulleren C<sub>60</sub> untersucht. Ferner werden Vergleiche zu Energieniveaus aus Ultraviolettelektronenspektroskopie- (UPS) Experimenten gezogen. In ersten Vorarbeiten werden elektronische Grenzflächeneffekte zwischen den Halbleitern und verschiedenen Elektrodenmaterialien betrachtet. Die hierfür eingesetzten Materialien variieren von Metalloxiden über leitfähige Polymere hin zu Elektroden, welche mit selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) modifiziert sind. Dies ermöglicht eine Abdeckung der Elektrodenaustrittsarbeiten über einen Bereich von ungefähr 2 eV. Durch die Verwendung von selbstorganisierenden Monolagen soll zusätzlich sichergestellt werden, dass Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten aber vergleichbaren Halbleiter-Elektroden-Wechselwirkungen untersucht werden können. Beginnend mit einer grundlegenden Diskussion zur Energieniveaubestimmung, wird im Folgenden auf die Herstellung der Elektroden und deren Beschichtung eingegangen. Im Hauptteil dieses Kapitels wird die elektrochemische Bestimmung der Grenzorbitalenergien thematisiert. Zusätzlich werden elektronische Grenzflächeneffekte anhand von Elektrodenaustrittsarbeiten vor und nach der Beschichtung mit den Halbleitern betrachtet. Modelle zu den elektronischen Zusammenhängen an diesen Grenzflächen sind in Kapitel 1.3.3 sowie am Beispiel von P3HT in Kapitel 1.5.1.2 vorgestellt.

Zusätzlich zur P(NDI2OD-T2)-Charge „RT-822-1“ wurde die Charge „RT-11-2“ eingesetzt, welche ein vergleichbares Molekulargewicht (beide Chargen:  $\bar{M}_n = 18 \text{ kg/mol}$ , PDI = 1,7) besitzt. Beide Chargen wurden von Dr. Roman Tkachov im Arbeitskreis von Dr. Anton Kiriy am *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* synthetisiert. PCPDTBT und  $C_{60}$  wurden kommerziell erworben. Die SAM-Moleküle C10EC10 und C10revEC10 wurden von Prof. Dr. Michael Zharnikov vom *Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg* und das Molekül DTC-1 von Prof. Dr. Deping Gao vom *Institute of Advanced Materials der Nanjing Tech University, China*, erhalten. Die Präparation der Elektroden und deren Beschichtung mit den organischen Halbleitern wurde von mir realisiert. Die Bestimmung von Austrittsarbeiten und Grenzorbinaleenergien mit Hilfe von XPS- und UPS-Messungen wurden in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Sabine Ludwigs und Dr. Florian von Wrochem durchgeführt.

### 6.1. Generelle Aspekte der Energieniveaubestimmung

Zwei komplementäre Verfahren werden zur Energieniveaubestimmung ( $E_{\text{HOMO}}$  und  $E_{\text{LUMO}}$ ) konjugierter Moleküle eingesetzt: (I) **elektrochemische Charakterisierungsmethoden**, insbesondere zyklische Voltammetrie, und (II) **Photoelektronenspektroskopie (PES)**.

(I) **Elektrochemisch:** Aus Cyclovoltammogrammen werden die Halbstufenpotentiale der Oxidation  $E_{1/2}(\text{Oxidation})$  bzw. der Reduktion  $E_{1/2}(\text{Reduktion})$  erhalten (siehe Kapitel 3.4). Diese können bei vergleichbaren Diffusionskoeffizienten der an der Redoxreaktion teilnehmenden Spezies dem Standardpotential des Redoxprozesses gleichgesetzt werden.<sup>[64,65]</sup> In konjugierten Polymeren, wie P3HT (Abbildung 1.14), ist aufgrund der Form des CVs eine exakte Bestimmung des Halbstufenpotentials nicht möglich. In diesen Fällen werden zur Berechnung der Grenzorbinaleenergien die Anfangspotentiale  $E_{\text{Onset}}$  der jeweiligen Halbwellen verwendet.<sup>[331]</sup>

Die Referenzierung von Messungen in organischen Lösungsmitteln erfolgt über die Bestimmung des Halbstufenpotentials der Reaktion von Ferrocen (Fc) zu Ferrocenium<sup>+</sup> ( $\text{Fc}^+$ ), welche als interner Standard verwendet wird.<sup>[66]</sup> Unter der Berücksichtigung des Redoxpotentials dieser Reaktion bezüglich der Fermiskala können aus den korrigierten Halbstufenpotentials bzw. Anfangspotentials die Grenzorbinaleenergien  $E_{\text{HOMO}}$  sowie  $E_{\text{LUMO}}$  berechnet werden (vgl. Gleichungen 6 und 7).<sup>[68]</sup> Die Problematik hierbei ist die Kenntnis des Redoxpotentials

von  $\text{Fc}$  zu  $\text{Fc}^+$ . In der Literatur werden überwiegend zwei Werte verwendet: Pommerehne und Kollegen berichteten einen Wert von  $-4,8\text{ eV}$  (wird in dieser Arbeit verwendet),<sup>[67]</sup> wogegen Cardona et. al. das Redoxpotential bei  $-5,1\text{ eV}$  bestimmten.<sup>[68]</sup> Die Verwendung zweier unterschiedlicher Werte trägt maßgeblich zu streuenden Energieniveaus in der Literatur bei.

(II) Eine komplementäre Methode zur Bestimmung der Grenzorbitalenergien bildet die **Photoelektronenspektroskopie**.  $E_{\text{HOMO}}$  kann aus Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie- (UPS) Experimenten bestimmt werden, während Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) den Zugang zu  $E_{\text{LUMO}}$  ermöglicht. Die Zustandsdichten der Grenzorbitale werden in den Spektren beider Methoden widergespiegelt.<sup>[69]</sup> Aus den jeweiligen Anfangsenergien (*Onset*-Energien) können die Grenzorbitalenergien unter Verwendung der Fermienergien der Substrate berechnet werden (siehe Kapitel 3.3.7).

Vergleichbar mit der Energieniveaubestimmung anhand elektrochemischer Daten ergibt sich hieraus die Problematik der Kenntnis dieser Fermienergien. Am Beispiel der Austrittsarbeit von sauberem Gold finden in der Literatur Werte im Bereich zwischen  $5,1$  und  $5,4\text{ eV}$  Gebrauch.<sup>[69,71,119]</sup> Hierdurch sind, entsprechend der elektrochemischen Methoden, Schwankungen der bestimmten Grenzorbitalenergien von bis zu  $0,3\text{ eV}$  möglich.

## 6.2. Herstellung und Beschichtung von Elektroden mit variierenden Austrittsarbeiten

Zur Betrachtung elektronischer Effekte an Elektroden-Halbleiter-Grenzflächen können Elektrodenmaterialien mit verschiedenen Austrittsarbeiten  $\Phi_{\text{El}}$  eingesetzt werden. Im Folgenden wird die Präparation der in dieser Studie eingesetzten Elektrodenmaterialien beschrieben. Diese variieren von oxidierten Metalloberflächen über leitfähige Polymere hin zu Goldelektroden, welche mittels diverser SAMs modifiziert wurden. Hierdurch kann die Elektrodenaustrittsarbeit  $\Phi_{\text{El}}$  im Bereich zwischen  $3\text{ eV}$  und  $5\text{ eV}$  eingestellt werden. Die Verwendung von oxidischen und polymeren Elektroden ist literaturbekannt und wird an dieser Stelle dazu verwendet, das generelle Verhalten aufzuzeigen sowie Vergleiche aufzustellen. Alle verwendeten Materialien und die zugehörigen  $\Phi_{\text{El}}$  sind in Tabelle 6.16 aufgeführt. Die Substratpräparationen und eventuelle Reinigungsschritte sind in Kapitel 3.1 ausführlich beschrieben. Die Austrittsarbeiten wurden anhand der Sekundärkante (*secondary electron cutoff*) von UPS- und

## 6. Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien

Niederintensitäts-XPS-Messungen (LI-XPS) bestimmt. Als Referenz wurde die Austrittsarbeit von Gold ( $\Phi_{\text{Au}} = 5,2 \text{ eV}$ ) verwendet.<sup>[119]</sup>

**Tab. 6.16:** Austrittsarbeiten der in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterialien  $\Phi_{\text{El}}$ . Die Bestimmung erfolgte anhand der Sekundärkante von UPS- und LI-XPS-Messungen. Referenz:  $\Phi_{\text{Au}} = 5,2 \text{ eV}$  und Fehler:  $\pm 0,03 \text{ eV}$ .

	Elektrodenmaterial	Austrittsarbeit [eV]	$\Phi_{\text{El}}$
anorganische Materialien	AlOx	3,14 - 3,30	
	MoO <sub>3</sub>	5,07	
Polymere Elektroden	PEI	3,08	
	PEDOT:PSS	4,70	
Thiole	C10EC10	3,89	
	Octanthiol (C8)	4,19	
	C10revEC10	4,57	
	PFDT	4,93	
	F-BM	5,04	
Dithiocarbamate	DTC-1	3,39	
	DHA-DTC	3,76	

### Anorganische Elektrodenmaterialien

Als Elektrodenmaterialien wurden Aluminiumoberflächen mit natürlicher Oxidschicht (AlOx) und Molybdän(VI)-oxid eingesetzt. Die Elektrodenherstellung erfolgte mittels Aufdampfen von Aluminium bzw. MoO<sub>3</sub> auf Glas- bzw. Goldsubstraten (3.2.3). Für die AlOx-Elektroden wurde eine Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{AlOx}}$  von 3,14 eV gemessen, welche im Vergleich zu den Werten von Braun et al. ( $\Phi_{\text{AlOx}} = 3,45\text{-}3,9 \text{ eV}$ ) geringer ausfällt.<sup>[69]</sup> Diese Unterschiede können durch verschiedene Herstellungs- und Reinigungsmethoden bedingt sein.<sup>[75]</sup> Ebenfalls finden sich Unterschiede zur Literatur in der Austrittsarbeit von MoO<sub>3</sub> aufgedampft auf Glas/Au  $\Phi_{\text{MoO}_3}$ . Hier wird  $\Phi_{\text{MoO}_3}$  zu 5,07 eV bestimmt, wogegen häufig Werte zwischen 6,6 eV und 6,9 eV berichtet wurden.<sup>[332,333]</sup> Die Abweichung der Werte kann über die geringe Dicke der MoO<sub>3</sub>-Schicht (ungefähr 2 nm) erklärt werden, da hier die gemessene Austrittsarbeit durch das Substrat ( $\Phi_{\text{Au}} \approx 5,2 \text{ eV}$ ) stark beeinflusst zu sein scheint.<sup>[334]</sup>

### Polymere Elektroden

Polymere als Beschichtung leitfähiger Substrate können gleichfalls als Elektroden mit geringen Wechselwirkungen zu organischen Halbleitern eingesetzt werden. Ein Beispiel ist das leitfähige Polymer Poly-3,4-ethyldioxythiophen mit dem Gegenion Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS). Die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS  $\Phi_{\text{PEDOT:PSS}}$  wurde in der Literatur zwischen 5,0 und 5,6 eV berichtet.<sup>[69,71]</sup>  $\Phi_{\text{PEDOT:PSS}}$  hängt dabei stark von den Bedingungen während der Elektrodenherstellung, wie Temperatur des Trocknungsschritts, oder der Leitfähigkeit der verwendeten Charge ab.<sup>[71]</sup> Bei der Präparation, entsprechend Kapitel 3.2.3, wurde für schleuderbeschichtetes PEDOT:PSS auf ITO-Elektroden eine Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{PEDOT:PSS}}$  von 4,7 eV gemessen.

Weiterhin ist es möglich Elektroden mit sehr niedrigen Austrittsarbeiten durch die Beschichtung mit verzweigtem Polyethylenimin (PEI) zu präparieren. Für beschichtete ITO-Substrate ergab sich eine Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{PEI}}$  von 3,08 eV. Diese ist in guter Übereinstimmung mit Werten von Zhou et al., welche für vergleichbar präparierte Elektroden  $\Phi_{\text{PEI}}$  zu 3,27 eV bestimmt haben.<sup>[183]</sup>

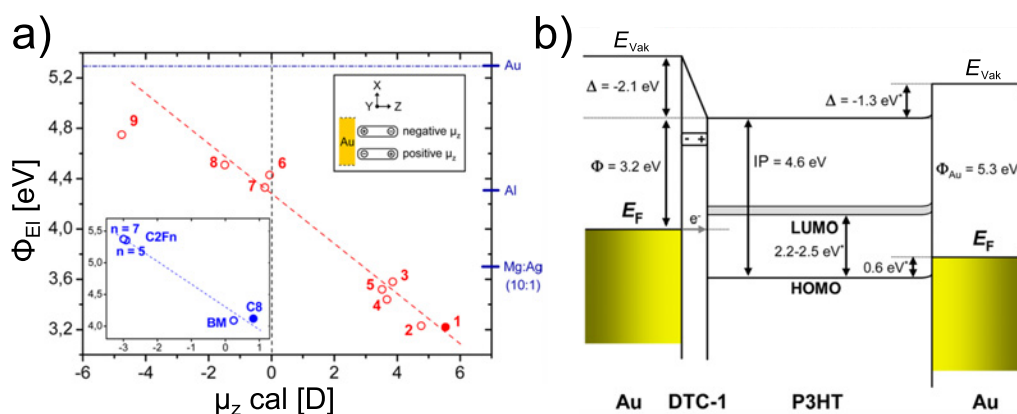
### SAM modifizierte Goldelektroden

Die dritte Gruppe eingesetzter Elektrodenmaterialien bilden mit selbstorganisierenden Monolagen modifizierte Substrate. Hier erfolgt die Präparation auf Substraten mit definierter Au(111)-Oberfläche und einer Rauigkeit von 0,3 nm (*template stripped gold substrates*, Herstellung siehe Kapitel 3.1.2).<sup>[335,336]</sup> Diese Substrate wurden direkt vor Gebrauch vom Träger gelöst, um eine Kontamination mit organischen Molekülen der Atmosphäre zu vermeiden.

Literaturbekannt ist vor allem die Modifikation von Metallelektroden mit Thiolen.<sup>[337,338]</sup> Als Metalle werden hauptsächlich Gold und Silber eingesetzt, da hier sehr stabile Metall-Schwefel-Bindungen ausgebildet werden. Die Struktur von Alkanthiolen auf Goldoberflächen wurde von Chesneau und Kollegen mittels hochauflösender XPS-Spektroskopie und Rastertunnelmikroskopie genauer untersucht.<sup>[339]</sup> Sowohl die Anordnung der Thiolmoleküle in kristallographischen Gittern als auch Hinweise auf Au-Adatome an der Substratoberfläche wurden gefunden. In der organischen Elektronik finden mit Thiol-SAMs modifizierte Elektroden Einsatz in OFETs,<sup>[340,341]</sup> OLEDs<sup>[342]</sup> und OSCs,<sup>[343]</sup> um primär den Ladungsübertrag zwischen Halbleiter und Elektrode zu verbessern.<sup>[344]</sup> Bereits

## 6. Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien

1996 konnten Campbell et al. zeigen, dass die Austrittsarbeit von Metalloberflächen durch eine Funktionalisierung mit Monolagen verändert werden kann.<sup>[345]</sup> Begründet ist dieses Verhalten einerseits durch den *push-back*-Effekt der organischen Moleküle an der Oberfläche und andererseits durch die Ausbildung kovalenter Metall-Schwefelbindungen.<sup>[346,347]</sup> Die Stärke der Veränderung der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  ist bedingt durch die Stärke und Richtung des gebildeten Grenzflächendipols, wobei Rusu und Kollegen nachweisen konnten, dass sich dieser additiv aus Beiträgen der Au-S-Bindung und des Moleküldipols zusammensetzt.<sup>[345,348]</sup> Durch die Variation von elektronenziehenden bzw. -schiebenden Gruppen an den Thiol-Molekülen können die Austrittsarbeiten modifizierter Goldelektroden über einen Bereich von 2 eV, von ungefähr  $\Phi_{\text{EI}} = 3,8$  eV bis  $\Phi_{\text{EI}} = 5,6$  eV, eingestellt werden.<sup>[349,350]</sup> Elektroden mit Austrittsarbeiten in diesem Bereich eignen sich sehr gut für die Lochinjektion in die meisten p-halbleitenden Moleküle und Polymere.



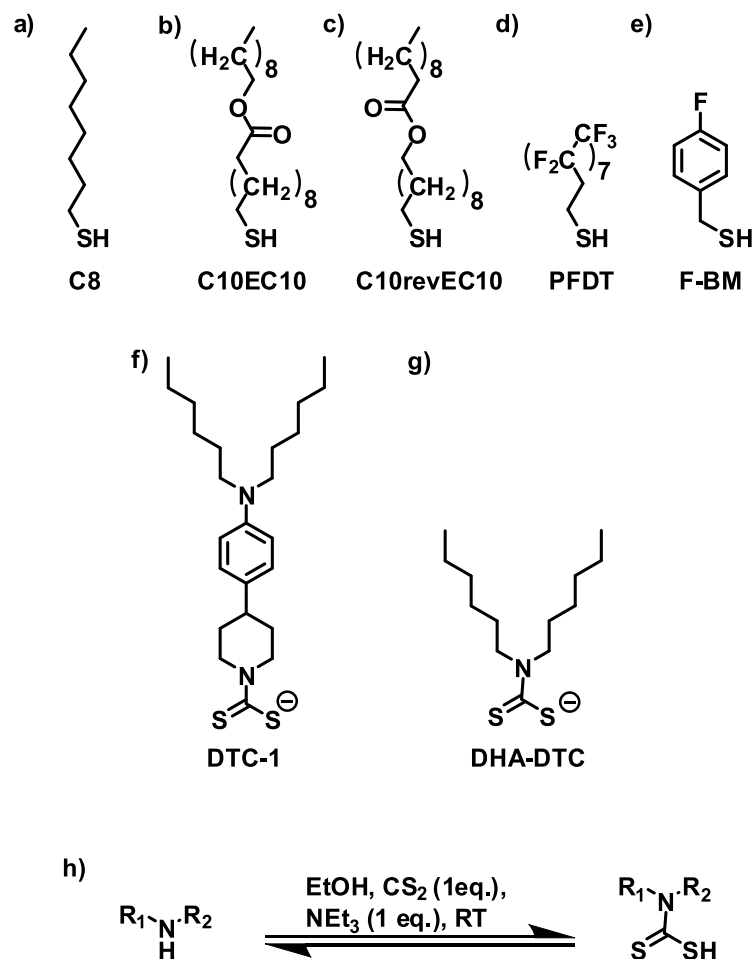
**Abb. 6.1:** Einfluss von SAMs auf die Elektrodenaustrittsarbeit  $\Phi_{\text{EI}}$ . a) Zusammenhang zwischen  $\Phi_{\text{EI}}$  und dem Dipolmoment verschiedener Thiol- (blau) und Dithiocarbamat- (rot) moleküle. b) Anpassung der Energieniveaus an Grenzflächen zwischen Au/DTC-1/P3HT und P3HT/Au. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus Referenz [119] © 2014 American Chemical Society.

Für n-halbleitende Materialien werden häufig Elektroden mit geringeren Austrittsarbeiten benötigt. Hier eignen sich insbesondere SAMs mit Dithiocarbamat- (DTC) Ankergruppen.<sup>[336]</sup> Ford und Kollegen konnten zeigen, dass mit diesen Molekülen modifizierte Goldoberflächen Austrittsarbeiten von bis zu 3,22 eV annehmen können.<sup>[119]</sup> Grund hierfür ist das hohe Dipolmoment der Dithiocarbamatgruppe. Zudem konnte auch für diese SAM-Klasse ein linearer Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment des Moleküls und der Elektrodenaustrittsar-



beit gefunden werden, Abbildung 6.1 a). Die Änderungen der Energieniveaus einer mit P3HT beschichteten SAM-Elektrode sind in Abbildung 6.1 b) dargestellt. In diesem Beispiel führt die Dipolschicht auf der Goldelektrode zu einer Reduzierung von  $\Phi_{\text{El}}$  um 2,1 eV, wodurch die Injektion von Elektronen in das LUMO von P3HT begünstigt wird.<sup>[119]</sup>

Im Rahmen der Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Goldelektroden sowohl mit Thiol-SAMs als auch mit DTC-SAMs modifiziert. Alle verwendeten Moleküle sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Der Fokus bei der Auswahl der Moleküle liegt insbesondere auf terminierenden Alkylketten, um gleichbleibende Wechselwirkungen zum Halbleiter zu gewährleisten.



**Abb. 6.2:** Thiole a) - e) und Dithiocarbamate f) + g) für die Modifikation von Goldelektroden. a) Octanethiol (C8), b) C10EC10, c) C10revEC10, d) 1H,1H,2H,2H,-Perfluorodecanthiol (PFDT), e) 4-Fluorobenzylmercaptan (F-BM), f) DTC-1 und g) Dihexylamindithiocarbamat (DHA-DTC). h) In-situ Bildung von Dithiocarbamaten in Lösung.

Die Bildung der SAMs erfolgte in ethanolischen Lösungen der jeweiligen Moleküle, vgl. Kapitel 3.2.3. Hierfür wurden die Goldsubstrate über eine Zeit von mindestens 20 h in 1 mM SAM-Lösungen eingelegt. Thiolmoleküle wurden ohne weitere Aufarbeitung in Ethanol gelöst, während Dithiocarbamatmoleküle in-situ in Lösung aus Vorläuferverbindungen gebildet werden. Entsprechend Abbildung 6.2 h) entsteht die Dithiocarbamatgruppe durch die Reaktion von equimolaren Anteilen sekundärer Amine mit  $\text{CS}_2$  unter basischen Bedingungen.<sup>[336]</sup>

Anhand von PES-Experimenten ergab sich die Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{C8}}$  von Octanthiol (C8), Abbildung 6.2 a), zu 4,19 eV, wobei die Abweichung zu Literaturwerten (4,12 eV) sehr gering ist.<sup>[119]</sup> In den Abbildungen 6.2 b) und c) sind zwei Thiole mit Alkylgruppen und einem Ester in der Kettenmitte, C10EC10 und C10revEC10, gezeigt.<sup>[350,351]</sup> Die Thiole unterscheiden sich in der Orientierung der Estergruppe und damit in der Orientierung des zugehörigen Dipolmoments. In UPS-Studien ergab sich hierdurch ein Unterschied in den Austrittsarbeiten modifizierter Elektroden von 0,9 eV.<sup>[350]</sup> Innerhalb der vorliegenden Untersuchungen wurde für C10EC10  $\Phi_{\text{C10EC10}}$  zu 3,89 eV und für C10revEC10  $\Phi_{\text{C10revEC10}}$  zu 4,57 eV bestimmt. Weiterhin wurden fluorierte Thiol-SAMs eingesetzt, um Elektrodenaustrittsarbeiten um 5 eV zu erhalten. Für 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorodecanthiol-SAMs (PFDT, Abbildung 6.2 d) auf Gold wurde  $\Phi_{\text{PFDT}} = 4,93$  eV und für 4-Fluorobenzylmercaptan-SAMs (F-BM, Abbildung 6.2 e))  $\Phi_{\text{F-BM}} = 5,04$  eV gemessen. In der Literatur wird für  $\Phi_{\text{PFDT}}$  ein Wert von 5,5 eV berichtet, wogegen für  $\Phi_{\text{F-BM}}$  keine Werte gefunden wurden.<sup>[352]</sup>

Aus der Klasse der Dithiocarbamate wurden zwei SAMs mit  $\Phi_{\text{El}} < 4$  eV eingesetzt. Die Strukturformeln von DTC-1 und DHA-DTC sind in den Abbildungen 6.2 f) bzw. g) gezeigt.  $\Phi_{\text{DTC-1}}$  wurde zu 3,39 eV und  $\Phi_{\text{DHA-DTC}}$  wurde zu 3,76 eV bestimmt. Beide Werte weichen geringfügig von den Werten der Literatur ( $\Phi_{\text{DTC-1}} = 3,22$  eV und  $\Phi_{\text{DHA-DTC}} = 3,58$  eV ab).<sup>[119]</sup>

### Beschichtung von SAM-modifizierten Elektroden

Eine Herausforderung bei der Untersuchung von Grenzflächeneffekten besteht in der Beschichtung SAM-modifizierter Elektroden. Die eingesetzten alkyl- bzw. fluorterminierten SAM-Moleküle führen zu stark hydrophoben Elektrodenoberflächen, wodurch bei der Schleuderbeschichtung Entnetzungeffekte auftreten können. Bei der Applikation von P(NDI2OD-T2)- bzw. PCPDTBT-Filmen müs-

sen deshalb die Beschichtungsparameter an die verwendeten Substrate angepasst werden. Zur besseren Benetzung der Substrate wurden sowohl die Polymerkonzentration auf bis zu 40 mg/ml als auch die Lösungstemperatur auf 50 °C erhöht. Die exakten Präparationsprotokolle sind in Kapitel 3.2.4 aufgeführt. Bei der Beschichtung mit C<sub>60</sub> konnten, aufgrund des Bedampfungsprozesses, gleichbleibende Herstellungsparameter bei allen untersuchten Substraten verwendet werden.

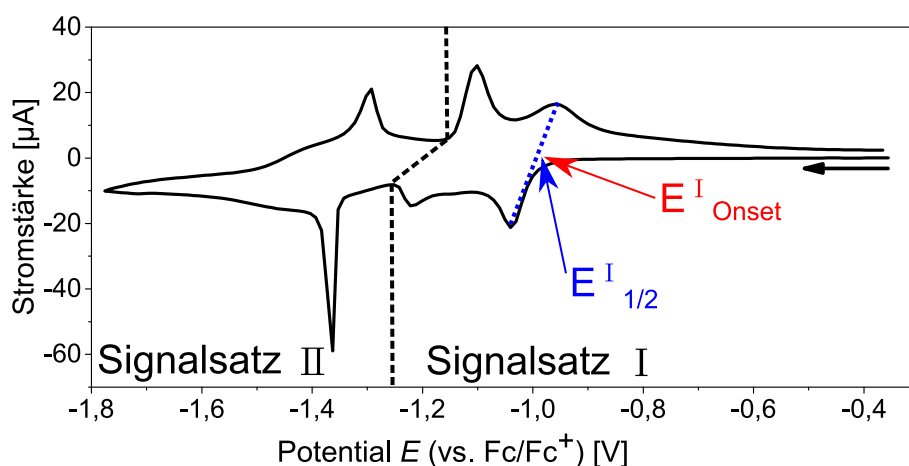
### 6.3. Energieniveaubestimmung und Grenzflächeneffekte in Filmen organischer Halbleiter

Eine möglichst genaue Kenntnis der Lage der Energieniveaus von organischen Halbleitern bildet die Grundlage für den Einsatz in OFETs oder OSCs.<sup>[135,221]</sup> Cyclovoltammetrie hat sich als eine Methode der Wahl zur elektrochemischen Bestimmung von Grenzorbinaleenergien bewährt. Anhand der drei organischen Halbleiter P(NDI2OD-T2), PCPDTBT und C<sub>60</sub> wird im Folgenden die Energieniveaubestimmung mittels elektrochemischer Methoden diskutiert und diese zu Vergleichen mit Werten aus PES-Experimenten herangezogen. Zudem wird der Einfluss des Substrats auf die Energieniveaus betrachtet.

#### 6.3.1. Energieniveaus in P(NDI2OD-T2)-Filmen

Eine umfassende Studie des elektrochemischen Reduktionsverhaltens von P(NDI2OD-T2) ist in Kapitel 5 gegeben. Zur Ermittlung der Energien von HOMO und LUMO wurden cyclovoltammetrische Experimente an Filmen durchgeführt. Abbildung 6.3 a) zeigt den zweiten Zyklus der Reduktion eines Film-CVs von P(NDI2OD-T2) aus 3 mg/ml CB-Lösung (entsprechend Abbildung 5.3 a). Das Anfangspotential  $E_{\text{Onset}}^I$  der ersten Halbwelle wurde zu  $-0,98$  V bestimmt, woraus sich eine Energie des LUMOs  $E_{\text{LUMO}}$  von  $-3,8$  eV ergibt (unter Verwendung des Redoxpotentials von Fc/Fc<sup>+</sup> bei  $-4,8$  eV auf der Fermiskala<sup>[67]</sup>). Bei der Annahme des Redoxpotentials von Fc/Fc<sup>+</sup> bei  $-5,1$  eV auf der Fermiskala<sup>[68]</sup> wird  $E_{\text{LUMO}} = -4,1$  eV bestimmt.

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass P(NDI2OD-T2) von elektrochemischer Sicht den Redoxpolymeren zugeordnet werden kann. Dies ermöglicht zusätzlich eine Bestimmung von  $E_{\text{LUMO}}$  anhand des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}^I$ . Das in Abbildung 6.3 a) entnommene Halbstufenpotential von  $-1,00$  V liefert LUMO-Energien von



**Abb. 6.3:** Cyclovoltammogramm eines P(NDI2OD-T2)-Films mit Kennzeichnung der Lagen von  $E_{\text{Onset}}^{\text{I}}$  und  $E_{1/2}^{\text{I}}$ . Der Film wurde aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO schleuderbeschichtet und gemessen in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  (2. Zyklus, Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s). Der schwarze Pfeil markiert die Messrichtung.

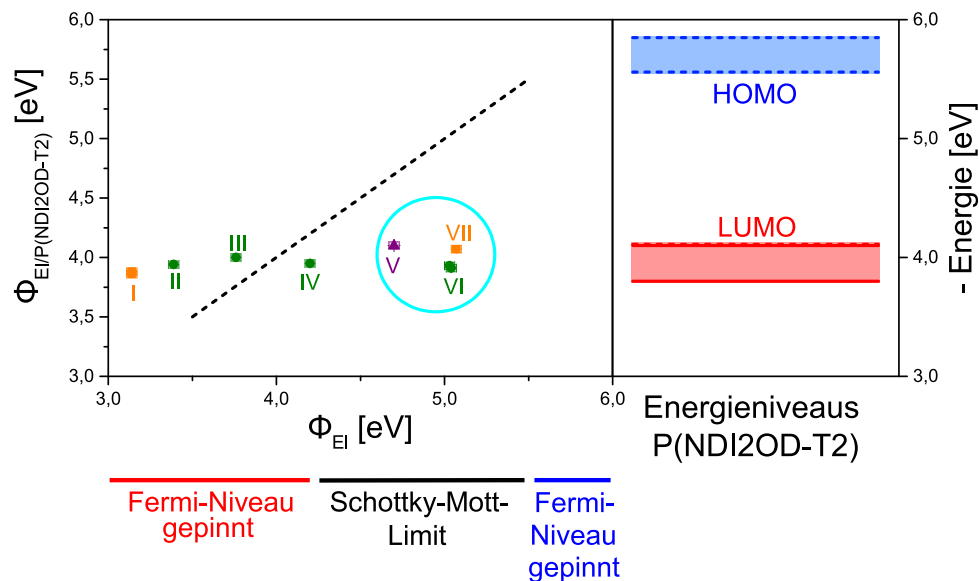
–3,8 eV (Redoxpotential von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei –4,8 eV auf der Fermiskala<sup>[67]</sup>) bzw. –4,1 eV (Redoxpotential von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei –5,1 eV bezüglich der Fermiskala<sup>[68]</sup>). Sowohl die Bestimmung aus  $E_{\text{Onset}}^{\text{I}}$  als auch aus  $E_{1/2}^{\text{I}}$  ergeben die selben LUMO-Energien. In der Literatur finden sich Werte für  $E_{\text{LUMO}}$  von P(NDI2OD-T2) im Bereich zwischen –3,79 eV bis –4,0 eV.<sup>[132,210,213,219,221,305]</sup> Diese sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Energien.

