Höhergeordnete Phasen smektischer Flüssigkristalle: Struktur und Ladungstransport

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

vorgelegt von

Iris Wurzbach (M. Sc.)

aus Besigheim

Hauptberichter:	Prof. Dr. Frank Gießelmann
Mitberichter:	Prof. Dr. Sabine Ludwigs
Tag der mündlichen Prüfung:	17.05.2021

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2021

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

Albert Einstein

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Höhergeordnete Phasen smektischer Flüssigkristalle: Struktur und Ladungstransport“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Besigheim, den 15.03.2021

Iris Wurzbach

Publikationen

Die vorliegende Dissertation wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Frank Gießelmann am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Sie entstand in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Sabine Ludwigs am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart.

Einzelne Aspekte dieser Arbeit wurden in Posterbeiträgen und Vorträgen auf nationalen und internationalen Tagungen sowie in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

„Photoconductivity in higher ordered smectic phases", I. Wurzbach, F. Giesselmann, 42. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Stuttgart (Deutschland), **2015**.

„Investigation of electronic charge transport properties in liquid crystals with higher ordered smectic phases", I. Wurzbach, C. Rothe, K. Bruchlos, S. Ludwigs, F. Giesselmann, 1st Joint Conference of the British and German Liquid Crystal Societies, Edinburgh (Großbritannien), **2016**.

„Higher ordered smectic liquid crystals as semiconductors in organic field-effect transistors", I. Wurzbach, C. Rothe, K. Bruchlos, S. Ludwigs, F. Giesselmann, 2nd Joint German British Liquid Crystal Conference, Würzburg (Deutschland), **2017**.

"Higher ordered smectic liquid crystals in cylindrical nanoconfinement", I. Wurzbach, C. Rothe, S. Ludwigs, F. Giesselmann, Luxemburg (Luxemburg), **2018**.

Publikationen

“Shear alignment and 2D charge transport of tilted smectic liquid crystalline phases – XRD and FET studies”, I. Wurzbach, C. Rothe, K. Bruchlos, S. Ludwigs, F. Giesselmann, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2615-2624.

„Tuning liquid crystalline phase behaviour in columnar crown ethers by sulfur substituents”, J. Kirres, K. Schmitt, I. Wurzbach, F. Giesselmann, S. Ludwigs, M. Ringenberg, A. Ruff, A. Baro, S. Laschat, *Organic Chemistry Frontiers* **2017**, *4*, 790-803.

„Discotic liquid crystals“, T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 1139-1241.

Danksagung

Ich möchte mich zuerst bei Prof. Dr. Frank Gießelmann für die Überlassung dieses interessanten Themas bedanken. Weiterhin möchte ich ihm für die gute wissenschaftliche Betreuung, die hervorragende fachliche Hilfestellung und die Möglichkeit an verschiedenen nationalen und internationalen Tagungen teilzunehmen danken. Weiterer Dank geht an Prof. Dr. Sabine Ludwigs für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Dr. Sabine Laschat für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich möchte mich auch bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Christina Abele, Inge Blankenship, Andreas Bogner, Gabriele Bräuning, Johanna Bruckner, Sonja Dieterich, Clarissa Dietrich, Christian Häge, Marc Harjung, Benjamin Hughes, Stefan Jagiella, Frank Jenz, Nadia Kapernaum, Friederike Knecht, Sebastian Marino, Carsten Müller, Christian Schlick, Florian Schörg, Peter Staffeld und Boris Tschertsche für das angenehme Arbeitsklima, die guten Hilfestellungen, die angeregten Diskussionen und die tolle Integration bedanken. Ein besonderer Dank gilt auch meiner Bachelorin Carolin Rieg.
Für das Korrekturlesen, die konstruktive Kritik und viele Verbesserungsvorschläge danke ich Clarissa Dietrich, Friederike Knecht und Carsten Müller.
Ebenfalls Dank geht an Christian Rothe, Daniel Trefz und Kirsten Bruchlos aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Ludwigs (Institut für Polymer Chemie, Universität Stuttgart) für die Synthese der Materialien, die Durchführung von Cyclovoltammetrie-Messungen und die Mitarbeit an den Publikationen.
Ein großes Dankeschön geht an Boris Tschertsche und Benjamin Hughes für die Unterstützung bei verschiedenen elektronischen Problemen und an Gabriele Bräuning für die Durchführung der DSC Messungen, sowie allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten, den chemisch-technischen Assistentinnen und den Sekretärinnen für die Hilfen bei allen möglichen Problemen.
Zu guter Letzt will ich meiner Familie, meinem Bruder, meinem Freund und allen meinen Freunden für den Rückhalt und die Unterstützung während der ganzen Zeit danken, ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Flüssigkristalle 1

1.2 Struktur flüssigkristalliner Phasen kalamitischer Mesogene 3

1.2.1 Fluide flüssigkristalline Phasen 3

1.2.2 Höhergeordnete und kristalline smektische Phasen 4

1.3 Struktur flüssigkristalliner Phasen diskotischer Mesogene 6

1.4 Flüssigkristalle als organische Halbleiter 10

1.4.1 Ladungstransport in Flüssigkristallen 10

1.4.2 Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit 17

2 Zielsetzung **23**

3 Experimentelle Methoden **25**

3.1 Strukturuntersuchungen 25

3.1.1 Polarisationsmikroskopie 25

3.1.2 Registrierende Differentialkalorimetrie 27

3.1.3 Röntgenstreuung 28

3.1.4 Molecular Modelling 34

3.2 Elektronische Eigenschaften 35

3.2.1 Cyclovoltammetrie 35

3.2.2 Impedanzspektroskopie 38

3.2.3 Feldeffekt-Transistor 42

4 Ergebnisse und Diskussion **49**

4.1 Charakterisierung höhergeordneter smektischer Flüssigkristalle 49

4.1.1 Terthiophene 49

4.1.2 Terphenyle 58

4.1.3 Vergleich und Fazit 71

4.2 Ladungstransportmessungen mit dem Feldeffekt-Transistor 74

4.2.1 Probenpräparation 74

4.2.2 Einfluss von Verunreinigungen 81

4.2.3 Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit 83

4.2.4 Temperaturabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten 90
4.2.5 Die „in-plane“ Anisotropie 93
4.2.6 Resumé 98
4.3 Orientierung von smektischen Phasen in zylindrischen Poren 99
4.3.1 Probenpräparation 99
4.3.2 Strukturuntersuchungen 100
4.3.3 Elektrische Leitfähigkeit 107

5 Zusammenfassung 115

6 Summary 119

7 Literaturverzeichnis 123

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscopy)
B	B Phase (soft crystal)
Col_h	kolumnare hexagonale Phase
Col_r	kolumnare rechtwinklige Phase
Col_{ob}	kolumnare schiefwinklige Phase
CV	Cyclovoltammetrie
D	Drain-Elektrode
D_L	diskotische lamellare Phase
DPV	Differentielle Pulsvoltammetrie
DSC	Registrierende Differentialkalorimetrie
E	E Phase (soft crystal)
FET	Feldeffekt-Transistor
FT	Fourier Transformation
G	G Phase (soft crystal)
G	Gate-Elektrode
H	H Phase (soft crystal)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
Iso	isotrope flüssige Phase
ITO	Indiumzinnoxid
J	J Phase (soft crystal)
K	K Phase (soft crystal)
LC	Flüssigkristall (engl. Liquid Crystal)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
N	nematische Phase
OFET	organischer Feldeffekt-Transistor
PC-TRMC	engl. Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity
POM	Polarisationsmikroskopie
S	Source-Elektrode
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung

SmA	smektische A Phase
SmB_{hex}	smektische hexatische B Phase
SmC	smektische C Phase
SmF	smektische F Phase
SmI	smektische I Phase
ToF	Time-of-Flight
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung

Lateinische Symbole

Symbol	**Bedeutung**
A	Fläche
a	eindimensionaler Teilchenabstand
a	Gitterparameter der Elementarzelle
B	magnetisches Feld
b	Gitterparameter der Elementarzelle
$\mathbf{c}$	Richtung der Direktorneigung
C	Kapazität
d	smektische Schichtdicke
d	Abstand
d_{intra}	inter-molekularer Abstand innerhalb der smektischen Schicht
E	Extinktion
E	elektrisches Feld
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_A	Aktivierungsenergie
E_F	Fermi-Niveau
ΔE	Modulationsamplitude
f	Frequenz
$f(\mathbf{q})$	Formfaktor
$g(\mathbf{r})$	Paarkorrelationsfunktion
ΔH	Phasenumwandlungsenthalpie

I	Stromstärke
I	Intensität
$\mathbf{k}$	smektische Schichtnormale
$\mathbf{k}$	Wellenvektor
L	Kanallänge des Transistors
$\mathbf{n}$	Direktor
n	Streuordnung
N	Anzahl der Moleküle
$\mathbf{q}$	Streuvektor
$\mathbf{r}$	dreidimensionaler Teilchenabstand
R	Ohm'scher Widerstand
$S(\mathbf{q})$	Strukturfaktor
T	Temperatur
U	Spannung
V	Streuvolumen
v	Geschwindigkeit
W	Kanalbreite des Transistors
Z	Impedanz

Griechische Symbole

Symbol	**Bedeutung**
λ	Wellenlänge
ξ	Korrelationslänge
θ	Tiltwinkel
θ_{diff}	Beugungswinkel
φ	Austrittsarbeit
Φ	Drehwinkel
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit, Mobilität
χ	Azimuthwinkel
σ	Leitfähigkeit

1 Einleitung

1.1 Flüssigkristalle

Der flüssigkristalline Zustand wird als der vierte Aggregatzustand bezeichnet und ist zwischen dem festen und dem flüssigen Aggregatzustand einzuordnen (Abbildung 1.2).[1] Flüssigkristalle sind heutzutage ein kaum wegzudenkender Bestandteil unseres täglichen Lebens in Form von Flüssigkristall-Bildschirmen (kurz: LCDs, engl. für liquid crystals displays). Umso erstaunlicher ist es, dass, seit Otto Lehmann 1889 den Begriff „Flüssigkristall" geprägt hat,[2] auch in der heutigen Zeit flüssigkristalline Materialien oft als Exoten gelten. Durch ihre Strukturvielfalt und ihre besonderen physikalischen Eigenschaften eignen sie sich jedoch für viele weitere potentielle Anwendungsbereiche und stehen demnach auch weiterhin im Blickpunkt der wissenschaftlichen Forschung. Die bekanntesten Vertreter sind die thermotropen Flüssigkristalle. Die molekularen Bausteine thermotroper Flüssigkristallphasen sind die sogenannten Mesogene: Moleküle oder Aggregate von Molekülen mit einer stark anisometrischen Gestalt. So gibt es hauptsächlich stäbchenförmige (kalamitische) und scheibchenförmige (diskotische) Mesogene (Abbildung 1.1). Es sind jedoch auch andere Formen wie z. B. bananenförmige und brettförmige (sanidische) Mesogene bekannt.[3,4]

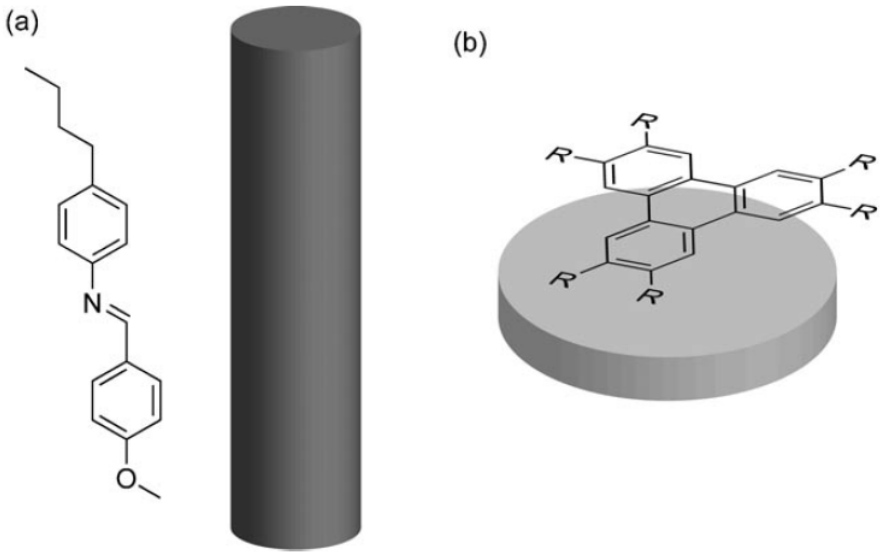


Abbildung 1.1 Chemische Struktur eines a) kalamitischen und b) diskotischen Mesogens mit ihrer effektiven Molekülgestalt als Stäbchen oder Scheibe.[5]

Die häufigsten Vertreter, die kalamitische Mesogene, bestehen meist aus einem starren aromatischen Kern mit in der Regel zwei terminalen Alkylketten. Alle thermotropen Flüssigkristalle bilden bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen aus. Diese sogenannten Mesophasen unterscheiden sich voneinander durch ihre molekulare Ordnung und die davon abhängigen Eigenschaften. Laut Definition besitzen flüssigkristalline Phasen mindestens eine Orientierungsfernordnung aufgrund der Formanisometrie der Mesogene.[6] Dies führt zur Richtungsabhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften (wie z. B. der Doppelbrechung). Hinzu können eine eindimensionale (smektische) oder zweidimensionale (kolumnare) Positionsfernordnung kommen. Dies unterscheidet Flüssigkristalle einerseits von Kristallen mit dreidimensionaler Positionsfernordnung, sowie anderseits von gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten ohne jede Fernordnung. Flüssigkristalle sind aufgrund der fehlenden dreidimensionalen Positionsfernordnung fließfähig. Die Verbindung aus anisotropen Eigenschaften und Fluidität zeichnet alle flüssigkristallinen Phasen aus.

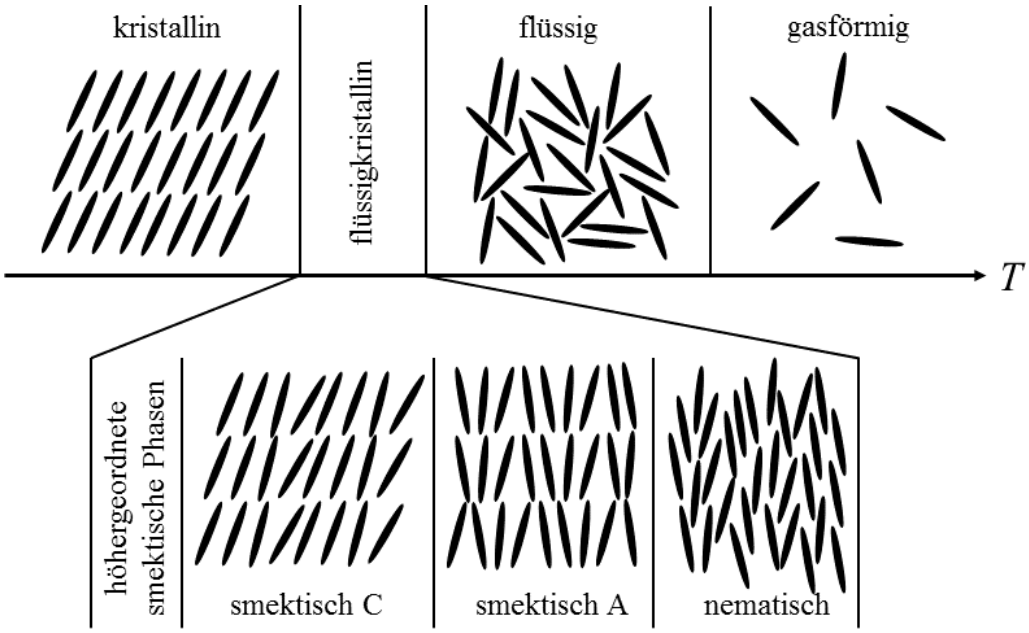


Abbildung 1.2 Übersicht über die auftretenden Aggregatzustände von kalamitischen Flüssigkristallen (fest, flüssigkristallin, flüssig und gasförmig) mit verschiedenen flüssigkristallinen Phasen zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand.[7]

Außer den thermotropen Flüssigkristallen gibt es noch lyotrope, amphotrope und barotrope Flüssigkristalle.[4] Die Phasenabfolge lyotroper flüssigkristalliner Phasen hängt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur maßgeblich von der Konzentration der Mesogene in

einem isotropen Lösemittel ab. Mesogene Bausteine von lyotropen Flüssigkristallen können Mizellen und Lamellen aus amphiphilen Molekülen (mizellare lyotrope LCs), Nanopartikel (kolloidale lyotrope LCs) oder Makromoleküle wie z. B. DNA (polymere lyotrope LCs) sein.[8] Bei den barotropen Flüssigkristallen hängt die Bildung von flüssigkristallinen Phasen maßgeblich vom Druck ab, während amphotrope Flüssigkristalle in der Lage sind sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen auszubilden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich thermotrope flüssigkristalline Phasen kalamitischer Mesogene untersucht, weshalb im Folgenden nur auf die Struktur dieser Flüssigkristalle näher eingegangen wird.

1.2 Struktur flüssigkristalliner Phasen kalamitischer Mesogene

1.2.1 Fluide flüssigkristalline Phasen

In achiralen Flüssigkristallen aus kalamitischen Mesogenen können in Abhängigkeit von der Temperatur eine nematische und verschiedene smektische Phasen auftreten. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bildet sich unterhalb der sogenannten Klärtemperatur eine langreichweitige Orientierungsfernordnung der molekularen Längsachsen. Diese Vorzugsrichtung wird Direktor **n** genannt und entspricht der optischen Achse des Mediums. In der nematische Phase (N) sind die Mesogene mit ihren Längsachsen zwar entlang **n** angeordnet, jedoch sind die Molekülschwerpunkte wie in einer gewöhnlichen Flüssigkeit verteilt (Abbildung 1.3 rechts). Die nematische Phase besitzt somit nur eine Orientierungsfernordnung, sowie eine Positionsnahordnung und ist im Allgemeinen sehr fließfähig.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung können eine oder mehrere smektische Phasen auftreten, die sich von der nematischen Phase dadurch unterscheiden, dass sich zusätzlich zur Ausrichtung der Moleküllängsachsen entlang **n** eine eindimensionale Translationsfernordnung ausbildet, was zu einer Schichtstruktur führt. Bei der uniaxialen smektischen A Phase (SmA) sind die Moleküllängsachsen im Mittel senkrecht zur Schichtnormalen **k** angeordnet, wodurch die smektische Schichtdicke im einfachsten Falle in etwa der Moleküllänge entspricht (Abbildung 1.3 Mitte). Bei der biaxialen smektischen C Phase (SmC) sind die Moleküle zur Schichtnormalen **k** geneigt, wodurch zwischen **n** und **k** der Tiltwinkel θ auftritt

(Abbildung 1.3 links). Durch die Neigung kommt es in der Regel zu einer Schrumpfung der smektischen Schichtdicke *d* gegenüber der SmA Phase um den Faktor cos(θ). Ausnahmen hierzu bilden die sogenannten DeVries-Flüssigkristalle, bei denen die Schichtdicke am Phasenübergang SmA zu SmC gleich bleibt.[9–11] Diese zwei smektischen Phasen weisen innerhalb der Schichten keine Positionsfernordnung der Moleküle auf und können somit als zweidimensionale Flüssigkeiten aufgefasst werden.

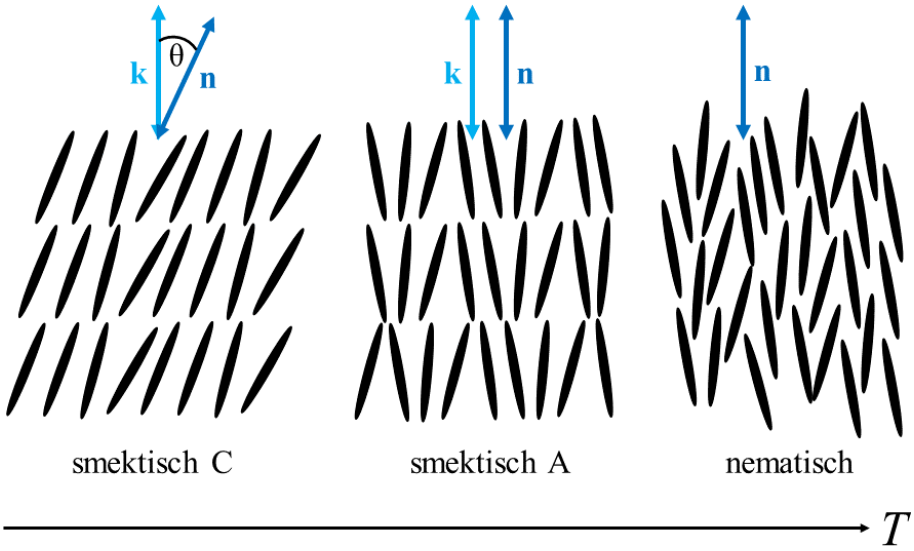


Abbildung 1.3 Schematische Abbildung der Struktur fluider Flüssigkristallphasen (SmC, SmA und N) mit steigender Temperatur. Bei der SmC Phase schließen der Direktor **n** und die smektische Schichtnormale **k** den Tiltwinkel θ ein.[7]

1.2.2 Höhergeordnete und kristalline smektische Phasen

Neben den drei bereits beschriebenen Phasen mit hoher Fluidität können mit sinkender Temperatur weitere höhergeordnete smektische Phasen auftreten. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass zusätzlich zur eindimensionalen Translationsfernordnung auch innerhalb der Schichten eine lokale Positionsordnung der Molekülschwerpunkte auftritt. Die Phasenabfolge aller möglichen auftretenden höhergeordneten flüssigkristallinen Phasen mit sinkender Temperatur ist SmB_{hex}-SmI-B-SmF-J-G-E-K-H.[3]

SmB_{hex}, SmI und SmF sind höhergeordnete smektische Flüssigkristallphasen und werden als hexatisch bezeichnet, da sie innerhalb der Schichten eine zweidimensionale Bindungsorientierungsfernordnung hexagonaler Art besitzen.[12] Hierbei besitzt ein Mesogen insgesamt sechs Nachbarn, die zusammen ein lokales Hexagon bilden. Entfernte Hexagone haben zwar die gleiche Orientierung, ihre Positionen sind jedoch nicht auf einem hexagonalen Kristallgitter festgelegt, was die hexagonale Bindungsorientierungsfernordnung von einer echten 2D-Positionsfernordnung unterscheidet. Bei der SmB_{hex} Phase sind die Moleküle parallel zur smektischen Schichtnormalen **k** angeordnet (Abbildung 1.4). Bei SmI und SmF sind die Mesogene zur Schichtnormalen um den Tiltwinkel θ geneigt. Sie unterscheiden sich durch die Richtung der Neigung in der lokalen hexagonalen Anordnung. Bei der SmI Phase sind die Moleküle in Richtung des nächsten Nachbarn im Hexagon getiltet, während bei der SmF Phase die Moleküle in Richtung des übernächsten Nachbarn geneigt sind (Abbildung 1.4).

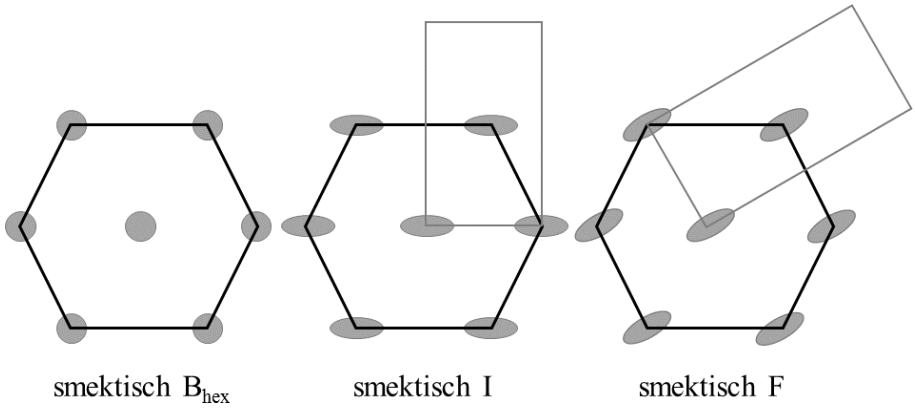


Abbildung 1.4 Schematische Aufsicht auf die Schichten höhergeordneter smekt. Phasen (SmB_{hex}, SmI und SmF). Hierbei sind geneigte Mesogene in der Projektion als Ellipsen dargestellt.

Die übrigen Phasen (B, J, G, E, K und H) werden „soft crystals“ genannt und sind die nächst höheren Art-Verwandten der SmB_{hex}, SmF und SmI Phasen. Sie besitzen Positionsfernordnung innerhalb der smektischen Schichten, wobei die Molekülschwerpunkte feste Gitterplätze einnehmen. Die einzelnen smektischen Schichten haben jedoch keine Positionsfernordnung untereinander und können gegeneinander verschoben werden. Somit besitzen diese Phasen nur eine zwei- und keine dreidimensionale Positionsfernordnung. Da solche soft crystal Phasen den kristallinen Phasen sehr ähnlich sind, waren sie in der bisherigen Flüssigkristallforschung von nicht so zentralem Interesse, sodass ihre genauen Eigenschaften bislang nur wenig erforscht sind. Zur besseren Übersicht der Struktur der höhergeordneten

Phasen und der soft crystals, sind in Tabelle 1.1 die Eigenschaften und die Art der Anordnung der Mesogene innerhalb der smektischen Schichten und zwischen den Schichten kurz zusammengefasst.

Tabelle 1.1 Auflistung der höhergeordneten smektischen Phasen und soft crystals mit Art der Mesogenpackung, Ausrichtung der Mesogene und Ordnung innerhalb einer Schicht und zwischen den smektischen Schichten.[1,13]

Phase	Packung der Mesogene	Ausrichtung der Mesogene	Ordnung innerhalb der Schichten	Ordnung zwischen den Schichten
SmB	hexagonal	orthogonal	kurzreichweitig	keine
B	hexagonal	orthogonal	langreichweitig	langreichweitig
E	orthorhombisch	orthogonal	langreichweitig	langreichweitig
SmF	pseudo-hexagonal	zur Seite des Hexagon	kurzreichweitig	keine
G	pseudo-hexagonal	zur Seite des Hexagon	langreichweitig	langreichweitig
H	monoklin	zur Seite *b* (im Bezug zur monoklinen Zelle)	langreichweitig	langreichweitig
SmI	pseudo-hexagonal	zur Ecke des Hexagon	kurzreichweitig	keine
J	pseudo-hexagonal	zur Ecke des Hexagon	langreichweitig	langreichweitig
K	monoklin	zur Seite *a* (im Bezug zur monoklinen Zelle)	langreichweitig	langreichweitig

1.3 Struktur flüssigkristalliner Phasen diskotischer Mesogene

Bei flüssigkristallinen Phasen diskotischer Mesogene, die aus einzelnen Kolumnen zusammengesetzt sind, wird von kolumnaren Mesophasen gesprochen. Diskotische Mesogene bestehen in der Regel aus einem flachen aromatischen Kern mit mehreren terminalen Alkylketten, was zu ihrer scheibenförmigen Gestalt führt. Bei den kolumnaren Phasen sind die scheibchenförmigen Moleküle aufeinander gestapelt und ergeben so eindimensionale fluide Kolumnen (auch Säulen genannt), deren lange Achsen auf einem zweidimensionalen hexagonalen oder rechtwinkligen Gitter angeordnet sind (Abbildung 1.5).

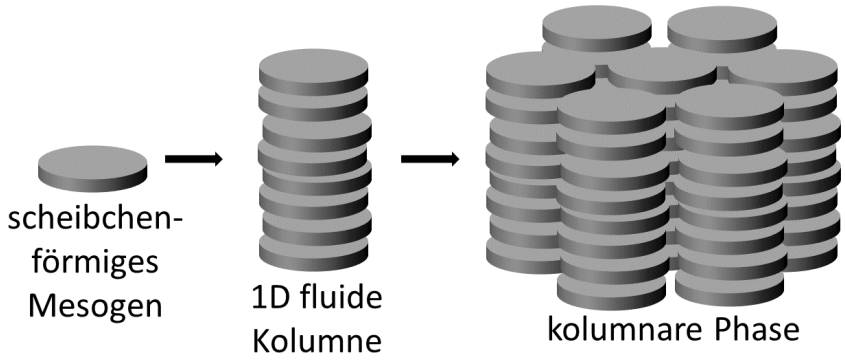


Abbildung 1.5 Schematische Zeichnung der Bildung einer kolumnaren Flüssigkristallphase aus scheibchenförmigen Molekülen.

In der hexagonal kolumnaren Phase (Col_h) sind die Moleküle in den Kolumnen im Mittel senkrecht zur Achse angeordnet, sie erscheinen in der Projektion als Kreise (Abbildung 1.6). Die einzelnen Kolumnen lagern sich zu regelmäßigen Sechsecken zusammen, was ein Parallelogramm als Elementarzelle mit Gitterparameter *a* ergibt. Die Seiten der Elementarzelle sind gleich lang und über Winkel von 60° und 120° verknüpft. Die hexagonal kolumnare Phase kann der planaren Raumgruppe *P*6/mmm zugeordnet werden. Sie verfügt über eine sechszählige Drehachse und sechs zweizählige Drehachsen innerhalb der Projektionsebene.

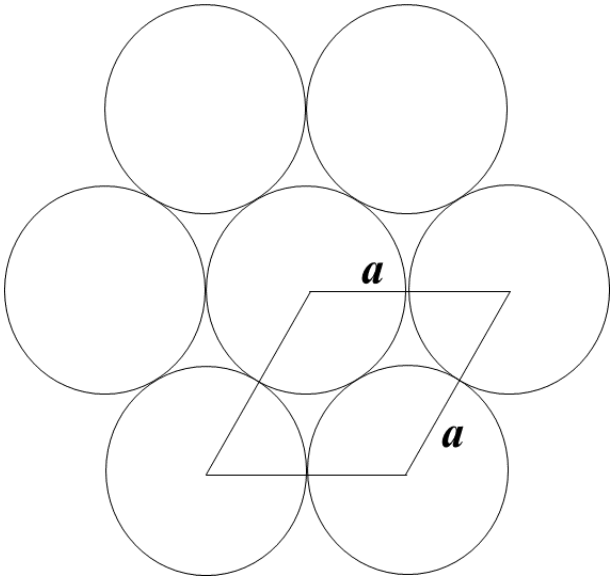


Abbildung 1.6 Schematische Darstellung der hexagonal kolumnaren Phase Col_h mit Gitterparameter *a* der Elementarzelle und Raumgruppe *P*6/mmm.[14]

Bei rechtwinklig kolumnaren Phasen Col_r gibt es drei Vertreter (Abbildung 1.7). Da die Kolumnen gegenüber ihrer Achse geneigt sind, werden sie in der Projektion nicht als Kreise, sondern als Ellipsen dargestellt. Alle drei Strukturen besitzen somit zwei unterschiedlich lange Seiten der Elementarzelle (*a* und *b*), verknüpft über Winkel von 90°. Die Anordnung der Moleküle innerhalb einer Elementarzelle kann jedoch variieren. Die rechtwinklig kolumnaren Phasen können nicht nur einer planaren Raumgruppe zugeordnet werden. Je nach Anordnung der Moleküle ergeben sich insgesamt drei Raumgruppen ($P2_1/a$, $P2/a$ und $C2/m$). Sie gehören zu der Teilmenge planarer Raumgruppen, die keine Translationsordnung entlang der Hauptsymmetrieachse aufweisen. Gegenüber der hexagonalen Phase geht die sechszählige Drehachse verloren.

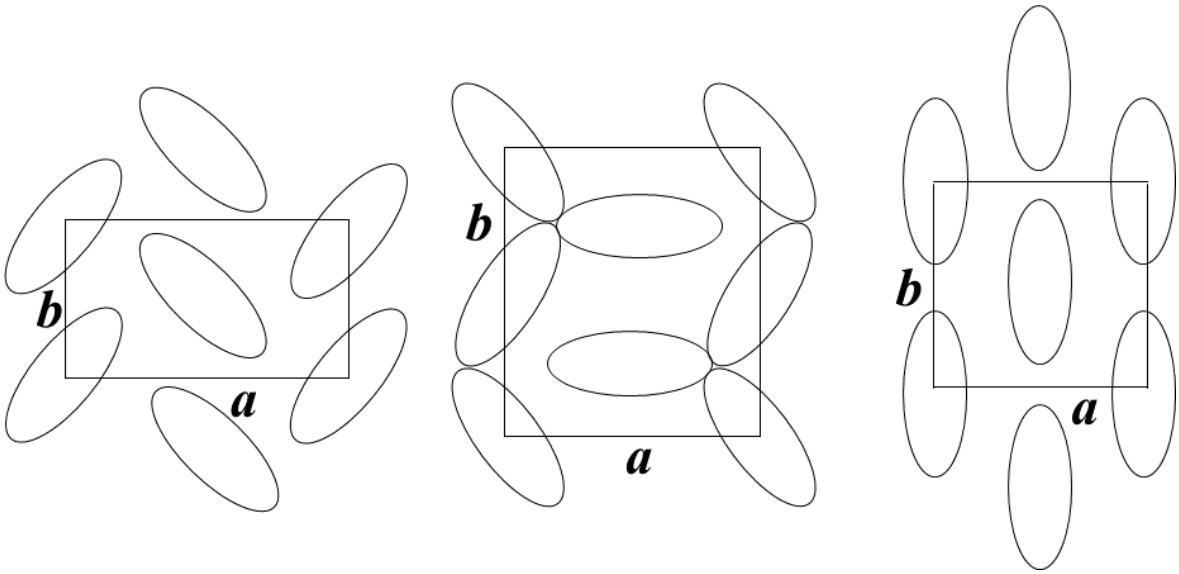


Abbildung 1.7 Schematische Darstellung der drei rechtwinklig kolumnaren Phasen Col_r mit Gitterparameter *a* und *b* der Elementarzellen und Raumgruppen $P2_1/a$, $P2/a$ und $C2/m$.[14]

Um eine rechtwinklig kolumnare Phase einem der drei Vertreter korrekt zuordnen zu können, wird eine große Anzahl an Reflexen im Röntgendiffraktogramm benötigt. Oft ist die eindeutige Zuordnung nicht möglich, da in der Praxis meist nur wenige Reflexe beobachtet werden und die charakteristischen Auslöschungsbedingungen (Tabelle 1.2) nicht erkannt werden können. Daher lässt sich häufig nur ein Vergleich des Moleküldurchmessers mit den berechneten Zellkonstanten *a* und *b* durchführen.

Tabelle 1.2: Beugungsbedingungen für die Col_r-Mesophase in Abhängigkeit von der natürlichen Zahl *n*

Raumgruppe		Beugungsbedingung
$P2_1/a$	*hk*	keine Bedingung
	*h*0	$h = 2n$
	0*k*	$k = 2n$
*P*2/a	*hk*	keine Bedingung
	0*k*	$k = 2n$
*C*2/m	*hk*	$h + k = 2n$

Zusätzlich zu den besprochenen Mesophasen gibt es noch die schiefwinklige kolumnare Phase Col_{ob}, die nematische Phase N und die diskotische lamellare Phase D_L, die hier jeweils nur kurz angesprochen werden. Die Symmetrie der schiefwinkligen kolumnaren Mesophase entspricht der planaren Raumgruppe P_1, die keine Symmetrieelemente außer der Identität besitzt (Abbildung 1.8). Die Neigung der Moleküle zur Kolumnenachse ist durch die elliptische Form angedeutet. Es wird sichtbar, dass die Winkel der Elementarzelle sich von 90° unterscheiden, deshalb wird die Phase als schiefwinklig bezeichnet. Es sind nur wenige Beispiele für Col_{ob}-Phasen bekannt.

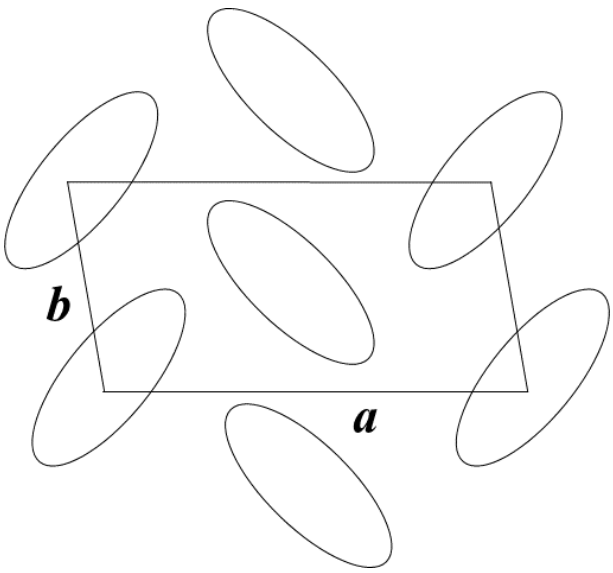


Abbildung 1.8 Schematische Darstellung der schiefwinkligen kolumnaren Phase Col_{ob} mit Gitterparameter *a* und *b* der Elementarzelle und Raumgruppe *P*1.[14]

Bei den nematischen Phasen unterscheidet man im Wesentlichen zwei Phasen: die diskotische nematische Mesophase N_D und die kolumnare nematische Mesophase N_C. Bei der N_D Phase ordnen sich einzelne Moleküle mit ihrer kurzen Molekülachse alle in die gleiche Richtung an (Direktor **n**), während sich bei der N_C Phase ganze Kolumnen entlang des Direktors ausrichten. Nematische Phasen besitzen also nur eine Orientierungs-, aber keine Translationsfernordnung. Die lamellare D_L Phase weißt eine Schichtstruktur auf, jedoch ist die genaue Struktur der lamellaren Mesophase diskotischer Mesogene noch nicht vollständig aufgeklärt.

1.4 Flüssigkristalle als organische Halbleiter

Die Leitfähigkeit eines Stoffes hängt allgemein von der Verfügbarkeit beweglicher Ladungsträger ab. Dies können freie Elektronen oder Defektelektronen (Löcher), sowie positiv oder negativ geladene Ionen sein. Elektronischer Ladungstransport kann nur in Abwesenheit von Ionen und chemischen Verunreinigungen erfolgen. Mehrere ppm an chemischen Verunreinigungen genügen um die elektronische Leitfähigkeit herabzusetzen und durch ionische Leitfähigkeit zu ersetzen.[15] Da in dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften von Flüssigkristallen untersucht werden sollen, wird im Folgenden der elektronische Ladungstransport in organischen Halbleitern näher betrachtet.

1.4.1 Ladungstransport in Flüssigkristallen

In smektischen Phasen kalamitischer Flüssigkristalle, sowie in kolumnaren Phasen diskotischer Flüssigkristalle werden Strukturen gebildet (Kapitel 1.2 und 1.3), innerhalb denen es bei benachbarten Molekülen zur Überlappung der konjugierten π-Systeme kommt. Der Grad der Überlappung wird maßgeblich vom Abstand der Mesogene bestimmt. Die Überlappung der HOMO- bzw. LUMO-Orbitale führt gemäß des Pauli-Prinzips zur Aufspaltung der diskreten Orbitalenergien (Dispersion) und zur Ausbildung von breiten Energiebändern, die so den Austausch elektronischer Ladungen (Elektronen bzw. Löcher) zwischen einzelnen Mo-

lekülen ermöglichen. Werden nur die äußeren Valenzorbitale der Moleküle mit ihren Elektronen betrachtet, so kommt es zur Ausbildung von Valenz- und Leitungsband, wobei das Valenzband bindenden und das Leitungsband nicht-bindenden Charakter aufweist.[16] Die Energielücke zwischen beiden Bändern wird als Bandlücke bezeichnet. Das Valenzband ist auch am absoluten Temperaturnullpunkt noch mit Elektronen besetzt, während das Leitungsband vollständig unbesetzt vorliegt. Bei Raumtemperatur sind die Elektronen, abhängig von der Größe der Bandlücke, zu einem gewissen Anteil auch im Leitungsband zu finden.[17]

Die Breite der Energiebänder wird maßgeblich durch den Abstand zwischen den Molekülen bestimmt. Im Vergleich zu den Atomabständen in kovalent gebundenen anorganischen Halbleitern (wie z.B. Silicium mit 2,35 Å) sind die molekularen Abstände in organischen Halbleitern deutlich größer.[18] Aufgrund der dichten Packung der einzelnen Atome in anorganischen Halbleitern, kommt es zur Ausbildung von sehr breiten Energiebändern (mehrere eV),[16] wobei die Bänder hierbei über die gesamte Größe des Kristalls ausgedehnt sind.[17] Die Energiebänder in organischen Halbleitern sind deutlich schmaler als in anorganischen Halbleitern. Da der Abstand zwischen benachbarten Molekülen und der Grad der Überlappung der Molekülorbitale unterschiedlich sind, sind auch die Dispersion und die Breite der Energiebänder entlang der verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich. Somit ist die elektronische Struktur organischer Halbleiter in der Regel anisotrop.[19,20]

Innerhalb des HOMO- und des LUMO-Energiebands sind die elektronischen Zustände delokalisiert. Elektronenleitung erfolgt durch den Transport über die LUMO-Orbitale der überlappenden π-Systeme, während Defektleitung nur über die HOMO-Orbitale erfolgen kann. Durch den Übergang eines Elektrons aus dem Valenz- ins Leitungsband mittels optischer oder thermischer Anregung entsteht ein sogenanntes Elektron-Loch-Paar (Exziton). Wird die schwache Bindungsenergie des Exzitons überwunden, können sich die Ladungsträger getrennt voneinander in beiden Bändern unter dem Einfluss eines gerichteten elektrischen Feldes im gesamten Halbleiter quasi-frei bewegen. Die Wellenfunktionen dieser Elektronen dehnen sich über mehrere Moleküle aus, d. h. die Elektronen sind über mehrere benachbarte Moleküle delokalisiert. Da organische Halbleiter meist über sehr große Bandlücken verfügen, sind in der Regel keine intrinsischen Ladungen für den Transport vorhanden. Das heißt Ladungsträger müssen entweder durch externe Anregung erzeugt oder durch eine passende metallische Elektrode injiziert werden.[21–23] Chemisches Dotieren (oxidativ oder reduktiv)

kann ebenfalls zur Erzeugung von Ladungen in organischen Halbleitern eingesetzt werden.[24]

Im Gegensatz zu perfekten Einkristallen treten in polykristallinen Schichten organischer Halbleiter diverse Defekte auf. Dazu zählen z. B. chemische Verunreinigungen, Variationen in den Molekülabständen, Gitterfehler und Korngrenzen. Sind beispielsweise Spuren von Molekülen im Material enthalten, die als Nebenprodukt bei der organischen Synthese entstehen und strukturell dem eigentlichen Hauptprodukt sehr ähnlich sind, kann dies den Ladungstransport maßgeblich einschränken. Gleiches gilt für Verunreinigungen aus der Umgebung, wie z. B. Salze, Sauerstoff oder Wasser. Der Einfluss der Korngrenzen auf den Transport der Ladungsträger ist ebenfalls erheblich. Die in polykristallinen Schichten auftretenden Defekte verändern die Energieverteilung der Zustandsdichte. Da Defekte die Periodizität des Gitters stören, resultieren sie in der Regel in lokalisierten Zuständen innerhalb der HOMO-LUMO-Bandlücke (Abbildung 1.9).

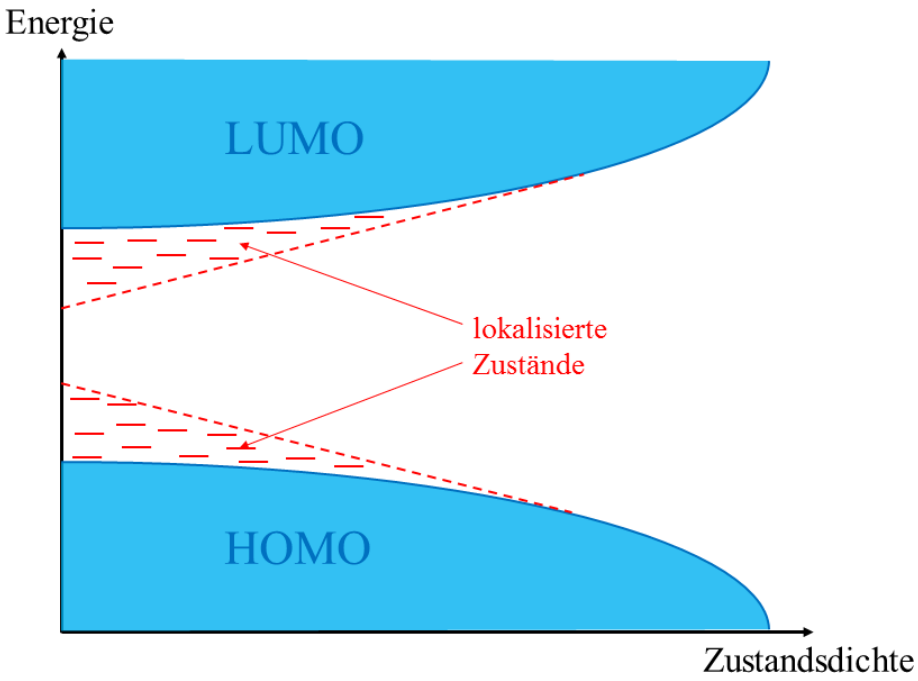


Abbildung 1.9 Lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke, die aus Gitterdefekten und Korngrenzen resultieren und als Fallenzustände für elektronische Ladungsträger dienen.

Diese lokalisierten Zustände wirken als Ladungsträgerfallen und beeinträchtigen somit den Ladungstransport. Insbesondere an Korngrenzen ist die Periodizität des Gitters und somit der kohärente Bandtransport gestört. Der Ladungstransport in polykristallinen Festkörpern ist demnach eine Kombination aus kohärentem Transport innerhalb eines delokalisierten

Transportbandes (der ausschließlich in perfekten Einkristallen auftritt) und inkohärentem Transport in Form von thermisch aktiviertem Hüpfen (engl. hopping) zwischen lokalisierten Zuständen (der für vollständig ungeordnete, amorphe Festkörper typisch ist).[25,26] Ist die Energiedifferenz zum Grenzorbital des Halbleitermaterials größer als die thermische Energie, so bleibt der Ladungsträger im Fallenzustand gefangen und kann nicht mehr am Ladungstransport teilnehmen.

Seit 1988 fokussiert sich das wissenschaftliche Interesse von Ladungstransportmessungen in Flüssigkristallen auf die kolumnaren Mesophasen. Der verhältnismäßig kleine intra-kolumnare Molekülabstand, von nur etwa 3,5 - 4,0 Å zwischen zwei Scheiben, führt zu einer substantiellen Überlappung der π-Elektronen in den aromatischen Systemen, was wiederum Ladungstransport von Elektronen und/oder Löchern durch Hüpfen von einem Molekül zum nächsten entlang der Kolumnenachse ermöglicht (Abbildung 1.10).[27–29] Der Übertritt von Ladungsträgern zu anderen Kolumnen wird jedoch durch die isolierenden Eigenschaften der aliphatischen Seitenketten verhindert. Aus diesen Gründen ist der Ladungstransport in kolumnaren Phasen eindimensional und sehr sensitiv auf strukturelle Defekte innerhalb der einzelnen Kolumnen. Deshalb werden eine perfekte Orientierung und eine perfekte Stapelung der aromatischen Kerne der scheibchenförmigen Mesogene benötigt.

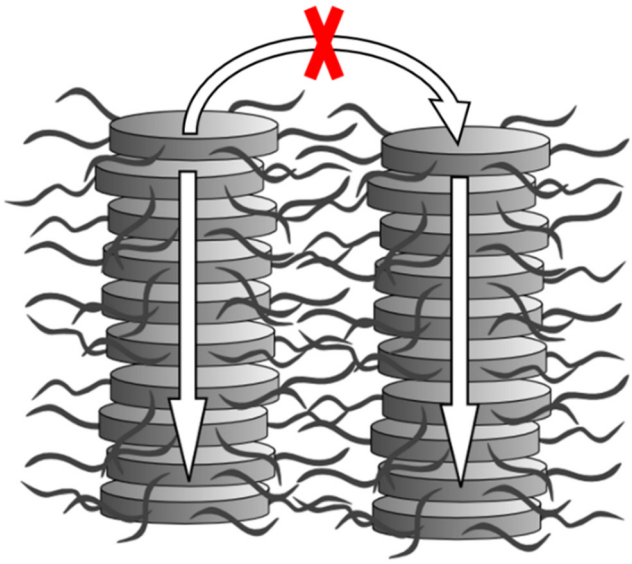


Abbildung 1.10 Schematische Darstellung des eindimensionalen Ladungstransports in kolumnaren Phasen. Der Transport von elektronischen Ladungsträgern ist nur parallel zu den Kolumnen möglich. Der Übergang eines Ladungsträgers zu benachbarten Kolumnen ist durch die isolierenden Alkylketten unterdrückt.

