

Kolumnare Flüssigkristallphasen diskotischer Kronenetherderivate: Einfluss des Moleküldesigns auf 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
Dipl.-Chem. Peter Staffeld
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. Frank Gießelmann
Mitberichter:	Prof. Dr. Joachim Maier
Tag der mündlichen Prüfung:	11. November 2013

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2013

Erklärung zur Doktorarbeit

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „Kolumnare Flüssigkristallphasen diskotischer Kronenetherderivate: Einfluss des Moleküldesigns auf Struktur und Ladungstransport“ selbständig und ohne fremde Hilfe bzw. unerlaubte Hilfsmittel angefertigt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Peter Staffeld

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden unter Anleitung von Prof. Dr. Frank Gießelmann im Zeitraum von Januar 2010 bis Juli 2013 durchgeführt. Teile der Arbeit wurden in Fachzeitschriften und auf Tagungen vorab veröffentlicht.

Publikationen:

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

„Substituted crown ethers as central units in discotic liquid crystals: effects of crown size and cation uptake”, M. Kaller, P. Staffeld, R. Haug, W. Frey, F. Giesselmann, and S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 531–553.

“Increased mesophase range in liquid crystalline crown ethers via lower symmetry”, M. Kaller, S. J. Beardsworth, P. Staffeld, and S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 607–618.

Tagungsbeiträge:

„Design of conductive crown ether based columnar liquid crystals: impact of molecular geometry and ion coordination”, 40. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Paderborn, 2013, Vortrag.

“Halbleitende kronenetherbasierte kolumnare Flüssigkristalle: Einfluss der molekularen Geometrie und der Koordination von Ionen auf Struktur und Ladungstransport“, 23. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, Stuttgart, 2013, Vortrag.

„Design of conductive crown ether based columnar liquid crystals: impact of molecular flexibility and geometry”, 24. Internationale Flüssigkristalltagung, Mainz, 2012, Vortrag.

„Structure and Photoconductivity of New Liquid Crystalline Crown Ethers“, 39. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Hamburg, 2011, Poster.

„Effects of Counter-Ions on Photoconductivity of Columnar Mesophases“, Liquid Crystal Organic Photovoltaics, Boulder, Colorado, USA, 2010, Poster.

Danksagung

Ich möchte mich beim gesamten Arbeitskreis für die lockere Atmosphäre, die guten wissenschaftlichen Diskussionen und die lustigen Tagungen und Weihnachtsfeiern bedanken.

Vielen Dank an Prof. Gießelmann für die Überlassung des interessanten Themas und die menschlich sehr angenehme und wissenschaftlich hervorragende Betreuung. Ich habe sehr viel gelernt und blicke auf eine gute Zeit während der Promotion zurück.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens möchte ich Prof. Maier danken, sowie Prof. Laschat für den Vorsitz im Prüfungsausschuss.

Weiterhin vielen Dank an:

Martin Kaller (Arbeitskreis Laschat, Universität Stuttgart) für die gute Kooperation und die Bereitstellung der chemischen Verbindungen.

Kim Tremel und Florian Fischer für die Unterstützung bei den Transistormessungen, Steffen Link für die Cyclovoltammetriemessungen und den gesamten Arbeitskreis Ludwigs für die große Hilfsbereitschaft und die schöne Zeit im 8. Stock und am Grillplatz.

Jürgen Huske, Boris Tschertsche, Timon Gold, Jochen Graf, Thomas Weigend, Diana Zauser, Birgit Feucht und Gabriele Bräuning für die Unterstützung bei elektronischen, mechanischen und chemikalischen Hindernissen aller Art.

Robert Hofmockel und Ulrike Kraft (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung) für die Unterstützung bei den erweiterten Transistormessungen, für den wertvollen Wissenstransfer und das Korrekturlesen.

Katharina Lindermayr (Käthe), Manuel Weber (Nü) und Frank Maier (Fränk) für die schöne Zeit rund um Hörsaal, Bibliothek, Kirbe, Uni-Party, Zugspitze, Stückle und zurück. Ein Hoch auf unser Spitzenteam.

Vielen Dank an meine Eltern und meine Schwester Julia. Sie haben mir das Leben stets leicht gemacht und mich in allen Belangen immer und überall tatkräftig unterstützt. Ich bin sehr froh Teil dieser Familie zu sein.

Ohne meine Freunde wäre nichts von alledem möglich gewesen. Vielen Dank an die Mensa-Crew, die mir täglich das Leben versüßt. Danke an alle meine Freunde für die unvergessliche Zeit vor und während des Studiums. Danke an Stuttgart-Lacrosse, ein Leben ohne Lacrosse kann ich mir im Nachhinein nicht mehr vorstellen. Ein besonderer Dank gilt meiner großartigen Freundin Miriam für Alles.

Ich möchte meinen Dank an alle aussprechen, mit denen ich die vergangenen Jahre verbracht habe. Im Rückblick bereue ich keine Minute und hoffe, dass sich eine genauso schöne Zeit an die Promotion anknüpfen lässt.

Abkürzungsverzeichnis:

Lateinische Symbole

a	Moleküldurchmesser
A	Zellkonstante
a, b, c	Gitterkonstanten
C	Kapazität
c	Konzentration
CPE	Constant phase element
d_{hk}	Abstand der Netzebenen hk
\vec{E}	Elektrisches Feld
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_F	Fermi-Niveau
$E(\vec{k})$	Bandstruktur
F	Faraday-Konstante
$f(\mathbf{q})$	Molekülformfaktor
ΔG^0	Freie Enthalpie
$g(\mathbf{r})$	Paarkorrelationsfunktion
h	Loch (engl.: $h = \text{hole}$)
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum
hkl	Miller'sche Indizes
I	Intensität der gestreuten Strahlung
$I(\theta, \chi)$	Zweidimensionales Röntgendiffraktogramm
i	Imaginäre Zahl
$I(2\theta)$	Röntgendiffraktogramm
I_{Drain}	Drainstrom
I_{DC}	Gleichstrom
J_{Photo}	Photostrom
\vec{k}	Wellenvektor
\mathbf{k}	Wellenvektor der gestreuten Strahlung
\mathbf{k}_0	Wellenvektor des einfallenden Röntgenstrahls
k	Übergangsrate
k_B	Boltzmannkonstante
L	Länge des Ladungsträgerkanals
\hat{n}	Direktor
n_{\parallel}	Brechungsindex parallel
n_{\perp}	Brechungsindex senkrecht
Δn	Doppelbrechung
N	Avogadro-Konstante
N	Anzahl der Streuzentren
n	Negativ
p	Positiv
Q	Reaktionskoordinate
\mathbf{q}	Streuvektor
Q	Konstantes Phasenelement
\mathbf{r}	Ortsvektor
R_0	Ohm'scher Widerstand der Zu- und Ableitung, sowie der Elektroden.
R_{Ref}	Widerstand der Kalibrationslösung

R_s	Ohm'scher Widerstand der Probe
$S(\mathbf{q})$	Strukturfaktor
T	Temperatur
t	Transferintegral
t	Exponent des Konstanten Phasenelements
U_{DC}	Gleichspannung
U_{Gate}	Gate-Spannung
U_{SD}	Source-Drain-Spannung
U_{th}	Schwelspannung (engl.: th = threshold)
W	Breite des Ladungsträgerkanals
\tilde{Z}	Komplexe Impedanz
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
\tilde{Z}_C	Kapazitive Impedanz
\tilde{Z}_Q	Impedanz des Konstanten Phasenelements

Griechische Symbole

2θ	Streuwinkel
λ	Reorganisationsenergie
λ	Wellenlänge
Λ_m	Molare Leitfähigkeit
μ_+ bzw. μ_-	Beweglichkeit Kation bzw. Anion
μ_{\parallel}	Ladungsträgerbeweglichkeit parallel
μ_{\perp}	Ladungsträgerbeweglichkeit senkrecht
μ_h	Lochbeweglichkeit
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_{h,OFET}$	Lochbeweglichkeit gemessen im organischen Feldeffekttransistor
\vec{v}_D	Driftgeschwindigkeit
ξ	Korrelationslänge
$\langle \rho \rangle$	Mittlere Teilchenzahldichte
$\rho(\mathbf{r})$	Teilchenzahldichte am Ort \mathbf{r}
σ_{\parallel}	Leitfähigkeit parallel
σ_{\perp}	Leitfähigkeit senkrecht
σ_{Ref}	Leitfähigkeit der Kalibrationslösung
σ_{ion}	Spezifische ionische DC-Leitfähigkeit
τ	Relaxationszeit
φ	Phasenverschiebung des Stromes
φ_{Me}	Austrittsarbeit Metall
φ_{HL}	Austrittsarbeit Halbleiter
χ	Azimuthwinkel bei Röntgenstreuung
z_+v_+ bzw. $ z_- v_-$	Elektrochemische Wertigkeit Kation bzw. Anion
ω	Frequenz
ω_0	Resonanzfrequenz

Akromyme

A	Kation
Col _h	Kolumnar hexagonale Mesophase
Col _{ho}	Kolumnar hexagonal geordnete Mesophase
Col _{ob}	Kolumnar oblique Mesophase
Col _r	Kolumnar rechtwinklige Mesophase
Cr	Kristalliner Festkörper (engl.: Crystal)
DSC	Registrierende Differentialkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FT	Fourier-Transformation
g	Glasartiger Festkörper
HATn	2,3,6,7,10,11-Hexakis(alkyloxy)triphenylen
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide)
LC	Flüssigkristall (engl.: Liquid Crystal)
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
OFET	Organischer Feldeffekttransistor (engl.: organic field effect transistor)
OLED	Organische Leuchtdiode (engl.: organic light emitting diode)
OPV	Organische Photovoltaik (engl.: organic photovoltaics)
OTFT	Organischer Dünnschichttransistor (engl.: organic thin film transistor)
POM	Polarisationsmikroskopie (engl.: polarizing optical microscopy)
SAM	Selbstorganisierte Monoschicht (engl.: self assembled monolayer)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: small angle X-ray scattering)
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (engl.: wide angle X-ray scattering)
X	Anion

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Flüssigkristalle	1
1.2	Struktur diskotischer Flüssigkristalle	2
1.3	Diskotische Flüssigkristalle als organische Halbleiter	5
1.4	Flüssigkristalline diskotische Kronenether	19
2	Zielsetzung	25
3	Material und Methoden	27
3.1	Zweikernige flüssigkristalline Kronenether	27
3.2	Ionenkomplexe der zweikernigen flüssigkristallinen Kronenether	29
3.3	Strukturuntersuchungen	31
3.3.1	Polarisationsmikroskopie	31
3.3.2	Röntgenstreuung	33
3.4	Elektronische Eigenschaften	42
3.4.1	Photoleitfähigkeitsmessung	42
3.4.2	Absorptionsspektroskopie	43
3.4.3	Cyclovoltammetrie	43
3.4.4	Ladungsträgerbeweglichkeitsmessung im organischen Feldeffekttransistor	45
3.4.5	Impedanzspektroskopie	51
4	Methodische Arbeiten	59
4.1	Aufbau zur Messung der Photoleitfähigkeit	59
4.1.1	Theoretische Grundlagen	59
4.1.2	Aufbau des Experiments	60
4.2	Elektromigrationseffekte bei Transistormessungen	69
4.3	Modifizierte Grenzflächen und Top-Kontaktierung	77
5	Ergebnisse und Diskussion	89
5.1	Molekulare elektronische Eigenschaften	89
5.1.1	Absorptionsverhalten	89
5.1.2	Redoxverhalten	91
5.2	Einfluss der molekularen Flexibilität	94
5.2.1	Phasenverhalten der nicht-gewinkelten Derivate	95
5.2.2	Strukturen der nicht-gewinkelten Derivate	96
5.2.3	Photoleitfähigkeit der nicht-gewinkelten Derivate	108
5.2.4	Ladungsträgerbeweglichkeit der nicht-gewinkelten Derivate	112
5.3	Einfluss der molekularen Geometrie	120
5.3.1	Phasenverhalten der gewinkelten Derivate	120
5.3.2	Strukturen der gewinkelten Derivate	123
5.3.3	Photoleitfähigkeit der gewinkelten Derivate	130

5.3.4	Ladungsträgerbeweglichkeit der gewinkelten Derivate	131
5.3.5	Resumé: Molekulare Flexibilität und Geometrie	132
5.4	Einfluss der Seitenkettenlänge	138
5.4.1	Phasenverhalten des C9 Homologen	138
5.4.2	Struktur des C9 Homologen	141
5.4.3	Photoleitfähigkeit des C9 Homologen	149
5.4.4	Ladungsträgerbeweglichkeit des C9 Homologen	151
5.5	Einfluss der Komplexierung von Ionenpaaren.....	154
5.5.1	Phasenverhalten der Ionenkomplexe.....	154
5.5.2	Strukturen der Ionenkomplexe.....	156
5.5.3	Photoleitfähigkeit der Ionenkomplexe	162
5.5.4	Ionentransport in den kolumnaren Phasen der Ionenkomplexe	166
5.6	Diskussion.....	178
6	Zusammenfassung	181
7	Summary	185
8	Literaturverzeichnis	187
9	Anhang.....	195
9.1	Röntgenkleinwinkeldaten	195
9.2	Röntgenweitwinkeldaten	196

1 Einführung

Gegenstand dieser Arbeit ist der Zusammenhang zwischen Struktur und Ladungstransport in kolumnaren Flüssigkristallphasen aus diskotischen Kronenether-Derivaten. Zur Einführung in diese Thematik werden im Folgenden Grundlagen zum flüssigkristallinen Zustand (1.1), zur Struktur (1.2) und zum Ladungstransport (1.3) in kolumnaren Phasen, sowie zu flüssigkristallinen Kronenethern (1.4) dargelegt.

1.1 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle (LCs = liquid crystals) sind einzigartige Materialien, welche die Eigenschaften von klassischen Flüssigkeiten mit denen von anisotropen kristallinen Festkörpern verknüpfen. Es handelt sich um fließfähige Substanzen, in denen die Moleküle jedoch mindestens eine langreichweitige Orientierungsordnung aufweisen. Erstmals beobachtet wurde der flüssigkristalline Zustand bereits 1888 von Friedrich Reinitzer bei der Verbindung Cholesterylbenzoat.¹ Er konnte eine flüssige Phase beobachten, die optische Doppelbrechung aufwies, was eine charakteristische Eigenschaft von kristallinen Festkörpern ist.

Im Vergleich zum Kristall, in dem sich die Moleküle auf festen Gitterplätzen befinden und sowohl Orientierungs- als auch Positionsfernordnung aufweisen, geht im Flüssigkristall ein Teil dieser Ordnung verloren. Der Grad der verbleibenden Ordnung kann sehr unterschiedlich sein und reicht von reiner Orientierungsfernordnung im nematischen Flüssigkristall bis hin zu komplexer Kopplung aus Orientierungs- und Positionsfernordnung in hochgeordneten smektischen oder kolumnaren Flüssigkristallen. Die anisotrope Ordnung der Flüssigkeiten ist an die Richtungsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften gekoppelt, was die Materialien ins Zentrum intensiver Forschung und Anwendung gerückt hat. Moleküle, die eine für die Ausbildung von Flüssigkristallphasen (Mesophasen) geeignete Struktur aufweisen, werden Mesogene genannt.

Allgemein wird zwischen lyotropen und thermotropen Flüssigkristallen unterschieden. Bei den lyotropen Flüssigkristallen handelt es sich um amphiphile Moleküle, die sich in einem Lösungsmittel befinden. Bei passender Amphiphilkonzentration und Temperatur kommt es zur Bildung von Mizellen, welche als Baustein für die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen dienen. Im thermotropen Fall handelt es sich dagegen um Reinsubstanzen, die bei konstantem Druck ausschließlich in Abhängigkeit der Temperatur Mesophasen ausbilden können. Dieser neue Aggregatzustand der Mesophase befindet sich allgemein zwischen dem Festkörper und der isotropen Schmelze des Materials und kann je nach Mesogen über sehr breite Temperaturbereiche (auch bereits unter Raumtemperatur) auftreten. Die bekanntesten Vertreter sind die kalamitischen (stäbchenförmigen) und die diskotischen (scheibenförmigen) Mesogene, die je nach Molekülgestalt verschiedene Arten von flüssigkristallinen Phasen aufweisen.