Fabiano et al. ermittelten mittels IPES eine LUMO-Energie von –4,11 eV für schleuderbeschichtete Filme (Kettenorientierung: *face-on*), während Filme mit *edge-on* orientierte Ketten leicht geringere  $E_{\text{LUMO}}$  (–4,05 eV) aufwiesen.<sup>[250]</sup> Diese sind ebenfalls in guter Übereinstimmung zu den elektrochemischen LUMO-Energien (unter Verwendung des Redoxpotentials von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei –5,1 eV bezüglich der Fermiskala<sup>[68]</sup>).

Zur elektrochemischen Charakterisierung des HOMOs von P(NDI2OD-T2) wurden Film-CVs der Oxidation aufgenommen, Abbildung Anhang A.42. Die Oxidation verläuft jedoch nicht reversibel, weshalb eine Bestimmung hier nicht möglich ist.

Mittels UPS wurde an der in dieser Arbeit untersuchten P(NDI2OD-T2)-Charge die Lage des HOMOs zu –5,56 eV bestimmt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Lange et al., welche eine Energie des HOMOs von –5,85 eV berichten.<sup>[333]</sup> Somit ergibt sich eine Bandlücke aus der Photoelektronenspektroskopie im Bereich zwischen 1,45 eV und 1,74 eV. Die Lage der Energieniveaus

für P(NDI2OD-T2)-Filme anhand elektrochemischer und photoelektronenspektroskopischer Daten ist in Abbildung 6.4 (rechte Seite) dargestellt.



**Abb. 6.4:** Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf die Energieniveaus von P(NDI2OD-T2). Links: Abhängigkeit der Austrittsarbeiten vor ( $\Phi_{EI}$ ) und nach ( $\Phi_{EI/P(NDI2OD-T2)}$ ) der Beschichtung der Elektroden mit P(NDI2OD-T2). Die einzelnen Werte sind in Tabelle 6.17 aufgeführt. Metalloxide sind orange, Polymerelektroden violett und SAM-modifizierte Goldelektroden grün dargestellt. Gestrichelte Linie: Steigung = 1,  $\Phi_{EI} = \Phi_{EI/P(NDI2OD-T2)}$ . Unten: Energetische Lage entsprechend Lange et al.<sup>[333]</sup> Rechts: Verschiedene Werte für die Energien des HOMOs und LUMOs aus der Literatur und dieser Arbeit für P(NDI2OD-T2)-Filme bestimmt mittels Cyclovoltammetrie (durchgezogene Linien) und Photoelektronenspektroskopie (gestrichelte Linien).<sup>[210,222,250,333]</sup>

Zur Betrachtung von Grenzflächeneffekten auf die Energieniveaus wurden die Austrittsarbeiten vor  $\Phi_{EI}$  und nach  $\Phi_{EI/P(NDI2OD-T2)}$  der Beschichtung mit P(NDI2OD-T2) bestimmt. In Abbildung 6.4 (Linke Seite) ist die Abhängigkeit zwischen  $\Phi_{EI/P(NDI2OD-T2)}$  und  $\Phi_{EI}$  für anorganische (orange), polymere (violett) und SAM-modifizierte (grün) Elektroden gezeigt. Die zugehörigen Werte können aus Tabelle 6.17 entnommen werden. Unabhängig von der Elektrodenaustrittsarbeit ( $3,14 \text{ eV} \leq \Phi_{EI} \leq 5,07 \text{ eV}$ ) wurde  $\Phi_{EI/P(NDI2OD-T2)}$  im Bereich zwischen  $3,86 \text{ eV}$  und  $4,07 \text{ eV}$  bestimmt. Dies tritt für alle verwendeten Elektrodenmaterialien auf. Die Austrittsarbeiten der beschichteten Elektroden scheinen hier nahe des LUMO-Niveaus gepinnt vorzuliegen.

In der Literatur wurde die Angleichung der Energieniveaus zwischen P(NDI2OD-T2) und verschiedener Elektrodenmaterialien von Lange et al. un-

## 6. Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien

tersucht und das typische „Z“-Muster in Auftragungen von  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  über  $\Phi_{\text{El}}$ , Abbildung 1.8, gefunden.<sup>[333]</sup> Entsprechend dieser Studie folgen die Austrittsarbeiten der beschichteten Elektroden  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  dem Schottky-Mott-Limit in einem Bereich von  $\Phi_{\text{El}}$  zwischen 4,2 eV ( $\Phi_{\text{krit/min}}$ ) und 5,5 eV ( $\Phi_{\text{krit/max}}$ ). Bei der Verwendung von Elektroden geringerer Austrittsarbeit liegt  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  bei ungefähr 4,2 eV ( $E_{\text{pin,L}}$ ) gepinnt vor, während es bei Elektroden höherer Austrittsarbeit zu gepinnten  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  bei ungefähr 5,45 eV ( $E_{\text{pin,H}}$ ) kommt. Zudem wurde von Lange und Kollegen gezeigt, dass die gepinnten  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  energetisch sehr nahe an den Grenzorbitalenergien liegen, woraus eine enge Verteilung von Zuständen innerhalb der Bandlücke folgt.<sup>[333]</sup>

**Tab. 6.17:** Austrittsarbeiten verschiedener Elektrodenmaterialien vor ( $\Phi_{\text{El}}$ ) und nach ( $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$ ) der Beschichtung mit P(NDI2OD-T2). Die Bestimmung erfolgte anhand der Sekundärkante von UPS- und LI-XPS-Messungen. Referenz:  $\Phi_{\text{Au}} = 5,2 \text{ eV}$  und Fehler:  $\pm 0,03 \text{ eV}$ .

	Elektrodenmaterial	$\Phi_{\text{El}}$ [eV]	$\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$ [eV]
I	AlO <sub>x</sub>	3,14	3,86
I	AlO <sub>x</sub>	3,14	3,88
II	DTC-1	3,39	3,94
III	DHA-DTC	3,76	4,00
IV	C8	4,20	3,95
V	PEDOT:PSS	4,70	4,1
VI	F-BM	5,03	3,93
VI	F-BM	5,04	3,91
VII	MoO <sub>3</sub>	5,07	4,07

Bezogen auf die in Abbildung 6.4 dargestellten Messwerte bedeutet dies: (Messpunkte I - III) Bei  $\Phi_{\text{El}} < \approx 4 \text{ eV}$  liegt das Fermi-Niveau an gepinnt vor, weshalb  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  Werte zwischen 3,86 eV und 4,00 eV annimmt. Hier stimmt das Verhalten der Austrittsarbeiten der beschichteten Elektroden mit den Untersuchungen von Lange et al. überein.<sup>[333]</sup> Ab  $\Phi_{\text{El}}$  von ungefähr 4 eV (ansteigend) sollten die Austrittsarbeiten  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  dem Schottky-Mott-Limit folgen. Der Messpunkt IV liegt 0,25 eV unterhalb dieses Schottky-Mott-Limits, was möglicherweise auf eine Änderung von  $\Phi_{\text{El}}$  während der Beschichtung zurückzuführen ist. Deutlich stärker weichen die Messpunkte V, VI und VII (markiert durch den Kreis in türkis) vom Schottky-Mott-Limit ab. Die Abweichung könn-

te durch elektrische Aufladung des Polymerfilms während der UPS-/LI-XPS-Messungen bedingt sein, da P(NDI2OD-T2), für ein konjugiertes Polymer, sehr geringe Leitfähigkeiten aufweist.<sup>[353]</sup> Lange et al. nutzten Kelvin-Sonden-AFM für ihre Untersuchungen an P(NDI2OD-T2) und verhinderten so diese Problematik.<sup>[333]</sup> Ein vergleichbarer Wert für  $E_{\text{ICT-}}/E_{\text{pin,L}}$  von P(NDI2OD-T2) (3,93 eV) wurde von Bao und Kooperationspartnern beschrieben, wobei das Verhalten von  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  für höhere  $\Phi_{\text{El}}$  nicht thematisiert wurde.<sup>[354]</sup>

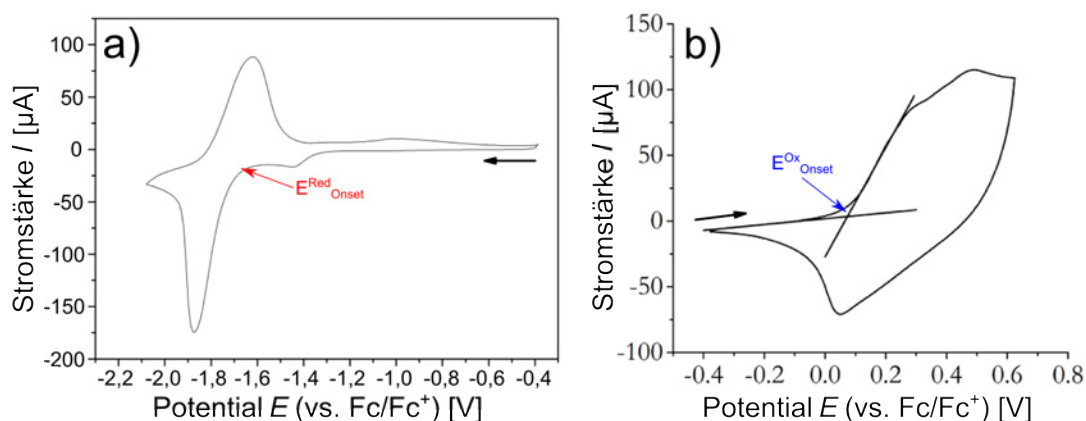
Zusammenfassend wurde die Energie des LUMOs für das Polymer P(NDI2OD-T2) anhand elektrochemischer Messungen bestimmt. Sowohl aus  $E_{\text{Onset}}^{\text{I}}$  als auch aus  $E_{1/2}^{\text{I}}$  konnte die LUMO-Energie zu  $-3,8$  eV ( $-4,1$  eV) bestimmt werden. Diese ist in guter Übereinstimmung mit Werten aus IPES-Messungen. Im Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Grenzflächen auf die Energieniveaus von P(NDI2OD-T2)-Filmen betrachtet.  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  wurde in einem Bereich zwischen  $3,86$  eV und  $4,07$  eV bestimmt, wobei sich die Werte unabhängig der Elektrodenaustrittsarbeit und des -materials verhalten. Bei höheren  $\Phi_{\text{El}}$  ( $> 4$  eV) werden, entgegen Literaturstudien,<sup>[333]</sup> ebenfalls gepinnte Energieniveaus beobachtet. Die Aufklärung dieses Phänomens ist Bestandteil weitergehender Untersuchungen.

#### 6.3.2. Energieniveaus in PCPDTBT-Filmen

Eine elektrochemische Charakterisierung des Polymers PCPDTBT im Film wurde von Dr. Florian Fischer im Arbeitskreis Ludwigs durchgeführt.<sup>[98]</sup> In diesem Zusammenhang wurden cyclovoltammetrische Experimente zur Bestimmung der Grenzorbitalenergien  $E_{\text{HOMO}}$  und  $E_{\text{LUMO}}$  eingesetzt. In Abbildung 6.5 sind Film-Cyclovoltammogramme der a) Reduktion und b) Oxidation gezeigt.<sup>[98]</sup> Analog zu anderen konjugierten Polymeren, wie P3HT in Abbildung 1.14, können hier die Anfangspotentiale  $E_{\text{Onset}}$  der jeweiligen Halbwellen zur Ermittlung der Grenzorbitalenergien verwendet werden. Für die Reduktion, Abbildung 6.5 a), ergibt sich  $E_{\text{Onset}}^{\text{Red}} = -1,7$  V und  $E_{\text{LUMO}} = -3,1$  eV (Redoxpotential von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei  $-4,8$  eV auf der Fermiskala<sup>[67]</sup>) bzw.  $-3,4$  eV (Redoxpotential von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei  $-5,1$  eV bezüglich der Fermiskala<sup>[68]</sup>).

Das Anfangspotential  $E_{\text{Onset}}^{\text{Ox}}$  der Oxidation, Abbildung 6.5 b), wurde zu  $0,07$  V bestimmt.<sup>[98]</sup> Unter Verwendung des Redoxpotentials von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei  $-4,8$  eV auf der Fermiskala<sup>[67]</sup> ergibt sich  $E_{\text{HOMO}} = -4,9$  eV. Einen Wert für  $E_{\text{HOMO}}$  von  $-5,2$  eV erhält man bei der Annahme des Redoxpotentials von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei

## 6. Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien



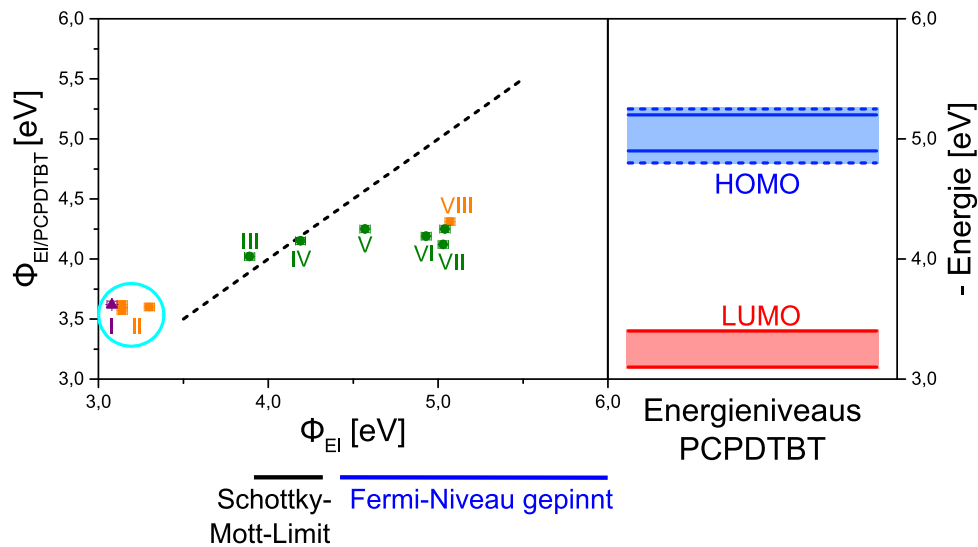
**Abb. 6.5:** Cyclovoltammogramme der a) Reduktion und b) Oxidation eines PCPDTBT-Films mit Kennzeichnung der Lagen von  $E_{\text{Onset}}^{\text{Red}}$  und  $E_{\text{Onset}}^{\text{Ox}}$ . Die Filme wurden aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO schleuderbeschichtet und gemessen in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  (2. Zyklen, Vorschubgeschwindigkeit: a) 10 mV/s, b) 20 mV/s). Die schwarzen Pfeile markieren die Messrichtung. Abbildungen mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus Referenz [98] © 2013 American Chemical Society.

$-5,1 \text{ eV}^{[68]}$  bezüglich der Fermiskala. Anhand der Cyclovoltammogramme ergibt sich eine elektrochemische Bandlücke von  $1,8 \text{ eV}^{[98]}$ . Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit weiteren elektrochemischen Studien der Literatur ( $E_{\text{HOMO}} = -5,00 \text{ eV}$  und  $E_{\text{LUMO}} = -3,19 \text{ eV}$ , Bandlücke:  $1,81 \text{ eV}$ ).<sup>[355]</sup>

Zum Vergleich wurde die Energie des HOMO's aus UPS-Daten ermittelt ( $E_{\text{HOMO}} = -4,76 \text{ eV}$ ). Der erhaltene Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem elektrochemischen  $E_{\text{HOMO}}$  von  $-4,9 \text{ eV}$ . Bei der Verwendung des Redoxpotentials von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  nach Cardona et al. ( $-5,1 \text{ eV}$ )<sup>[68]</sup> sind größere Abweichungen gegeben. In der Literatur finden sich Werte für  $E_{\text{HOMO}}$  anhand von UPS-Daten zwischen  $-4,8 \text{ eV}$  und  $-5,25 \text{ eV}$ .<sup>[356–360]</sup> Ein Wert für  $E_{\text{LUMO}}$  aus PES-Messungen wurde in der Literatur nicht berichtet. Die Lage der Grenzorbitalenergien von PCPDTBT ist in Abbildung 6.6 (rechte Seite) eingezeichnet.

Die Betrachtung von Grenzflächeneffekten in PCPDTBT-Filmen erfolgte anhand von Vergleichen der Austrittsarbeiten von Elektroden vor  $\Phi_{\text{El}}$  und nach  $\Phi_{\text{El}/\text{PCPDTBT}}$  der Beschichtung mit PCPDTBT. Das Diagramm in Abbildung 6.6 (linke Seite) zeigt die Abhängigkeit beider Austrittsarbeiten für anorganische (orange), polymere (violett) und SAM-modifizierte (grün) Elektroden. Die zugehörigen Wertepaare können aus Tabelle 6.18 entnommen werden. Für Elektrodenaustrittsarbeiten  $\Phi_{\text{El}} > 4 \text{ eV}$  (Messpunkte IV - VIII) nimmt  $\Phi_{\text{El}/\text{PCPDTBT}}$  Werte zwischen  $4,12 \text{ eV}$  und  $4,44 \text{ eV}$  an, was über gepinnten Fermi-Niveaus erklärt





**Abb. 6.6:** Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf die Energieniveaus von PCPDTBT. Links: Abhängigkeit der Austrittsarbeiten vor ( $\Phi_{\text{EI}}$ ) und nach ( $\Phi_{\text{EI/PCPDTBT}}$ ) der Beschichtung der Elektroden mit PCPDTBT. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 6.18 aufgeführt. Metalloxide sind orange, Polymerelektroden violett und SAM-modifizierte Goldelektroden grün dargestellt. Gestrichelte Linie: Steigung = 1,  $\Phi_{\text{EI}} = \Phi_{\text{EI/PCPDTBT}}$ . Unten: Energetische Lage entsprechend Bao et al.<sup>[358]</sup> Verschiedene Werte für die Energien des HOMOs und LUMOs aus der Literatur für PCPDTBT-Filme bestimmt mittels Cyclovoltammetrie (durchgezogene Linien) und Photoelektronenspektroskopie (gestrichelte Linien).<sup>[98,355,357–359]</sup>

werden könnte. Dieses Verhalten tritt gleichermaßen für fluorierte und alkylterminierte SAM-Elektroden sowie für  $\text{MoO}_3$ -Elektroden auf. Die Schwankung der Werte kann vermutlich auf eine unterschiedliche Ordnung der Polymerketten innerhalb der Filme zurückgeführt werden, da hierdurch die Anzahl energetischer Zustände in der Bandlücke variiert.<sup>[71]</sup>

Bei Werten von  $\Phi_{\text{EI}}$  von ungefähr 4,1 eV und geringer (bis ungefähr 3,6 eV) folgt  $\Phi_{\text{EI/PCPDTBT}}$  annähernd dem Schottky-Mott-Limit (Messpunkt III). Sehr geringe Elektrodenaustrittsarbeiten (Messpunkte I und II, markiert durch den Kreis in türkis) weichen hiervon ab, weshalb vermutet werden kann, dass hier ebenfalls gepinnte Fermi-Niveaus und  $E_{\text{pin,L}}$  bei ungefähr 3,6 eV vorliegen. Diese Vermutung kann getroffen werden, da  $E_{\text{LUMO}}$  im Bereich zwischen 4,1 eV und 4,2 eV liegt.<sup>[98,355]</sup> Ein Wert für  $E_{\text{pin,L}}$  konnte zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit in der Literatur nicht gefunden werden.

Die Angleichung der Energieniveaus von mit PCPDTBT beschichteten Elektroden wurde insbesondere von Bao et al. untersucht.<sup>[358]</sup> Für Elektroden mit Aus-

## 6. Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien

**Tab. 6.18:** Austrittsarbeiten verschiedener Elektrodenmaterialien vor ( $\Phi_{\text{El}}$ ) und nach ( $\Phi_{\text{El/PCPDTBT}}$ ) der Beschichtung mit PCPDTBT. Die Bestimmung erfolgte anhand der Sekundärkante von UPS- und LI-XPS-Messungen. Referenz:  $\Phi_{\text{Au}} = 5,2 \text{ eV}$  und Fehler:  $\pm 0,03 \text{ eV}$ .

	Elektrodenmaterial	$\Phi_{\text{El}}$ [eV]	$\Phi_{\text{El/PCPDTBT}}$ [eV]
I	PEI	3,08	3,62
II	AlO <sub>x</sub>	3,14	3,57
II	AlO <sub>x</sub>	3,14	3,62
II	AlO <sub>x</sub>	3,30	3,60
III	C10EC10	3,89	4,02
IV	C8	4,19	4,15
V	C10revEC10	4,57	4,25
VI	PFDT	4,93	4,19
VII	F-BM	5,04	4,44
VII	F-BM	5,03	4,12
VIII	MoO <sub>3</sub>	5,07	4,31

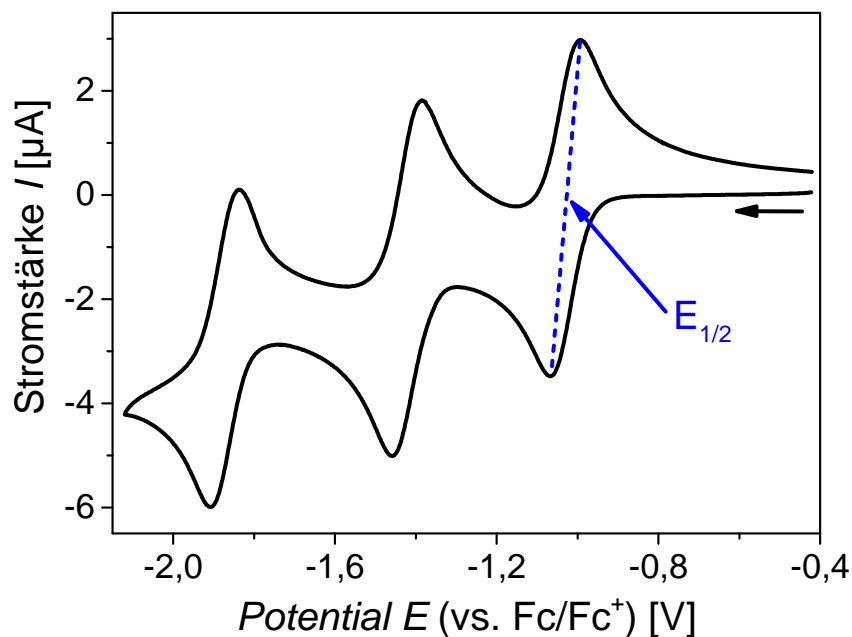
trittsarbeiten  $\Phi_{\text{El}}$  größer  $4,37 \text{ eV}$  wurde ein gepinntes Fermi-Niveau berichtet. Zudem wurden kleinere  $\Phi_{\text{El}}$  bis  $3,9 \text{ eV}$  untersucht, bei welchen die Austrittsarbeiten der beschichteten Elektroden dem Schottky-Mott-Limit folgten.<sup>[358]</sup> Vergleichbare Ergebnisse erhielten Ivanović und Kollegen, welche bei  $\Phi_{\text{El}}$  bis  $3,3 \text{ eV}$  ein Angleichen der Vakuumniveaus von Elektrode und Halbleiter beobachteten.<sup>[356,357]</sup> Für höhere Elektrodenaustrittsarbeiten wurden hier gepinnte Fermi-Niveaus bei  $\Phi_{\text{El/PCPDTBT}}$  im Bereich von  $3,8 \text{ eV}$  bis  $4,1 \text{ eV}$  beschrieben. Beide Studien sind in guter Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen zur Abhängigkeit der Elektrodenaustrittsarbeit vor und nach der Beschichtung mit PCPDTBT.

Zusammenfassend wurden die Grenzorbinalenergien für das Polymer PCPDTBT anhand elektrochemischer Messungen diskutiert. Aus den Anfangspotentialen jeweiligen Halbwellen konnten  $E_{\text{HOMO}}$  zu  $-4,9 \text{ eV}$  ( $-5,2 \text{ eV}$ ) bzw.  $E_{\text{LUMO}}$  zu  $-3,1 \text{ eV}$  ( $-3,4 \text{ eV}$ ) bestimmt werden. Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit elektrochemischen Studien<sup>[98,355]</sup> und PES-Messungen<sup>[356–360]</sup> in der Literatur. Im Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Elektroden auf die Energieniveaus in PCPDTBT-Filmen untersucht. Bei hohen Elektrodenaustrittsarbeiten ( $\Phi_{\text{El}} > 4 \text{ eV}$ ) treten gepinnte Fermi-Niveaus auf, wodurch  $\Phi_{\text{El/PCPDTBT}}$ , unabhängig von  $\Phi_{\text{El}}$ , Werte im Bereich zwischen  $4,12 \text{ eV}$  und  $4,44 \text{ eV}$  annimmt.

Geringere  $\Phi_{\text{EI}}$  führen zur Angleichung der Vakuumniveaus und  $\Phi_{\text{EI/PCPDTBT}}$  entspricht in etwa  $\Phi_{\text{EI}}$ . Die Werte für beschichtete AlO<sub>x</sub>-Elektroden deuten zudem auf gepinnte Fermi-Niveaus nahe des LUMOs von PCPDTBT hin.

### 6.3.3. Energieniveaus in C<sub>60</sub>-Filmen

Das Fulleren C<sub>60</sub> findet insbesondere als n-Halbleiter Anwendung in organischen Solarzellen.<sup>[361]</sup> Diesbezüglich ist besonders die energetische Lage des LUMOs von wissenschaftlichem Interesse.

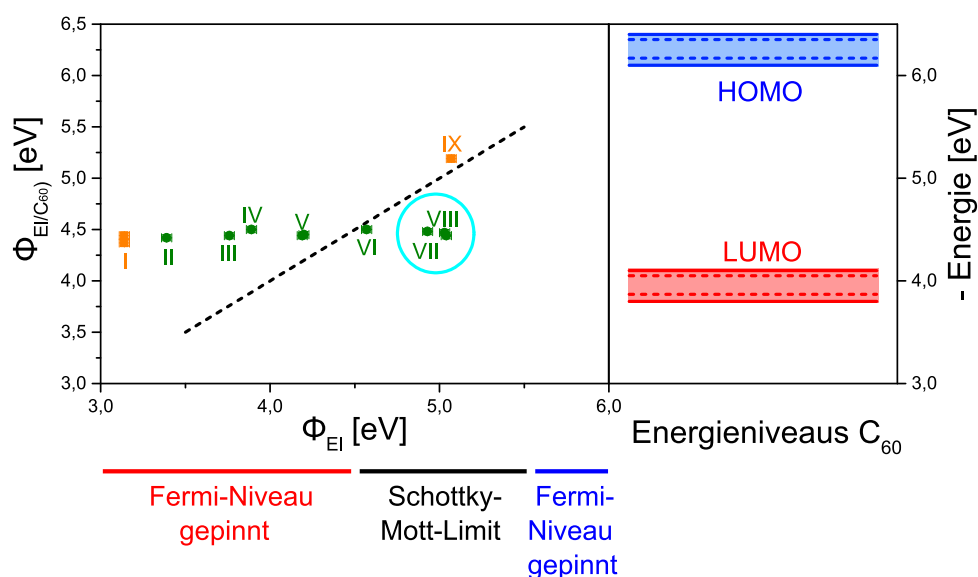


**Abb. 6.7:** Cyclovoltammogramm der Reduktion von C<sub>60</sub> in Lösung (Elektrolyt: 0,1 mM NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/Dichlormethan) mit Kennzeichnung der Lage von  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ . Der schwarze Pfeil markiert die Messrichtung. Die Messung wurde von Dr. Adrian Ruff durchgeführt.

In Abbildung 6.7 ist ein Cyclovoltammogramm der Reduktion von C<sub>60</sub> in Lösung dargestellt. Es weist drei reversible Redoxwellen zum Radikaltrianion auf. Aufgrund der ausgeprägten Signale kann das Halbstufenpotential zur Berechnung von  $E_{\text{LUMO}}$  herangezogen werden:  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  beträgt  $-1,03$  V und hieraus ergibt sich  $E_{\text{LUMO}}$  zu  $-3,8$  eV bzw.  $-4,1$  eV (unter Verwendung des Redoxpotentials von Fc/Fc<sup>+</sup> bei  $-4,8$  eV<sup>[67]</sup> bzw.  $-5,1$  eV<sup>[68]</sup> auf der Fermiskala). Yang et al. bestimmten mittels Cyclovoltammetrie  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  zu  $-1,06$  V, woraus sich vergleichbare Werte für  $E_{\text{LUMO}}$  ergeben.<sup>[362]</sup>

## 6. Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien

Zudem wurde die Energie des HOMO von Yang und Kollegen auf elektrochemischem Wege zu  $-6,1\text{ eV}$  bzw.  $-6,4\text{ eV}$  (unter Verwendung des Redoxpotentials von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei  $-4,8\text{ eV}$ <sup>[67]</sup> bzw.  $-5,1\text{ eV}$ <sup>[68]</sup> auf der Fermiskala) bestimmt.<sup>[362]</sup> Insbesondere erstgenannter Wert ist in Übereinstimmung mit  $E_{\text{HOMO}} = -6,16\text{ eV}$  anhand von UPS-Experimenten. Im Vergleich hierzu finden sich in der Literatur Werte für  $E_{\text{HOMO}}$  aus UPS-Daten zwischen  $-6,13\text{ eV}$  und  $-6,35\text{ eV}$ .<sup>[124,358,363]</sup> Unter Berücksichtigung der Bandlücke von  $2,3\text{ eV}$  aus UPS- und IPES-Messungen von Lof et al. ergibt sich somit die Energie des LUMOs im Bereich zwischen  $-3,87\text{ eV}$  und  $-4,05\text{ eV}$ .<sup>[364]</sup> Die Lage der elektrochemischen und photoelektronenspektroskopischen Grenzorbitalenergien ist in Abbildung 6.8 (rechte Seite) dargestellt.