Durch den schichtartigen Aufbau smektischer Flüssigkristallphasen kann elektronischer Ladungstransport grundsätzlich in zwei Dimensionen durch die smektischen Schichten erfolgen. Im Gegensatz dazu ist die Überlappung der konjugierten π-Systeme entlang der Moleküllängsachse sehr gering und der Ladungstransport entlang dieser Richtung damit nicht möglich. Zusätzlich wird der Transport zwischen den einzelnen Schichten durch die isolierenden aliphatischen Seitenketten erschwert (Abbildung 1.11). Strukturelle Defekte in smektischen Phasen sollten, im Gegensatz zum eindimensionalen Transport in kolumnaren Phasen von Diskoten, kaum Einfluss auf den Ladungstransport haben, da bei zweidimensionalem Transport Defekte umgangen werden können. Die Flexibilität der molekularen Orientierung und die Fluidität der Mesogene innerhalb der smektischen Schichten ermöglichen es Defekte auszugleichen und den Ladungstransport dadurch nicht zu unterbrechen.

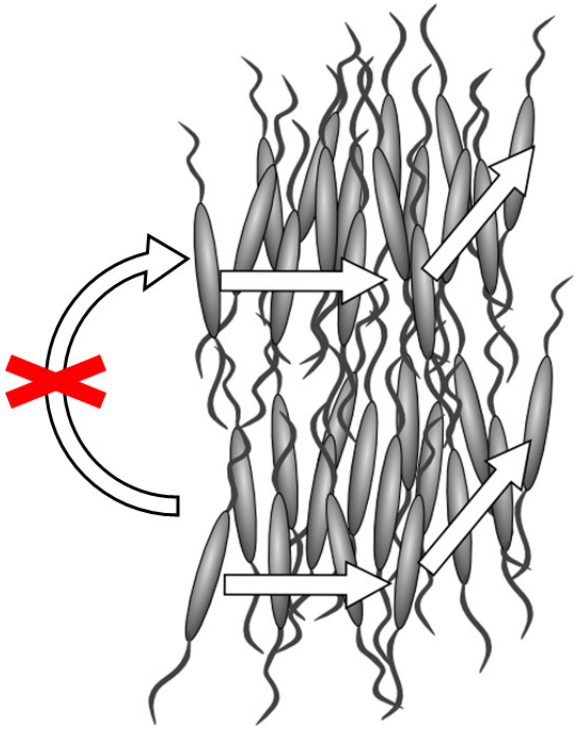


Abbildung 1.11 Schematische Darstellung des zweidimensionalen Ladungstransports in smektischen Phasen. Der Transport von Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher) ist nur innerhalb der smektischen Schichten möglich. Der Übertritt eines elektronischen Ladungsträgers zu benachbarten Schichten wird durch die isolierenden Eigenschaften der Alkylketten behindert.

Die Effizienz, mit der elektronische Ladungen unter dem Einfluss eines gerichteten elektrischen Feldes durch den Festkörper transportiert werden, wird durch die Beweglichkeit μ beschrieben, die sich aus der Geschwindigkeit *v* der Ladungsträger im elektrischen Feld *E* zusammensetzt:

$$\mu = \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{E}} \qquad \textbf{(1.1)}$$

Der Wert der Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern hängt von vielen Faktoren ab, unter anderem vom Grad der Überlappung der konjugierten π-Systeme, von der chemischen Reinheit, dem Grad der molekularen Ordnung des Festkörpers und von der Dichte und Energieverteilung der lokalisierten Zustände (Ladungsträgerfallen). Der Grad der molekularen Ordnung und die Energieverteilung der Zustände im Festkörper stehen in engem Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit. In hochreinen organischen Einkristallen (Abbildung 1.12) wird die Beweglichkeit der Ladungsträger mit abnehmender Temperatur größer, da der Ladungstransport vorwiegend kohärent ist und der Einfluss auf die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger mit sinkender Temperatur kleiner wird. Im Gegensatz dazu erfolgt der Transport der Ladungsträger in amorphen Schichten ausschließlich durch thermisch aktiviertes Hüpfen zwischen lokalisierten Zuständen (Abbildung 1.12), so dass die Ladungträgerbeweglichkeit mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Der Ladungstransport in polykristallinen Festkörpern ist eine Kombination aus kohärentem und inkohärentem Transport, so dass je nach Reinheit und Kristallinität unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Ladungsträgerbeweglichkeit beobachtet werden.

Man beobachtet üblicherweise, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit ansteigt, wenn die molekulare Ordnung erhöht wird bzw. der inter-molekulare Abstand verkleinert wird. Hanna *et al.* konnten anhand der homologen Reihe des diskotischen Flüssigkristalls HAT (Hexakis-Triphenylen) zeigen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Länge der Seitenketten und dem damit verbundenen Ansteigen des inter-molekularen Abstands stark abfällt.[30]

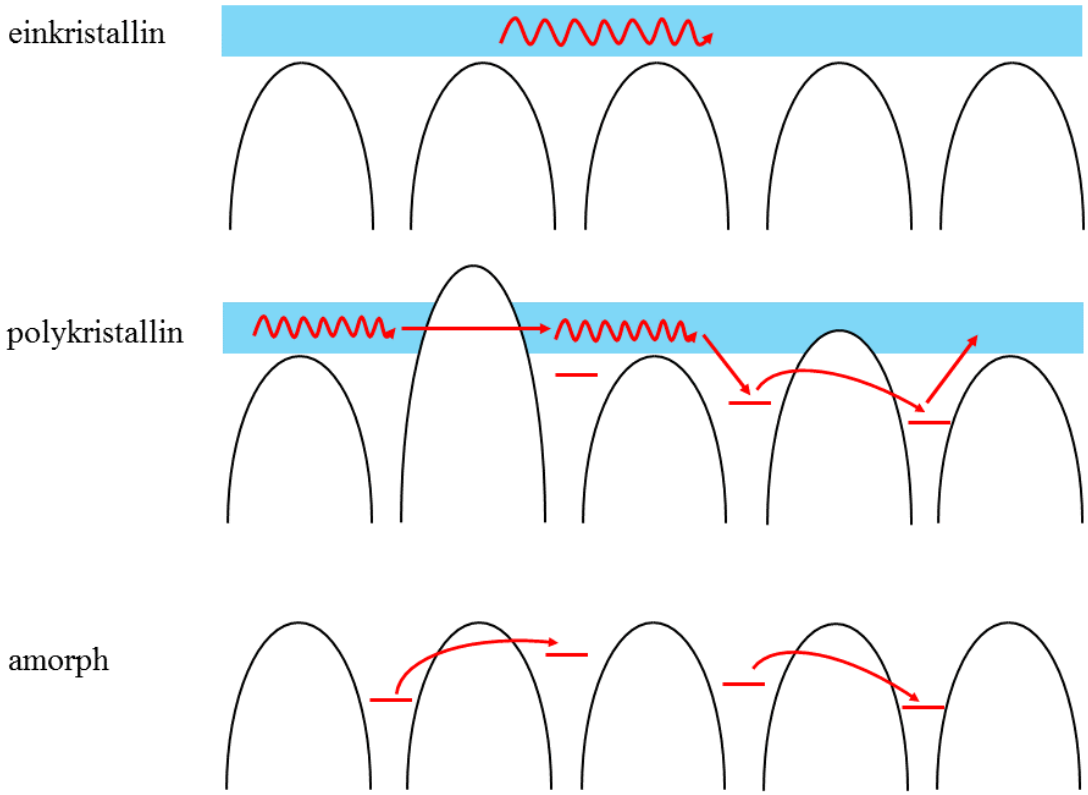


Abbildung 1.12 Elektronischer Ladungstransport in organischen polykristallinen Halbleitern ist eine Mischung aus kohärentem Ladungstransport, wie er in perfekten Einkristallen erfolgt, und inkohärentem Transport mittels thermisch aktiviertem Hüpfen über lokalisierte Energiezustände, wie man ihn aus amorphen Halbleitermaterialien kennt.

Besonders beim eindimensionalen Ladungstransport in kolumnaren Phasen diskotischer Flüssigkristalle ist die einheitliche Orientierung der Kolumnenachsen wichtig. So wurden viele Methoden entwickelt, um eine einheitliche makroskopische Ausrichtung der diskotischen Materialien zu gewährleisten. Beispielsweiße wird die dynamische Selbstorientierung auf verschiedenen Oberflächen genutzt.[31] Ebenfalls können durch mechanisches Scheren, der Verwendung externer Magnetfelder oder durch spezielle Aufbringverfahren aus Lösung (sogenanntes zone-casting) große makroskopisch einheitlich orientierte Bereiche erhalten werden.[32,33] Eine weitere Möglichkeit ist das Einbringen in zylindrische Poren um die Orientierung an den Porenwänden zu nutzen.[34–36] In flüssigkristallinen Phasen können sich strukturelle Defekte aufgrund der hohen Dynamik und der damit verbundenen Fähigkeit zur Selbstheilung selber auslöschen. Dies geschieht gerade bei Temperaturen kurz unterhalb des Klärpunkts, was beim sogenannten Tempern ausgenutzt wird. In smektischen Mesophasen

bestimmen die molekulare Ordnung sowie die Molekülrotation die Packungsdichte und die Orientierung der Mesogene maßgeblich den Ladungstransport. Es konnte bereits gezeigt werden, dass durch höhere Packungsdichten der Mesogene innerhalb der Schichten und somit kleineren lateralen Molekülabständen eine bessere Überlappung der π-Systeme ermöglicht wird. Somit wird klar, dass hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten nur in höhergeordneten smektischen Phasen oder in soft crystals erreicht werden können. Bisher sind einige Methoden bekannt, smektische Flüssigkristalle makroskopisch zu orientieren, unter anderem freistehende Filme[37,38] und die Orientierung an Grenzflächen, wie es bei oberflächenstabilisierten ferroelektrischen Flüssigkristallen (engl. surface stabilised ferroelectric liquid crystals, SSFLC) genutzt wird.[39]

1.4.2 Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Es gibt im Wesentlichen drei verschiedene Methoden die Beweglichkeit μ von Ladungsträgern in Flüssigkristallen zu bestimmen: die sogenannte pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity (PR-TRMC), die Time-of-Flight Methode (ToF) und der Feldeffekt-Transistor (FET). Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist eine stoffspezifische Größe und beschreibt die Transportgeschwindigkeit einer Sorte von Ladungsträgern pro angelegtem elektrischen Feld. Diese drei Methoden untersuchen die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit auf verschiedenen Längenskalen und die erhaltenen Ergebnisse werden deshalb mehr oder weniger durch die Anwesenheit von Domänengrenzen, Defekten und Verunreinigungen beeinflusst, die alle dafür bekannt sind, Ladungen einzufangen und somit die effektive Mobilität zu reduzieren.[26,40,41]

Die Time-of-Flight Methode wurde 1993 von Haarer *et al.* zuerst auf diskotische Flüssigkristalle angewendet.[42] Hierbei wird das Probenmaterial zwischen zwei Glasplatten eingebracht, die mit Aluminium oder Indiumzinnoxid (ITO) beschichten sind. Dadurch wird der Direktor der Mesogene homöotrop orientiert, d. h. die Kolumnen stehen senkrecht zu den zwei Elektrodenflächen. Die Dicke der Zelle beträgt typischerweise ein paar μm. Anschließend werden Elektron-Loch-Paare durch Einstrahlung von Licht an einer Seite der Flüssigkristallzelle an der Grenzfläche des halbleitenden Materials und der Elektrode erzeugt. Ein elektrisches Feld wird zwischen den beiden Elektroden angelegt und je nach Polarität des

Feldes wandern Ladungen durch den Flüssigkristall zur gegenüberliegenden Elektrode, was einen geringen Stromfluss (sogenannter Photostrom) erzeugt. Bei dieser Methode ergibt sich die Mobilität μ_{ToF} anschließend aus der Zeit, die die Ladungsträger benötigen, um die Strecke zwischen den Elektroden zurückzulegen.[5] Für den bekanntesten Vertreter von Diskoten, das 2,3,6,7,10,11-Hexakis(hexyloxy)triphenylen (HAT6), wurde mit dieser Methode eine Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa $\mu_{ToF} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1} in der kolumnaren hexagonalen Phase (Col_h) gemessen.[43] Jedoch zeigten Messungen mit der PR-TRMC Methode bei der gleichen Substanz und Mesophase deutlich höhere Mobilitäten von $\mu_{PR\text{-}TRMC} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}, was sich um eine Größenordnung von μ_{ToF} unterscheidet (Tabelle 1.3).[44]

Bei der PR-TRMC Methode[45] werden Ladungsträger durch einen van der Graff-Generator oder einen Laserpuls ins Material injiziert. So werden Elektron-Loch-Paare erzeugt, die anschließend über ein elektrisches Feld mit Mikrowellenfrequenz bewegt werden. Die Leitfähigkeit wird über den daraufhin ansteigenden Energieverbrauch gemessen. Die Ladungen wandern während des Vorgangs nur über relativ kleine Distanzen von ein paar Molekülen im Material hin und her. Somit werden sie kaum an Domänengrenzen oder Defekten gefangen. Das führt dazu, dass die PR-TRMC Methode nahezu unempfindlich im Bezug auf die Anwesenheit von strukturellen Defekten und die Qualität der makroskopischen Orientierung des Flüssigkristalls ist.[44] Zudem wird die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{PR\text{-}TRMC}$ in drei Dimensionen gemessen, was dem Einsatz komplett unorientierter Proben für diese Methodik zulässt. Weitere Vorteile sind vor allem die hohe Energie der ionisierenden Strahlung und dass keine Elektroden gebraucht werden, was zusätzliche Oberflächeneffekte vermeidet. Alle diese Aspekte tragen dazu bei, dass $\mu_{PR\text{-}TRMC}$ typischerweise größer als μ_{ToF} ist.

Bei der FET Methode wird das flüssigkristalline Material als dünne halbleitende Schicht in einem organischen Feldeffekt-Transistor verwendet. Die Leitfähigkeit wird entlang einer nur Nanometer dicken Oberflächenschicht (dem sogenannten „conduction channel“) zwischen der Source und Drain Elektrode gemessen, die typischerweise etwa 5 - 20 µm voneinander entfernt sind. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode findet sich in Kapitel 3.2.3. Die beobachtete effektive Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} ist demnach hochgradig empfindlich in Bezug auf die Morphologie des Films an der Grenzfläche zum Gate-Dielektrikum. Die Morphologie wird hierbei durch die Anwesenheit von Defekten, die Größenverteilung

von Domänen und Domänengrenzen, sowie die Qualität der einheitlichen flüssigkristallinen Orientierung beeinflusst. Werte für die FET Mobilität von HAT6 in der Col_h Phase ergaben sich zu $\mu_{FET} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}, was wiederum eine Größenordnung kleiner als μ_{ToF} und sogar zwei Größenordnungen kleiner als $\mu_{PR\text{-}TRMC}$ ist (Tabelle 1.3).

Anders gesagt, während $\mu_{PR\text{-}TRMC}$ die intrinsische Mobilität von Ladungsträgern im Material misst, gibt μ_{FET} eher die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit in einem Bauteil mit makroskopischen Dimensionen an und ist deshalb anwendungsorientierter als die beiden vorherigen Methoden. Schlussendlich wird μ_{ToF} immer irgendwo zwischen diesen zwei extremen Fällen gefunden, so dass $\mu_{PR\text{-}TRMC} \geq \mu_{ToF} \geq \mu_{FET}$.

1997 berichteten Funahashi und Hanna erste Untersuchungen schneller elektronischer Leitfähigkeit in SmA Phasen verschiedener kalamitischer Mesogene.[46,47] Heutzutage zieht man hauptsächlich höhergeordnete smektische Phasen (Kapitel 1.2.2) als potentielle 2D-halbleitende Materialien in Betracht, da die molekulare Ordnung und die Packungsdichte innerhalb der smektischen Schichten deutlich höher als bei den fluiden smektischen A und C Phasen ist. Seit dem wurden Ladungstransporteigenschaften an verschiedenen Substanzklassen von stäbchenförmigen Mesogenen untersucht, wie z. B. an 2-Phenylnaphthalen-, Terthiophen- und 2-Phenylbenzothiazol-Derivaten.[48–51] Durch den deutlich höheren Abstand der kalamitischen Mesogene innerhalb der smektischen Schichten im Vergleich zu den intrakolumnaren Molekülabständen diskotischer Flüssigkristallphasen, fällt die Ladungsträgerbeweglichkeit in smektischen Phasen grundsätzlich etwas niedriger als in kolumnaren Mesophasen aus. Die Mobilitäten von smektischen und kolumnaren Phasen sind an einigen Beispielen vergleichend in Tabelle 1.3 dargestellt.

Während der letzten Jahre stellte sich heraus, dass Oligomere (und Polymere) π-konjugierter Thiophene die erfolgversprechendsten Kandidaten im Feld der organischen Elektronik und Photovoltaik sind.[52] Die Time-of-Flight Methode wurde von Hanna *et al.* am Beispiel des kalamitischen Flüssigkristalls 5,5‘‘-Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen (8-TTP-8) angewendet, was zu Mobilitäten im Bereich von 10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1} für die SmC Phase und bis zu 10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1} in den höhergeordneten getilteten Phasen SmF und G führte.[49,53,54] Bislang wurden FET-Untersuchungen an 8-TTP-8 nur für polykristalline Filme bei Raumtemperatur durchgeführt und zeigten hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von

10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1}.[48,50,51,55] Eine systematische temperaturabhängige Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften von höhergeordneten smektischen Phasen im Feldeffekt-Transistor wurde bislang nicht durchgeführt. Hierbei spielt die Ausrichtung der smektischen Phasen im Feldeffekt-Transistor eine große Rolle, weshalb eine Methode entwickelt werden muss, eine stabile planare Orientierung auf der Oberfläche des Substrats zu erreichen.

Tabelle 1.3 Überblick über die Ladungsträgerbeweglichkeiten von diskotischen und kalamitischen Flüssigkristallen (ausgewählte Beispiele), die mit den drei verschiedenen Messmethoden PR-TRMC, ToF und FET bestimmt wurden.[28,45]

Substanz	Phase	Methode	Mobilität in cm^2 V^{-1} s^{-1}
Triphenyl HAT6	Col_h	ToF	$3 \cdot 10^{-4}$
		PR-TRMC	$2 \cdot 10^{-3}$
		FET	$2 \cdot 10^{-5}$
Triphenyl HAT11	Col_h	ToF	10^{-4}
		PR-TRMC	$2 \cdot 10^{-3}$
Triphenyl HHTT	H (helikal)	ToF	$1 \cdot 10^{-1}$
Triphenyl HDTT	Col_h	PR-TRMC	$2 \cdot 10^{-2}$
Phtalocyanin α-C_8H_{17}	Colr	ToF	10^{-1}
Phtalocyanin β-OC_6H_{13}	Col	PR-TRMC	$6 \cdot 10^{-2}$
Hexabenzocoronen HBC-C_6	Cr	FET	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$
Hexabenzocoronen HBC-C_{12}	Cr	FET	$5 \cdot 10^{-5}$
	Col_h	PR-TRMC	$3{,}5 \cdot 10^{-1}$
Hexabenzocoronen HBC-$C_{10,6}$	Cr	ToF	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
	Col_h	ToF	10^{-3}
Hexathienocoronen HTC-C_{12}	Col	FET	10^{-4}
Pyren-OC_8H_{17}	Col_h	ToF	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
Carbazol-OC_8H_{17}	Col_h	ToF	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Porphyrin-$C_{15}H_{31}$	Col	ToF	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
Benzentrisamid-OC_6H_{13}	Col_r	PR-TRMC	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$
Oxoverdazyl-SC_8H_{17}	Col	FET	10^{-4}
		ToF	10^{-4}
Kronenether-$C_{12}H_{25}$	Col	FET	10^{-4}

Biphenyl-$C_{4,3}$	SmB	ToF	$3 \cdot 10^{-3}$
	SmE	ToF	10^{-3}
2-Phenylbenzothiazol-$C_{7,12}$	SmA	ToF	10^{-4}
2-Phenynaphthalen-$C_{8,12}$	SmA	ToF	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
	SmB	ToF	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
2-Phenynaphthalen-$C_{8,4}$	SmA	ToF	$8 \cdot 10^{-4}$
	SmB	ToF	$8 \cdot 10^{-3}$
Terthiophen 8-TTP-8	SmC	ToF	10^{-4}
	SmF	ToF	$3 \cdot 10^{-3}$
	G	ToF	bis zu 10^{-2}
	Cr	FET	bis zu 10^{-2}
Quaterthiophen 6-QTP-6	G	ToF	$6 \cdot 10^{-2}$

2 Zielsetzung

Seit den 1990er Jahren sind diskotische Flüssigkristalle mit kolumnaren Mesophasen als eindimensionale organische Halbleiter bekannt. Elektronischer Ladungstransport in smektischen Phasen von stäbchenförmigen Mesogenen ist bisher jedoch weit weniger untersucht. Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit μ ist ein wichtiges Kriterien, um auf dem Gebiet der organischen Elektronik Fuß fassen zu können. Hauptsächlich werden höhergeordnete smektische Phasen als potentielle zweidimensionale halbleitende Materialen in Betracht gezogen, da deren molekulare Ordnung und Packungsdichte besonders hoch sind. Die vorliegende Arbeit widmet sich der detaillierten Untersuchung von höhergeordneten smektischen Phasen, die in der Literatur bisher nur wenig Aufmerksamkeit bekommen, und ihrer Anwendung als organische Halbleiterschicht in Feldeffekt-Transistoren.

Die Zielsetzung ist es, höhergeordnete smektische Flüssigkristalle auf ihre strukturkorrelierten elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Die zentrale Fragestellung befasst sich mit der Auswirkung molekularer Parameter wie die Fluidität und Ordnung der Mesophasen auf den elektronischen Ladungstransport. Hierbei stehen die Aufklärung der Art der smektischen Phasen, ihre Strukturen sowie der Transport elektronischer Ladungsträger durch die Flüssigkristalle im Mittelpunkt.

Die Aufgaben lassen sich im Detail in folgende Punkte unterteilen:

- Auswahl geeigneter smektischer Flüssigkristalle für systematische Untersuchungen. Die Auswirkungen der strukturellen Parameter, vor allem der inter-molekularen Abstände innerhalb der smektischen Schichten auf den Ladungstransport sollen anhand der gewählten Mesogene erarbeitet werden.

- Aufklärung der Struktur der smektischen Phasen der ausgewählten Mesogene. Die charakteristischen Texturen sollen mittels Polarisationsmikroskopie, die genauen Phasenstrukturen mit Hilfe von Röntgenstreuung an orientierten Proben untersucht werden.

- Quantitative Bestimmung der effektiven Ladungträgerbeweglichkeit in allen smektischen Phasen und der kristallinen Phase in einem Feldeffekt-Transistor. Hierfür soll eine geeignete Methode etabliert werden, um orientierte smektische Filme auf den Transistorsubstraten herzustellen.

- Diskussion der Zusammenhänge zwischen Ladungsträgerbeweglichkeit und Struktur der Mesophasen. Insbesondere liegt hierbei der Fokus auf getilteten smektischen Phasen und dem Einfluss der Richtung der Direktorneigung auf die Mobilität von Ladungsträgern.

- Untersuchung der Orientierung von smektischen Flüssigkristallen in zylindrischen Poren mit Hilfe von Röntgenstreuung und Messung der Leitfähigkeit entlang der Porenachse.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Strukturuntersuchungen

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die zur Identifizierung der flüssigkristallinen Mesophasen und deren Stukturaufklärung verwendet wurden.

3.1.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie (POM) ist eine der ältesten und wichtigsten Methoden flüssigkristalline Substanzen zu untersuchen. Sie wird zur Abbildung charakteristischer Texturen flüssigkristalliner Phasen, zur Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen sowie zur Untersuchungen der Art der Phasenumwandlungen verwendet. Hierbei wird die Eigenschaft der optischen Doppelbrechung genutzt, da flüssigkristalline Phasen anisotrope und somit doppelbrechende Fluide sind.

Ein Polarisationsmikroskop (Abbildung 3.1) unterscheidet sich von einem herkömmlichen Mikroskop durch die Einbringung zweier Polarisationsfilter vor und hinter dem temperierbaren Probentisch. Der Analysator ist gegenüber dem Polarisator um 90° gedreht (gekreuzte Polarisatoren). Das von der Lampe emittierte weiße Licht wird am Polarisator linear polarisiert und wird anschließend im optisch doppelbrechenden Material formal in zwei Teilstrahlen aufgespalten, dem ordentlichen und dem außerordentlichen Strahl. Diese zwei Strahlen sind hierbei in zueinander senkrecht stehenden Ebenen polarisiert. Die beiden Strahlen durchlaufen die Probe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, da in anisotropen Materialien der Brechungsindex in unterschiedlichen Richtungen jeweils einen anderen Wert besitzt. Nach Verlassen der Probe entsteht aufgrund des von der Kristalldicke abhängigen Phasenunterschieds der zwei Strahlen durch Überlagerung der Wellen elliptisch polarisiertes Licht. Der Analysator lässt anschließend nur den Teil des elliptisch polarisierten Lichts durch, der parallel zu seiner Durchlassrichtung schwingt. Das doppelbrechende Material erscheint somit unter gekreuzten Polarisatoren hell, während eine optisch isotrope Probe

schwarz erscheint. Abhängig von der Art der flüssigkristallinen Phasen entstehen verschiedene charakteristische Texturen (Morphologien) in Abhängigkeit der Ausrichtung der lokalen optischen Achse bzw. des Direktors. Das Aussehen der Texturen wird von den optischen und elastischen Eigenschaften der Phase, den Randbedingungen des Substrats und von charakteristischen Defekten des Direktorfeldes hervorgerufen und eignet sich demnach zur Identifizierung der dazugehörigen Mesophase.

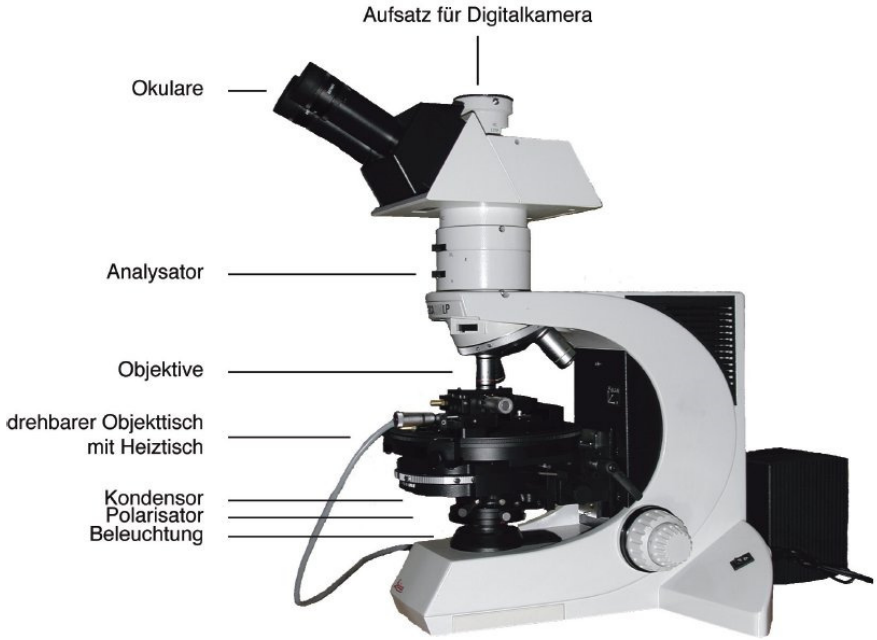


Abbildung 3.1 Polarisationsmikroskop mit Lichtquelle, Polarisator und Analysator und einem temperierbaren Probenhalter auf einem drehbaren Objekttisch.[56]

Für die Untersuchung der Flüssigkristalle wurden die Substanzen auf einen Glasobjektträger aufgeschmolzen und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Es wurde ein Polarisationsmikroskop *Olympus BH-2* mit einem *Linkam LTS350* Heiztisch eingesetzt und die Texturfotos wurden mit einer *Olympus Pen E-PL8* Digitalkamera aufgenommen. Es besteht die Möglichkeit, die Proben im Transmissionsmodus (bei transparenten Substraten) oder im Reflexionsmodus (bei undurchsichtigen Substraten) zu untersuchen.

Bei smektischen Phasen mit einer Neigung der Moleküle zur Schichtnormalen (getiltete Phasen), wurde der Tiltwinkel θ temperaturabhängig bestimmt. Zur Messung des Tiltwinkels

wurden Flüssigkristallmesszellen mit einer Dicke von 1,6 µm verwendet. Diese Zellen bestehen aus zwei Glasplatten, die mit Abstandshaltern auseinander gehalten werden. Die Glasplatten sind auf der Innenseite mit transparenten Indiumzinnoxid-Elektroden (ITO, Fläche 5x5 mm) und geriebenen Polyimid-Schichten versehen, die den Flüssigkristall in planarer Orientierung ausrichten, also mit der Mesogenlängsachse parallel zur Glasoberfläche. Die Zellen wurden über kleine Öffnungen mit den Substanzen in der isotropen Schmelze über Kapillarkräfte vollständig gefüllt. Für die optische Messung des Tiltwinkels wurde die sogenannte gebrochene Fächertextur verwendet. Hierbei wurde die Probe in die dunkelste Position einer Domäne mit einheitlicher Tiltrichtung gebracht. Dann wurde der Objekttisch gedreht, so dass Domänen mit entgegengesetzter Tiltrichtung ihre dunkelste Position aufwiesen (Abbildung 3.2). Der Tiltwinkel ergibt sich anschließend aus der Hälfte des beobachteten Winkels zwischen den zwei Dunkelpositionen.

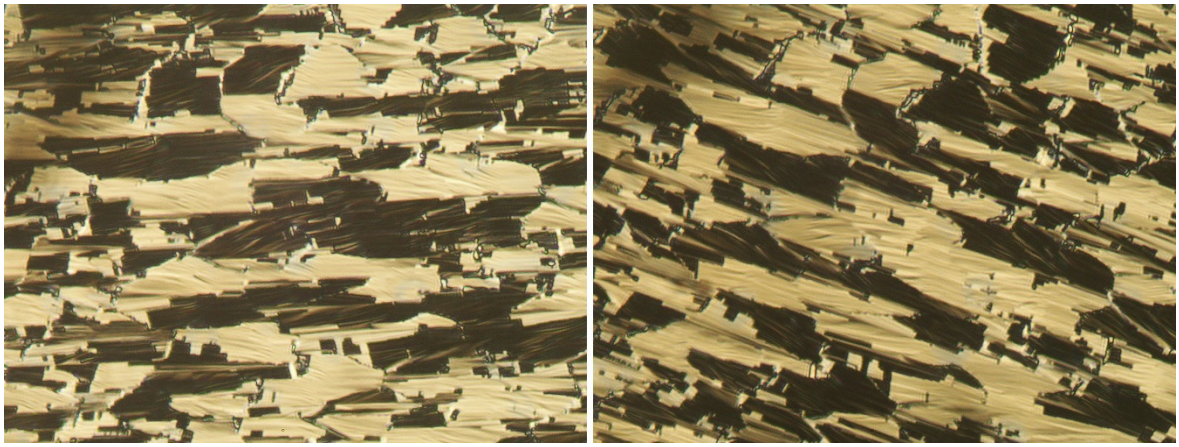


Abbildung 3.2 Zwei Tiltdomänen der SmF-Phase in einer Polyimid-Flüssigkristallmesszelle mit einer Dicke von 1,6 µm. Der Tiltwinkel ergibt sich anschließend aus der Hälfte des beobachteten Winkels zwischen den beiden Domänen.

3.1.2 Registrierende Differentialkalorimetrie

Mit Hilfe der registrierenden Differentialkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry, DSC) ist es möglich, Phasenübergangstemperaturen, die dazugehörigen Phasenübergangsenthalpien und die Ordnung der Phasenübergänge von Flüssigkristallen zu untersuchen.[57] Bei dieser Methode werden ca. 2 mg der zu untersuchende Probe in einen Alumini-

umtiegel eingeschlossen und in die Probenkammer gestellt. Zur Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpien und der Temperaturen wird gegen eine bekannte Referenz gemessen, die meist aus einem leeren Aluminiumtiegel besteht. Beide Tiegel werden dann mit zwei getrennten Heizelementen konstant aufgeheizt oder abgekühlt. Kommt es zu einer Temperaturdifferenz zwischen den zwei Proberäumen während einer Phasenumwandlung der Substanz, wird die abweichende Temperatur durch stärkeres Heizen oder Kühlen ausgeglichen. Dieser Unterschied in der Heizleistung wird als Messsignal registriert und als Funktion über der Zeit aufgezeichnet. Da eine konstante Heiz-bzw. Kühlrate verwendet wird, kann der Wärmestrom gegen die Temperatur aufgetragen werden, wodurch man ein sogenanntes Thermogramm erhält. Aus der Gestalt des Thermogramms lässt sich außerdem die Ordnung der Phasenübergänge ablesen. Phasenübergänge erster Ordnung zeigen sich als großes, scharfes Signal. Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung ist hingegen meist nur eine kleine Stufe auf Grund der Änderung der Wärmekapazität erkennbar.

Die DSC-Messungen wurden an der *DSC8000* von *Perkin Elmer* unter Mithilfe von Gabriele Bräuning durchgeführt. Die Substanzen wurden meist im Temperaturbereich 20 - 200°C mit 5 K min^{-1} im Aufheizen und Abkühlen vermessen, wobei jeweils drei Zyklen durchgeführt wurden. Zur quantitativen Auswertung der Thermogramme wurden die Signale integriert. Hierbei entsprechen die Lage des Signals der Phasenumwandlungstemperatur und die Fläche der dazugehörigen Umwandlungsenthalpie ΔH.[57]

3.1.3 Röntgenstreuung

Röntgenstreuung ist eine der wichtigsten Methoden um korrelierte Strukturen in der Größenordnung von 0,1 nm bis ungefähr 100 nm aufzuklären, da die Wellenlänge von Röntgenstrahlen im Bereich von 0,1 nm (1 Å) liegt. Schon 1923 zeigten de Broglie und Friedel, dass Röntgenexperimente auch zur Untersuchung der Struktur von Flüssigkristallen angewendet werden können.[58]

Bei einem Streuexperiment trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl mit der Intensität I_0 und dem Wellenvektor $\mathbf{k}_i$ auf ein Material und wird anschließend elastisch an den Elektronen der Atome mit dem Winkel $2\theta_{diff}$ gestreut (Abbildung 3.3). Da es sich um elastische Streuung

handelt, sind die Beträge des Wellenvektors $\mathbf{k}_i$ des einfallenden Strahls und der Wellenvektor $\mathbf{k}_s$ des gestreuten Strahls gleich groß:

$$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s| = \frac{2\pi}{\lambda}. \qquad \textbf{3.1}$$

Die von der Beobachtungsrichtung abhängige Intensität der Streustrahlung I wird von einem Detektor im Abstand d gemessen. Sie wird entweder in Abhängigkeit des Winkels 2θ oder des Streuvektors $\mathbf{q}$ angegeben. Die Differenz der zwei Wellenvektoren ergibt den Streuvektor $\mathbf{q}$ (Abbildung 3.3):

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i, \qquad \textbf{3.2}$$

mit dem Betrag:

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta_{diff}. \qquad \textbf{3.3}$$

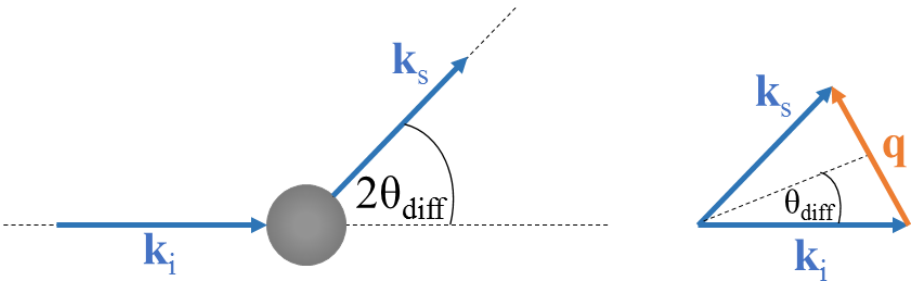


Abbildung 3.3 Der einfallende Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_i$ trifft auf das Material und wird anschließend elastisch als $\mathbf{k}_s$ gestreut (links). Der Streuvektor $\mathbf{q}$ ergibt sich aus der Differenz von einfallendem und gestreutem Strahl (rechts). Die beiden Strahlen schließen den Streuwinkel $2\theta_{diff}$ ein.

Die Intensität $I(\mathbf{q})$ des gestreuten Strahls hängt von der Elektronendichteverteilung des Materials ab und ist proportional zu:

$$I(\mathbf{q}) \propto N f(\mathbf{q})^2 S(\mathbf{q}). \qquad \textbf{3.4}$$

Hierbei ist N die Anzahl an Molekülen, $f(\mathbf{q})$ entspricht dem molekularen Formfaktor und bezieht sich auf die Interferenz innerhalb eines einzelnen Moleküls, während der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ die Interferenz zwischen verschiedenen Molekülen innerhalb der Probe beschreibt. Der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ kann durch Fourier-Transformation der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \int_V g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \qquad \textbf{3.5}$$

über allen Teilchenabständen **r** im Streuvolumen *V* erhalten werden.

Die Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ gibt an, wie oft der intermolekulare Abstand $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ im Streuvolumen *V* im zeitlichen Mittel auftritt. Folglich hängt die Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ stark von der Periodizität in der Probe ab.

Abbildung 3.4 zeigt zwei unterschiedliche charakteristische Paarkorrelationsfunktionen $g(\mathbf{r})$ und die daraus resultierenden Streuintensitäten $I(q)$. Die Paarkorrelationsfunktion eines idealen eindimensionalen Kristalls zeigt im einfachsten Fall aufgrund der strikten periodischen Struktur δ-Peaks in Abständen von *nd* mit $n = 1, 2, \ldots$, die den periodischen Abstand der Atome oder Moleküle im Kristallgitter widerspiegeln. Die daraus folgende Fourier-Transformation (kurz FT) zeigt viele Ordnungen *n* von scharfen Streureflexen an den Positionen:

$$q = \frac{2n\pi}{d}. \qquad \textbf{3.6}$$

Mit $q = 4\pi \sin(\theta_{diff})/\lambda$ ergibt sich die bekannte von Bragg im Jahr 1912 aufgestellte Gleichung:

$$2d \sin \theta_{diff} = n\,\lambda. \qquad \textbf{3.7}$$

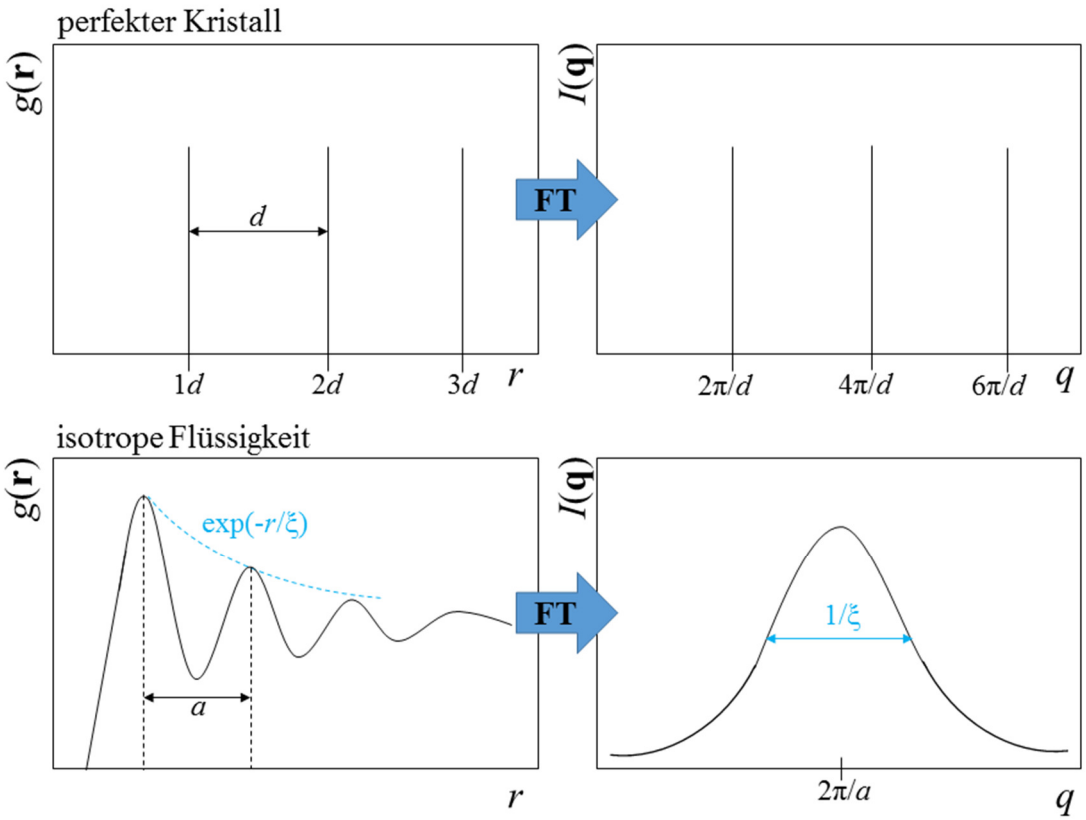


Abbildung 3.4 Oben: Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ eines idealen 1D-Kristalls mit Fourier-Transformation. Unten: Die Paarkorrelationsfunktion einer isotropen Flüssigkeit mit dem mittleren Abstand a zwischen zwei Partikeln zeigt einen exponentiellen Abfall und resultiert nach der Fourier-Transformation in einer breiten Lorentz-Funktion. Die Breite der Lorentz-Funktion ist umgekehrt proportional zur Korrelationslänge ξ.

Bei einer einfachen isotropen Flüssigkeit mit einem mittleren Teilchenabstand a lässt sich $g(\mathbf{r})$ als eine sinus- oder cosinus-Funktion mit der Periode a und einer exponentiell über der sogenannten Korrelationslänge ξ abfallenden Amplitude beschreiben (Abbildung 3.4). Das Streuprofil zeigt eine Lorentz-Funktion mit einem Maximum bei $2\pi/a$. Die Halbwertsbreite des Lorentz-Peaks ist umgekehrt proportional zur Korrelationslänge innerhalb der Flüssigkeit.

Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Messungen zur Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wurden mit der *SAXSess mc²* von *Anton Paar* durchgeführt, die mit Cu K_α Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5418 Å als

Röntgenquelle betrieben wird und einen eindimensionalen ortsauflösenden Detektor besitzt. Um die Intensität des Messsignals zu erhöhen und die Messzeit zu verkürzen, wird ein schlitzförmiger Röntgenstrahl verwendet. Um Streuung an Luftmolekülen zu vermeiden, wird die Probenkammer bei jeder Messung evakuiert. Der Abstand vom Detektor zur Probe beträgt hierbei ca. 30 cm. Die *SAXSess* verwendet eine interne Kalibrierung, die mit Hilfe eines halbdurchlässigen Primärstrahlfängers erstellt wird. Zusätzlich wurde die Kalibrierung mit Cholesterylpalmitat bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Proben wurden in Kapillaren (sogenannte Markröhrchen, Hilgenberg Glas Nr. 17, Ø 0,7 mm, Wandstärke 0,01 mm) eingefüllt und luftdicht abgeschmolzen. Die Messungen erfolgten sowohl im Aufheizen als auch im Abkühlen in Schritten von 1 K. Vor den Messungen wurden jeweils 5 min gewartet, um die Temperatur zu stabilisieren und schließend wurden 60 Einzelaufnahmen mit einer Belichtungszeit von etwa 5 s erstellt und gemittelt. Zur Auswertung der Diffraktogramme wurde mit Hilfe des Programms *Origin 2018* von OriginLab Lorentz-Funktionen an die erhaltenen Bragg-Reflexe angepasst. Aus den erhaltenen Maxima wurden die smektischen Schichtdicken *d* ermittelt.

Röntgenweitwinkelstreuung

Die Weitwinkel-Messungen (WAXS) wurden an einem *NanoStar-System* mit einem zweidimensionalen *2D-Hi-Star-Detektor* von *Bruker* durchgeführt, welches ebenfalls Cu K_α Strahlung nutzt. In Abbildung 3.5 ist der schematische Aufbau des zweidimensionalen WAXS-Experiments dargestellt. Am Probenhalter sind zwei Permanentmagnete (ca. 0,7 T) angebracht, die eine Orientierung der Mesogene im Magnetfeld ermöglichen und die Möglichkeit der Aufnahmen von sogenannten Monodomänen (Domänen mit einheitlicher Direktororientierung) bietet. Um eine solche Monodomäne zu treffen, muss der punktförmige Röntgenstrahl einen sehr kleinen Durchmesser (100 µm) besitzen. Beim NanoStar-System kann der Abstand der Probe zum Detektor zwischen etwa 7 cm und 120 cm variiert werden. Typischerweise wurden die Messungen der smektischen Mesophasen mit einem Abstand von ca. 11 cm durchgeführt, um die diffuse Weitwinkelstreuung im Bereich bis $2\theta = 20° - 22°$ erfassen zu können. Um den exakten Abstand zu bestimmen, muss jeweils vor der Messung eine Kalibrierung mit Silberbehenat durchgeführt werden.

Die in Markröhrchen eingeschlossenen Proben wurden in den Probenraum eingebracht und dieser evakuiert. Um eine einheitliche Orientierung des Direktors im Magnetfeld zu gewährleisten, muss mit einer sehr kleinen Kühlrate von 0,1 K min^{-1} aus der isotropen Schmelze abgekühlt werden. Bei Erhalten einer Monodomäne wurde anschließend im Kühlen in 1 K-Schritten für jeweils 10 min gemessen. Durch Integration der zweidimensionalen Röntgendiffraktogramme, konnten Intensitätsprofile erhalten und diese wiederrum mit *Origin 2018* (*OriginLab*) ausgewertet werden. Bei smektischen Mesophasen zeigen sich im Kleinwinkelbereich scharfe Bragg-ähnliche Maxima, die auf die periodischen Abstände der smektischen Schichten zurückzuführen sind. Anhand der Ausrichtung der Reflexe kann die Schichtnormale **k** abgelesen werden. Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich resultiert aus der kurzreichweitigen Ordnung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten. Bei orthogonalen smektischen Phasen (wie z. B. SmA) stehen die Maxima der scharfen Reflexe und der diffusen Weitwinkelstreuung exakt senkrecht zueinander. Bei getilteten Phasen (wie z. B. SmC) weichen die Weitwinkelreflexe um den Tiltwinkel θ von der 90°-Anordnung ab.

Bei komplexeren smektischen Phasen wird die Weitwinkelstreuung schärfer und es können mehrere Reflexe je nach Geometrie der Phase auftreten. Jedem Reflex kann ein Set von ganzen Zahlen zugeordnet werden, den sogenannten Miller Indices. Hierbei hat jeder Reflex seinen Ursprung in einer Vielzahl von Gitterebenen, die mit dem gleichen Set von Miller Indices (*hkl*) beschrieben werden kann. Die Indices geben somit die Orientierung von individuellen Ebenen in Bezug auf das kristalline Gitter an.