Prinzipiell kann die Bildung von Flüssigkristallphasen durch gezielte Verknüpfung zweier molekularer Strukturbausteine erreicht werden. Wird ein starres Molekül in Stäbchen- oder Scheibenform (z.B. ein Aromat) isoliert betrachtet, so tritt beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bei einer bestimmten Temperatur (Schmelzpunkt) die Kristallisation zum Festkörper ein. Werden nun lateral längere Alkylketten an das starre Molekül gekoppelt, so kann hierdurch die direkte Kristallisation unterdrückt werden, und es kann ein flüssigkristalliner Zustand auftreten. Die Selbstorganisation der Moleküle innerhalb der

Flüssigkristallphasen entsteht durch Nanosegregation der einzelnen molekularen Strukturelemente (starre Kerne und Seitenketten), wobei die Bereiche der langen Alkylketten flüssigkeitsähnlich gepackt vorliegen und so dem Material seine Fließfähigkeit verleihen. Die thermische Stabilität und Symmetrie der Phasen kann durch das Moleküldesign beeinflusst werden. Aufgrund der Vielfalt der organischen Synthese besteht ein nahezu unerschöpflicher Reichtum an verschiedenen Möglichkeiten, die Molekülstruktur der Mesogene zu verändern. Die hier beschriebenen Grundlagen und weitere detaillierte Erläuterungen sind in Referenz 2 zusammengestellt.

Seit der Entdeckung von Reinitzer wurden immer mehr Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften gefunden und intensiv untersucht, wobei sich zunächst die Molekülgestalt auf die Stäbchenform beschränkte. Im Jahre 1977 konnte Sivaramakrishna Chandasekhar zum ersten Mal zeigen, dass auch scheibenförmige Moleküle mesogene Eigenschaften besitzen können.³ Zu dieser Zeit waren die calamitischen Mesogene bereits kurz davor, kommerziell in der Display-Technologie eingesetzt zu werden. 1993 entdeckten Adam und Haarer *et al.*, dass kolumnare Phasen diskotischer Mesogene Elektronen entlang der Spalten eindimensional transportieren können.⁴ Die Kombination aus Fließfähigkeit und eindimensionalem Ladungstransport machte die kolumnaren Mesophasen zu neuartigen Halbleitermaterialien. Mit den diskotischen Mesogenen wurde ein neues interessantes Feld der Flüssigkristallforschung eröffnet.⁵ Während calamitische Flüssigkristalle heute etablierte Materialien im Displaybereich darstellen, liegt die Perspektive für diskotische Flüssigkristalle eher in der organischen Elektronik (siehe Kapitel 1.3). Da in dieser Arbeit ausschließlich diskotische Mesogene mit thermotropen kolumnaren Flüssigkristallphasen behandelt werden, wird in den folgenden Kapiteln näher auf die Struktur und die Eigenschaften dieser speziellen Sparte der Flüssigkristalle eingegangen.

1.2 Struktur diskotischer Flüssigkristalle

Diskotische Mesogene können so wie ihre stäbchenförmigen Verwandten ebenfalls eine Vielfalt von Molekülstrukturen aufweisen. Die klassischen Beispiele bestehen aus einem flachen aromatischen Kern, der von flexiblen Seitengruppen lateral umgeben ist. Abbildung 1 zeigt die scheibenförmige Molekülstruktur der wichtigsten aromatischen Kerne für den Aufbau von diskotischen Mesogenen, basierend auf dem Triphenylen, Perylen, Phtalocyanin und Hexabenzocoronen.⁵

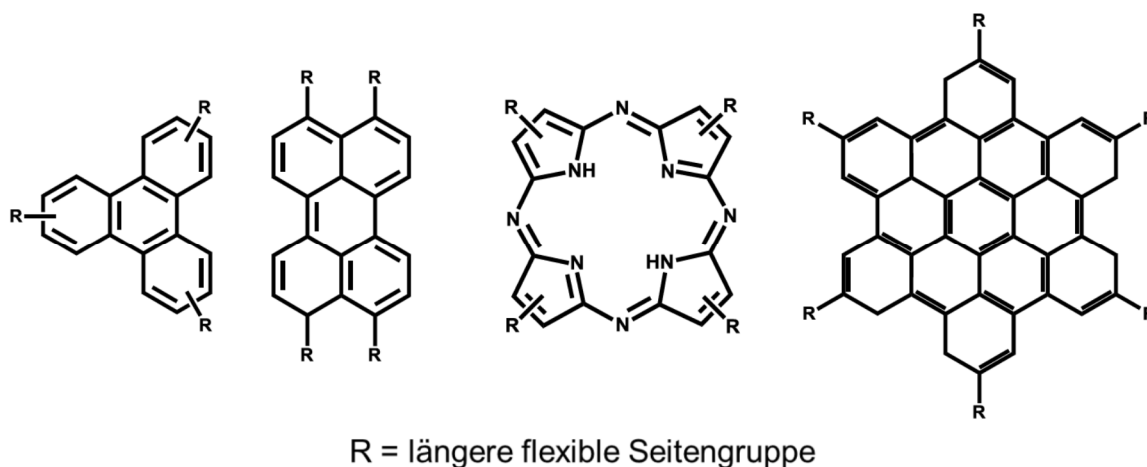


Abbildung 1: Wichtigste aromatische Strukturen für den Aufbau von diskotischen Mesogenen. Von links nach rechts: Triphenylen, Perylen, Phtalocyanin und Hexabenzocoronen, wobei R für einen längeren flexiblen Rest steht.

In der Flüssigkristallphase sind die Moleküle um ihre kurze Achse (senkrecht zur Blattebene) mehr oder weniger frei drehbar, während die Rotation um die langen Achsen stark eingeschränkt ist. Diskotische Mesogene werden daher schematisch als Scheibe dargestellt, wodurch ihr effektives Volumen im zeitlichen Mittel erfasst wird.

Bei der selbstorganisierten Ausbildung der Flüssigkristallphasen scheibenförmiger Moleküle existieren für die Struktur der Phase mehrere Möglichkeiten. In der nematischen Phase richten sich die kurzen Achsen der diskotischen Moleküle kollektiv parallel einer Vorzugsrichtung aus, welche als Direktor \hat{n} bezeichnet wird. Hierdurch entsteht eine Orientierungsfernordnung ohne Positionsfernordnung. In der kolumnar nematischen Phase bilden mehrere diskotische Moleküle stapelförmige Strukturen (Kolumnen), in denen die Molekülkerne übereinander zu liegen kommen. Der Stapel aus starren Mesogenkernen ist nach außen hin von einer Hülle aus den flexiblen Seitengruppen umgeben. Innerhalb der Kolumne sind die Moleküle parallel zur Kolumnenachse beweglich und bilden insofern eine eindimensionale Flüssigkeit. Die so entstandenen Säulen wiederum richten nun ihre lange Achse kollektiv in Richtung eines Direktors aus.

Weitaus häufiger und wichtiger für Anwendungen sind die verwandten kolumnaren Phasen diskotischer Mesogene. Hierbei werden wieder ausgedehnte, 1D-flüssige Stapel von Mesogenen gebildet, allerdings werden die einzelnen Kolumnen (wieder parallel zum Direktor) in einem zweidimensionalen Gitter angeordnet, wodurch neben der Orientierungsfernordnung nun auch eine 2D-Positionsfernordnung entsteht. In Abbildung 2 sind die verschiedenen Aggregatzustände eines scheibenförmigen Triphenylen-Derivats aus der Familie der 2,3,6,7,10,11-Hexakis(alkyloxy)triphenylene, kurz HATn ($n = 5-11$, wobei n für die Zahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette steht), in Abhängigkeit der Temperatur schematisch dargestellt. Die kolumnare Flüssigkristallphase befindet sich zwischen dem kristallinen Festkörper und der isotropen Schmelze. Sie zeigt eine definierte Anordnung der Kolumnen, während die Moleküle innerhalb einer Kolumne nur flüssigkeitsähnliche Ordnung aufweisen.

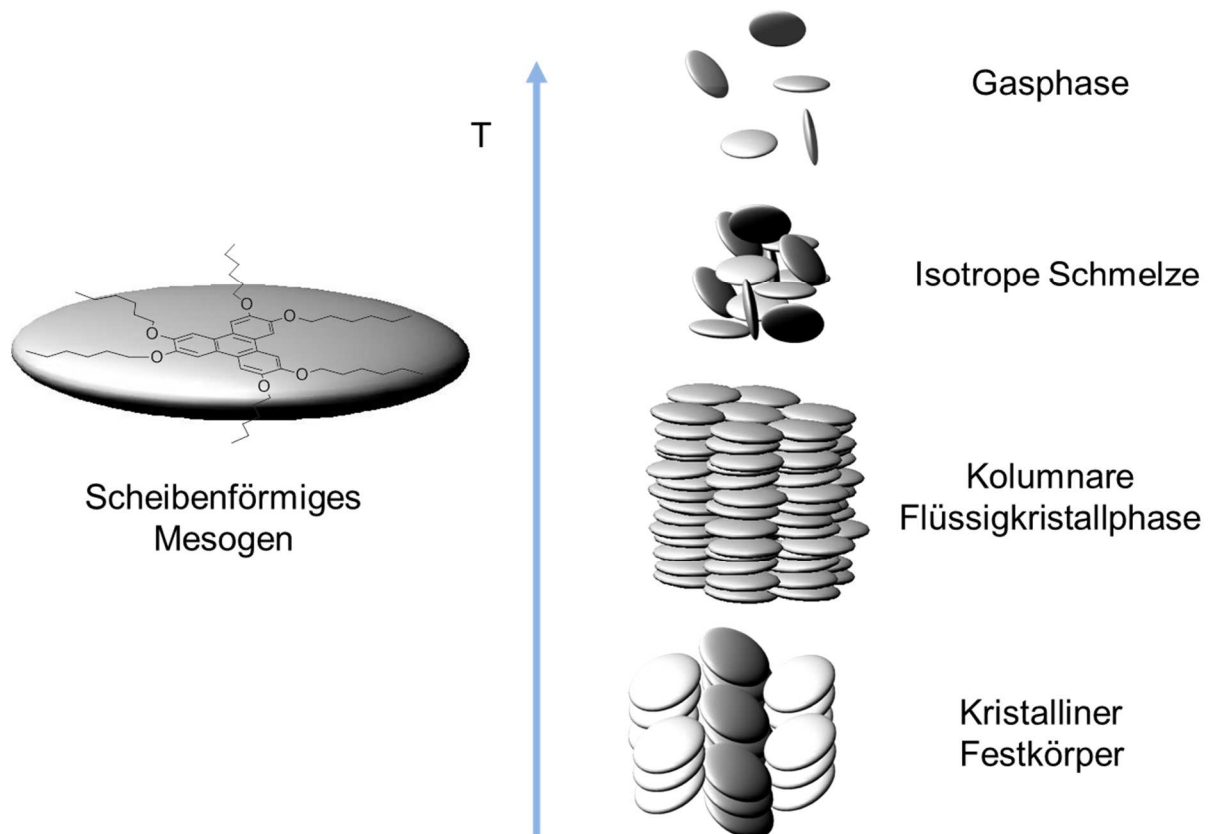


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verschiedenen Aggregatzustände eines scheibenförmigen Triphenylen-Derivats in Abhängigkeit der Temperatur. Zwischen isotroper Schmelze und kristallinem Festkörper ist eine kolumnare Flüssigkristallphase dargestellt.

Während die interkolumnare Korrelationslänge meist sehr hoch ist (bis zu mehreren hundert Säulen),⁵ kann die intrakolumnare Korrelationslänge abhängig von der Mesogenstruktur stark variieren. Die kolumnaren Phasen können als zweidimensionale Festkörper und eindimensionale Flüssigkeiten aufgefasst werden.⁵ Da die Bewegungsfreiheit der Moleküle in zwei Dimensionen stark eingeschränkt und nur entlang der Kolumnenachsen in einer Dimension möglich ist, ist die Viskosität der kolumnaren Phasen in der Regel hoch.

Die Symmetrie des zweidimensionalen Gitters der Kolumnen wird durch die Molekülanordnung innerhalb der Stapel bestimmt. Sind die kurzen Achsen der Mesogene im Mittel parallel zur Kolumnenachse ausgerichtet, werden die Säulen in einem hexagonalen Gitter angeordnet. Die Phase wird als kolumnar hexagonale Phase (Col_h) bezeichnet. Durch eine kollektive Neigung der kurzen Achsen der Moleküle bezüglich der Kolumnenachse wird die hexagonale Symmetrie gestört, wodurch 2D-Gitter mit einer rechtwinkligen oder schiefwinkligen Elementarzelle entstehen. Diese Phasentypen werden allgemein als kolumnar rechtwinklige (Col_r) bzw. kolumnar schiefwinklige (Col_{ob} , $ob = oblique$) Phasen bezeichnet. Abbildung 3 zeigt die verschiedenen Gittertypen der kolumnaren Phasen. In der Draufsicht auf die 2D-Gitterebene erscheinen die Mesogene als Kreise, solange sie im zeitlichen Mittel keine Neigung gegenüber der Kolumnenachse aufweisen. Sobald eine kollektive Neigung vorliegt, erscheinen sie in der Projektion elliptisch, wobei die kurze Achse der Ellipse die Neigungsrichtung anzeigt.

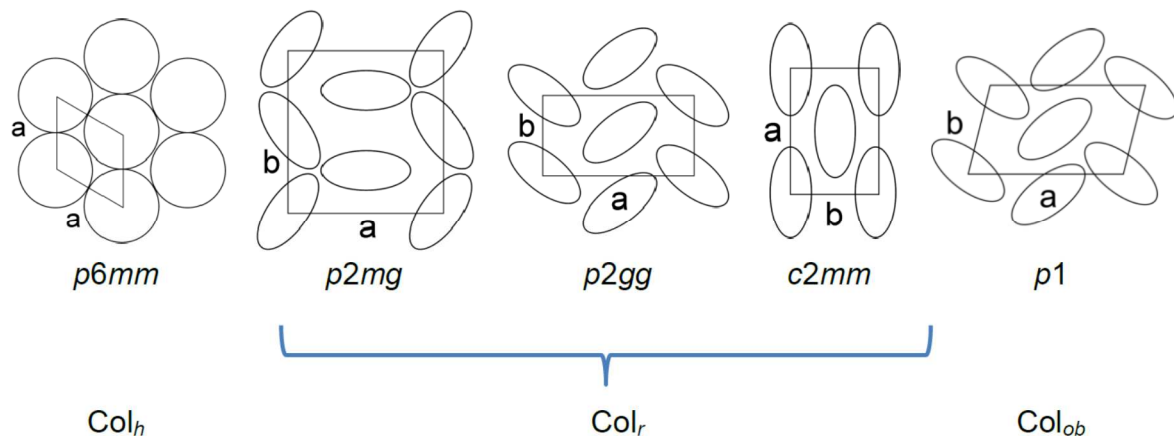


Abbildung 3: Zweidimensionale Gittertypen für die kolumnaren Phasen diskotischer Flüssigkristalle. In der Draufsicht auf die 2D-Gitterebene erscheinen senkrecht zur Kolumnenachse ausgerichtete Mesogene kreisförmig, geneigte Mesogene dagegen elliptisch. Links ist die kolumnar hexagonale Phase (Col_h) zu sehen, rechts die drei kolumnar rechtwinkligen (Col_r) und die kolumnar oblique Phase (Col_{ob}).