**Abb. 6.8:** Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf die Energieniveaus von  $\text{C}_{60}$ -Filmen. Links: Abhängigkeit der Austrittsarbeiten vor ( $\Phi_{\text{EI}}$ ) und nach ( $\Phi_{\text{EI}/\text{C}_{60}}$ ) der Beschichtung der Elektroden mit  $\text{C}_{60}$ . Die einzelnen Werte sind in Tabelle 6.19 aufgeführt. Metalloxide sind orange und SAM-modifizierte Goldelektroden grün dargestellt. Gestrichelte Linie: Steigung = 1,  $\Phi_{\text{EI}} = \Phi_{\text{EI}/\text{C}_{60}}$ . Unten: Energetische Lage entsprechend Bao et al.<sup>[358]</sup> Rechts: Verschiedene Werte für die Energien des HOMO und LUMO aus der Literatur für  $\text{C}_{60}$  bestimmt mittels Cyclovoltammetrie (durchgezogene Linien) und Photoelektronenspektroskopie (gestrichelte Linien).<sup>[124,358,362-364]</sup>

Abbildung 6.8 (Linke Seite) zeigt die Abhängigkeit der Elektrodenaustrittsarbeit vor und nach dem Beschichten mit  $\text{C}_{60}$ .  $\text{AlOx-}/\text{MoO}_3$ -Elektroden sind orange und SAM-modifizierte Elektroden grün dargestellt. Alle Messwerte können aus Tabelle 6.19 entnommen werden. Die Werte I - VI weisen unabhängig von  $\Phi_{\text{EI}}$

Austrittsarbeiten der beschichteten Elektroden zwischen 4,37 eV (I) und 4,50 eV (IV/VI) auf. Das Fermi-Niveau ist in diesem Bereich vermutlich gepinnt an das  $E_{\text{pin,L}}/E_{\text{ICT-}}$  von  $C_{60}$ . Die Werte von  $\Phi_{\text{El}/C_{60}}$  in diesem Bereich stimmen sehr gut mit den Energien literaturbekannter  $E_{\text{ICT-}}$ -Niveaus (4,5 eV und 4,57 eV) überein.<sup>[121,354,358]</sup> Für höhere  $\Phi_{\text{El}}$  müsste  $\Phi_{\text{El}/C_{60}}$  dem Schottky-Mott-Limit folgen. Diese Bedingung wird für  $\text{MoO}_3$ -Elektroden (Messpunkt IX) erfüllt. Erstaunlicherweise weichen die Messpunkte VII und VIII ( $\Phi_{\text{PFDT}} = 4,93$  eV und  $\Phi_{\text{F-BM}} = 5,03/5,04$  eV, markiert durch den Kreis in türkis) von dem vorhergesagten Verhalten ab. Grund hierfür könnten die fluorhaltigen Endgruppen der verwendeten SAMs, Abbildung 6.2 d) und f), sein. Bao et al. berichteten über Abweichungen von  $\Phi_{\text{El}/\text{HL}}$  vom idealen Verhalten für Polyelektrolyte und dotierte Polymere.<sup>[122,354]</sup> Erklärt wird dieses Verhalten durch Ladungsverschiebungen und hieraus resultierenden Dipolen nach der Beschichtung, wodurch veränderte Austrittsarbeiten vorliegen.

**Tab. 6.19:** Austrittsarbeiten verschiedener Elektrodenmaterialien vor ( $\Phi_{\text{El}}$ ) und nach ( $\Phi_{\text{El}/C_{60}}$ ) der Beschichtung mit  $C_{60}$ . Die Bestimmung erfolgte anhand der Sekundärkante von UPS- und LI-XPS-Messungen. Referenz:  $\Phi_{\text{Au}} = 5,2$  eV und Fehler:  $\pm 0,03$  eV.

	Elektrodenmaterial	$\Phi_{\text{El}}$ [eV]	$\Phi_{\text{El}/C_{60}}$ [eV]
I	AlO <sub>x</sub>	3,14	4,37
I	AlO <sub>x</sub>	3,14	4,44
II	DTC-1	3,39	4,42
III	DHA-DTC	3,76	4,44
IV	C10EC10	3,89	4,50
V	C8	4,20	4,45
V	C8	4,19	4,44
VI	C10revEC10	4,57	4,50
VII	PFDT	4,93	4,48
VIII	F-BM	5,03	4,47
VIII	F-BM	5,04	4,44
IX	MoO <sub>3</sub>	5,07	5,19

Bao und Kollegen untersuchten das Verhalten von  $\Phi_{\text{El}/C_{60}}$  abhängig der Elektrodenaustrittsarbeiten im Bereich von  $\Phi_{\text{El}} = 3,8$  eV - 5,8 eV.<sup>[358]</sup> Die Werte von  $\Phi_{\text{El}/C_{60}}$  folgen hier der typischen „Z“-Form entsprechend Abbildung 1.8 mit Werten für  $E_{\text{pin,L}}/E_{\text{ICT-}}$  von 4,57 eV und für  $E_{\text{pin,H}}/E_{\text{ICT+}}$  von 5,55 eV, Einteilung in Abbildung 6.8 (linke Seite).<sup>[354,358]</sup> Osikowicz et al. untersuchten ins-

besondere Elektrodenmaterialien mit niedriger Austrittsarbeit und fanden gepinnte Fermi-Niveaus ab einer Elektrodenaustrittsarbeit von 4,5 eV (entspricht  $E_{\text{pin,L}}/E_{\text{ICT}}$ ).<sup>[121]</sup> Für höhere  $\Phi_{\text{El}}$  folgte  $\Phi_{\text{El/C60}}$  dem Schottky-Mott-Limit. Zusammenfassend wurde die Energie des LUMOs für das Fulleren  $\text{C}_{60}$  anhand elektrochemischer Messungen ermittelt. Aus dem Halbstufenpotential der Reduktion ergab sich  $E_{\text{LUMO}}$  zu  $-3,8 \text{ eV}$  ( $-4,1 \text{ eV}$ ). Elektrochemische und PES-Studien in der Literatur berichten vergleichbare Werte für  $E_{\text{LUMO}}$ .<sup>[362,364]</sup> Zusätzlich wurden erste Experimente zum Einfluss verschiedener Grenzflächen auf die Energieniveaus von  $\text{C}_{60}$ -Filmen diskutiert. Bei niedrigen Elektrodenaustrittsarbeiten ( $\Phi_{\text{El}} < 4,5 \text{ eV}$ ) werden gepinnte Fermi-Niveaus vermutet, da sich  $\Phi_{\text{El/C60}}$  unabhängig verhält. Bei höheren Elektrodenaustrittsarbeiten wird einerseits die Anpassung der Energieniveaus (Schottky-Mott-Limit) für  $\text{MoO}_3$ -Elektroden beobachtet, wogegen andererseits SAM-Moleküle mit fluorierten Endgruppen von diesem Modellverhalten abweichen.

### 6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Energieniveaubestimmung organischer Halbleiter sowie energetische Einflüsse verschiedener Grenzflächen diskutiert. Im Mittelpunkt stand die elektrochemische Bestimmung der Grenzorbitalenergien der drei exemplarischen, organischen Halbleiter P(NDI2OD-T2) ( $E_{\text{LUMO}} = -3,8 \text{ eV}$ ), PCPDTBT ( $E_{\text{LUMO}} = -3,1 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{HOMO}} = -4,9 \text{ eV}$ ) und  $\text{C}_{60}$  ( $E_{\text{LUMO}} = -3,8 \text{ eV}$ ) sowie der Vergleich zu Energieniveaus aus PES-Daten. Insbesondere die Referenzierung der erhaltenen Messwerte zur Vergleichbarkeit von Energien aus unterschiedlichen Messmethoden wurde thematisiert.

Ein weiterer Aspekt bestand in der Präparation verschiedener Elektrodenmaterialien, deren Beschichtung mit den Halbleitern und dem Einfluss der Grenzflächen auf die Energieniveaus. Im Gegensatz zu vielen Studien der Literatur lag der Fokus dieser Arbeit auf der Verwendung modifizierter Goldelektroden mit selbstorganisierenden Monolagen. Hierdurch ließ sich die Elektrodenaustrittsarbeit über einen Bereich von ungefähr 2 eV variieren und gleichzeitig die Wechselwirkung zwischen Elektroden und Halbleiter vergleichbar halten. Entscheidende Schritte dieser Untersuchung waren die Präparation der SAM-modifizierten Elektroden sowie die Beschichtung der hierdurch entstandenen hydrophoben Oberflächen. Insgesamt wurden sieben verschiedene SAMs, zwei Polymere und zwei anorganische Elektroden verwendet.

Für das n-halbleitende Polymer P(NDI2OD-T2) wurden gepinnte  $\Phi_{\text{El/P(NDI2OD-T2)}}$  im Bereich zwischen 3,86 eV und 4,07 eV gefunden, wobei insbesondere für hohe Austrittsarbeiten ( $\Phi_{\text{El}} \approx 5 \text{ eV}$ ) Abweichungen vom Modellverhalten beobachtet wurden. Zum Vergleich wurde der Einfluss von Grenzflächen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf Filme des Polymers PCPDTBT untersucht. Hier wurden am  $E_{\text{pin,H}}$  gepinnte Energieniveaus für  $\Phi_{\text{El}} > 4 \text{ eV}$  ermittelt. Für geringere Austrittsarbeiten der SAM-modifizierten Elektroden folgte  $\Phi_{\text{El/PCPDTBT}}$  dem Schottky-Mott-Limit. Zusätzlich wurden bei AlO<sub>x</sub>-Elektroden Werte für  $\Phi_{\text{El/PCPDTBT}}$  gefunden, welche auf gepinnte Niveaus an  $E_{\text{pin,L}}$  deuten. Bei der Untersuchung des n-halbleitenden Fullerenes C<sub>60</sub> traten für niedrige  $\Phi_{\text{El}} (< 4,5 \text{ eV})$  gepinnte Energieniveaus  $\Phi_{\text{El/C60}}$  im Bereich zwischen 4,37 eV und 4,5 eV auf. Wogegen  $\Phi_{\text{El/C60}}$  für MoO<sub>3</sub>-Elektroden ( $\Phi_{\text{MoO3}} = 5,07 \text{ eV}$ ) dem Schottky-Mott-Bereich folgten. Abweichungen von diesem Verhalten wurde für SAM-modifizierte Elektroden mit fluorierten Endgruppen beobachtet.

Diese Studie ermöglicht erste Einblicke auf die Energetik der Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und verschiedenen Elektrodenmaterialien und erlaubt somit den gezielten Einsatz selbstorganisierender Monolagen zur Verbesserung der Ladungsinjektion in Bauteilen der organischen Elektronik. Die Abweichungen von Literaturmodellen müssen weitergehend untersucht werden. Ergänzende Messungen sollten insbesondere die Morphologie der Filme adressieren, da hier Unterschiede bei verschiedenen Elektrodenoberflächen zu erwarten sind, welche mit Abweichungen in den Energieniveaus einhergehen können. In diesem Zusammenhang wären DFT-Rechnungen hilfreich, um systematisch die Korrelationen zwischen elektronischer Struktur und der Energie gepinnter Zustände zu untersuchen.





## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Korrelationen zwischen der Filmmorphologie konjugierter Donor-Akzeptor-Copolymere und deren optischen, elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften im Hinblick auf Anwendungen in der organischen Elektronik untersucht. Unter diesem Gesichtspunkt gelang es dünne Polymerfilme mit definierten Morphologien und extrem langreichweitiger Ausrichtung der Ketten zu präparieren, welche zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Morphologie und UV-vis Absorption, elektrochemischem Dotierungsverhalten sowie Ladungstransport eingesetzt wurden. Es wurden neue Einblicke in die Energetik von Grenzflächen zwischen Halbleitern und verschiedenen Elektrodenmaterialien gewonnen. Die Basis hierfür legte die elektrochemische Bestimmung der Grenzorbitalenergien sowie die Präparation und Charakterisierung von Elektroden auf Basis selbstorganisierender Monolagen. Alle Untersuchungen wurden an drei vielversprechenden Donor-Akzeptor-Copolymeren (P(NDI2OD-T2), PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT und PCPDTBT) sowie dem Fulleren C<sub>60</sub> durchgeführt.

### Gezielte Einstellung von Filmmorphologie und Ausrichtung stark aggregierender Polymere

#### P(NDI2OD-T2)

Aufbauend auf den Arbeiten von Dr. Kim Tremel zur Morphologie schleuderbeschichteter P(NDI2OD-T2)-Filme und der Herstellung von ausgerichteten Filmen mittels *Mechanical Rubbing*, lag der Fokus auf der Präparation von Polymerfilmen mit großflächiger Ausrichtung der Ketten.

Anhand von UV-vis Absorptionsmessungen an Lösungen dieses Polymers konnte in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[236]</sup> gezeigt werden, dass Aggregation der Ketten in Lösung auftritt. Für 3 mg/ml P(NDI2OD-T2)-Lösungen in CHCl<sub>3</sub> und CB wurden Aggregatanteile von 26 % bzw. 30 % bestimmt.

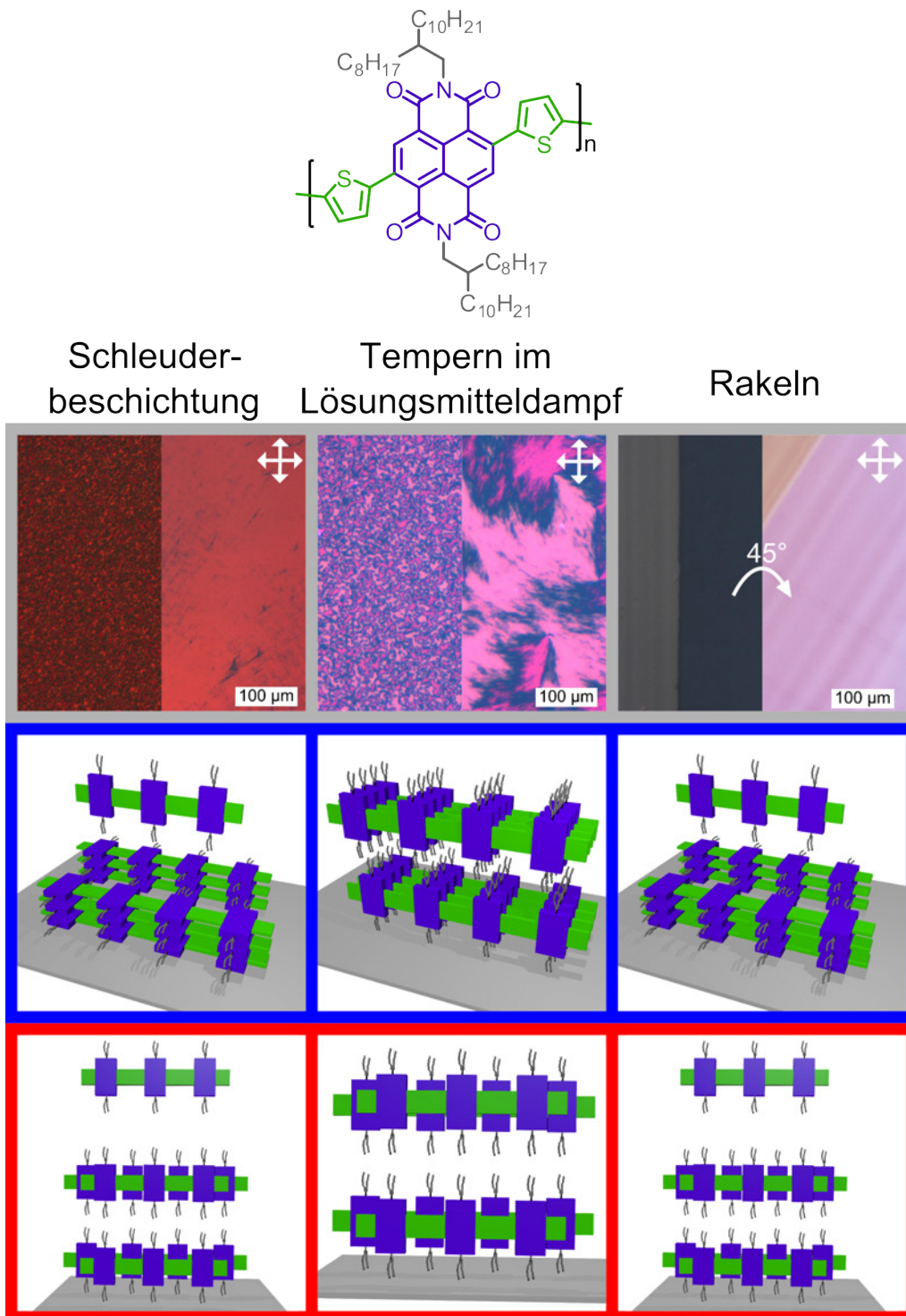
Unter Berücksichtigung dieser Aggregation ergeben sich ganz andere Möglichkeiten zur Einstellung der Filmmorphologie im Vergleich zu weniger aggregierenden Polymeren wie P3HT. In schleuderbeschichteten Filmen konnten beispielsweise Domänen mit ausgerichteten Ketten induziert werden. Interessanterweise unterschieden sich die Domänen in ihrer Ausdehnung bezüglich des ver-

wendeten Lösungsmittels. Während aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung ausgerichtete Domänen mit einer Ausdehnung weniger Quadratmikrometer, Abbildung 7.1 (1. Spalte, grau, links), erzeugt werden konnten, führte die Verwendung von CB-Lösungen zur Ausbildung ausgerichteter Bereiche mit Ausdehnungen über mehrere hundert Quadratmikrometer (1. Spalte, grau, rechts).

Unabhängig der Domänengröße wiesen Filme aus  $\text{CHCl}_3$ - und CB-Lösung eine vergleichbare Anordnung der Ketten auf. In beiden Fällen wurde eine überwiegende *face-on* Orientierung kombiniert mit der separierten Stapelung der NDI- bzw. T2-Einheiten (Polymorph Form I) bestimmt. Die Ordnung erhöhte sich in bei getemperten Filmen ( $220^\circ\text{C}$ ), wobei *face-on* Orientierung und Polymorph erhalten blieben, vgl. Abbildung 7.1 (1. Spalte, blau). Beide wechseln bei einem Temperschnitt innerhalb des Schmelzbereichs zu einer *edge-on* Orientierung der Ketten in Kombination mit Polymorph Form II, Abbildung 7.1 (1. Spalte, rot). Gleichzeitig gelang es mittels NEXAFS-Spektroskopieexperimenten eine *edge-on* Orientierung der Ketten an der Filmoberfläche, unabhängig der Temperbedingungen, zu bestimmen.

Neben dem gezielten Einsatz der Polymeraggregation während der Schleuderbeschichtung wurden neue Möglichkeiten zur Erzeugung anisotroper Filme etabliert. Tempern im Lösungsmitteldampf ermöglichte die präzise Einstellung der Domänengröße ausgerichteter P(NDI2OD-T2)-Ketten über zwei Größenordnungen, Abbildung 7.1 (2. Spalte, grau). Detaillierte Einblicke in den Tempervorgang wurden anhand von in-situ UV-vis Absorptionsexperimenten gewonnen. Abweichend von Polymeren, wie P3HT oder PCPDTBT,<sup>[101,130]</sup> bei welchen die Ketten zum Ende der Quellphase in einem nahezu gelösten Zustand vorliegen, beruht im Fall von P(NDI2OD-T2) die Erzeugung der sphärolithischen Strukturen höchstwahrscheinlich auf einer Umordnung der aggregierten Ketten. Hierbei erfolgt die Nukleation der Strukturen heterogen.

Ergänzend wurde die Morphologie im Lösungsmitteldampf getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme charakterisiert. In diesem Zusammenhang bildet ein anschließender Temperschnitt bei  $200^\circ\text{C}$  eine der wenigen Möglichkeiten zum Erhalt von Filmen mit einer *edge-on* Orientierung der Ketten und Polymorph Form I, Abbildung 7.1 (2. Spalte, blau). Tempern innerhalb des Schmelzbereichs führte zu einem Wechsel des Polymorphs zu Form II, Abbildung 7.1 (2. Spalte, rot), während die Kettenorientierung (*edge-on*) erhalten blieb. Interessanterweise ergaben AFM-Aufnahmen Hinweise auf eine *face-on* Orientierung der Ketten an



**Abb. 7.1:** Einstellung von Morphologie und Ausrichtung in Filmen des Polymers P(NDI2OD-T2), Strukturformel oben. Die Präparation erfolgte über Schleuderbeschichtung (links), Tempern im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf (Mitte) oder mittels Rakeln (rechts). Reihen: POM-Aufnahmen (grau), sowie schematische Darstellungen der Kettenanordnung bei 220 °C (blau) bzw. bei 300 °C (rot) getemperter Filme.

der Filmoberfläche. Die Textur bestand aus ca. 67 nm breiten Nanobändern, welche eine zusätzliche Struktur senkrecht zur Längsachse (Abstand ungefähr 2,9 nm) aufwiesen.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die durchgeführten Studien zum Einfluss aggregierter P(NDI2OD-T2)-Ketten auf die Filmpräparation mittels Rakeln. Bei der Verwendung einer um  $8^\circ$  geneigten Klinge gelang es extrem langreichweitig ausgerichtete Filme über mehrere Quadratcentimeter zu präparieren, Abbildung 7.1 (3. Spalte, grau). Die hohe Anisotropie spiegelte sich in dichroitischen Verhältnissen der Absorption linear polarisierten Lichts von 8 für ungetemperte Filme wider. Zusätzliches Tempern bei  $220^\circ\text{C}$  erhöhte die Ausrichtung zu einem DR von 14 und Tempern innerhalb des Schmelzbereichs zu 18. Ungeachtet der Erhöhung der Ausrichtung im *Bulk* wurden an der Filmoberfläche stagnierende Grade des Dichroismus um 0,78 mittels NEXAFS-Spektroskopie ermittelt. Dies spricht für eine gleichbleibende Ausrichtung der Ketten an der Oberfläche.

Untersuchungen zur Anordnung der Ketten ergaben in ungetemperten und bei  $220^\circ\text{C}$  getemperten Filmen Polymorph Form I sowie eine *face-on* Orientierung, Abbildung 7.1 (3. Spalte, blau). Dies änderte sich bei einem Tempersschritt nahe des Schmelzpunkts und ein Wechsel zu Polymorph Form II und einer *edge-on* Orientierung, Abbildung 7.1 (3. Spalte, rot), wurde beobachtet. Der Wechsel der Kettenorientierung fand wiederum nur im *Bulk* statt, wohingegen an der Filmoberfläche, unabhängig der Temperbedingungen, eine *edge-on* Orientierung auftrat.

Die Anisotropie des Ladungstransports wurde anhand der langreichweitig ausgerichteten P(NDI2OD-T2)-Filme mit Hilfe von *Top-Gate Bottom-Contact* Transistoren untersucht. Eine Zuordnung der Mobilitäten entsprechend den Richtungen des Kettenrückgrats ( $\mu_{\parallel}$ ) sowie des  $\pi$ -Stackings  $\mu_{\perp}$  anhand von NEXAFS-Experimenten erfolgen. Aus diesen Studien ergaben sich Anisotropien der Elektronenbeweglichkeiten von ungefähr einer Größenordnung unabhängig der Temperbedingungen. Es konnte gezeigt werden, dass der Transport bevorzugt entlang der Ketten stattfindet. Hierbei wurden besonders hohe Mobilitäten von  $\mu_{\parallel} = 1,3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  an Filmen bestimmt, welche einem Temperprozess bei  $220^\circ\text{C}$  ausgesetzt waren.

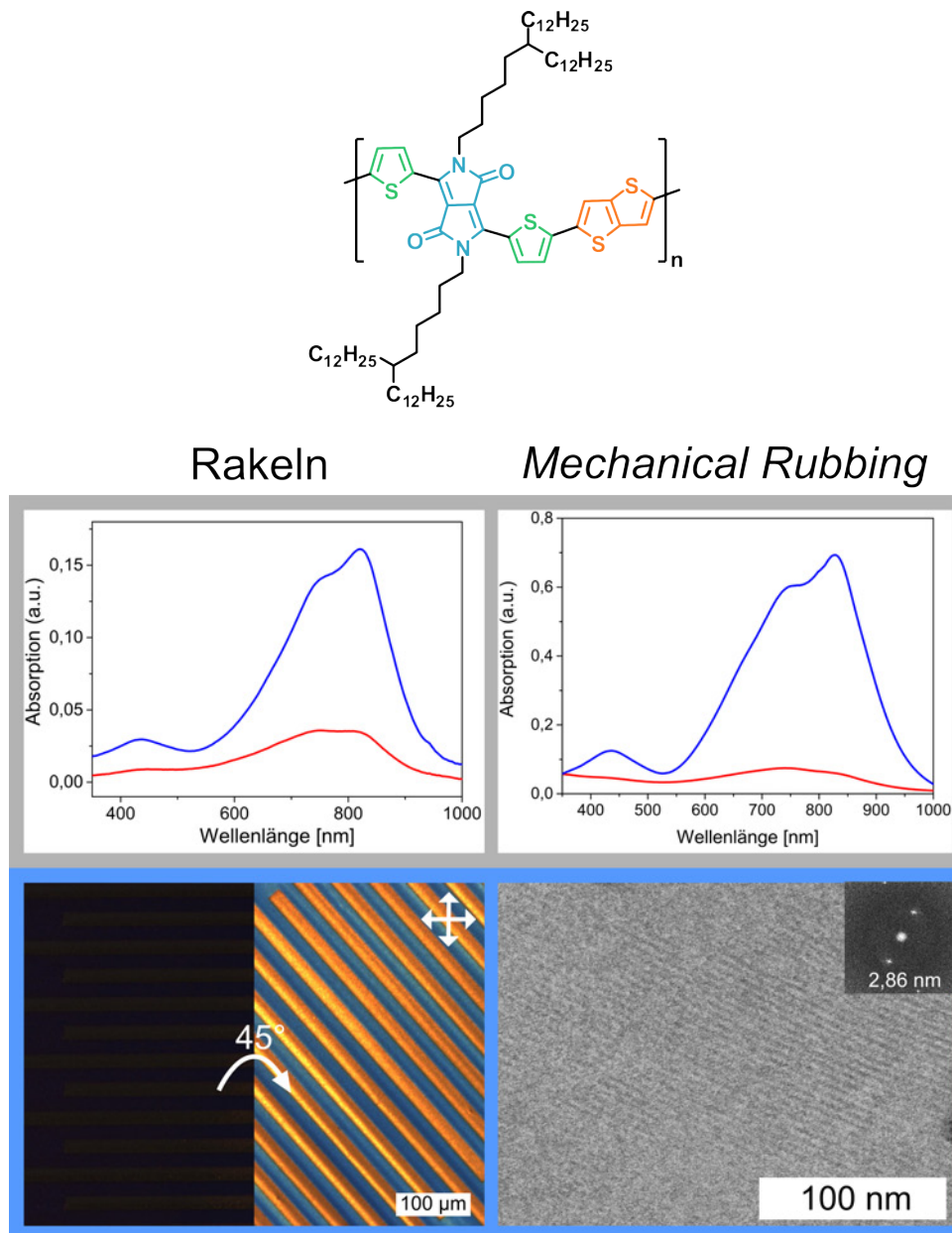
## PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT

Mit dem Diketopyrrolopyrrol-haltigen PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT wurde ein zweites vielversprechendes Donor-Akzeptor-Copolymer untersucht, welches in Lösung aggregiert vorliegt. In der Literatur ist bezüglich Filmpräparation und Morphologie an diesem Polymer nahezu nichts bekannt, weshalb grundlegende Studien durchgeführt wurden. Untersuchungen der UV-vis Absorption in Lösung ergaben klare Hinweise auf das Vorhandensein von Polymeraggregaten. Diese konnten erst bei Temperaturen um 200 °C in 1-CN aufgelöst werden, wodurch diese Aggregate zur Herstellung anisotroper Filme herangezogen werden konnten. Schleuderbeschichtete Filme aus CB- und CHCl<sub>3</sub>-Lösungen führten in beiden Fällen zur Entstehung von Domänen mit ausgerichteten Ketten. Hierbei wurde beobachtet, dass Filme aus CHCl<sub>3</sub>-Lösung Domänen mit der Ausdehnung weniger Quadratmikrometer aufwiesen, wogegen bei Verwendung von CB-Lösungen über mehrere hundert Quadratmikrometer ausgerichtete Domänen erzeugt werden konnten. Die morphologische Aufklärung der Filme gestaltete sich komplex, jedoch wird eine *edge-on* Orientierung der Ketten in bei 230 °C getemperten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen vermutet.

Die Herausforderung der Aufklärung der Filmmorphologie wurde in ausgerichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen mittels *Mechanical Rubbing* bei hohen Temperaturen adressiert. Hier beruht die erzeugte Ausrichtung der Polymerketten nicht auf der Aggregation in Lösung, sondern auf den Scherkräften während des *Rubbing*-Prozesses. Es gelang dichroitische Verhältnisse von bis zu 3,7 direkt nach dem *Mechanical Rubbing* zu erhalten, wobei anschließendes Tempern bei 300 °C eine Erhöhung des DR auf bis zu 11,6 ermöglichte, Abbildung 7.2 rechte Spalte. Bezogen auf die Filmmorphologie wurde mittels TEM eine Mischung aus *face-on* und *edge-on* orientierten Ketten in bei Raumtemperatur ausgerichteten Filmen ermittelt. Interessanterweise waren in bei 200 °C ausgerichteten Filmen die PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten überwiegend *edge-on* orientiert und ein zusätzlicher Tempersschritt bei 300 °C änderte nichts an den zuvor induzierten Kettenorientierungen. Zusätzliche Einblicke in das *Stacking* der PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Ketten wurden anhand von TEM-Beugungsbildern gewonnen. In den untersuchten Filmen schienen die Ketten zueinander verschoben vorzuliegen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient auch hier die Präparation langreichweitig ausgerichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme mittels Rakeln. Beruhend auf der Aggregation der Polymerketten in Lösung konnten anisotrope Filme über mehrere

## 7. Zusammenfassung und Ausblick



**Abb. 7.2:** Hoch ausgerichtete Filme des Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT, Strukturformel oben, mittels Rakeln (linke Spalte) und *Mechanical Rubbing* (rechte Spalte). Grau: Linear polarisierte UV-vis Absorptionsspektren mit Polarisation parallel (blau) und senkrecht (rot) zur Kettenrichtung. Hellblau: POM-Aufnahmen (links) eines beschichteten Transistorsubstrats. Das Substrat wurde zwischen den Aufnahmen um 45° gedreht. HR-TEM-Aufnahmen (rechts) eines ausgerichteten Films. Einsatz: Schnelle Fourier-Transformation der Aufnahme.

Quadratmeter erzeugt werden. Dichroitische Verhältnisse aus Messungen der Absorption linear polarisierter UV-vis Strahlung, Abbildung 7.2 linke Spalte, wurden zu 4,7 für ungetemperte bzw. 5,8 für bei 300 °C getemperte PDPP(6-

DO)<sub>2</sub>TT-Filme bestimmt. Die morphologische Charakterisierung der Filme ergab in beiden Fällen eine überwiegende *edge-on* Orientierung der Polymerketten, wobei diese nur eine geringe Ordnung aufwiesen.