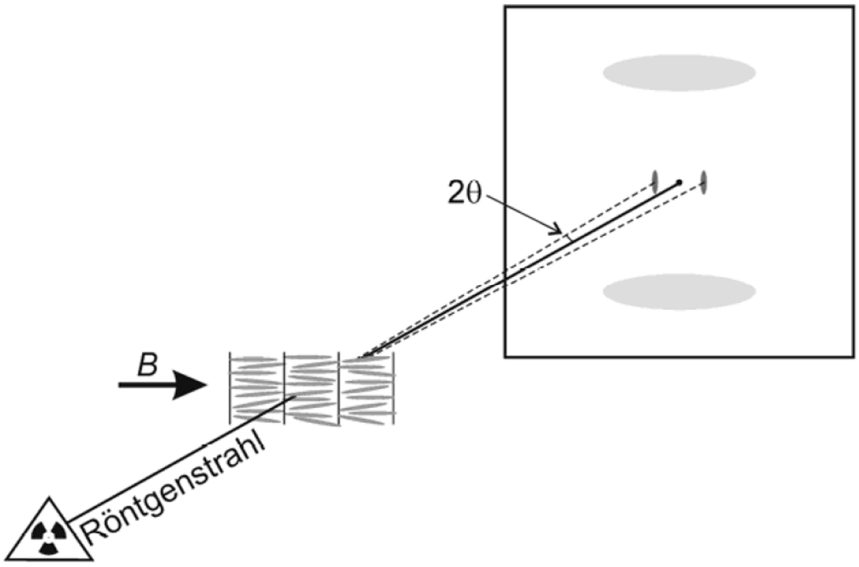


Abbildung 3.5 Schematischer Aufbau eines zweidimensionalen Röntgenbeugungsexperiments an einer smektischen Phase mit Röntgenquelle, Magnetfeld *B*, Probe und 2D-Detektor.[59]

3.1.4 Molecular Modelling

Zur Abschätzung der maximalen Moleküllängen kalamitischer Flüssigkristallmesogene wurde das Programm *Chem3D 16.0* (*Cambridge Soft*) verwendet. Hierbei wurden die Strukturformeln erst mit Hilfe der Software *ChemBioDraw Ultra 13.0* gezeichnet und anschließend die sterischen Wechselwirkungen der Moleküle mit der semi-empirischen MM2-Methode minimiert. Dazu sollten sich die Moleküle in ihrer vollständig ausgestreckten *all-trans* Konfiguration befinden. Die Länge der Moleküle ergab sich durch den maximalen Abstand der Wasserstoffatome an den beiden Enden der flexiblen Alkylketten.

3.2 Elektronische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften der smektischen Flüssigkristalle verwendet wurden. Mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie und Cyclovoltammetrie wurde das Verhalten einzelner Mesogene in Lösung untersucht, während die Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeiten mit dem Feldeffekt-Transistor und die Impedanzspektroskopie auf aggregierte Mesogene in smektischen Filmen oder in Poren angewendet wurden.

3.2.1 Cyclovoltammetrie

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (CV) kann das Redoxverhalten von Molekülen untersucht und durch Elektrodenreaktionen die Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale bestimmt werden. Durch den Vergleich der Potentiale mit der Referenzsubstanz Ferrocen lässt sich die energetische Lage der HOMO (engl. highest unoccupied molecular orbital) und LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) Orbitale bestimmen.

Bei Ladungstransportmessungen werden in der Regel metallische Kontakte verwendet und somit spielen Grenzflächen zwischen metallischen Elektroden und dem organischen Halbleiter eine große Rolle. Für eine effiziente Injektion von Ladungsträgern aus dem Metall in den Halbleiter und anders herum, dürfen keine hohen Energiebarrieren zwischen den unterschiedlichen Materialen vorhanden sein. Daher ist die Übereinstimmung der energetischen Lage der Orbitale des organischen Halbleiters mit der Austrittsarbeit der Metallelektrode von großer Bedeutung.

CV-Messungen werden in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt (Abbildung 3.6). Diese besteht aus einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode (auch Bezugselektrode genannt). Die drei Elektroden tauchen in eine ruhende Elektrolytlösung ein und werden mit einem Potentiostaten angesteuert, der ein bestimmtes Potential an der Arbeitselektrode anlegt, an der die elektrochemische Reaktion abläuft. Mit Hilfe eines

Funktionsgenerators wird eine Sollspannung zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode angelegt. Die Referenzelektrode muss ein konstantes Potential besitzen und dient als Potential-Nullpunkt. Wenn an der Arbeitselektrode eine elektrochemische Reaktion abläuft, verändert sich die Spannung zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode. Um die Spannung wieder an das gewünschte Sollpotential anzugleichen, muss ein Strom fließen. [60]

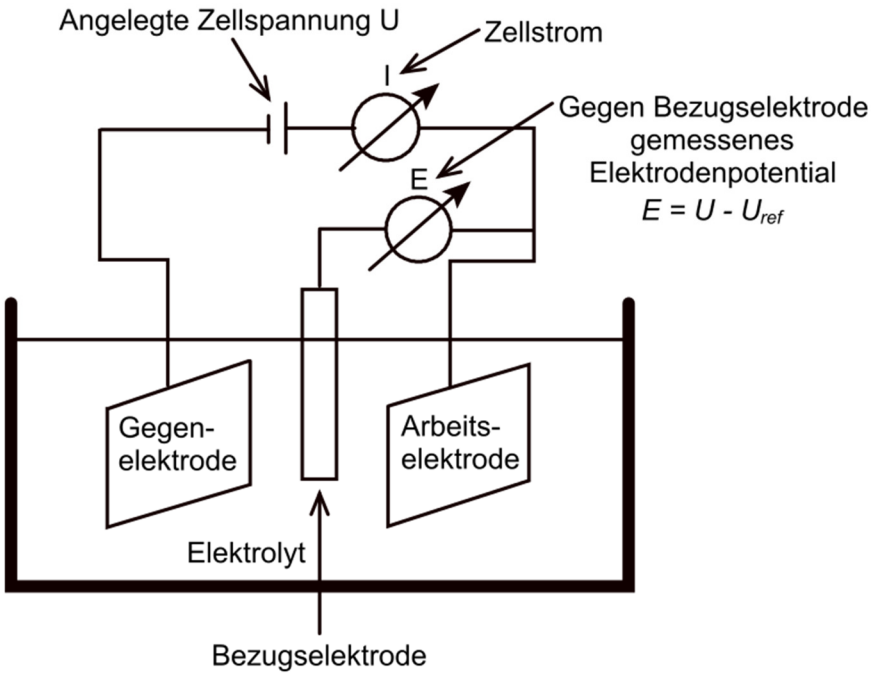


Abbildung 3.6 Typischer Aufbau der Cyclovoltammetrie. U_{ref} ist die zwischen der Arbeits- und Bezugselektrode angelegte Spannung, während U der gemessenen Spannung entspricht. I ist der zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom.[61]

Die entsprechende Strom-Spannungs-Kurve von Ferrocen ist in Abbildung 3.7 exemplarisch gezeigt. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ergibt sich graphisch aus dem Mittelwert der Maxima des Oxidations- und Reduktionspeaks bei einer reversiblen elektrochemischen Reaktion. Durch die Ermittlung der relativen Lage der Potentiale der untersuchten Substanz gegenüber der Referenz kann die Lage des HOMO Energieniveaus bestimmt werden. Deshalb wurde direkt im Anschluss an die Messungen Ferrocen als Referenzsubstand vermessen. Die HOMO Energie von Ferrocen liegt bei -5,1 eV.[62] Durch Ermittlung der Lage der Oxidationspotentiale der Flüssigkristalle gegenüber Ferrocen in Lösung, konnte die Lage des HOMO genau bestimmt werden.

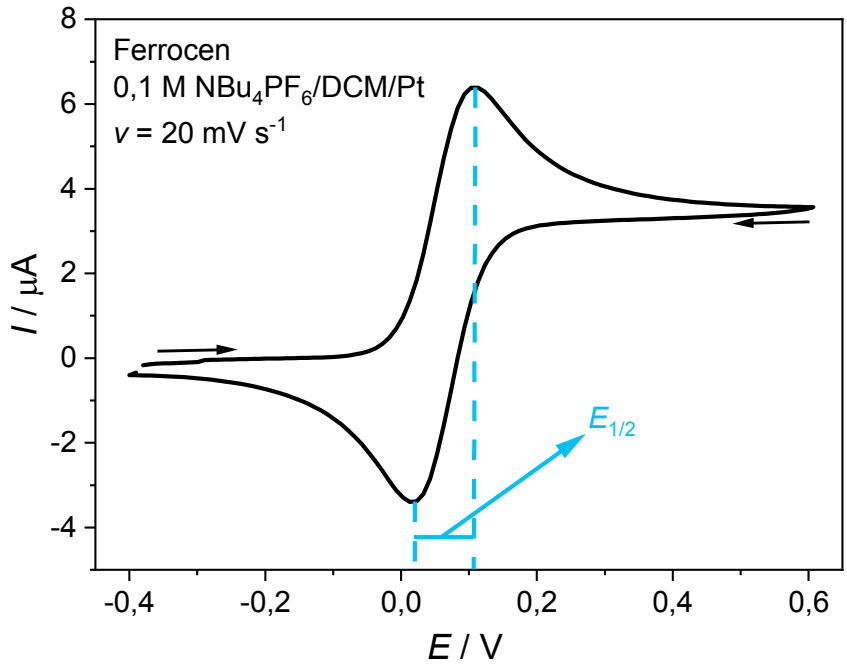


Abbildung 3.7 Cyclovoltammogramm von Ferrocen in Dichlormethan mit Platin als Gegen- und Arbeitselektrode und Ag/AgCl als Referenzelektrode mit eingezeichnetem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ bei 0,06 V.

Alle Cyclovoltammetrie-Messungen wurden von Kirsten Bruchlos im Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Ludwigs durchgeführt. Gemessen wurde in Dichlormethan (DCM) und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu_4PF_6) als Leitsalz. Leitsalz wird benötigt, um die Leitfähigkeit der Messlösung zu erhöhen und Polarisationseffekte an den Elektroden auszugleichen. Als Arbeits- und Gegenelektrode wurde Platin verwendet während als Referenz eine Silber-Elektrode bedeckt mit Silberchlorid diente. Die drei Elektroden wurden mit einem Potentiostaten (*Metrohm Autolab PGSTAT 101*) angesteuert. Die differentielle Pulsvoltammetrie (DPV) wurde mit der Modulationsamplitude von $\Delta E = 0{,}025$ V und einer Scanrate von 10 mV s^{-1} durchgeführt. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ kann hierbei aus der Position des Peaks und der Hälfte der Modulationsamplitude berechnet werden:

$$E_{1/2} = E_{Peak} \pm \frac{\Delta E}{2}. \qquad \textbf{3.8}$$

Über die relative Lage der Oxidationspotentiale gegenüber Ferrocen in Lösung, kann anschließend wieder die Lage des HOMO-Orbitals bestimmt werden.

3.2.2 Impedanzspektroskopie

Für die Messung der Leitfähigkeit eines Materials wird es im einfachsten Fall zwischen zwei Metall-Elektroden eingebracht und eine Spannung angelegt (Abbildung 3.8). Die Bestimmung der Leitfähigkeit mit Hilfe von Gleichspannung ist jedoch nur möglich, wenn an den beiden Elektroden ein reversibler Austausch von Ladungsträgern zum untersuchten Material möglich ist. Für elektronische Ladungsträger sind deshalb metallische Kontakte mit hoher elektronischer Leitfähigkeit gut geeignet. Für Ionen wirken sie dagegen oft blockierend.

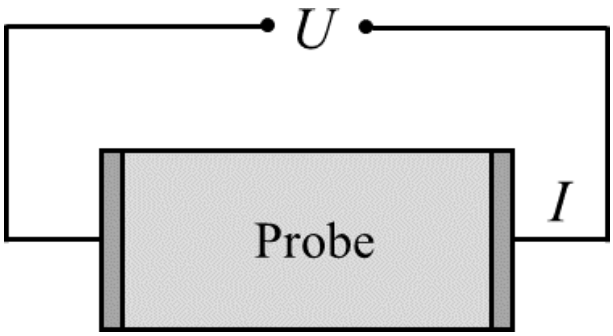


Abbildung 3.8 Leitfähige Probe zwischen zwei metallischen Elektroden. Durch Anlegen einer Gleichspannung *U* kann ein Strom *I* gemessen werden.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Leitfähigkeit ist eine Anordnung mit blockierenden metallischen Kontakten unter Verwendung von Wechselstrom. Die sogenannte Impedanzspektroskopie ist die Bestimmung des Wechselstromwiderstands in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten Wechselstroms. Dieser Wechselstromwiderstand wird auch Impedanz genannt und wird bei mehreren Frequenzen über einen definierten Frequenzbereich bestimmt. Die Impedanzspektroskopie kann vielseitig eingesetzt werden. In der Physik und der Materialwissenschaft z. B. zur Untersuchung von Festkörpern wie Ionenleiter oder auch von Kunstoffen. Ebenfalls wird sie zur Untersuchung von Leitfähigkeitsmechanismen verwendet und wird dann auch dielektrische Spektroskopie genannt.

Bei der Impedanzspektroskopie wird eine sinusförmig modulierte Wechselspannung über die Kontakte an einer Probe angelegt und der Wechselstrom anschließend als Funktion der Frequenz *f* detektiert. Die Impedanz *Z* für die Anordnung in Abbildung 3.8 setzt sich zusammen aus dem Ohm‘schen Widerstand R_0 der Elektroden, sowie der Kapazität *C* der parallel

zueinander angeordneten Elektroden, die einen Kondensator bilden und des Ohm‘schen Widerstands *R* der Probe für den Transport der Ladungsträger, welcher für das untersuchte Material zu bestimmen ist. R_0 ist oft der sogenannte Kontaktwiderstand, also ein effektiver Widerstand für den Ladungsübergang von der Elektrode in das Material.

Ohm’sche Widerstände sind frequenzunabhängig. Ein Kondensator dagegen besitzt eine frequenzabhängige kapazitive Impedanz:

$$Z(f) = (ifC)^{-1}. \qquad \textbf{3.9}$$

Da die Kapazität eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung von -90° bewirkt, ist die Impedanz eine komplexe Größe:

$$Z = Z' - iZ'', \qquad \textbf{3.10}$$

wobei Ohm’sche Widerstände durch den Realteil Z' und kapazitive Wiederstände durch den Imaginärteil Z'' beschrieben werden.[63]

Daraus ergibt sich ein Ersatzschaltbild, das aus einer Kombination dieser beteiligten Elemente aufgebaut ist (Abbildung 3.9). In Reihe mit dem Widerstand R_0 ist eine Parallelschaltung des Probenwiderstands *R* und der Zellkapazität *C* zu sehen. Wird an das gezeigte Schaltbild nun eine Wechselspannung angelegt, fließt der Strom durch den Vorwiderstand R_0. Für niedrige Frequenzen der Wechselspannung wirkt die Kapazität als unendlich hoher Widerstand und der Strom fließt über den Wiederstand *R* der Probe. Für sehr hohe Frequenzen hingegen geht der Widerstand der Kapazität gegen 0 und der Pfad wird über die Kapazität kurzgeschlossen.

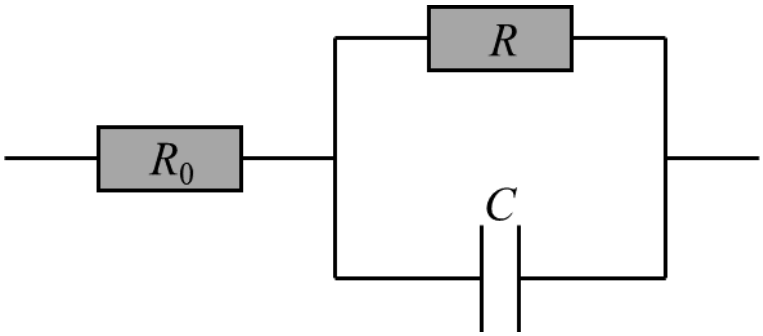


Abbildung 3.9 Ersatzschaltbild zur Beschreibung einer Impedanz-Messung mit Ohm'schen Widerstand *R* der Probe, Kapazität *C* des Kondensators und Widerstand der Elektroden R_0.

Impedanz-Spektren können auf zwei Arten dargestellt werden (Abbildung 3.10). Im sogenannten Nyquist-Plot wird der negative Imaginärteil Z'' gegen den Realteil Z' aufgetragen. Im Bode-Plot wird der Betrag der Impedanz $|Z|$ logarithmisch über der Frequenz *f* gezeigt.

Durch die Parallelschaltung von *R* und *C* entsteht im Nyquist-Plot ein Halbkreis, der um den Betrag von R_0 nach rechts verschoben ist. Der kapazitive Anteil der Impedanz lässt sich durch den Anstieg im Imaginärteil Z'' erkennen. Der Durchmesser dieses Halbkreises entspricht dem gesuchten Probenwiderstand *R*. Im Bode-Plot erscheinen die Widerstände R_0 für hohen Frequenzen und R_0+R für $f \rightarrow 0$ frequenzunabhängig als Plateaus, während der kapazitive Anteil sich im frequenzabhängigen mittleren Bereich zeigt.[63]

Ist die Geometrie der verwendeten Elektrodenanordnung bekannt (bei runden Elektroden wird der Elektrodenabstand *d* und Elektrodenfläche *A* gebraucht), kann die Leitfähigkeit σ mit Hilfe des so ermittelten Widerstands *R* berechnet werden:

$$\sigma = \frac{1}{R}\frac{d}{A}. \qquad \textbf{3.11}$$

Die Impedanz-Messungen wurden mit einem *Hewlett Packard 4192A LF Impedance Analyser* (5 Hz – 13 MHz) mit einer Probenheizung von *Novotherm* zwischen zwei runden Goldelektroden mit einem Durchmesser von 5 mm mit einem definierten Abstand von 50 µm durchgeführt.

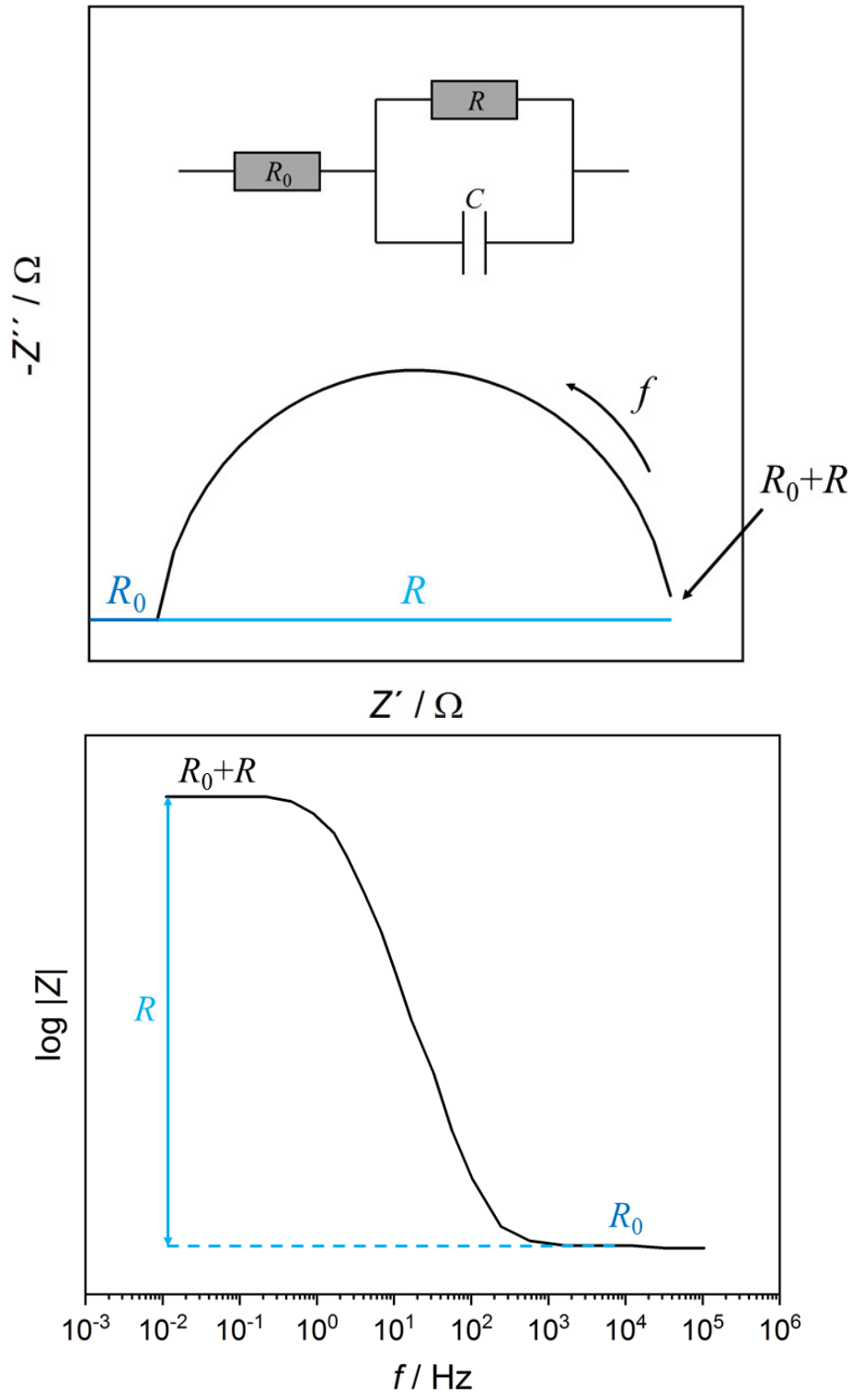


Abbildung 3.10 Im Nyquist Plot (oben) ergibt die Auftragung des Imaginärteils des Impedanz $-Z''$ gegen den Realteil Z' einen Halbkreis mit dem Durchmesser des Probenwiderstands R. Beim Bode-Plot (unten) wird der Betrag der Impedanz gegen die Frequenz f aufgetragen.

3.2.3 Feldeffekt-Transistor

In organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs) werden dünne Schichten von organischen Materialien als Halbleiter genutzt. Dabei kommen insbesondere halbleitende Polymere und niedermolekulare konjugierte Verbindungen zum Einsatz. Das Prinzip besteht darin, dass der Stromfluss in einem schmalen Kanal zwischen zwei Elektroden, Source (S) und Drain (D), durch eine geringe Spannung moduliert werden kann. Die modulierende Spannung liegt zwischen dem S-Kontakt und einer dritten Elektrode, dem Gate (G), an. Der prinzipielle Vorteil organischer Halbleiter gegenüber anorganischen besteht darin, dass organische Halbleiterschichten bei relativ niedrigen Prozesstemperaturen erzeugt werden können, wie im Falle von Flüssigkristallen. Dies ermöglicht es, organische Transistoren auch auf unkonventionellen, wie z. B. flexiblen Substraten und über große Flächen verteilt herzustellen.

Hinsichtlich der Anordnung der Komponenten des Transistors (Gate, Dielektrikum, Halbleiter und Kontakte) auf dem Substrat können vier unterschiedliche Transistorstrukturen hergestellt werden.[64] Im hier verwendeten Fall eines Bottom-Gate-Bottom-Contact-Transistor (Abbildung 3.11) befindet sich die G-Elektrode unterhalb und die S- und D-Kontakte oberhalb eines Dielektrikums. Die zu untersuchende halbleitende organische Substanz wird als oberste Schicht zwischen den Source- und Drain-Kontakten eingebracht. Die Wahl der Transistorstruktur hat dabei einen Einfluss auf die Fläche, die für den Austausch von Ladungsträgern zwischen den Source- und Drain-Kontakten und dem Ladungsträgerkanal zur Verfügung steht. Bei der hier gewählten Transistorstruktur sind das Gate-Dielektrikum und die beiden Kontakte auf der gleichen Seite der Halbleiterschicht angeordnet. Deshalb wird das elektrische Feld der Gate-Elektrode teilweise durch die Source- und Drain-Kontakte abgeschirmt, so dass sich der Ladungsträgerkanal nur zwischen Source und Drain ausbildet. Folglich ist die Fläche für den Ladungsträgeraustausch sehr klein und der Kontaktwiderstand dementsprechend relativ groß.

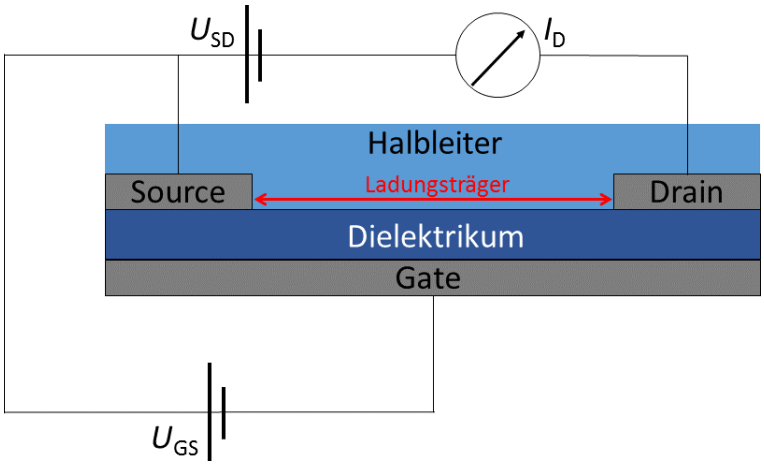


Abbildung 3.11 Schematischer Aufbau eines Bottom-Gate-Feldeffekt-Transistors mit Gate-, Source- und Drain-Elektroden und dazwischenliegendem Dielektrikum.

Wird zwischen Source- und Drain-Kontakt eine Spannung U_{SD} angelegt, kann nur ein kleiner makroskopischer Strom gemessen werden, da in ungeordneten und undotierten organischen Halbleitern meist nur sehr wenige intrinsische Ladungsträger vorhanden sind. Durch Anlegen einer weiteren Spannung zwischen Source und Gate (U_{GS}) können direkt an der Grenzfläche zum Gate-Dielektrikum abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes positive oder negative Ladungsträger im organischen Halbleitermaterial angereichert und durch das Material hindurch transportiert werden. Der Transport findet somit nur in einem schmalen Bereich, dem sogenannten Ladungsträgerkanal, direkt an der Grenzfläche zum Dielektrikum statt.

Bei p-Kanal-Transistoren sind die angereicherten Ladungsträger positiv und bei n-Kanal-Transistoren negativ. Bei hinreichend kleiner Energiebarriere zwischen dem Fermi-Level des Kontaktmaterials von S und D und dem HOMO der Halbleitersubstanz können Löcher effizient injiziert werden und der Transistor wird als p-Transistor betrieben. Ist dagegen die Energiebarriere zwischen den Kontakten und dem LUMO klein, werden Elektronen in den Halbleiter eingebracht (n-Transistor). Zwischen den Kontakten organischer Transistoren existieren sogenannte Schottky-Barrieren (Abbildung 3.12).[16,65] Demzufolge werden die elektrischen Eigenschaften organischer Transistoren maßgeblich durch die Höhe der Schottky-Barrieren zwischen den Kontakten und dem HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters bestimmt.

Im Idealfall sollen die Materialien für Halbleiter und metallische Kontakte so gewählt werden, dass das Fermi-Niveau der Kontakte entweder mit dem HOMO oder dem LUMO des Halbleiters übereinstimmt. Um die unerwünschte Injektion des jeweils anderen Ladungstyps an den metallischen Kontakten zur vermeiden, ist eine möglichst große Energiebarriere zwischen den Kontakten und dem jeweils anderen Molekülorbital erforderlich. Bei p-Kanal-Transistoren sollte dementsprechend die Energiebarriere zwischen den Kontakten und dem LUMO möglichst groß sein, um die Injektion von Elektronen in das LUMO zu blockieren. Bei vielen organischen Halbleitern ist die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO tatsächlich so groß, dass nur einer der beiden Ladungsträgertypen effizient injiziert und transportiert werden kann. Für die Injektion von Löchern in das HOMO des Halbleiters kommen deshalb prinzipiell alle Metalle in Frage, die eine Austrittsarbeit von etwa 5 eV haben, also z.B. Gold und Palladium.[66]

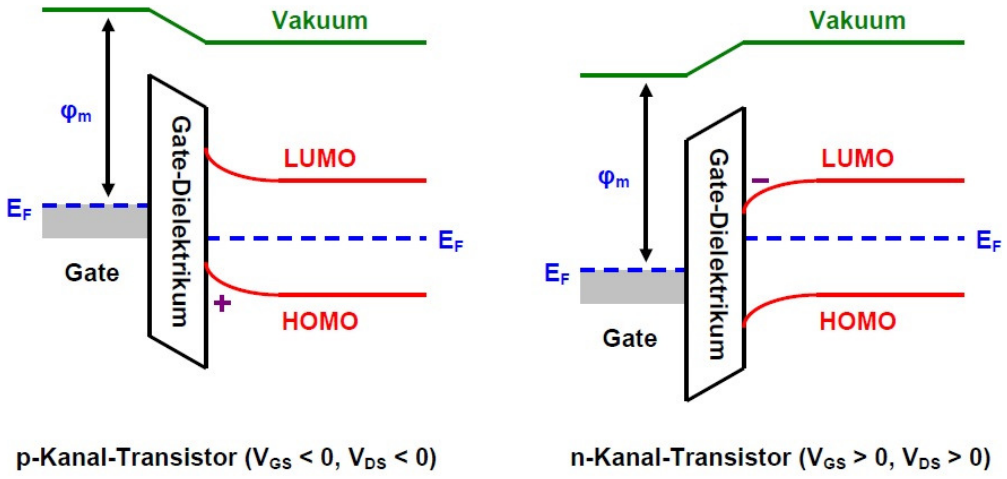


Abbildung 3.12 Kontakt zwischen metallischem Leiter und Halbleiter in einem Feldeffekt-Transistor.[40] Hierbei sind E_F die Fermi-Niveaus der beiden Materialien mit dazugehöriger Austrittsarbeit φ. Liegt das Fermi-Niveau des Halbleiters unterhalb dem der Gate-Elektrode, fließen Elektronen vom Halbleiter ins Metall und der Transistor wirkt als p-Kanal-Transistor. Liegt hingegen das Fermi-Level des Halbleiters höher, fließen bei Kontakt Elektronen in das halbleitende Material und der Transistor arbeitet als n-Kanal-Transistor. Der energetische Unterschied zwischen E_F vom Metall und dem HOMO bzw. LUMO des Halbleiters an der Grenzfläche wird Schottky-Barriere genannt.

Zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinien von organischen Feldeffekt-Transistoren wird die folgende Gleichung analog zu klassischen Transistoren verwendet:[21]

$$I_{\mathrm{D}} = \frac{W C_{\mathrm{diel}} \mu_{\mathrm{FET}}}{2L} (U_{\mathrm{GS}} - U_{\mathrm{th}})^2. \qquad \textbf{3.12}$$

Hierbei ist I_D der gemessene Source-Drain-Strom, U_{GS} die angelegte Gate-Spannung, U_{th} die Schwellspannung, μ_{FET} die Mobilität (Ladungsträgerbeweglichkeit) im Halbleitermaterial, C_{diel} die Flächenkapazität des Dielektrikums, W die Kanalbreite des Transistors und L die Länge des Kanals.

Die erhaltenen Ausgangs-Kennlinien bei konstanter U_{GS} und variierter U_{SD} sind in Abbildung 3.13 beispielhaft für den Transport von Defektelektronen gezeigt. Jede Ausgangskennlinie ist bei einer konstanten Gate-Spannung gemessen. Die beispielhaft gezeigten Kurven verlaufen im dritten Quadranten des Koordinatensystems (U_{SD} und U_{GS} sind negativ), was auf einen p-Kanal-Transistor schließen lässt. Bei kleiner Source-Drain-Spannung steigt der Drain-Storm I_D linear an, wohingegen bei steigender U_{SD} der Drain-Strom sättigt.

Dieser Arbeitsbereich des Transistors ist der sogenannte Sättigungsbereich und wird durch oben genannte Gleichung 3.12 beschrieben. In diesem Bereich ist der Source-Drain-Strom unabhängig von der angelegten S-D-Spannung. Der Grund für die Sättigung des Drain-Stroms ist die Abschnürung des Kanals am Drain-Kontakt, die durch das zusätzlich auf den Halbleiter wirkende (und das Gate-Potential teilweise kompensierende) Drain-Potential verursacht wird. Sobald die angelegte Spannung U_{SD} größer wird als U_{GS}, kehrt sich das Feld zwischen D und G um, was eine Anreicherung weiterer Ladungsträger auf Seiten des D-Kontakts verhindert und I_D somit sättigt. Die Schwellspannung U_{th} ist definiert als die Gate-Spannung, bei der die Leitfähigkeit von Ladungsträgern im Halbleiter erstmals auftritt.[67] Durch die Wahl einer konstanten U_{SD} und der Variation von U_{GS} entstehen charakteristische Transfer-Kennlinien (Abbildung 3.13 unten). Aus dem linearen Anstieg kann die zu untersuchende Mobilität μ_{FET} bestimmt werden. Sie ist eine stoffspezifische Größe und beschreibt die Transportgeschwindigkeit von Ladungsträgern pro angelegtem Feld.

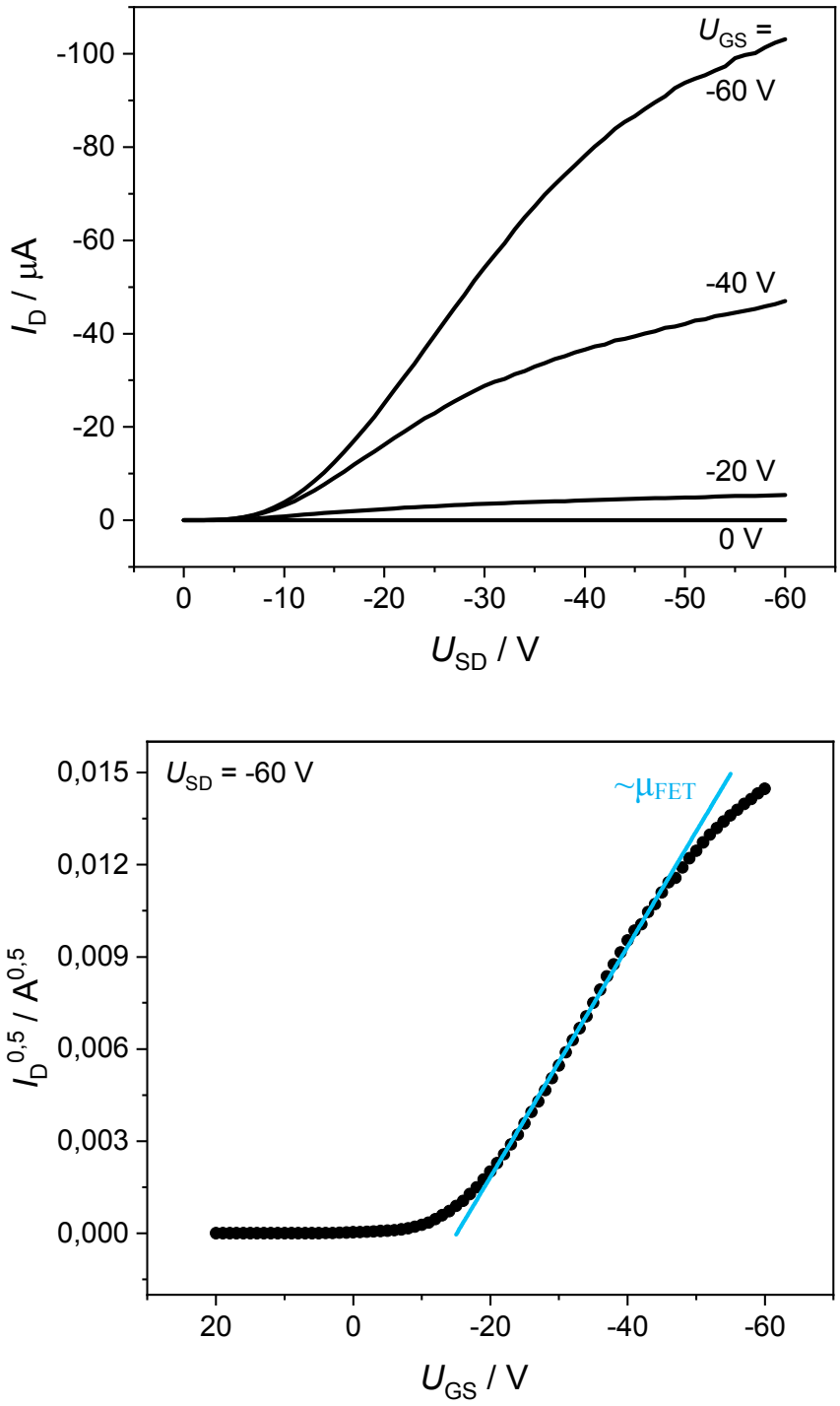


Abbildung 3.13 Charakteristische Ausgangs-Kennlinien (oben) des Drain-Stroms $I_D(U_{SD})$ für Transport von Defektelektronen (negative Gate-Spannung U_{GS}, p-Kanal Transistor) mit dazugehöriger Transfer-Kennlinie $I_D^{0,5}(U_G)$ bei konstanter Source-Drain-Spannung U_{SD} (unten). Die Steigung der Transfer-Kurve ist proportional zur Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET}.

Die Transistor-Messungen wurden im Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Ludwigs durchgeführt. Es wurden kommerziell erhältliche Substrate des Fraunhofer Instituts für Photonische Mikrosysteme verwendet. Als Gate-Elektrode fungierte eine n-dotierte Silizium-Elektrode und als Dielektrikum wurde Siliziumdioxid mit einer Dicke von 230 nm verwendet. Die Flächenkapazität von SiO_2 beträgt $C_{diel} = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ F cm^{-2}. Die Elektroden entsprachen der obengenannten Bottom-Gate-Bottom-Contact-Bauweise. Die Goldelektroden für Source- und Drain-Kontakt waren in Form von Kammelektroden aufgebracht (Abbildung 3.14) und lieferten Kanallängen von L = 2.5, 5, 10 oder 20 µm und eine gesamte Kanalbreite von W = 1 cm. Nach Reinigung der Substrate in verschiedenen organischen Lösemitteln im Ultraschallbad wurden die zu untersuchenden Flüssigkristalle umgehend über der Elektrodenstruktur aufgebracht. Zum Aufzeichnen der Kennlinien wurde ein *Keithley 2636* Zweikanal-Sourcemeter unter Stickstoff-Atmosphäre verwendet.

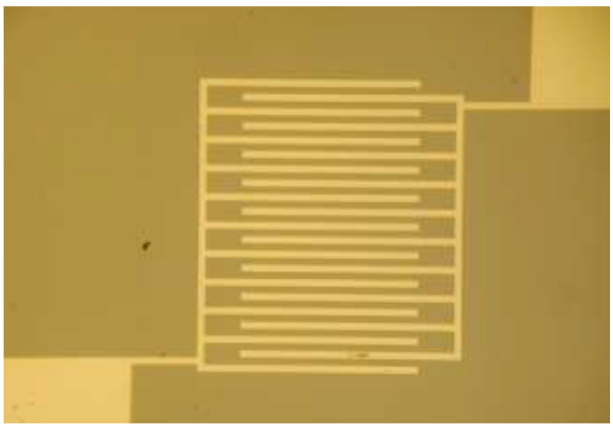


Abbildung 3.14 Bottom-Gate-Top-Contact-Transistorsubstrat mit Kammelektroden aus Gold für Source- und Drain-Kontakt mit Kanallängen von L = 2.5, 5, 10 oder 20 µm.

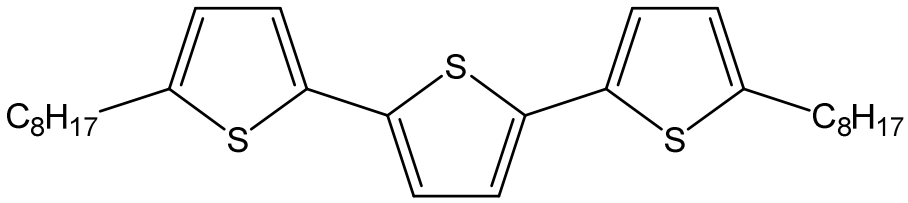
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung höhergeordneter smektischer Flüssigkristalle

Für die Arbeit sollten kalamitische Flüssigkristalle mit höhergeordneten Phasen ausgewählt werden, die sich potentiell für die Anwendung als organische Halbleiter eignen. Da der elektronische Ladungstransport maßgeblich vom Grad der Überlappung der π-Orbitale benachbarter Moleküle abhängt, kommen hauptsächlich Substanzen mit großen aromatischen Kernen und kleinen inter-molekularen Abständen in Frage. Für die folgenden Untersuchungen wurde deshalb eine homologe Reihe von flüssigkristallinen Terphenylen *n*-TPh-*n* (mit *n* = 8, 10, 16, 18) ausgesucht. Weiterhin wurde als Vertreter der Gruppe der Terthiophene 5,5‘‘-Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen (8-TTP-8) ausgewählt, da es bereits in der Literatur bei ToF Messungen von Hanna *et al.* Anwendung gefunden hat. Die Substanzen wurden auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten, wie etwa der gleichen Anzahl an Ringen im Molekülkern, sowie der gleichen Anzahl an π-Elektronen, gewählt. Aufgrund des gleichen strukturellen Aufbaus der Mesogene kann die Auswirkung der Schwefel-Atome auf die elektronischen Eigenschaften sowie den Ladungstransport untersucht werden. Wie bereits in Kapitel 1.4.2 erwähnt, wurden bei der Substanz 5,5‘‘-Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten bisher nur in polykristallinen Filmen bei Raumtemperatur erreicht. Somit scheint 8-TTP-8 eine vielversprechende Modellsubstanz für flüssigkristalline Halbleiter zu sein. Im Folgenden sollen detaillierte Untersuchungen der Struktur der Mesophasen von 8-TTP-8 und den Terphenylen *n*-TPh-*n* gezeigt werden.

4.1.1 Terthiophene

5,5‘‘- Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen (Abbildung 4.1) wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Ludwigs (Institut für Polymerchemie) synthetisiert. Die Synthese[68–70] und dazugehörige NMR-Daten sind im Anhang gezeigt. Das Mesogen besteht aus einem steifen aromatischen Terthiophen-Kern und zwei flexiblen Seitenketten mit jeweils acht C-Atomen.



Cr 59 G 72 SmF 84 SmC 91 Iso

Abbildung 4.1 Strukturformel des untersuchten höhergeordneten smektischen Flüssigkristalls 5,5‘‘-Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen (8-TTP-8) mit zugehöriger Phasenabfolge in °C.

Die flüssigkristallinen Phasen wurden mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie und 2D-Röntgenstreuung charakterisiert. Es zeigten sich insgesamt drei Mesophasen: eine fluide smektische C Phase (SmC), eine höhergeordnete smektische F Phase (SmF) und eine G Phase (soft crystal, G). Die Phasenübergangstemperaturen wurden durch Aufheizen einer kleinen Probenmenge am Polarisationsmikroskop bestimmt (Kapitel 3.1.1). Die Phasensequenz von 8-TTP-8 ist demnach: Cr 59°C G 72°C SmF 84°C SmC 91°C Iso, was gut mit bereits publizierten Werten übereinstimmt.[54] Die charakteristischen Texturen der Phasen sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Bei der gewählten Stelle der Probe sind sowohl Bereiche mit planarer als auch mit homöotroper Ausrichtungen der Mesogene zum Glassubstrat sichtbar. Die SmC Phase zeigt ihre typische Schlieren-Textur und einen kleinen Bereich mit gebrochener Fächertextur. Beim Abkühlen tritt die sogenannte Schlieren-Mosaik-Textur der SmF Phase auf (Schlieren-ähnlich),[13,71] während die gebrochenen Fächer nahezu unverändert erscheinen. Beim Übergang in die G Phase weisen die homöotropen Bereiche die charakteristischen Mosaik-Textur auf. Die kleinen Mosaik-Steine sind verschieden farbig und entsprechen Bereichen mit unterschiedlicher Direktorneigungsrichtung. Aufgrund des biaxialen Charakters der G Phase geht die Homöotropie komplett verloren.[72]

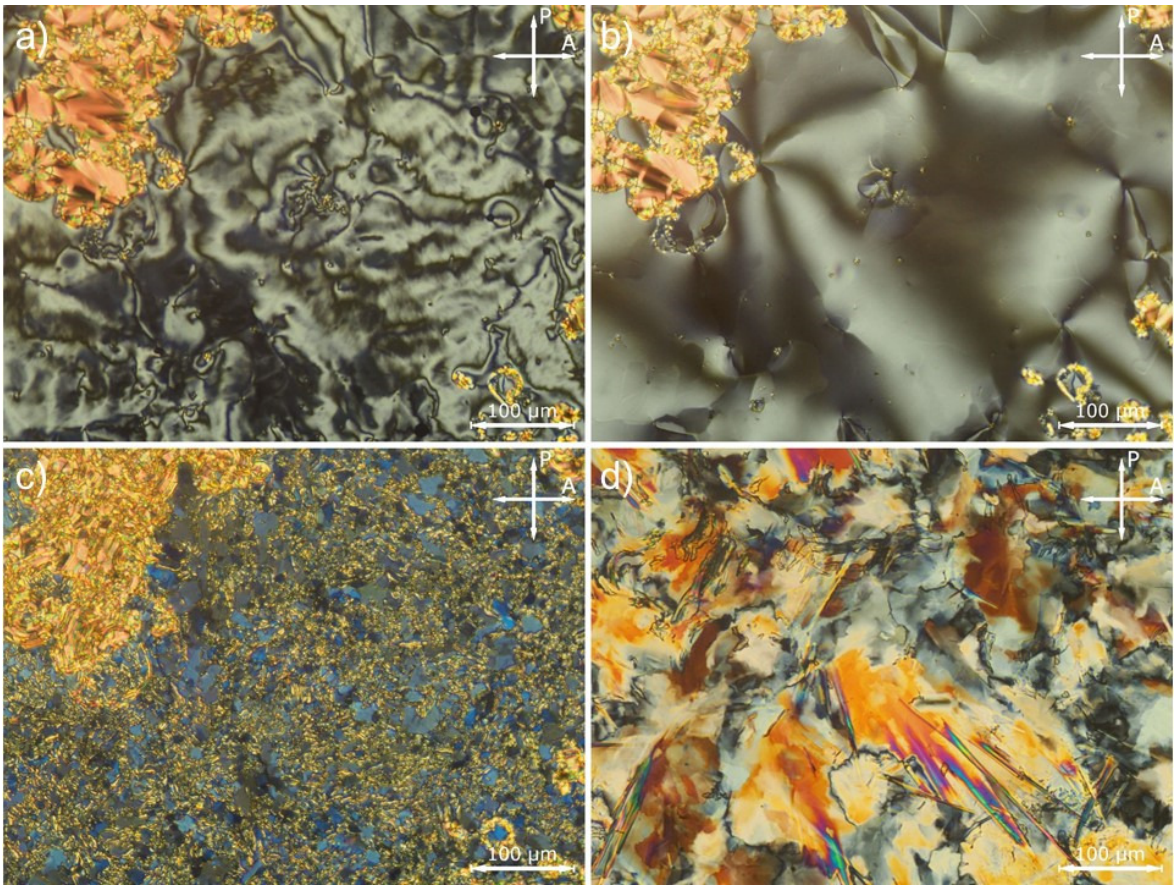


Abbildung 4.2 Polarisationsmikroskopische Bilder der charakteristischen Texturen aller auftretenden flüssigkristallinen Phasen: a) SmC 90°C, b) SmF 77°C, c) G 72°C und d) Cr 50°C. Die Bilder zeigen jeweils die gleiche Stelle der Probe.

Durch Orientierung des Flüssigkristalls in einem starken Magnetfeld, konnten für die Aufnahmen der 2D-Röntgendiffraktogramme Proben mit einheitlicher Orientierung und Neigungsrichtung des Direktors erhalten werden (sogenannte Monodomänen). Zweidimensionale Aufnahmen von perfekt orientierten Monodomänen höhergeordneter smektischer Flüssigkristalle sind in der Literatur bisher eher selten.