Die zu den Gittertypen gehörenden ebenen kristallographischen Gruppen sind ebenfalls angegeben.⁶ Die Col_h Phase gehört zur Gruppe $p6mm$ und die Col_{ob} Phase zur Gruppe $p1$,⁵ während sich die Col_r Phasen in drei Haupttypen mit den Gruppen $p2mg$, $p2gg$ und $c2mm$ gliedern lassen.⁷ Die Col_h Phase besitzt aufgrund der Zugehörigkeit zur Punktgruppe D_{6h} mehr Symmetrieelemente als die drei Col_r Phasen, die Col_{ob} Phase weist dagegen gar keine Symmetrieelemente mehr auf. Durch die Neigung der Moleküle innerhalb der Kolumnen wird ihre Bewegungsfreiheit allgemein eingeschränkt, wodurch eine höhere Packungsordnung entsteht. Dies führt zu einem gegenläufigen Trend. Die Ordnung der schiefwinkligen Phase ist hier am höchsten, die rechtwinkligen Phasen besitzen mittleren Ordnungsgrad und die der hexagonalen Phase ist am geringsten. Dies bedeutet mit anderen Worten: Je höher die Ordnung der Phasen, desto geringer ihre Symmetrie.⁸

Die beschriebene Selbstorganisation der Mesogene führt zu einer starken Anisotropie der optischen, elektronischen und mechanischen Materialeigenschaften. Diese Eigenschaften sind neben dem Moleküldesign zusätzlich von der hier beschriebenen Ordnung und Symmetrie der Phase abhängig.

1.3 Diskotische Flüssigkristalle als organische Halbleiter

Organische Halbleiter sind von anorganischen Halbleitern in vielerlei Hinsicht zu unterscheiden.^{9,10} In anorganischen Halbleitermaterialien wie Silizium sind alle Atome auf festen Gitterplätzen im Kristall angeordnet und über kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Aufgrund der dichten Packung und der resultierenden signifikanten Überlappung der Orbitale der einzelnen Atome kommt es zur Ausbildung von breiten Energiebändern (mehrere eV).¹¹ Die Triebkraft hierfür ist die Delokalisierung der Energiezustände der Elektronen, welche zu einem Energiegewinn führt. Werden nur die äußeren Valenzorbitale mit ihren Elektronen betrachtet, so sind diese für die Ausbildung des sogenannten Valenz- und Leitungsbandes verantwortlich. Das Valenzband besitzt bindenden Charakter und ist auch am absoluten Temperaturnullpunkt mit Elektronen besetzt; das Leitungsband dagegen besitzt antibindenden Charakter und ist nicht mit Elektronen besetzt. Bei Raumtemperatur sind die Elektronen, abhängig von der Größe der Bandlücke, auch zum Teil im Leitungsband zu finden, wodurch das Fermi-Niveau zwischen Valenz- und Leitungsband anzusiedeln ist. Die Bänder sind über die gesamte Größe des Kristalls ausgedehnt.¹²

Werden die einzelnen Elektronen des Kristallverbunds durch ihren Wellenvektor \vec{k} als ebene Wellen beschrieben und befinden sich diese nun im periodischen Potential der Atomkerne im Kristall, so kann die Energie E der Elektronen in Abhängigkeit ihrer Wellenvektoren \vec{k} aus der Schrödinger-Gleichung berechnet werden. Dies führt zu verschiedenen Bandstrukturen $E(\vec{k})$ für die jeweils beteiligten Elektronen. Die Bandstruktur ist an die Symmetrie des Kristallgitters gebunden und zeigt daher entsprechend eine Abhängigkeit von der betrachteten Raumkoordinate im reziproken Gitter.^{13,14} Zwischen Valenz und Leitungsband existiert eine Energielücke, welche ebenfalls von \vec{k} abhängt: die Bandlücke. Es ist daher möglich, dass das Energieminimum des Leitungsbandes und Energiemaximum des Valenzbandes im k -Raum nicht direkt übereinander liegen, was allgemein in indirekten Halbleitern wie Silizium oder Germanium der Fall ist. Der Übergang eines Elektrons aus dem Valenz- ins Leitungsband ist also ohne Änderung des Wellenvektors \vec{k} des Elektrons nicht möglich, kann allerdings durch Gitterschwingungen (Phononen) induziert werden. In Abbildung 4 ist das Banddiagramm von Silizium gezeigt. Neben den Energiebändern ist auch die Bandlücke (Band Gap) zu sehen. Die griechischen Buchstaben entsprechen bestimmten Punkten in der Brillouin-Zone.¹²

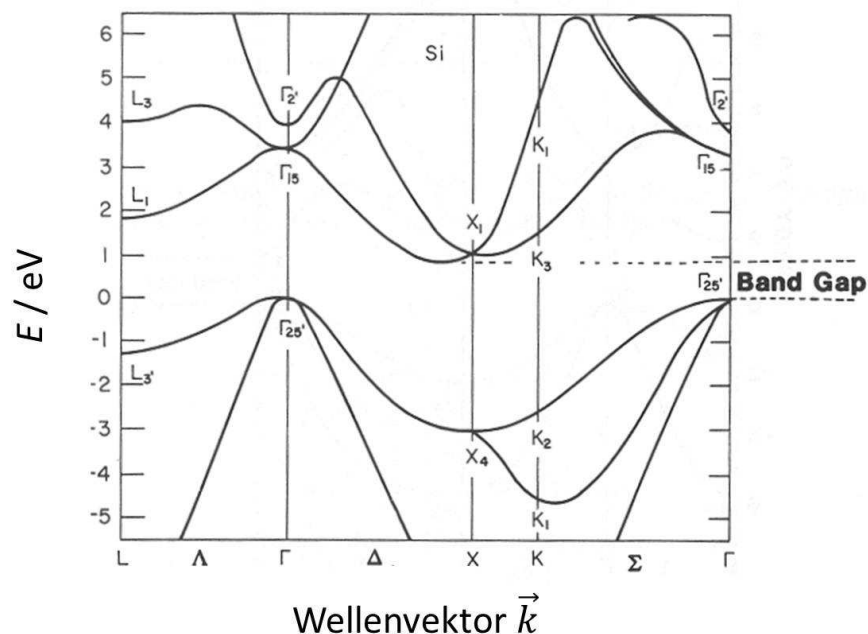


Abbildung 4: Banddiagramm von Silizium. Die Energie der Elektronen ist in Abhängigkeit ihrer Wellenvektoren aufgetragen. Die griechischen Buchstaben beschreiben bestimmte Punkte innerhalb der Brillouin-Zone.¹⁵

Durch den Übergang eines Elektrons aus dem Valenz- ins Leitungsband mittels optischer oder thermischer Anregung entsteht ein schwach gebundenes Elektron-Loch Paar (Mott-Exziton). Wird die Bindungsenergie des Exzitons überwunden, so können sich die Ladungsträger (Elektron und Loch) nun im delokalisierten Zustand des Leitungs- bzw. Valenzbandes frei bewegen. Dies ist in indirekten Halbleitern wie Silizium aufgrund der erschwerten Rekombination durch die Bandstruktur und der großen Breite der Bänder sehr leicht möglich. Daher liefert Silizium durch die einfache Erzeugung langlebiger freier Ladungsträger alle Voraussetzungen für die Anwendung in der Mikroelektronik.

Aufgrund der oben erwähnten Richtungsabhängigkeit der Bandstruktur ist der Ladungstransport in der Regel auch einer starken Anisotropie unterworfen. Die Beweglichkeit μ der Ladungsträger entlang einer Raumkoordinate ist über ihre Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_D = \mu \vec{E}$ in einem äußeren elektrischen Feld \vec{E} definiert. Die Beweglichkeit ist eine der wichtigsten Größen für die Anwendung eines Halbleiters in Bauelementen, da nur bei ausreichend hoher Beweglichkeit schnelle Schaltzeiten, beispielsweise in Transistoren, gewährleistet werden können. Der Transport in anorganischen Halbleitern, der mit der Bändertheorie beschrieben werden kann, ist stark abhängig von der Temperatur. Bei steigender Temperatur treten verstärkt Gitterschwingungen auf, an denen die Ladungsträger gestreut werden. Die Beweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Ebenso ist die Beweglichkeit der Elektronen stark abhängig vom Kristallisationsgrad des Siliziums. Im Einkristall wird eine sehr hohe Elektronenbeweglichkeit von bis zu $1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur beobachtet. In amorphem Silizium dagegen müssen vom Ladungsträger Korngrenzen überwunden werden. Die Beweglichkeit liegt bei Messung in Dünnschichttransistoren (TFT = thin film transistor) im Bereich von $0.5 - 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{16,17} Da die Prozessierung amorphes Siliziums wesentlich kostengünstiger und energieeffizienter ist und die Beweglichkeit für viele elektronische Anwendungen ausreicht, kommt auch amorphes Silizium in der Technik zum Einsatz.

In kristallinen organischen Halbleitern ist der Transport von Ladungsträgern in der Regel sehr stark von der Packung der Moleküle abhängig. Die Grundlage für organische Elektronik liegt in den konjugierten π -Systemen von aromatischen Kohlenstoffgerüsten. Hier entstehen durch Überlappung der p -Orbitale der Kohlenstoffatome in der Ebene des flachen aromatischen Systems delokalisierte Zustände, welche über die Größe des konjugierten Bereichs ausgedehnt sind. Die Moleküle sind allerdings in der Regel (Ausnahme Graphen) sehr klein und die Elektronen sind nur innerhalb des π -Systems frei beweglich. Aufgrund der geringen Ausdehnung der konjugierten Bereiche ist die Energielücke zwischen HOMO („highest occupied molecular orbital“) und LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“) der Moleküle verhältnismäßig groß (mehrere eV). Organische Kristalle sind Molekülkristalle, in denen sich die Moleküle auf festen Gitterplätzen befinden. Die räumliche Ausdehnung der π -Grenzorbitale (HOMOs oder LUMOs) ist allerdings ausreichend, um mit denen benachbarter Moleküle im Kristall zu überlappen, wodurch ein Übertrag von Ladungsträgern möglich wird. Der Transport von Elektronen verläuft über die überlappenden LUMOs, während Löcher über die HOMOs transportiert werden (vgl. Valenz- und Leitungsband).

Ist die Packung der organischen Moleküle im Kristall derart, dass es zu einer starken Überlappung der Grenzorbitale kommt, entstehen wie bei den anorganischen Materialien breite Energiebänder und der Transport von Ladungsträgern kann über das Bändermodell beschrieben werden. In den letzten Jahren wurde intensiv und erfolgreich auf dem Gebiet der organischen Elektronik geforscht. In Molekülkristallen konjugierter organischer Substanzen konnten in TFTs bereits sehr hohe Beweglichkeiten gemessen werden: Mit $40 - 60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sind die organischen Halbleiter gut geeignet, um in Bauelementen zukünftig Anwendung zu finden.¹⁸

In ungeordneten organischen Halbleitern, wie den kolumnaren Phasen diskotischer Flüssigkristalle, ist der Transport von Ladungsträgern grundlegend anders zu behandeln. Durch Untersuchungen des Ladungstransports in verschiedenen organischen Halbleitern mit dem Bändermodell konnte gezeigt werden, dass die mittlere freie Weglänge des Ladungsträgers oft kürzer ist als die Gitterkonstante.¹⁹ Dies bedeutet, dass die Überlappung der Grenzorbitale nicht ausreicht, um breite Energiebänder auszubilden. Das Bändermodell ist daher nicht zur Beschreibung des Transports geeignet. Im Folgenden wird der

Ladungstransport in ungeordneten Systemen am Beispiel kolumnarer Flüssigkristalle beschrieben.

Für Mesogene mit geeigneter Molekülstruktur können kolumnare Flüssigkristallphasen beobachtet werden, welche einen mittleren intrakolumnaren Stapelabstand von weniger als 3.5 Å aufweisen.²⁰ Wird als Mesogenzentrum nun ein aromatisches π -System verwendet, so kommt es zur Überlappung der π -Grenzorbitale (HOMOs oder LUMOs) benachbarter Moleküle. Der große Abstand zwischen HOMO und LUMO der Moleküle sorgt dafür, dass ohne äußere Stimuli keine intrinsischen Ladungsträger für den Transport im Material vorhanden sind. Werden allerdings durch geeignete Methoden wie durch chemisches Dotieren (Oxidation bzw. Reduktion),²¹ durch optische Anregung oder durch Injektion an metallischen Grenzflächen^{22,23,24} Ladungsträger in das kolumnare System eingebracht, so können diese durch das Material transportiert werden. Der elektrische Kontakt zwischen einem Metall und einem ungeordneten Halbleiter, wie einem kolumnaren Flüssigkristall, kann Ohm'scher Natur sein (Abbildung 5 b), es kann allerdings auch zur Ausbildung einer Schottky-Barriere kommen (Abbildung 5 a).¹¹ Dies ist hier am Beispiel des Elektronentransports gezeigt.

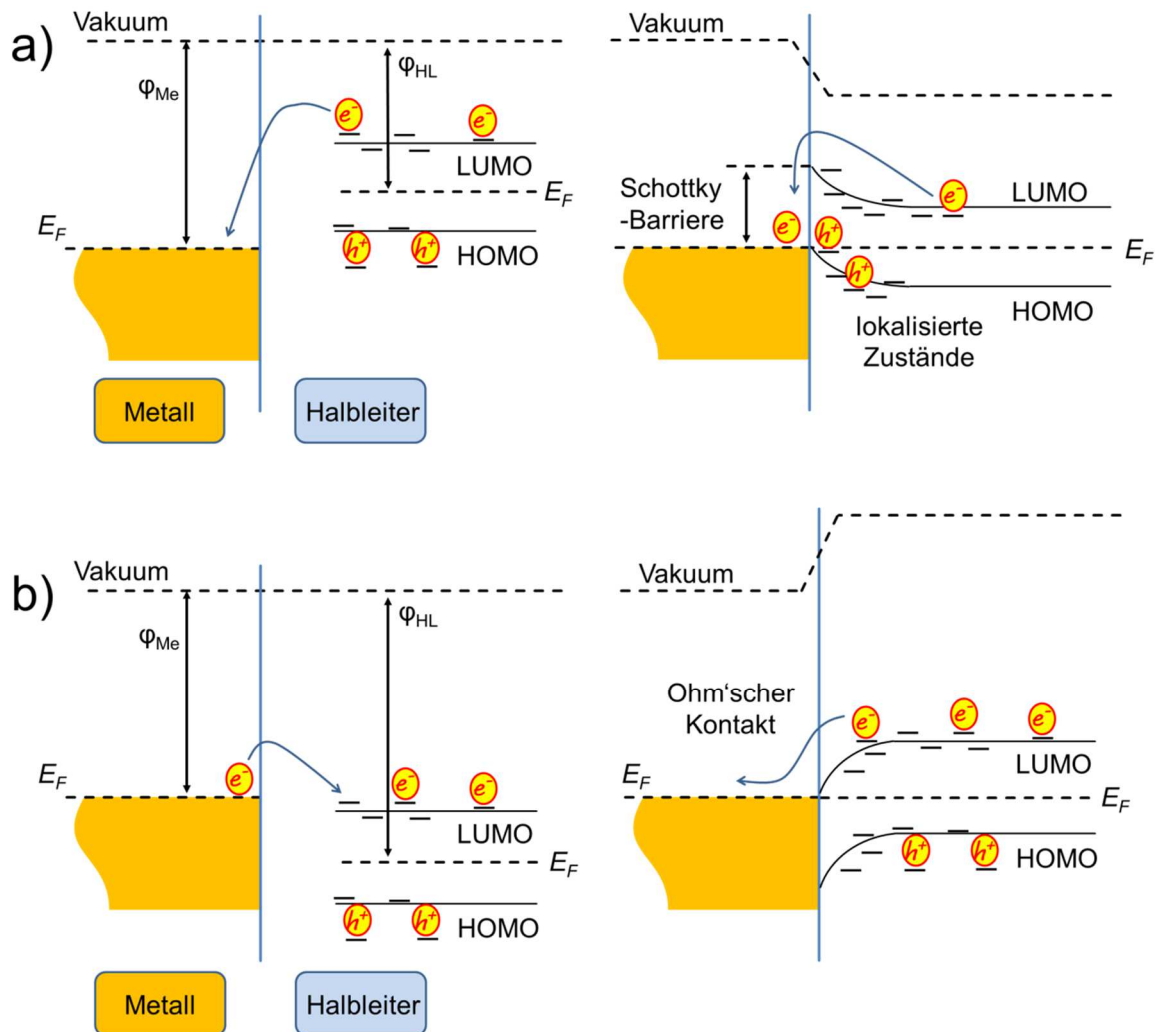


Abbildung 5: Kontakt zwischen einem Metall und einem ungeordneten Halbleiter (kolumnarer Flüssigkristall) mit lokalisierten Zuständen (–). Es sind stets die Energieniveaus bezüglich des Vakuums gezeigt. E_F ist das Fermi-Niveau von Metall bzw. Halbleiter, wobei φ_{Me} und φ_{HL} die zugehörige Austrittsarbeit anzeigen. In a) besitzt der Halbleiter ein höherliegendes Fermi-Niveau als das Metall. Wird Kontakt hergestellt, fließen Elektronen aus dem Halbleiter in das Metall. Durch die Abstoßung der Elektronen im Halbleiter von der nun negativ geladenen Oberfläche des Metalls kommt es zur Verbiegung der Bänder (HOMO und LUMO) und zur Ausbildung einer Schottky-Barriere. In b) besitzt der Halbleiter ein tiefer liegendes Fermi-Niveau als das Metall. Bei Kontakt fließen Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter. Die im Vergleich zu a) gegenläufige Bandverbiegung führt zur Ausbildung eines Ohm'schen Kontakts.

Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Lage des Fermi-Niveaus im Metall und im Halbleiter. Wird ein Kontakt hergestellt, so fließen Elektronen vom Halbleiter in das Metall a) oder vom Metall in den Halbleiter b), um die Fermi-Niveaus anzupassen. Hierbei kommt es zur Ausbildung einer Raumladungszone an der Grenzfläche, was eine Verbiegung der „Bänder“ (HOMO und LUMO) im Halbleiter bewirkt. Liegt das Fermi-Niveau des Halbleiters über dem des Metalls (Abbildung 5 a), so werden die Elektronen des Halbleiters von der nun negativ geladenen Oberfläche des Metalls abgestoßen. Es entsteht eine Schottky-Barriere für Elektronen.²⁵ Liegt das Fermi-Niveau des Halbleiters dagegen unter dem des Metalls, resultiert eine gegenläufige Bandverbiegung (Abbildung 5 b). Es entsteht keine Barriere und der Kontakt ist Ohm'scher Natur für Elektronen.

In kolumnaren Flüssigkristallen ist der Transport von Elektronen bzw. Löchern nahezu ausschließlich entlang der gestapelten aromatischen Mesogenzentren möglich. Der Austausch von Ladungsträgern zwischen benachbarten Kolumnen dagegen ist stark erschwert, da hierbei

die elektrisch isolierenden Alkylketten überwunden werden müssen (Abbildung 6). Kolumnare Flüssigkristalle werden daher als quasi eindimensionale Halbleiter bezeichnet.

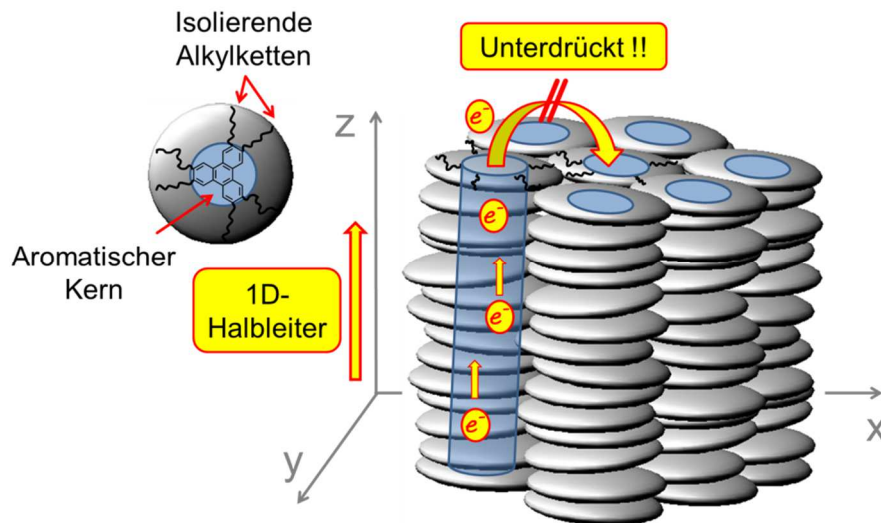


Abbildung 6: Schematische Darstellung der kolumnaren Phase eines Triphenylen-Derivats. Der Transport von Elektronen bzw. Löchern ist nur parallel zu den Kolumnen möglich. Der Übergang eines Ladungsträgers zu benachbarten Kolumnen ist aufgrund der isolierenden Alkylketten zwischen den Kolumnen stark erschwert.

Arikainen *et al.* und Boden *et al.* konnten zeigen, dass die Anisotropie des elektronischen Transports in den kolumnaren Phasen von einkernigen Triphenylen-Derivaten bis zu $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1000$ betragen kann.^{26,27} Abbildung 7 zeigt eine exemplarische Messung der elektronischen AC-Leitfähigkeit des mit NOBF_4 dotierten Triphenylen-Derivats HAT4 in den verschiedenen Phasen parallel (σ_{\parallel}) und senkrecht (σ_{\perp}) zu den Kolumnen.

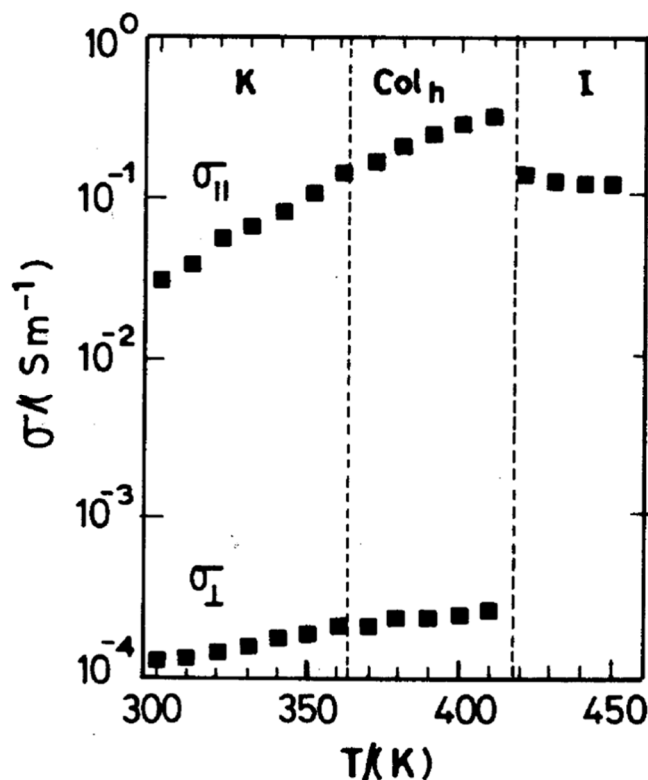


Abbildung 7: Anisotropie der elektronischen AC-Leitfähigkeit bei 100 Hz von HAT4 dotiert mit 0.01 Molprozent NOBF₄ in den verschiedenen Phasen (K = kristallin, Col_h, und I = isotrop). Gemessen wurde sowohl parallel ($\sigma_{||}$) als auch senkrecht (σ_{\perp}) zu den Kolumnen.²⁶

In kolumnaren Flüssigkristallen sind die Moleküle entlang der flüssigen Kolumnen beweglich. Daher ist in diesen ungeordneten Systemen die Überlappung der Grenzorbitale oft eher schwach ausgeprägt, und es resultieren in der Regel nur sehr schmale Bänder (etwa 0.1-0.4 eV).²⁸ Daher verläuft der Ladungstransport nicht über delokalisierte Zustände, welche sich entlang einer Kolumne ausbilden, sondern kann eher durch Austausch des Ladungsträgers zwischen lokalisierten Zuständen, nämlich den einzelnen Molekülen, beschrieben werden.¹⁹ Ein Vergleich verschiedenster Modelle und Mechanismen für den Ladungstransport in ungeordneten organischen Halbleitern wurde bereits von V. Coropceanu *et al.* vorgenommen.⁹

Der weitestgehend anerkannte Mechanismus wird in der *Marcus-Theorie* beschrieben, die sich ursprünglich mit dem Elektronenaustausch bei Redoxreaktionen in Lösung befasste.²⁹ Der Ausgangspunkt der Theorie von Marcus ist in der Störungstheorie zu finden und wird aus Fermi's goldener Regel abgeleitet. Allgemein kann der Ladungstransport nach Marcus in ungeordneten Systemen und auch den kolumnaren Phasen diskotischer Flüssigkristalle durch einen „Hüpfprozess“ beschrieben werden.

Es wird der Transfer eines positiven Ladungsträgers zwischen zwei benachbarten Mesogenen betrachtet (Abbildung 8).

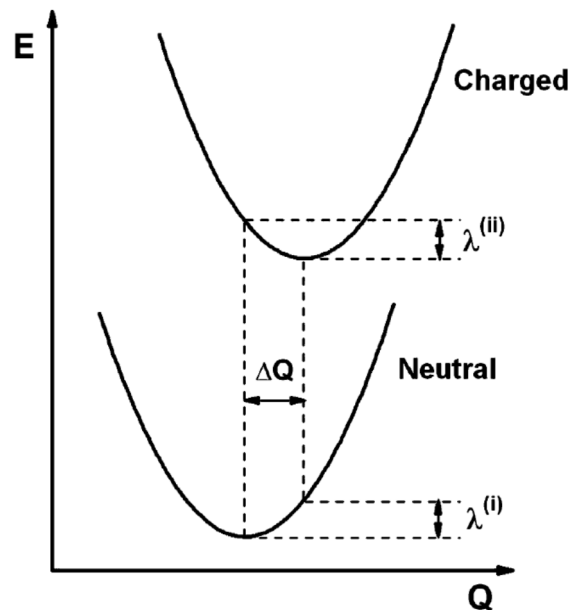


Abbildung 8: Schematische Darstellung harmonischer Potentiale für das neutrale und das geladene Molekül in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate Q . Die interne Reorganisationsenergie ist die Summe aus $\lambda^{(i)}$ und $\lambda^{(ii)}$ der einzelnen Moleküle, während ΔQ den Versatz der neutralen und der geladenen Spezies auf der Reaktionskoordinate angibt. Der Energieunterschied der Potentialminima entspricht ΔG^0 . Die Abbildung wurde aus Referenz 10 entnommen.

Die beiden Mesogene stehen über Molekülschwingungen in Kopplung und werden daher in der harmonischen Näherung über ihre Potentialflächen dargestellt. Wird die positive Ladung in das π -HOMO des ersten Mesogens eingebracht, so nimmt das Molekülkation eine veränderte Geometrie an, um die Ladung bestmöglich abzuschirmen; es wird polarisiert. Demzufolge besitzt das geladene Molekül grundlegend andere Schwingungseigenschaften als das ungeladene. Weiterhin befindet sich das Molekülkation auch in einer für die neu gewonnene Ladung und Geometrie unpassenden Umgebung, woraufhin die Mesogene im näheren Umfeld ebenfalls polarisiert werden. Es entsteht ein sogenanntes kleines Polaron. Da das Polaron die Ladung stabilisiert, ist dieser Prozess mit einem Absenken der Energie des Zustandes verknüpft: der Reorganisationsenergie λ . Um die Ladung auf das benachbarte Mesogen zu übertragen, muss diese Energie also erst aufgebracht werden. Sobald der Ladungsträger das Molekül verlässt, wiederholt sich der Anpassungsprozess für das nun wieder neutrale Molekül. Es wird in der Abbildung davon ausgegangen, dass die Freie Enthalpie der Moleküle ΔG^0 ebenfalls leicht unterschiedlich ist, was in der Abbildung durch die unterschiedliche energetische Lage der Potentialminima der beiden Kurven gezeigt ist. Dieser Energieunterschied muss ebenfalls überwunden werden. Die Übergangsrate k für die positive Ladung lässt sich bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes nach Marcus allgemein wie folgt beschreiben:^{10,29}

$$k = \frac{t^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (1)$$

Hier beschreibt t das Transferintegral für den Übergang, λ die Reorganisationsenergie der Moleküle und ihrer Umgebung und ΔG^0 den Unterschied in der Freien Enthalpie zwischen den beiden Molekülen. Da es sich in kolumnaren Flüssigkristallphasen um einen Austausch von Ladung zwischen identischen Molekülen handelt, kann ΔG^0 vernachlässigt werden, wodurch sich der Ausdruck wie folgt vereinfacht:

$$k = \frac{t^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (2)$$

Die Übergangsrate hängt also nur noch vom Transferintegral t und der Reorganisationsenergie λ ab, wobei für die thermische Aktivierung eine Barriere von $\lambda/4$ zu überwinden ist. Neben der oben beschriebenen Schwingungskopplung beschreibt das Transferintegral die elektronische Kopplung der Moleküle. Die elektronische Kopplung wird durch den Überlappungsgrad der Grenzorbitale bestimmt. Ist nun das Transferintegral groß und die Reorganisationsenergie der Moleküle klein, so resultiert eine große Übergangsrate k für den Ladungstransport von Molekül zu Molekül. Insgesamt findet der Übertrag eines Ladungsträgers zwischen zwei Molekülen bei festen Schwingungskoodinaten statt (Abbildung 8) und ist daher analog dem Frank-Condon Prinzip separiert nach elektronischer und vibronischer Kopplung zu betrachten.^{10,29}

Durch praktische und theoretische Ansätze wurden bereits viele verschiedene Molekülparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf das Transferintegral t und die Reorganisationsenergie λ getestet.^{30,31} Das Transferintegral ist direkt abhängig von der Symmetrie der beteiligten Grenzorbitale und ihrer relativen Orientierung zueinander. Ist die Überlappung der Orbitale der beiden benachbarten Mesogene groß, so resultiert ein erhöhtes Transferintegral. Hierbei besitzen die relative Verschiebung in der 2D-Gitterebene, die relative Verkippung und die Rotation benachbarter Moleküle innerhalb einer Kolumne sehr großen Einfluss auf den Grad der Überlappung.^{32,31} Ebenso gilt: Je kleiner der mittlere intrakolumnare Abstand, desto höher ist das Transferintegral. Den großen Einfluss der Symmetrie und der relativen Orientierung der beiden Grenzorbitale auf das Transferintegral zeigt Abbildung 9 am Beispiel der Rotation zweier aromatischer Kerne gegeneinander.