Studien zur Anisotropie des Ladungstransports wurden in *Bottom-Gate Bottom-Contact* Transistoren an den gerakelten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen durchgeführt (POM-Aufnahme Abbildung 7.2 linke Spalte). Es konnte gezeigt werden, dass die Mobilität entlang des Kettenrückgrats geringfügig höher ist im Vergleich zur Richtung des  $\pi$ -*Stackings*. Entlang des Kettenrückgrats wurden hierbei Lochbeweglichkeiten von  $\mu_{||} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/(\text{Vs})$  bestimmt, welche sich nach einem Temperpschritt bei 300 °C um zwei Größenordnungen verringerten. Im Vergleich zu schleuderbeschichteten Filmen ( $\mu = 5,60 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/(\text{Vs})$ ) ergaben sich insgesamt höhere Mobilitäten bei gerakelten Filmen. Für eine Anwendung in Transistoren wäre somit die Beschichtung mittels Rakeln zu bevorzugen, ebenso wie der Verzicht auf den Temperprozess bei 300 °C.

### Ausblick

Weitergehende Experimente sollten insbesondere die Aufklärung des Aggregationsverhaltens der Polymere zum Ziel haben. Studien zur Rheologie, Struktur und Form der Aggregate konjugierter Polymere in Lösung konnten zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit in der Literatur nicht gefunden werden. Insbesondere Messungen der Viskosität von P(NDI2OD-T2)-Lösungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen sowie diverse Streumethoden könnten hier Aufschluss ermöglichen. Ebenso sollten tiefer gehende Studien zum Einfluss des Molekulargewichts/ der Molekulargewichtsverteilung auf das Aggregationsverhalten durchgeführt werden.

Für eine möglichst exakte Beschreibung der Filmmorphologie ist das Stapelungsverhalten der P(NDI2OD-T2)-Ketten an der Filmoberfläche von Bedeutung, da aus NEXAFS-Daten ausschließlich Kettenorientierungen ermittelt werden können. Bei im Lösungsmitteldampf getemperten Filmen wäre in diesem Zusammenhang die Aufklärung der Orientierung der Ketten an der Oberfläche von Interesse.

Motiviert durch die Studien zum Einsatz von P(NDI2OD-T2) in thermoelektrischen Anwendungen von Schlitz et al.,<sup>[234]</sup> könnten die ausgerichteten Filme dazu verwendet werden, die Anisotropien der elektrischen Leitfähigkeit oder des Seebeck-Koeffizienten zu untersuchen. Vergleichbare Experimente könnten an

im Lösungsmitteldampf getemperten Filmen in Abhängigkeit der Nukleationsdichte durchgeführt werden, um den Einfluss von Korngrenzen zu betrachten. Ein weiterer Punkt von Interesse ist die Untersuchung der optischen Eigenschaften ausgerichteter P(NDI2OD-T2)-Filme mit der Auflösung weniger Nanometer. Bezüglich der Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen könnten hieraus Aussagen zur Ausrichtung der Ketten auf Nanometerebene getroffen werden. Diesbezüglich wurden in Zusammenarbeit mit Jens Brauer und Jinxin Zhan aus der Arbeitsgruppe Lienau an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* erste Experimente mit Hilfe eines Optischen Rasternahfeldmikroskops (*scanning near-field optical microscope*, SNOM) durchgeführt.

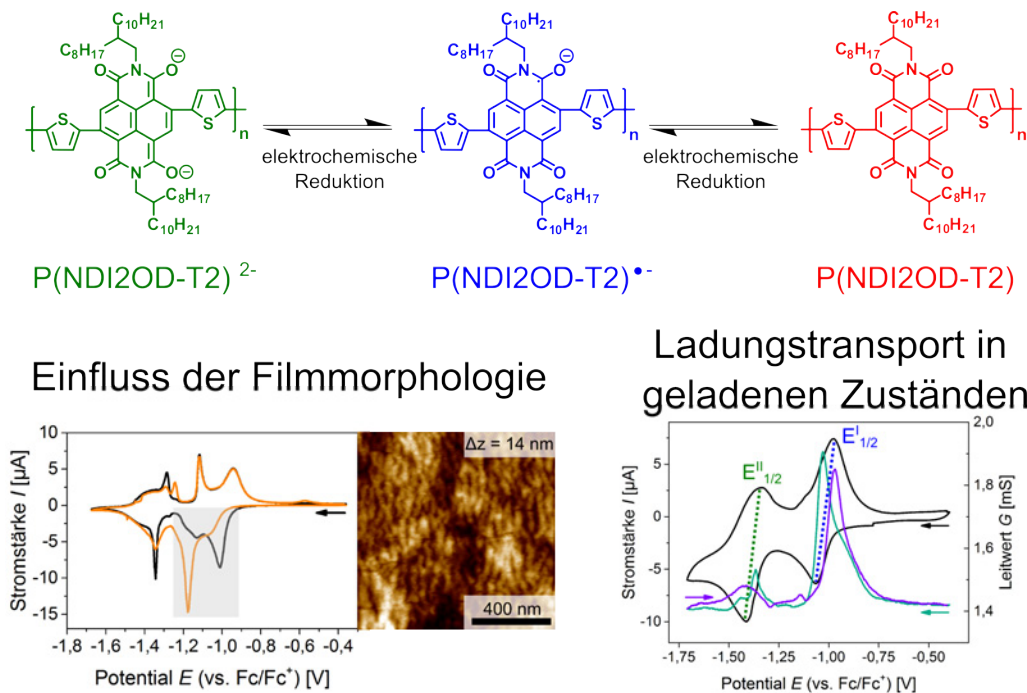
Nachfolgende Forschungsarbeiten an dem Polymer PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT und verwandten Polymeren sollten insbesondere die Charakterisierung der Morphologie adressieren. Die Experimente sollten sich auf das Stapelungsverhalten der Ketten fokussieren, um Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen exakter ermitteln zu können. An ausgerichteten PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen mittels *Mechanical Rubbing* könnten Untersuchungen zur Anisotropie der Ladungsträgerbeweglichkeiten durchgeführt und diese mit den Ergebnissen zu gerakelten Filmen verglichen werden. Hieraus ergeben sich möglicherweise Rückschlüsse auf die morphologischen Unterschiede in den Filmen. Zudem sind die erreichbaren optischen Anisotropien in PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filmen mittels *Mechanical Rubbing* höher im Vergleich zu gerakelten Filmen dieses Polymers, wodurch höhere Ladungsträgermobilitäten, bzw. -anisotropien erwartet werden können.

### **Korrelationen zwischen elektrochemischem Verhalten und Filmmorphologie von P(NDI2OD-T2)**

Innerhalb dieses Kapitels gelang es das elektrochemische Verhalten des Polymers P(NDI2OD-T2) sowie seines Monomers Br-NDI2OD-T2-Br weitestgehend zu entschlüsseln. Insbesondere die Reduktion von Filmen und deren Beeinflussung durch die Morphologie wurden aufgeklärt. Ferner wurden Beschreibungen des Ladungstransports im neutralen und geladenen Zustand entwickelt.

Für das Monomer Br-NDI2OD-T2-Br wurden zwei reversible Reduktionen zum Dianion über eine radikal-anionische Spezies bestimmt. Dieses Verhalten gleicht dem von vergleichbaren Molekülen mit NDI-Einheiten in der Literatur.<sup>[307,310–316]</sup> Unterstützt wurden die CV-Messungen durch DPV- und in-situ Spektroelektrochemieexperimente in Lösung.





**Abb. 7.3:** Elektrochemische Reduktion von P(NDI2OD-T2) in Lösung und im Film. Oben: Vorgeschlagener Reduktionsweg vom neutralen Polymer (rot) über das Radikalanion (blau) hin zum Dianion (grün). Es sind nur die mesomeren Grenzstrukturen gezeigt, welche eine negative Ladung an den Carbonylgruppen tragen. Links: Beispiel für den Einfluss der Filmmorphologie (AFM-Höhenaufnahme) auf das Reduktionsverhalten (erster (orange) und zweiter (schwarz) CV-Zyklus eines bei 300 °C getemperten P(NDI2OD-T2)-Films). Rechts: In-situ Leitwert- (Reduktion: türkis, Reoxidation: violett) und CV- (2. Zyklus, schwarz) Messungen eines P(NDI2OD-T2)-Films.

Diese Erkenntnisse über die Monomerspezies bildeten die Grundlage für Studien zum Reduktionsverhalten des Polymers P(NDI2OD-T2). In Film-CVs wurde gleichfalls eine zweifache Reduktion zum Dianion beobachtet, vgl. Abbildung 7.3 oben. Vergleichbare Potentiale der Redoxprozesse zwischen Monomer und Polymer machten die Beschreibung des Redoxverhaltens von P(NDI2OD-T2) anhand der Klasse der Redoxpolymere möglich. In diesem Zusammenhang wurde auf eine starke Lokalisierung der Ladungen auf den NDI-Einheiten geschlossen. Der Konjugation entlang des Kettenrückgrats wurde bei diesem Polymer nur ein untergeordneter Einfluss zugesprochen.

In Film-CVs wurden den Redoxprozessen entsprechend zwei Signalsätze zugeordnet. Dieses Phänomen der Signalsätze wurde weitergehend untersucht und aufgeschlüsselt. Einen starken Einfluss auf die elektrochemische Antwort hatten verschiedene Filmmorphologien. Getemperte Filme wiesen Unterschiede in den

ersten CV-Zyklen, Abbildung 7.3 unten links, auf. Diese „Erster Zyklus“-Effekte wurden der Eindiffusion von Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen in die Filme zugeschrieben. Für das Signal mit dem höchsten Potential im Signalsatz der ersten Reduktion wurde mit der Existenz einer Spezies mit solvatisierten Polymerketten eine plausible Erklärungsmöglichkeit gefunden. Untermuert wurden diese Vermutungen durch UV-vis Absorptionsspektroskopie-, DPV-, CV- und Chronoamperometriemessungen.

Besonders hervorzuheben sind die Studien zum Ladungstransport in geladenen P(NDI2OD-T2)-Filmen anhand von CV gekoppelt mit in-situ Leitwertmessungen, Abbildung 7.3 unten rechts. In ungeladenen sowie vollständig geladenen Zuständen (Radikalanion und Dianion) wurde der Grundleitwert gemessen. Hingegen wurden während der Ladungsprozesse, in teilweise geladenen Zuständen, erhöhte Leitwerte und somit ein erhöhter Ladungstransport beobachtet. Dieses Verhalten wurde anhand des Gemischtvalenz-Leitfähigkeitmodells beschrieben, welches einen Ladungstransport anhand von „Hüpf“-Prozessen annimmt.<sup>[48,53,54]</sup> Bezogen auf eine Anwendung in thermoelektrischen Bauteilen erlauben diese Ergebnisse die gezielte Einstellung des Dotierungsgrades für eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind darüber hinaus für den Einsatz von P(NDI2OD-T2)-Filmen in nahezu allen Bauteilen der organischen Elektronik von Bedeutung. Die Beschreibung der Ladungslokalisierung und des Ladungstransports über „Hüpf“-Prozesse sollten in theoretischen Betrachtungen dieses Polymers berücksichtigt werden, um präzisere Modelle zu entwickeln.

### **Ausblick**

Zukünftige Studien zum elektrochemischen Verhalten von P(NDI2OD-T2) sollten die weitere Aufklärung der Signalaufspaltung zum Ziel haben, um beispielsweise eine genauere Bestimmung der Lage der Energieniveaus im Film zu ermöglichen. Insbesondere im Hinblick auf eine Anwendung in der Thermoelektrik wäre ein tieferes Verständnis des Dotierungsverhaltens von Bedeutung. In diesem Zusammenhang stellt die elektrochemische Dotierung von Filmen eine vielversprechende Alternative zu gängigen chemischen Verfahren dar. Die elektrochemische Quarzmikrowaage bietet hierbei eine sinnvolle Ergänzung zum Studium der Einwanderung von Gegenionen und dem Quellverhalten des Films.

## Energieniveaubestimmung von halbleitenden, organischen Materialien

Ziel dieser Studie war die Diskussion der elektrochemischen Energieniveaubestimmung anhand einer Auswahl unterschiedlicher Halbleiter sowie initiale Untersuchungen zum energetischen Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf diese Niveaus. In elektronischen Bauteilen sind insbesondere gepinnte Fermi-Niveaus nahe der Grenzorbitale des Halbleiters gewünscht, da so die Energiebarriere der Ladungsinjektion minimiert wird.

Die Grenzorbitalenergien der beiden Donor-Akzeptor-Copolymere P(NDI2OD-T2) und PCPDTBT sowie des Fullerenens  $C_{60}$ , Tabelle 7.20, wurden aus cyclovoltametrischen Messungen bestimmt. Neben dem Vergleich der erhaltenen Grenzorbitalenergien zu Werten der Energieniveaus aus der Literatur, wurde vor allem die Referenzierung der elektrochemischen Messwerte adressiert.

**Tab. 7.20:** Elektrochemische Grenzorbitalenergien der halbleitenden Polymere P(NDI2OD-T2) und PCPDTBT sowie des Fullerenens  $C_{60}$ . Die zugehörigen Cyclovoltammogramme sind in den Abbildungen 6.3, 6.5 und 6.7 dargestellt.

	P(NDI2OD-T2)	PCPDTBT	$C_{60}$
$E_{LUMO}^a$	-3,8 eV	-3,1 eV	-3,8 eV
$E_{LUMO}^b$	-4,1 eV	-3,4 eV	-4,1 eV
$E_{HOMO}^a$	-	-4,9 eV	-
$E_{HOMO}^b$	-	-5,2 eV	-

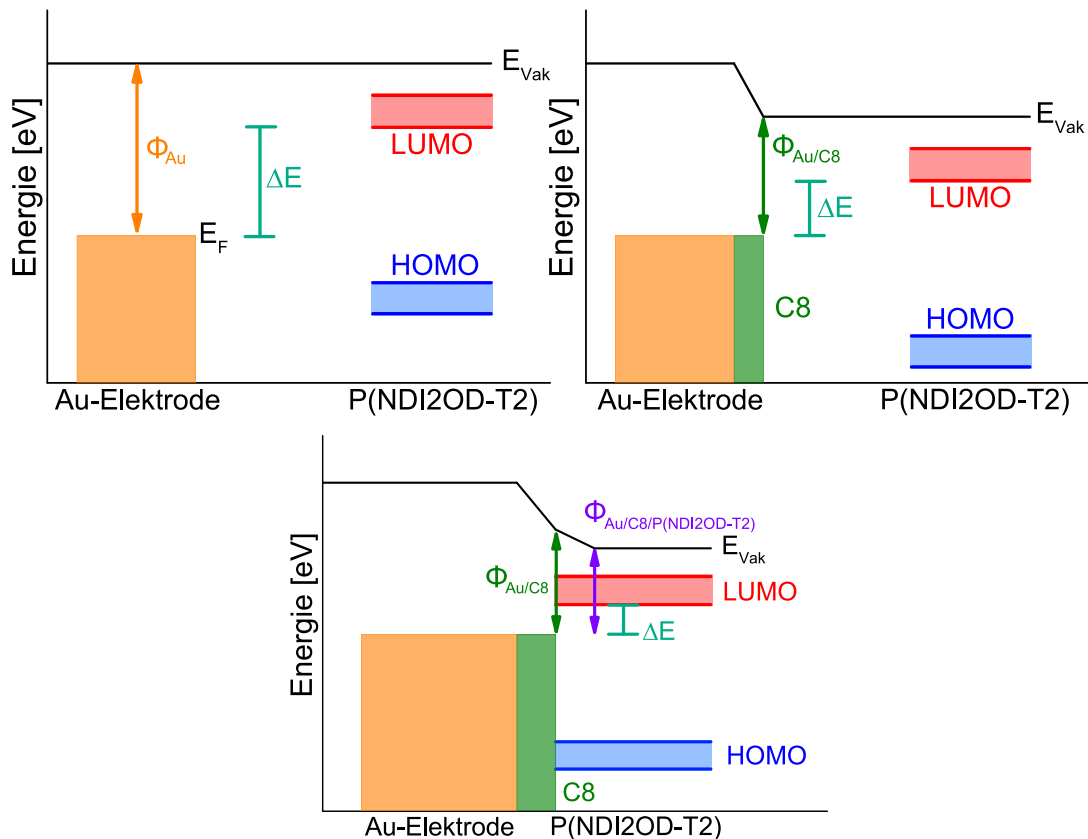
<sup>a</sup> Unter Verwendung des Redoxpotentials von  $Fc/Fc^+$  bei  $-4,8$  eV bezüglich der Fermiskala.<sup>[67]</sup>

<sup>b</sup> Unter Verwendung des Redoxpotentials von  $Fc/Fc^+$  bei  $-5,1$  eV bezüglich der Fermiskala.<sup>[68]</sup>

Basierend auf der energetischen Lage der Grenzorbitale wurde der energetische Einfluss verschiedener Grenzflächen anhand grundlegender Untersuchungen betrachtet. Ziel war insbesondere die Herstellung von Elektrodenmaterialien auf Basis selbstorganisierender Monolagen sowie deren Beschichtung mit den oben erwähnten Halbleitern. Als Elektroden dienten, neben anorganischen ( $AlO_x$ ,  $MoO_3$ ) und polymeren (PEI, PEDOT:PSS) Materialien, Monolagen aus Thiolen oder Dithiocarbamaten auf Goldoberflächen. Dies erlaubte die Einstel-

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

lung der Elektrodenaustrittsarbeiten über einen Bereich von 3,14 eV bis 5,07 eV. Die Änderung der Energieniveaus bei der Modifizierung mit SAMs ist schematisch in Abbildung 7.4 (oben) dargestellt. Zudem wurden, durch die Verwendung von alkylierten SAM-Molekülen, vergleichbare Wechselwirkungen zwischen Halbleiter und Elektroden erreicht.



**Abb. 7.4:** Schematisches Energiediagramm vor (oben links) und nach (oben rechts) der Modifizierung der Goldelektrode mit einer C8-SAM sowie nach der Beschichtung mit P(NDI2OD-T2) (unten) mit der Barriere der Ladungsinjektion  $\Delta E$ .

Einblicke in Grenzflächeneffekte auf die Energieniveaus konnten anhand von PES-Experimenten gewonnen werden. Elektroden, welche mit P(NDI2OD-T2) beschichtet wurden, zeigten ungeachtet der Elektrodenaustrittsarbeiten Austrittsarbeiten um ungefähr 4 eV. Bei der Verwendung all dieser Elektrodenmaterialien sollte demnach eine effiziente Ladungsinjektion in das LUMO von P(NDI2OD-T2), entsprechend Abbildung 7.4 (unten), möglich sein.

Studien zum Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf die energetischen Niveaus von PCPDTBT-Filmen ergaben gepinnte Energieniveaus nahe des HOMO für Elektrodenaustrittsarbeiten  $> 4$  eV. Bei geringeren Austrittsarbeiten

der Elektroden erfolgte eine Angleichung der Austrittsarbeiten vor und nach der Beschichtung. Zudem wurden bei sehr geringen Elektrodenaustrittsarbeiten gepinnte Energieniveaus nahe des LUMOs von PCPDTBT vermutet. Für das Polymer PCPDTBT konnte somit gezeigt werden, dass bei Verwendung SAM-modifizierter Elektroden der Zusammenhang der Austrittsarbeiten vor und nach Beschichtung dem modellhaften „Z“-Verlauf entspricht.

Beschichtete Elektroden mit  $C_{60}$  folgten in ihren Austrittsarbeiten ebenso überwiegend dem Modellverhalten. Abweichungen hiervon wurden für Elektroden mit fluorierten SAMs beobachtet, welche zu gepinnten Fermi-Niveaus nahe des LUMOs führten.

Zusammenfassend gelang es das Verständnis bezüglich des Einsatzes von SAM-modifizierten Elektroden in elektronischen Bauteilen zu vertiefen. Dies erlaubt deren gezielte Anwendung zur Optimierung der Ladungsinjektion in diversen Bauteilen der organischen Elektronik.

### **Ausblick**

Zukünftige Studien sollten insbesondere die Aufklärung der Abweichungen vom Modellverhalten im Fokus haben, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von fluorierten SAMs auftreten. Hier könnten unter anderem theoretische Simulationen weiterhelfen und zu einem besseren Verständnis verhelfen. Ein weiterer Punkt von Interesse wäre die Untersuchung einer möglichen Änderung der Elektrodenaustrittsarbeit durch den Beschichtungsprozess mit den Halbleitern, da dies die Injektionsbarriere essentiell beeinflussen kann.

Unabhängig davon könnten durch Experimente an Polymerfilmen mit verschiedenen Morphologien Beiträge zur Überprüfung des Modells von Hwang et al. geleistet werden. Entsprechend dieses Modells würden unterschiedliche Ordnungen der Polymerketten zu verschiedenen Zustandsdichten führen, welche sich in Unterschieden der gepinnten Energien und damit in unterschiedlichen Injektionsbarrieren manifestieren.



## Literatur

- [1] URL <https://news.stanford.edu/news/2013/april/pv-net-energy-040213.html>.
- [2] URL <https://www.photonikforschung.de/themen/organische-elektronik.html>.
- [3] URL <https://www.audi-mediacyber.com/de/pressemitteilungen/der-neue-audi-a8-zukunft-der-luxusklasse-9124>.
- [4] H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2643.
- [5] R. Gracia, D. Mecerreyes, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 7, 2206.
- [6] A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3, 733.
- [7] G. Inzelt, *Electrochim. Acta* **1988**, 34, 83.
- [8] G. Inzelt, *J. Elektroanal. Chem.* **1990**, 287, 171.
- [9] B. Lionel Funt, P. Hoang, *J. Elektroanal. Chem.* **1983**, 154, 229.
- [10] H. Bandey, M. Gonsalves, A. Hillman, A. Glidle, S. Bruckenstein, *J. Elektroanal. Chem.* **1996**, 410, 219.
- [11] C. Barbero, E. Calvo, R. Etchenique, G. Morales, M. Otero, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3895.
- [12] G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, 1 Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [13] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 18.
- [14] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4724.
- [15] Y. Liang, Z. Chen, Y. Jing, Y. Rong, A. Facchetti, Y. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4956.
- [16] F. Le Floch, H. A. Ho, P. Harding-Lepage, M. Bédard, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1251.
- [17] H. Jiang, P. Taranekekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4364.
- [18] L. Yang, X. Huang, A. Gogoll, M. Strømme, M. Sjödin, F. Mamedov, P. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 25052.
- [19] G. Strobl, *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 3 Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [20] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, *Polymer Electronics*, 1 Aufl., Oxford University Press, **2013**.
- [21] M. Wang, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, 1 Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.

- [22] H. Shirakawa, J. Louis, A. G. Macdiarmid, *J. C. S. Chem. Comm* **1977**, 578.
- [23] A. Kekule, *Liebigs Ann. Chem.* **1872**, 162, 77.
- [24] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 673.
- [25] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 1111.
- [26] R. Kuhn, *Angew. Chem.* **1941**, 50, 703.
- [27] F. Bohlmann, H. J. Mannhardt, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1307.
- [28] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1565.
- [29] R. Peierls, *Quantum Theorie of Solids*, 1 Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1955**.
- [30] W. Tremel, R. Seshadri, E. Finckh, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, 35, 42.
- [31] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7 Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [32] R. H. Partridge, *Polymer Letters* **1966**, 5, 205.
- [33] V. Adamec, J. Calderwood, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1981**, 14, 1487.
- [34] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1698.
- [35] S. A. Brazovskii, N. N. Kirova, *JETP Lett.* **1981**, 33, 4.
- [36] A. Bishop, D. Campbell, K. Fesser, *J. Phys. Colloques* **1983**, 44, C3.
- [37] A. B. Kaiser, V. Skákalová, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3786.
- [38] V. N. Prigodin, A. N. Samukhin, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **2004**, 141, 155.
- [39] N. Mott, E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2 Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1979**.
- [40] N. F. Mott, *Phil. Mag.* **1968**, 19, 835.
- [41] S. Baranovski, O. Rubel, in S. Baranovski, Hrsg.: *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2006**, 49–96.
- [42] B. Shklovskii, A. Efros, in *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer: Berlin Heidelberg,, Band 45 **1984**, 202–227.
- [43] S. Roth, H. Bleier, W. Pukacki, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 88, 223.
- [44] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [45] G. Safoula, J. Bernede, K. Alimi, P. Molinie, S. Touihri, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 1733.
- [46] K. Wilbourn, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3642.



- [47] H. John, R. Bauer, P. Espindola, P. Sonar, J. Heinze, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2447.
- [48] O. Yurchenko, J. Heinze, S. Ludwigs, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1637.
- [49] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79.
- [50] V. G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352.
- [51] J. B. Torrance, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 59.
- [52] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730.
- [53] C. E. D. Chidsey, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1479.
- [54] E. F. Dalton, N. A. Surridge, J. C. Jernigan, K. O. Wilbourn, J. S. Facci, R. W. Murray, *Chem. Phys.* **1990**, *141*, 143.
- [55] T. Kamiya, H. Hosono, *NPG Asia Materials* **2010**, *2*, 15.
- [56] M. D. Angione, R. Pilolli, S. Cotrone, M. Magliulo, A. Mallardi, G. Palazzo, L. Sabbatini, D. Fine, A. Dodabalapur, N. Cioffi, L. Torsi, *Materials Today* **2011**, *14*, 424.
- [57] G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, T. D. Anthopoulos, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3778.
- [58] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699.
- [59] K. Myny, S. Steudel, P. Vicca, M. J. Beenhakkers, N. A. J. M. van Aerle, G. H. Gelinck, J. Genoe, W. Dehaene, P. Heremans, *Solid-State Electronics* **2009**, *53*, 1220.
- [60] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 4070.
- [61] T. Schuettfort, L. Thomsen, C. R. McNeill, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1092.
- [62] S. Wang, W. Pisula, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24827.
- [63] J. Zaumseil, in S. Ludwigs, Hrsg., *P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer, Berlin, Heidelberg,, Band 265 **2014**, 107–138.
- [64] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [65] B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62.
- [66] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 461.
- [67] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551.
- [68] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- [69] S. Braun, W. Salaneck, M. Fahlman, *Adv. Mater* **2009**, *21*, 1450.

- [70] W. Osikowicz, M. P. De Jong, S. Braun, C. Tengstedt, M. Fahlman, W. R. Salaneck, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 19.
- [71] N. Koch, *Physi. Status Solidi - RRL* **2012**, *6*, 277.
- [72] A. Wan, J. Hwang, F. Amy, A. Kahn, *Org. Electron.* **2005**, *6*, 47.
- [73] J. Hwang, E.-G. Kim, J. Liu, J.-L. Brédas, A. Duggal, A. Kahn, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1378.
- [74] M. Fahlman, A. Crispin, X. Crispin, S. K. M. Henze, M. P. de Jong, W. Osikowicz, C. Tengstedt, W. R. Salaneck, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 183202.
- [75] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2009**, *64*, 1.
- [76] M. Kemerink, J. M. Kramer, H. H. P. Gommans, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 1.
- [77] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11.
- [78] W. S. Huang, B. D. Humphrey, a. G. MacDiarmid, *J. Chem.Soci., Faraday Trans.* **1986**, *82*, 2385.
- [79] M. Fahlman, S. Jasty, A. Epstein, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1323.
- [80] W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2163.
- [81] J. Huang, R. Kaner, in T. Skotheim, J. Reynolds, Hrsg.: *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Boca Raton,, 3 Aufl. **2007**.
- [82] S. Cho, K. Song, J. Lee, in T. Skotheim, J. Reynolds, Hrsg.: *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Boca Raton,, 3 Aufl. **2007**.
- [83] M. Jeffries-El, R. McCullough, in T. Skotheim, J. Reynolds, Hrsg.: *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Boca Raton,, 3 Aufl. **2007**.
- [84] M. Leclerc, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
- [85] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- [86] U. Scherf, E. J. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- [87] S.-A. Chen, H.-H. Lu, C.-W. Huang, in U. Scherf, D. Neher, Hrsg.: *Polyfluorenes*, Springer: Berlin Heidelberg,, Band 212 **2008**, 49–84.
- [88] R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169.
- [89] K.-Y. Jen, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *17*, 1346.
- [90] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 116.
- [91] S. Kirchmeyer, K. Reuter, J. Simpson, in T. Skotheim, J. Reynolds, Hrsg.: *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Boca Raton,, 3 Aufl. **2007**.

- [92] C. Brabec, C. Winder, N. Sariciftci, J. Hummelen, A. Dhanabalan, P. van Hal, R. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709.
- [93] E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119.
- [94] E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299.
- [95] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. J. Brabec, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- [96] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884.
- [97] H. N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2605.
- [98] F. S. U. Fischer, K. Tremel, A.-K. Saur, S. Link, N. Kayunkid, M. Brinkmann, D. Herrero-Carvajal, J. T. Lopez Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4924.
- [99] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
- [100] J. Peet, N. S. Cho, S. K. Lee, G. C. Bazan, *Macromolecules* **2008**, *41*, 22, 8655.
- [101] F. Fischer, D. Trefz, J. Back, N. Kayunkid, B. Tornow, S. Albrecht, K. Yager, G. Singh, A. Karim, D. Neher, M. Brinkmann, S. Ludwigs, *Adv. Mater.* **2015**, *27*.
- [102] F. Fischer, N. Kayunkid, D. Trefz, S. Ludwigs, M. Brinkmann, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3974.
- [103] F. S. U. Fischer, Dissertation, Universität Stuttgart **2015**.
- [104] G. L. Schulz, F. S. Fischer, D. Trefz, A. Melnyk, A. Hamidi-Sakr, M. Brinkmann, D. Andrienko, S. Ludwigs, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1402.
- [105] P. Sista, C. K. Luscombe, in S. Ludwigs, Hrsg.: *P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer: Berlin Heidelberg,, Band 265 **2014**, 1–38.
- [106] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.
- [107] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087.
- [108] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. Anderson, *J. Org. Chem.* **1992**, *58*, 904.
- [109] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, 685.
- [110] J.-F. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4772.
- [111] H. L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek, A. K. Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 193313.