Die Aufnahmen (Abbildung 4.3) bestätigen eine getiltete smektische Struktur für alle auftretenden Mesophasen. Im Kleinwinkelbereich zeigen sich bei allen Phasen scharfe Bragg-ähnliche Maxima, die aufgrund der smektischen Schichtordnung auftreten. Die Maxima der Weitwinkelstreuung (verbunden mit gestrichelten weißen Linien) sind in azimutaler Richtung gegenüber den smektischen Schichtpeaks im Kleinwinkelbereich (durchgezogene weiße Linien) um 90° ± θ verschoben. Die Weitwinkelstreuung ist im Falle der SmC Phase aufgrund der Fluidität innerhalb der smektischen Schichten sehr diffus. In der SmF

Phase zeigen sich die Maxima im Weitwinkelbereich um einiges schärfer, was typisch für höhergeordnete smektische Phasen ist, deren Fluidität innerhalb der Schichten einer zweidimensionalen hexatischen Bindungsorientierungsfernordnung weicht (Kapitel 1.2.2).[12]

Mit Hilfe eines speziellen Probenhalters mit einem Loch von wenigen Millimetern im Durchmesser wurden freistehende smektische Filme von 8-TTP-8 hergestellt. Anhand dieser Filme konnten 2D-Röntgendiffraktogramme mit dem einfallenden Röntgenstrahl entlang der smektischen Schichtnormalen **k** (Insets in Abbildung 4.3 a und b) erhalten werden. An diesen Aufnahmen lässt sich die Ordnung innerhalb der smektischen Schichten erkennen. Während der diffuse Ring in der SmC Phase eine 2D-fluide Orientierung zeigt, beweist die pseudo-hexagonale Intensitätsmodulation in Richtung von χ, die in der SmF Phase beobachtet wird, die hexatische Bindungsorientierungsfernordnung der höhergeordneten smektischen Phase. Beim weiteren Abkühlen bricht die SmF Monodomäne in mehrere Domänen der G Phase auf (Polydomäne), wobei jede Domäne zu einem Set von relativ scharfen Weitwinkel-Reflexen führt, was die 3D-korrelierte Struktur und den kristallinen Charakter der G Phase zeigt.

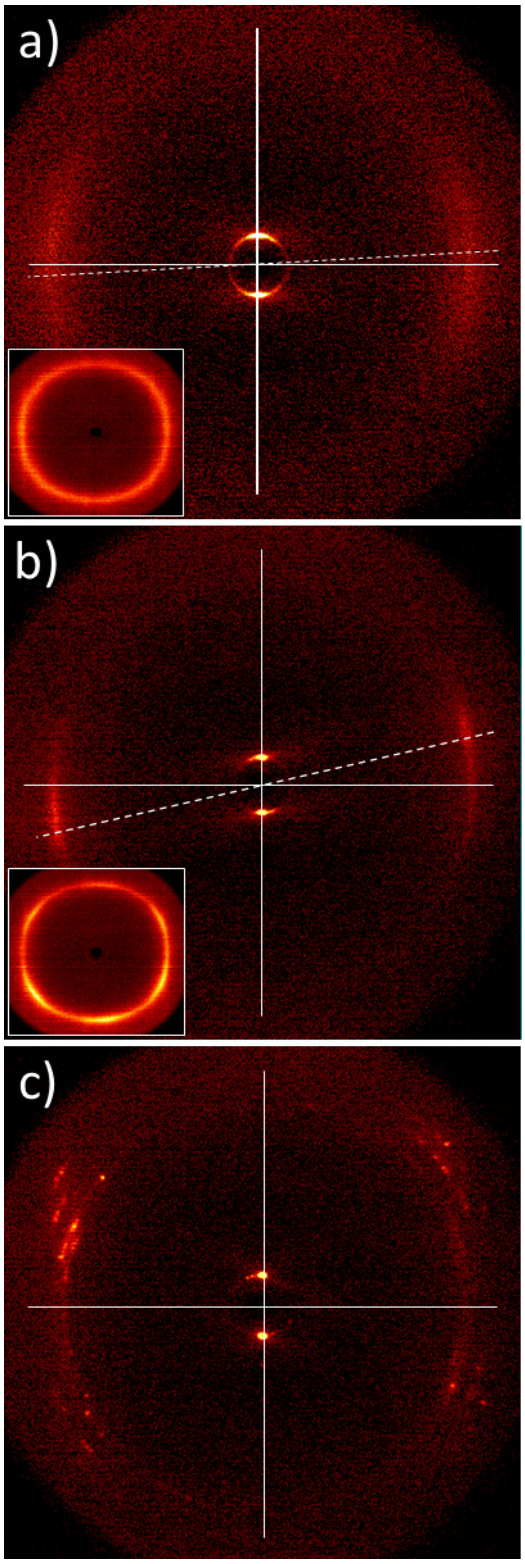


Abbildung 4.3 2D-Röntgendiffraktogramme der flüssigkristallinen Phasen von 8-TTP-8 deren smektische Schichtnormalen senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl orientiert sind: a) SmC Monodomäne 90°C, b) SmF Monodomäne 77°C, c) G Polydomäne 72°C. Die Insets in a) und b) zeigen die flüssige Anordnung in der SmC Phase und die hexatische Bindungsorientierungsfernordnung der SmF Phase.

Die bei der Röntgenaufnahmen der Monodomänen beobachteten Tiltwinkel sind mit Werten von etwa 9° in SmC, 15° in SmF und 7° in G überraschend klein. Diese niedrigen Werte wurden mittels optischen Messungen am Polarisationsmikroskop (siehe Kapitel 3.1.1) bestätigt (Abbildung 4.4). Dies steht im starken Gegensatz zu typischen Werten für die Neigung des Direktors in SmC und SmF Phasen, die meist im Bereich von 20° bis 40° liegt.[73] Tiltwinkel in der G Phase konnten mit optischen Methoden nicht bestimmt werden, da die Textur der G Phase zu kleine Domänen aufwies.

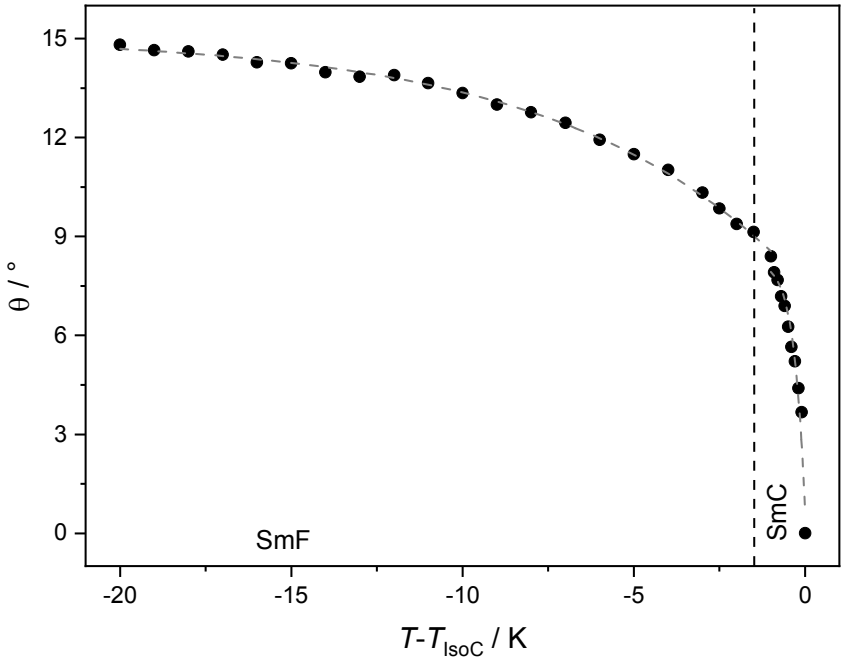


Abbildung 4.4 Temperaturabhängige Messungen des optischen Tiltwinkels θ von 8-TTP-8 aufgetragen über der relativen Temperatur T-T_{IsoC} zeigen sehr kleine Werte von maximal 9° in SmC und maximal 15° in SmF.

Die Weitwinkelstreuung in den 2D-Röntgendiffraktogrammen enthält ebenfalls Informationen über den Abstand der aromatischen Kerne der Mesogene innerhalb der Schichten d_{intra}, welcher einer der wichtigsten Parameter für die Anwendung als organische Halbleiter und die Effizienz des Ladungstransports ist (Kapitel 1.4.1). Deshalb wurden die 2D-Aufnahmen aus Abbildung 4.3 über den Azimuthwinkel χ integriert und anschließend die Intensität über den Beugungswinkel 2θ aufgetragen (I(2θ)-Profile). Nach der Peakanalyse mittels Lorentz-Funktionen (Abbildung 4.5) wurden die Mesogenabstände innerhalb der smektischen Schichten d_{intra} aus den jeweiligen Peakmaxima mithilfe der Bragg‘schen Gleichung (3.7)

berechnet. Damit ergaben sich Werte von 4,7 Å für die SmC und SmF Phase, sowie 4,7 Å, 4,3 Å und 4,1 Å in der G Phase. Die Temperaturabhängigkeit von d_{intra} ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Diese Abstände zwischen den 8-TTP-8 Molekülen stimmen mit veröffentlichten Werten von Hanna *et al.* überein (Tabelle 4.1),[74] sind jedoch wesentlich größer im Vergleich zu typischen Abständen in kolumnaren Phasen von diskotischen Flüssigkristallen, die meist nur etwa 3,5 Å betragen.[75]

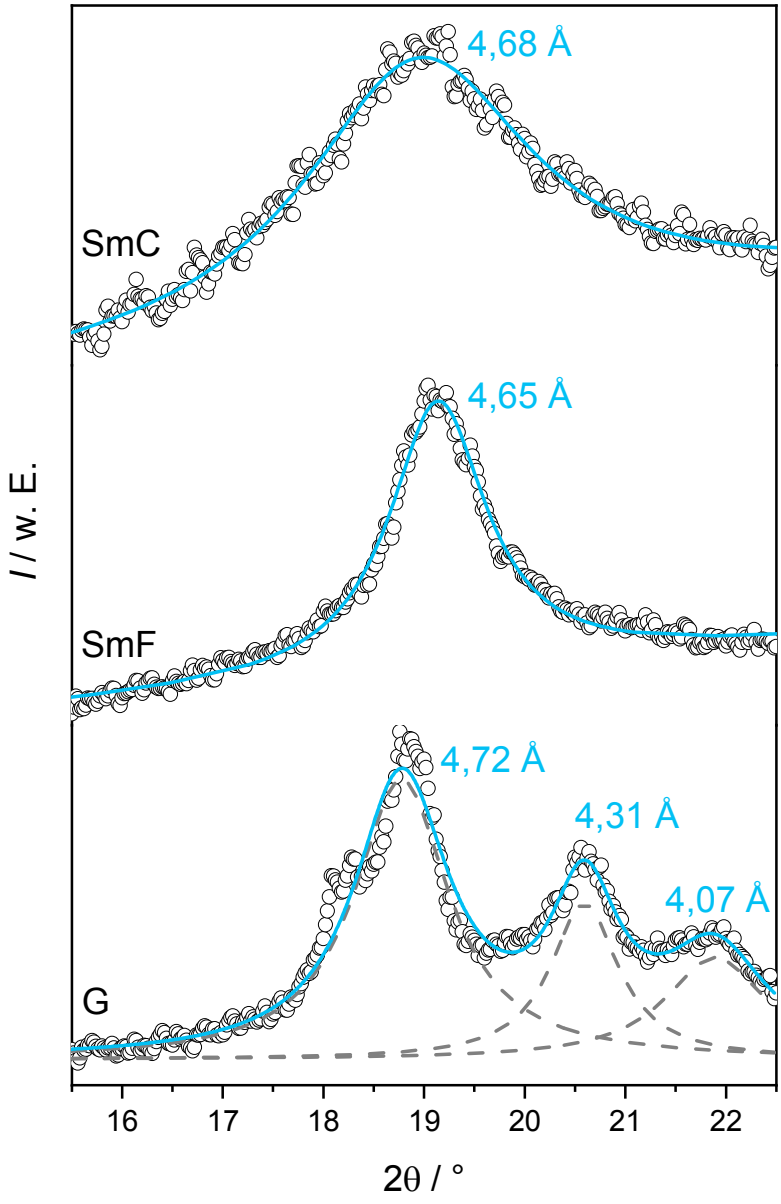


Abbildung 4.5 Streuintensität $I(2\theta)$ der Weitwinkelmaxima für die SmC, SmF und G Phase von 8-TTP-8 (○). Aus der Peakanalyse mittels Lorentz-Funktionen ergeben sich die mittleren inter-molekularen Abstände von 4,7 Å in SmC und SmF sowie von 4,7 Å, 4,3 Å und 4,1 Å in der G Phase.

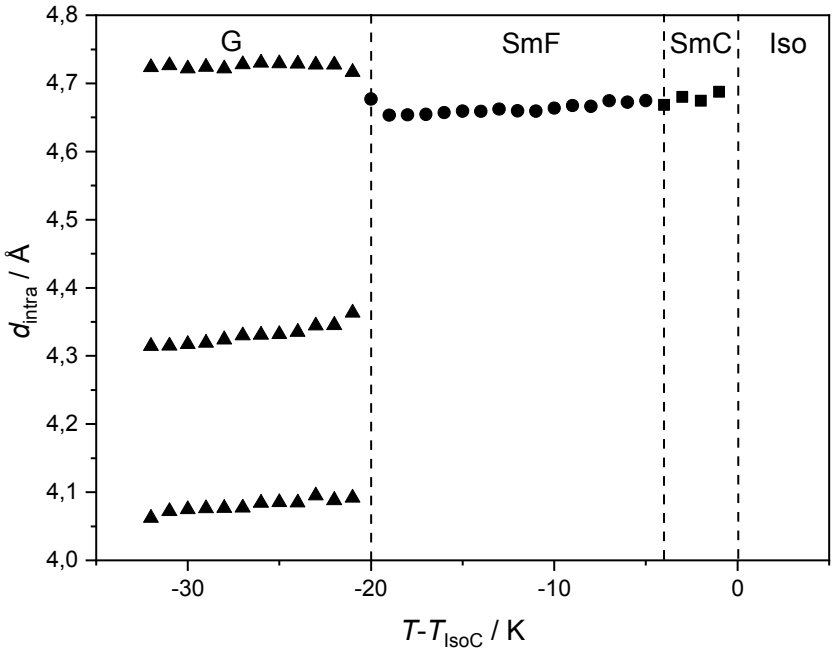


Abbildung 4.6 Mittlere inter-molekulare Abstände d_{intra} innerhalb der smektischen Schichten der smektischen Phasen von 8-TTP-8 aufgetragen über der relativen Temperatur T-T_{IsoC} (SmC (■), SmF (●) und G (▲)).

Die Aufspaltung der inter-molekularen Abstände in der G Phase von 8-TTP-8 erklärt sich wie folgt: Die G Phase ist eine sogenannte „soft-crystal" Phase mit pseudo-hexagonaler Ordnung zwischen den smektischen Schichten stäbchenförmiger Moleküle, die in Richtung ihrer übernächsten Nachbarn (zur Seite des Hexagons, Abbildung 4.7) geneigt sind.[76] Die G Phase wird deshalb durch eine monokline Elementarzelle mit den Gitterparametern $c > a > b$ mit $a \approx \sqrt{3}\, b$ (pseudo-hexagonal) und dem monoklinen Winkel $\beta \neq 90°$ beschrieben. Mit den Zellparametern, die von Boucher *et al.* vorgeschlagen wurden (Tabelle 4.1),[77] können die drei beobachteten Maxima im Weitwinkelbereich in der G Phase als (010), (200) und (110) Reflexe indiziert werden. Durch die pseudo-hexagonale Anordnung der geneigten Moleküle, werden die inter-molekularen Abstände anisotrop. Der Abstand zwischen zwei Ebenen geneigter Moleküle ist $d_{200} = 4{,}31$ Å in Richtung des Tilts und $d_{110} = 4{,}16$ Å in 60°-Orientierung zur Tiltrichtung.

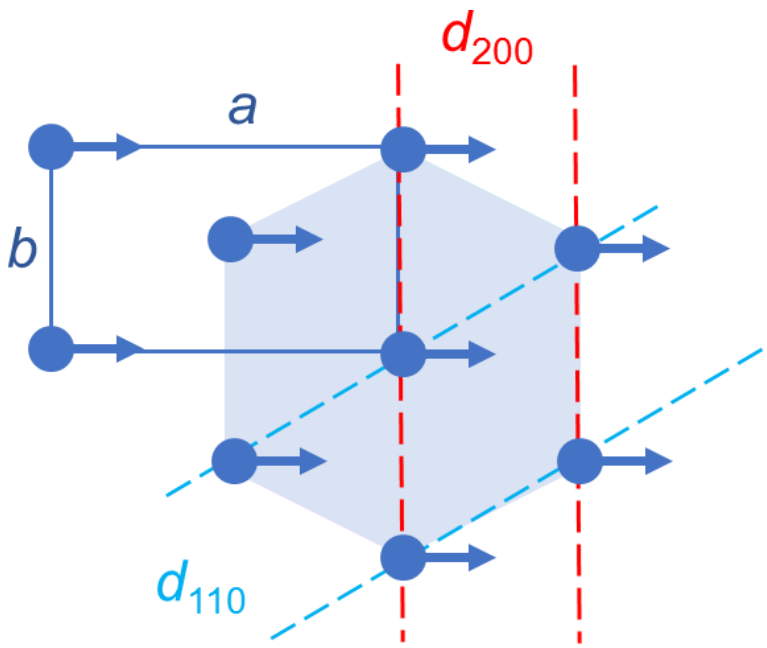


Abbildung 4.7 Ordnung innerhalb der smektischen Schichten der G Phase. Die Moleküle sind auf einem pseudo-hexagonalen zweidimensionalen Gitter mit dem Gitterparameter $a \approx \sqrt{3}\, b$ angeordnet. Die langen Achsen der stäbchenförmigen Moleküle sind in Richtung der übernächsten Nachbarn geneigt (angezeigt durch die blauen Pfeile). d_{200} ist somit der Abstand in Tiltrichtung und d_{110} liegt 60° zur Richtung der Direktorneigung vor.

Im Vergleich zur fluiden SmC Phase, reduziert die geordnete getiltete Anordnung die Abstände der Mesogene innerhalb der smektischen Schichten und erhöht so die Packungsdichte der Moleküle. Somit sollte die G Phase von allen drei smektischen Phasen der beste Kandidat für einen schnellen 2D-Ladungstransport entlang der Schichten sein. Aufgrund der „in-plane“ Anisotropie, die durch den kollektiven molekularen Tilt verursacht wird, sollten die Ladungsträgerbeweglichkeiten in den Richtungen senkrecht und parallel zur Tiltrichtung verschieden sein. Diese Eigenschaft wurde für smektische Flüssigkristalle bisher in der Literatur noch nicht beschrieben und wird deshalb in Kapitel 4.2.5 näher untersucht.

Tabelle 4.1 Mittlere inter-molekulare Abstände innerhalb der smektischen Schichten d_{intra} in den smektischen Phasen von 8-TTP-8 gemessen mit Hilfe von Röntgenstreuung. Berechnete Werte für die G Phase mit den Gitterparametern a = 8,78 Å, b = 4,75 Å, c = 29,2 Å und β = 102°.[77]

Phase	d_{intra} / Å (Hanna *et al.*[74])	d_{intra} / Å (diese Arbeit)	d_{intra} / Å (hkl) (berechnet)
SmC	geschätzt 5,7	4,68	-
SmF	4,43	4,65	-
G	4,16	4,07	4,16 (110)
	4,47	4,31	4,31 (200)
	4,63	4,72	4,75 (010)

4.1.2 Terphenyle

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen der homologen Reihe von flüssigkristallinen symmetrischen 4,4"-Alkyl-1,1':4',1"-terphenylen (*n*-TPh-*n* mit *n* = 8, 10, 16, 18) vorgestellt. Die Mesogene bestehen aus einem steifen aromatischen Terphenyl-Kern und zwei flexiblen Seitenketten mit gleicher Anzahl *n* an C-Atomen (Abbildung 4.8).

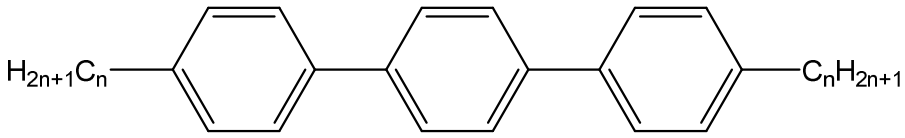


Abbildung 4.8 Homologe Reihe von 4,4"-Alkyl-1,1':4',1"-terphenyl (*n*-TPh-*n* mit *n* = 8, 10, 16 und 18) mit unbekannten smektischen Flüssigkristallphasen.

Nach früheren Untersuchungen von Demus *et al.* besitzen die Terphenyle nur eine smektische Phase mit etwa 20 K Breite (Tabelle 4.2).[78] Hierbei ist die Art der smektischen Phasen jedoch nicht bekannt. Zur Überprüfung der Phasenübergangstemperaturen wurden deshalb von allen Vertretern DSC-Thermogramme angefertigt. Diese sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass alle Vertreter jeweils mehr als eine flüssigkristalline Phase besitzen, da mehrere Phasenübergänge in den Thermogrammen erkennbar sind. Der Phasenübergang bei der niedrigsten Temperatur kann der Kristallisation zugeordnet werden. Die Kristallisationspeaks bei 8-TPh-8, 10-TPh-10 und 16-TPh-16 sind relativ klein.

Schlussfolgerung daraus ist, dass die darüber liegende Phase eine soft crystal Phase (im Folgenden X genannt) sein wird, da diese den kristallinen Phasen strukturell und energetisch sehr ähnlich sind. Die Klärtemperaturen stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Mit steigender Länge der aliphatischen Seitenketten nimmt die Gesamtbreite der Mesophasen von etwa 120 K auf 20 K sehr stark ab. Die übrigen Phasen können sowohl höhergeordnete, als auch fluide smektische Phasen sein und werden deshalb bis zur weiteren Klärung als SmX Phasen bezeichnet (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2 In der Literatur angegebene Phasensequenz der flüssigkristallinen Terphenyle mit undefinierter smektischer Phase[78] und mit Hilfe von DSC in dieser Arbeit ermittelte Phasenübergangstemperaturen.

Terphenylderivat	Phasensequenz (Temperaturen in °C)	
	Demus *et al*.	diese Arbeit
8-TPh-8	Cr 176 S 191 I	Cr 67 X 176 SmX_2 180 SmX_1 193 I
10-TPh-10	Cr 161 S 181 I	Cr 96 X 157 SmX_1 176 I
16-TPh-16	Cr 127 S 152 I	Cr 105 X 125 SmX_1 149 I
18-TPh-18	Cr 126 S 149 I	Cr 126 SmX_2 144 SmX_1 149 I

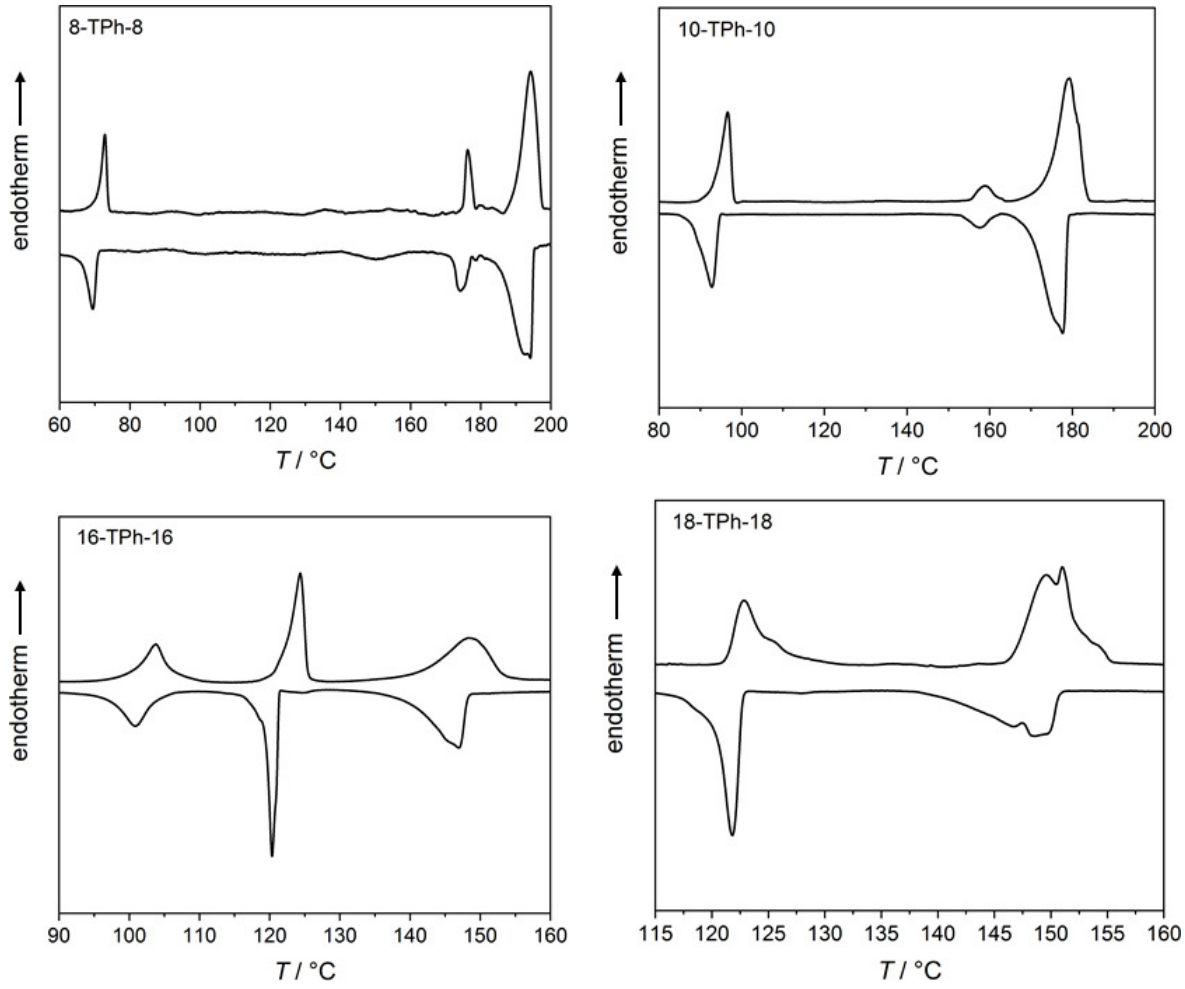


Abbildung 4.9 Die DSC Kurven aller untersuchter Terphenyle zeigen im Gegensatz zu den Literaturangaben[78] jeweils mehr als eine flüssigkristalline Phase. Alle Phasenübergänge sind erster Ordnung.

Um erste Hinweise auf die Art der smektischen Phasen zu erhalten, wurden die SmX Phasen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie untersucht. Anhand ihrer charakteristischen Texturen, konnten im Falle des 18-TPh-18 bereits beide SmX Phasen wie folgt zugeordnet werden: In Abbildung 4.10 sind sowohl Bereiche mit planarer, als auch mit homöotroper Ausrichtungen der Moleküle zur Glasoberfläche sichtbar. Die SmX_1 Phase bei höherer Temperatur zeigt eine gebrochener Fächertextur mit angrenzender Schlieren-Textur und kann eindeutig einer SmC Phase zugeordnet werden. Beim Abkühlen tritt die Schlieren-Mosaik-Textur der SmF Phase in den homöotropen Bereichen auf. Diese Schlieren-Textur der SmF Phase ist der SmC Phase sehr ähnlich. Nur beim direkten Vergleich der beiden Phasen erkennt man, dass die SmF Phase dünnere und dunklere Defektlinien besitzt. In Bereichen mit planarer Orientierung zeigt die SmC Phase gebrochene Fächer, während die SmF Phase ihre

sogenannte gestreifte Fächertextur aufweist. Sie besitzt zusätzlich enge konzentrische Kreise in den Fächerdomänen. Diese zusätzlichen Linien sind bisher nicht vollständig interpretiert.[72] Die Texturen der SmI Phase sind denen der SmF Phase sehr ähnlich und sie weist in den homöotropen Bereichen ebenfalls eine Schlieren-Mosaik Textur auf, kann jedoch im weiteren Verlauf mit Hilfe von zweidimensionalen Röntgenaufnahmen ausgeschlossen werden.

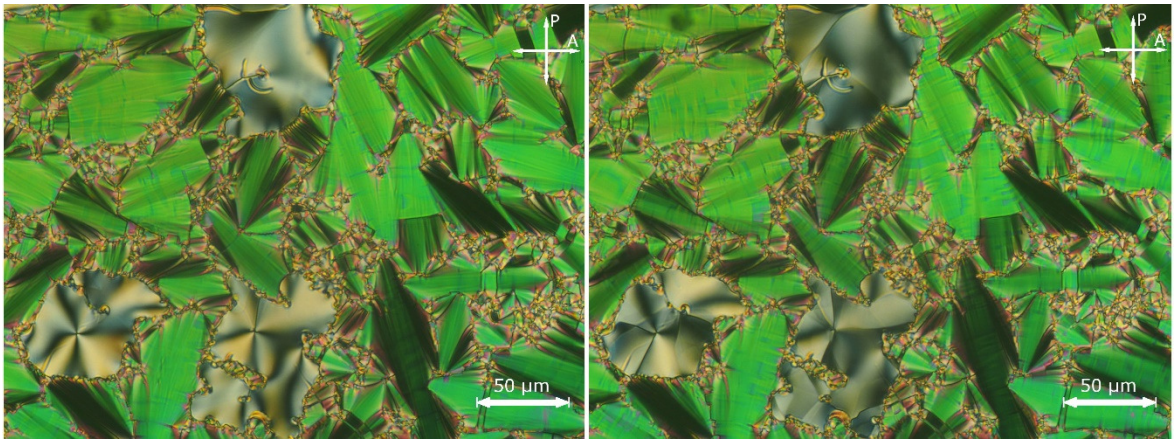


Abbildung 4.10 Polarisationsmikroskopische Bilder der charakteristischen Texturen aller auftretenden flüssigkristallinen Phasen von 18-TPh-18 an der gleichen Stelle der Probe: links SmC bei 145°C und rechts SmF bei 140°C.

Die beiden Phasenstrukturen konnten ebenfalls mit Hilfe von 2D-WAXS Experimenten an im Magnetfeld ausgerichteten Monodomänen bestätigt werden. Abbildung 4.11 links wurde im Bereich der SmX_1 aufgenommen und zeigt alle typischen Merkmale der Beugungsbilds einer SmC Phase. Bei kleinen Beugungswinkeln werden mehrere Ordnungen scharfer Reflexe gefunden, die die eindimensionale periodische smektische Schichtstruktur nachweisen. Bei großen Beugungswinkeln befinden sich jedoch nur breite diffuse Streumaxima, die eine fluide Ordnung innerhalb der smektischen Schichten anzeigen. Zudem legen die Maxima der Weitwinkelstreuung und die Maxima der Schichtreflexe nicht orthogonal zueinander, was die Neigung des Direktors um den Winkel θ relativ zur Schichtnormalen anzeigt. Es handelt sich somit um eine fluide und getiltete smektische Phase, also einer SmC Phase, was die Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie bestätigt. Beim Übergang in die SmX_2 Phase werden die Weitwinkelreflexe deutlich schärfer, was eine zweidimensionale hexatische Bindungsorientierungsfernordnung anzeigt. Da die Probe im Magnetfeld zu einer perfekten Monodomäne mit dem einfallenden Röntgenstahl senkrecht zur smektischen Schichtnormale

orientiert werden konnte, kann mit Hilfe des daraus resultierenden 2D-Röntgendiffraktogramms eindeutig belegt werden, dass es sich um eine SmF Phase handelt.[79,80] Eine SmI Phase, bei der der Tilt der Mesogene zum nächsten Nachbarn bzw. zur Ecke des Hexagons erfolgt, kann aufgrund des fehlenden (020)-Reflexes orthogonal zu den Schichtreflexen ausgeschlossen werden.[3,81]

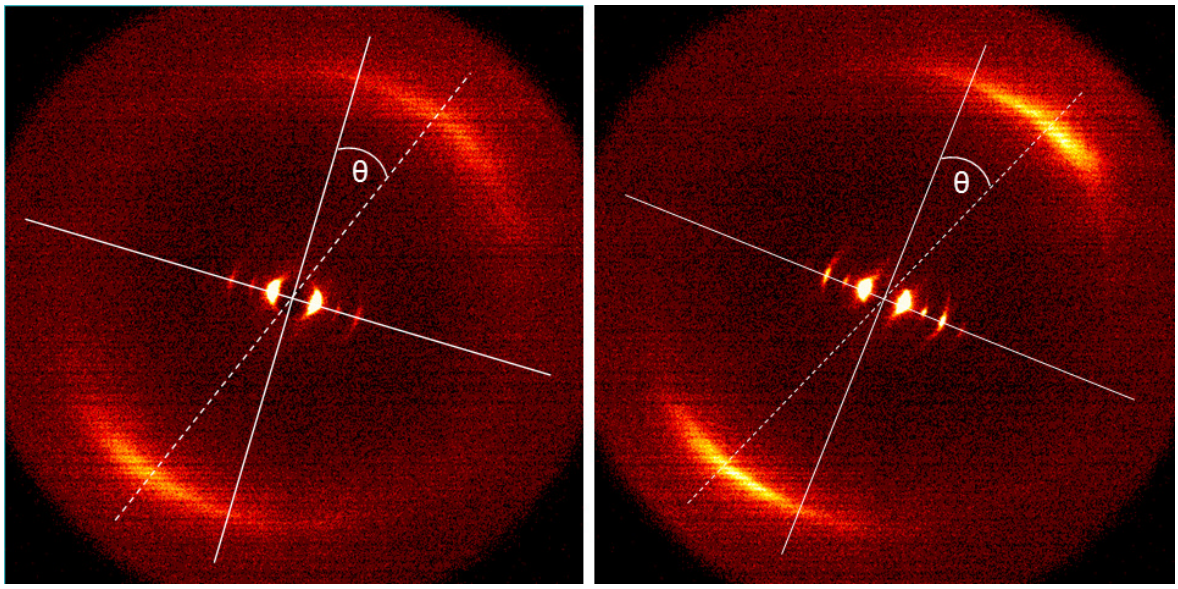


Abbildung 4.11 Zweidimensionale Röntgendiffraktogramme der flüssigkristallinen Phasen von 18-TPh-18, bei denen die smektische Schichtnormale senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl durch Ausrichtung im Magnetfeld orientiert ist: links SmC und rechts SmF. Beide Phasen sind mit der Direktorrichtung gegenüber der Schichtnormalen um den Tiltwinkel θ geneigt.

Bei den DSC Untersuchungen und der Betrachtung im Polarisationsmikroskop fiel auf, dass 10-TPh-10 und 16-TPh-16 die gleiche Phasenabfolge zeigen, obwohl sie sich bei der Kettenlänge der aliphatischen Seitenketten doch stark unterscheiden. Deshalb wird im Folgenden die Phasenaufklärung beider Substanzen zusammen betrachtet.

Bei Abkühlen im Polarisationsmikroskop tritt nach der isotropen Phase direkt eine Schlieren-Mosaik-Textur mit gebrochenen kreisrunden Fächern auf (Abbildung 4.12 links), die für eine höhergeordnete SmF Phase sprechen. Diese Textur wird auch „focal conics"-Textur mit sphärulitischen Domänen genannt und kommt beim Phasenübergang Iso-SmF (ohne fluide smektische Phase dazwischen) häufig vor.[72] Beim weiteren Abkühlen bricht die Textur auf und wirkt wie eine kristalline Phase (Abbildung 4.12 rechts), jedoch lässt sie sich durch Bewegen des Deckgläschens auf dem Objektträger scheren. Somit liegt eine nicht näher

identifizierte soft crystal Phase X vor, die anschließend bei tieferer Temperatur kristallisiert.

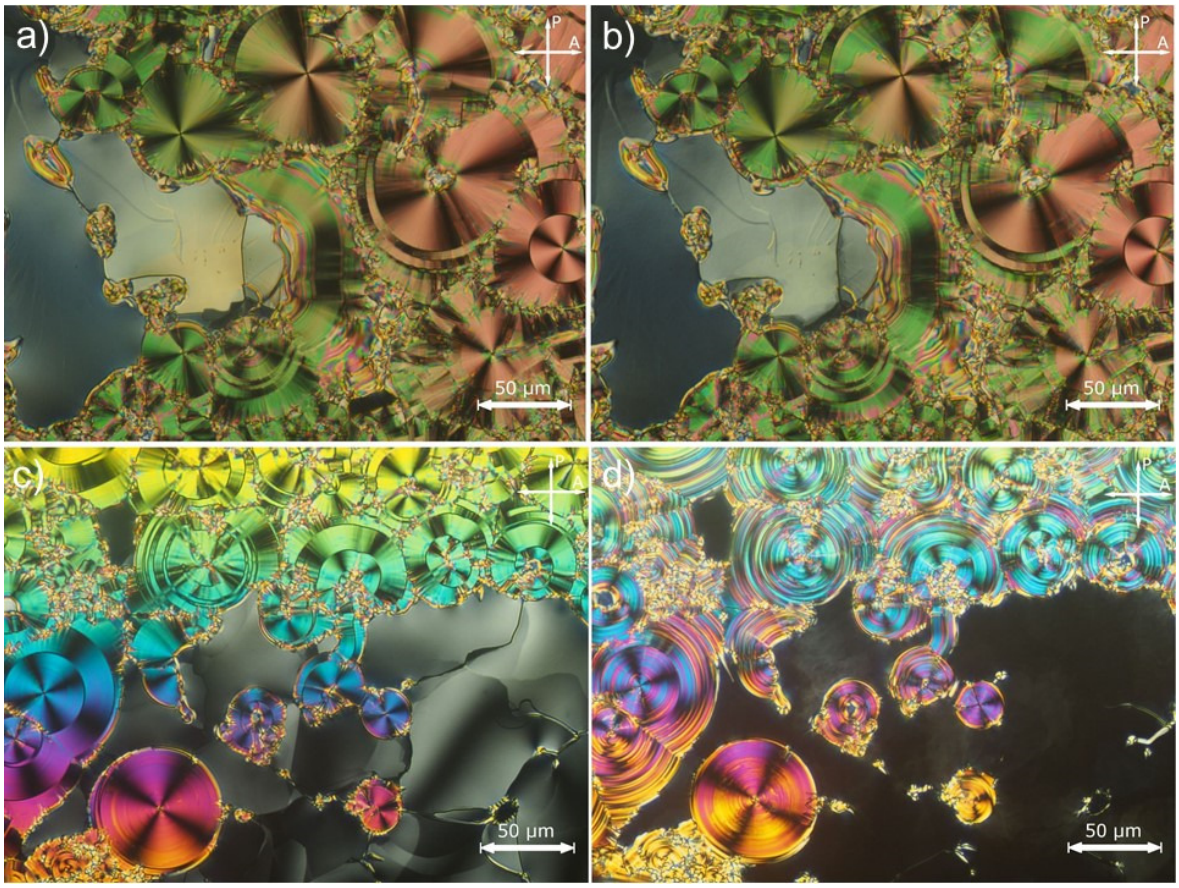


Abbildung 4.12 POM Bilder mit charakteristischen Texturen der auftretenden flüssigkristallinen Phasen von 10-TPh-10: a) SmF bei 170°C, b) soft crystal bei 140°C und 16-TPh-16: c) SmF bei 140°C, d) soft crystal bei 120°C. Die Bilder zeigen jeweils die gleiche Stelle der untersuchten Substanz.

In beiden Fällen gelang es zweidimensionale Röntgendiffraktogramme an ausgerichteten Monodomänen zu erhalten (Abbildung 4.13). Im Kleinwinkelbereich zeigen sich scharfe Bragg-ähnliche Peaks der smektischen Schichten mit mehreren Beugungsordnungen. Die Maxima der Weitwinkelstreuung liegen ebenfalls nicht orthogonal zu den smektischen Schichtpeaks, was auf zwei getiltete smektische Phasen hinweist. Die Weitwinkelmaxima der SmF Phase sind relativ scharf aufgrund der zweidimensionalen hexatischen Bindungsorientierungsfernordnung. Welche soft crystal Phase vorliegt, kann anhand der 2D-WAXS Aufnahmen nicht endgültig geklärt werden, jedoch muss es eine getiltete Phase sein, die sich beim Phasenübergang aus der SmF Phase bilden kann. Als höhere Strukturverwandte der SmF Phase kommen somit nur die G und die H Phase in Frage.[3]

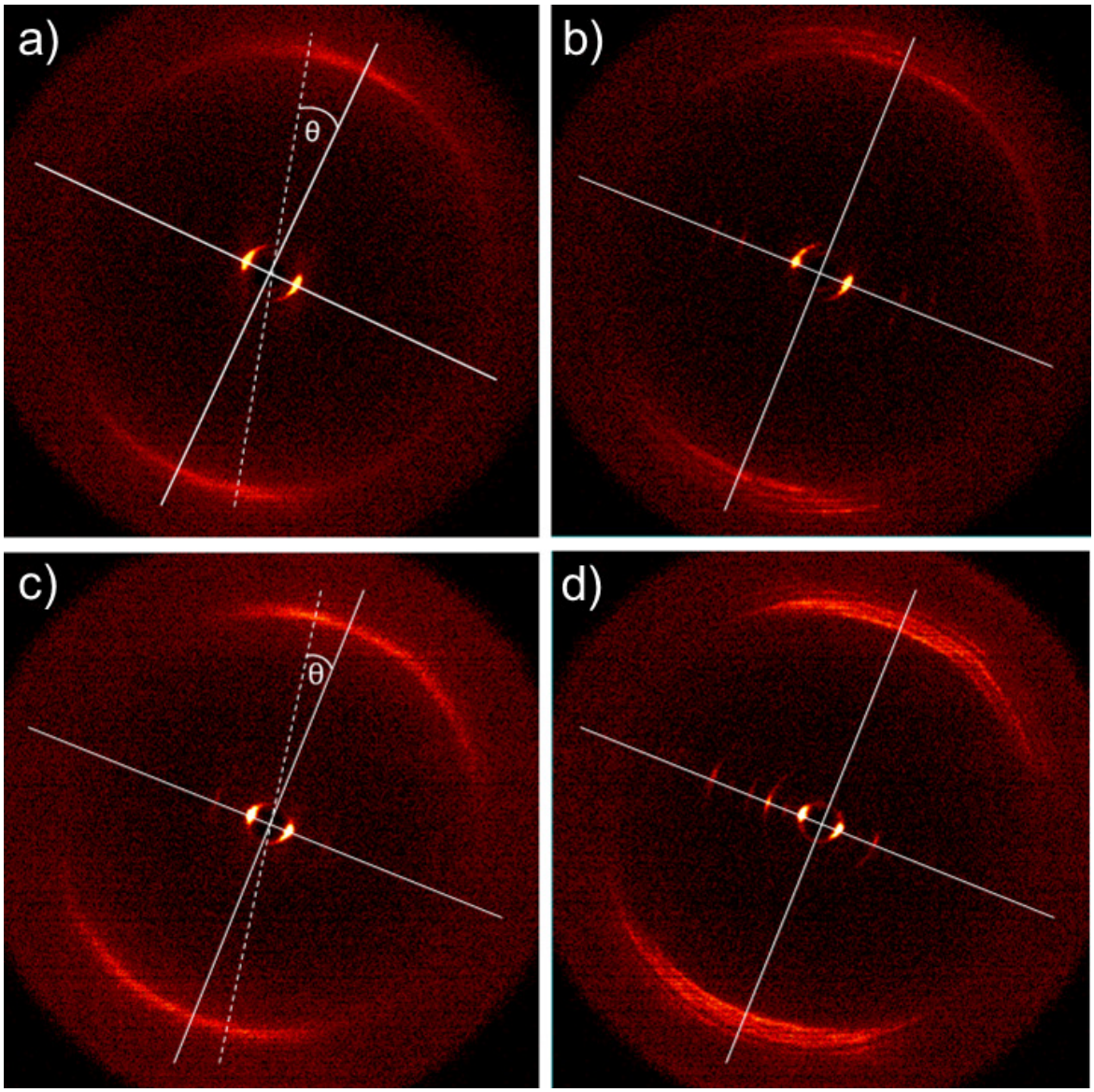


Abbildung 4.13 2D-Diffraktogramme von der flüssigkristallinen Phasen von 10-TPh-10 a) SmF und b) soft crystal Phase und 16-TPh-16 c) SmF und d) soft crystal Phase orientiert zu Monodomänen mit dem einfallenden Röntgenstrahl senkrecht zur smektischen Schichtnormalen. Alle Phasen sind mit dem Direktor gegenüber der Schichtnormalen um den Tiltwinkel θ geneigt.

Anhand der charakteristischen Texturen wurde beim kürzesten Homologen 8-TPh-8 die einzige nicht getiltete Phase bei allen hier untersuchten Terphenylen gefunden (Abbildung 4.14 a). Hierbei sind die homöotropen Bereiche vollständig schwarz, da der Direktor in diesen Bereichen exakt in Richtung des einfallenden linear polarisierten Lichts ausgerichtet ist. Ebenfalls kann man in planarer Anordnung eine ungebrochene Fächertextur erkennen. Da die Enthalpie des Phasenübergangs in die isotrope Phase bei den DSC Messungen bei 8-TPh-8 sehr groß ist (Abbildung 4.9), kommt nur eine höhergeordnete orthogonale Phase

in Frage. Somit handelt es sich bei dieser Phase nicht um eine SmA, sondern um eine SmB_{hex} Phase. Beim Abkühlen brechen die Fächer auf und die homöotropen Bereiche zeigen eine unspezifische graue Textur, was auf eine getiltete höhergeordnete Phase, analog zur SmF Phase der Homologen mit längeren Alkylketten, schließen lässt. Durch weiteres Abkühlen gelangt man in die darunterliegende soft crystal Phase.

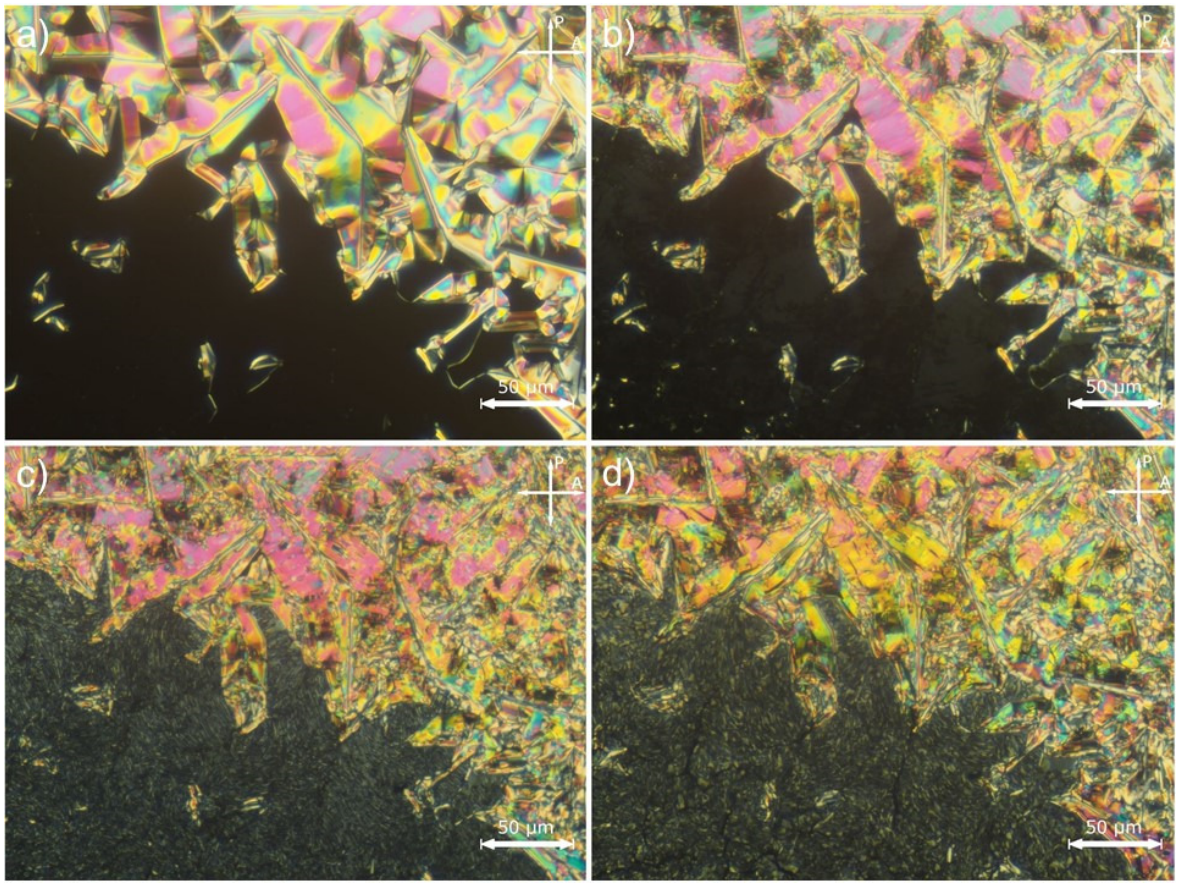


Abbildung 4.14 Charakteristische Texturen im Polarisationsmikroskop aller auftretenden flüssigkristallinen Phasen von 8-TPh-8: a) SmB_{hex} 190°C, b) SmF 180°C, c) soft crystal X 160°C, d) Cr 50°C. Die Bilder zeigen immer die gleiche Stelle der Probe.