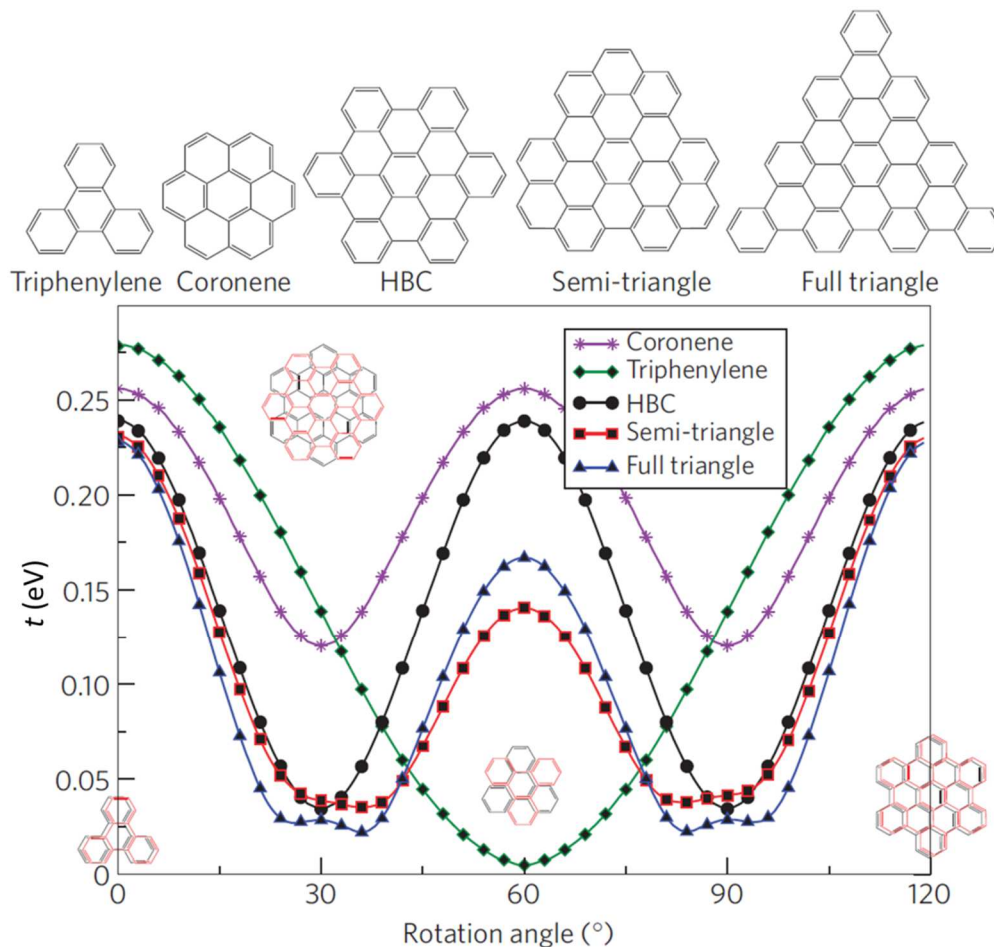


Abbildung 9: Abhängigkeit des Transferintegrals t vom Rotationswinkel zweier benachbarter aromatischer Mesogenkerne. Je nach Symmetrie der Grenzorbitale (Symmetrie des Kerns) ergeben sich Winkel starker und schwacher Überlappung, was jeweils zu einem Maximum oder Minimum im Transferintegral führt.³²

Durch die Symmetrie der Grenzorbitale ergeben sich bei verschiedenen Rotationswinkeln Maxima oder Minima für das Transferintegral. Beim Triphenylen-Kern beispielsweise ist für eine Rotation von 60° das Transferintegral nahezu Null.

Der zweite entscheidende Parameter, die Reorganisationsenergie, ist in Mesogenen mit großen starren Kernen geringer als in Mesogenen mit kleinen Kernen, wodurch der Ladungstransport begünstigt wird.³³ Neben der erhöhten Reorganisationsenergie neigen Mesogene mit kleineren aromatischen Kernen dazu, einen größeren Anteil an Fehlstellen innerhalb der Kolumne auszubilden. Die Aromaten besitzen dadurch vereinzelt wesentlich größere Abstände als den mittleren Abstand. Dies wurde von Haverkate *et al.* als Hauptgrund für den stark verschlechterten Ladungstransport in den kolumnaren Phasen kleiner Triphenylen-Derivate im Vergleich zu den größeren Hexabenzocoronene-Derivaten herausgearbeitet.³⁴

Bei Kenntnis der Grenzorbitalstruktur und dessen Symmetrie sind die oben genannten Faktoren sehr leicht nachzuvollziehen, da jede betrachtete Bewegung (Translation, Rotation oder Verkippung) direkten Einfluss auf die räumliche Überlappung der Orbitale besitzt. Ist die optimale relative Anordnung zweier benachbarter Mesogenkerne durch theoretische Überlegungen bekannt, kann durch das gezielte Design von Mesogenen die Packung der Moleküle in der Phase bezüglich dieser Anordnung optimiert werden.²⁰

Der Mindestabstand der aromatischen Mesogenkerne beträgt 3.38 \AA , was dem Schichtabstand der Kohlenstoffschichten in Graphit entspricht.³⁵ Ähnliche Werte konnten auch für die Stapelabstände in den Kristallstrukturen ausgedehnter π -Systeme gefunden werden.^{36,37} Da in den genannten Fällen keine räumlich anspruchsvollen Seitengruppen vorhanden sind, wird dieser Abstand als das Optimum in kolumnaren Flüssigkristallen betrachtet.

Da die räumliche Überlappung der Grenzorbitale eine Funktion des Abstands der Moleküle ist, besteht in ungeordneten Systemen eine starke Abhängigkeit des Transports von Gitterschwingungen. Im Gegensatz zum Bändermodell wird beim Hüpfprozess der Transport allerdings durch Phononen unterstützt, da die periodische Veränderung des Molekülabstandes die Überlappung temporär stark erhöht. Um zu unterscheiden, ob der Transport in einem System über das Bändermodell oder das Hüpfmodell beschrieben werden muss, bietet sich die Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger an.¹⁹ Eine einfachere Methode liefert allerdings die Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Wie beschrieben, fällt beim Transport in Bändern die Beweglichkeit mit steigender Temperatur stark ab, während die Beweglichkeit nach dem Hüpfmodell in erster Näherung temperaturunabhängig ist oder sogar leicht mit der Temperatur ansteigt. Abbildung 10 zeigt die temperaturabhängige Elektronen- und Lochbeweglichkeit in einem Naphthalin-Einkristall und in der ungeordneten kolumnaren Phase von HAT5 im Vergleich.^{4,38}

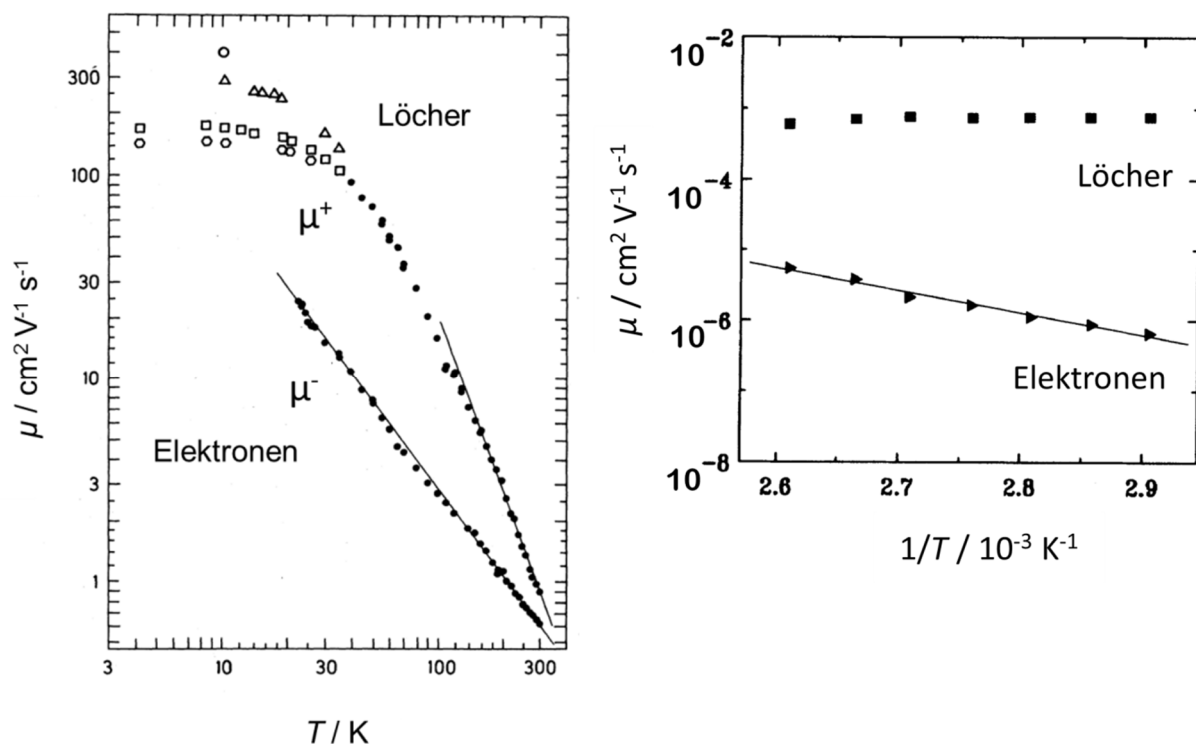


Abbildung 10: Temperaturabhängige Elektronen- und Lochbeweglichkeit in einem Naphthalin-Einkristall³⁸ (links) und in der ungeordneten kolumnaren Phase von HAT5⁴ (rechts).

Im Folgenden werden einige Beispiele zur Optimierung der Ladungsträgerbeweglichkeit in kolumnaren Systemen vorgestellt:

Wie oben bereits erwähnt, besteht für die Moleküle in den niedergeordneten kolumnar hexagonalen Mesophasen die Möglichkeit, um die Kolumnenachse zu rotieren.³⁹ Durch die Rotation kann zwar eine hohe Symmetrie der Phase erreicht werden, allerdings ist die intrakolumnare Ordnung in der Regel gering. Die passende Konformation zweier benachbarter Mesogene für den Übertrag eines Ladungsträgers wird durch die Rotation

ständig gestört, wodurch der Ladungstransport behindert wird. Sehr gute Transporteigenschaften konnten im Triphenylen-Derivat 2,3,6,7,10,11 Hexakis(hexylthio)triphenylen gefunden werden.⁴⁰ Durch Ersetzen der lateralen Etherbindungen der alkoxy-substituierten Triphenylene (HAT) durch Thioether konnte neben einer einfachen kolumnar hexagonalen Flüssigkristallphase, eine hexagonale helikal plastische Phase induziert werden, in welcher die Mesogene innerhalb der Kolumnen helikal verdrillt übereinandergestapelt vorliegen. Die fixe relative Konformation führte zu stark erhöhter Ordnung in der Phase und einem starken Anstieg der Elektronenbeweglichkeit auf bis zu $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der helikalen Phase im Vergleich zu nur $0.0014 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der hexagonalen Phase (Abbildung 11).

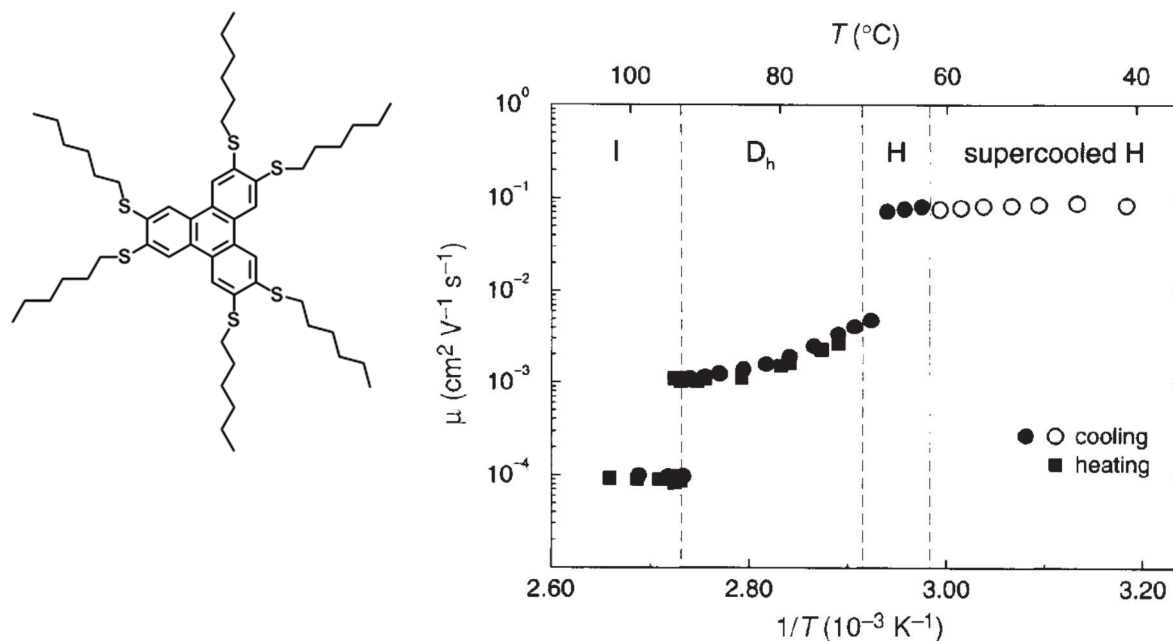


Abbildung 11: Elektronenbeweglichkeit von Hexakis(hexylthio)triphenylen in Abhängigkeit der Temperatur und der Phase.⁴⁰ (I = isotrop, D_h = kolumnar hexagonal, H = kolumnar helikal).

Ein weiteres Beispiel für den starken Einfluss des Substitutionsmusters direkt am aromatischen Kern wurde von Garcia-Frutos *et al.* gezeigt.³⁰ Es wurden kolumnare Flüssigkristalle auf Triindol-Basis mit verschiedenen Verknüpfungen zwischen Kern und Seitenketten untersucht. Durch starre Alkinverknüpfungen konnte die Wechselwirkung zwischen den Molekülen erhöht werden, wodurch nicht nur der Stapelabstand verringert, sondern auch die intrakolumnare Ordnung erhöht werden konnte. Im Vergleich zu Phenyl- und einfacher Alkanverknüpfung konnte die Ladungsträgerbeweglichkeit in der Col_{ho} Phase um Größenordnungen auf bis zu $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gesteigert werden.

Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der Packungsordnung ist die Verwendung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den benachbarten Mesogenen. Demenev und Eichhorn konnten in kolumnar helikalen Phasen von Benzotrithiophen-Derivaten einen temperaturunabhängigen Elektronentransport mit einer Beweglichkeit von $0.002 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachten.⁴¹ Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen konnte ein fixer Verdrillungswinkel und ein kleiner Stapelabstand zwischen benachbarten Mesogenen erreicht werden. Die fehlende Abhängigkeit von der Temperatur konnte über die Kompensation zweier gegenläufiger Effekte erklärt werden. Der Stapelabstand stieg mit der Temperatur an, während der Verdrillungswinkel mit der Temperatur abnahm. Der steigende Stapelabstand

wirkt sich negativ, der kleinere Verdrillungswinkel dagegen positiv auf das Transferintegral aus.

Ein eindeutiger Trend ließ sich auch bezüglich der Länge der Seitenketten erkennen. Hanna *et al.* konnten anhand der homologen Reihe der Triphenylen-Derivate HATn zeigen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit mit kürzer werdenden Seitenketten stark ansteigt.⁴² Allerdings war der Effekt erst bei Kettenlängen zwischen 6 und 4 Kohlenstoffatomen klar zu erkennen. Die Beweglichkeit in HAT5 war hier mit um über eine Größenordnung höher als in HAT6. Wurden die Seitenketten auf vier Kohlenstoffatome im HAT4 reduziert, so konnte keine kolumnar hexagonale Mesophase sondern eine bereits plastische Phase beobachtet werden. Durch die kürzeren Seitenketten wird der flüssige Charakter des Materials immer weiter zurückgedrängt. Das HAT5-Derivat weist also die minimale Länge der Seitenketten auf, die für die Ausbildung einer kolumnar hexagonalen Flüssigkristallphase notwendig ist und verfügt daher über die größte Ähnlichkeit zum kristallinen Festkörper. In der homologen Reihe kann für HAT5 das höchste Maß an inter- und intrakolumnarer Ordnung beobachtet werden.

Die Erhöhung der Packungsordnung kann weiterhin durch Variation des zentralen π -Systems, das Einbringen von gerichteten Dipolmomenten in der aromatischen Ebene des diskotischen Mesogens oder durch Induktion von helikalen Strukturen mittels systematischer Alternierung verschiedenartiger Seitenketten am Kerngerüst der Mesogene erreicht werden. Diese und andere synthetische Ansätze werden mit großem Erfolg von der Arbeitsgruppe Müllen verfolgt.²⁰

Die meisten ausgedehnten aromatischen Systeme ohne lange laterale Seitenketten (z.B. Pentacen, Hexabenzocoronene usw.) kristallisieren in einer „Fischgräten“-artigen Struktur mit monokliner Elementarzelle. Hierbei sind die π -Systeme übereinandergestapelt und gegenüber der Stapelrichtung einheitlich geneigt. Die Neigungsrichtung alterniert allerdings im Wechsel von Kolumne zu Kolumne. Auch in mesogenen Systemen werden häufig vergleichbare Strukturen in kolumnar rechtwinkligen Mesophasen sowie im kristallinen Festkörper gefunden. Durch die Neigung der Moleküle entsteht jedoch eine relative Verschiebung der Grenzorbitale benachbarter Mesogene, wodurch es zu signifikanter Erniedrigung des Transferintegrals kommen kann. Anhand von flüssigkristallinen Titanoxidkomplexen von Phtalocyanin-Derivaten konnte gezeigt werden, dass eine nicht-geneigte Anordnung der Mesogene innerhalb der Kolumnen im kristallinen Festkörper eine starke Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit zur Folge hat.⁴³

Allgemein ist der elektronische Ladungstransport hochempfindlich gegenüber einer ganzen Reihe von Faktoren, welche nicht direkt von der molekularen Struktur des Mesogens abhängen. Im Folgenden sind einige Parameter aufgeführt, welche ebenso für die erfolgreiche Verwendung von organischen Materialien als Halbleiter in Bauelementen von großer Wichtigkeit sind.