- [112] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [113] D. Natali, M. Caironi, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1357.
- [114] M. Skompska, A. Szkurlat, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 4007.
- [115] A. Trznadel, Pron, M. Zagorska, R. Chrzaszcz, J. Pielichowski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5051.
- [116] K. Tremel, S. Ludwigs, in S. Ludwigs, Hrsg., *P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer: Berlin Heidelberg,, Band 265, 265 Aufl. **2014**, 39–82.
- [117] Z.-L. Guan, J. B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, A. Kahn, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1779.
- [118] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, I. D. Parker, C. H. Hsu, M. Fahlman, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 053502.
- [119] W. E. Ford, D. Gao, N. Knorr, R. Wirtz, F. Scholz, Z. Karipidou, K. Ogasawara, S. Rosselli, V. Rodin, G. Nelles, F. Von Wrochem, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9173.
- [120] C. Deibel, D. MacK, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, V. Dyakonov, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81*, 085202.
- [121] W. Osikowicz, M. P. De Jong, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4213.
- [122] Q. Bao, X. Liu, S. Braun, F. Gao, M. Fahlman, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1400403.
- [123] J. Frisch, A. Vollmer, J. P. Rabe, N. Koch, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 916.
- [124] F. J. Zhang, A. Vollmer, J. Zhang, Z. Xu, J. P. Rabe, N. Koch, *Org. Electron.* **2007**, *8*, 606.
- [125] M. Schneider, A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov, A. Schöll, F. Reinert, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1552.
- [126] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
- [127] T. Adachi, J. Brazard, R. J. Ono, B. Hanson, M. C. Traub, Z. Q. Wu, Z. Li, J. C. Bolinger, V. Ganesan, C. W. Bielawski, D. A. Vanden Bout, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1400.
- [128] C. Yang, F. P. Orfino, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6510.
- [129] F. C. Spano, C. Silva, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477.
- [130] E. J. W. Crossland, K. Tremel, F. S. U. Fischer, K. Rahimi, G. Reiter, U. Steiner, S. Ludwigs, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 839.
- [131] K. Tremel, F. S. U. Fischer, N. Kayunkid, R. Di Pietro, R. Tkachov, A. Kiriy, D. Neher, S. Ludwigs, M. Brinkmann, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301659.

- [132] Y. Gross, D. Trefz, R. Tkachov, G. Schulz, S. Ludwigs, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5353.
- [133] L. H. Jimison, M. F. Toney, I. McCulloch, M. Heeney, A. Salleo, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1568.
- [134] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312.
- [135] M. Schubert, D. Dolfen, J. Frisch, S. Roland, R. Steyrleuthner, B. Stiller, Z. Chen, U. Scherf, N. Koch, A. Facchetti, D. Neher, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 369.
- [136] M. Schubert, B. A. Collins, H. Mangold, I. A. Howard, W. Schindler, K. Vandewal, S. Roland, J. Behrends, F. Kraffert, R. Steyrleuthner, Z. Chen, K. Fostiropoulos, R. Bittl, A. Salleo, A. Facchetti, F. Laquai, H. W. Ade, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4068.
- [137] K. Rahimi, I. Botiz, N. Stingelin, N. Kayunkid, M. Sommer, F. P. V. Koch, H. Nguyen, O. Coulembier, P. Dubois, M. Brinkmann, G. Reiter, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 11131.
- [138] N. Kayunkid, S. Uttiya, M. Brinkmann, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4961.
- [139] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519.
- [140] H. Yang, T. J. Shin, L. Yang, K. Cho, C. Y. Ryu, Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 671.
- [141] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364.
- [142] T. J. Prosa, T. J. Prosa, M. J. Winokur, M. J. Winokur, R. D. McCullough, R. D. McCullough, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3654.
- [143] M. Brinkmann, L. Hartmann, N. Kayunkid, D. Djurado, in S. Ludwigs, Hrsg.: *P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer: Berlin Heidelberg,, Band 265, 265 Aufl. **2014**, 83–106.
- [144] K. Tashiro, K. Ono, Y. Minagawa, K. Kobayashi, T. Kawai, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 571.
- [145] D. Dudenko, A. Kiersnowski, J. Shu, W. Pisula, D. Sebastiani, H. W. Spiess, M. R. Hansen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 11068.
- [146] M. Brinkmann, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1218.
- [147] M. Brinkmann, P. Rannou, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 101.
- [148] W. Porzio, G. Scavia, L. Barba, G. Arrighetti, S. Milita, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 273.
- [149] R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nature Mater.* **2006**, *5*, 222.

- [150] R. J. Kline, M. D. McGehee, *J. Macromol. Sci. C* **2006**, *46*, 27.
- [151] H. Yang, S. W. Lefevre, C. Y. Ryu, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 172116.
- [152] S. Joshi, S. Grigorian, U. Pietsch, P. Pingel, A. Zen, D. Neher, U. Scherf, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6800.
- [153] S. Joshi, P. Pingel, S. Grigorian, T. Panzner, U. Pietsch, D. Neher, M. Forster, U. Schere, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4651.
- [154] S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume, K. Ito, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8000.
- [155] J. A. Lim, F. Liu, S. Ferdous, M. Muthukumar, A. L. Briseno, *Mater. Today* **2010**, *13*, 14.
- [156] K. J. Ihn, J. Moulton, P. Smith, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 735.
- [157] J. Clark, J. F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, C. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 2007.
- [158] E. J. W. Crossland, K. Rahimi, G. Reiter, U. Steiner, S. Ludwigs, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 518.
- [159] J. Clark, C. Silva, R. Friend, F. Spano, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206406.
- [160] F. S. U. Fischer, K. Tremel, M. Sommer, E. J. W. Crossland, S. Ludwigs, *Nanoscale* **2012**, *4*, 2138.
- [161] M. Scheuble, Y. M. Gross, D. Trefz, M. Brinkmann, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7049.
- [162] G. L. Schulz, S. Ludwigs, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 1603083.
- [163] S. G. Bucella, A. Luzio, E. Gann, L. Thomsen, C. R. McNeill, G. Pace, A. Perinot, Z. Chen, A. Facchetti, M. Caironi, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8394.
- [164] E. W. Thulstrup, *Aspects of the Linear and Magnetic Circular Dichroism of Planar Organic Molecules*, Springer: Berlin Heidelberg, **1980**.
- [165] H.-G. Elias, *Macromolecules Volume 3: Physical Structures and Properties*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [166] I. Rau, P.-A. Chollet, F. Kajzar, R. Zamboni, *Proc. of SPIE* **2005**, *5724*, 259.
- [167] A. Rodger, B. Nordén, *Circular Dichroism & Linear Dichroism*, Oxford University Press Inc., New York, **1997**.
- [168] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 399.
- [169] H. Heil, T. Finnberg, N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 1636.

- [170] L. Hartmann, K. Tremel, S. Uttiya, E. Crossland, S. Ludwigs, N. Kayunkid, C. Vergnat, M. Brinkmann, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4047.
- [171] L. Biniak, S. Pouget, D. Djurado, E. Gonthier, K. Tremel, N. Kayunkid, E. Zaborova, N. Crespo-Monteiro, O. Boyron, N. Leclerc, S. Ludwigs, M. Brinkmann, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3871.
- [172] A. Hamidi-Sakr, L. Biniak, S. Fall, M. Brinkmann, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 408.
- [173] M. Brinkmann, C. Contal, N. Kayunkid, T. Djuric, R. Resel, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7604.
- [174] M. Brinkmann, J.-C. Wittmann, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 860.
- [175] B. Dörfling, V. Vohra, T. T. Dao, M. Garriga, H. Murata, M. Campoy-Quiles, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3303.
- [176] C. Müller, M. Aghamohammadi, S. Himmelberger, P. Sonar, M. Garriga, A. Salleo, M. Campoy-Quiles, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2368.
- [177] G. Wang, P. H. Chu, B. Fu, Z. He, N. Kleinhenz, Z. Yuan, Y. Mao, H. Wang, E. Reichmanis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24761.
- [178] M. Chang, G. Lim, B. Park, E. Reichmanis, *Polymers* **2017**, *9*, 212.
- [179] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su, B. S. Ong, *Scientific Reports* **2012**, *2*, 1.
- [180] Y. Karpov, T. Erdmann, I. Raguzin, M. Al-Hussein, M. Binner, U. Lappan, M. Stamm, K. L. Gerasimov, T. Beryozkina, V. Bakulev, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, F. Günther, S. Gemming, G. Seifert, B. Voit, R. Di Pietro, A. Kiriy, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6003.
- [181] H. Kang, M. A. Uddin, C. Lee, K. H. Kim, T. L. Nguyen, W. Lee, Y. Li, C. Wang, H. Y. Woo, B. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2359.
- [182] N. K. Kim, D. Khim, Y. Xu, S. H. Lee, M. Kang, J. Kim, A. Facchetti, Y. Y. Noh, D. Y. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9614.
- [183] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-l. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, *Science* **2012**, *336*, 327.
- [184] Y. Chatani, in M. Dosiè, Hrsg.: *Crystallization of Polymers*, Springer Science+Business Media, Dordrecht, **1993**, 267.
- [185] C. Sinturel, M. Vayer, M. Morris, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5399.
- [186] S. Ludwigs, A. Böker, A. Voronov, N. Rehse, R. Magerle, G. Krausch, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 744.
- [187] D. Trefz, *Masterarbeit, Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart* **2013**.

- [188] N. A. Van Aerle, M. Barmantlo, R. W. Hollering, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 3111.
- [189] M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands, S. K. Kumar, *Nature* **1995**, *374*, 709.
- [190] J.-H. Kim, C. Rosenblatt, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 155.
- [191] T. Kanetake, K. Ishikawa, T. Koda, Y. Tokura, K. Takeda, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 1957.
- [192] L. Biniek, N. Leclerc, T. Heiser, R. Bechara, M. Brinkmann, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4014.
- [193] M. Brinkmann, L. Hartmann, L. Biniek, K. Tremel, N. Kayunkid, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 9.
- [194] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917.
- [195] D. Necas, P. Klapetek, *Central European Journal of Physics* **2012**, *10*, 181.
- [196] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Elektron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, 2. Aufl., Springer Science+Business Media, **2009**.
- [197] G. H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [198] L.-L. Chua, M. Dipankar, S. Sivaramakrishnan, X. Gao, D. Qi, A. Wee, P. K. H. Ho, *Langmuir* **2006**, *22*, 8587.
- [199] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer: Berlin Heidelberg, **1992**.
- [200] B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 21.
- [201] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702.
- [202] G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697.
- [203] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 290.
- [204] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [205] C. Geskes, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *418*, 167.
- [206] D. Bernards, G. Malliaras, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3538.
- [207] P. Espindola Zarria, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau **2006**.
- [208] S. Link, T. Richter, O. Yurchenko, J. Heinze, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10703.
- [209] M. Goll, Dissertation, Universität Stuttgart **2017**.



- [210] Z. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8.
- [211] X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333.
- [212] M. Sommer, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3088.
- [213] M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6348.
- [214] X. Guo, F. S. Kim, M. J. Seger, S. A. Jenekhe, M. D. Watson, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1434.
- [215] R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6705.
- [216] V. Senkovskyy, R. Tkachov, H. Komber, M. Sommer, M. Heuken, B. Voit, W. T. S. Huck, V. Kataev, A. Petr, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19966.
- [217] R. Tkachov, Y. Karpov, V. Senkovskyy, I. Raguzin, J. Zessin, A. Lederer, M. Stamm, B. Voit, T. Beryozkina, V. Bakulev, W. Zhao, A. Facchetti, A. Kiriy, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3845.
- [218] V. Senkovskyy, R. Tkachov, H. Komber, A. John, J. U. Sommer, A. Kiriy, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7770.
- [219] R. Steyrlleuthner, R. Di Pietro, B. a. Collins, F. Polzer, S. Himmelberger, M. Schubert, Z. Chen, S. Zhang, A. Salleo, H. W. Ade, A. Facchetti, D. Neher, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4245.
- [220] Y. Gross, *Masterarbeit, Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart* **2015**.
- [221] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, *457*, 679.
- [222] D. Trefz, A. Ruff, R. Tkachov, M. Wieland, M. Goll, A. Kiriy, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22760.
- [223] M. Caironi, M. Bird, D. Fazzi, Z. Chen, R. Di Pietro, C. Newman, A. Facchetti, H. Sirringhaus, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 3371.
- [224] V. D'Innocenzo, A. Luzio, A. Petrozza, D. Fazzi, M. Caironi, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5584.
- [225] G. Pan, F. Chen, L. Hu, K. Zhang, J. Dai, F. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5126.
- [226] R. Steyrlleuthner, S. Bange, D. Neher, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 064509.
- [227] R. Steyrlleuthner, M. Schubert, F. Jaiser, J. C. Blakesley, Z. Chen, A. Facchetti, D. Neher, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2799.
- [228] S. Fabiano, S. Himmelberger, M. Drees, Z. Chen, R. M. Altamimi, A. Salleo, M. A. Loi, A. Facchetti, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301409.
- [229] J. Li, J. Du, J. Xu, H. L. W. Chan, F. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 033301.

- [230] M. Caironi, C. Newman, J. R. Moore, D. Natali, H. Yan, A. Facchetti, H. Sirringhaus, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 183303.
- [231] R. Di Pietro, D. Fazzi, T. B. Kehoe, H. Sirringhaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14877.
- [232] S. P. Senanayak, K. S. Narayan, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3324.
- [233] J. R. Moore, S. Albert-Seifried, A. Rao, S. Massip, B. Watts, D. J. Morgan, R. H. Friend, C. R. McNeill, H. Sirringhaus, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 230.
- [234] R. A. Schlitz, F. G. Brunetti, A. M. Glaudell, P. L. Miller, M. A. Brady, C. J. Takacs, C. J. Hawker, M. L. Chabiny, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2825.
- [235] B. D. Naab, S. Zhang, K. Vandewal, A. Salleo, S. Barlow, S. R. Marder, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4268.
- [236] R. Steyrleuthner, M. Schubert, I. Howard, B. Klaumünzer, K. Schilling, Z. Chen, P. Saalfrank, F. Laquai, A. Facchetti, D. Neher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18303.
- [237] R. Steyrleuthner, Dissertation, Universität Potsdam **2014**.
- [238] K. G. Jespersen, W. J. D. Beenken, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Andersson, T. Pullerits, V. Sundström, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12613.
- [239] J. Rivnay, M. F. Toney, Y. Zheng, I. V. Kauvar, Z. Chen, V. Wagner, A. Facchetti, A. Salleo, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4359.
- [240] M. Brinkmann, E. Gonthier, S. Bogen, K. Tremel, S. Ludwigs, M. Hufnagel, M. Sommer, *ACS Nano* **2012**, *6*, 10319.
- [241] C. J. Takacs, N. D. Treat, S. Krämer, Z. Chen, A. Facchetti, M. L. Chabiny, A. J. Heeger, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2522.
- [242] M. Brinkmann, P. Rannou, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1125.
- [243] T. Schuettfort, S. Huettner, S. Lilliu, J. E. Macdonald, L. Thomsen, C. R. McNeill, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1530.
- [244] E. Gann, C. R. McNeill, M. Szumilo, H. Sirringhaus, M. Sommer, S. Maniam, S. J. Langford, L. Thomsen, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 164710.
- [245] D. Fazzi, M. Caironi, C. Castiglioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19056.
- [246] E. Giussani, D. Fazzi, L. Brambilla, M. Caironi, C. Castiglioni, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2658.
- [247] E. Giussani, L. Brambilla, D. Fazzi, M. Sommer, N. Kayunkid, M. Brinkmann, C. Castiglioni, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 2062.
- [248] A. M. Anton, R. Steyrleuthner, W. Kossack, D. Neher, F. Kremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6034.

- [249] S. Fabiano, C. Musumeci, Z. Chen, A. Scandurra, H. Wang, Y.-L. Loo, A. Facchetti, B. Pignataro, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 951.
- [250] S. Fabiano, H. Yoshida, Z. Chen, A. Facchetti, M. A. Loi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4417.
- [251] J. Rivnay, R. Steyrleuthner, L. H. Jimison, A. Casadei, Z. Chen, M. F. Toney, A. Facchetti, D. Neher, A. Salleo, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5246.
- [252] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328.
- [253] A. Luzio, L. Criante, V. D’Innocenzo, M. Caironi, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3425.
- [254] W. M. Haynes, *Handbook of chemistry and physics*, 93 Aufl., CRC Press Taylor Francis Group, **2012**.
- [255] C. Sciascia, N. Martino, T. Schuettfort, B. Watts, G. Grancini, M. R. Antognazza, M. Zavelani-Rossi, C. R. McNeill, M. Caironi, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5086.
- [256] N. Martino, D. Fazzi, C. Sciascia, A. Luzio, M. R. Antognazza, M. Caironi, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5968.
- [257] M. J. Lee, D. Gupta, N. Zhao, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 932.
- [258] K. Tremel, Dissertation, Universität Stuttgart **2014**.
- [259] A.-K. Löhmann, T. Henze, T. Thurn-Albrecht, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 17368.
- [260] T. Schuettfort, B. Watts, L. Thomsen, M. Lee, H. Sirringhaus, C. R. McNeill, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1849.
- [261] A. M. Hiszpanski, R. M. Baur, B. Kim, N. J. Tremblay, C. Nuckolls, A. R. Woll, Y. L. Loo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15749.
- [262] D. Bassett, *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, Cambridge, **1981**.
- [263] B. Lotz, J. C. Wittmann, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1541.
- [264] K. R. Amundson, B. J. Sapjeta, A. J. Lovinger, Z. Bao, *Thin Solid Films* **2002**, *414*, 143.
- [265] B. O’Connor, R. J. Kline, B. R. Conrad, L. J. Richter, D. Gundlach, M. F. Toney, D. M. DeLongchamp, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3697.
- [266] B. T. O’Connor, O. G. Reid, X. Zhang, R. J. Kline, L. J. Richter, D. J. Gundlach, D. M. DeLongchamp, M. F. Toney, N. Kopidakis, G. Rumbles, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3422.

- [267] G. Lu, J. Chen, W. Xu, S. Li, X. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4959.
- [268] Y.-K. Lan, C.-I. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14857.
- [269] Y.-K. Lan, C.-I. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14555.
- [270] Y.-K. Lan, C. H. Yang, H.-C. Yang, *Polym. Int.* **2010**, *59*, 16.
- [271] H. R. Tseng, L. Ying, B. B. Y. Hsu, L. A. Perez, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6353.
- [272] H. R. Tseng, H. Phan, C. Luo, M. Wang, L. A. Perez, S. N. Patel, L. Ying, E. J. Kramer, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2993.
- [273] N.-K. Kim, S.-Y. Jang, G. Pace, M. Caironi, W.-T. Park, D. Khim, J. Kim, D.-Y. Kim, Y.-Y. Noh, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8345.
- [274] P. Mittal, B. Kumar, Y. S. Negi, B. K. Kaushik, R. K. Singh, *Microelectronics Journal* **2012**, *43*, 985.
- [275] Y. Li, S. P. Singh, P. Sonar, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4862.
- [276] J. S. Lee, S. K. Son, S. Song, H. Kim, D. R. Lee, K. Kim, M. J. Ko, D. H. Choi, B. S. Kim, J. H. Cho, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1316.
- [277] H. Agrawal, *Masterarbeit, Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart* **2016**.
- [278] T. Beyerlein, B. Tieke, S. Forero-Lenger, W. Brütting, *Synth. Met.* **2002**, *130*, 115.
- [279] D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8347.
- [280] M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556.
- [281] E. Zhou, S. Yamakawa, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4055.
- [282] L. Huo, J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564.
- [283] Y. Zou, D. Gendron, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6361.
- [284] L. Bürgi, M. Turbiez, R. Pfeiffer, F. Bienewald, H. J. Kirner, C. Winnewisser, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2217.
- [285] H. Bronstein, Z. Chen, R. Shahid Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. Shakya Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272.
- [286] Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, M. S. Soh, M. Van Meurs, J. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2198.
- [287] I. Kang, H.-j. Yun, D. S. Chung, S.-k. Kwon, Y.-h. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14896.

- [288] C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1859.
- [289] G. Zhang, Y. Fu, Z. Xie, Q. Zhang, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2011**, *95*, 1168.
- [290] H. Choi, S.-J. Ko, T. Kim, P.-O. Morin, B. Walker, B. H. Lee, M. Leclerc, J. Y. Kim, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3318.
- [291] Y. Karpov, T. Erdmann, M. Stamm, U. Lappan, O. Guskova, M. Malanin, I. Raguzin, T. Beryozkina, V. Bakulev, F. Günther, S. Gemming, G. Seifert, M. Hamsch, S. Mannsfeld, B. Voit, A. Kiriy, *Macromolecules* **2017**, *50*, 914.
- [292] X. Zhang, L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, R. J. Kline, R. Matthew, I. McCulloch, M. Heeney, R. S. Ashraf, J. N. Smith, D. Thomas, B. Schroeder, Y. H. Geerts, D. A. Fischer, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15073.
- [293] C. K. Lo, J. R. Reynolds, *Polymer* **2016**, *99*, 741.
- [294] D. Chandran, T. Marszalek, W. Zajackowski, P. K. Madathil, R. K. Vijayaraghavan, Y.-H. Koh, S.-y. Park, J. R. Ochsmann, W. Pisula, K.-S. Lee, *Polymer* **2015**, *73*, 205.
- [295] Z. Chen, M. J. Lee, R. Shahid Ashraf, Y. Gu, S. Albert-Seifried, M. Meedom Nielsen, B. Schroeder, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 647.
- [296] A. R. Han, J. Lee, H. R. Lee, J. Lee, S. H. Kang, H. Ahn, T. J. Shin, J. H. Oh, C. Yang, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3739.
- [297] D. Khim, H. Han, K. J. Baeg, J. Kim, S. W. Kwak, D. Y. Kim, Y. Y. Noh, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4302.
- [298] J. R. Matthews, W. Niu, A. Tandia, A. L. Wallace, J. Hu, W. Y. Lee, G. Giri, S. C. B. Mannsfeld, Y. Xie, S. Cai, H. H. Fong, Z. Bao, M. He, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 782.
- [299] M. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 4 Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel, **2010**.
- [300] S. T. Salammal, E. Mikayelyan, S. Grigorian, U. Pietsch, N. Koenen, U. Scherf, N. Kayunkid, M. Brinkmann, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5575.
- [301] S. Schott, E. Gann, L. Thomsen, S. H. Jung, J. K. Lee, C. R. McNeill, H. Sirringhaus, *Adv. Materials* **2015**, *27*, 7356.
- [302] Z. Zhao, H. Liu, Y. Zhao, C. Cheng, J. Zhao, Q. Tang, G. Zhang, Y. Liu, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2725.
- [303] L. Shaw, P. Hayoz, Y. Diao, J. A. Reinspach, J. W. F. To, M. F. Toney, R. T. Weitz, Z. Bao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9285.
- [304] M. Wieland, *Bachelorarbeit, Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart* **2014**.
- [305] A. Luzio, D. Fazzi, D. Natali, E. Giussani, K.-J. Baeg, Z. Chen, Y.-Y. Noh, A. Facchetti, M. Caironi, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1151.

- [306] E. Giussani, Dissertation, Politecnico di Milano **2014**.
- [307] A. Viehbeck, M. Goldberg, C. Kovac, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1460.
- [308] T. C. Barros, S. Brochsztain, V. G. Toscano, P. B. Filho, M. J. Politi, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *111*, 97.
- [309] D. G. Hamilton, M. Montalti, L. Prodi, M. Fontani, P. Zanello, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 608.
- [310] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545.
- [311] G. Fioravanti, N. Haraszkiwicz, E. R. Kay, S. M. Mendoza, C. Bruno, M. Marcaccio, P. G. Wiering, F. Paolucci, P. Rudolf, A. M. Brouwer, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2593.
- [312] M. Kondratenko, A. G. Moiseev, D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1470.
- [313] L. E. Polander, S. Barlow, B. M. Seifried, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9426.
- [314] H. P. Jacquot De Rouville, J. Iehl, C. J. Bruns, P. L. McGrier, M. Frasconi, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5188.
- [315] R. Rybakiewicz, P. Gawrys, D. Tsikritzis, K. Emmanouil, S. Kennou, M. Zagorska, A. Pron, *Electrochim. Acta* **2013**, *96*, 13.
- [316] Y. Wu, M. Frasconi, D. M. Gardner, P. R. Mcgonigal, S. T. Schneebeli, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2014**, *126*, 9630.
- [317] E. Sefer, F. Baycan Koyuncu, *Electrochimica Acta* **2014**, *143*, 106.
- [318] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- [319] X. Jiang, Y. Harima, K. Yamashita, Y. Tada, J. Ohshita, A. Kunai, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 616.
- [320] A. Smie, A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschuncky, G. Götz, P. Bäuerle, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 87.
- [321] Y. Gross, S. Ludwigs et. al, in Vorbereitung.
- [322] F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, S. R. Kramer, J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 483.
- [323] M. Skompska, J. Mieczkowski, R. Holze, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *577*, 9.
- [324] R. M. Crooks, O. Chyan, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 2.
- [325] B. Villeret, M. Nechtschein, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1285.
- [326] T. Otero, I. Boyano, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6730.

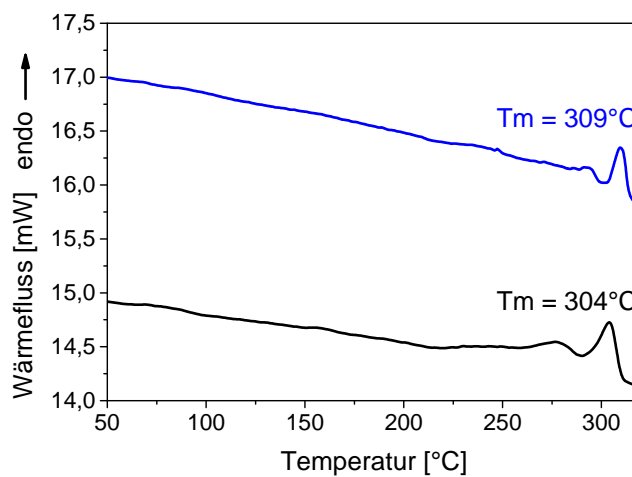
- [327] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3763.
- [328] A. H. Schroeder, F. B. Kaufman, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *113*, 209.
- [329] T. F. Otero, R. Abadías, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *610*, 96.
- [330] A. H. Schroeder, F. B. Kaufman, V. Patel, E. M. Engler, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *113*, 193.
- [331] T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1316.
- [332] R. T. White, E. S. Thibau, Z.-H. Lu, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21109.
- [333] I. Lange, J. C. Blakesley, J. Frisch, A. Vollmer, N. Koch, D. Neher, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 216402.
- [334] C. Wang, I. Irfan, X. Liu, Y. Gao, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **2014**, *32*, 040801.
- [335] R. Naumann, S. M. Schiller, F. Giess, B. Grohe, K. B. Hartman, I. Kärcher, I. Köper, J. Lübben, K. Vasilev, W. Knoll, *Langmuir* **2003**, *19*, 5435.
- [336] F. von Wrochem, D. Gao, F. Scholz, H.-G. Nothofer, G. Nelles, J. M. Wessels, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 618.
- [337] S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1407.
- [338] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [339] F. Chesneau, J. Zhao, C. Shen, M. Buck, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *24*, 7112.
- [340] P. Marmont, N. Battaglini, P. Lang, G. Horowitz, J. Hwang, A. Kahn, C. Amato, P. Calas, *Org. Electron.* **2008**, *9*, 419.
- [341] J. Youn, G. R. Dholakia, H. Huang, J. W. Hennek, A. Facchetti, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1856.
- [342] S. G. J. Mathijssen, P. A. Van Hal, T. J. M. Van Den Biggelaar, E. C. P. Smits, B. De Boer, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, D. M. De Leeuw, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2703.
- [343] C.-Y. Chang, Y.-C. Chang, W.-K. Huang, W.-C. Liao, H. Wang, C. Yeh, B.-C. Tsai, Y.-C. Huang, C.-S. Tsao, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7903.
- [344] I. H. Campbell, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov, J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3528.
- [345] I. Campbell, S. Rubin, T. Zawodzinski, J. Kress, R. Martin, D. Smith, N. Barashkov, J. Ferraris, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 14321.
- [346] D. Cahen, A. Kahn, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 271.

- [347] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, J. L. Bredas, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 721.
- [348] P. C. Rusu, G. Brocks, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22628.
- [349] D. M. Alloway, A. L. Graham, X. Yang, A. Mudalige, R. Colorado, V. H. Wysocki, J. E. Pemberton, T. R. Lee, R. J. Wysocki, N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20328.
- [350] O. M. Cabarcos, S. Schuster, I. Hehn, P. P. Zhang, M. M. Maitani, N. Sullivan, J. B. Giguère, J. F. Morin, P. S. Weiss, E. Zojer, M. Zharnikov, D. L. Allara, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15815.
- [351] O. M. Cabarcos, A. Shaporenko, T. Weidner, S. Uppili, L. S. Dake, M. Zharnikov, D. L. Allara, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10842.
- [352] B. De Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. Van Woudenberg, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 621.
- [353] S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P. O. Persson, J. W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi, S. Fabiano, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10764.
- [354] Q. Bao, X. Liu, E. Wang, J. Fang, F. Gao, S. Braun, M. Fahlman, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500204.
- [355] M. Horie, J. Kettle, C.-Y. Yu, L. A. Majewski, S.-W. Chang, J. Kirkpatrick, S. M. Tuladhar, J. Nelson, B. R. Saunders, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 381.
- [356] M. Ivanović, U. Aygül, U. Dettinger, A. Tournebize, M. Polek, D. Batchelor, S. Mangold, M. Forster, U. Scherf, H. Peisert, T. Chassé, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 286.
- [357] M. Ivanović, H. Peisert, T. Chassé, *Org. Electron.* **2016**, *39*, 267.
- [358] Q. Bao, O. Sandberg, D. Dagnelund, S. Sandén, S. Braun, H. Aarnio, X. Liu, W. M. Chen, R. Österbacka, M. Fahlman, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6309.
- [359] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 36, 14932.
- [360] U. Aygül, H. Peisert, J. Frisch, A. Vollmer, N. Koch, T. Chassé, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2345.
- [361] A. J. Moulé, D. Neher, S. T. Turner, in S. Ludwigs, Hrsg., *P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer: Berlin Heidelberg,, Band 265, 265 Aufl. **2014**, 181–232.
- [362] Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. Felipe Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7801.
- [363] N. Sato, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Phys.* **1992**, *162*, 433.
- [364] R. Lof, M. van Veenendaal, B. Koopmans, H. Jonkman, G. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3924.