Von 8-TPh-8 wurden ebenfalls 2D-Röntgendiffraktogramme angefertigt, nachdem der Direktor des Flüssigkristalls in einem externen Magnetfeld einheitlich orientiert wurde (Abbildung 4.15). Hierbei bestätigt sich die orthogonale Ausrichtung der Hochtemperaturphase, da die smektischen Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich orthogonal zu den Weitwinkelmaxima auftreten. Anhand der scharfen Weitwinkelmaxima kann eine hexatische Bindungsorientierungsfernordnung erkannt werden, was das Vorliegen der SmB_{hex} Phase bestätigt. Beim Abkühlen tritt anschließend die Neigung der Mesogene innerhalb der smektischen Schichten

um den Tiltwinkel θ auf. Anhand des 2D-Bildes dieser höhergeordneten smektischen Phase, kann die Vermutung, dass es sich ebenfalls um eine SmF Phase handelt, bestätigt werden.

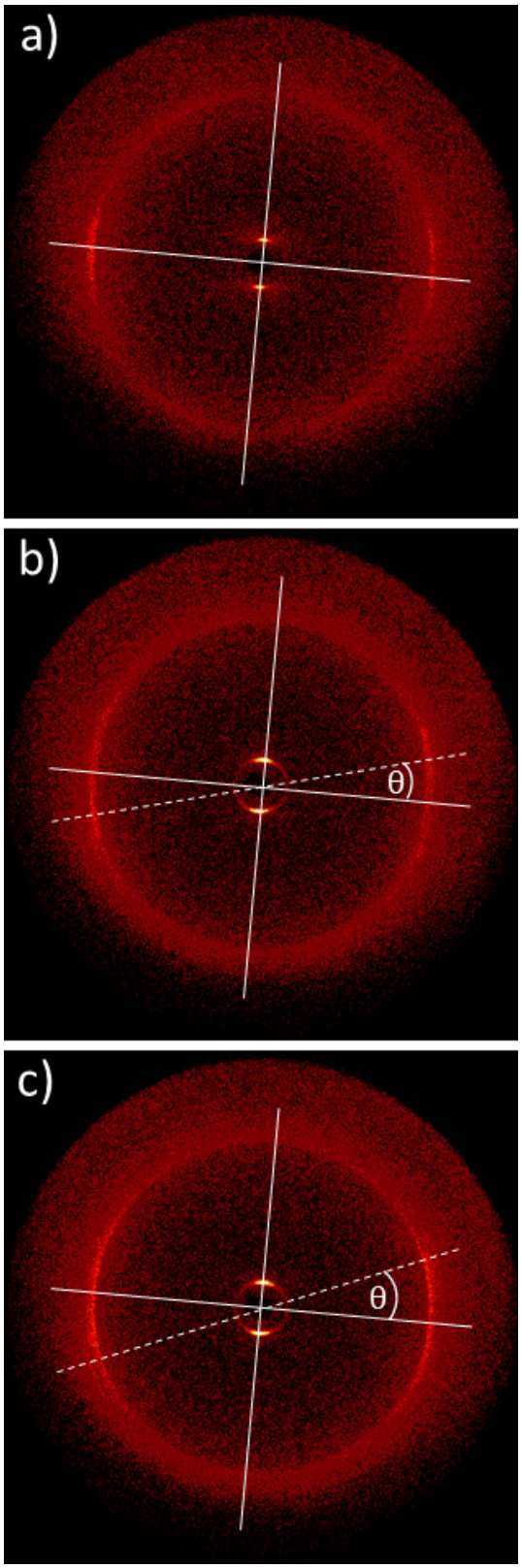


Abbildung 4.15 Zweidimensionale Röntgendiffraktogramme aller flüssigkristallinen Phasen von 8-TPh-8 orientiert zu Monodomänen mit der smektischen Schichtnormalen senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl (a) SmB_{hex}, b) SmF, c) X Phase). Die SmB_{hex} Phase ist die einzige Phase, bei der der Direktor zur Schichtnormalen orthogonal steht.

Alle erhaltenen Phasensequenzen sind in Tabelle 4.3 zusammenfassend gezeigt. Da 10-TPh-10 und 16-TPh-16 die gleiche Phasenabfolge zeigen, kann man davon ausgehen, dass die Vertreter mit n = 12 und 14 ebenfalls die gleichen Phasen besitzen, obwohl die homologe Reihe der Terphenyle nicht vollständig vorliegt. Bei steigender Kettenlänge der aliphatischen Seitenketten nimmt in der Regel die Schmelztemperatur zu und die Klärtemperatur ab.

Tabelle 4.3 In der Literatur angegebene Phasensequenz[78] der flüssigkristallinen Terphenyle mit undefinierter smektischer Phase und in dieser Arbeit mit Hilfe von DSC und POM aufgeklärte Phasen.

Terphenylderivat	Phasensequenz (Temperaturen in °C)	
	Demus *et al*.	diese Arbeit
8-TPh-8	Cr 176 S 191 I	Cr 67 G/H 176 SmF 180 SmB_{hex} 193 I
10-TPh-10	Cr 161 S 181 I	Cr 96 G/H 157 SmF 176 I
16-TPh-16	Cr 127 S 152 I	Cr 105 G/H 125 SmF 149 I
18-TPh-18	Cr 126 S 149 I	Cr 126 SmF 144 SmC 149 I

Da die Weitwinkelstreuung der Röntgendiffraktogramme die Information über den Abstand der aromatischen Kerne der Mesogene innerhalb der Schichten d_{intra} enthält, wurden die Diffraktogramme der vier Terphenyle über den Azimuthwinkel χ integriert und die Peaks mit Hilfe von Lorentz-Funktionen angepasst (Abbildung 4.16, analog zu 8-TTP-8 im vorherigen Kapitel 4.1.1). Anschließend wurden die Mesogenabstände innerhalb der smektischen Schichten d_{intra} mithilfe der Bragg'schen Gleichung (3.7) berechnet. Die Abstände sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

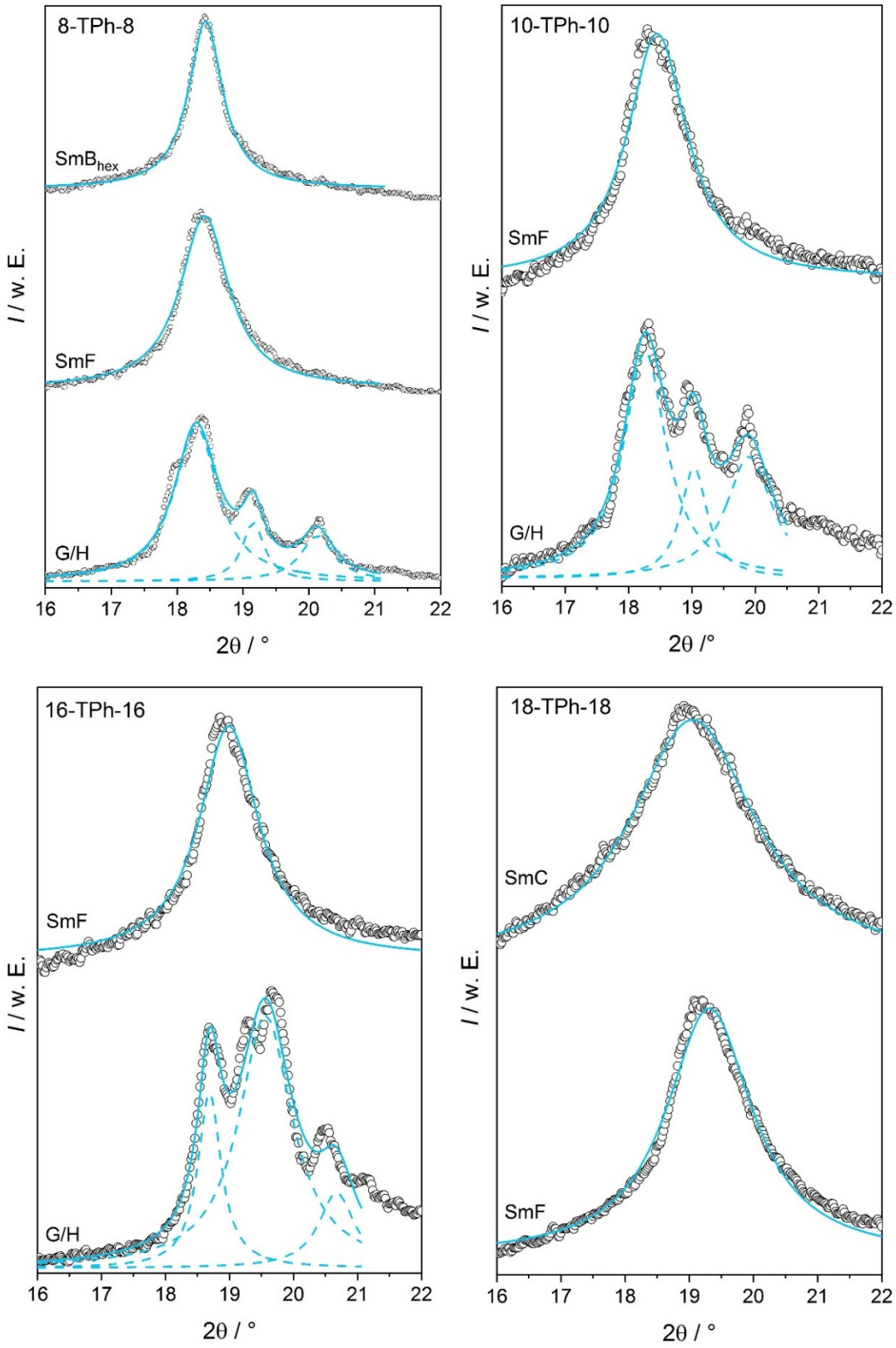


Abbildung 4.16 Streuintensität $I(2\theta)$ der Weitwinkelmaxima für die smektischen Phasen der vier Terphenyle (○). Aus der Peakanalyse mittels Lorentz-Funktionen ergeben sich die inter-molekularen Abstände innerhalb einer smektischen Schicht d_{intra}.

Tabelle 4.4 Mittlere inter-molekulare Mesogenabstände innerhalb der smektischen Schichten d_{intra} in den flüssigkristallinen Phasen von 8-TPh-8 bis 18-TPh-18 gemessen und mit Hilfe von Röntgenstreuung berechnet.

	d_{intra} / Å			
Phase	8-TPh-8	10-TPh-10	16-TPh-16	18-TPh-18
SmB_{hex}	4,73			
SmC				4,96
SmF	4,73	4,80	4,67	4,65
soft crystal X	4,75	4,83	4,73	
	4,51	4,65	4,60	
	4,31	4,46	4,49	

Im Vergleich zu den Mesogenabständen von 8-TTP-8 mit 4,7 Å in der SmF und 4,1 Å in der G Phase, sind die inter-molekularen Abstände der Terphenyle in der SmF Phase etwa gleich hoch, jedoch in den soft crystal Phasen deutlich höher, was Ladungstransport erschweren sollte. Am ehesten wäre 8-TPh-8 aufgrund der inter-molekularen Abstände für die Anwendung im organischen Feldeffekt-Transistor geeignet.

Im Falle der getilteten smektischen Phasen wurden am Polarisationsmikroskop optische Messungen des Tiltwinkels wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben durchgeführt. In Abbildung 4.17 sind die gemessenen Tiltwinkel θ relativ zur Temperatur des Phasenübergangs in die erste getiltete Phase (also SmC oder SmF) aufgetragen. In den soft crystal Phasen konnten die Tiltwinkel optisch leider nicht bestimmt werden, da die Texturen zu kleine Domänen aufweisen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Kettenlänge der Tiltwinkel von etwa 25° von 8-TPh-8 auf 10° bei 18-TPh-18 abnimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Tiltwinkeln, die sich in den 2D-Röntgendiffraktogrammen zeigen. Hierbei wurde der größte Tiltwinkel θ_{XRD} bei 8-TPh-8 zu 24° bestimmt. Bei den höheren Homologen mit n = 10 sind es noch 21° und mit n = 16 nur noch 14°. Die Phasenübergänge sind alle stark erster Ordnung, was am sprunghaften Anstieg des Tiltwinkels bei T-$T_{IsoC/F}$ = 0 K erkennbar ist. Die Höhe des sprunghaften Anstiegs von θ_{opt} am Phasenübergang steht in Korrelation zur Größe der Phasenumwandlungsenthalpie ΔH (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5 Optisch gemessener Tiltwinkel (0,1 K unterhalb des Phasenübergangs erster Ordnung) und dazugehörende Phasenumwandlungsenthalpie ΔH.

Terphenylderivat	Phasenübergang	θ_{opt} / °	ΔH / kJ mol^{-1}
8-TPh-8	SmB_{hex} - SmF	6,8	3,0
10-TPh-10	I - SmF	20,9	21,0
16-TPh-16	I - SmF	11,0	15,7
18-TPh-18	I - SmC	9,2	3,7

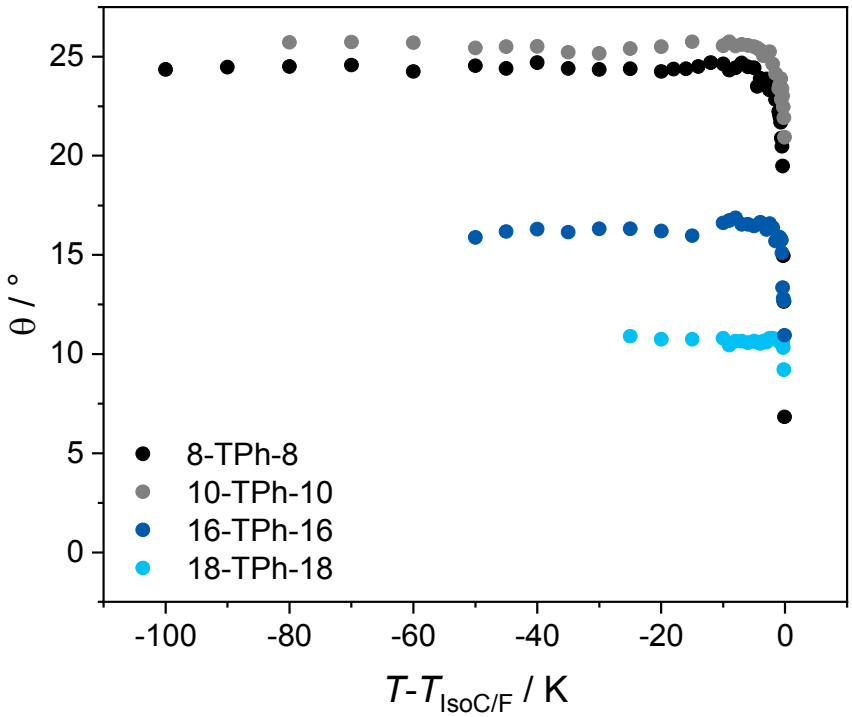


Abbildung 4.17 Messungen des optischen Tiltwinkels θ aufgetragen über der reduzierten Temperatur am Phasenübergang SmC/SmF-Iso. Der Tiltwinkel nimmt mit steigender Kettenlänge stark ab.

4.1.3 Vergleich und Fazit

Für die bereits literaturbekannte Substanz 5,5‘‘-Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen konnte die Phasensequenz mit Hilfe von DSC und POM bestätigt werden. 8-TTP-8 zeigt insgesamt drei Flüssigkristallphasen, davon eine fluide smektische, eine höhergeordnete smektische und eine soft crystal Phase (Cr 59°C G 72°C SmF 84°C SmC 91°C Iso). Die optisch und röntgenographisch ermittelten Tiltwinkel sind mit Werten von etwa 5° in SmC, 15° in SmF und 7°

in G sehr klein. Die inter-molekularen Abstände, die für eine erfolgreiche Überlappung der π-Orbitale benachbarter Moleküle von entscheidender Bedeutung sind, wurden zu 4,7 Å in SmC und SmF und 4,7 Å, 4,3 Å und 4,1 Å in der G Phase bestimmt. Diese Abstände sind typisch für den Fall von smektischen Phasen,[49,50,53] jedoch deutlich größer im Vergleich zu typischen π-π-Abständen in kolumnaren Phasen diskotischer Mesogene von nur etwa 3,5 Å.[28,29]

Durch die strukturellen Untersuchungen der homologen Reihe von flüssigkristallinen 4,4''-Alkyl-1,1':4',1''-terphenylen konnten die bisher unbekannten Phasensequenzen für die Homologen mit *n* = 8, 10, 16 und 18 aufgeklärt werden. Durch die Orientierung der Proben in einem externen Magnetfeld konnten erstmals zweidimensionale Röntgendiffraktogramme an perfekten Monodomänen aufgenommen werden. Hierbei zeigte sich, dass der große Terphenyl-Kern getiltete smektische Phasen stark begünstigt. Das Homologe mit der kürzesten Alkylkette 8-TPh-8 zeigte als einziger Vertreter eine orthogonale SmB_{hex} Phase, die im Abkühlen in eine SmF und anschließend in G oder H Phase übergeht (Cr 67°C G/H 176°C SmF 180°C SmB_{hex} 193°C I). 10-TPh-10 und 16-TPh-16 zeigten die gleiche Abfolge an flüssigkristallinen Phasen, wobei sich lediglich die Phasenübergangstemperaturen aufgrund der unterschiedlichen Kettenlänge unterscheiden (Cr 96°C G/H 157°C SmF 176°C I und Cr 105°C G/H 125°C SmF 149°C I). Der Vertreter mit den längsten aliphatischen Ketten 18-TPh-18 zeigte als einziger eine fluide smektische C Phase, jedoch keine soft crystal Phase (Cr 126°C SmF 144°C SmC 149°C I). Betrachtet man die gesamte homologe Reihe fällt auf, dass die Klärtemperatur mit steigender Kettenlänge sinkt, da der flüssige Charakter mit der Länge der aliphatischen Ketten zunimmt. Derselbe Effekt kann bei der homologen Reihe der analogen Biphenyle mit terminalen Alkylketten beobachtet werden. Hier steigt die Temperatur des Schmelzpunktes ebenfalls mit steigender Kettenlänge von *n* = 5 bis *n* = 7 an, während der Klärpunkt gleichzeitig zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird.[82,83] Die Tiltwinkel der geneigten Mesophasen wurden optisch am Polarisationsmikroskop bestimmt. Hierbei war auffällig, dass mit steigender Seitenkettenlänge der Tiltwinkel von etwa 25° bei 10-TPh-10 auf 10° bei 18-TPh-18 abnimmt.

Die Bestimmung der inter-molekularen Abstände der Terphenyle ergaben Werte von rund 5,0 Å in SmC und 4,7 Å in SmB_{hex} und SmF. Die Mesogenabstände in den soft crystal Phasen liegen bei etwa 4,8 Å, 4,6 Å und 4,4. Å. Der große Terphenyl -Kern scheint mit 18 π-

Elektronen für die Anwendung als organische Halbleitermaterialien auf den ersten Blick geeignet, jedoch sind die lateralen Molekülabstände im Vergleich zu den Mesogenabständen von 8-TTP-8 in der SmF Phase zwar vergleichbar, in den soft crystal Phasen aber etwas höher, was den Transport von Ladungsträgern erschwert. Deshalb wäre 8-TPh-8 mit den kleinsten Abständen von 4,3 Å in der soft crystal Phase noch am ehesten für den Einsatz als organischer Halbleiter im Feldeffekt-Transistor geeignet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten Terphenyle im Vergleich zum Terthiophen zwar eine analoge Phasenabfolge zeigen, jedoch die inter-molekularen Mesogenabstände um etwa 0,3 Å höher sind. Betrachtet man nur den sterischen Anspruch des Schwefels als Heteroatom im aromatischen Dreiringsystem, müsste der Trend jedoch genau umgekehrt sein, da Schwefel mit einem Atomradius von 100 pm deutlich größer ist als Kohlenstoff mit nur 70 pm. Somit ist der Einfluss des Schwefels eher elektronischer Natur. Die elektronischen Eigenschaften von 8-TTP-8 sollen deshalb vergleichend zu 8-TPh-8 im folgenden Kapitel 4.2 näher untersucht werden.

4.2 Ladungstransportmessungen mit dem Feldeffekt-Transistor

Erste Time-of-Flight Experimente wurden von Hanna *et al.* am Beispiel von 8-TTP-8 durchgeführt, wobei Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von etwa 10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1} für die SmC Phase und bis zu 10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1} in der SmF und G Phase gemessen wurden. Deshalb scheint 8-TTP-8 eine vielversprechende Substanz für die Anwendung als flüssigkristalliner Halbleiter zu sein. Untersuchungen von 8-TTP-8 mit Feldeffekt-Transistoren, die eher auf die Anwendung in elektronischen Bauteilen bezogen werden können, wurden bislang lediglich bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine systematische Untersuchung der flüssigkristallinen Phasen von 8-TTP-8 im Feldeffekt-Transistor wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Im Weiteren folgen deshalb detaillierte Untersuchungen der Ladungstransporteigenschaften in FETs von 8-TPh-8 und 8-TTP-8 im Vergleich, sowie des Einflusses der Struktur der Mesophasen auf den zweidimensionalen Ladungstransport.

4.2.1 Probenpräparation

Um die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} (auch Mobilität genannt) entlang der smektischen Schichten im Feldeffekt-Transistor zu messen, benötigt man makroskopisch perfekt orientierte Filme, bei denen die smektischen Schichten parallel zur Substratoberfläche verlaufen mit der Schichtnormale **k** senkrecht zur Substratoberfläche und die gesamte Elektrodenfläche gleichmäßig bedecken (Abbildung 4.18). Der Prozess zur Herstellung solcher smektischen Filme musste jedoch erst entwickelt werden und wird im Folgenden am Beispiel von 8-TTP-8 näher erklärt.

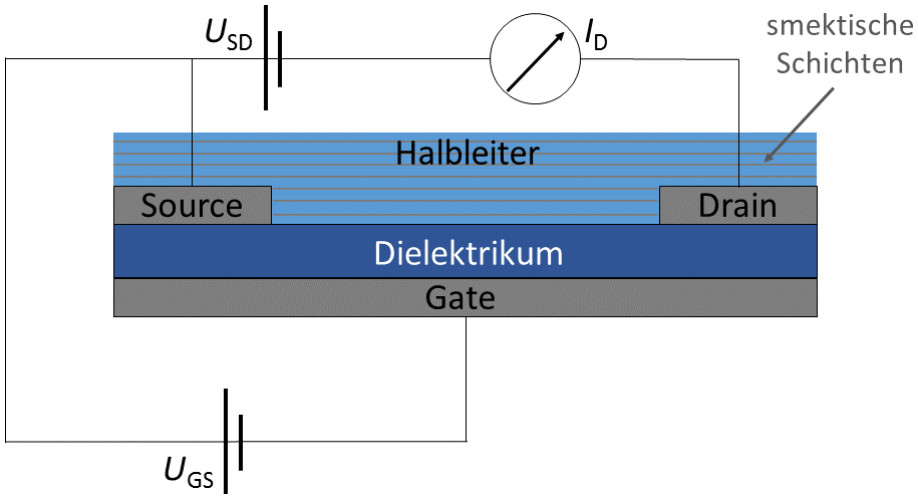


Abbildung 4.18 Schematische Zeichnung eines Bottom-Gate-Bottom-Contact-FET Aufbau mit einem halbleitenden smektischen Flüssigkristallfilm, bei dem die smektischen Schichten parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind.

Zunächst wurde der Flüssigkristall 8-TTP-8 über den Kammelektroden des Transistorsubstrats aufgebracht und in die isotrope Phase aufgeheizt. Anschließend wurde das Material in die SmC Phase abgekühlt und die so hergestellten Filme unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet (Abbildung 4.19). Bei diesen Filmen liegen die smektischen Schichten schon weitgehenden parallel zum Substrat, die Tiltrichtung ist jedoch noch vollkommen zufällig orientiert, was an der Schlierentextur der SmC Phase deutlich zu erkennen ist (Abbildung 4.19 a). Anhand der Doppelbrechung lässt sich ebenfalls feststellen, dass die Dicke der Filme im Bereich der Elektroden sehr ungleichmäßig ist.

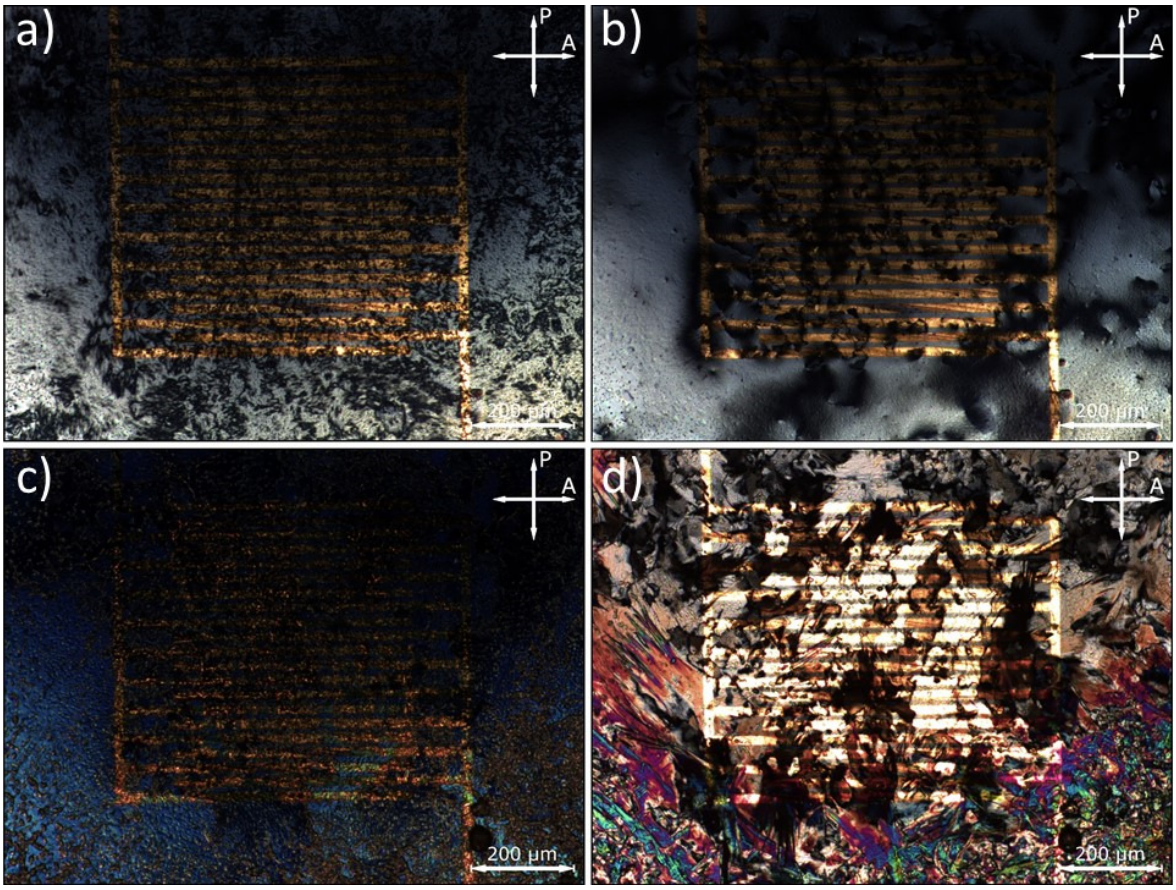


Abbildung 4.19 Transistor-Substrat mit interdigitierenden Goldelektroden (L = 10 µm) und nicht geriebenen Flüssigkristallfilmen der Substanz 8-TTP-8 mit weitgehend planarer Ausrichtung der smektischen Schichten auf der Oberfläche: a) SmC 85°C, b) SmF 80°C, c) G 70°C, d) Cr 50°C. Die Filme zeigen eine uneinheitliche Dicke sowie eine zufällige Anordnung der Richtungen der Direktorneigung, was sich durch die Schlieren-Textur in der SmC Phase zeigt.

Um erfolgreiche FET-Messungen mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten durchführen zu können, sollten die smektischen Filme möglichst eine einheitliche Dicke und eine einheitliche Direktorneigungsrichtung aufweisen. Zur Herstellung von makroskopisch orientierten Filmen wurde demnach ein mechanischer Scherprozess in der flüssigkristallinen Phase kurz unterhalb der Klärtemperatur entwickelt. Grundvoraussetzung für das Gelingen dieser Methode ist das gute Scherverhalten von fluiden smektischen Phasen (in diesem Falle der SmC Phase) aufgrund der hohen Fließfähigkeit.

Smektische Phasen lassen sich prinzipiell etwas einfacher Scheren als kolumnare Phasen diskotischer Flüssigkristalle[84], da sich die smektischen Schichten freiwillig parallel zum

Substrat anordnen, was ihrer natürlichen Orientierung entspricht. Hierbei sind die smektischen Schichten nahezu endlos und sogenannte „layer ends“, also das Abschneiden der Schichten an den Enden, sowie Defekte und „edge dislocations“ werden vermieden.[85]

Vor dem Aufbringen der flüssigkristallinen Filme wurden die Transistorsubstrate im Ultraschallbad in Aceton und anschließend in Chloroform jeweils etwa 10 min gereinigt. Die Substanz wurde an der Kante des Transistorsubstrats aufgebracht und bis in die SmC Phase auf etwa 5 K unter den Klärpunkt aufgeheizt. Anschließend wurde 8-TTP-8 mit Hilfe eines quadratischen Glasplättchens per Hand mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,5 cm s^{-1} über das Substrat gerieben (Abbildung 4.20), wobei das Glasplättchen etwa mit 60° auf das Substrat aufgesetzt wurde. So richtet sich nicht nur die Schichtnormale **k** senkrecht zur Oberfläche in Richtung des Lichts aus und die smektischen Schichten verlaufen demnach exakt parallel zur Substratoberfläche, zusätzlich wird gleichzeitig die Tiltrichtung **c** orientiert. Dieser Prozess lieferte nahezu perfekt biaxial orientierte smektische Filme (Orientierung der Schichtnormale **k** und der Tiltrichtung **c**) mit einer sehr einheitlichen Dicke. Die Dicke der Filme von etwa 1 µm wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. atomic force microscopy) gemessen und die Ergebnisse sind im Anhang gezeigt. Die so präparierten Filme bleiben praktisch über Wochen in ihrer Orientierung stabil, solange Phasenübergänge in die isotrope oder in die kristalline Phase vermieden werden.

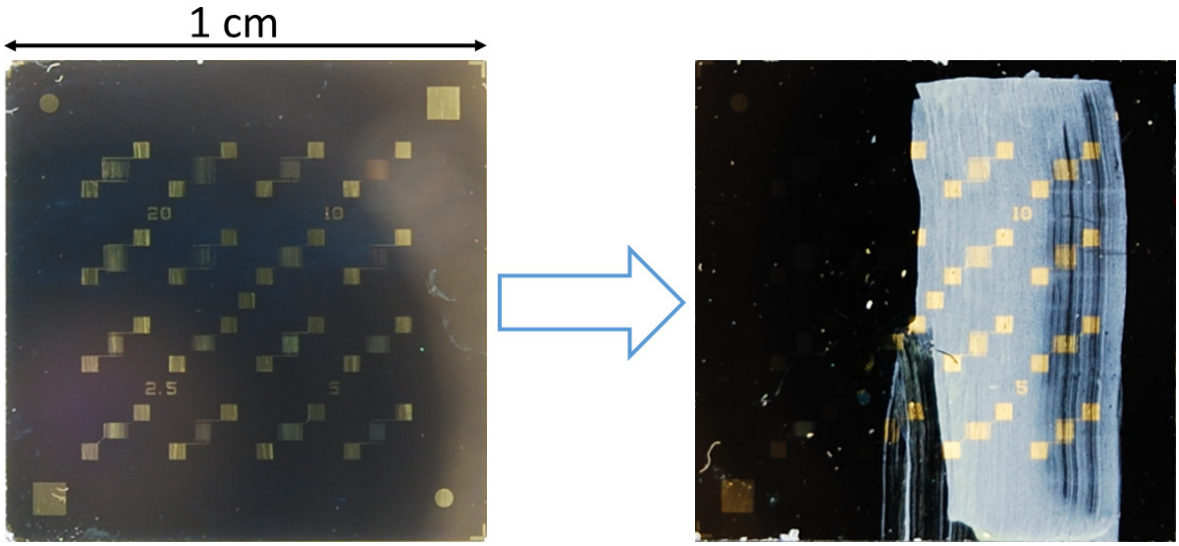


Abbildung 4.20 Komplettes Transistor-Substrat mit 1 cm^2 Fläche und insgesamt 16 FETs mit unterschiedlicher Kanallänge *L*: leer und mit geschertem smektischen Film über der Hälfte der Fläche.

Im direkten Vergleich zu den nicht gescherten Filmen von 8-TTP-8 auf dem Transistorsubstrat, die eine uneinheitliche Ausrichtung der Direktorneigung in alle Richtungen zeigen, wird die sehr einheitliche Orientierung der Richtung der Direktorneigung durch die Schermethode deutlich (Abbildung 4.21).

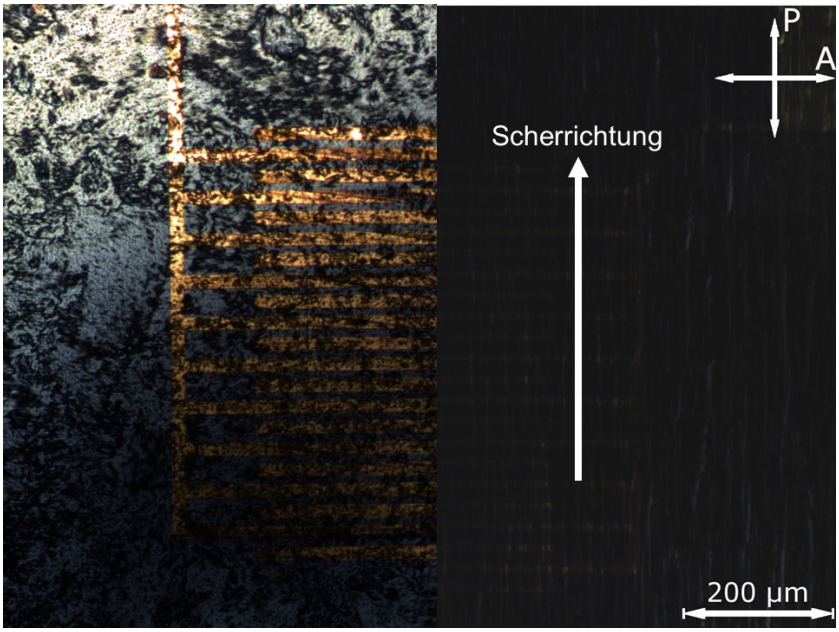


Abbildung 4.21 Vergleich eines nicht-scherorientierten smektischen Films (SmC) von 8-TTP-8 mit zufälligen Tiltrichtungen (Schlierentextur) und einem SmC-Film, der mittels mechanischem Scheren hergestellt wurde und eine einheitliche Richtung des Direktorneigungswinkels entlang dem Polarisator P zeigt.

Da die Direktorneigungswinkel im Falle von 8-TTP-8 mit 5°-15° in den SmC und SmF Phasen außerordentlich klein sind, weicht die optische Achse nur um ein paar Grad von einer perfekten homöotropen Orientierung senkrecht zum Film ab. Die optische Anisotropie innerhalb der Ebene der smektischen Schichten ist somit sehr klein und die präparierten Filme erscheinen unter gekreuzten Polarisatoren fast komplett schwarz (Abbildung 4.22 links), wie Filme aus orthogonalen smektischen Phasen (SmA und SmB_{hex}). Selbst in der Position mit maximaler Doppelbrechung beim Drehwinkel $\Phi = 45°$ zwischen der Scherrichtung und der Polarisationsebene des Lichts bleiben die Filme aufgrund des extrem kleinen Tiltwinkels sehr dunkel (Abbildung 4.22 rechts). Beim weiteren Abkühlen bleibt die einheitliche Orientierung des **c**-Direktors über die Phasenübergänge in die SmF und die G Phase erhalten (Abbildung 4.22 b und c). Während der Kristallisation geht die perfekte Orientierung jedoch aufgrund vieler Risse und Domänengrenzen weitestgehend verloren (Abbildung 4.22 d).

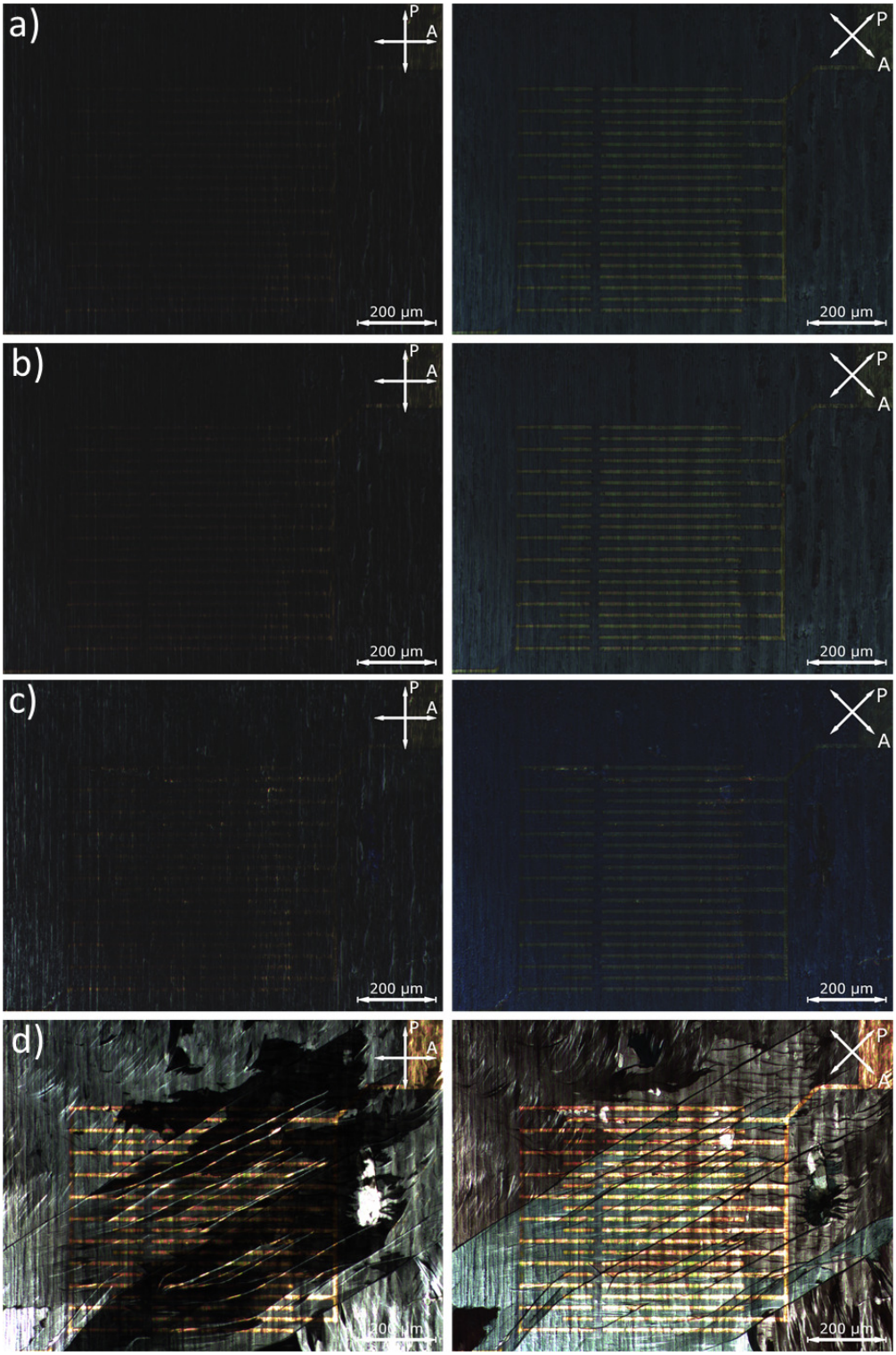


Abbildung 4.22 Mechanisch geriebene 8-TTP-8 Flüssigkristallfilme mit einheitlicher Direktorneigungsrichtung entlang der Scherrichtung parallel zum Polarisator auf der Substratoberfläche (links). Die Filme wurden anschließend um $\Phi = 45°$ zu den gekreuzten Polarisatoren rotiert, um die Stellung mit maximaler Doppelbrechung zu zeigen (rechts). a) SmC 85°C, b) SmF 80°C, c) G 70°C, d) Cr 50°C. Die einheitliche Orientierung des Direktors wird über die Phasenübergänge bis in die G Phase transportiert. Beim Kristallisationsvorgang erscheinen jedoch viele Risse und Domänengrenzen.

Wenn die Lichtintensität zwischen gekreuzten Polarisatoren gemessen wird, die durch die scherorientierten Filme transmittiert wird, kann der Helligkeitsunterschied beim Drehen der Proben wesentlich deutlicher gezeigt werden. Hierzu werden die Filme auf dem Objekttisch des Polarisationsmikroskops gedreht und die Transmission mit der Photodiode alle 5° gemessen. Für die quantitative Untersuchungen der transmittierten Lichtintensität wurde eine Photodiode (*PIN20, FLC Electronics AB*) verwendet und die gemessene Spannung an einem *Keithley 197A Autoranging Microvolt DMM* angezeigt. Durch Auftragen der Photodiodenspannung über dem Drehwinkel Φ zwischen der Scherrichtung (Tiltrichtung) und der Polarisationsebene des Lichts werden zwei Maxima bei Φ = ± 45° sichtbar (Abbildung 4.23). Es ergeben sich zwei Dunkelstellungen (Minima bei Φ = 0° und 90°), wenn der **c**-Direktor parallel zum Polarisator oder zum Analysator ausgerichtet ist, da die Intensität des transmittierten Lichts proportional zu $\sin^2\Phi$ ist.[86]

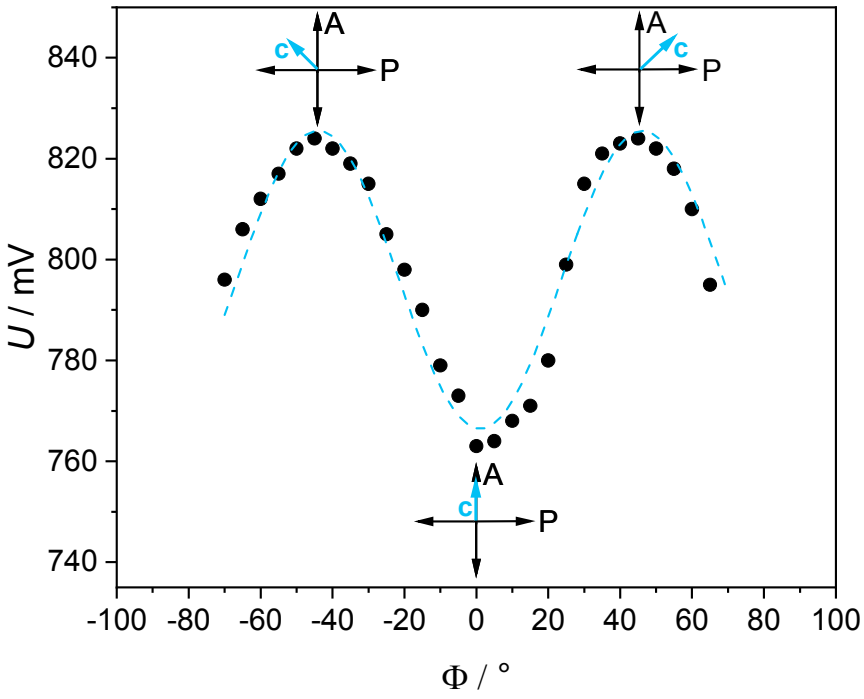


Abbildung 4.23 Lichtintensität (gemessen über die Photodiodenspannung *U*), die durch die scherorientierten smektischen Filme von 8-TTP-8 zwischen gekreuzten Polarisatoren P und A transmittiert wurde, aufgetragen über den Drehwinkel Φ zwischen der Tiltrichtung (**c**-Direktor) und der Polarisationsebene des Lichts.

4.2.2 Einfluss von Verunreinigungen

Wie in Kapitel 1.4.1 erklärt, spielt die Reinheit des halbleitenden Materials eine wichtige Rolle beim Ladungstransportmechanismus. Chemische und vor allem ionische Verunreinigungen, die sich noch im Material befinden, fungieren als sogenannte „trap states“ (Fallenzustände), in denen Ladungsträger gefangen werden, die dann wiederum nicht mehr für den Transport zur Verfügung stehen.[15,87]

Um den Einfluss von Verunreinigungen zu untersuchen, wurden die beiden Materialien 8-TTP-8 und 8-TPh-8 stufenweise mit Hilfe wiederholter Umkristallisation aufgereinigt. Hierfür wurden die Substanzen jeweils in einer kleinen Menge Aceton unter Rückfluss gelöst und anschließend über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Nach Abfiltrieren und Trocknung am Hochvakuum wurden jeweils DSC-Messungen durchgeführt und die Ladungsträgerbeweglichkeit im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur (Kapitel 4.2.3) gemessen. Insgesamt fand eine zwei- bzw. dreistufige Aufreinigung statt.

Anhand der Thermogramme (Abbildung 4.24) lässt sich eine Erhöhung der Reinheit bei beiden Subtanzen erkennen. Die Phasenübergänge zeigen sich nach mehrmaligem Umkristallisieren als große deutlich schärfere Signale, die zu höheren Temperaturen verschoben sind. Anhand des höheren Schmelzpunkts nach der Aufreinigung lässt sich feststellen, dass die Anteile von chemischen Verunreinigungen, die z. B. als Nebenprodukte bei der Synthese anfallen, sowie ionische Verunreinigungen, wie beispielsweise Salze, in beiden halbleitenden Materialien deutlich reduziert wurden, da diese sich durch eine Schmelzpunkterniedrigung bemerkbar machen.

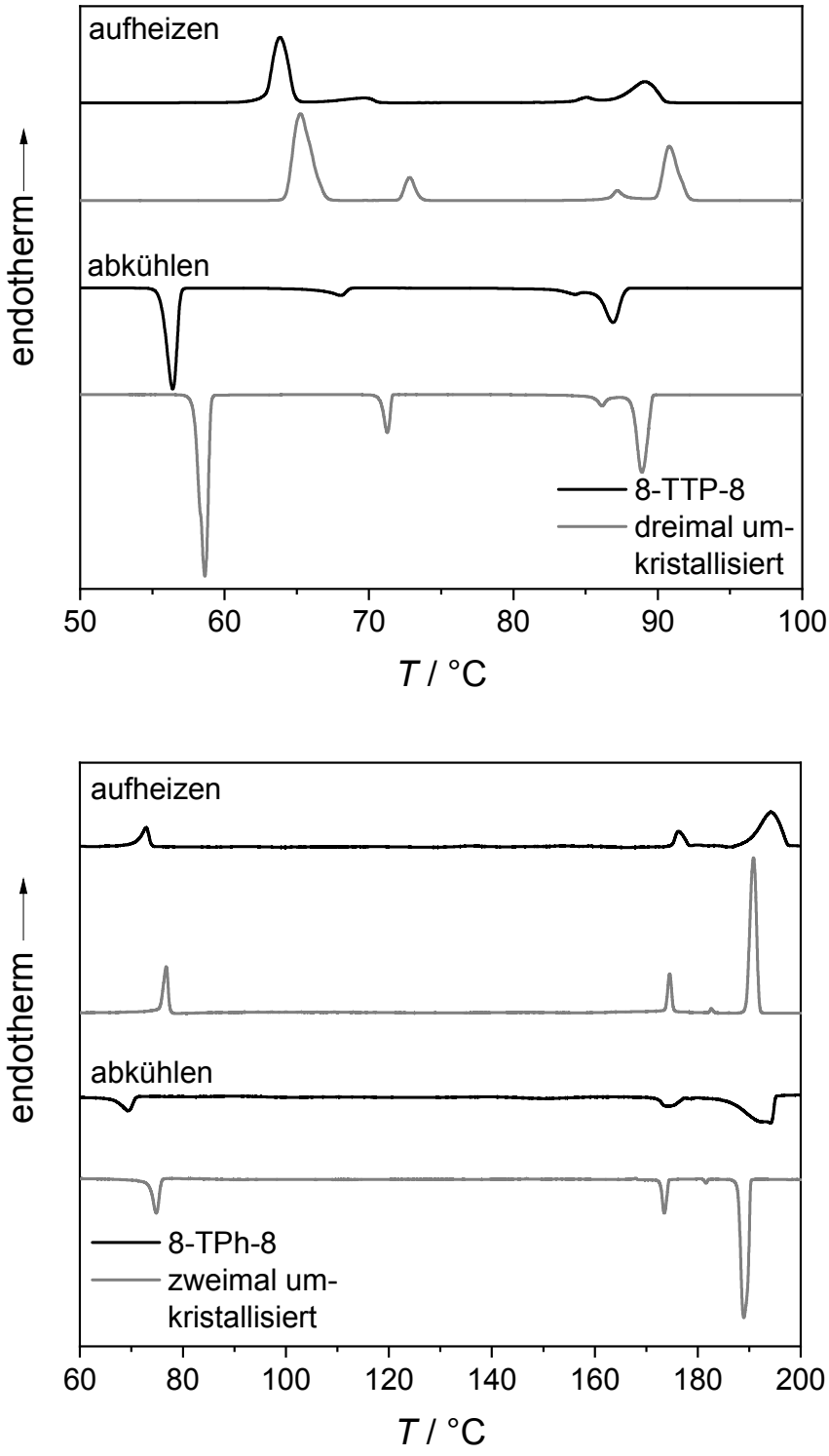


Abbildung 4.24 Thermogramme von 8-TTP-8 und 8-TPh-8 im Vergleich der Rohsubstanz mit dem durch Umkristallisation gereinigten Materials. Die Signale treten bei beiden Substanzen deutlich schärfer und bei höheren Temperaturen auf, was eine erhöhte Reinheit belegt.