Einer der wichtigsten Parameter ist die Reinheit des verwendeten Materials.⁴² Sind beispielsweise Spuren von Molekülen im Material enthalten, die als Nebenprodukt bei der organischen Synthese angefallen sind und größere Ähnlichkeit zum eigentlichen Hauptprodukt aufweisen, so kann dies den Ladungstransport maßgeblich behindern. Wird das Nebenprodukt in die Struktur des Hauptprodukts eingebaut und befinden sich die Grenzorbitalenergien des Nebenprodukts innerhalb der Bandlücke des Hauptprodukts, so können diese lokalisierten Energieniveaus als Fallenzustände für elektronische Ladungsträger wirken. Gleiches gilt für Verunreinigungen aus der Umgebung wie beispielsweise Salze,

Sauerstoff oder Wasser. Ist die Energiedifferenz zum Grenzorbital des Hauptmaterials, welches für den Ladungstransport verantwortlich ist, größer als die thermische Energie, so bleibt der Ladungsträger im Fallenzustand gefangen und kann daher nicht mehr am Transport teilnehmen.

Weiterhin stellt die makroskopische Orientierung der Kolumnen eine kritische Größe dar, da für einen effektiven Ladungstransport die Kolumnen in die gewünschte Richtung des Ladungsflusses ausgerichtet werden müssen. Abbildung 12 zeigt schematisch den Hüpfprozess eines Elektrons.

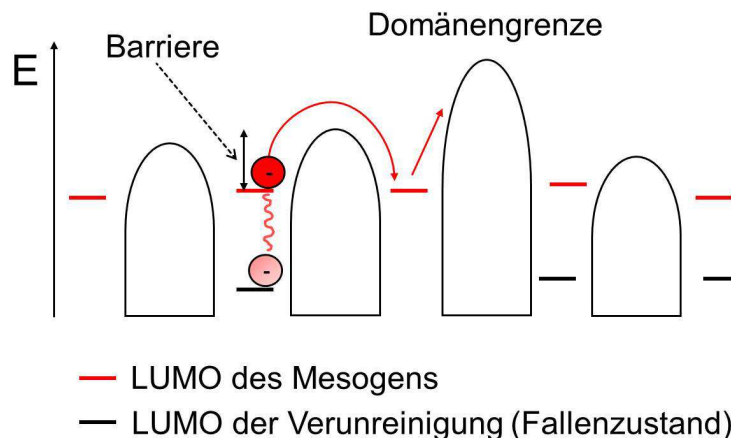


Abbildung 12: Hüpfprozess eines Elektrons schematisch dargestellt. Wird eine kleine Energiebarriere überwunden, kann das Elektron auf das nächste Molekül übergehen. Fallenzustände und Domänengrenzen können den Transport maßgeblich erschweren.

Sowohl Fallenzustände von Verunreinigungen als auch Domänengrenzen aufgrund mangelnder makroskopischer Ausrichtung der Domänen erschweren den Transport. Es gibt viele gängige Methoden, welche die makroskopische Ausrichtung des flüssigkristallinen Materials erlauben. Beispielsweise kann hierbei die dynamische Selbstorientierung auf verschiedenen Oberflächen ausgenutzt werden.⁴⁴ Weiterhin können durch mechanisches Scheren (anisotrope Viskosität), durch Verwendung externer Magnetfelder⁴⁵ oder durch spezielle Aufbringverfahren aus Lösung („zone-casting“)⁴⁶ große, makroskopisch orientierte Bereiche erhalten werden. Strukturelle Defekte können in flüssigkristallinen Materialien aufgrund der hohen Dynamik und der damit verbundenen Fähigkeit der Selbstheilung teilweise durch Tempern eliminiert werden. Aufgrund der Substitution mit langen Alkylketten besteht in der Regel eine gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wodurch die Prozessierung wesentlich vereinfacht wird. Neben den gängigen Vakuumverdampfungsverfahren für organische Halbleiter besteht dadurch die Möglichkeit, das Material aus Lösung abzuscheiden.

Die in den letzten beiden Kapiteln beschriebenen strukturellen und elektronischen Eigenschaften von kolumnaren Systemen ermöglichen ihre Anwendung als Halbleiter in der organischen Elektronik. Die kostengünstige Herstellung, die verhältnismäßig hohe Ladungsträgerbeweglichkeit im Bereich von $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und die wesentlich einfachere Prozessierbarkeit von organischen Halbleitermaterialien mit flüssigkristallinen Phasen bieten eine Alternative zu den herkömmlichen anorganischen Vertretern. Speziell für die elektronische Ansteuerung von großflächigen und mechanisch flexiblen Anwendungen über Dünnschichttransistoren (OTFT = organic thin-film transistor) bieten organische Materialien die notwendigen Grundvoraussetzungen. In der Industrie gibt es bereits heute Unternehmen, welche sich auf die großtechnische Fertigung von flexiblen Displays auf organischer Basis

spezialisiert haben.^{47,48} Weiterhin sind organische Leuchtdioden (OLED = organic light emitting diode) und Photovoltaikzellen (OPV = organic photovoltaics) bereits in der Anwendung etabliert.^{47,49}

1.4 Flüssigkristalline diskotische Kronenether

Kronenether sind Moleküle, die durch den definierten Hohlraum in ihrem Zentrum die Eigenschaft besitzen, selektiv anorganische Kationen zu koordinieren.⁵⁰ Der ausschlaggebende Faktor ist hierbei die Größe des Kations. Ist seine räumliche Ausdehnung größer oder wesentlich kleiner als der Durchmesser des zyklischen Kronenethers, so ist die Koordination nur schlecht möglich, während Kationen passender Größe nahezu quantitativ komplexiert werden. Aufgrund der hohen Selektivität der Koordination besteht die Möglichkeit, kronenetherbasierte Moleküle in der Sensortechnik zu verwenden. Beispielsweise konnten Ion *et al.* zeigen, dass kronenetherfunktionalisierte Ferrocen-Derivate für den selektiven Nachweis von Ca^{2+} und Ba^{2+} verwendet werden können, da sich das Redoxpotential von Ferrocen durch die Koordination der Kationen maßgeblich verändert.⁵¹

Das erste flüssigkristalline Kronenether-Derivat, basierend auf einer Aza-Kronenether-Einheit, wurde 1985 von Lehn *et al.* vorgestellt.⁵² Bereits zwei Jahre später wurde von Matsuda *et al.* das erste (kalamitische) Mesogen mit einem Kronenether synthetisiert, welches eine nematische Phase aufwies.⁵³ In den darauffolgenden Jahren wurde eine Vielzahl von kalamitischen, diskotischen und keilförmigen Mesogenen hergestellt und der Einfluss der Koordination verschiedenster Salze auf die strukturellen Eigenschaften der Mesophasen eingehend untersucht. Die Entwicklung auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Kronenether wurde umfassend von Laschat und Kaller zusammengestellt.⁵⁴

Im Jahr 1993 konnten Percec *et al.* zum ersten Mal beobachten, dass die Beimischung von Salzen zu kronenetherbasierten Substanzen die Kristallisation beeinträchtigt und zur Ausbildung von Mesophasen führen kann.⁵⁵ Die damals untersuchte Substanz bestand aus einer Benzo-15-Krone-5-Einheit, welche am Aromaten langkettige Substituenten trug. Nach Zugabe von Natriumsalzen bilden sich durch Zusammenlagerung von fünf bis sechs Molekülen scheibenförmige Assoziate, die kolumnare Phasen bilden können (Abbildung 13).

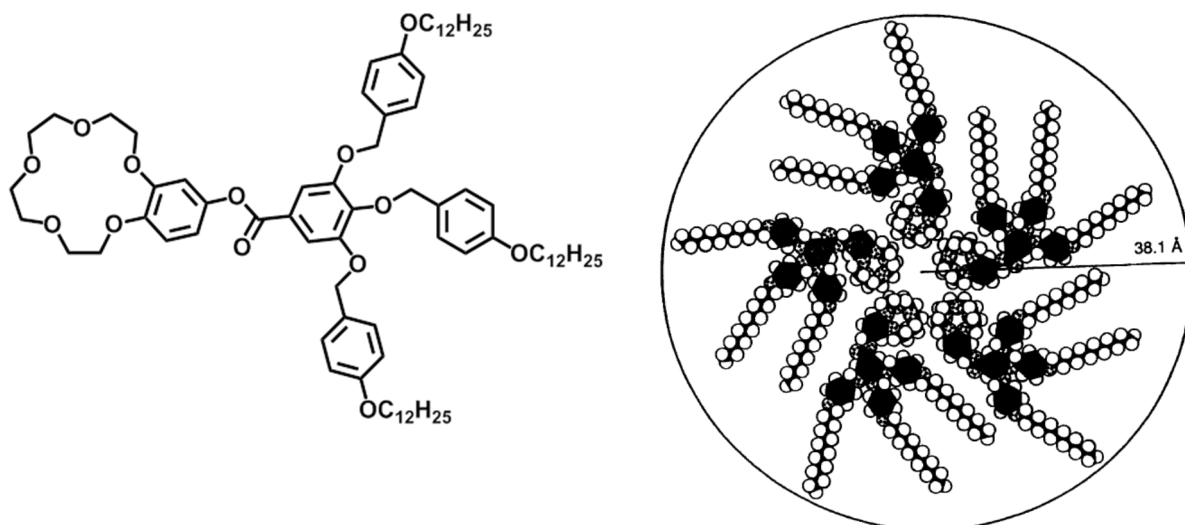


Abbildung 13: Durch Zusammenlagerung von fünf Kronenether-Derivaten bildet sich ein scheibenförmiges Assoziat, welches kolumnare Phasen bilden kann.⁵⁵

Das Resultat sind Kolonnen, in deren Zentrum mehrere komplexierte Kronenether-Einheiten direkt nebeneinander lokalisiert sind. Es wurde vermutet, dass eine solche kolumnare Struktur eine starke Anisotropie bezüglich der Migration der Na^+ Kationen aufweisen müsste, wobei die zentralen Kronenether-Einheiten als eindimensionaler Kationenkanal im Zentrum der Kolonnen fungieren sollten. Über eine anisotrope ionische Leitfähigkeit wurde allerdings nie berichtet.

Anhand eines sehr ähnlichen Systems konnten Beginn *et al.* im Jahr 2000 zeigen, dass die Kolonnenzentren aus mehreren Kronenethern in der Tat eine gewisse Permeabilität für verschiedene Salze aufweisen.^{56,57} Durch das Einbringen polymerisierbarer Seitenketten konnten dünne Membranen hergestellt werden. Abhängig von der Orientierung der Kolonnen mit den zentralen Kronenetherkanälen konnte ein Ionentransfer durch die Membran nachgewiesen werden, allerdings war die Selektivität für bestimmte Ionensorten nicht sehr stark ausgeprägt. Da die Kanäle aus Aggregaten mehrerer Kronenether bestanden, konnten sich diese flexibel räumlich anpassen und so auch den Transfer großer Kationen und Anionen ermöglichen.

Der strukturellen Vielfalt diskotischer Mesogene sind grundlegend keine Grenzen gesetzt. Flache aromatische Systeme liefern intuitiv die passende Gestalt für den Aufbau scheibenförmiger Mesogene. In Kapitel 1.2 wurden bereits die bekanntesten aromatischen Kerne für die Synthese von Mesogenen mit kolumnaren Phasen vorgestellt. Durch die Kombination der für den elektronischen Ladungstransport verantwortlichen Aromaten mit Kronenether-Einheiten in einem Mesogen entsteht ein neues Konzept. Hierbei lassen sich die speziellen physikalischen Eigenschaften von Kronenethern mit denen halbleitender diskotischer Flüssigkristalle in einem Material vereinen. Die meist starke Änderung der Phasenbreite durch Koordination von Ionen in flüssigkristallinen Kronenethern muss direkt mit der Packung der Mesogene in der Phase verknüpft sein. Hierdurch entsteht die Möglichkeit, die Struktur und damit die Eigenschaften der Flüssigkristallphasen zu beeinflussen, ohne die Mesogene direkt zu verändern. Die entstehenden „Hybridmaterialien“ bieten einen neuen Ansatz zur Steuerung der Halbleitereigenschaften eines kolumnaren Materials durch externe chemische Stimuli.

In den vergangenen drei Jahren wurden von Kaller *et al.* erstmals Mesogene hergestellt, welche aus zwei aromatischen Triphenylen-Kernen bestehen, die durch einen zentral liegenden Kronenether verknüpft sind (Abbildung 14).⁵⁸⁻⁶¹

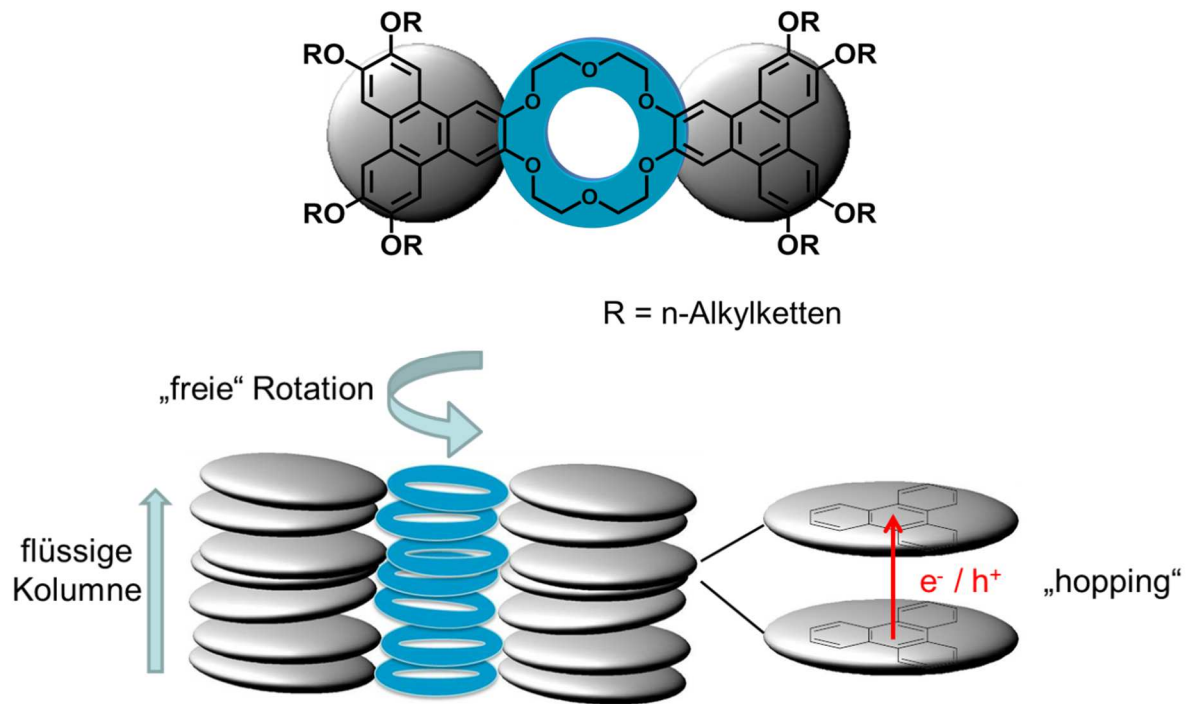


Abbildung 14: Zweikerniger flüssigkristalliner Kronenether. Zwei Triphenylen-Einheiten (grau) sind durch einen zentralen Kronenether (18-Krone-6) (blau) verknüpft. Beide Triphenylen-Einheiten tragen lange Alkoxy-Seitenketten. Bei entsprechender Nanosegregation kann eine Kolumne mit zwei Transportkanälen für elektronische Ladungsträger entstehen.