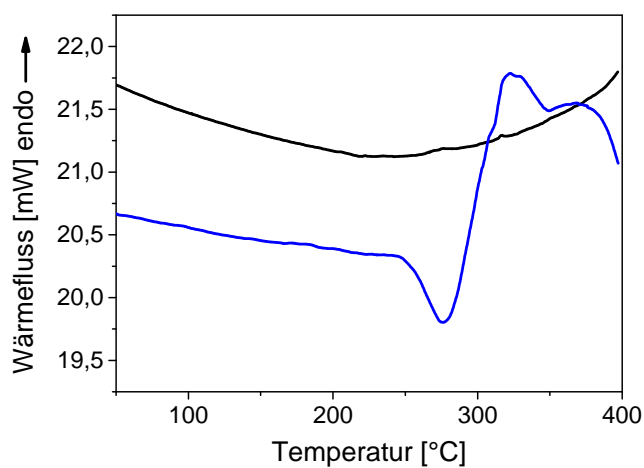


## A. Anhang

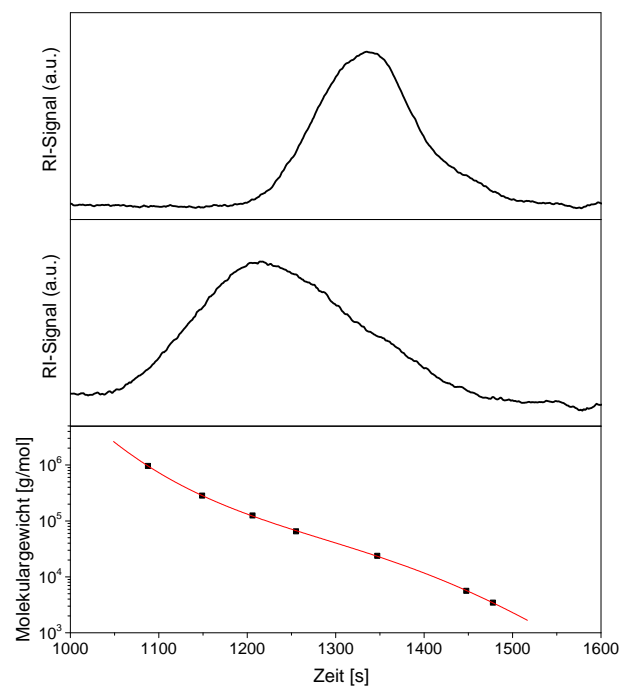
### A.1. Polymercharakterisierung



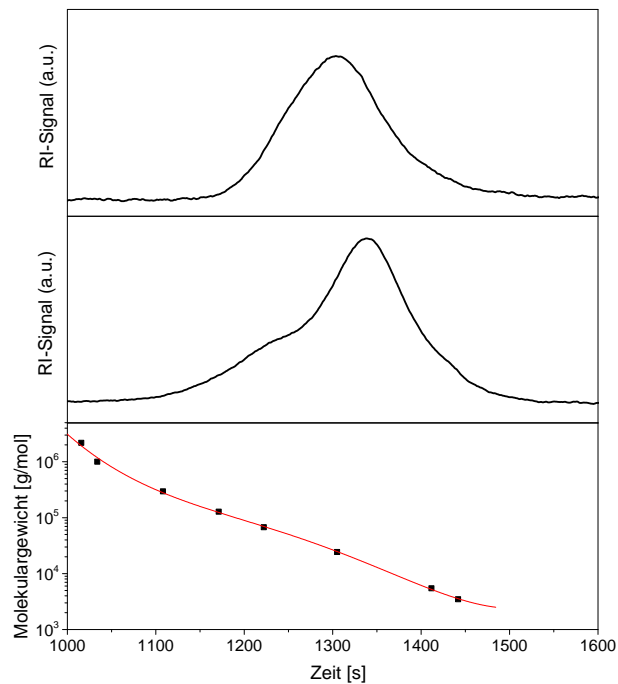
**Abb. A.1:** Thermogramm des Polymers P(NDI2OD-T2) (erster Heizlauf blau; zweiter Heizlauf schwarz).



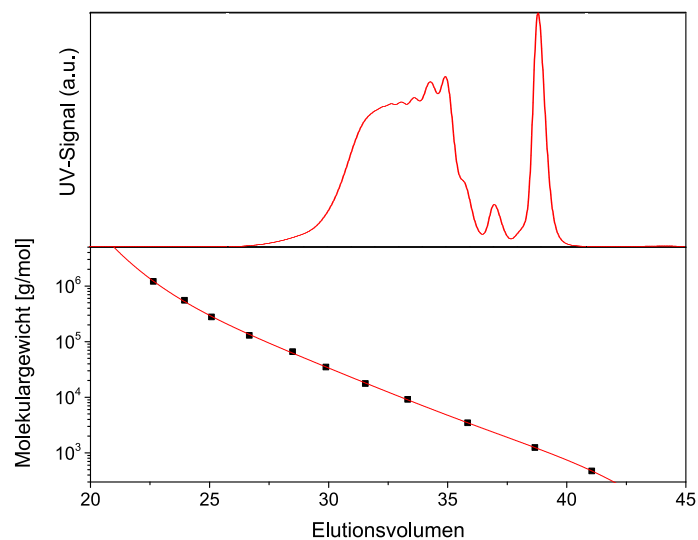
**Abb. A.2:** Thermogramm des Polymers PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT (erster Heizlauf blau; zweiter Heizlauf schwarz). Das Experiment wurde von Harshal Agrawal unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup>



**Abb. A.3:** Hochtemperatur-GPC-Messungen an P(NDI2OD-T2) (1 mg/ml TCB, 160 °C).  
 Oben: Charge „RT-822-1“, Mitte: Charge „N2200“, Unten: Kalibrierkurve durch Polystyrolstandards.



**Abb. A.4:** Hochtemperatur-GPC-Messungen an P(NDI2OD-T2) und PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT (1 mg/ml TCB, 160 °C). Oben: P(NDI2OD-T2)-Charge „RT-11-2“, Mitte: PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Charge „TE-154“, Unten: Kalibrierkurve durch Polystyrolstandards.



**Abb. A.5:** CHCl<sub>3</sub>-GPC-Messungen an P(NDI2OD-T2) (1 mg/ml). Oben: Charge „RT-869-3“, Unten: Kalibrierkurve durch Polystyrolstandards.

## A.2. UV-vis Absorptionsspektren

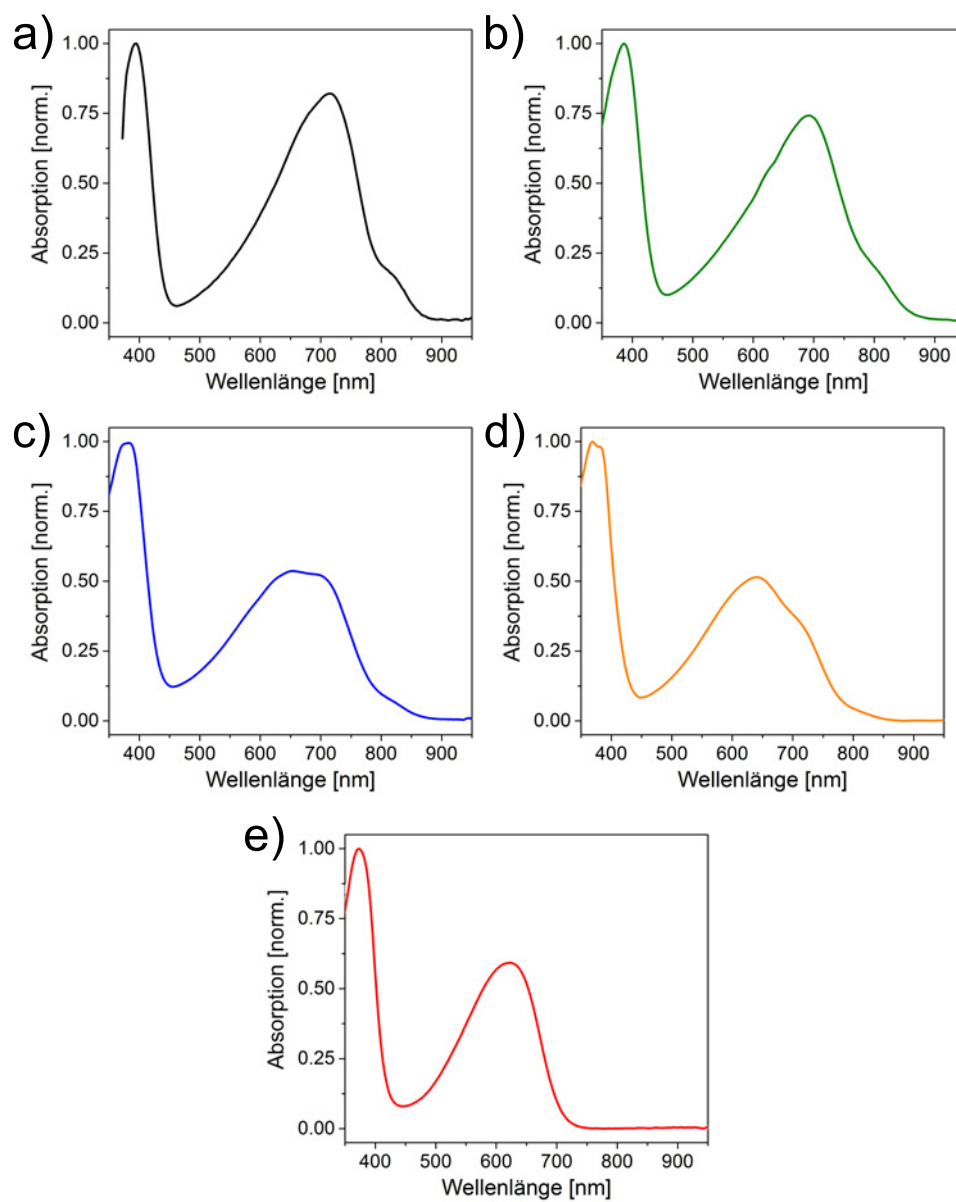
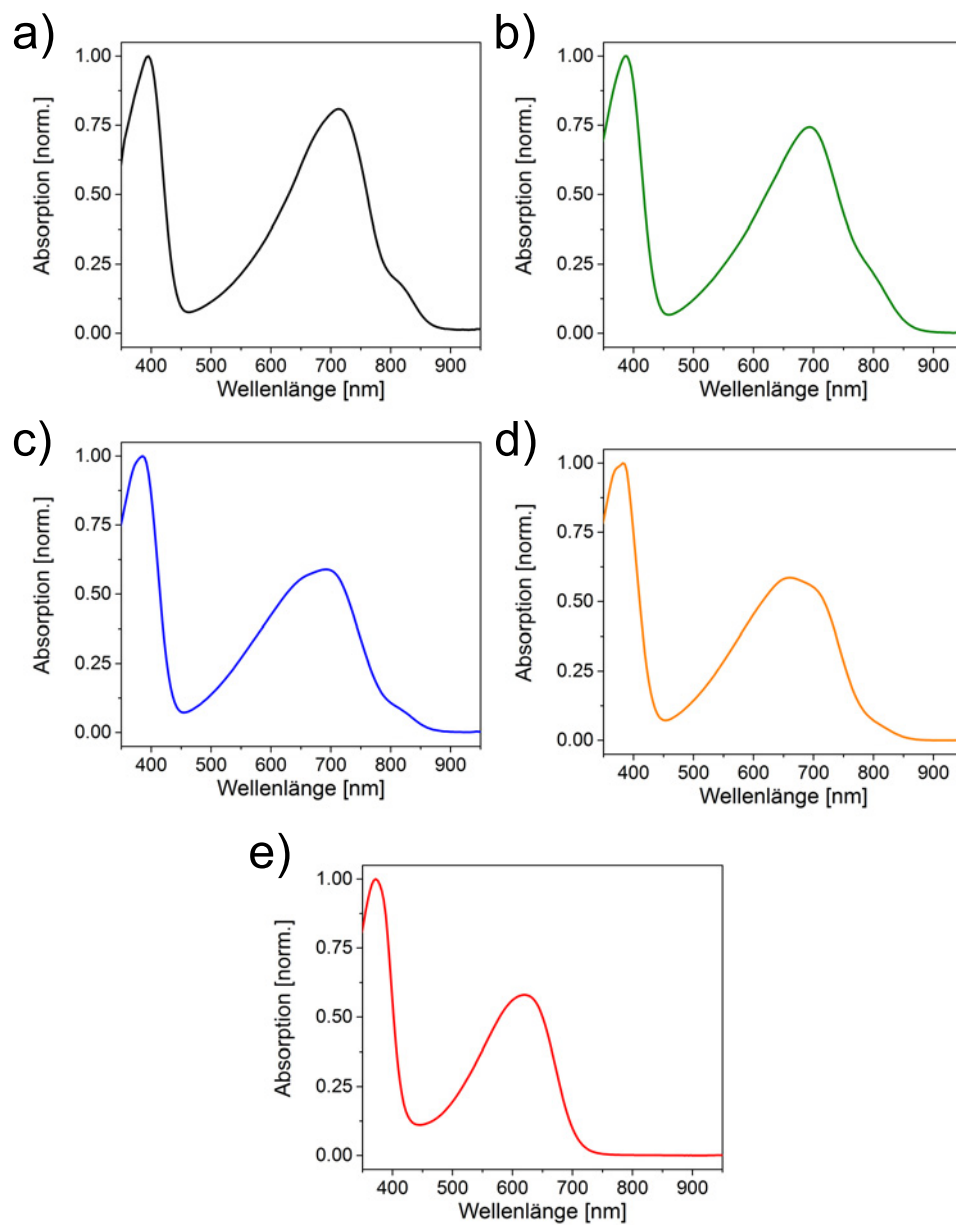
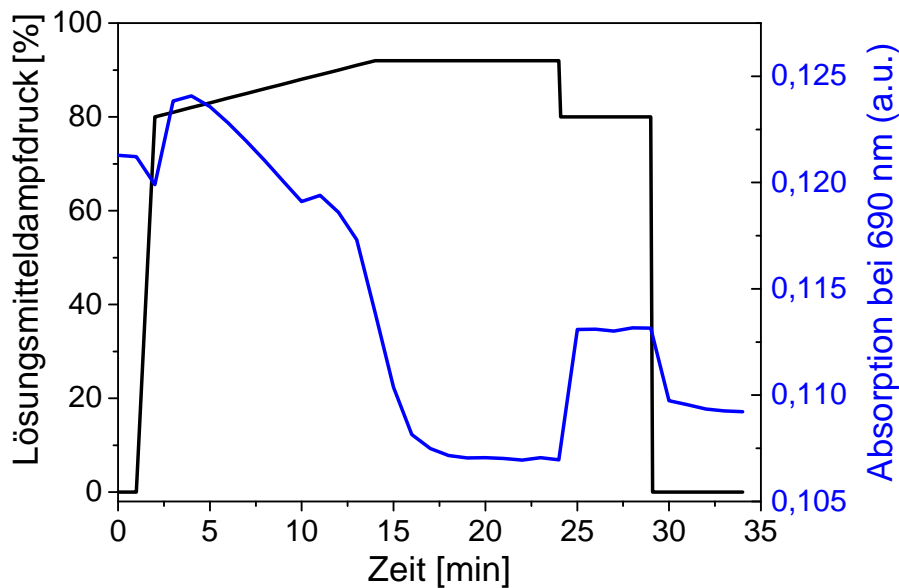


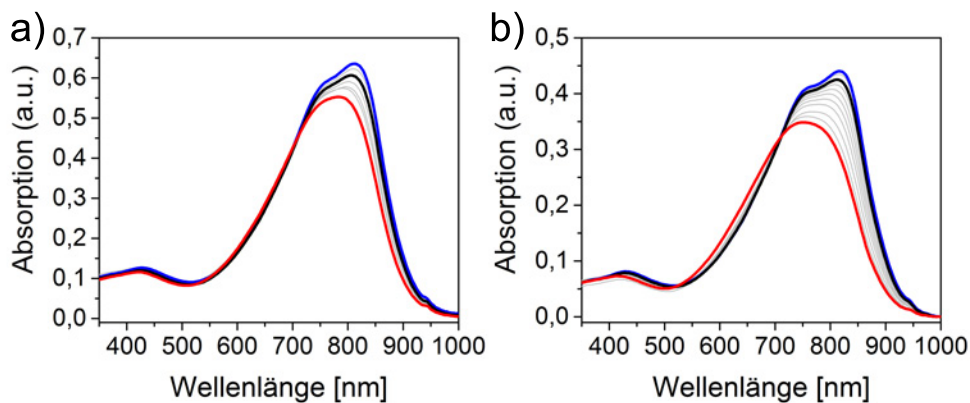
Abb. A.6: Normierte UV-vis Absorptionsspektren von 0,01 mg/ml P(NDI2OD-T2) Lösungen in CS<sub>2</sub> (a), THF (b), CB (c), CHCl<sub>3</sub> (d) und 1-CN (e).



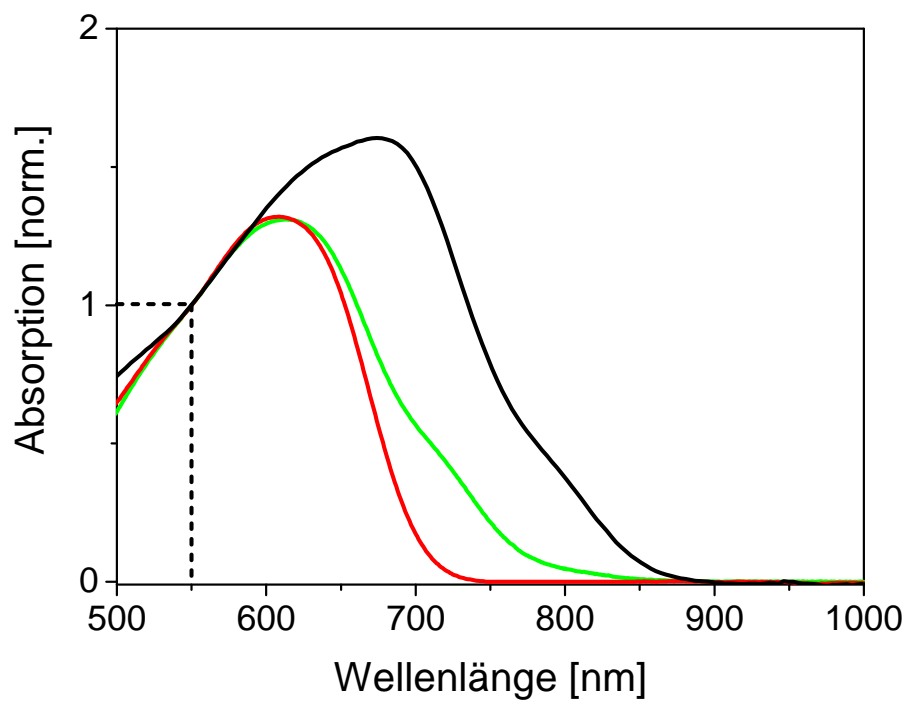
**Abb. A.7:** Normierte UV-vis Absorptionsspektren von 3 mg/ml P(NDI2OD-T2) Lösungen in CS<sub>2</sub> (a), THF (b), CB (c), CHCl<sub>3</sub> (d) und 1-CN (e).



**Abb. A.8:** Lösungsmitteldampfdruck eines aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$  hergestellten P(NDI2OD-T2)-Films kombiniert mit in-situ UV-vis Absorptionsmessungen. Der Verlauf des Lösungsmitteldampfdrucks ist in schwarz und die Absorptionsintensität bei 690 nm in blau dargestellt.

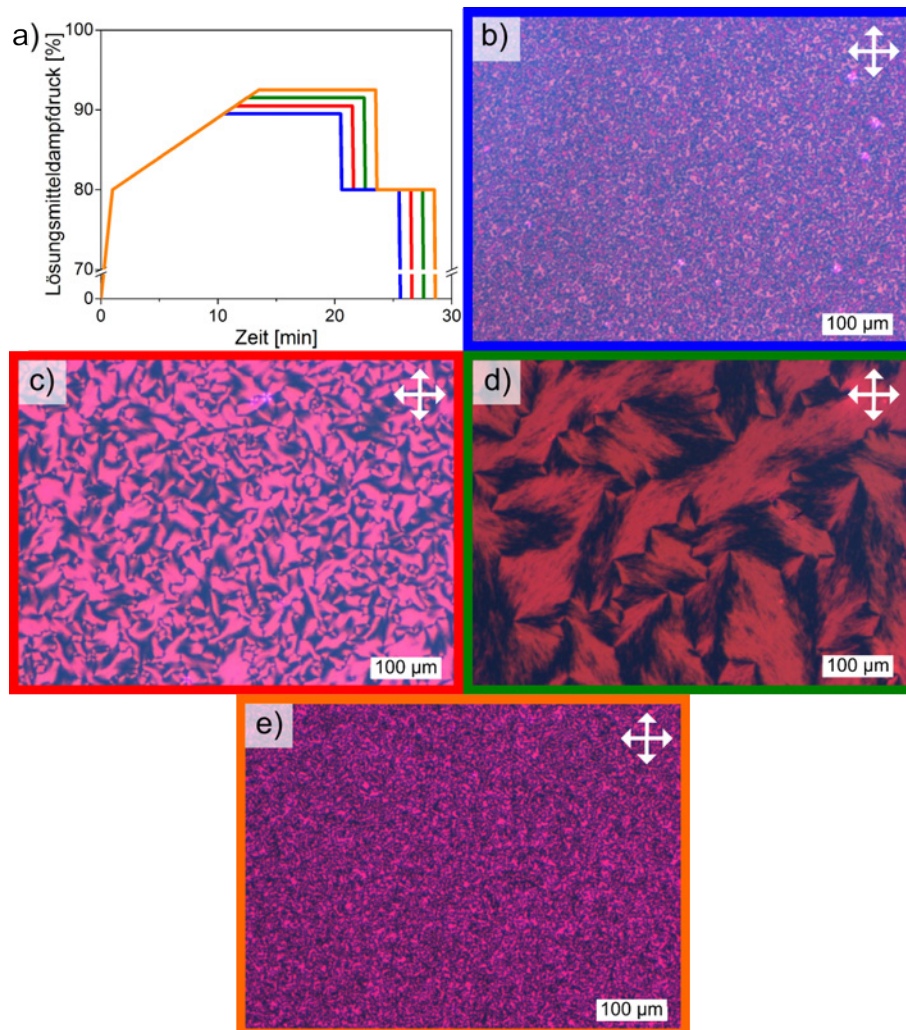


**Abb. A.9:** Temperaturabhängige UV-Vis Absorptionsspektren (blau: 0 °C, schwarz: 20 °C und rot: 60 °C a), 100 °C b) von 0,01 mg/ml PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Lösungen in  $\text{CHCl}_3$  a) und CB b). Spektren wurden alle 10 K aufgenommen. Die Experimente wurden von Harshal Agrawal unter meiner Anleitung durchgeführt.<sup>[277]</sup>



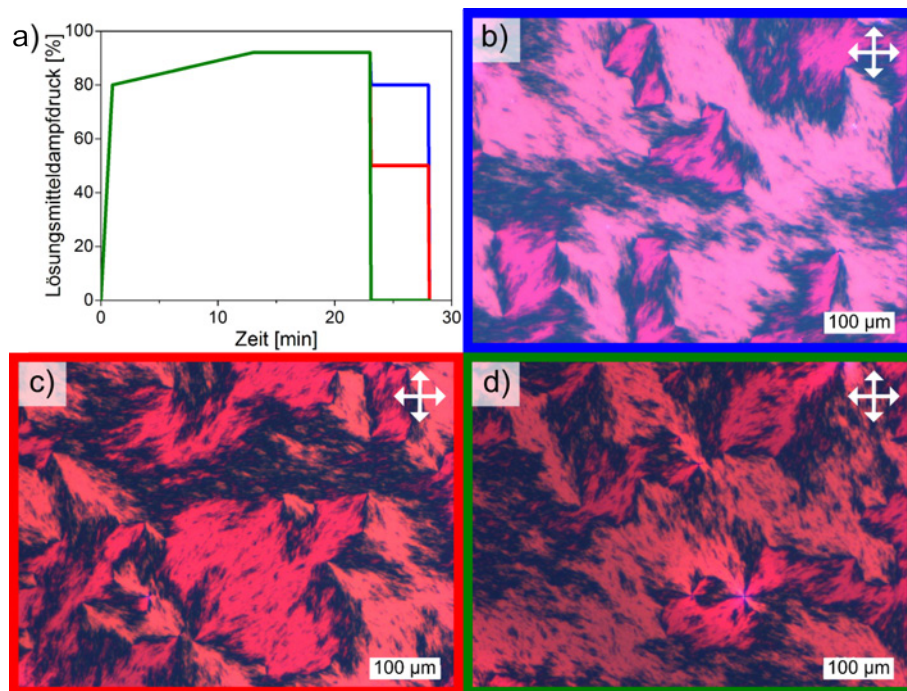
**Abb. A.10:** Normierte UV-Vis Absorptionsspektren von P(NDI2OD-T2)-Lösungen (Charge: „RT-869-3“) in 1-CN (0,01 mg/ml, rot), CHCl<sub>3</sub> (1,18 mg/ml, grün) und THF (1,00 mg/ml, schwarz).

### A.3. POM-Aufnahmen

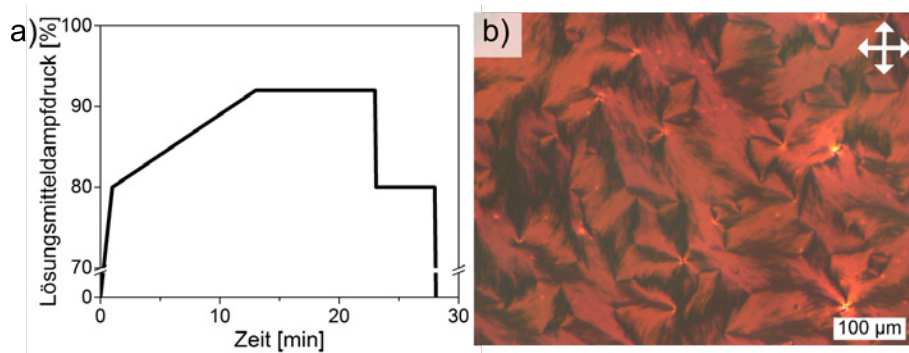


**Abb. A.11:** Einstellung der Nukleationsdichte in P(NDI2OD-T2)-Filmen, welche mittels Tempern im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf hergestellt wurden. a) Temperprotokolle mit verschiedenen Dampfdrücken während des Quellens (89,5%: blau, 90,5%: rot, 91,5%: grün und 92,5%: orange). Die Farben entsprechen den Umrandungen der POM-Aufnahmen der getemperten Filme in b) bis e).

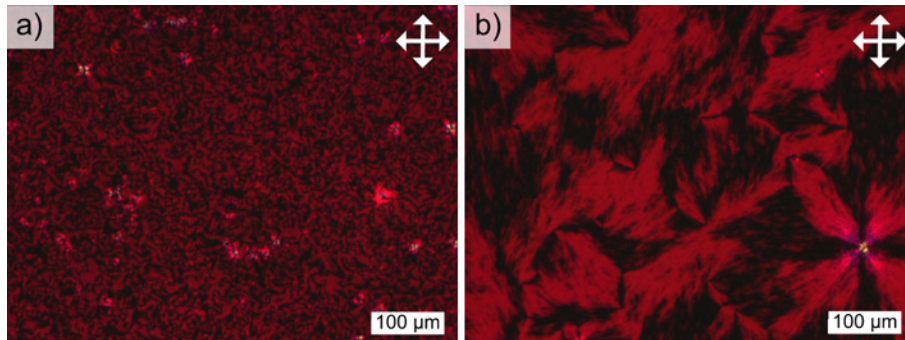




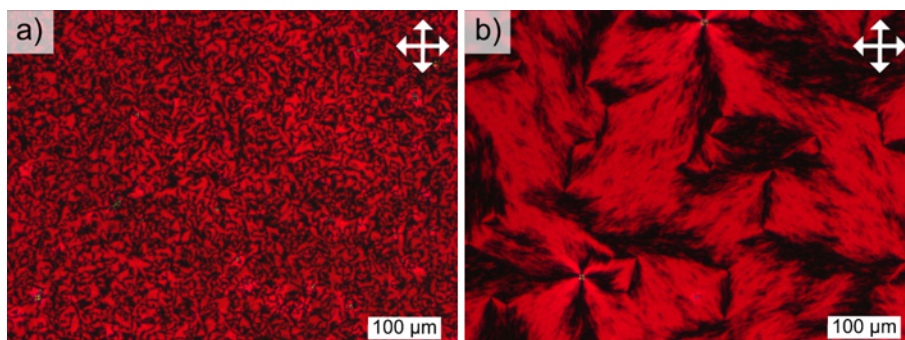
**Abb. A.12:** Lösungsmitteldampf tempern von P(NDI2OD-T2)-Filmen. a) Temperprotokolle mit gleichbleibenden Quelldampfdrücken und variierenden reduzierten Dampfdrücken (80 %: blau, 50 %: rot und 0 %: grün). Die Farben entsprechen den Umrandungen der POM-Aufnahmen der getemperten Filme in b) bis d). Die Färbung der POM-Aufnahmen ist durch nicht exakt senkrecht aufeinander stehende Polarisatoren zurückzuführen.



**Abb. A.13:** Lösungsmitteldampf tempern von P(NDI2OD-T2)-Filmen auf Glassubstraten. Temperprotokoll a) des in der POM-Aufnahme b) gezeigten Films. Der Ausgangsfilm wurde aus einer 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung schleuderbeschichtet.

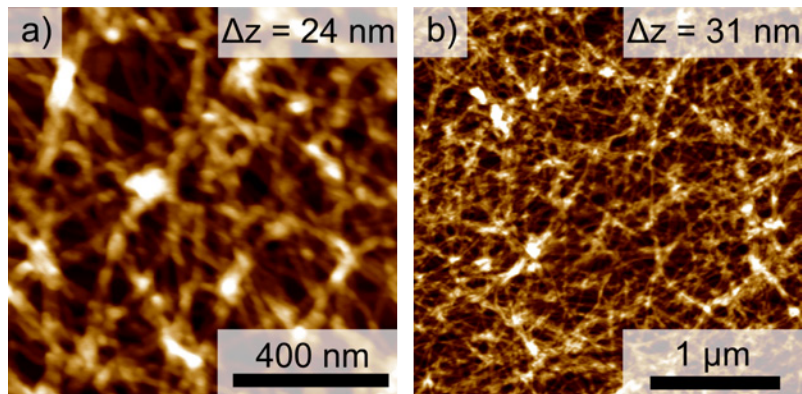


**Abb. A.14:** POM-Aufnahmen im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $220\text{ °C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Filme wurden bei 90 % a) (Protokoll: 4.12 rot) bzw. 92 % b) (Protokoll: 4.12 blau)  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollen.