4.2.3 Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Nach der mehrstufigen Aufreinigung der beiden Substanzen und der Kontrolle durch Messung von DSC-Kurven (Kapitel 4.2.2), wurde nach jeder Reinigungsstufe die Ladungsträgerbeweglichkeit beider Substanzen in der kristallinen Phase bei Raumtemperatur mit Hilfe des Feldeffekt-Transistors gemessen, um die halbleitenden Eigenschaften vorerst grundsätzlich zu untersuchen, bevor die smektischen Flüssigkristallphasen näher betrachtet werden.

Wie in Abbildung 4.25 ersichtlich, kann der Drain-Strom I_D bei 8-TTP-8 in der kristallinen Phase bei Raumtemperatur gemessen werden, während eine negative Source-Drain-Spannung U_{SD} angelegt wird. Das zeigt, dass positive Ladungsträger (sogenannte Defektelektronen oder Löcher) durch das halbleitende Material transportiert werden können und dass die FETs mit 8-TTP-8 als p-Kanal Transistoren arbeiten.

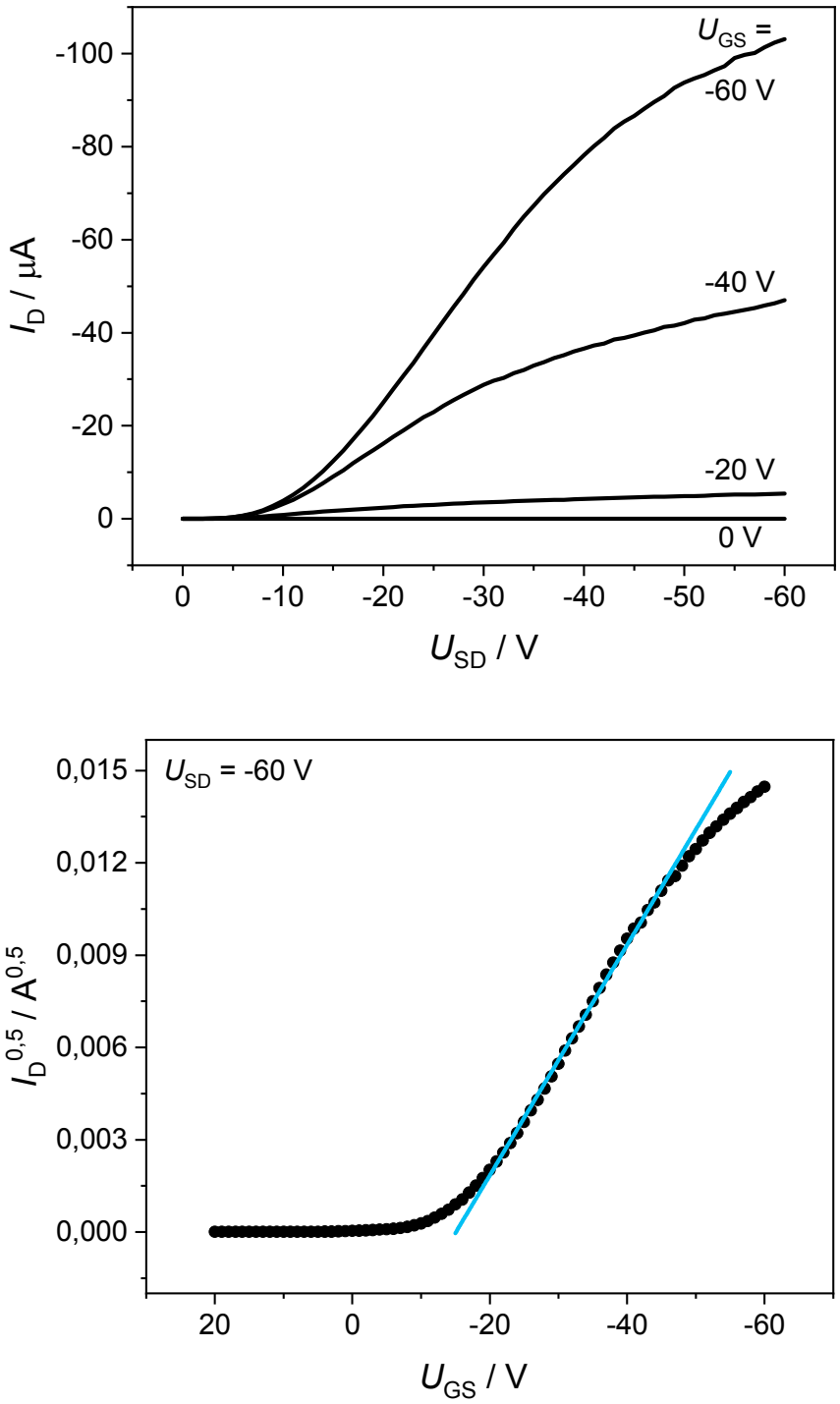


Abbildung 4.25 Exemplarische Output-Charakteristik des Drain-Stroms I_D aufgetragen gegen die Source-Drain-Spannung U_{SD} von 8-TTP-8 im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen angelegten Gate-Spannungen U_{GS} und einer Kanallänge von 10 µm (oben). Dazugehörige Transfer-Charakteristik-Kurve bei der konstanten U_{SD} von -60 V (unten). Die Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich aus dem linearen Anstieg (hellblaue Gerade) der Funktion $I_D^{0,5}(U_{GS})$ ermitteln.

Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Energieniveaus des höchsten besetzen (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) von 8-TTP-8. Das Energieniveau der Arbeitsfunktion der Goldelektrode von ungefähr 5,0 - 5,5 eV[88] passt bei diesem p-Kanal Transistor energetisch gut zum HOMO-Level des Materials, während die Energiebarriere zum LUMO-Level groß genug ist, um die Injektion von negativen Ladungen zu verhindern. Deshalb kann der Transport von Elektronen bei den eingesetzten Goldelektroden im Gegensatz zu den ToF-Messungen von Hanna *et al.*, bei denen ITO-Elektroden genutzt wurden[54], nicht beobachtet werden.

Ein Cyclovoltammogramm mit der Lage des HOMOs ist in Abbildung 4.26 gezeigt. Im Cyclovoltammogramm ist ein elektrochemisch irreversibler Oxidationsprozess zu beobachten. Um eine verlässliche Bestimmung des Oxidationspotentials zu erhalten, wurde zusätzlich ein differentielles Pulsvoltammogramm erstellt. Die Position des HOMO-Orbitals ergab sich hierbei zu -5,5 eV, was in Übereinstimmung zu bereits in der Literatur publizierten Werten für verschiedene Terthiophene im Bereich von -5,4 bis -5,8 eV ist.[89,90]

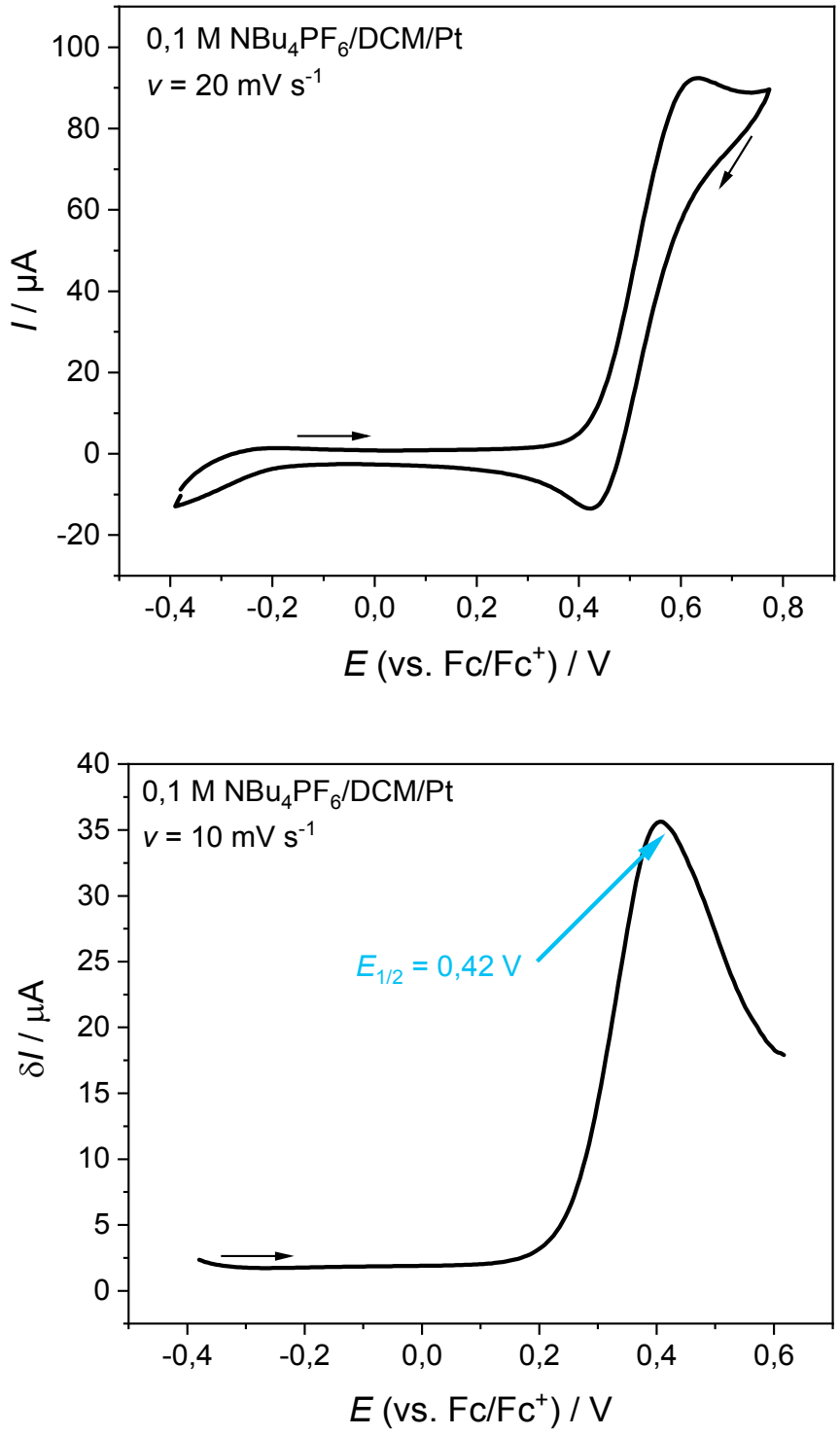


Abbildung 4.26 Cyclovoltammogramm (oben) und differentielles Pulsvoltammogramm (unten) von 8-TTP-8 gemessen mit einer Geschwindigkeit von 10 mV s^{-1} aufgetragen über dem Potential *E* von Ferrocen der Oxidation von 8-TTP-8 in Dichlormethan mit einer Konzentration von 0,1 mg mL^{-1}.

8-TPh-8 transportiert ebenfalls nur positive Ladungsträger und die hergestellten FETs mit smektischen Filmen von 8-TPh-8 arbeiten somit ebenfalls als p-Kanal Transistoren (Abbildung 4.27). Allerdings lässt sich im Vergleich zu 8-TTP-8 feststellen, dass der Ladungstransport deutlich schlechter ist, da der durchs Material fließende Drain-Strom nur äußerst gering ist und am unteren Rand des messbaren Bereichs liegt.

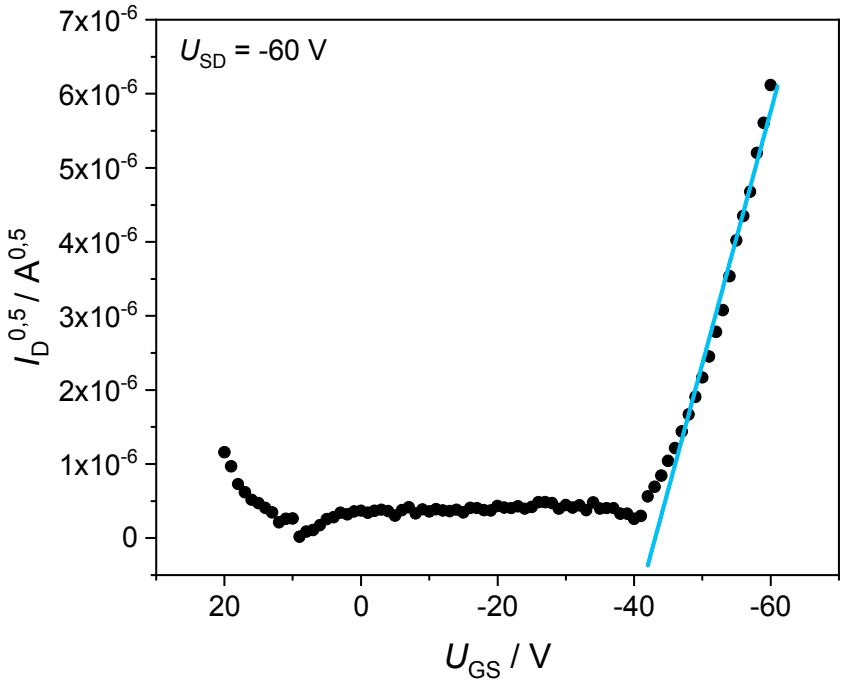


Abbildung 4.27 Exemplarische Transfer-Charakteristik-Kurve von 8-TPh-8 im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur bei der konstanten Spannung U_{SD} von -60 V und einer Kanallänge von 10 µm. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist direkt proportional zur Steigung von $I_D^{0,5}$ über U_{GS} (hellblaue Gerade).

Im Cyclovoltammogramm von 8-TPh-8 ist ein starker elektrochemisch irreversibler Oxidationsprozess zu beobachten (Abbildung 4.28). Wie schon bei 8-TTP-8, wurde zusätzlich ein differentielles Pulsvoltammogramm erstellt, um eine verlässliche Bestimmung des Oxidationspotentials zu erhalten. Die Position des HOMO-Orbitals wurde zu -6,1 eV bestimmt, was für die effektive Injektion von Ladungsträgern bei der Nutzung von Goldelektroden zu niedrig ist. Das Energielevel von Gold liegt, wie vorher erwähnt, bei etwa 5,0 - 5,5 eV und passt somit weder zum HOMO- noch zum LUMO-Level. So können weder negative noch positive Ladungsträger ins Material injiziert werden.

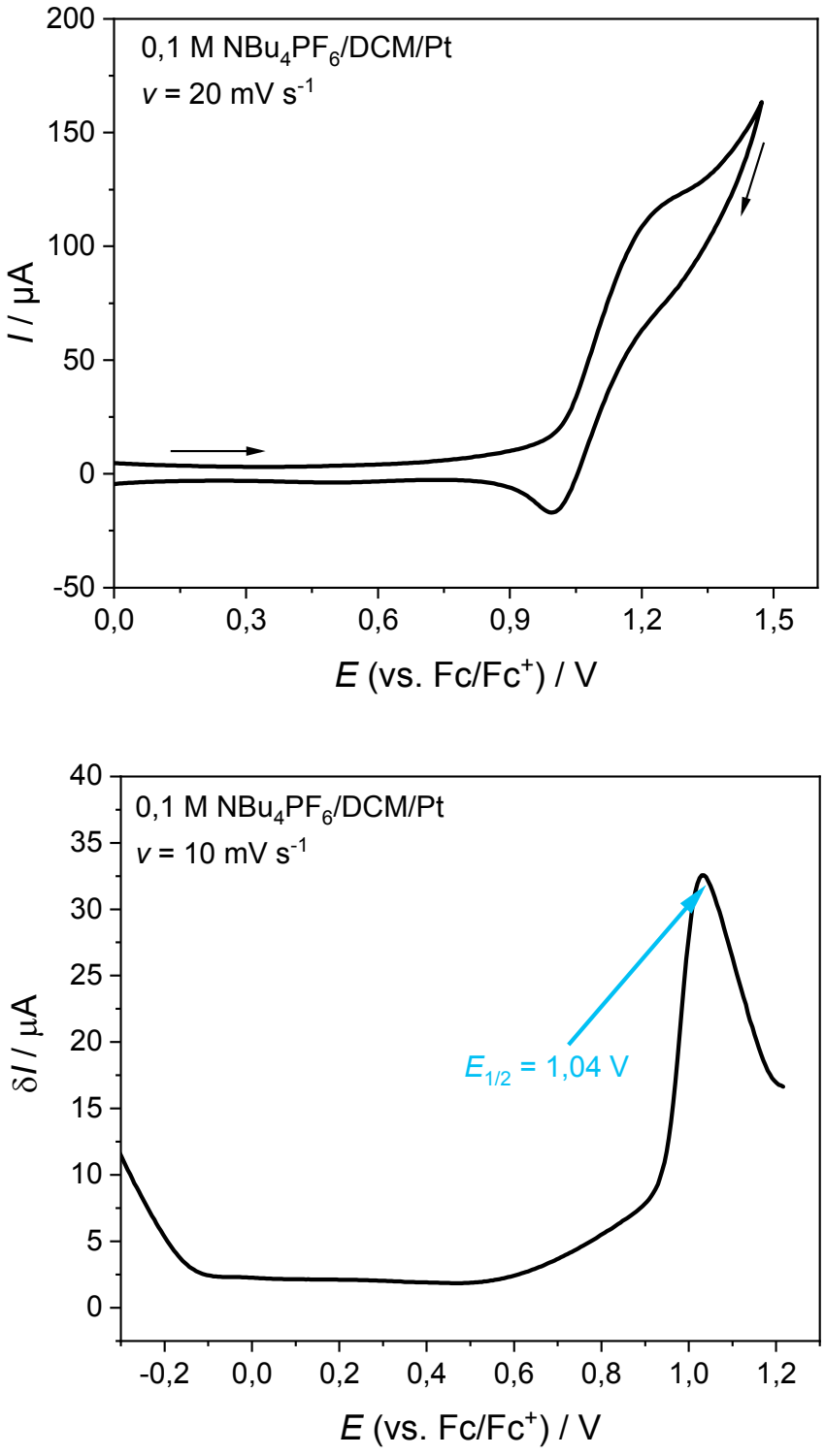


Abbildung 4.28 Cyclovoltammogramm (oben) und differentielles Pulsvoltammogramm (unten) von 8-TPh-8 gemessen mit einer Geschwindigkeit von 10 mV s^{-1} aufgetragen über dem Potential *E* von Ferrocen der Oxidation von 8-TPh-8 in Dichlormethan mit einer Konzentration von 0,1 mg mL^{-1}.

Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} wurden mit der konventionellen Transistorgleichung für das Sättigungsregime (Gleichung 3.8) berechnet und sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Wenn die Wurzel des Drain-Stroms $I_D^{0,5}$ über U_{GS} aufgetragen wird, ist die Mobilität μ_{FET} direkt proportional zur Steigung des Transferkurve. Anhand der ermittelten Werte lässt sich erkennen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit von 8-TPh-8 auch nach der mehrstufigen Reinigung kaum messbar ist. Somit ist es als halbleitendes Material zur Anwendung in Feldeffekt-Transistoren nicht geeignet.

Die Vertreter der homologen Reihe mit größerer Anzahl an C-Atomen in den Seitenketten (n = 10, 16 und 18) wurden deshalb nicht weiter untersucht, da mit steigender Seitenkettenlänge die isolierenden Eigenschaften des Materials im Feldeffekt-Transistor zunehmen und die Ladungsträgerbeweglichkeiten in der Regel noch kleiner ausfallen.[91]

Bei 8-TTP-8 wiederum konnte die Mobilität durch dreimaliges Umkristallisieren um mehr als zwei Größenordnungen verbessert werden und es hat sich als Material mit guten halbleitenden Eigenschaften bewiesen. Somit scheint der Einsatz von Schwefel als Heteroatom im aromatischen Kern von maßgeblicher Bedeutung für die korrekte Lage des HOMO-Orbitals und die damit verbundene erfolgreiche Injektion von Ladungsträgern über die Goldelektrode des Feldeffekt-Transistors zu sein. Ein ähnliches Verhalten wurde beim diskotischen Terphenyl-Derivat HAT6 beobachtet. Das Ersetzen der lateralen Etherbindungen durch Thioether führte zu einem starken Anstieg der Elektronenbeweglichkeit auf bis zu 0,1 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ im Vergleich zu nur $10^{-3}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ in der kolumnaren hexagonalen Phase.[92]

Tabelle 4.6 Gemessene Ladungsträgerbeweglichkeiten von 8-TTP-8 und 8-TPh-8 bei Raumtemperatur in verschiedenen Reinigungsstufen ausgehend vom Rohmaterial.

Reinigungsstufe	$\mu_{8\text{-TTP-8}}$ / $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	$\mu_{8\text{-TPh-8}}$ / $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$
Rohsubstanz	$3{,}6\cdot10^{-4}$	nicht messbar
einmal umkristallisiert	$8{,}5\cdot10^{-3}$	nicht messbar
zweimal umkristallisiert	0,032	$2{,}3\cdot10^{-8}$
dreimal umkristallisiert	0,021	-

4.2.4 Temperaturabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten

Aufgrund der im Vergleich zu 8-TPh-8 hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten von 8-TTP-8, wurden die folgenden temperaturabhängigen Messungen der Mobilität nur im Falle von 8-TTP-8 durchgeführt und näher betrachtet. Die Messungen der temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeiten im Feldeffekt-Transistor der hergestellten Filme von 8-TTP-8 wurden direkt in den flüssigkristallinen Phasen nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase und der Scherorientierung in der SmC Phase durchgeführt ohne eine vorherige Abkühlung auf Raumtemperatur zuzulassen, um die Kristallisation und die damit verbundene mögliche Zerstörung der Orientierung der Filme durch Auftreten von zusätzlichen Rissen und Domänengrenzen zu verhindern (Abbildung 4.22).

Abbildung 4.29 zeigt ausgewählte Beispiele der erhaltenen Transferkurven für alle drei flüssigkristallinen Phasen des 8-TTP-8. Aus diesen wurden die Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnet.

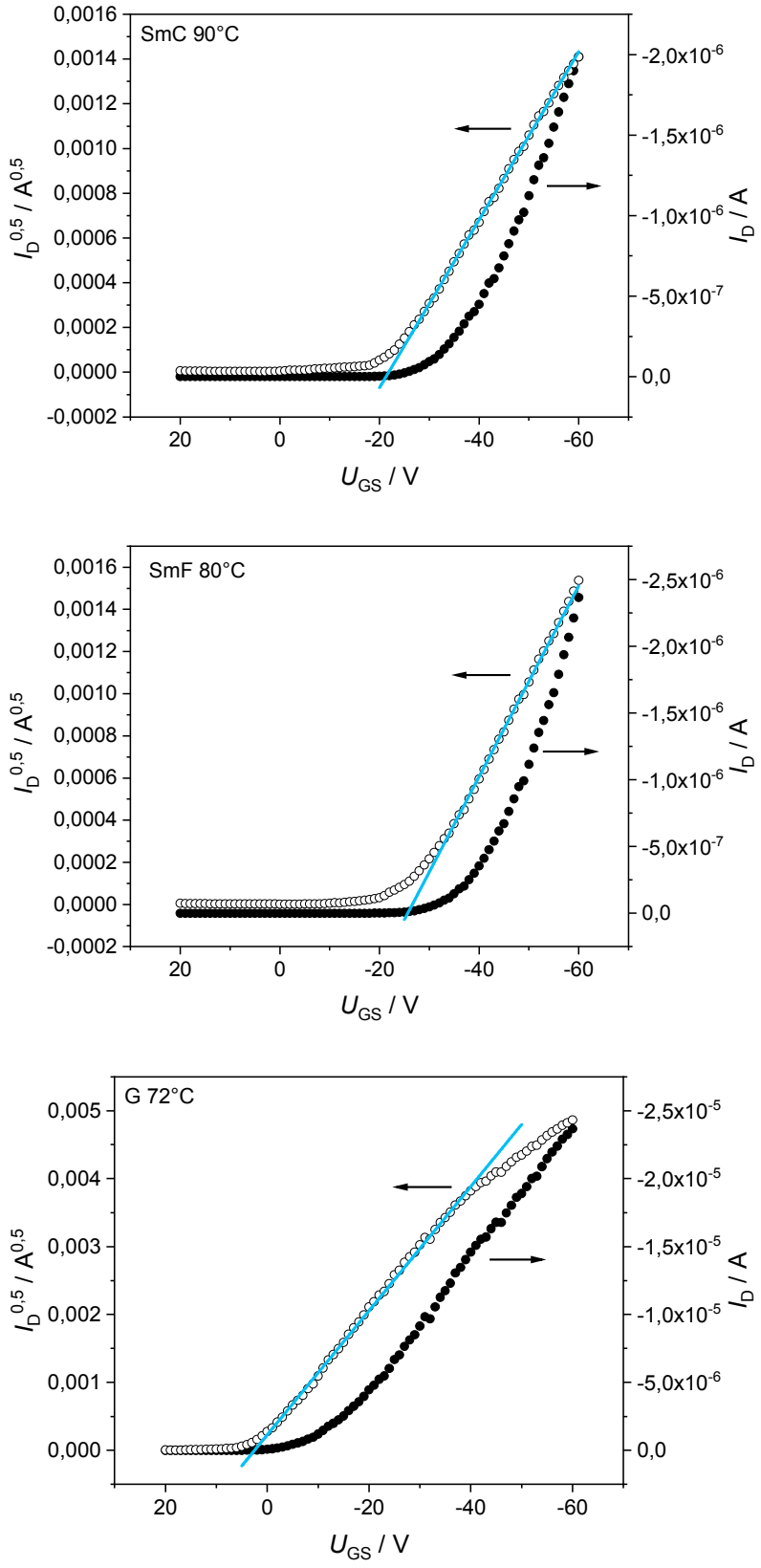


Abbildung 4.29 Transfer-Charakteristiken bei konstanter U_{SD} von -60 V für die flüssigkristallinen Phasen von 8-TTP-8. Oben: SmC Phase bei 90°C mit $\mu_{FET} = 2 \cdot 10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}. Mitte: SmF Phase bei 80°C mit $\mu_{FET} = 3 \cdot 10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}. Unten: G Phase bei 72°C mit $\mu_{FET} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}.

Abbildung 4.30 zeigt wie die Ladungsträgerbeweglichkeit von 8-TTP-8 mit steigender Temperatur abfällt. Die Mobilität hängt sowohl stark von der Temperatur als auch von der jeweilig vorliegenden Phase ab und fällt mit steigender Temperatur von der kristallinen Phase bis zur fluiden SmC Phase über zwei Größenordnungen ab. Im kristallinen Zustand ist μ_{FET} stark von der Temperatur abhängig, während die Beweglichkeiten in den drei smektischen Phasen nahezu temperaturunabhängig sind.

In der kristallinen Phase bei Raumtemperatur wurde die höchste Beweglichkeit von 0,02 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ gemessen. In den smektischen Phasen wurde eine Mobilität im Bereich von $10^{-3}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ in der G Phase gefunden und diese fällt bis auf etwa $10^{-4}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ in der SmC Phase ab. Am Phasenübergang von der G zur kristallinen Phase fällt die Mobilität kurzzeitig etwas ab, was sich mit dem Auftreten von Rissen und Domänengrenzen (Korngrenzen) innerhalb des Films während der Kristallisation erklären lässt (Abbildung 4.22 unten). Die effektiven FET Mobilitäten in den smektischen Phasen von 8-TTP-8 sind somit in etwa in der gleichen Größenordnung wie die Beweglichkeiten von vielen diskotischen Flüssigkristallen (Tabelle 1.3), jedoch sind für die Messungen von smektischen Flüssigkristallen im Feldeffekt-Transistor wesentlich einfachere Orientierungsmethoden vorhanden (wie das in Kapitel 4.2.1 beschriebene mechanische Scheren), als im Falle von kolumnaren Phasen.[28]

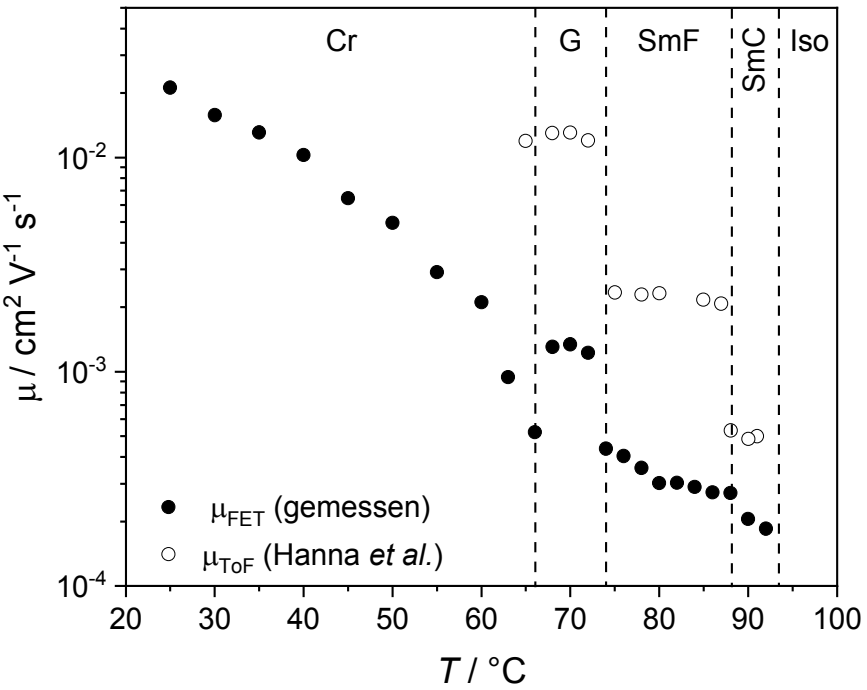


Abbildung 4.30 Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in 8-TTP-8 gemessen mit dem Feldeffekt-Transistor (●, diese Arbeit) und Vergleich zu von Hanna *et al.*[54] gemessenen Time-of-Flight Mobilitäten (○).

Im Gegensatz zu den zugehörigen ToF-Mobilitäten, die von Hanna *et al.* publiziert wurden (○ in Abbildung 4.30)[54], ist die gemessene effektive FET-Beweglichkeit deutlich kleiner, was auf den steigenden Einfluss von strukturellen Defekten und Domänengrenzen zurückzuführen ist (siehe Kapitel 1.4.1). Der Unterschied ist jedoch geringer als eine komplette Größenordnung – eine Abweichung, die oft in eindimensionalen kolumnaren Materialien gefunden wird.[28,45] Es scheint so, dass die Orientierung mittels mechanischem Scheren eine einfache und robuste Methode ist, die zu gut orientierten smektischen Filmen mit vergleichsweise hohen effektiven Ladungsträgerbeweglichkeiten führt.

4.2.5 Die „in-plane“ Anisotropie

In den getilteten smektischen Phasen SmC, SmF und G wird die volle Rotationssymmetrie um die Schichtnormale **k** mit dem Neigen des Direktors innerhalb der Schichten gebrochen, was zu einer Anisotropie von physikalischen Eigenschaften entlang der Achsen parallel und senkrecht zur Direktorneigungsrichtung (**c**-Direktor) innerhalb der smektischen Schichten

(engl. „in-plane“) führt. Mechanisches Scheren von getilteten Mesophasen orientiert jedoch nicht nur die Anordnung der smektischen Phasen auf dem Substrat, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, sondern auch die Tiltrichtung des Direktors in Scherrichtung.[93,94] Das Scheren des Flüssigkristalls auf dem Transistor-Substrat erlaubte es somit erstmals FETs mit der Richtung des elektrischen Feldes parallel und senkrecht zu den Tiltrichtungen herzustellen (Abbildung 4.31) und somit können die dazugehörigen Ladungsträgerbeweglichkeiten parallel ($\mu_{\parallel}$) und senkrecht ($\mu_{\perp}$) zur Richtung der Direktorneigung (**c**-Richtung) gemessen werden. Die daraus resultierende sogenannte „in-plane“ Anisotropie, die dem Verhältnis der Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$ entspricht, wurde bei getilteten smektischen Phasen bisher noch nicht untersucht.

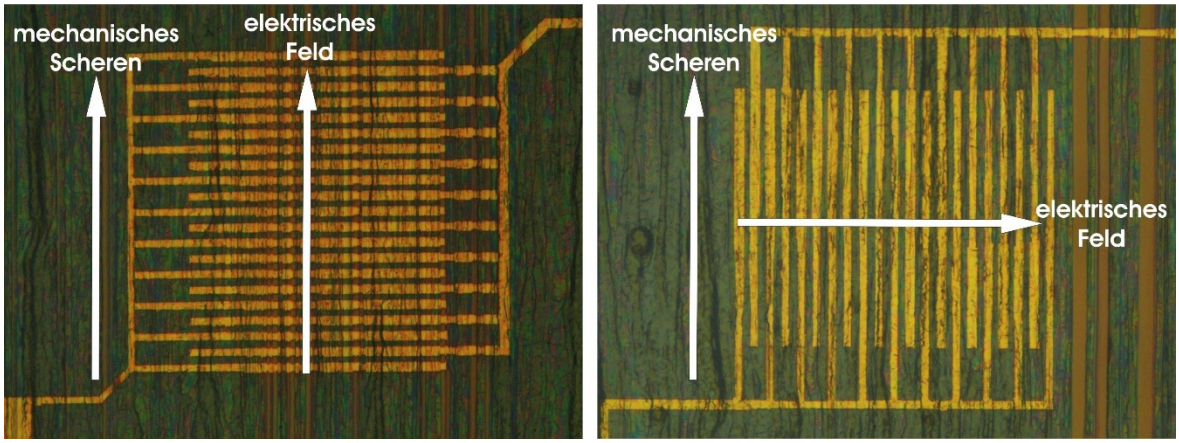


Abbildung 4.31 Durch mechanisches Scheren hergestellte smektische Filme von 8-TTP-8 parallel und senkrecht zum angelegten elektrischen Feld.

Um statistische Ungenauigkeiten zu minimieren, wurden die Messungen der Mobilitäten jeweils an zehn FETs der jeweiligen Geometrie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.32 gezeigt. In allen flüssigkristallinen Phasen waren die Beweglichkeiten $\mu_{\parallel}$ entlang der Tiltrichtung deutlich höher als die Beweglichkeiten $\mu_{\perp}$ senkrecht zur **c**-Richtung. Die Berechnung des Verhältnisses der Mobilitäten in die beiden Richtungen $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$ ergibt einen Wert von 2 in der SmC und SmF Phase und erhöht sich weiter auf 5 in der G Phase. Die experimentelle Beobachtung, dass die „in-plane“ Anisotropie mit der makroskopischen Tiltrichtung korreliert, unterstützt die Annahme, dass die Orientierung der Tiltrichtung an der Oberfläche des Films, innerhalb des Volumen der flüssigkristallinen Schicht und an der Grenzfläche zum Gate-Dielektrikum im Grunde überall dieselbe ist. Der Grund dafür könn-

ten die nur schwachen Wechselwirkungen zwischen unpolaren thermotropen Flüssigkristallen (wie 8-TTP-8) und unbehandeltem SiO_2 sein (engl. „weak anchoring“).

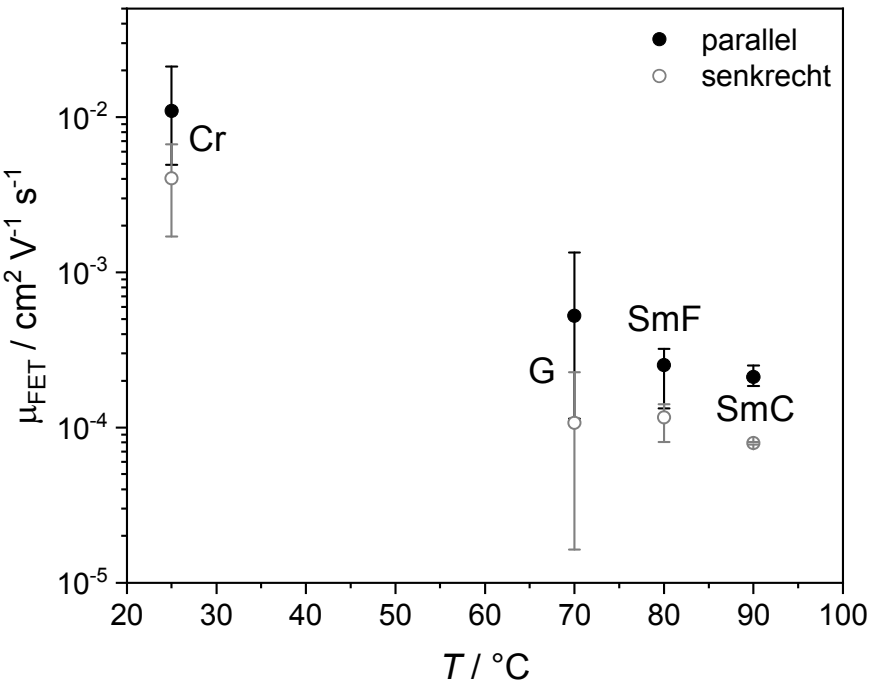


Abbildung 4.32 Ladungsträgerbeweglichkeiten in 8-TTP-8 parallel und senkrecht zum **c**-Direktor in den verschiedenen flüssigkristallinen Phasen. Die Fehlerbalken beziehen sich auf Messungen von jeweils zehn Filmen. Die größte „in-plane“ Anisotropie zeigte sich in der G Phase.

Zieht man die relativ kleinen Tiltwinkel von 8-TTP-8 in Betracht (Kapitel 4.1.1), erscheinen die gemessenen Werte der „in-plane“ Anisotropie überraschend hoch. Die erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit in Richtung von **c** könnte mit einer quadrupolaren Orientierung der flachen aromatischen Molekülkerne in getilteten smektischen Phasen wie folgt erklärt werden:

Da die orthogonale SmA Phase uniaxial ist, besitzt sie volle Rotationssymmetrie um die smektische Schichtnormale **k** und die Ebenen der aromatischen Kerne der Mesogen sind deshalb zufällig in zwei Dimensionen innerhalb der einzelnen smektischen Schichten verteilt (Abbildung 4.33 a). In getilteten smektischen Phasen, wie der SmC und SmF Phase, ist jedoch das Auftreten einer Direktorneigung an eine quadrupolare Ordnung der kurzen Molekülachsen gekoppelt.[95] Diese Ordnung entstammt fundamentalen Symmetriebetrachtungen und wird in der Molekularfeldtheorie getilteter smektischer Phasen durch den Ordnungspa-

rameter ⟨cos 2γ⟩ festgelegt, der die Rotation um die lange Molekülachse angibt. Hierbei entspricht γ dem Winkel zwischen der kurzen Molekülachse, die senkrecht zum flachen aromatischen Kern ausgerichtet ist, und der Ebene des Tilts, die durch den Direktor **n** und die Schichtnormale **k** aufgespannt wird.[95,96] Abbildung 4.33 b zeigt den extremen Fall von ⟨cos 2γ⟩ = +1, bei dem die flachen aromatischen Kernen perfekt senkrecht zur Tiltebene orientiert sind, während Abbildung 4.33 c den extremen Fall von ⟨cos 2γ⟩ = -1 verdeutlicht, bei dem die Ebenen der Kerne perfekt innerhalb der Tiltebene ausgerichtet sind. Experimentelle Messungen mit polarisiertem FTIR in SmC Phasen verschiedener Mesogene lieferten tiltabhängige absolute ⟨cos 2γ⟩-Werte im Bereich von 0,3 bis 0,95.[97] Dies bestätigt eine erhebliche (aber nicht perfekte) quadrupolare Ordnung der aromatischen Kerne in SmC Phasen parallel zur Tiltebene.[97]

Die Anwesenheit einer Direktorneigung induziert eine Ordnung der kurzen Molekülachsen und erhöht deshalb die Wahrscheinlichkeit sogenannter „face-on“ Korrelationen zwischen den aromatischen Kernen der Moleküle. Da diese „face-on“ Korrelationen eine Überlappung der aromatischen π-Systeme verbessert, wird ebenso die Mobilität von Ladungsträgern entweder in Richtung des Tilts (Abbildung 4.33 b) oder senkrecht zur Tiltrichtung (Abbildung 4.33 c) erhöht. Da im Falle von 8-TTP-8 die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit in der Richtung des Tilts beobachtet wurde, legt es den Verdacht nahe, dass die Terthiophen-Kerne sich mit einer „face-on“ Orientierung vorzugsweises entlang der Tiltrichtung **c** anordnen, wie es im extremen Fall von perfekter quadrupolarer Ordnung in Abbildung 4.33 b gezeigt ist.

Entsprechend der Molekularfeldtheorie von SmC Phasen,[95,96] wird die quadrupolare Ordnung von biaxialen Molekülen in allen SmC Phasen beobachtet und sollte in höhergeordneten getilteten smektischen Phasen, wie SmF und G, noch stärker ausgeprägt sein. Diese allgemeine Eigenschaft von getilteten smektischen Phasen könnte für ihre Anwendung als organische Halbleiter hilfreich sein. Ob die Ladungsträgerbeweglichkeit jedoch parallel oder senkrecht zur Richtung des Tilts erhöht wird, hängt mit dem Vorzeichen des quadrupolaren Ordnungsparameters ⟨cos 2γ⟩ zusammen, welches wiederum von den spezifischen inter-molekularen Wechselwirkungen des smektischen Materials abhängt und sich nicht in einfacher Weise voraussagen lässt.

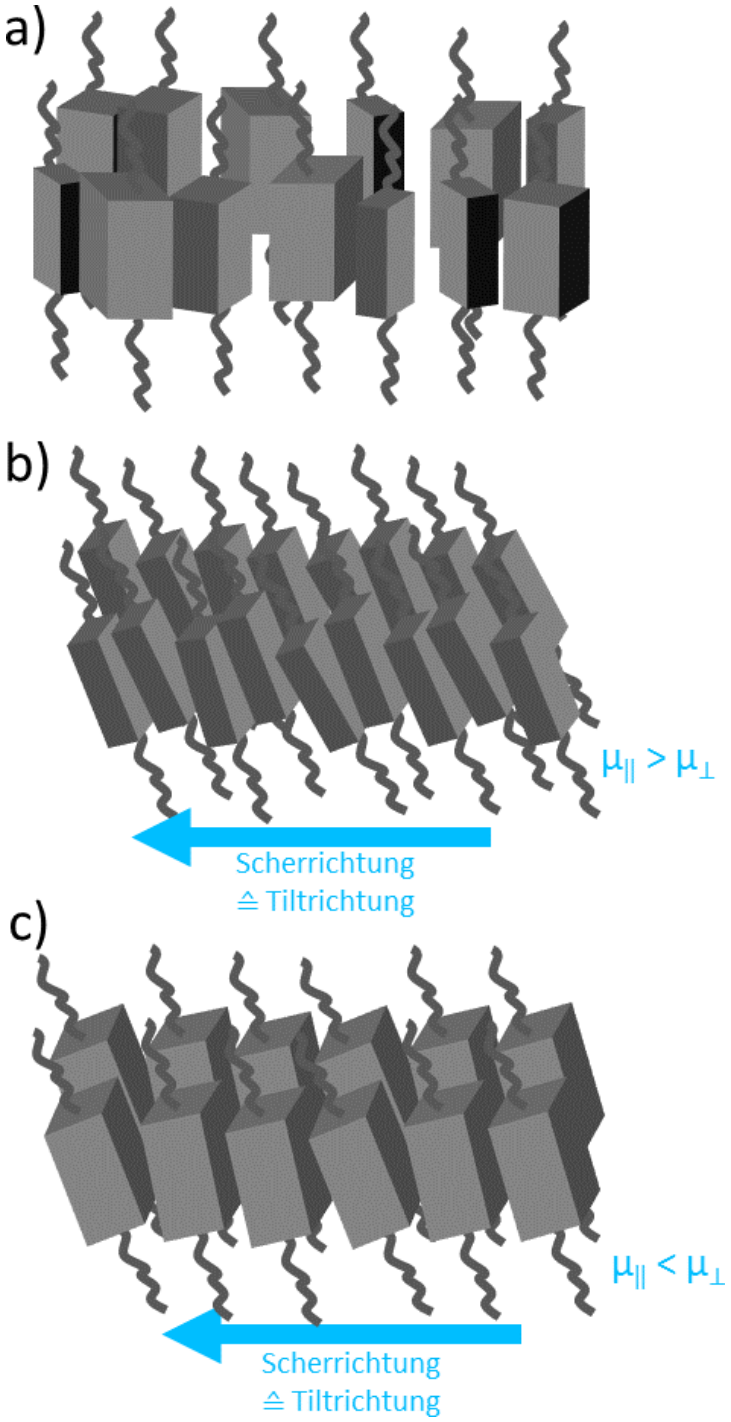


Abbildung 4.33 a) Zufällige Verteilung der aromatischen Kerne von stäbchenförmigen Mesogenen in einer orthogonalen uniaxialen SmA Phase. b) Quadrupolare Ordnung der flachen aromatischen Kerne in einer getilteten biaxialen SmC Phase perfekt senkrecht zur Tiltebene orientiert (Extremfall von $\langle \cos 2\gamma \rangle = +1$). Die tiltinduzierte „face-on" Anordnung der Kerne erhöht den Ladungstransport in Tiltrichtung und führt zu einer „in-plane" Anisotropie $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} > 1$. c) Perfekte quadrupolare Ordnung der flachen aromatischen Kerne innerhalb der Tiltebene (extremer Fall von $\langle \cos 2\gamma \rangle = -1$), was zu $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} < 1$ führt.

4.2.6 Resumé

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mechanisches Scheren eine einfache und effektive Methode ist, makroskopisch smektische Flüssigkristalle als aktive Schichten in organischen Feldeffekt-Transistoren zu orientieren. Die Reinheit der verwendeten halbleitenden Substanzen konnte mit Hilfe von mehrmaliger Umkristallisation deutlich erhöht werden. Die effektiven Ladungsträgerbeweglichkeiten in Filmen von 8-TTP-8 sind verhältnismäßig hoch, auch wenn sie immer noch deutlich niedriger als die entsprechenden ToF-Beweglichkeiten sind, die in der Literatur bereits bekannt waren. Bei den Messungen zeigte sich eine starke Temperatur- und Phasenabhängigkeit. Bei Raumtemperatur wurde die höchste Mobilität mit 0,02 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ gemessen, jedoch fällt sie mit steigender Temperatur in den flüssigkristallinen Phasen um zwei Größenordnungen auf etwa 10^{-4} $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ ab. Abhängig von der Fluidität der einzelnen smektischen Phasen, sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten jedoch weniger gegenüber den ToF Werten reduziert, als es bei kolumnaren Phasen diskotischer Flüssigkristalle der Fall ist.