Diese neuartigen zweikernigen Mesogene bilden in der Tat kolumnare Phasen und stellen hinsichtlich des oben erwähnten Konzepts ein hochgradig variables Modellsystem dar. Die intrakolumnare Packung der zweikernigen Mesogene sowie ihre elektronischen und ionischen Transporteigenschaften sind bislang ungeklärt. Bei entsprechender Nanosegregation in der Flüssigkristallphase könnten hier durch die gestapelten Triphenylene Kolumnen mit zwei Transportkanälen für elektronische Ladungsträger ausgebildet werden. Erste Hinweise auf die gezeigte Stapelanordnung (Abbildung 14) konnten durch Röntgenuntersuchungen an Einkristallen einiger einfacher aromatisch substituierter Kronenether gefunden werden, welche in der Syntheseroute der zweikernigen Mesogene als Vorläufermoleküle auftraten.⁵⁸ Sollte die Stapelung der Triphenylene in den kolumnaren Phasen nachgewiesen werden können, böten die neuen Mesogene die einzigartige Möglichkeit, durch Veränderung des zentralen Kronenethers (18-Krone-6, 15-Krone-5 oder 12-Krone-4) nicht nur die Struktur sondern auch die Ladungstransporteigenschaften des kolumnaren Materials zu beeinflussen, ohne die für den Transport verantwortlichen π -Systeme der Triphenylene direkt zu modifizieren.

Durch Kombination der verschiedenen diskotischen Kronenethermesogene mit unterschiedlichen Salzen im Verhältnis 1:1 wurde ebenfalls eine Reihe flüssigkristalliner Komplexe hergestellt.⁵⁸⁻⁶⁰ Die Kationen Li^+ und K^+ wurden passend zur entsprechenden Kronenethergröße (12-Krone-4, 18-Krone-6) ausgewählt, während das zugehörige Anion größere Variationsmöglichkeiten bot.

Für die homologen der $\text{KX}[18\text{-Krone-6}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{BF}_4$) Reihe konnte bereits ein interessanter Trend festgestellt werden: Während die kleinen, harten Anionen Fluorid und Chlorid nahezu keinen Einfluss auf die Phasenbreite zeigen, führt die Verwendung von größeren, weicheren Anionen von Bromid über Tetrafluoroborat zu Iodid oder Thiocyanat zu einer stetigen Verbreiterung der kolumnaren Phase. Zum Beispiel zeigt das

18-Krone-6-Derivat mit C12 Seitenketten im Vergleich zu seinen Homologen mit 12 K die breiteste Flüssigkristallphase (siehe auch Kapitel 5.2.2). Durch die Koordination von KSCN kann die Phasenbreite auf 131 K extrem gesteigert werden. Nicht nur die Verbreiterung sondern auch die Induktion von Flüssigkristallphasen konnte beobachtet werden. Das C8 Homologe des 18-Krone-6-Derivats verfügt ohne komplexierte Ionen nur über eine kristalline Phase. Sein KSCN-Komplex dagegen zeigt eine 170 K breite kolumnare Mesophase.⁵⁹ Weiterhin konnte mittels ^1H und ^{13}C NMR Studien in Lösung gezeigt werden, dass sowohl die Kronenetherprotonen als auch die $-\text{OCH}_2-$ Protonen der Seitenketten durch die Komplexbildung beeinflusst werden. Während die Verwendung von harten Anionen kaum eine Veränderung des Spektrums zur Folge hatte, konnten klare Signalverschiebungen bei weichen Anionen wie Iodid oder verbrückenden Anionen wie Thiocyanat festgestellt werden. Durch die enge Bindung des Anions an den Komplex konnte die Verschiebung der Protonensignale erklärt werden.^{59,62} Diese Ausbildung von eng gebundenen Ionenpaaren im Mesogenkomplex kann auch die große Stabilisierung der kolumnaren Phase erklären. Hierbei sind die zusätzlich zur Verfügung stehenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Mesogenen bei der Ausbildung der Kolumnen in der Mesophase hilfreich.

Neben der starken Stabilisierung der Phase konnten auch leichte Veränderungen in der Phasensymmetrie beobachtet werden. Während die Homologen der unkomplexierten, nicht-gewinkelten 18-Krone-6 Mesogene kolumnar rechtwinklige Phasen mit $c2mm$ Symmetrie bevorzugen, konnten für die KI- und KSCN-Komplexe entsprechend verstärkt rechtwinklige Phasen mit $p2mg$ oder $p2gg$ Symmetrie nachgewiesen werden.

Für die Homologen der kleineren 12-Krone-4-Derivate wurden ausschließlich die LiI-Komplexe synthetisiert. Allgemein konnte auch hier eine starke Verbreiterung der Flüssigkristallphase beobachtet werden, wobei die Phasensymmetrie unverändert hexagonal ($p6mm$) blieb.⁶⁰ Während die Komplexe der 18-Krone-6-Mesogene alle unterhalb von 250°C in die isotrope Phase übergehen, fand für die Homologen der LiI[12-Krone-4] Komplexe vor der Zersetzung kein Übergang in die isotrope Schmelze statt.

Die Flüssigkristallphasen der Ionenkomplexe könnten nicht nur veränderte elektronische sondern auch interessante ionische Transporteigenschaften aufweisen. Wie in den oben erwähnten Beispielen wäre hier ebenfalls die Ausbildung geordneter röhrenartiger Kronenetherstapel denkbar, welche als Transportkanäle für Kationen dienen könnten (Abbildung 15).

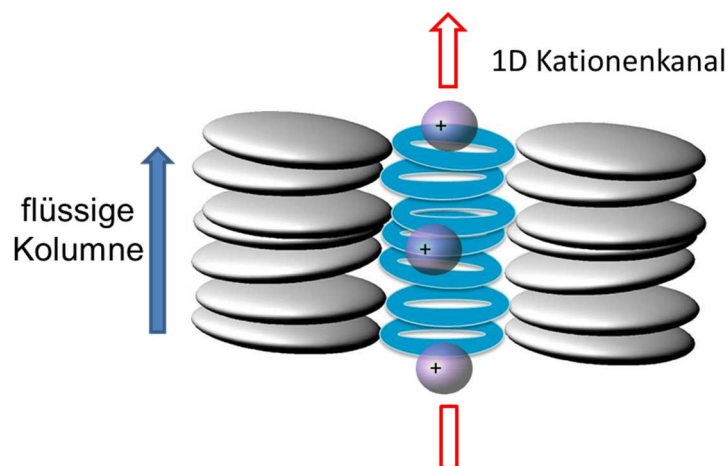


Abbildung 15: Flüssige Kolumne aus zweikernigen flüssigkristallinen Kronenethern. Durch die geordneten Kronenetherstapel könnten eindimensionale Transportkanäle für Kationen entstehen.

Der anisotrope Ionentransport in smektischen Phasen ist bereits nachgewiesen worden.^{63,64} In smektischen Flüssigkristallphasen aus Mesogenen mit Polyethylenoxid (PEO) basierten Seitenketten sind Li^+ Kationen parallel zur zweidimensionalen Schichtstruktur wesentlich beweglicher als senkrecht zu den Schichten. Ein analoges Verhalten konnte von Germer *et al.* für die Beweglichkeit von Protonen in smektischen Flüssigkristallen mit terminalen Diol-Gruppen nachgewiesen werden.⁶⁵

Über tatsächlich eindimensionalen Ionentransport im Kolumnenzentrum flüssigkristalliner Phasen wurde zum ersten Mal 2004 von Yoshio *et al.* berichtet.⁶⁶ Hierbei wurde die kolumnare Phase eines ionischen Flüssigkristalls untersucht, der sich aus scheibenförmigen Molekülassoziaten aus mehreren keilförmigen Molekülen zusammensetzt (Abbildung 16). Die ionische Kopfgruppe im Zentrum der Kolumnen ist ein Imidazolium-tetrafluorborat. Die Anisotropie des Ionentransports entlang der Kolumnen von etwa $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 100$ wurde mittels Impedanzmessungen an durch Scheren orientierten Proben nachgewiesen (Abbildung 16).

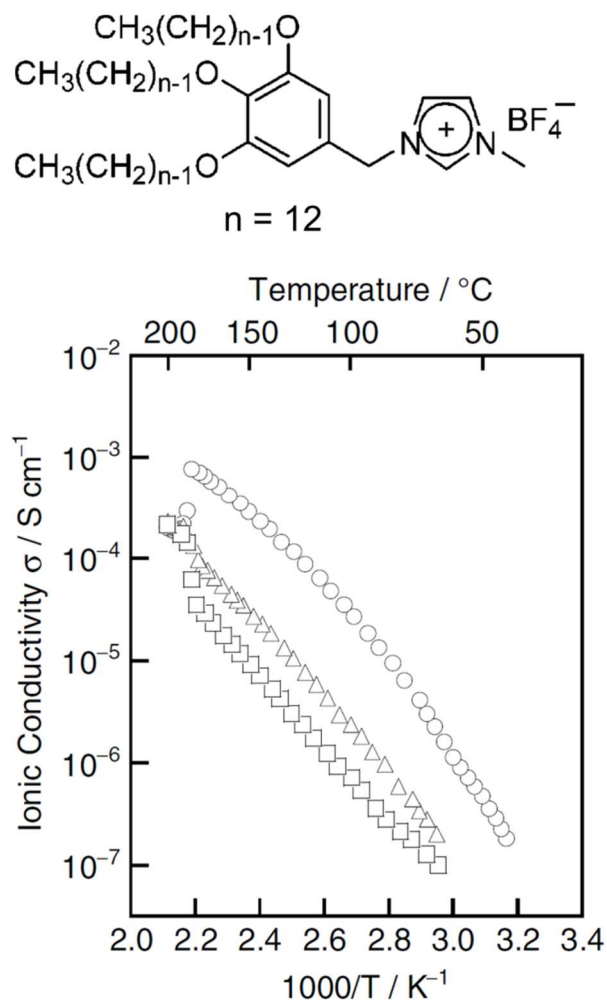


Abbildung 16: Ionische DC-Leitfähigkeit der kolumnaren Phase aufgebaut aus Assoziaten keilförmiger Imidazolium-Derivate parallel (○) und senkrecht (□) zu den Kolumnen. (Δ) zeigt die Leitfähigkeit einer unorientierten Probe. Die Anisotropie beträgt etwa $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 100$ über den gesamten Temperaturbereich.⁶⁶

Die bewegliche Spezies war hier das Tetrafluorboratanion.

Allgemein bieten die neuen „Hybridmaterialien“, basierend auf zweikernigen flüssigkristallinen Kronenethern, ein neues hochinteressantes Gebiet für zukünftige Forschung und sind Gegenstand dieser Arbeit.

2 Zielsetzung

Die Tatsache, dass kolumnare Phasen diskotischer Flüssigkristalle quasi eindimensionale Halbleiter darstellen, ist erst seit etwa zwanzig Jahren bekannt. Trotz intensiver Forschung in den letzten Jahren auf diesem Gebiet ist das gezielte Design diskotischer Mesogene zugeschnitten für die Anwendung in der organischen Elektronik, immer noch eine große Herausforderung. Minimale Veränderungen der Molekülstruktur können die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der kolumnaren Phase maßgeblich beeinflussen. Daher ist die Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen anhand passender Modellsysteme von großer Wichtigkeit, um den Einfluss molekularer Parameter auf die Materialeigenschaften kolumnarer Systeme besser verstehen zu können.

Die Zielsetzung der Arbeit war es, zweikernige flüssigkristalline Kronenether auf ihre strukturkorrelierten elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Die zentrale Fragestellung befasst sich mit der Auswirkung molekularer Parameter wie Flexibilität, Geometrie, Länge der Seitenketten und Koordination von Ionen auf die Eigenschaften der verschiedenen Phasen. Hierbei standen die Phasenstruktur und Phasenbreite sowie der Transport elektronischer und ionischer Ladungsträger durch das kolumnare Material im Mittelpunkt. Die Aufgaben lassen sich in die folgenden Punkte gliedern:

- Auswahl einer geeigneten Reihe von flüssigkristallinen Kronenethern und ihrer Ionenkomplexe für systematische Untersuchungen. Die Auswirkungen molekularer Parameter wie Flexibilität, Geometrie, Länge der Seitenketten und Koordination von Ionen auf Struktur und Ladungstransport der kolumnaren Phasen sollten anhand der ausgewählten Mesogene erarbeitet werden.
-
- Aufklärung der inter- und intrakolumnaren Struktur der Flüssigkristall- und Festkörperphasen der ausgewählten Mesogene. Die charakteristischen Texturen sollten mittels Polarisationsmikroskopie, die genaue Phasenstrukturen mit Hilfe von Röntgenstreuung an orientierten Domänen analysiert werden.
- Erstellung eines Aufbaus zur temperaturabhängigen Messung der Photoleitfähigkeit. Die Methode sollte zur schnellen und einfachen Überprüfung der Halbleitereigenschaften der verschiedenen Phasen der Mesogene dienen.
- Detaillierte Untersuchungen zur temperaturabhängigen Photoleitfähigkeit. Alle Phasen der ausgewählten Mesogene sollten mit Hilfe des entwickelten Aufbaus hinsichtlich des elektronischen Ladungstransports entlang der orientierten Kolumnen untersucht und mit gut bekannten Referenzsubstanzen verglichen werden.
- Quantitative Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit parallel und senkrecht zu den Kolumnen mit Hilfe eines organischen Feldeffekttransistors. Hierfür sollte eine geeignete Orientierungsmethode für die Materialien auf den verwendeten Messelektroden etabliert und erneut ein Vergleich mit Referenzsubstanzen aufgestellt werden.
- Diskussion der Strukturvariation der Phasen als Folge der veränderten molekularen Flexibilität, der molekularen Geometrie, der Länge der Seitenketten und des Zusatzes von Ionen zu den einzelnen Mesogenen.

- Diskussion der Zusammenhänge zwischen Ladungsträgerbeweglichkeit und Struktur der Phasen. Es sollte ein Modell zur Erklärung der gefundenen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen vorgeschlagen werden.
- Untersuchung der ionischen Leitfähigkeit der kolumnaren Phasen der flüssigkristallinen Komplexe. Mittels Impedanzspektroskopie sollte auch hier sowohl die Anisotropie des Ionentransports als auch der Einfluss der molekularen Flexibilität, der Länge der Seitenketten und der Ionensorte untersucht werden.
- Diskussion des Ionentransports in den kolumnaren Phasen insbesondere im Hinblick auf die Existenz von eindimensionalen Ionenkanälen entlang der Kolumnen.

Während der Anfertigung der Arbeit wurden zwei weitere Seitenaspekte näher untersucht. Beide Punkte waren nur indirekt in die zentrale Aufgabenstellung einzugliedern, sie wurden allerdings als interessante Ergänzungen betrachtet und daher etwas intensiver bearbeitet. Im ersten Fall wurden die störend auftretenden Entnetzungs- und Elektromigrationseffekte während der Transistormessungen systematisch untersucht.

Im zweiten Fall wurde anhand einer ausgewählten Substanz der Einfluss von modifizierten Grenzflächen durch selbstorganisierte Monoschichten (SAM = self assembled monolayer) auf der Substratoberfläche und der Einfluss von Top-Kontakten auf die Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit im Feldeffekttransistor überprüft.

Die nähere Beschreibung dieser beiden Unterpunkte ist im Abschnitt „Methodische Arbeiten“ in den Kapiteln 4.2 und 4.3 zu finden.

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird die Auswahl der untersuchten Substanzen für die folgenden systematischen Untersuchungen vorgestellt. Weiterhin werden die verwendeten Messmethoden detailliert beschrieben die hierdurch zugänglichen Größen einzeln erklärt.