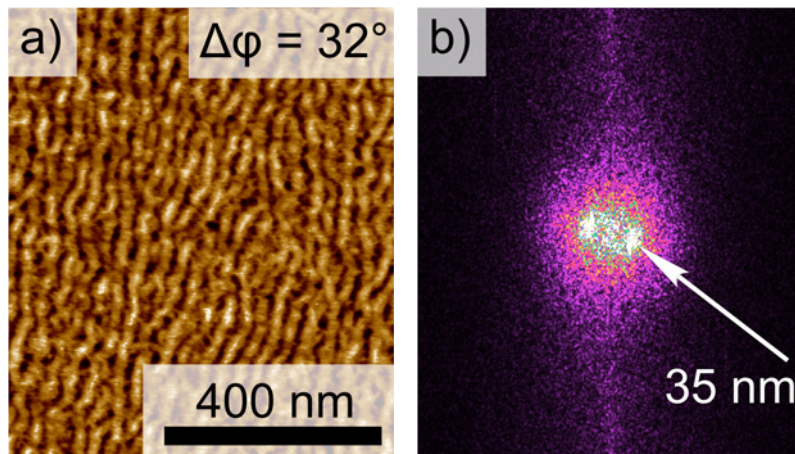


**Abb. A.15:** POM-Aufnahmen im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $310\text{ °C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Filme wurden bei 90 % a) (Protokoll: 4.12 rot) bzw. 92 % b) (Protokoll: 4.12 blau)  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollen.

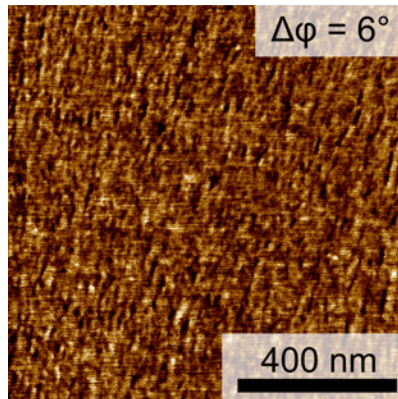
#### A.4. AFM- und TEM-Aufnahmen



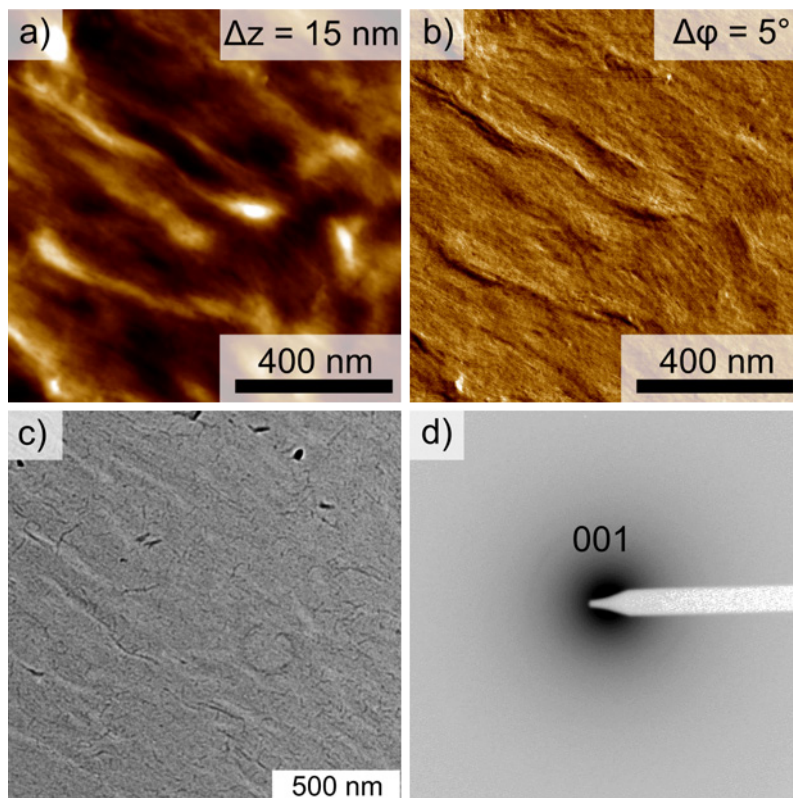
**Abb. A.16:** AFM-Höhenaufnahmen a) und b) von in Lösung kristallisierten P3HT-Nanostäbchen (Lösungsmittelmischung: Anisol : Chloroform, 4:1, 1 mg/ml; Die Lösung wurde für 48 h bei 70°C gehalten und dann mit 25 °C/h auf 20 °C abgekühlt).



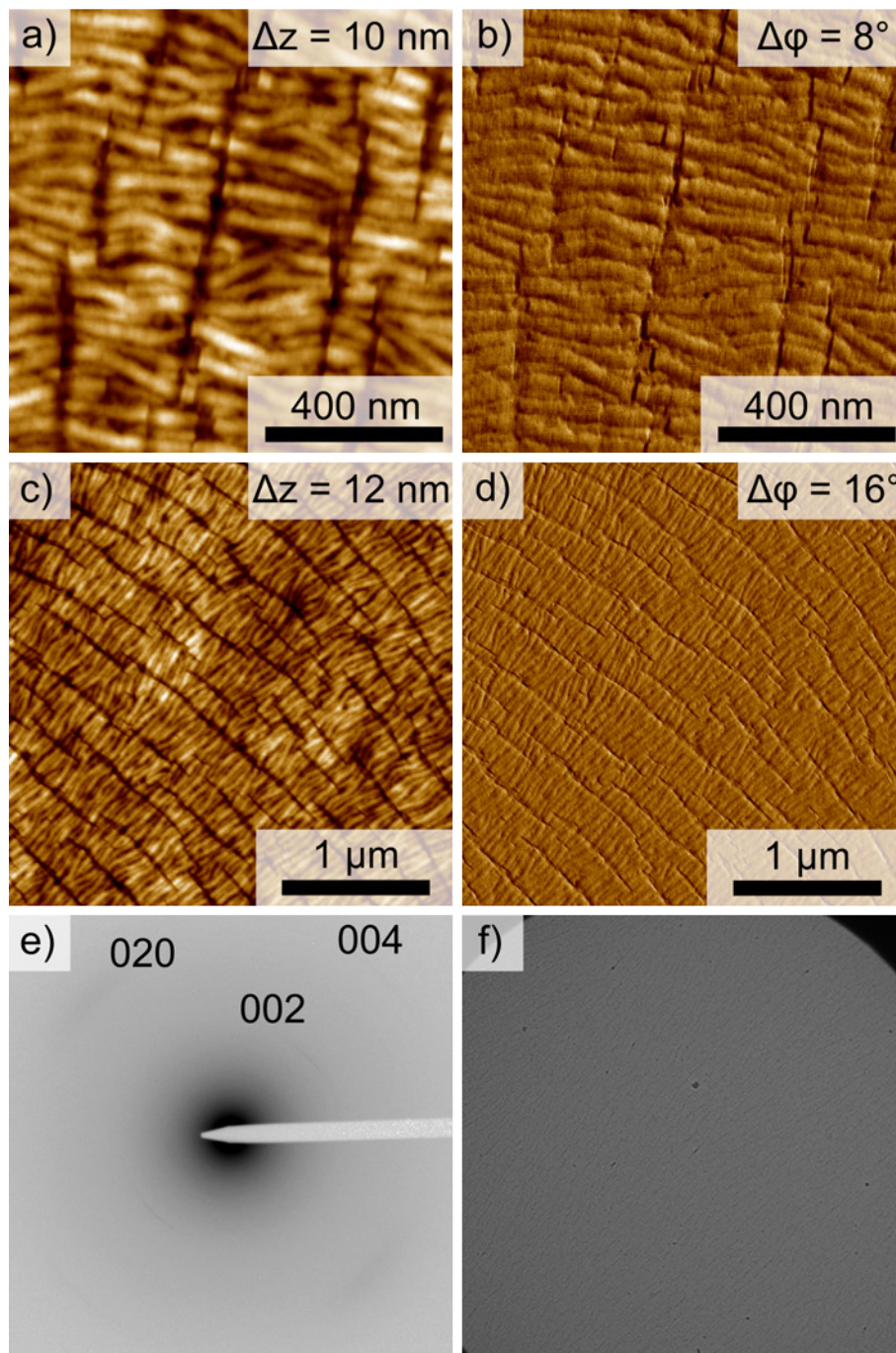
**Abb. A.17:** Ausschnitt (a) und schnelle Fourier Transformation (b) der in Abbildung 1.21 gezeigten AFM Phasenaufnahme eines im  $\text{CS}_2$ -Dampf getemperten P3HT-Films. Der Film wurde bei 92 % Lösungsmitteldampfdruck gelöst und anschließend bei 83 % kristallisiert. Der Ausgangsfilm wurde aus einer 6 mg/ml Toluol-Lösung schleuderbeschichtet.



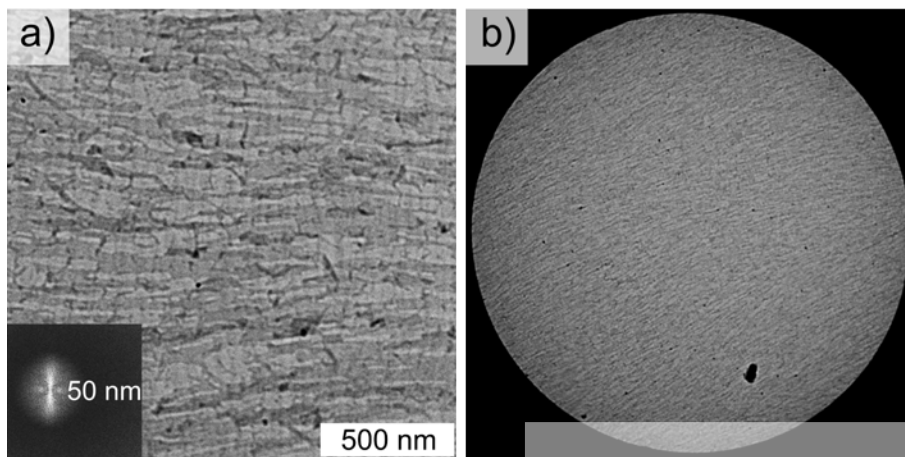
**Abb. A.18:** AFM-Phasenaufnahme eines aus einer 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichteten P(NDI2OD-T2)-Films.



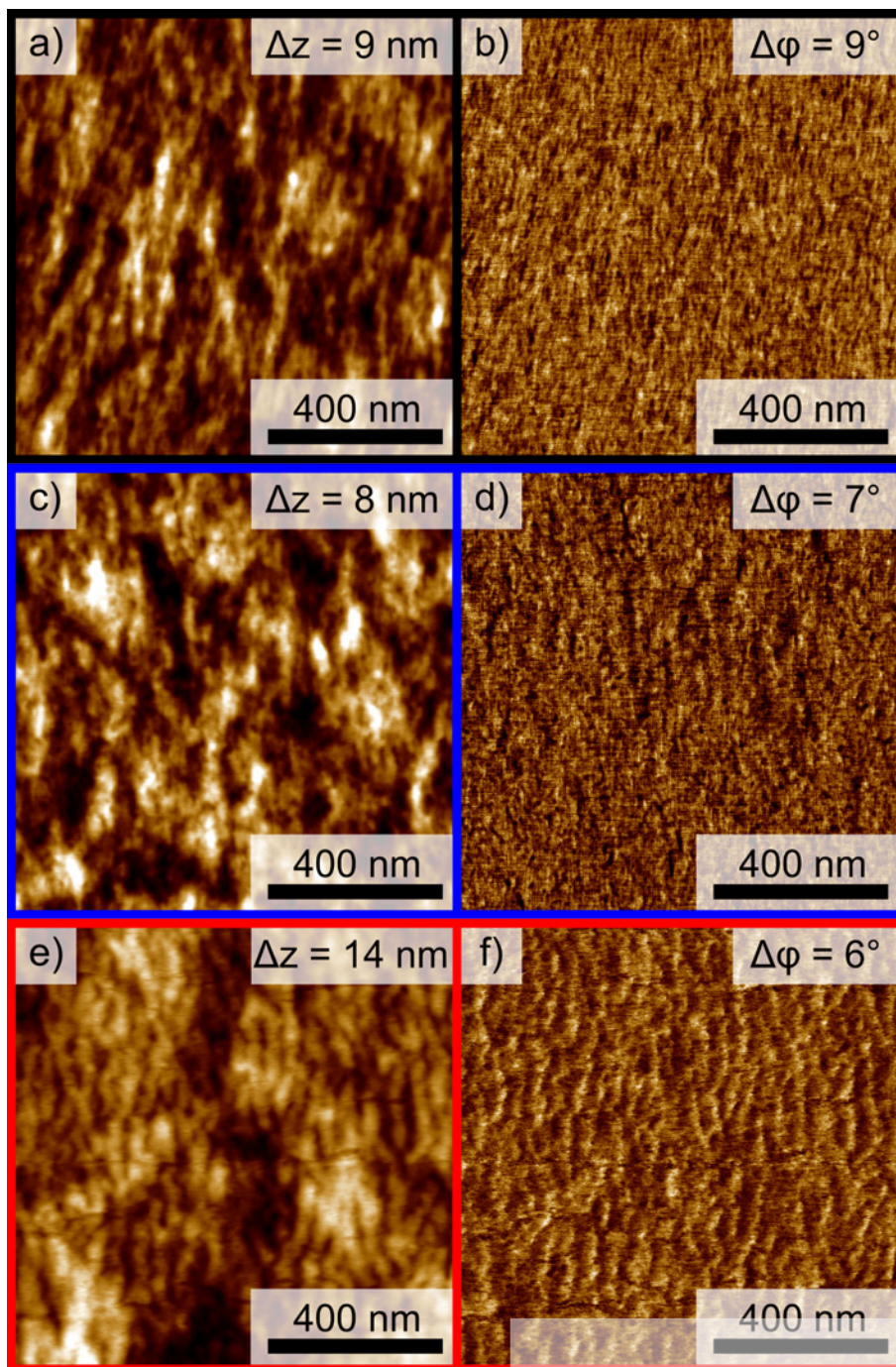
**Abb. A.19:** Morphologie im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $220^\circ\text{C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Filme wurden bei 90%  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollen (Protokoll: 4.12 rot). a + b) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen, c) TEM-Hellfeld-Aufnahme und d) Elektronenbeugungsmuster der Filme.



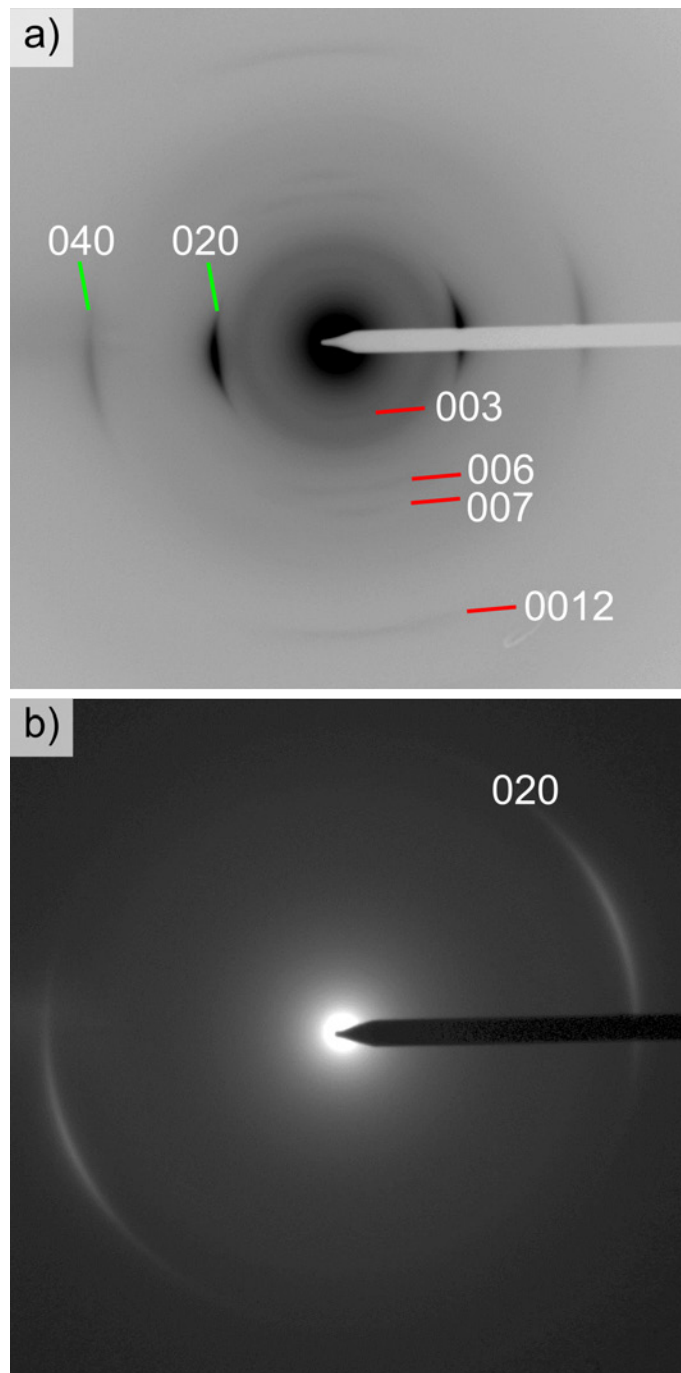
**Abb. A.20:** Morphologie im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $310^\circ\text{C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Filme wurden bei 90%  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollen (Protokoll: 4.12 rot). a - d) AFM Höhen- und Phasenaufnahmen, e) TEM-Elektronenbeugungsmuster und f) defokussiertes Beugungsbild der Filme.



**Abb. A.21:** Morphologie im  $\text{CHCl}_3$ -Dampf und anschließend bei  $310^\circ\text{C}$  getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Die Filme wurden bei 92%  $\text{CHCl}_3$ -Dampf gequollen (Protokoll: 4.12 blau). a) TEM-Hellfeld-Aufnahme und b) defokussierte Elektronenbeugungsaufnahme zu Abbildung 4.19 a). Der Einsatz in a) entspricht der Schnellen Fourier-Transformation der Aufnahme.



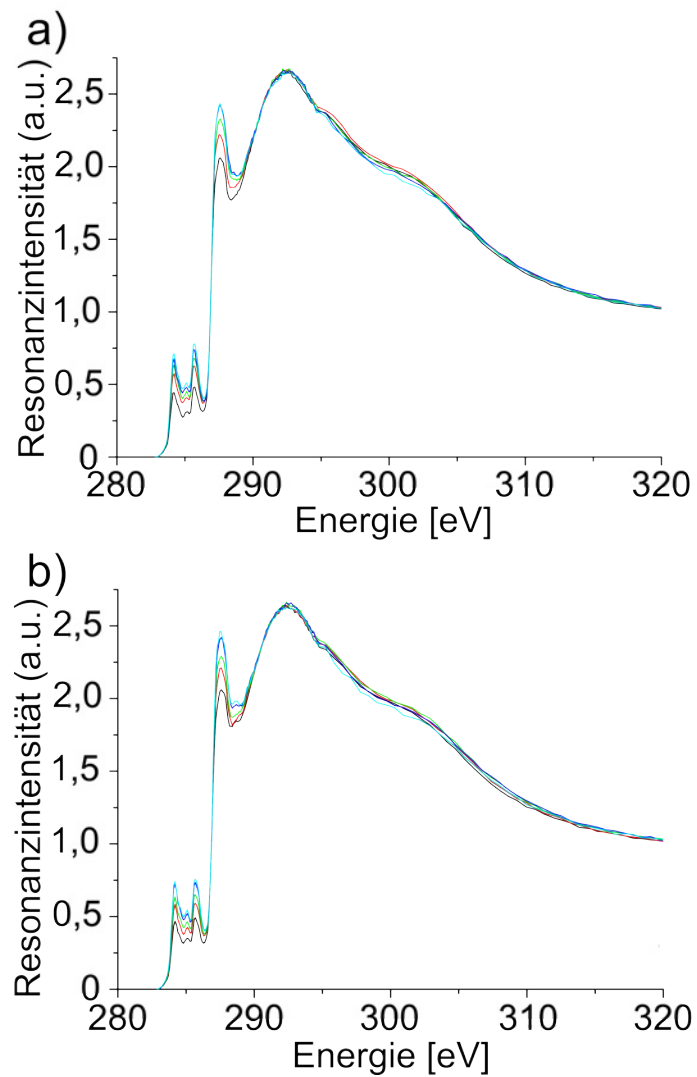
**Abb. A.22:** AFM a), c), e) Höhen- und b), d), f) Phasenaufnahmen aus 3 mg/ml CB-Lösung schleuderbeschichteter a) + b) und bei 220 °C c) + d) bzw. 300 °C e) + f) getempertter P(NDI2OD-T2)-Filme auf ITO-Substraten.



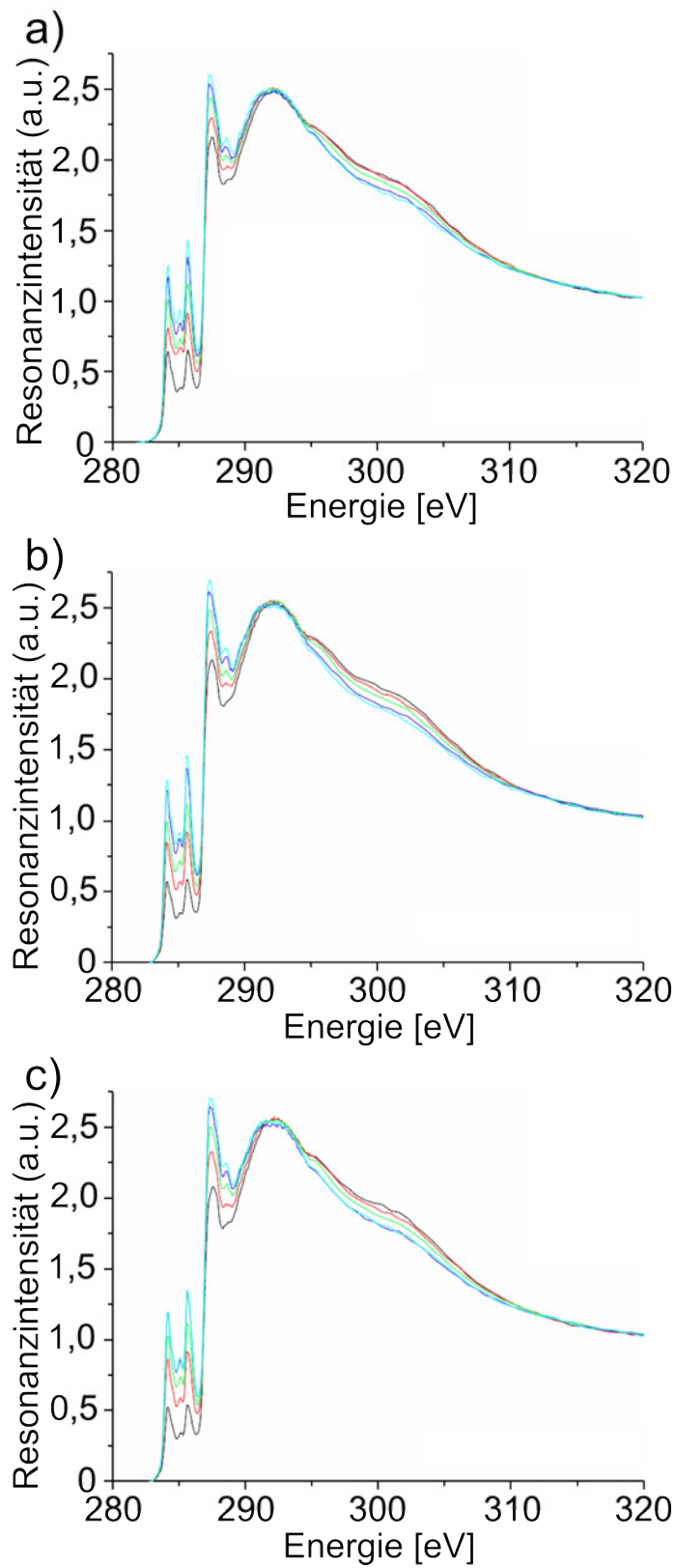
**Abb. A.23:** Morphologie mittels *Mechanical Rubbing* bei 200 °C ausgerichteteter und anschließend bei 300 °C getemperter PDP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) und b) TEM-ED-Muster mit verschiedener Kameralängen des Films. Die Ausgangsfilme wurden aus 8 mg/ml CHCl<sub>3</sub>-Lösung gerakelt.



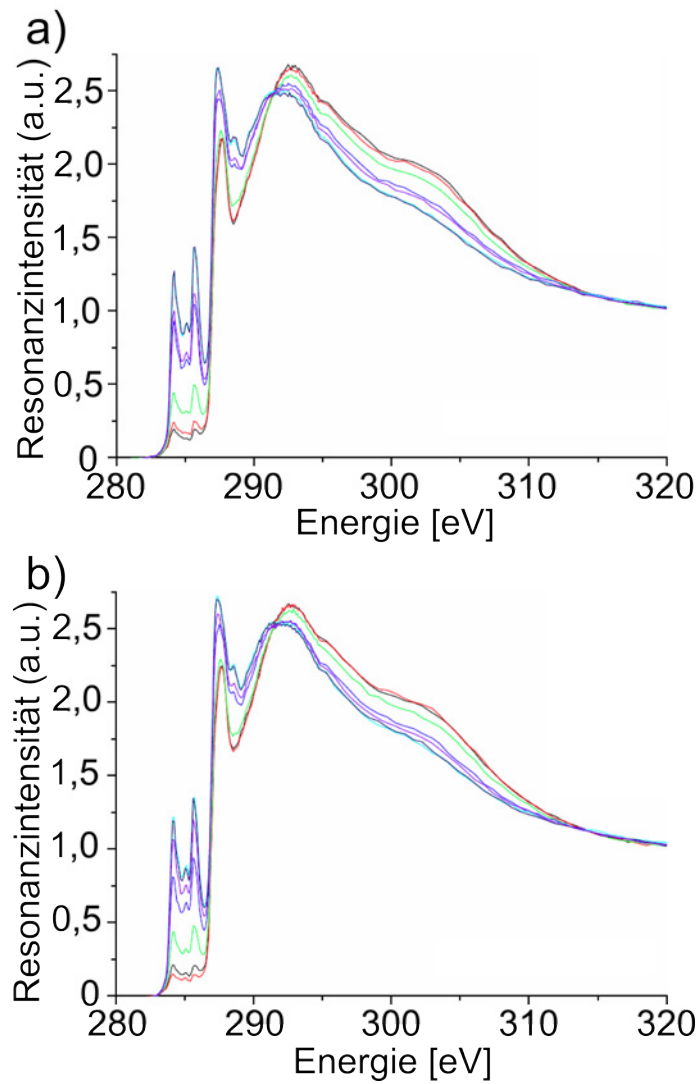
## A.5. NEXAFS-Spektren



**Abb. A.24:** NEXAFS-Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln (20°: schwarz, 40°: rot, 55°: grün, 75°: blau, 90°: türkis) schleuderbeschichteter (3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ ) und bei 220 °C a) bzw. 300 °C b) getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme.

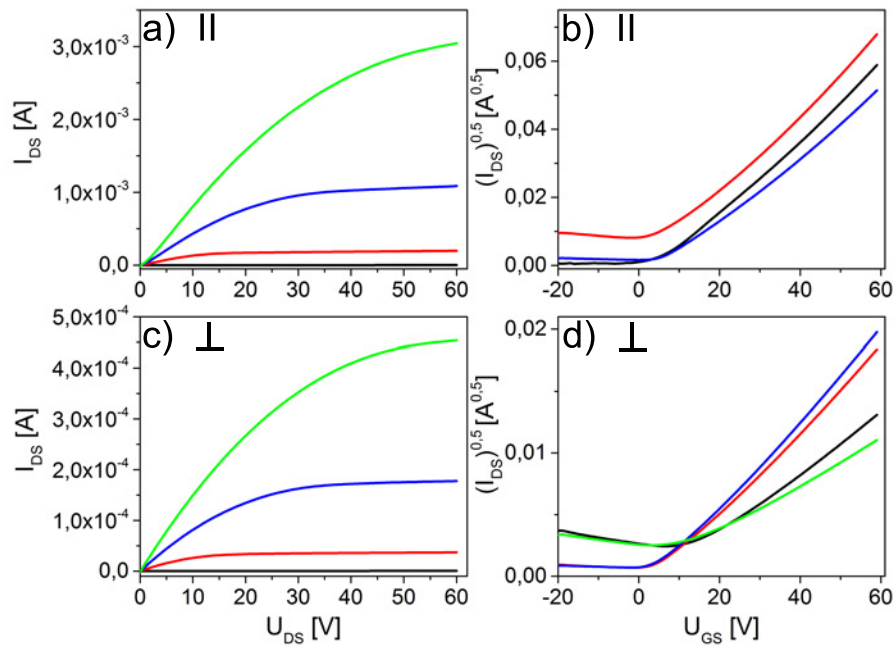


**Abb. A.25:** NEXAFS-Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln (20°: schwarz, 40°: rot, 55°: grün, 75°: blau, 90°: türkis) gerakelter a) (20 mg/ml CB) und anschließend bei 220 °C b) bzw. 300 °C c) getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme.

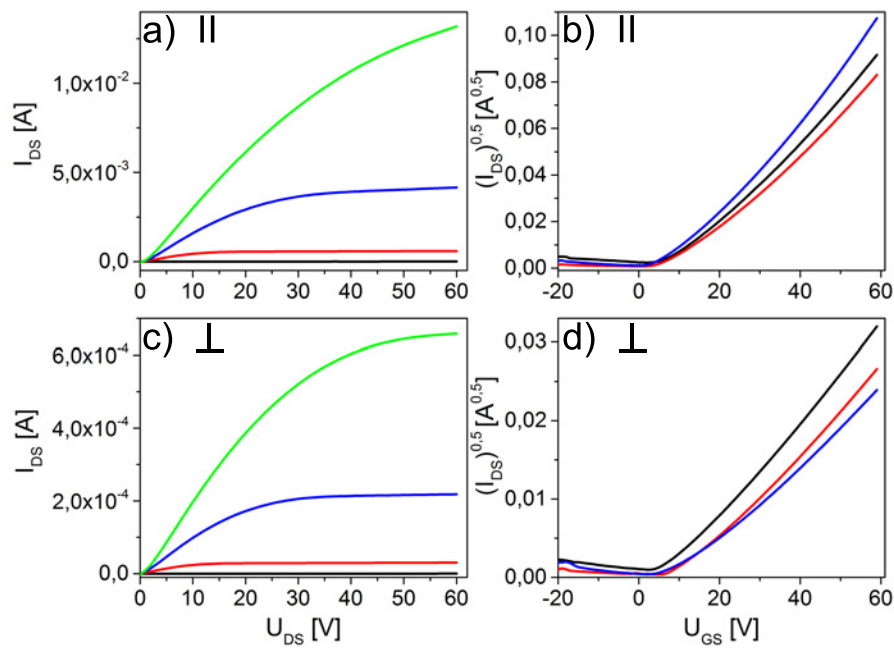


**Abb. A.26:** NEXAFS-Spektren unter verschiedenen Drehwinkeln ( $-20^\circ$ : schwarz,  $0^\circ$ : rot,  $20^\circ$ : grün,  $45^\circ$ : blau,  $70^\circ$ : türkis,  $90^\circ$ : dunkelblau und  $110^\circ$ : violett) gerakelter (20 mg/ml CB) und bei  $220^\circ\text{C}$  a) bzw.  $300^\circ\text{C}$  b) getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. Der Einfallswinkel betrug  $90^\circ$ .