Im Falle von getilteten smektischen Phasen, führt eine Orientierung durch Scherung zu einer Ausrichtung des Direktortilts. Diese Filme zeigen eine erhebliche „in-plane“ Anisotropie der Leitfähigkeit, wobei die Ladungsträgerbeweglichkeit am höchsten in Richtung des Tilts ist. Werte für das Verhältnis der Beweglichkeiten lagen im Bereich von $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} \approx 2$ im Falle der SmC und SmF Phase und waren in der G Phase überraschenderweise noch höher, auch wenn der Direktorneigungswinkel mit nur 5 - 15° relativ gering ist. Die Steigerung der Beweglichkeiten in Tiltrichtung scheint mit einer tiltinduzierten quadrupolaren Orientierung der aromatischen Mesogenkerne zusammenzuhängen, die eine „face-on“ Korrelation zwischen den Kernen fördert.

Im Gegensatz zu kolumnaren Flüssigkristallen, könnte die Anwendung von getilteten Smekten in FETs nicht nur durch die Möglichkeit zu zweidimensionalem Ladungstransport durch die smektischen Schichten einen gewissen Vorteil bringen, sondern auch durch die relativ einfache und robuste Scherorientierung und nicht zuletzt die Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit in Richtung der Direktorneigung.

4.3 Orientierung von smektischen Phasen in zylindrischen Poren

Wie in Kapitel 1.4.1 diskutiert, beeinträchtigen strukturelle Defekte in flüssigkristallinen Materialien den elektronischen Ladungstransport. Eine einheitliche makroskopische Orientierung der aromatischen Kerne der Mesogene ist deswegen unabdingbar. Um dies zu erreichen wurden in der Vergangenheit einige Methoden entwickelt Flüssigkristalle zu orientieren, jedoch ist bei all diesen Methoden die Temperatur ein kritischer Faktor. So können Temperaturschwankungen die einheitliche Ausrichtung der Mesogene beeinträchtigen, vor allem beim Übergang in die isotrope Phase wird diese Ordnung vollständig zerstört. Ein Lösungsansatz für dieses Problems kann das Einbringen des flüssigkristallinen Materials in zylindrische Poren sein. Durch Oberflächeneffekte der Porenwände könnte eine stabile und reproduzierbare Ausrichtung der Mesogene auch nach Aufheizen in die isotope Phase und anschließendem Wiederabkühlen in die flüssigkristalline Phase erreicht werden.

4.3.1 Probenpräparation

Für die folgenden Untersuchungen wurden nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen mit zylindrischen Poren in hexagonaler Anordnung verwendet. Nanoporöses Aluminiumoxid ist ein keramisches Material, das mittels elektrochemischer Ätzverfahren aus reinem Aluminium hergestellt wird. Das Material ist als harte, weiße Membran zur gezielten Herstellung von Nanostrukturen nutzbar. Die Porendurchmesser sind im Nanometerbereich genau einstellbar. Die genutzten Membranen wurden von *SmartMembranes GmbH* in Halle (Saale) mit einem Durchmesser von 180 nm, einem Abstand von 480 nm und einer Dicke von 50 µm hergestellt (*SmartPor180*, www.smartmembranes.de). Die verwendeten Membransubstrate besaßen eine Größe von 1 cm x 1 cm. Die *SmartPor* Membranen besitzen runde Poren mit einem einheitlichen Porendurchmesser, der über die gesamte Porenlänge hindurch konstant bleibt. Die Poren sind innerhalb der jeweiligen Korngrenzen des Aluminiums hexagonal angeordnet (Abbildung 4.34).

Die halbleitende Substanz 8-TTP-8 wurde in der isotropen Phase in die zylindrischen Poren der Aluminumoxid-Membran durch Kapillarwirkung eingebracht. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde das überschüssige Material mit einer Rasierklinge von der Oberfläche entfernt.

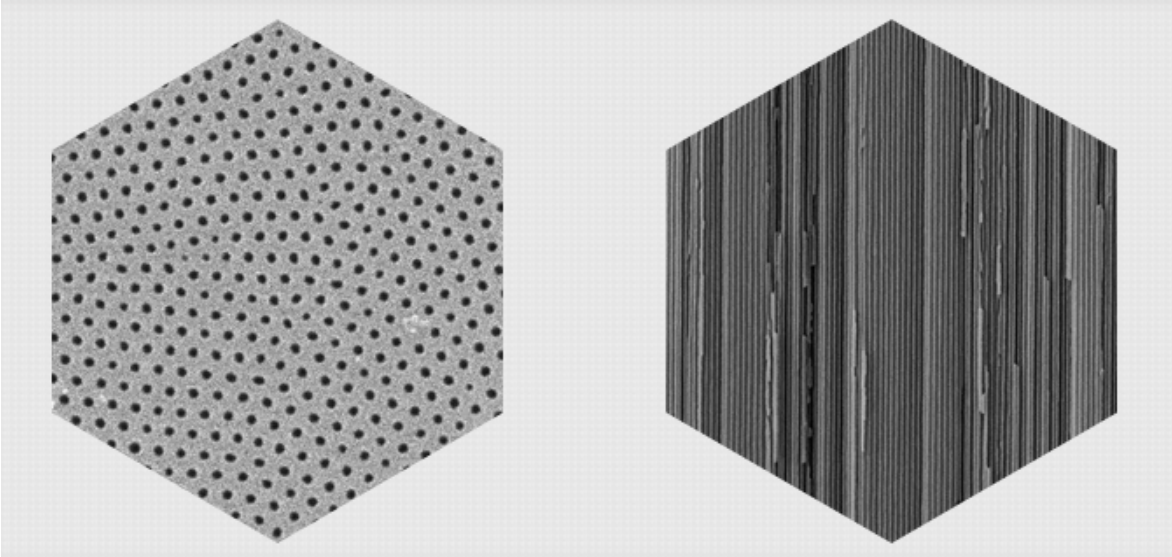


Abbildung 4.34 Mikroskopische Aufnahme der *SmartPor* Membranen mit hexagonaler Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von 180 nm und einer Porenlänge von 50 µm (Aufsicht links und Seitenansicht rechts).[98]

4.3.2 Strukturuntersuchungen

Grundsätzlich sind mindestens drei verschiedene Direktorkonfigurationen von stäbchenförmigen Mesogenen in geraden zylindrischen Poren denkbar: planar axial, planar zirkular und radial.[99] Bei der planaren axialen Konfiguration (Abbildung 4.35) orientiert sich der Direktor planar an den Porenwänden und richtet sich innerhalb der Pore entlang der langen Porenachse aus. Diese Anordnung kann jedoch nur von einer nematischen Phase kalamitischer Mesogene deformationslos, und somit energetisch bevorzugt, angenommen werden, da die Molekülschwerpunkte in Richtung des Direktors **n** flüssigkeitsähnlich verteilt sind. In smektischen Phasen ist diese Konfiguration energetisch extrem ungünstig, da jede smektische Schicht an der Porenwand „abgeschnitten“ werden muss. Ebenfalls kann bei dieser Geometrie elektronischer Ladungstransport nicht entlang der langen Porenachse erfolgen, da die smektischen Schichten senkrecht zur Porenachse stehen.

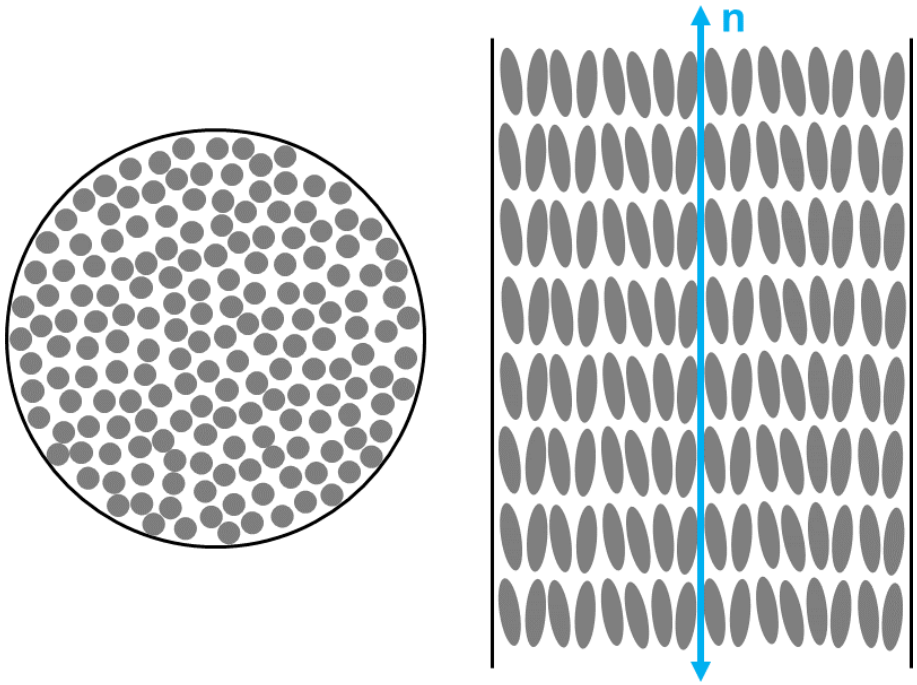


Abbildung 4.35 Schematische Abbildung einer Pore (Aufsicht links und Seitenansicht rechts) mit planar axialer Geometrie. Bei planaren Randbedingungen ist der Direktor **n** innerhalb der Pore überall parallel zur langen Porenachse angeordnet. Die smektischen Schichten bilden sich senkrecht zur langen Porenachse aus, somit ist kein elektronischer Ladungstransport entlang der Pore möglich.

Die planar zirkulare Geometrie (Abbildung 4.36) bedingt ebenfalls eine planare Orientierung der stäbchenförmigen Moleküle an den Porenwänden. Der Direktor **n** ist hierbei kreisförmig innerhalb des Porendurchmessers angeordnet und die smektischen Schichten bilden sich entlang der Porenachse aus. Durch das Zusammentreffen der smektischen Schichten und dem immer kleiner werdenden Platz zur Mitte der zylindrischen Pore hin, tritt eine starke bend-Deformation auf. Da diese inkompatibel mit der Schichtstruktur der smektischen Phasen ist, resultieren daraus eine Vielzahl von sogenannten „edge dislocations“ innerhalb der smektischen Schichten.[100] Zusätzlich tritt in der Porenmitte ein linienförmiger +1 Defekt auf, da ein Ausweichen in die dritte Dimension der Porenachse nur bei nematischen Phasen möglich ist. Beide Effekte sind energetisch ungünstig. Jedoch können bei dieser Konfiguration Ladungen durch die Stapelung der aromatischen Kerne der Mesogene entlang der Porenachse transportiert werden.

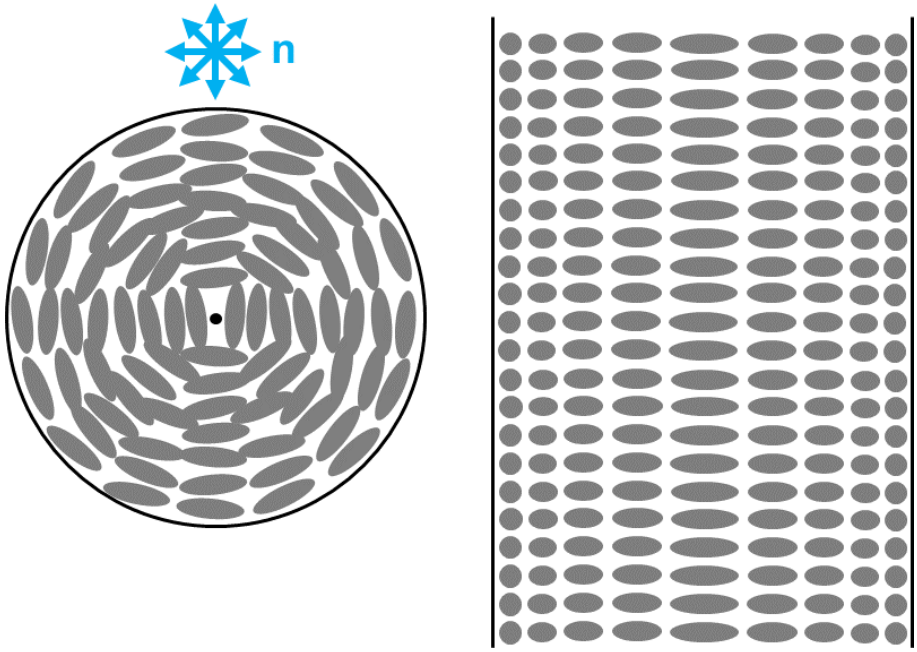


Abbildung 4.36 Schematische Abbildung (Aufsicht links und Seitenansicht rechts) der planar zirkularen Geometrie mit **n** senkrecht zur langen Porenachse und ebenfalls planaren Randbedingungen. Die smektischen Schichten bilden sich entlang der Porenachse aus, wodurch Ladungstransport entlang der Pore möglich wird.

Durch homöotrope Randbedingungen der Mesogene zur Porenwand entsteht die radiale Konfiguration (Abbildung 4.37). Der Direktor rotiert senkrecht um die lange Porenachse und die smektischen Schichten liegen parallel zum Porendurchmesser. Durch den immer kleiner werdenden Porendurchmesser zur Mitte der zylindrischen Pore hin, tritt eine immer stärker werdende splay-Deformation auf. Energetisch ist sie gegenüber der planaren zirkularen Konfiguration leicht im Vorteil, da die Schichtdicke konstant bleibt und somit keine „edge dislocations“ entstehen. Bei dieser Geometrie tritt in der Porenmitte ebenfalls ein linienförmiger +1 Defekt auf. Jedoch ist es auch denkbar, dass eine Art isotroper Kern in der Mitte jeder Pore entsteht, wie von Huber *et al.* bei diskotischen Flüssigkristallen bereits ausführlich diskutiert wurde.[101–103] Auch in dieser Geometrie ist es durch die Anordnung der smektischen Schichten möglich, elektrische Ladungen entlang der Pore über die Stapelung der aromatischen π-Systeme zu transportieren.

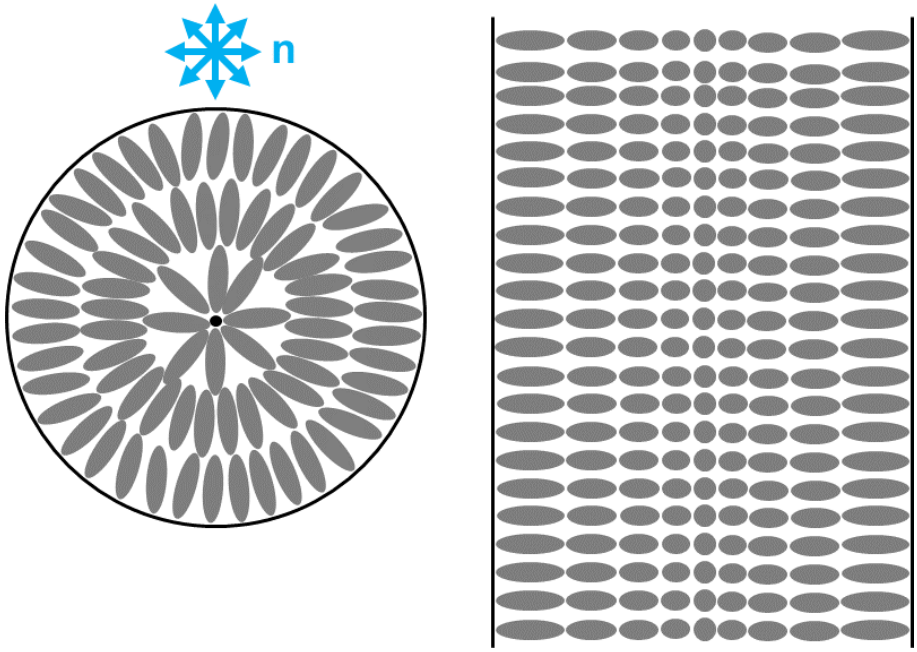


Abbildung 4.37 Schematische Abbildung einer Pore (Aufsicht links und Seitenansicht rechts) mit radialer Geometrie mit **n** senkrecht zur Porenachse und homöotropen Randbedingungen an der Porenwand. Die smektischen Schichten bilden sich innerhalb des Porendurchmessers aus, was den Transport von elektronischen Ladungsträgern entlang der Pore ermöglicht.

Wenn für Röntgenexperimente die Membran so ausgerichtet wird, dass der einfallende Röntgenstrahl parallel zu den langen zylindrischen Poren liegt, entstehen verschiedene zweidimensionale Röntgendiffraktogramme. Diese werden schematisch in Abbildung 4.38 gezeigt. Die planar zirkulare und die radiale Geometrie von stäbchenförmigen Mesogenen die smektischen Phasen ausbilden, zeigen die gleichen 2D-Röntgendiffraktogramme (Abbildung 4.38 b und c). Es entstehen sowohl im Kleinwinkel-, als auch im Weitwinkelbereich kreisförmige Reflexe. Im Kleinwinkelbereich ist ein relativ scharfer Bragg-ähnlicher Reflexe zu sehen, da die Schichtnormale **k** in alle Richtungen innerhalb des Porendurchmessers gleichmäßig angeordnet ist. Im Weitwinkelbereich zeigt sich die flüssigkeitsähnliche Nahordnung der Mesogene in einem breiten Maximum, welches ebenfalls radial angeordnet ist, da sie in alle Richtungen innerhalb der Pore gleichermaßen auftritt. Die planare axiale Anordnung (Abbildung 4.38 a) unterscheidet sich von den eben besprochenen Röntgendiffraktogrammen durch die Abwesenheit von smektischen Schichtreflexen. Da die smektischen Schichten senkrecht zur Porenachse stehen, zeigt sich im 2D-Diffraktogramm nur die flüssigkeitsähnliche Anordnung der Molekülschwerpunkte im Weitwinkelbereich.

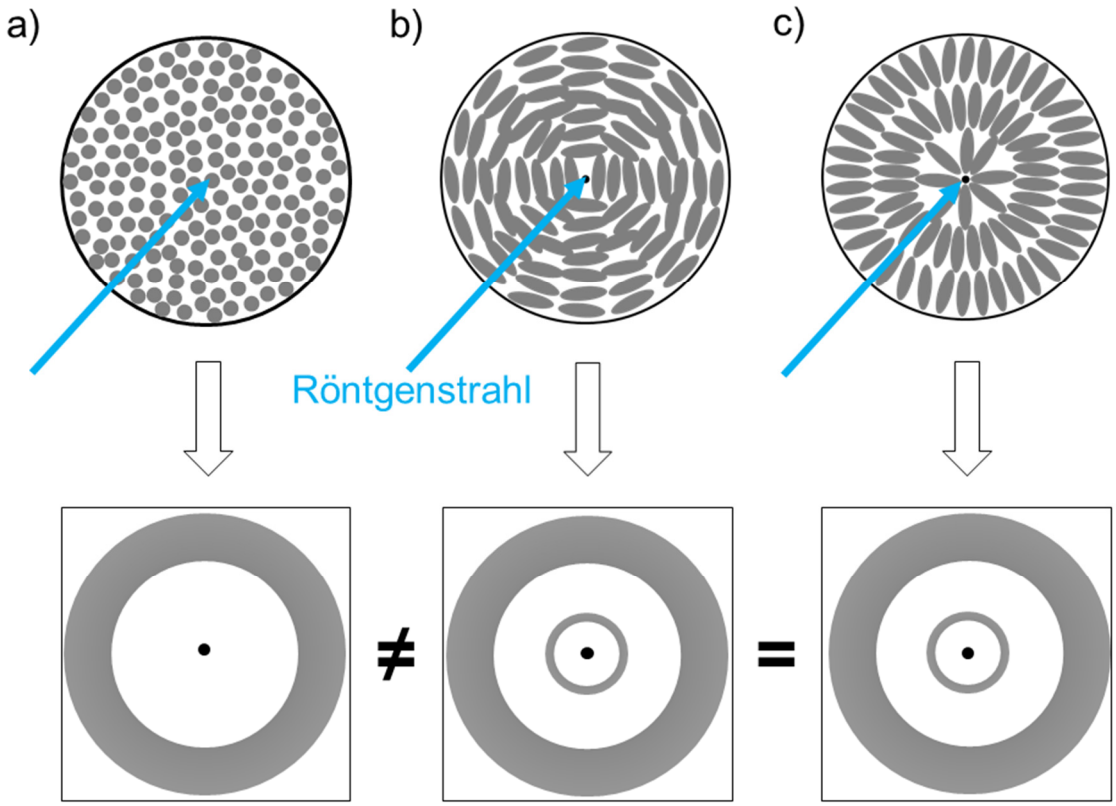


Abbildung 4.38 a) Planar axiale, b) planar zirkulare und c) radiale Anordnung von smektischen Flüssigkristallphasen in zylindrischen Poren und die daraus resultierenden schematischen 2D-Röntgendiffraktogramme, wenn der einfallende Röntgenstrahl parallel zur Porenachse ausgerichtet wird.

Die Röntgenexperimente wurden in der oben genannten Geometrie durchgeführt, sodass die realen 2D-Diffraktogramme mit den schematischen Abbildungen verglichen werden können. Bei den aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 4.39) zeigen sich im Kleinwinkelbereich in allen flüssigkristallinen Phasen ein radial angeordnetes scharfes Maximum, was darauf schließen lässt, dass die Schichtnormale **k** in alle Richtungen innerhalb des Porendurchmessers ausgerichtet ist. Bei Vergrößerung des Kleinwinkelbereiches (eingesetzte kleinere Bilder in Abbildung 4.39) sieht man zusätzlich die diffuse Streuung, die von den zylindrischen Poren der Membran ausgeht. Da der Abstand der Poren mit 480 nm sehr groß ist, zeigt sich die Streuung sehr nahe am Primärstrahlfänger und wird zum größten Teil von ihm abgeschirmt. Die Weitwinkelmaxima sind nur schwach ausgeprägt, jedoch scheinen sie in der SmC Phase eher diffus, werden mit abnehmender Temperatur immer schärfer (SmF und G Phase) und sind ebenfalls kreisförmig ausgeprägt.

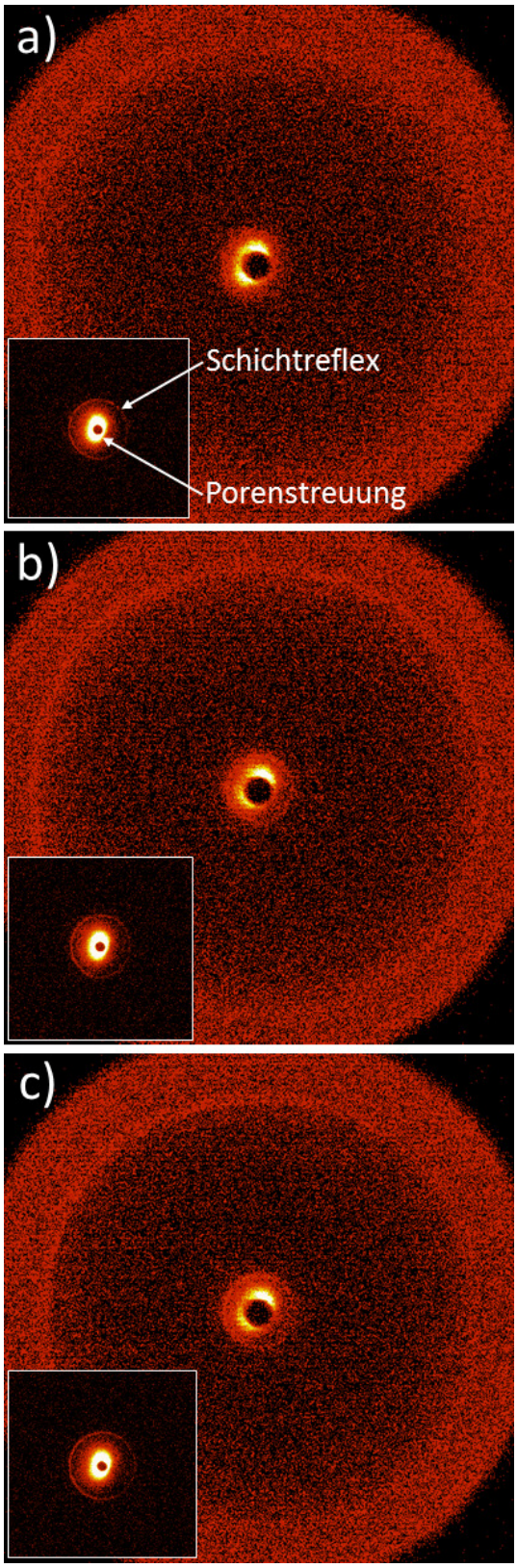


Abbildung 4.39 Röntgendiffraktogramme von 8-TTP-8 orientiert in zylindrischen Poren einer Aluminium-Membran (a) SmC 90°C, b) SmF 77°C, c) G 72°C). Wenn der einfallende Röntgenstrahl parallel zur langen Porenachse ausgerichtet wird, zeigt sich die radiale Konfiguration in allen drei Phasen. Der smektische Schichtreflex ist vergrößert in den jeweiligen eingesetzten Bildern zu sehen.

Durch die Anwesenheit der smektischen Schichtreflexe lässt sich die für Ladungstransportmessungen ungeeignete planare axiale Geometrie (Abbildung 4.38 a) bereits ausschließen. Somit bleiben die planar zirkulare und die radiale Konfiguration als Möglichkeiten übrig, da sie sowohl im Klein- und Weitwinkelbereich Reflexe zeigen. Beide Geometrien ermöglichen grundsätzlich den Transport von Ladungsträgern entlang der langen Porenachse, da die smektischen Schichten parallel zur Porenachse verlaufen. Welche der zwei Geometrien tatsächlich vorliegt, kann jedoch nicht weiter unterschieden werden.

Nachdem durch zweidimensionale Röntgenexperimente die planare axiale Geometrie ausgeschlossen werden konnte, wurde anschließend mehrmals aufeinanderfolgend in die isotrope Phase aufgeheizt, um zu prüfen, ob die Orientierung auch reproduzierbar erreicht werden kann. Hierzu wurde jeweils abwechselnd mit 1 K min^{-1} auf 110°C aufgeheizt und ein 2D-Röntgendiffraktogramm des Kleinwinkelbereichs in der isotropen Phase aufgenommen. Anschließend wurde mit 1 K min^{-1} auf 80°C in die SmF Phase abgekühlt und erneut ein Diffraktogramm im SAXS-Bereich aufgenommen, um die Orientierung der smektischen Schichten zu überprüfen. Insgesamt wurde der Versuch dreimal in Folge durchgeführt und alle Diffraktogramme sind in Abbildung 4.40 gezeigt. Nach jedem Aufheiz- und Abkühlvorgang konnte wiederholt die gleiche radiale Orientierung der Mesogene erreicht werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit Hilfe der beschränkten Geometrie von zylindrischen Poren eine reproduzierbare Orientierung der Mesogene nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase auf eine einfache Art und Weise erreicht werden kann.

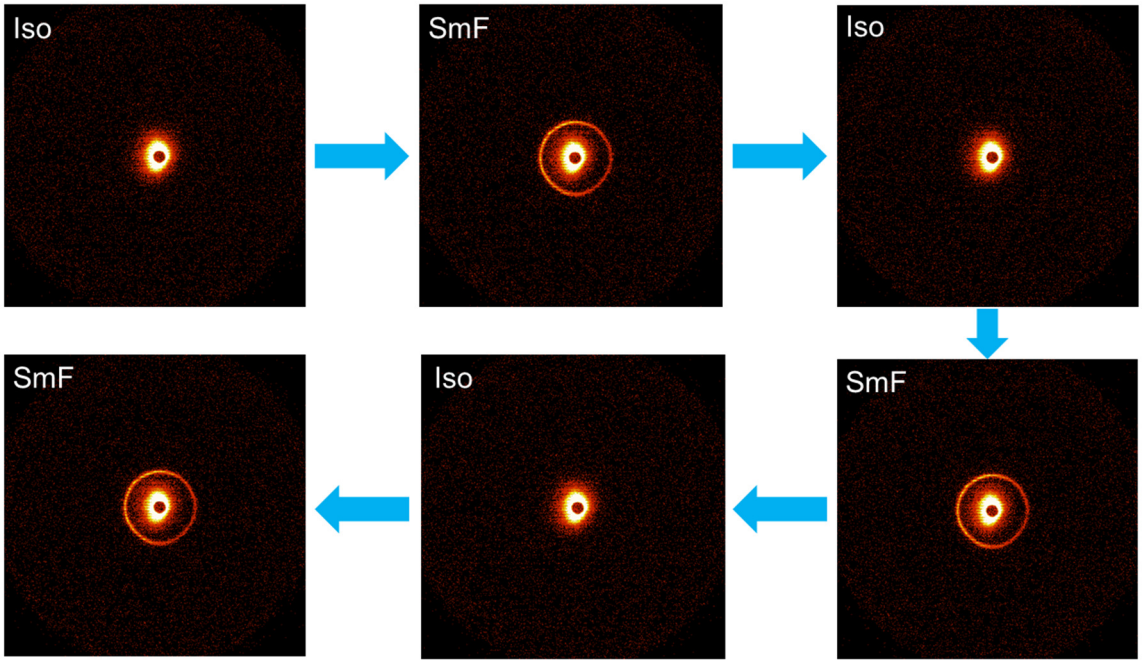


Abbildung 4.40 Zweidimensionale Röntgendiffraktogramme des Kleinwinkelbereichs einer mit 8-TTP-8 gefüllten Aluminiumoxid-Membran abwechselnd aufgenommen in der isotropen Phase bei 110°C und der SmF Phase bei 80°C. Auch nach wiederholtem Aufheizen in die isotrope Phase kann die radiale Konfiguration von 8-TTP-8 in den zylindrischen Poren der Aluminiumoxid-Membran erreicht werden.

4.3.3 Elektrische Leitfähigkeit

Mit Hilfe von Impedanzspektroskopie (siehe Kapitel 3.2.2) wurde die Leitfähigkeit des Materials 8-TTP-8 entlang der langen Porenachse der zylindrischen Poren der Aluminium-Membran ermittelt. Hierzu wurde die mit Flüssigkristall gefüllte Membran zwischen zwei runden Goldelektroden mit einem Durchmesser von 5 mm eingebracht und eine Wechselspannung angelegt. Somit entsteht zwischen den parallel angeordneten metallischen Elektroden ein Kondensator mit der Kapazität C. Mithilfe des Ohm'schen Widerstands R_0 der Elektroden und dem Widerstand R der Probe kann die Impedanz Z gemessen werden. Der Betrag der Impedanz kann logarithmisch über der Frequenz der Wechselspannung f im sogenannten Bode-Plot aufgetragen werden.

Die Impedanz von 8-TTP-8 wurde temperaturabhängig im Abkühlen von 90°C bis auf Raumtemperatur in 1 K-Schritten gemessen. Der Bode-Plot einer mit 8-TTP-8 gefüllten

Membran ist in Abbildung 4.41 mit jeweils einer Messung pro auftretender Phase gezeigt. Bei höheren Frequenzen zeigt sich der kapazitive Anteil des Kondensators durch einen linearen Zusammenhang der Impedanz mit der Frequenz, während bei kleineren Frequenzen ein frequenzunabhängiges Plateau sichtbar ist. Dieses Plateau ist jedoch unabhängig von der Art der vorliegenden Phase (kristallin, flüssigkristallin oder isotrop) etwa beim selben Betrag der Impedanz von $|Z| = 10^8\ \Omega$, was auf einen schlechten Kontakt der metallischen Elektroden und dem flüssigkristallinen halbleitenden Material schließen lässt.

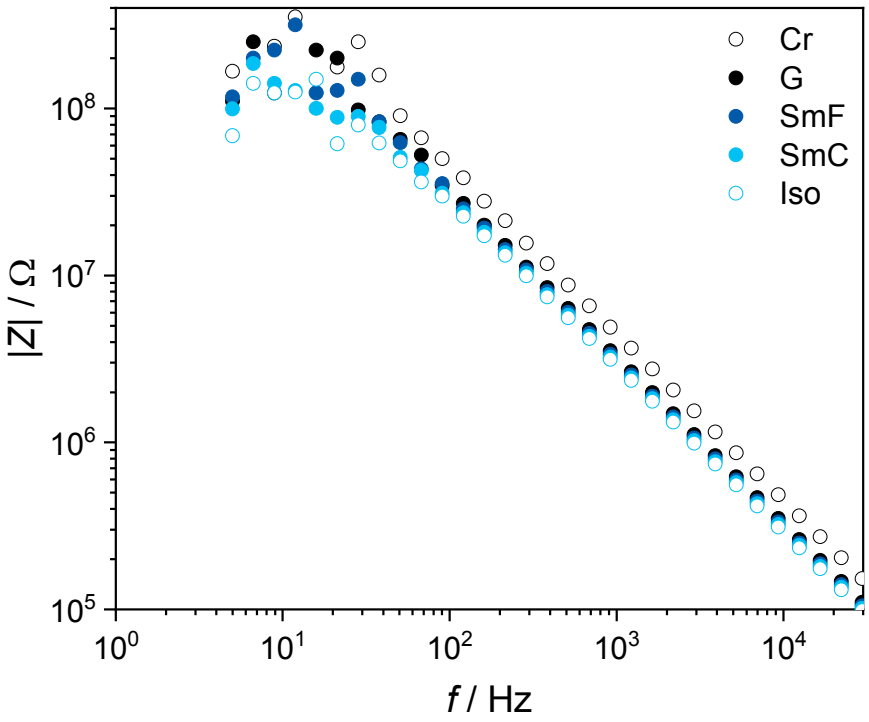


Abbildung 4.41 Auftragung des Betrags der Impedanz gegen die Frequenz *f* der angelegten Wechselspannung (sogenannter Bode-Plot). Mit abnehmender Frequenz zeigen sich erst der kapazitive lineare Anstieg und anschließend das frequenzunabhängige Plateau der Impedanz. Es lässt sich jedoch kein Unterschied in der Leitfähigkeit der bei 8-TTP-8 auftretenden Phasen erkennen.

Um den Kontakt zwischen den beiden Goldelektroden und dem halbleitenden Flüssigkristall 8-TTP-8 zu verbessern, wurden im Folgenden zwei unterschiedliche Verfahren getestet. Zuerst wurde mit Silberleitlack eine dicke Schicht auf die Ober- und Unterseite der mit Flüssigkristall gefüllten Membran aufgebracht. Hierbei musste penibel darauf geachtet werden, dass die Kanten der Membran frei von Silberleitlack blieben, um einen Kurzschluss beim Anlegen der Wechselspannung zu vermeiden. Anschließend wurde erneut die Impedanz

temperaturabhängig gemessen und im Bode-Plot aufgetragen (Abbildung 4.42). Im Vergleich zur Messung ohne Silberlack ist eine deutliche Verbesserung des Kontaktes zu erkennen, da sich nun die frequenzunabhängigen Plateaus bei kleinen Frequenzen deutlich in der Höhe des Betrags der Impedanz unterscheiden. Der Widerstand der isotropen Phase von 8-TTP-8 wird im Vergleich zur kristallinen oder G Phase offensichtlich durch den Einfluss des Silberleitlacks um etwa eine Größenordnung abgesenkt.

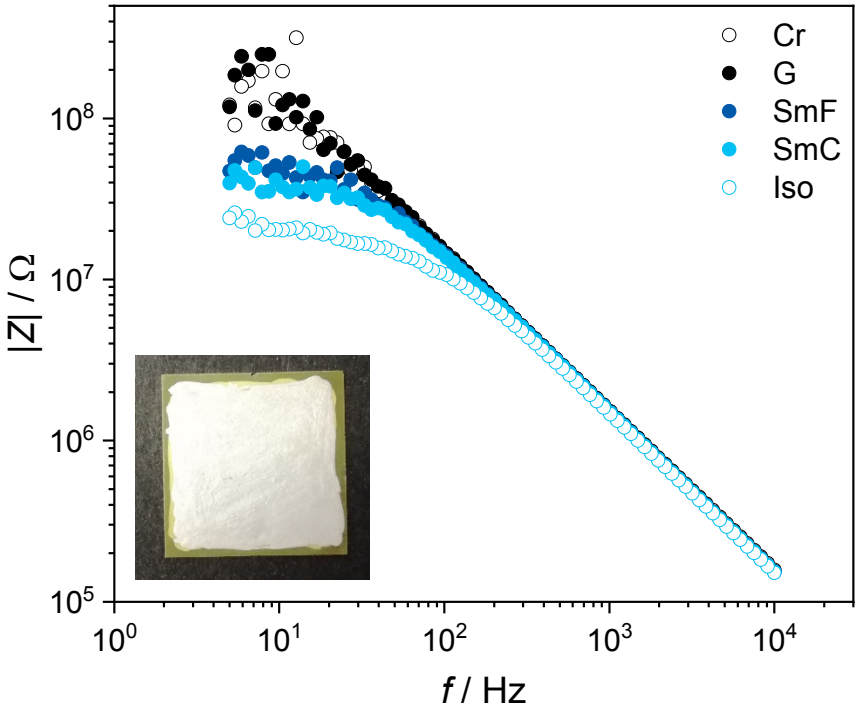


Abbildung 4.42 Bode-Plot von einer mit 8-TTP-8 gefüllten Aluminium-Membran mit zylindrischen Poren nach Aufbringen einer dicken Schicht aus Silberleitlack. Der Lack wurde nur bis kurz vor die Kanten der Membran aufgebracht, um einen Kurzschluss der beiden Silberschichten auf der Ober- und Unterseite der Membran zu verhindern.

Als zweite Option wurde das Aufdampfen einer dünnen Goldschicht auf beide Seiten der Membran für einen besseren Kontakt zu den Goldelektroden getestet. Hierzu wurde eine entsprechende Schablone aus orangefarbener Kapton-Folie ausgeschnitten, auf die gefüllte Membran gelegt und mit kleinen Magneten gegen Verrutschen auf einer metallischen Platte gesichert. Die Schablone wurde etwas kleiner als die Membran geschnitten, da die Kanten zum Vermeiden eines Kurzschlusses wieder freigelassen wurden. Anschließend wurde mittels thermischen Verdampfens im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Ludwigs eine 30 nm

dicke Goldschicht auf die Membran aufgebracht (Abbildung 4.43).

Anschließend wurde wieder die Impedanz temperaturabhängig gemessen und ebenfalls in einem Bode-Plot aufgetragen (Abbildung 4.44). Im Vergleich zur Messung mit einer dicken Schicht aus Silberlack ist jedoch leider eine deutliche Verschlechterung des Kontaktes zu erkennen und der Bode-Plot ist Abbildung 4.41 vor dem Aufbringen einer zusätzlichen Metallschicht sehr ähnlich. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der elektrische Kontakt der runden Goldelektroden zum flüssigkristallinen Halbleiter nur durch das Aufbringen von Silberleitlack deutlich verbessert werden konnte.

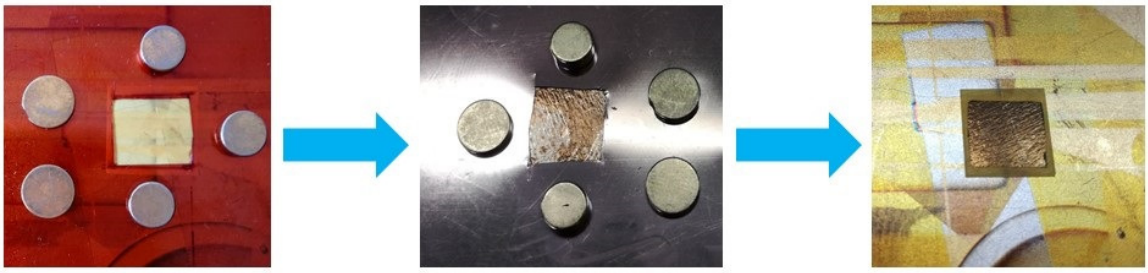


Abbildung 4.43 Schematische Darstellung des Vorgehens beim Aufdampfen einer dünnen Gold-Schicht zur Verbesserung des Kontakts zum flüssigkristallinen Halbleiter. Die quadratische Schablone aus Folie wurde gegen Verschieben mit Magneten gesichert und anschließend die Goldschicht aufgedampft. Man kann deutlich das Freibleiben der Kanten der Membran erkennen.

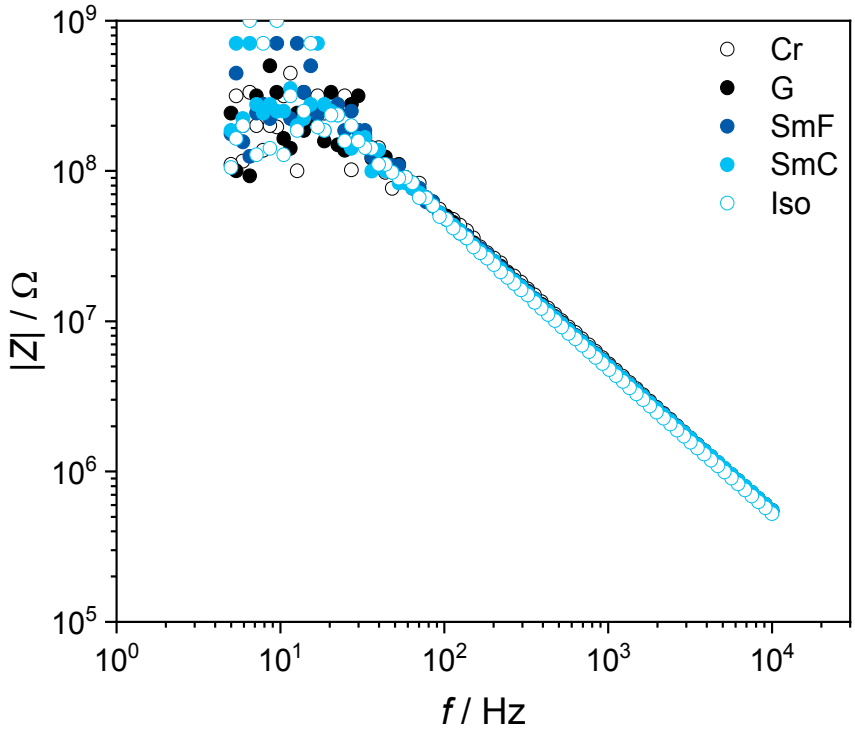


Abbildung 4.44 Bode-Plot einer mit 8-TTP-8 gefüllten Aluminiumoxid-Membran mit zylindrischen Poren nach Aufdampfen einer 30 nm dicken Schicht aus Gold. Bei dieser Methode lässt sich wieder kein Unterschied zwischen den einzelnen Phasen erkennen.

Um die elektrische Leitfähigkeit von 8-TTP-8 in den zylindrischen Poren berechnen zu können, muss erst der Probenwiderstand *R* ermittelt werden. Hierzu wird im Nyquist-Plot der Imaginärteil *Z´´* der komplexen Impedanz auf der *y*-Achse über dem Realteil auf der *x*-Achse aufgetragen, wodurch ein Halbkreis entsteht. Der Probenwiderstand *R* kann anschließend aus dem Durchmesser des angepassten Halbkreises erhalten werden. Die Nyquist-Plots aller auftretenden Phasen von 8-TTP-8 sind in Abbildung 4.45 mit den zugehörigen Probenwiderständen *R* gezeigt.

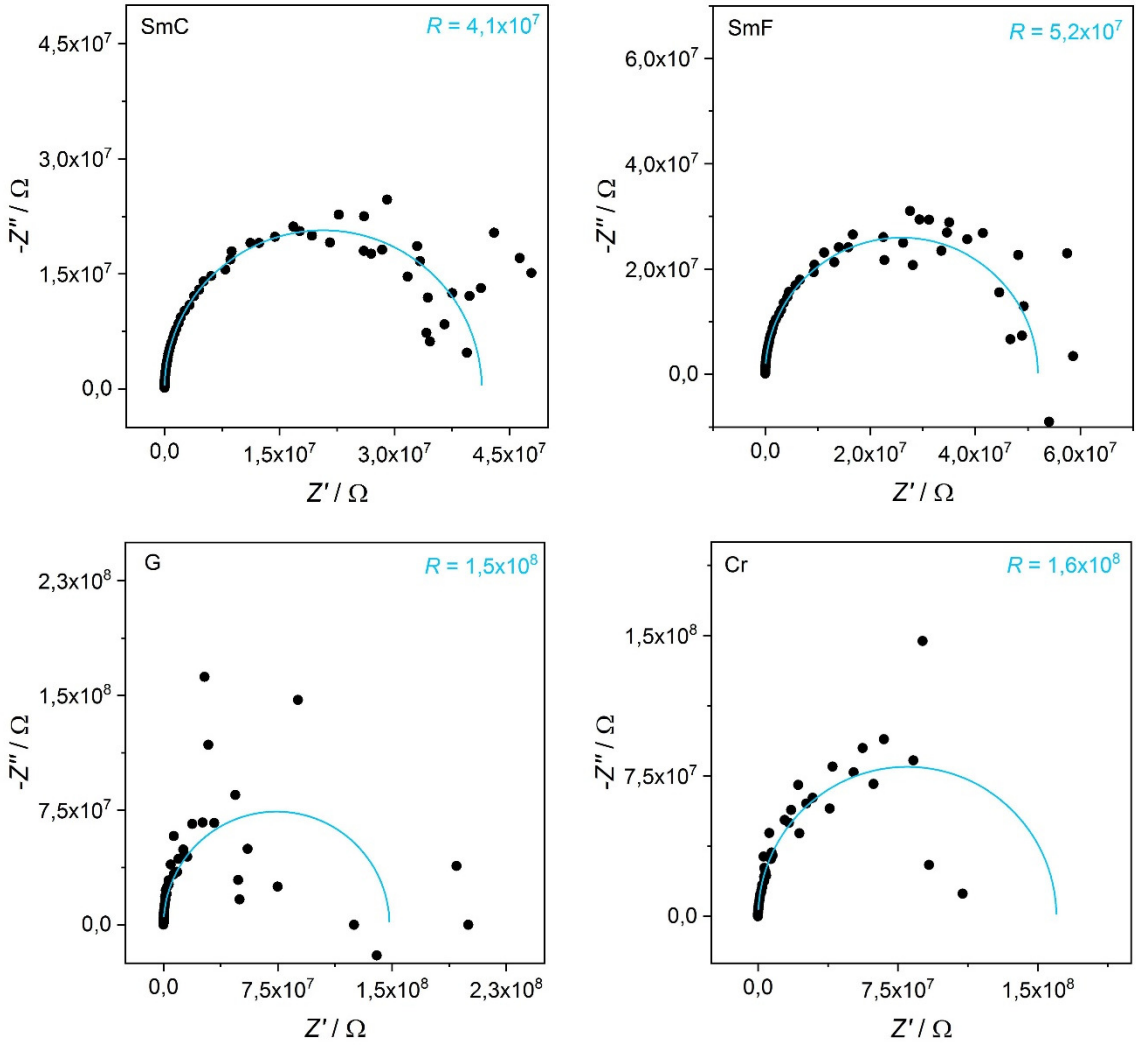


Abbildung 4.45 Nyquist-Plot der flüssigkristallinen und der kristallinen Phasen von 8-TTP-8. Aus dem Durchmesser des angepassten Halbkreises wird der Probenwiderstand *R* ermittelt, der zur Berechnung der Leitfähigkeit nötig ist.

Da die Größe der verwendeten Elektroden bekannt ist, kann die Leitfähigkeit σ mit Hilfe des so ermittelten Widerstands *R*, dem Elektrodenabstand *d* und der Elektrodenfläche *A* nach Gleichung 3.11 berechnet werden. Die Elektrodenfläche entspricht der quadratischen Fläche der Silberleitlackschicht von 64 mm². Der Elektrodenabstand *d* entspricht der Dicke der Membran von 50 µm. Zusätzlich kommt für die Anwendung der Gleichung hinzu, dass nicht die gesamte Oberfläche der Membran von 1 cm² der Fläche des flüssigkristallinen Leiters entspricht, wie es etwa bei einer gefüllten Flüssigkristallmesszelle der Fall ist. Somit muss erst die effektive Fläche der Poren auf der Gesamtfläche der Membran ermittelt werden, da nur diese zur Leitfähigkeit beitragen können.

Aus dem Porendurchmesser von 180 nm wird zunächst die Fläche einer einzelnen Pore berechnet. Da die einzelnen Poren einen Abstand von 480 nm voneinander besitzen, wurde die Gesamtanzahl aller Poren der Aluminiumoxid-Membran bestimmt und ergab einen Wert von $8{,}8 \cdot 10^7$ pro m². Die Anzahl aller Poren multipliziert mit der Fläche einer einzelnen Pore ergibt dann die effektive Fläche des flüssigkristallinen Leiters von 0,09 cm² für Gleichung 3.11. Die Leitfähigkeit wurde auf diese Art temperaturabhängig in 1 K-Schritten in allen flüssigkristallinen Phasen berechnet.