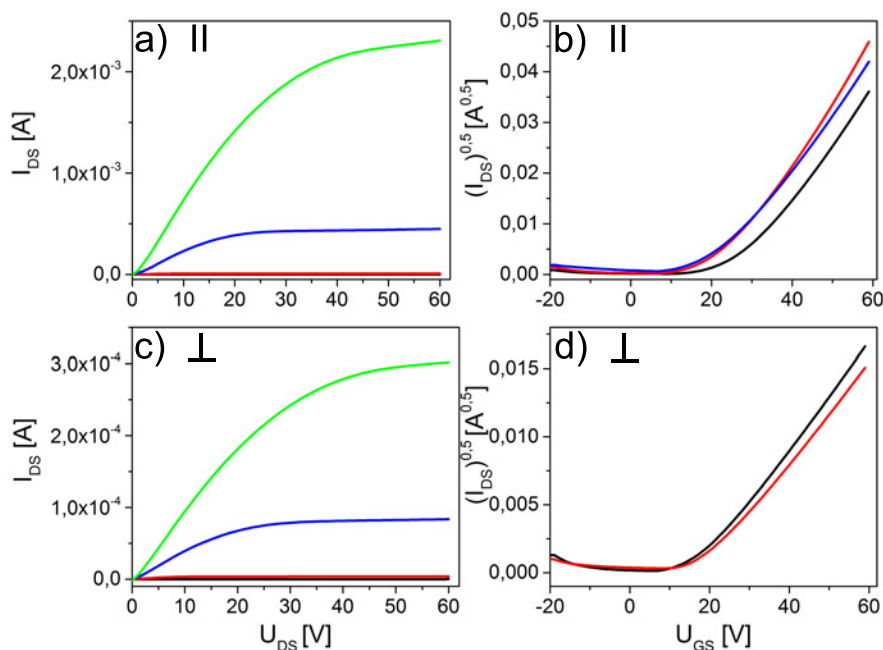
## A.6. Transistormessungen



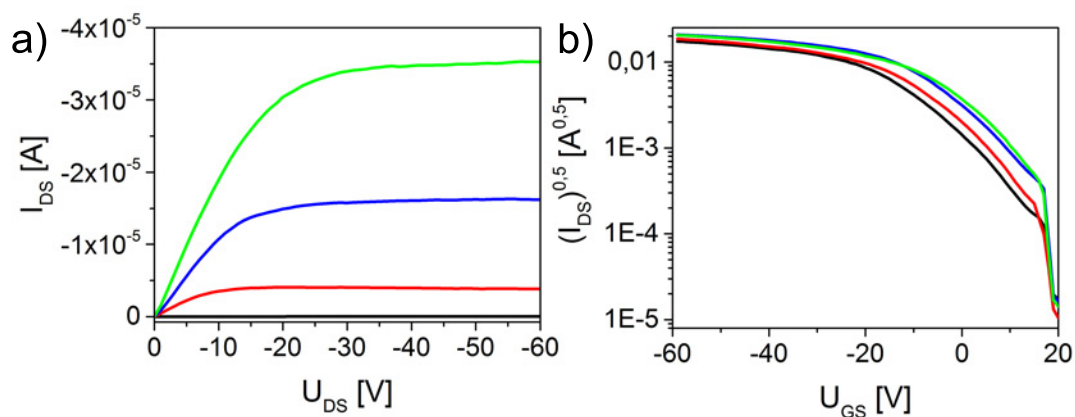
**Abb. A.27:** Transistormessungen ausgerichteter P(NDI2OD-T2)-Filme. a) Ausgangs- und b) Transferkennlinienfelder ( $U_{DS} = 60$  V) für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) entlang (||) des Ladungsträgerkanals. c) Ausgangs- und d) Transferkennlinienfelder für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) senkrecht ( $\perp$ ) des Ladungsträgerkanals. Es sind Ausgangskennlinienfelder exemplarisch für einen Transistor gezeigt ( $U_{GS} = 0$  V: schwarz,  $U_{GS} = 20$  V: rot,  $U_{GS} = 40$  V: blau,  $U_{GS} = 60$  V: grün).



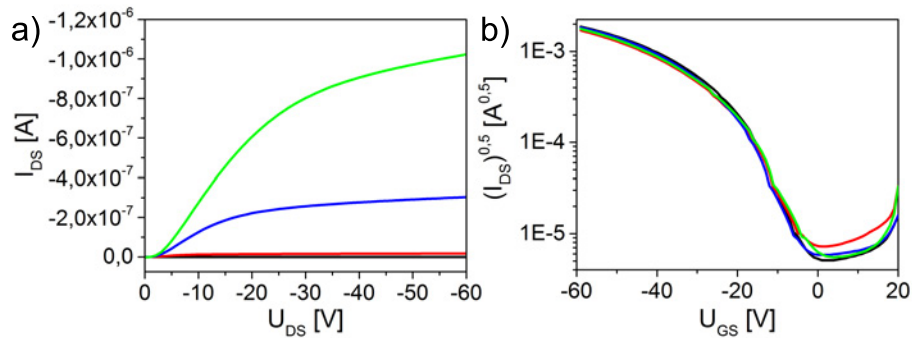
**Abb. A.28:** Transistormessungen ausgerichteter und anschließend bei 220 °C getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. a) Ausgangs- und b) Transferkennlinienfelder ( $U_{DS} = 60 \text{ V}$ ) für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) entlang ( $\parallel$ ) des Ladungsträgerkanals. c) Ausgangs- und d) Transferkennlinienfelder für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) senkrecht ( $\perp$ ) des Ladungsträgerkanals. Es sind Ausgangskennlinienfelder exemplarisch für einen Transistor gezeigt ( $U_{GS} = 0 \text{ V}$ : schwarz,  $U_{GS} = 20 \text{ V}$ : rot,  $U_{GS} = 40 \text{ V}$ : blau,  $U_{GS} = 60 \text{ V}$ : grün).



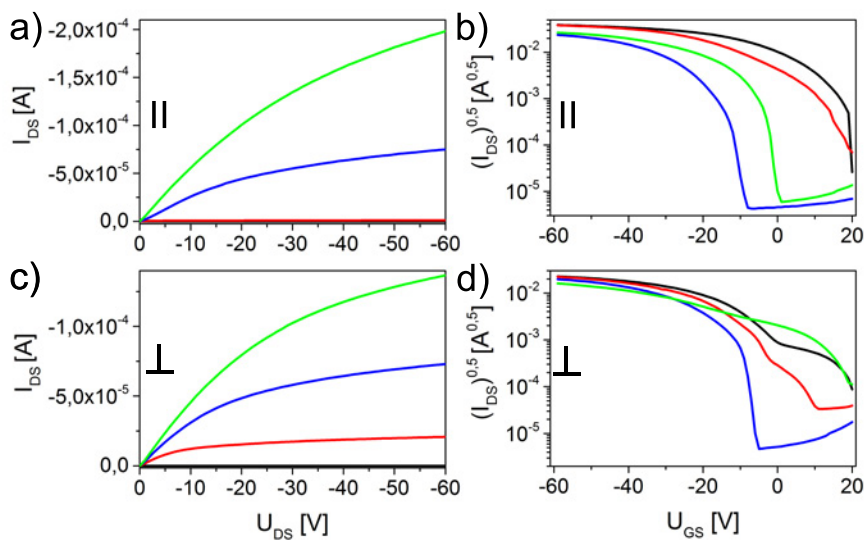
**Abb. A.29:** Transistormessungen ausgerichteter und anschließend bei 300 °C getemperter P(NDI2OD-T2)-Filme. a) Ausgangs- und b) Transferkennlinienfelder ( $U_{DS} = 60$  V) für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) entlang ( $\parallel$ ) des Ladungsträgerkanals. c) Ausgangs- und d) Transferkennlinienfelder für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) senkrecht ( $\perp$ ) des Ladungsträgerkanals. Es sind Ausgangskennlinienfelder exemplarisch für einen Transistor gezeigt ( $U_{GS} = 0$  V: schwarz,  $U_{GS} = 20$  V: rot,  $U_{GS} = 40$  V: blau,  $U_{GS} = 60$  V: grün).



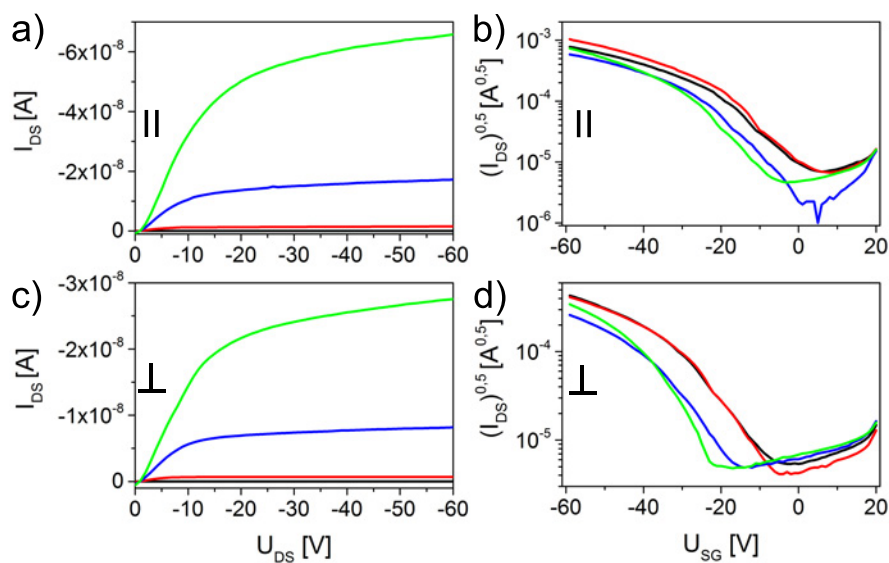
**Abb. A.30:** a) Ausgangs- und b) Transferkennlinienfelder ( $U_{DS} = -60$  V) schleuderbeschichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme (3 mg/ml  $CHCl_3$ ). Die Ausgangskennlinienfelder sind über 4 Transistoren gemittelt ( $U_{GS} = 0$  V: schwarz,  $U_{GS} = -20$  V: rot,  $U_{GS} = -40$  V: blau,  $U_{GS} = -60$  V: grün). Es wurden Transistoren der Kanallänge 20  $\mu$ m verwendet.



**Abb. A.31:** a) Ausgangs- und b) Transferkennlinienfelder ( $U_{DS} = -60\text{ V}$ ) schleuderbeschichteter und anschließend bei  $300\text{ °C}$  getemperter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme ( $3\text{ mg/ml CHCl}_3$ ). Die Ausgangskennlinienfelder sind über 4 Transistoren gemittelt ( $U_{GS} = 0\text{ V}$ : schwarz,  $U_{GS} = -20\text{ V}$ : rot,  $U_{GS} = -40\text{ V}$ : blau,  $U_{GS} = -60\text{ V}$ : grün). Es wurden Transistoren der Kanallänge  $20\text{ }\mu\text{m}$  verwendet.



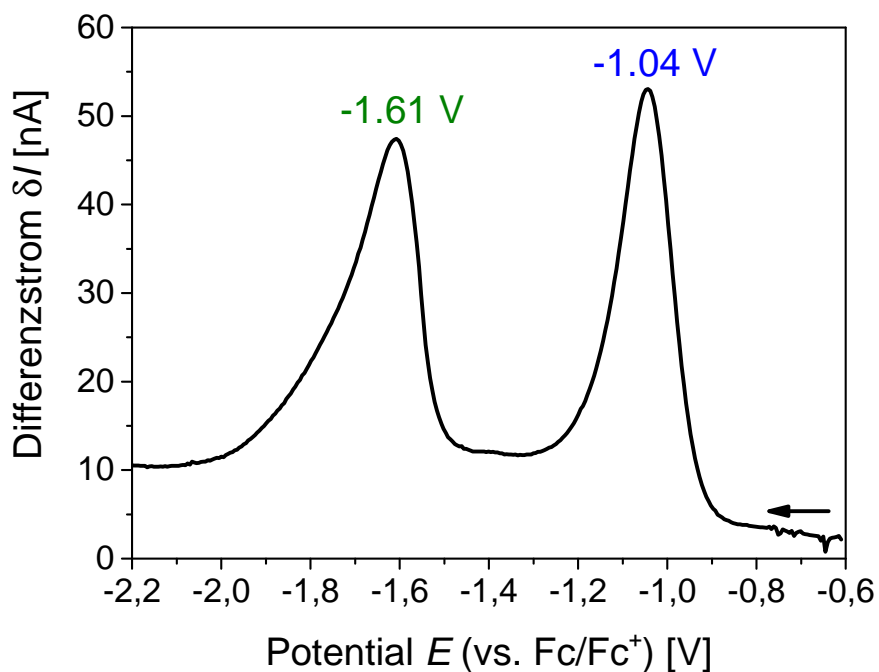
**Abb. A.32:** Transistormessungen ausgerichteter PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) Ausgangs- und b) Transferkennlinienfelder ( $U_{DS} = -60\text{ V}$ ) für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) entlang ( $\parallel$ ) des Ladungsträgerkanals. c) Ausgangs- und d) Transferkennlinienfelder für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) senkrecht ( $\perp$ ) des Ladungsträgerkanals. Die Ausgangskennlinienfelder sind exemplarisch für einen Transistor gezeigt ( $U_{GS} = 0\text{ V}$ : schwarz,  $U_{GS} = -20\text{ V}$ : rot,  $U_{GS} = -40\text{ V}$ : blau,  $U_{GS} = -60\text{ V}$ : grün). Es wurden Transistoren der Kanallängen  $10\text{ }\mu\text{m}$  und  $20\text{ }\mu\text{m}$  verwendet.



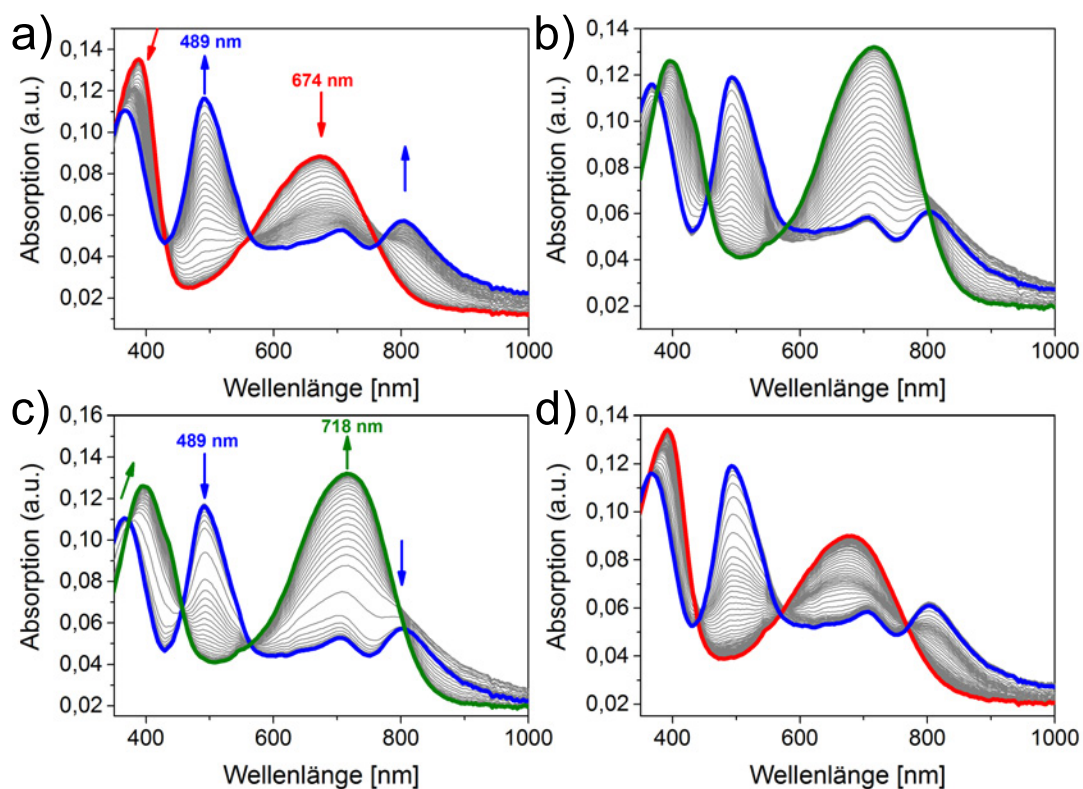
**Abb. A.33:** Transistormessungen ausgerichteter und anschließend bei 300 °C getempert PDPP(6-DO)<sub>2</sub>TT-Filme. a) Ausgangs- und b) Transferkennlinienfelder ( $U_{DS} = -60$  V) für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) entlang (||) des Ladungsträgerkanals. c) Ausgangs- und d) Transferkennlinienfelder für Transistoren mit Beschichtungsrichtung (Kettenrichtung) senkrecht ( $\perp$ ) des Ladungsträgerkanals. Die Ausgangskennlinienfelder sind exemplarisch für einen Transistor gezeigt ( $U_{GS} = 0$  V: schwarz,  $U_{GS} = -20$  V: rot,  $U_{GS} = -40$  V: blau,  $U_{GS} = -60$  V: grün). Es wurden Transistoren der Kanallängen 10  $\mu$ m und 20  $\mu$ m verwendet.



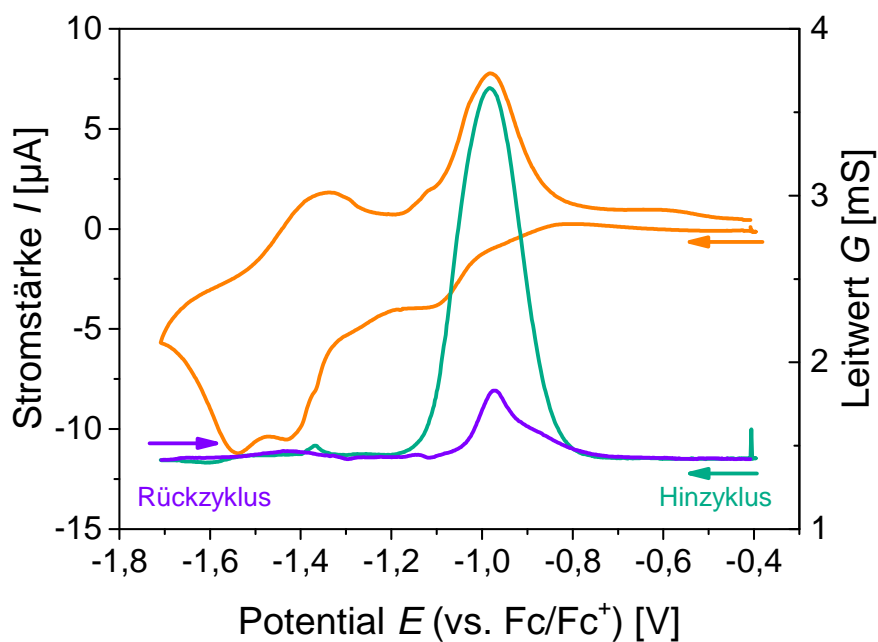
## A.7. Elektrochemische Messungen



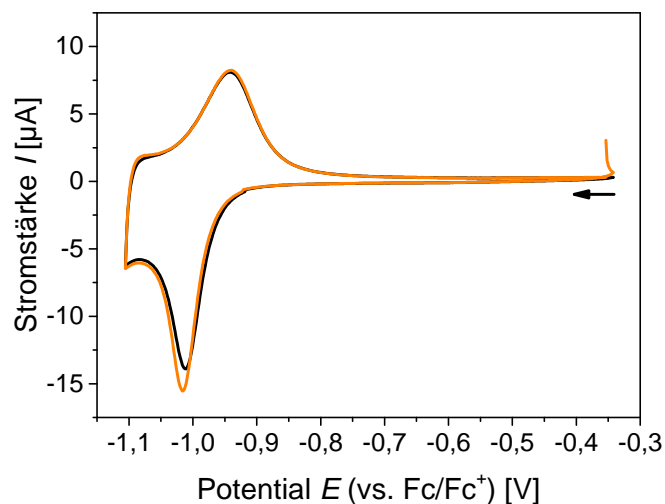
**Abb. A.34:** Differential-Puls-Voltammetriemessung (Modulationsamplitude:  $-0,025$  V) einer 1 mg/ml THF-Lösung des Monomers Br-NDI2OD-T2-Br (Leitsalz: 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ). Der schwarze Pfeil gibt die Messrichtung an. Abbildung mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus D. Trefz et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22760 © 2015 American Chemical Society.



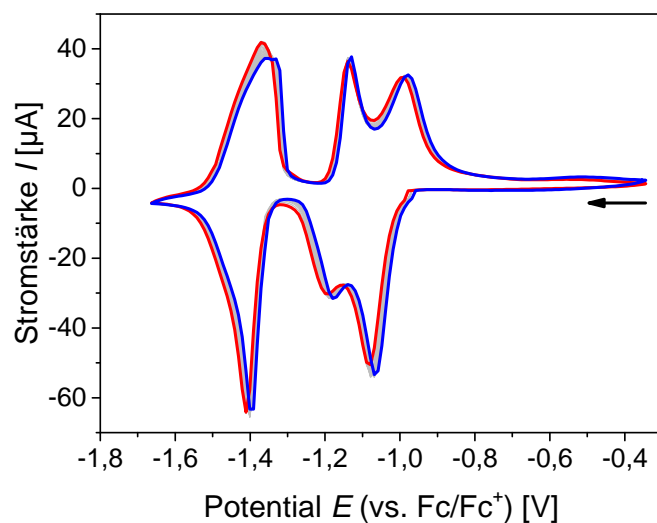
**Abb. A.35:** In-situ UV-vis Spektroelektrochemie eines P(NDI2OD-T2)-Films schleuderbeschichtet aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO und gemessen in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  (2. Zyklus, Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s). Linke Spalte: UV-vis Spektren aufgenommen während der Reduktion im Vorwärtszyklus entsprechend zu Abbildung 5.3 a) - c). Die Farben der Pfeile in Abbildung 5.3 a) entsprechen den Farben der Spektren. Rechte Spalte: UV-vis Spektren aufgenommen während des Rückzyklus (grün:  $-1,77\text{ V}$ , blau:  $-1,2\text{ V}$ , rot:  $-0,37\text{ V}$ ). Die Spektren wurden alle 0,01 V aufgenommen.



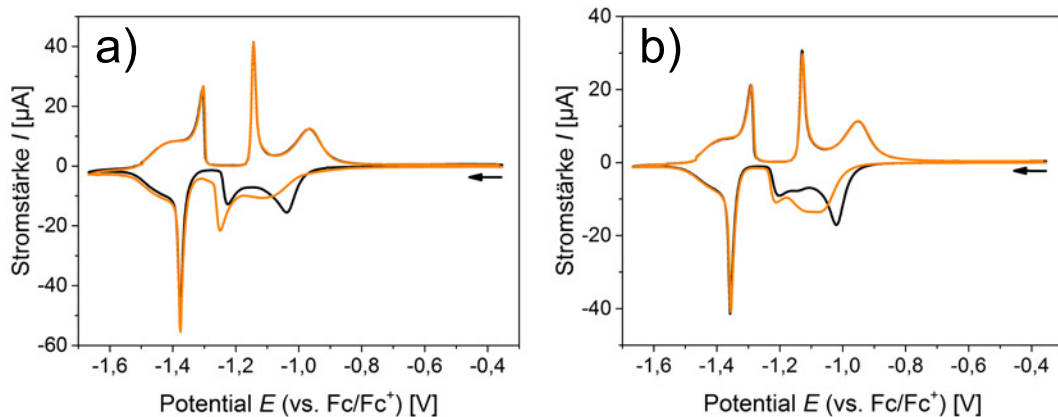
**Abb. A.36:** In-situ Leitwert- (Reduktion: türkis, Reoxidation: violett) und CV- (1. Zyklus, schwarz) Messungen eines P(NDI2OD-T2)-Films auf zwei interdigitierten Platinarbeits Elektroden (Kanallänge: 5  $\mu m$ , Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden: 10 mV). Der Film wurde aus 3 mg/ml  $CHCl_3$ -Lösung hergestellt. Die Messung wurde in 0,1 mM  $NBu_4PF_6/MeCN$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Der hohe Hintergrundstrom des Setups führt zu einem Grundleitwert von ungefähr 1,4 mS. Die Pfeile geben die Messrichtung an.



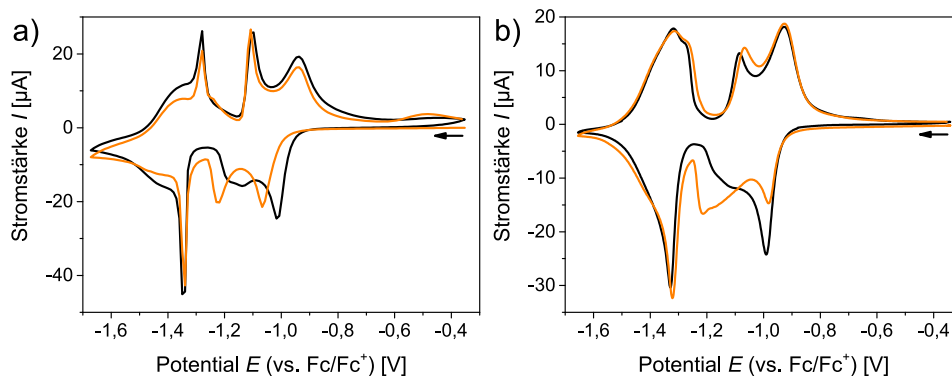
**Abb. A.37:** Die erste Reduktionswelle im Cyclovoltammogramm (1.Zyklus: orange, 2. Zyklus: schwarz) eines P(NDI2OD-T2)-Films aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO. Die Messung wurde in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Die Messrichtung wird durch den Pfeil angegeben.



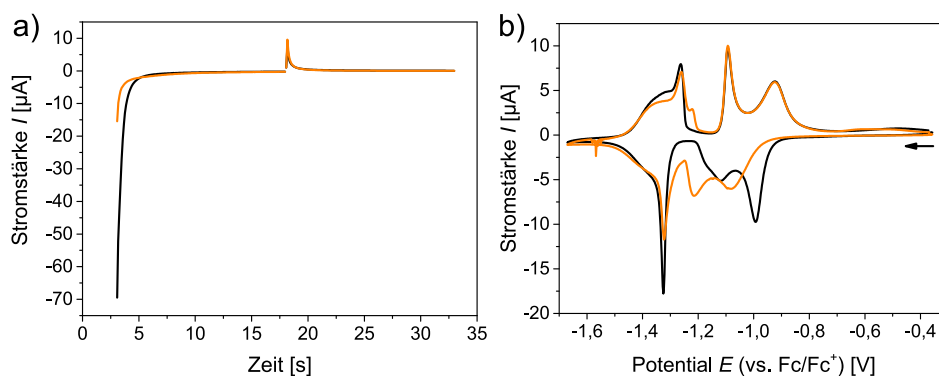
**Abb. A.38:** Multi-Cyclovoltammogramm (3.Zyklus: rot, 25. Zyklus: blau) eines P(NDI2OD-T2)-Films aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO. Die Messung wurde in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s ohne Rühren zwischen zwei Zyklen durchgeführt. Die Messrichtung wird durch den Pfeil angegeben. Abbildung mit Erlaubnis entnommen und modifiziert aus D. Trefz et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22760 © 2015 American Chemical Society.



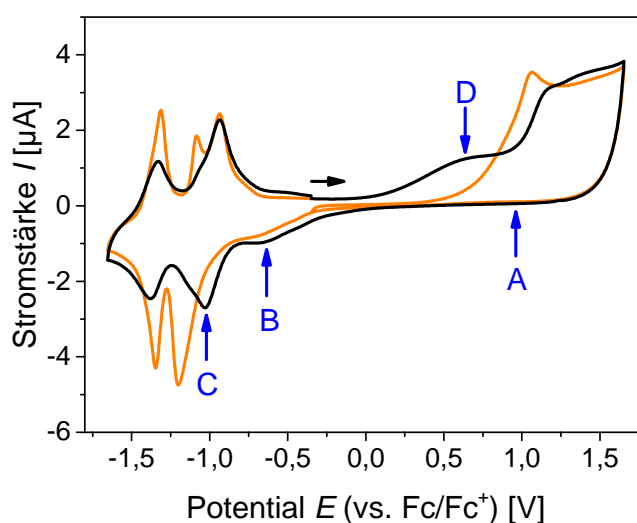
**Abb. A.39:** Cyclovoltammogramme (1.Zyklus: orange, 2. Zyklus: schwarz) eines P(NDI2OD-T2)-Films aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO. a) CV nach Schleuderbeschichtung des Polymerfilms. b) CV des selben Films nach einem Waschschrift in MeCN und anschließendem Trocknen bei 100 °C für 30 min. Die Messungen wurden in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Die Messrichtung wird durch die Pfeile angegeben.



**Abb. A.40:** Cyclovoltammogramme (1.Zyklus: orange, 2. Zyklus: schwarz) verschiedener P(NDI2OD-T2)-Filme. a) Film der Charge „RT-822-1“ aus 3 mg/ml  $\text{CHCl}_3$ -Lösung. b) Film der Charge „N2200“ aus 3 mg/ml CB-Lösung. Die Messungen wurden in 0,1 mM  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Die schwarzen Pfeile geben die Messrichtung an.



**Abb. A.41:** a) Chronoamperometrie und b) CV-Messungen (1.Zyklus: orange, 2. Zyklus: schwarz) eines P(NDI2OD-T2)-Films aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO. Die Chronoamperometriemessungen wurden vor (orange) und nach (schwarz) dem ersten voltammetrischen Zyklus durchgeführt. Es wurde zuerst ein Potential von  $-1,00\text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) für 15 s und anschließend ein Potential von  $0\text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) für 15 s angelegt. Die Messungen wurden in  $0,1\text{ mM}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20\text{ mV/s}$  durchgeführt. Der schwarze Pfeil gibt die Messrichtung an.



**Abb. A.42:** Cyclovoltammogramm von Oxidation und Reduktion (1.Zyklus: orange, 2. Zyklus: schwarz) eines P(NDI2OD-T2)-Films aus 3 mg/ml CB-Lösung auf ITO. Die Messung wurde in  $0,1\text{ mM}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Propylencarbonat}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20\text{ mV/s}$  durchgeführt. Der schwarze Pfeil gibt die Messrichtung an. Indikatoren für die nicht vorhandene Reversibilität der Oxidation: (A) fehlendes Reduktionssignal, (B) neues Signal bei ungefähr  $-0,6\text{ V}$ , (C) Verringerung der Signalintensitäten und (D) neues Signal bei ungefähr  $0,7\text{ V}$ .