Abbildung 4.46 zeigt die Leitfähigkeit σ logarithmisch aufgetragen über die inverse Temperatur T^{-1} in einem sogenannten Arrhenius-Plot. Die Leitfähigkeit liegt in allen Mesophasen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-5} S cm^{-1}, was der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern zwischen der von elektrischen Leitern (>10^4 S cm^{-1}) und Nichtleitern/Isolatoren (<10^{-8} S cm^{-1}) entspricht.[104] Jedoch ist die Leitfähigkeit mit weniger als 10^{-5} S cm^{-1} als sehr niedrig zu bewerten. Die Leitfähigkeiten steigen mit steigender Temperatur linear an und die Steigung ist proportional zur thermischen Aktivierungsenergie E_A. An den Phasenübergängen lässt sich jeweils eine sprunghafte Änderung erkennen.

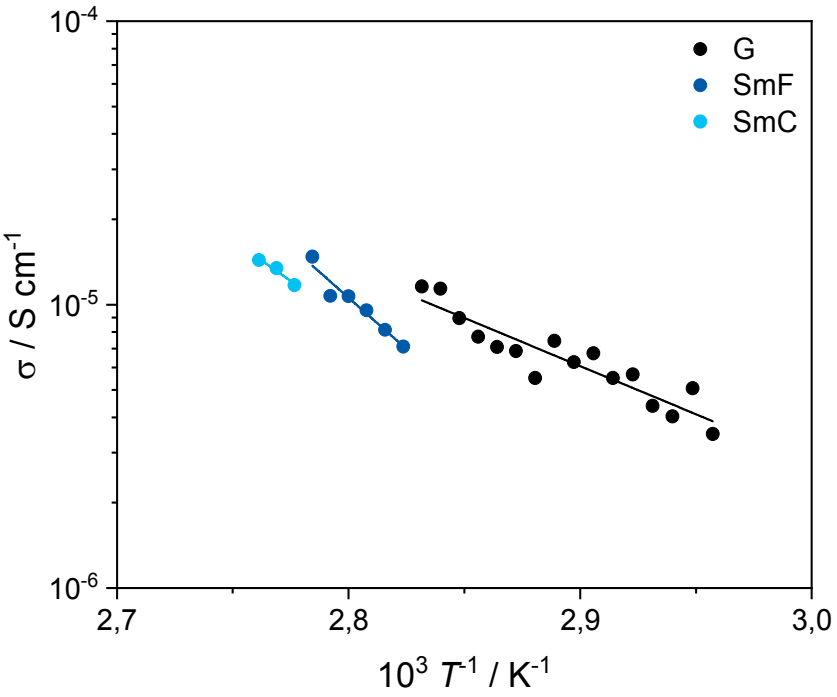


Abbildung 4.46 Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit σ von 8-TTP-8 in den flüssigkristallinen Phasen zeigt einen linearen Anstieg mit steigender Temperatur.

Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei um ionische Leitfähigkeit handelt, da die elektronische Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur aufgrund der höheren Packungsdichte und der damit verbundenen Überlappung der π-Orbitale in den höhergeordneten smektischen Phasen ansteigen würde. Die ionische Leitfähigkeit jedoch nimmt aufgrund der sinkenden Viskosität der Phasen von der G zur SmC Phase hin zu, da die Beweglichkeit von Ionen mit steigender Fluidität ansteigt (Stokes-Einstein-Beziehung).[105] Somit scheint hier der ionische Anteil der Leitfähigkeit zu überwiegen.

Die Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit Hilfe des Feldeffekt-Transistors ist aufgrund der zweidimensionalen Struktur der eingesetzten Membranen leider nicht möglich. Jedoch ließ sich durch die durchgeführten Experimente zeigen, dass Ladungstransport in orientierten smektischen Phasen in zylindrischen Poren grundsätzlich messbar ist.

5 Zusammenfassung

Smektische Mesophasen aromatischer Mesogene besitzen aufgrund der Überlappung der π-Orbitale benachbarter Moleküle grundsätzlich die Eigenschaft, elektronische Ladungsträger entlang der zweidimensionalen smektischen Schichten zu transportieren, was sie im Grunde zu fließfähigen, organischen Halbleitern macht. Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit μ ist eines der wichtigsten Kriterien in der organischen Elektronik. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigten, dass der Ladungstransport stark von der inter-molekularen Packung der Mesogene abhängt. Neben den inter-molekularen Abstand der Aromaten, ist die räumliche Orientierung der π-Orbitale wichtig. Beide Parameter werden maßgeblich durch die Struktur der flüssigkristallinen Phase beeinflusst.

Gegenstand des ersten Teils der Arbeit war die Charakterisierung von unbekannten smektischen Phasen einer homologen Reihe von flüssigkristallinen Terphenylen *n*-TPh-*n* (mit *n* = 8, 10, 16, 18). Durch die einheitliche Orientierung des Direktors konnten zweidimensionale Röntgendiffraktogramme erhalten werden, die zeigten, dass der Terphenyl-Kern getiltete smektische Phasen offensichtlich stark begünstigt. Die Terphenyle besitzen hauptsächlich höhergeordnete SmF Phasen und kristalline smektische Phasen. Das Homologe mit den kürzesten Seitenketten 8-TPh-8 zeigte als einziges Material eine orthogonale SmB_{hex} Phase, während das Homologe mit den längsten Ketten 16-TPh-16 die einzige fluide SmC Phase aufweist. Als Referenz dient die bereits literaturbekannte Substanz 5,5‘‘-Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen (8-TTP-8). Sie zeigt insgesamt drei Flüssigkristallphasen, davon eine fluide smektische C, eine höhergeordnete smektische F und eine soft crystal G Phase.

Da die inter-molekularen Abstände, die für eine effektive Überlappung der π-Orbitale benachbarter Moleküle von entscheidender Bedeutung sind, wurden sie für alle untersuchten Flüssigkristallphasen aus den eindimensionalen Intensitätsprofilen der Röntgendiffraktogramme ermittelt. Für 8-TTP-8 ergaben sich diese Abstände zu 4,7 Å in SmC und SmF und 4,7 Å, 4,3 Å und 4,1 Å in der G Phase. Die Werte sind zwar typisch für smektische Phasen von kalamitischen Mesogenen, sie sind jedoch deutlich größer als die intra-kolumnaren Abstände diskotischer Flüssigkristall, die im Bereich von nur etwa 3,5 Å liegen. Die Berechnung der inter-molekularen Abstände der Terphenyle ergaben Werte von etwa 4,7 Å in

SmB_{hex} und SmF und rund 4,8 Å, 4,6 Å und 4,4. Å in den kristallinen smektischen Phasen. Der große Terphenyl-Kern erscheint auf den ersten Blick mit seinen 18 π-Elektronen für die Anwendung als organischer Halbleiter ebenso wie der Terthiophen-Kern geeignet zu sein, jedoch sind die lateralen Molekülabstände im Vergleich zu den Mesogenabständen von 8-TTP-8 in der SmF Phase etwas höher, was den Transport von Ladungsträgern erschwert.

Im zweiten Teil der Arbeit lag der Fokus der Untersuchungen auf dem flüssigkristallinen Terthiophen 8-TTP-8, das bereits in der Literatur hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten in Time-of-Flight Experimenten zeigte. Für die Anwendung in FETs stellte sich heraus, dass mechanisches Scheren eine einfache und effektive Methode ist, makroskopisch smektische Flüssigkristalle als aktive Schichten in organischen Feldeffekt-Transistoren zu orientieren. Für eine hohe Ladungträgerbeweglichkeit spielt die Reinheit der halbleitenden Materialien eine entscheidende Rolle. Bereits einige ppm an chemischen Verunreinigungen genügen um die elektronische Leitfähigkeit herabzusetzen.

Die Reinheit der verwendeten Substanzen konnte mit Hilfe von mehrmaliger Umkristallisation deutlich erhöht werden. So konnten Mobilitäten von bis zu 10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} in den höhergeordneten getilteten smektischen Phasen von 8-TTP-8 gemessen werden. In der kristallinen Phase wurden Werte bis zu 0,02 cm^2 V^{-1} s^{-1} ermittelt. Bei den Messungen zeigte sich zusätzliche eine starke Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der kristallinen Phase. Die effektiven Ladungsträgerbeweglichkeiten in orientierten Filmen von 8-TTP-8 sind verhältnismäßig hoch, auch wenn sie immer noch deutlich niedriger sind als die dazugehörigen ToF Beweglichkeiten, die in der Literatur bereits bekannt waren. Sie sind jedoch weniger gegenüber den ToF Mobilitäten reduziert, als es bei kolumnaren Phasen diskotischer Flüssigkristalle der Fall ist.

Durch die hier entwickelte Methode des mechanischen Scherens über die Elektrodenstruktur des Feldeffekt-Transistors konnten die Ladungsträgerbeweglichkeiten in orthogonalen Richtungen innerhalb der smektischen Schichten von 8-TTP-8 gemessen werden. Im Falle von getilteten smektischen Phasen, führt eine Orientierung durch Scherung zu einer Ausrichtung des Direktortilts. Somit war es erstmals möglich, die Ladungsträgerbeweglichkeit entlang oder senkrecht zur Richtung der Direktorneigung zu bestimmen. Die so orientierten Filme

zeigen eine erhebliche „in-plane“ Anisotropie der Leitfähigkeit, wobei die Ladungsträgerbeweglichkeit am höchsten in Richtung des Tilts war. Die Steigerung der Beweglichkeiten in Tiltrichtung scheint mit einer tiltinduzierten quadrupolaren Orientierung der aromatischen Mesogenkerne zusammenzuhängen, die eine „face-on“ Korrelation zwischen den Kernen fördert, welche wiederum die Mobilität von Ladungsträgern in Richtung des Tilts deutlich erhöht.

Im dritten Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass das Einbringen von smektischen Phasen in zylindrische Poren eine einfache Methode ist, eine reproduzierbare Orientierung nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase zu gewährleisten. Hierzu wurde die halbleitende Substanz 8-TTP-8 in der isotropen Phase in zylindrische Poren einer Aluminumoxid-Membran durch Kapillarwirkung eingebracht. Die Aufnahme von zweidimensionalen Röntgendiffraktogrammen lieferte den Beweis einer radialen Anordnung der smektischen Schichten innerhalb der Poren, was grundsätzlich den Transport von Ladungsträgern entlang der Porenachse ermöglicht. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurde die elektrische Leitfähigkeit des Materials entlang der Porenachse gemessen. Der elektrische Kontakt der Goldelektrode zum Halbleiter konnte hierbei durch das Aufbringen von Silberleitlack deutlich verbessert werden. Die Leitfähigkeit lag in allen Mesophasen bei um die 10^{-5} S cm^{-1}. Durch die zweidimensionale Struktur der zylindrischen Poren war eine Bestimmung der Ladungträgerbeweglichkeit im Feldeffekt-Transistor jedoch nicht möglich.

Mit Hilfe dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass höhergeordnete smektische Mesophasen kalamitischer Flüssigkristalle für die Anwendung als organische Halbleiter geeignet sind. Bereits ohne aufwändige Optimierungen wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten in den Größenordnungen von kolumnaren Phasen gefunden. Die Einbringung von Schwefel als Heteroatom im aromatischen Kern führte zu einer deutlichen Verbesserung der Ladungstransporteigenschaften. Auch zeigte sich, dass sich besonders getiltete smektische Phasen als 2D-Halbleiter eignen, da die „face-on“ Orientierung der Kerne die Ladungsträgerbeweglichkeit in Tiltrichtung erhöht. Im Gegensatz zu kolumnaren Flüssigkristallen, kann die Anwendung von getilteten Smekten in Feldeffekt-Transistoren nicht nur durch die Möglichkeit zu zwei-dimensionalem Ladungstransport durch die smektischen Schichten einen Vorteil bringen, sondern auch durch die relativ einfache und robuste Scherorientierung und nicht zuletzt die Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit in Richtung der Direktorneigung.

6 Summary

Smectic mesophases of aromatic mesogens are able to transport electronic charge carriers within the smectic layers because of the overlap of the π-orbitals of neighbouring molecules, therefore they can be considered as flowable organic semiconductors. A high charge carrier mobility μ is one of the most important criteria in organic electronics. Experimental and theoretical investigations have shown that the charge transport strongly depends on the inter-molecular packing of the mesogens. Besides the inter-molecular distance, the three-dimensional orientation of the π-orbitals is very important. Both parameters are influenced by the structure of the liquid crystalline phase.

In the first part of this thesis, unknown smectic phases in a homologous series of liquid crystalline terphenylenes *n*-TPh-*n* (with *n* = 8, 10, 16, 18) were characterised. Two-dimensional X-ray diffraction patterns were achieved by the uniform orientation of the director showing that the terphenylene core obviously favours tilted smectic phases. The terphenylenes mainly have higher ordered SmF phases and smectic soft crystal phases. The material with the shortest side chain 8-TPh-8 was the only one which exhibited an orthogonal SmB_{hex} phase, whereas the material with longest chain 16-TPh-16 was the only one having a fluid SmC phase. The literature known substance 5,5‘‘-dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophene (8-TTP-8) was used for comparison. 8-TTP-8 exhibits three liquid crystal phases: a fluid smectic C, a higher ordered smectic F and a soft crystal G phase.

Because the inter-molecular distances are of significant importance for the effective overlap of the π-orbitals of neighbouring molecules, they were determined for all investigated liquid crystal phases from one dimensional intensity profiles of the 2D X-ray diffraction patterns. The inter-molecular distances for 8-TTP-8 are 4.7 Å in the SmC and SmF phase and 4.7 Å, 4.3 Å and 4.1 Å in the soft crystal G phase. While those values are typical for smectic phases of calamitic mesogens, they are higher than the intra-columnar distances of discotic liquid crystals, which are in the range of only 3.5 Å. The calculation of the inter-molecular distances of the terphenylenes led to values of approximately 4.7 Å in SmB_{hex} and SmF and of about 4.8 Å, 4.6 Å and 4.4 Å in the crystalline smectic phases. The large terphenylene core with its 18 π-electrons seems on the first glance suitable for the application as an organic

semiconductor as well as the terthiophene core, but the lateral molecule distances in the SmF phase are a little bit higher in comparison to the mesogene distances of 8-TTP-8, which complicates the transport of charge carriers.

The second part of the thesis focuses on the investigations of the liquid crystal terthiophene 8-TTP-8, which shows already high charge carrier mobilities in time-of-flight experiments in literature. For the application in FETs, mechanical shearing turned out to be an easy and effective method to align smectic liquid crystals as active layers in organic field effect-transistors. In order to achieve a high charge carrier mobility, the purity of the semiconducting material plays a crucial role. A few ppm of chemical impurities are already enough to lower the electronic conductivity.

The purity of the investigated substances was improved distinctly by repeated recrystallisation achieving mobilities up to 10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} in the higher ordered tilted smectic phase of 8-TTP-8. In the crystal phase values up to 0.02 cm^2 V^{-1} s^{-1} were measured. During the experiments a strong dependence of the charge carrier mobility on temperature within the crystal phase was observed. The effective mobilities in aligned films of 8-TTP-8 are rather high, even though they are still lower than the corresponding ToF mobilities given in literature. However, the FET mobilities are less reduced in comparison to the ToF mobilities than in the case of columnar phases of discotic liquid crystals.

With the developed method of mechanical shearing over the electrode structure of the field effect-transistor, charge carrier mobilities were measured in orthogonal directions within the smectic layers of 8-TTP-8. In case of a tilted smectic phase a shear alignment leads to an orientation of the director tilt. Hence, for the first time the charge carrier mobilities along and perpendicular to the direction of director tilt were measured. These aligned films showed a substantial “in-plane” anisotropy of conductivity, whereas the charge carrier mobility was highest in the tilt direction. The enhancement of the charge carrier mobility in the direction of tilt might be related to the tilt-induced quadrupolar ordering of the aromatic cores which promotes face-on correlations between the cores and increases clearly the mobility of charge carrier along the tilt direction.

The third part of this thesis demonstrates that filling smectic phases into cylindrical pores is a simple method to guarantee a reproducible orientation after cooling from the isotropic phase. Therefore, the semiconducting material 8-TTP-8 was filled into the cylindrical pores of an alumina membrane in the isotropic phase due to capillary forces. Two-dimensional X-ray patterns provided the evidence of a radial alignment of the smectic layers within the pores, so that charge transport along the pore axis should be possible in principle. The electric conductivity of the material parallel to the pore axis was determined by impedance spectroscopy. The electric contact between the gold electrode and the semiconductor was improved with conductive silver paint. The conductivity of all mesophases was in the range of 10^{-5} S cm^{-1}. Due to the two-dimensional structure of the cylindrical pores a determination of the charge carrier mobility with the field-effect transistor was not possible.

This work shows that higher ordered smectic mesophases of calamitic mesogens are suitable for an application as organic semiconductors. Without complex optimisation charge carrier mobilities in the order of columnar phases were found. The use of sulphur as heteroatom in the aromatic core leads to a strong improvement of charge transport properties. Especially tilted smectic phases are suitable as two-dimensional semiconductors because the face-on orientation of the cores increases the chare carrier mobility in tilt direction. In contrast to columnar liquid crystals, the application of tilted smectics in field effect-transistors is not only advantageous due to the possibility of two-dimensional charge transport through the smectic layers, but also because of the relatively easy and robust shear alignment and finally the increase of charge carrier mobility in the direction of the director tilt.

7 Literaturverzeichnis

1 D. Demus, ed., *Handbook of liquid crystals. Vol. 1: Fundamentals*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, 1998.

2 O. Lehmann, Über fliessende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, **4U**. DOI: 10.1515/zpch-1889-0434.

3 D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals Set*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998.

4 K. Kleinermanns, T. Dorfmüller, L. Bergmann and C. Schaefer, *Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, de Gruyter, Berlin, 2nd edn., 2006.

5 S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, Diskotische Flüssigkristalle: Von der maßgeschneiderten Synthese zur Kunststoffelektronik, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 4916–4973.

6 C. Tschierske, G. Pelzl and S. Diele, Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu niedermolekularen und polymeren Flüssigkristallen, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 6340–6368.

7 Frank Gießelmann, *Smectic A-C Phase Transitions in Liquid Crystals. Habilitationsschrift*, Shaker-Verlag, Aachen, 1997.

8 H. Stegemeyer, ed., *Lyotrope Flüssigkristalle. Grundlagen Entwicklung Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, 1999.

9 A. D. Vries, Experimental Evidence Concerning Two Different Kinds of Smectic C to Smectic A Transitions, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1977, **41**, 27–31.

10 Y. P. Panarin, V. Panov, O. E. Kalinovskaya and J. K. Vij, Observation of a possible random ferroelectric liquid crystal phase, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2967–2969.

11 N. A. Clark, T. Bellini, R.-F. Shao, D. Coleman, S. Bardon, D. R. Link, J. E. Maclennan, X.-H. Chen, M. D. Wand, D. M. Walba, P. Rudquist and S. T. Lagerwall, Electro-optic characteristics of de Vries tilted smectic liquid crystals: Analog behavior in the smectic A* and smectic C* phases, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 4097–4099.

12 P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

13 G. W. Gray and J.W.G. Goodby, *Smectic liquid crystals. Textures and structures*, Hill, Glasgow, 1984.

14 N. Henry and International Union of Crystallography., *International tables for X-ray crystallography.*, Published for the International Union of Crystallography by the Kynoch Press, Birmingham, 3rd edn., 1969.

15 M. Funahashi and J.-i. Hanna, Impurity effect on charge carrier transport in smectic liquid crystals, *Chemical Physics Letters*, 2004, **397**, 319–323.

16 R. Sauer, *Halbleiterphysik. Lehrbuch für Physiker und Ingenieure*, Oldenbourg, München, 2010.

17 C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 13th edn., 2002.

18 R. Gross and A. Marx, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 2012.

19 E. O. Kane, Energy band structure in p-type germanium and silicon, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1956, **1**, 82–99.

20 E. O. Kane, Band Structure of Silicon from an Adjusted Heine-Abarenkov Calculation, *Phys. Rev.*, 1966, **146**, 558–567.

21 G. Horowitz, Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 365–377.

22 N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements and B. Movaghar, Electron transport across metal/discotic liquid crystal interfaces, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 3207–3216.

23 L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend and J. D. MacKenzie, Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics, *Science (New York, N.Y.)*, 2001, **293**, 1119–1122.

24 Boden, Bushby, Clements, Movaghar, Donovan and Kreouzis, Mechanism of charge transport in discotic liquid crystals, *Physical review. B, Condensed matter*, 1995, **52**, 13274–13280.

25 Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil and J. L. Brédas, Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **118**, 3764–3774.

26 V. Coropceanu, J. Cornil, da Silva Filho, Demetrio A, Y. Olivier, R. Silbey and J.-L. Brédas, Charge transport in organic semiconductors, *Chemical reviews*, 2007, **107**, 926–952.

27 M. Funahashi and A. Sonoda, Electron transport characteristics in nanosegregated columnar phases of perylene tetracarboxylic bisimide derivatives bearing oligosiloxane chains, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2014, **16**, 7754–7763.

28 T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann and S. Laschat, Discotic Liquid Crystals, *Chemical reviews*, 2015. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00190.

29 W. Pisula, X. Feng and K. Müllen, Tuning the columnar organization of discotic polycyclic aromatic hydrocarbons, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2010, **22**, 3634–3649.

30 Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, Dietrich Haarer and Richard J. Bushby, Fast Electron Transport in Discotic Columnar Phases of Triphenylene Derivatives, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, 430.

31 O. Bunk, M. M. Nielsen, T. I. Sølling, A. M. van de Craats and N. Stutzmann, Induced alignment of a solution-cast discotic hexabenzocoronene derivative for electronic devices investigated by surface X-ray diffraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2252–2258.

32 A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen and T. Pakula, Uniaxial alignment of the columnar super-structure of a hexa (alkyl) hexa-peri-hexabenzocoronene on untreated glass by simple solution processing, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 1682–1683.

33 J.-H. Lee, S.-M. Choi, B. D. Pate, M. H. Chisholm and Y.-S. Han, Magnetic uniaxial alignment of the columnar superstructure of discotic metallomesogens over the centimetre length scale, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2785.

34 R. Zhang, X. Zeng, B. Kim, R. J. Bushby, K. Shin, P. J. Baker, V. Percec, P. Leowanawat and G. Ungar, Columnar liquid crystals in cylindrical nanoconfinement, *ACS nano*, 2015, **9**, 1759–1766.

35 R. Zhang, X. Zeng, M. Prehm, F. Liu, S. Grimm, M. Geuss, M. Steinhart, C. Tschierske and G. Ungar, Honeycombs in honeycombs: complex liquid crystal alumina composite mesostructures, *ACS nano*, 2014, **8**, 4500–4509.

36 C. Krause and A. Schönhals, Phase Transitions and Molecular Mobility of a Discotic Liquid Crystal under Nanoscale Confinement, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 130912110621002.

37 G. Friedel, Les états mésomorphes de la matière, *Ann. Phys.*, 1922, **9**, 273–474.

38 C. Y. Young, R. Pindak, N. A. Clark and R. B. Meyer, Light-Scattering Study of Two-Dimensional Molecular-Orientation Fluctuations in a Freely Suspended Ferroelectric Liquid-Crystal Film, *Phys. Rev. Lett.*, 1978, **40**, 773–776.

39 Lagerwall, Jan P F and F. Giesselmann, Current topics in smectic liquid crystal research, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2006, **7**, 20–45.

40 H. Klauk, Organic thin-film transistors, *Chemical Society reviews*, 2010, **39**, 2643–2666.

41 W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen and R. Zentel, Liquid crystalline ordering and charge transport in semiconducting materials, *Macromolecular rapid communications*, 2009, **30**, 1179–1202.

42 Adam, Closs, Frey, Funhoff, Haarer, Schuhmacher and Siemensmeyer, Transient photoconductivity in a discotic liquid crystal, *Physical review letters*, 1993, **70**, 457–460.

43 H. Nakayama, M. Ozaki, W. F. Schmidt and K. Yoshino, Measurements of Carrier Mobility and Quantum Yield of Carrier Generation in Discotic Liquid Crystal Hexahexyl-Oxytriphenylene by Time-of-Flight Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**, L1038-L1041.

44 J. M. Warman and A. M. van de Craats, Charge Mobility in Discotic Materials Studied by Pr-Trmc, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2003, **396**, 41–72.

45 R. J. Bushby, S. M. Kelly and M. O'Neill, eds., *Liquid Crystalline Semiconductors. Materials, properties and applications*, Springer, Dordrecht, 2013, vol. 169.

46 M. Funahashi and J.-i. Hanna, Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenylnaphthalene liquid crystal, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 602.

47 M. Funahashi and J.-i. Hanna, Fast Hole Transport in a New Calamitic Liquid Crystal of 2-(4′-Heptyloxyphenyl)-6-Dodecylthiobenzothiazole, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 2184–2187.

48 M. Funahashi, Development of Liquid-Crystalline Semiconductors with High Carrier Mobilities and Their Application to Thin-film Transistors, *Polym. J.*, 2009, **41**, 459–469.

49 H. Iino and J.-i. Hanna, Availability of Liquid Crystalline Molecules for Polycrystalline Organic Semiconductor Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, L867-L870.

50 H. Iino and J.-i. Hanna, Liquid crystalline organic semiconductors for organic transistor applications, *Polym J*, 2017, **49**, 23–30.

51 K. Nakano, H. Iino, T. Usui and J.-i. Hanna, Bulk mobility of polycrystalline thin films of quaterthiophene derivatives, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 103302.

52 G. Turkoglu, M. E. Cinar and T. Ozturk, Thiophene-Based Organic Semiconductors, *Topics in current chemistry (Cham)*, 2017, **375**, 84.

53 J.-i. Hanna, A. Ohno and H. Iino, Charge carrier transport in liquid crystals, *Thin Solid Films*, 2014, **554**, 58–63.

54 M. Funahashi and J.-i. Hanna, High ambipolar carrier mobility in self-organizing terthiophene derivative, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 2574.

55 H. Iino and J.-i. Hanna, Availability of liquid crystallinity in solution processing for polycrystalline thin films, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2011, **23**, 1748–1751.

56 C. Hägele, *Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in homologen Reihen flüssigkristalliner diskotischer Tetraphenylen-Derivate*, mbv, Berlin, 2008.

57 G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2nd edn., 2003.

58 M. de Broglie and E. Friedel, The diffraction of X-rays by "smectic" substances, *Compt. rend.*, 1923, 738–740.

59 N. Kapernaum, *Stabilität und Phasenumwandlungen von fluiden smektischen Flüssigkristallen mit ungewöhnlich niedrigen Ordnungsparametern*. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2010, Mensch & Buch, Berlin, 2011.

60 W. Vielstich and C. H. Hamann, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 4th edn., 2005.

61 A. Hickling, Studies in electrode polarisation. Part IV.—The automatic control of the potential of a working electrode, *Trans. Faraday Soc.*, 1942, **38**, 27–33.

62 C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale and G. C. Bazan, Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2011, **23**, 2367–2371.

63 Impedance spectroscopy, http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=128515.

64 T. Tille and D. Schmitt-Landsiedel, *Mikroelektronik. Halbleiterbauelemente und deren Anwendung in elektronischen Schaltungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.

65 J. C. Scott, Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2003, **21**, 521–531.

66 H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik. Mit Tabellen*, Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verl., München, 20th edn., 2011.

67 Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson and T. N. Jackson, Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics, *IEEE Electron Device Lett.*, 1997, **18**, 606–608.

68 F. He, W. Wang, W. Chen, T. Xu, S. B. Darling, J. Strzalka, Y. Liu and L. Yu, Tetrathienoanthracene-based copolymers for efficient solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3284–3287.

69 S. Steinberger, A. Mishra, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, H. Müller, C. Uhrich, M. Pfeiffer and P. Bäuerle, Synthesis and characterizations of red/near-IR absorbing A–D–A–D–A-type oligothiophenes containing thienothiadiazole and thienopyrazine central units, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 2701–2712.

70 P. Anant, H. Mangold, N. T. Lucas, F. Laquai and J. Jacob, Synthesis and characterization of donor–acceptor type 4,4′-bis(2,1,3-benzothiadiazole)-based copolymers, *Polymer*, 2011, **52**, 4442–4450.

71 I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

72 D. Demus and L. Richter, *Textures of liquid crystals*, Verl. Chemie, Weinheim, 1978.

73 S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999.

74 M. Funahashi and J.-i. Hanna, Probe of Molecular Ordering in Photoconductive Smectic Mesophases by Transient Photocurrent Measurement, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2001, **368**, 303–310.

75 S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2007, **46**, 4832–4887.

76 J. M. Seddon, in *Handbook of liquid crystals*, ed. D. Demus, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, 1998, pp. 635–679.

77 N. Boucher, J. Leroy, S. Sergeyev, E. Pouzet, V. Lemaur, R. Lazzaroni, J. Cornil, Y. H. Geerts and M. Sferrazza, Mesomorphism of dialkylterthiophene homologues, *Synthetic Metals*, 2009, **159**, 1319–1324.

78 D. Demus, H. Demus and H. Zaschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974.

79 J. J. Benattar, J. Doucet, M. Lambert and A. M. Levelut, Nature of the smectic F phase, *Phys. Rev. A*, 1979, **20**, 2505–2509.

80 J. D. Brock, A. Aharony, R. J. Birgeneau, K. W. Evans-Lutterodt, J. D. Litster, P. M. Horn, G. B. Stephenson and A. R. Tajbakhsh, Orientational and positional order in a tilted hexatic liquid-crystal phase, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**, 98–101.

81 Gane, P. A. C., A. J. Leadbetter, J. J. Benattar, F. Moussa and M. Lambert, Structural correlations in smectic- F and smectic- I phases, *Phys. Rev. A*, 1981, **24**, 2694–2700.

82 K. Czupryński, J. Przedmojski, R. Dąbrowski and M. Brodzik, Reinvestigation of Mesomorp1iic Properties of 4,4′-Dialkylbiphenyl. New Orthogonal Phases, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1997, **299**, 503–508.

83 K. Czupryński, J. Przedmojski and J. W. Baran, A New Smectic Phase in 4,4′-Dialkylbiphenyl, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1995, **260**, 435–442.

84 P. Staffeld, M. Kaller, S. J. Beardsworth, K. Tremel, S. Ludwigs, S. Laschat and F. Giesselmann, Design of conductive crown ether based columnar liquid crystals: impact of molecular flexibility and geometry, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 892–901.

85 in *Soft matter physics*, ed. M. Kléman, O. D. Lavrentovich and J. Friedel, Springer, New York, London, 2003, pp. 300–336.

86 A. Langhoff and F. Giesselmann, Kinetics of the Photoferroelectric Effect in Chiral Smectic-C Liquid Crystals Studied by Time-Resolved Measurements of Spontaneous Electric Polarization and Director Tilt Angle, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 424.

87 H. Ahn, A. Ohno and J.-i. Hanna, Impurity effects on charge carrier transport in various mesophases of smectic liquid crystals, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 93718.

88 D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, 89th edn., op. 2008.

89 M. Al-Anber, B. Milde, W. Alhalasah, H. Lang and R. Holze, Electrochemical and DFT-studies of substituted thiophenes, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6038–6047.

90 E. A. Aziz, A. Amina and B. Mohammed, DFT Study of Electronic and Optical Properties of Small Oligothiophenes Based on Terthiophene End-capped by Several Donor Groups, *Orbital: Electron. J. Chem.*, 2017, **9**. DOI: 10.17807/orbital.v9i3.995.

91 P. Staffeld, *Kolumnare Flüssigkristallphasen diskotischer Kronenetherderivate. Einfluss des Moleküldesigns auf Struktur und Ladungstransport*, 2013.

92 D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf and D. Haarer, Fast photoconductivity in the highly ordered columnar phases of a discotic liquid crystal, *Nature*, 1994, **371**, 141–143.

93 Cladis, Couder and Brand, Phase winding and flow alignment in freely suspended films of smectic-C liquid crystals, *Physical review letters*, 1985, **55**, 2945–2948.

94 K. Hiraoka and H. Finkelmann, Uniform Alignment of Chiral Smectic C Elastomers Induced by Mechanical Shear Field, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 456–460.

95 M. A. Osipov and S. A. Pikin, Dipolar and Quadrupolar Ordering in Ferroelectric Liquid Crystals, *J. Phys. II France*, 1995, **5**, 1223–1240.

96 B. Žekš and B. Urbanc, The microscopic model of polar and quadrupolar ordering in ferroelectric smectic C * liquid crystals, *Ferroelectrics*, 1991, **113**, 151–162.

97 H. STEGEMEYER, F. STOCKEL and R. MEISTER, FTIR spectroscopic determination of quadrupolar order parameters in smectic C phases, *Liquid Crystals*, 1998, **24**, 531–537.

98 SmartMembranes, Smartmembranes - Nanoporöses Aluminiumoxid, http://www.smartmembranes.de/de/produkte/nanoporoeses-aluminiumoxid/, (accessed 3 March 2021.001Z).

99 G. Chahine, A. V. Kityk, N. Démarest, F. Jean, K. Knorr, P. Huber, R. Lefort, J.-M. Zanotti and D. Morineau, Collective molecular reorientation of a calamitic liquid crystal (12CB) confined in alumina nanochannels, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 2010, **82**, 11706.

100 S. T. Lagerwall and B. Stebler, in *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, ed. T. Riste, Springer US, Boston, MA, 1980, pp. 383–397.

101 S. Całus, A. V. Kityk, L. Borowik, R. Lefort, D. Morineau, C. Krause, A. Schönhals, M. Busch and P. Huber, High-resolution dielectric study reveals pore-size-dependent orientational order of a discotic liquid crystal confined in tubular nanopores, *Phys. Rev. E*, 2015, **92**. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.012503.

102 S. Całus, A. V. Kityk and P. Huber, Molecular ordering of the discotic liquid crystal HAT6 confined in mesoporous solids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **197**, 26–32.

103 A. V. Kityk, M. Busch, D. Rau, S. Calus, C. V. Cerclier, R. Lefort, D. Morineau, E. Grelet, C. Krause, A. Schönhals, B. Frick and P. Huber, Thermotropic orientational order of discotic liquid crystals in nanochannels: an optical polarimetry study and a Landau-de Gennes analysis, *Soft Matter*, 2014, **10**, 4522–4534.

104 L. Stiny, *Aktive elektronische Bauelemente. Aufbau, Struktur, Wirkungsweise, Eigenschaften und praktischer Einsatz diskreter und integrierter Halbleiter-Bauteile*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 3rd edn., 2016.

105 S. Naemura and A. Sawada, IONIC CONDUCTION IN NEMATIC AND SMECTIC A LIQUID CRYSTALS, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2003, **400**, 79–96.

Anhang

Synthese von 8-TTP-8

Die Synthese von 5,5‘‘- Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen wurde von Christian Rothe im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Ludwigs (Institut für Polymerchemie) nach den folgenden Angaben durchgeführt:
Alle chemischen Reaktionen der Syntheseroute (Abbildung 1) wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt und die Chemikalien wurden bei *Sigma-Aldrich* erworben. THF und Toluol wurden mit Hilfe eines *MBraun MB-SPS-800* Systems getrocknet und das Cyclohexan für die Säulenchromatographie wurde vor der Benutzung frisch destilliert. Die ^{1}H und ^{13}C NMR-Daten (Abbildung 2) wurden mit dem *Bruker Avance 250 DPX* bei 250 und 62,5 MHz bei Raumtemperatur im Lösemittel $CDCl_3$ aufgenommen.

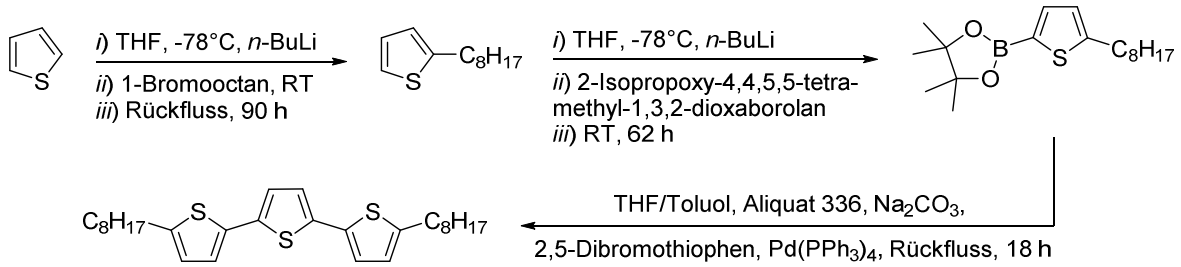


Abbildung 1 Skizze der Syntheseroute von 8-TTP-8 ausgehend von Thiophen als Startmaterial über drei Stufen.

Stufe 1: Synthese von 2-Octylthiophen

n-BuLi (1,6 M in Hexan, 34,30 mL, 54,86 mmol) wurde langsam zu einer Lösung von Thiophen (6,00 g, 5,70 mL, 71,32 mmol) in THF (trocken, 60 mL) bei -78°C zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung wurde anschließend eine Stunde gerührt. 1-Bromooctan (10,59 g, 9,50 mL, 54,86 mmol) wurde bei Raumtemperatur hinzugefügt und die Mischung unter Rückfluss insgesamt 90 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde mit 60 mL Salzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (2x 50 mL) extrahiert und anschließend die zusammengeführten organischen Extrakte über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösemittel

wurde daraufhin unter Vakuum entfernt. Das Produkt wurde über fraktionierte Vakuumdestillation (p = 0,14 mbar) in Form einer farblosen Flüssigkeit (8,15 g, 41,5 mmol, 76%) isoliert.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) = 7,12 (dd, J = 5,1 Hz, 1,2 Hz, 1H); 6,93 (dd, J = 5,1 Hz, 3,4 Hz, 1H); 6,80 (ddd, J = 5,1 Hz, 3,4 Hz, 1,2 Hz, 1H); 2,84 (t, J = 7,7 Hz, 2H); 1,78-1,64 (m, 2H); 1,43-1,26 (m, 10H); 0,91 (t, J = 6,6 Hz, 3H). ^{13}C-NMR (62,5 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) = 146,0; 126,7; 124,0; 122,8; 32,01; 31,97; 30,1; 29,5; 29,4; 29,3; 22,.8; 14,3.

Stufe 2: Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxoborolan

n-BuLi (2,5 M in Hexan, 8,6 mL, 21,39 mmol) wurde langsam zu einer Mischung aus 2-Octylthiophen (4,00 g, 20,37 mmol) in THF (trocken, 40 mL) bei -78°C hinzugefügt. Die Mischung wurde 25 Minuten bei -78°C gerührt und schrittweise über 100 Minuten bis auf Raumtemperatur erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4,17 g, 4,6 mL, 22,41 mmol) langsam bei dieser Temperatur zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Mischung anschließend 62 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Et_2O (100 mL) abgespült und mit gesättigter Na_2CO_3 Lösung (2x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel mit Hilfe von Vakuum entfernt. Das Produkt wurde so in Form einer braunen Flüssigkeit (6,51 g, 20,20 mmol, 99%) isoliert. Das Produkt wurde anschließend ohne weitere Aufreinigung für die nächste Stufe verwendet.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) = 7,46 (d, J = 3,4 Hz, 1H); 6,85 (d, J = 3,4 Hz, 1H); 2,85 (t, J = 7,5 Hz, 2H); 1,74-1,61 (m, 2H); 1,36-1,24 (m, 10H); 1,33 (s, 12H); 0,87 (t, J = 6,5 Hz, 3H). ^{13}C-NMR (62,5 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) = 153,8; 137,4; 125,8; 83,9; 31,9; 31,7; 30,2; 29,3; 29,2; 29,1; 24,8; 22,7; 14,1.

Stufe 3: Synthese von 5,5‘‘-Dioctyl-2,2‘:5‘,2‘‘-terthiophen

Eine Mischung von 2,5-Dibromothiophen (1,00 g, 0,48 mL, 4,13 mmol), Aliquat 336 (4,00 mL), Na_2CO_3 (1 M, 12,40 mL, 12,40 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophene-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (3,04 g, 9,43 mmol) in THF/Toluol (50:50, 120 mL) wurde eine Stunde entgast. Eine Lösung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (215 mg, 186 µmol) in THF (entgast, 20 mL) wurde hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Rückfluss 18 Stunden lang erhitzt. Die Lösung wurde mit Salzlösung (100 mL) ausgewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde wieder mittels Vakuum entfernt. Aufreinigung mit Hilfe von Säulenchromatographie über Silicagel (Lösemittel Cyclohexan) ergab das Produkt in Form eines gelben Feststoffs (840,0 mg, 1,78 mmol, 43%).

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) (Abbildung 2 oben): δ(ppm) = 6,97 (s, 2H); 6,96 (d, *J* = 3,6 Hz, 2H); 6,67 (d, *J* = 3,6 Hz, 2H; 2,78 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H); 1,74-1,60 (m, 4H); 1,42-1,21 (m, 20H); 0,93-0,84 (m, 6H). ^{13}C-NMR (62,5 MHz, $CDCl_3$) (Abbildung 2 unten): δ(ppm) = 145,5; 136,3; 134,8; 124,9; 123,6; 123,3; 32,0; 31,8; 30,3; 29,5; 29,4; 29,2; 22,8; 14,3.

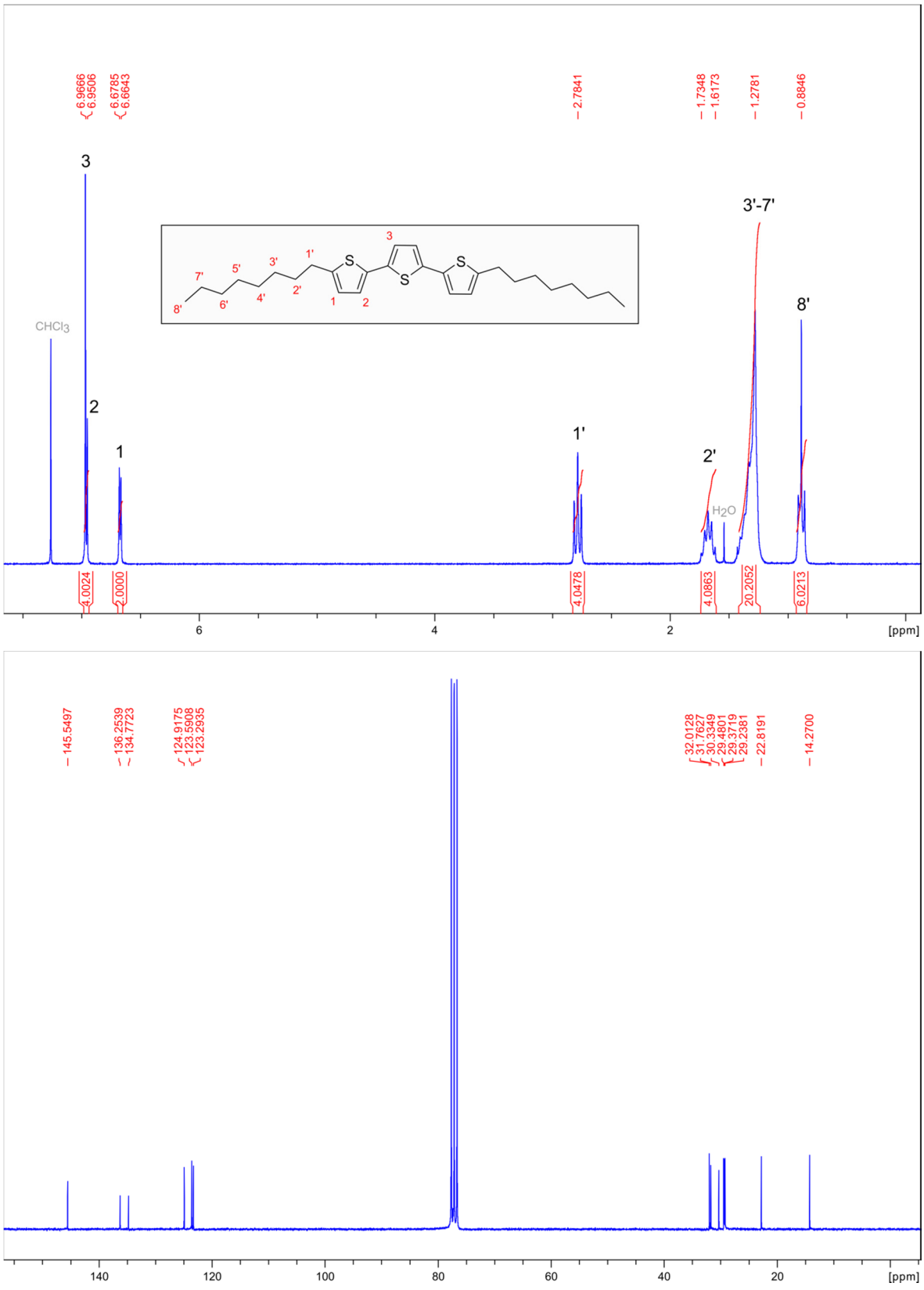


Abbildung 2 NMR-Spektren des synthetisierten 8-TTP-8: ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) oben und ^{13}C-NMR (62,5 MHz, $CDCl_3$) unten.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit Unterstützung von Daniel Trefz im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Ludwigs (Institut für Polymerchemie) vorgenommen. Die Dicke der Filme von 8-TTP-8 auf den Transistorsubstraten, die mittels mechanischem Scheren in der SmC Phase und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur hergestellt wurden, wurde mit AFM im „tapping mode“ mit einer Bildgröße von 5 -10 µm und einer Scanrate von 0,3 Hz mit 256 Linien pro Bild untersucht. Die Höhendifferenz (Abbildung 3) zwischen der Oberfläche des Films und des Substrates ergab die Filmdicke, die bei ungefähr 1 µm für alle hergestellten Filme lag.

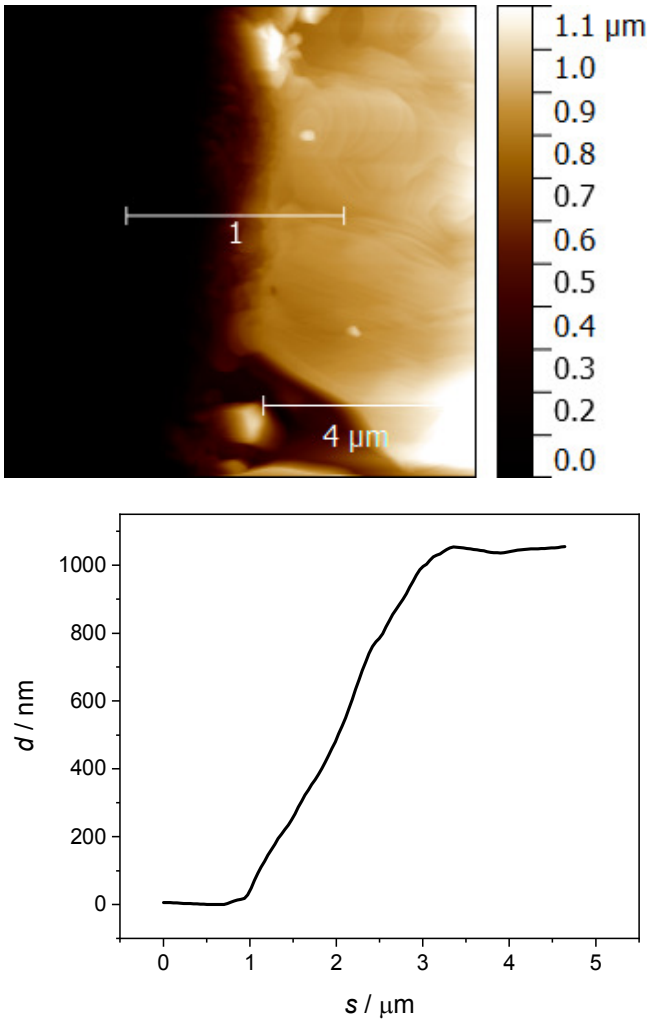


Abbildung 3 AFM-Aufnahme der Kante eines Filmes von 8-TTP-8 hergestellt durch mechanisches Scheren in der SmC Phase auf der Oberfläche des FET Substrates (oben). Das dazugehörende Höhenprofil zeigt eine Filmdicke von etwa 1 µm (unten).