3.1 Zweikernige flüssigkristalline Kronenether

Im Folgenden werden die ausgewählten Materialien für die Untersuchungen in dieser Arbeit vorgestellt.

Es stand eine ganze Reihe von Mesogenen für die anstehenden Untersuchungen zur Verfügung. Alle Moleküle wurden in der Arbeitsgruppe Laschat von Martin Kaller an der Universität Stuttgart synthetisiert.⁵⁸⁻⁶¹ In allen Derivaten sind zwei Triphenylen-Einheiten über den zentralen Kronenether verknüpft. Es sollte der Einfluss der molekularen Flexibilität und der molekularen Geometrie sowie der Länge der Seitenketten und der Koordination von Ionen auf Struktur und Ladungstransport der kolumnaren Phasen untersucht werden. Hierbei sollten allerdings die beiden Triphenylen-Einheiten nicht direkt verändert werden, um den Vergleich mit den einkernigen HAT-Derivaten zu ermöglichen.

Zum einen wurden nicht-gewinkelte Derivate mit verschiedenen großen zentralen Kronenethern (18-Krone-6 und 12-Krone-4) ausgesucht. Die größere 18-Krone-6-Einheit erhöht die molekulare Flexibilität des Mesogens. Zum anderen wurden ein gewinkeltes 18-Krone-6- und 15-Krone-5-Derivat zur Reihe hinzugefügt (Abbildung 17).

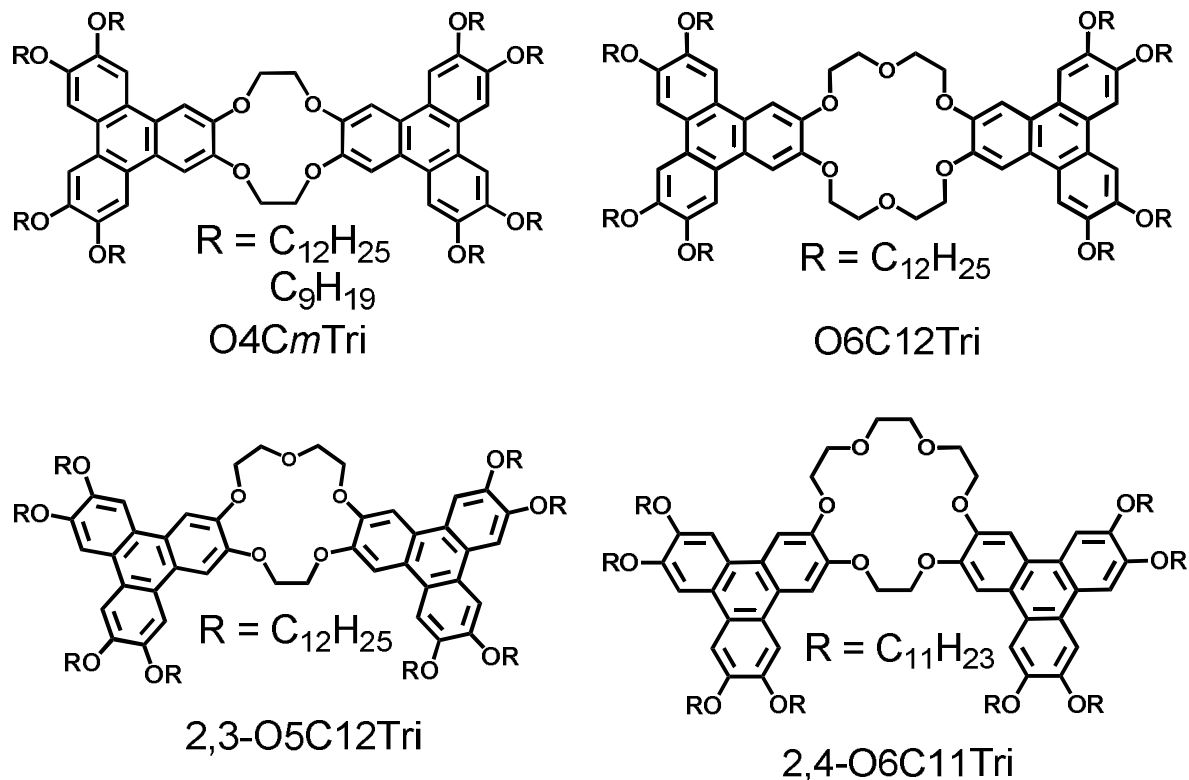


Abbildung 17: Untersuchte flüssigkristalline Kronenether basierend auf zentralen 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6-Einheiten. Der Kronenether verknüpft jeweils zwei aromatische Triphenylen-Einheiten, welche wiederum an längere gesättigte $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ Seitenketten gebunden sind (das gewinkelte 18-Krone-6-Derivat trägt $-\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$ Seitenketten).

Beim Vergleich des nicht-gewinkelten und des gewinkelten 18-Krone-6-Derivats ist die einzige Veränderung durch die unterschiedliche relative Positionierung der beiden Triphenylen-Einheiten am Kronenether gegeben. Alle weiteren Parameter bleiben erhalten. Das 15-Krone-5-Derivat ist ebenfalls gewinkelt, allerdings ist hier zusätzlich die molekulare Flexibilität im Vergleich zum gewinkelten 18-Krone-6-Derivat herabgesetzt. Lateral sind in allen Derivaten die Triphenylene über eine Etherbindung an jeweils vier gesättigte Dodecyl (C_{12}) Seitenketten gebunden. Für das gewinkelte 18-Krone-6-Derivat stand nur das Homologe mit Undecyl (C_{11}) Seitenketten zur Verfügung. Um den Einfluss der Seitenketten zu untersuchen, wurde exemplarisch das 12-Krone-4-Derivat nicht nur mit C_{12} Seitenketten, sondern auch mit C_9 Seitenketten ausgewählt.

Die Benennung erfolgt allgemein gemäß $x,y\text{-O}_n\text{C}_m\text{Tri}$, wobei n für die Anzahl der Sauerstoffatome im Kronenether, m für die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Seitenketten und Tri abkürzend für Triphenylen steht. Weiterhin werden die Sauerstoffatome zwischen den beiden Bindungspositionen der Triphenylene am Kronenether gezählt und als x,y -Präfix vorangestellt. Im Falle der nicht-gewinkelten Derivate und des 15-Krone-5-Derivats wäre die vollständige Benennung also 2,2-O4C12Tri, 3,3-O6C12Tri und 2,3-O5C12Tri, allerdings wird aus Vereinfachungsgründen der x,y -Präfix nur bei den gewinkelten Derivaten, bei welchen sich x und y voneinander unterscheiden, beigelegt.

3.2 Ionenkomplexe der zweikernigen flüssigkristallinen Kronenether

Für die Untersuchungen stand ebenfalls eine Reihe verschiedener Ionenkomplexe der nicht-gewinkelten flüssigkristallinen Kronenether zur Verfügung.⁵⁸⁻⁶⁰ Es sollte der Einfluss des Anions, der Länge der Seitenketten und der Größe des Kronenethers auf Struktur und elektronischen sowie ionischen Ladungstransport untersucht werden.

Für die 12-Krone-4-Derivate standen nur die LiI-Komplexe zu Verfügung, wobei für die 18-Krone-6-Derivate mehrere Anionen zur Auswahl standen. Es wurden KI-, KSCN- und KBF₄-Komplexe ausgewählt, um den Einfluss des Anions zu untersuchen (Abbildung 18).

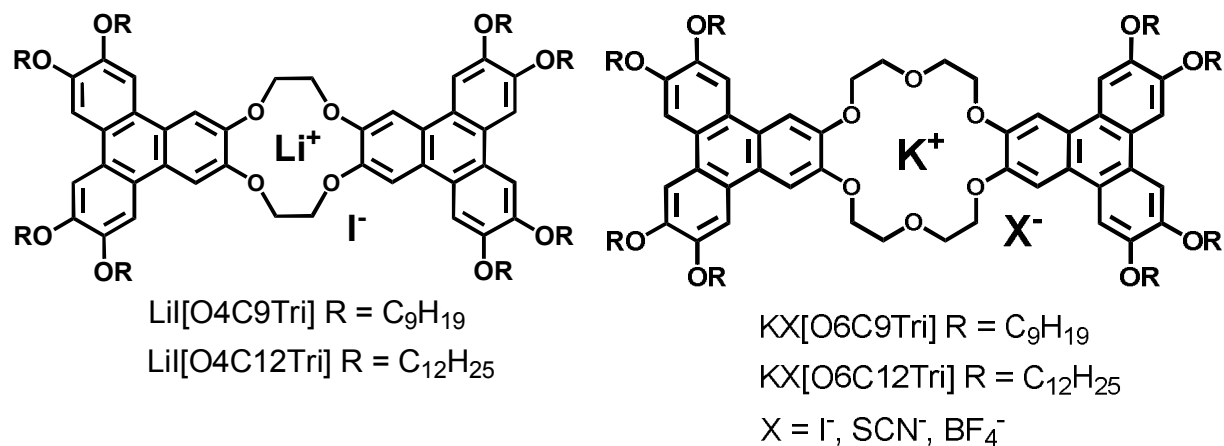


Abbildung 18: Lithiumiodid-Komplexe der 12-Krone-4 und Kalium-Komplexe der nicht-gewinkelten 18-Krone-6-Derivate mit Iodid, Thiocyanat und Tetrafluorborat als Gegenionen. Beide Komplexsorten standen mit verschieden langen Seitenketten (-OC₉H₁₉ und -OC₁₂H₂₅) zur Verfügung.

Um den Einfluss der Kronenethergröße zu studieren, konnte der KI-Komplex des 18-Krone-6-Derivats mit dem LiI-Komplex des 12-Krone-4-Derivats mit identischen Dodecyl (C12) Seitenketten verglichen werden. Für beide Komplexsorten wurden jeweils zwei Homologe mit verschieden langen Seitenketten (C12 und C9) ausgewählt, um den Einfluss der Seitenketten auf den Ionentransport zu untersuchen.

Die Benennung der Komplexe erfolgt über AX[OnCmTri], wobei AX für das komplexierte Salz mit A = Anion und X = Kation steht, während in eckigen Klammern dahinter das Wirtsmaterial, also der verwendete flüssigkristalline Kronenether, aufgeführt ist.

Alle Variationsmöglichkeiten innerhalb der ausgewählten Reihe von Mesogenen sind in Abbildung 19 zusammenfassend dargestellt.

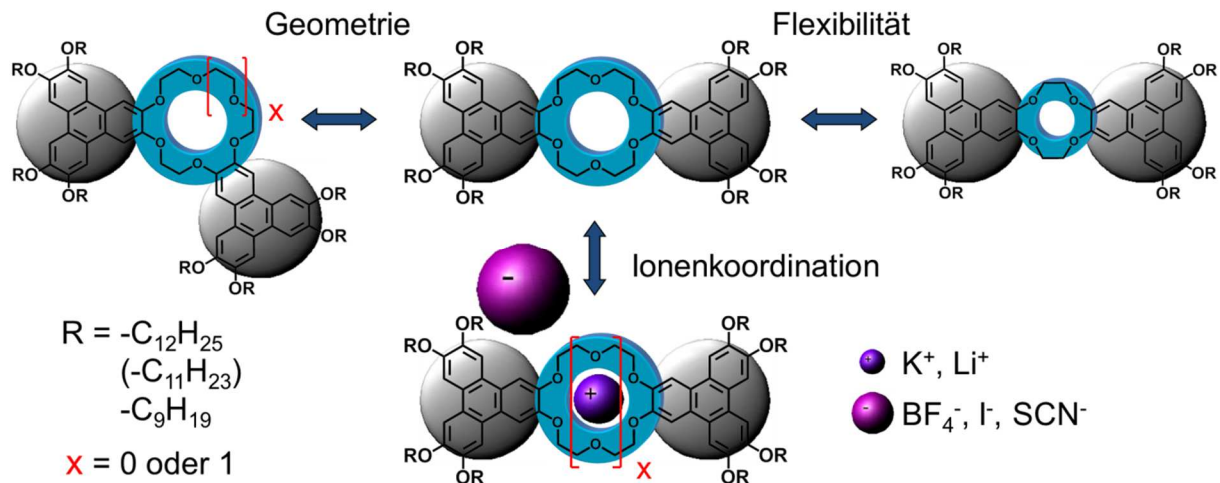


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Variationsmöglichkeiten innerhalb der ausgewählten Reihe an Mesogenen. Der Kronenether ist zur Verdeutlichung blau hinterlegt, während die Triphenylene durch graue Scheiben hervorgehoben wurden. Ausgehend von O6C12Tri (oben, Mitte) kann die molekulare Flexibilität durch Verringerung der Kronenethergröße (O4C12Tri) herabgesetzt werden. Die molekulare Geometrie lässt sich durch Abwinkeln des Mesogens verändern (2,4-O6C11Tri). Durch Koordination von Ionen entstehen Mesogenkomplexe.

In Abbildung 19 wird die enorme Vielfalt des ausgewählten Systems sichtbar. Es sind insgesamt vier verschiedene Möglichkeiten gegeben, wichtige molekulare Parameter zu variieren, ohne eine direkte andderung der Triphenylene vorzunehmen:

- die molekulare Flexibilität,
- die molekulare Geometrie,
- die Länge der Seitenketten,
- die Koordination von Ionen.

Die vorliegende Arbeit ist daher auch nach den genannten Kategorien gegliedert. Zunächst werden in Kapitel 0 der Aufbau eines Experiments zur Messung der Photoleitfähigkeit sowie Elektromigrationseffekte bei Transistormessungen beschrieben. Im Anschluss in Kapitel 0 werden die oben genannten Einflüsse der molekularen Flexibilität (5.2), der molekularen Geometrie (5.3), der Länge der Seitenketten (5.4) und der Koordination von Ionen (5.5) nacheinander detailliert bearbeitet.

Wie bereits oben erwähnt, wurden alle hier untersuchten Substanzen von M. Kaller (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Arbeitsgruppe Prof. Laschat) synthetisiert. Die Phasensequenzen wurden bereits mittels DSC (DSC = differential scanning calorimetry) und POM (POM = polarizing optical microscopy) vorläufig bestimmt. Erste Untersuchungen zur Struktur der flüssigkristallinen Phasen mittels Röntgenstreuung an unorientierten Proben wurden unternommen.⁵⁹⁻⁶¹ Bislang ungeklärt sind die intrakolumnare Packung der Mesogene in den Flüssigkristallphasen, die Struktur der Festkörper sowie die elektronischen und ionischen Transporteigenschaften in den verschiedenen Phasen.

3.3 Strukturuntersuchungen

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, welche zur Aufklärung der Phasenstruktur der flüssigkristallinen Kronenether verwendet wurden.

3.3.1 Polarisationsmikroskopie

Eine der charakteristischsten Eigenschaften von Flüssigkristallen im Allgemeinen ist die optische Doppelbrechung, die auch bei den meisten kristallinen Festkörpern zu beobachten ist. Die Grundlage liegt in der richtungsabhängigen Polarisierbarkeit des Materials. Daher dient die Polarisationsmikroskopie als gängigste und älteste Methode zur Charakterisierung von Flüssigkristallphasen.⁶⁷ Das Polarisationsmikroskop unterscheidet sich von einem normalen Lichtmikroskop durch zwei in den Strahlengang eingebrachte Polarisationsfilter, dem sogenannten Polarisator und dem Analysator. Die Polarisationsrichtungen der beiden Filter stehen im rechten Winkel zueinander, wobei man allgemein von gekreuzten Polarisatoren spricht. Zwischen den Filtern ist ein beheizbarer und drehbarer Proben Tisch eingebracht. Befindet sich eine optisch isotrope Probe in der Probenkammer, so erscheint das Bild für das Auge vollständig schwarz, da das durch den Polarisator linear polarisierte Licht (elektrischer Feldvektor schwingt ausschließlich in einer Ebene) den Analysator mit um 90° verdrehter Polarisationsrichtung nicht passieren kann. Abbildung 20 zeigt schematisch den Strahlengang im Polarisationsmikroskop.

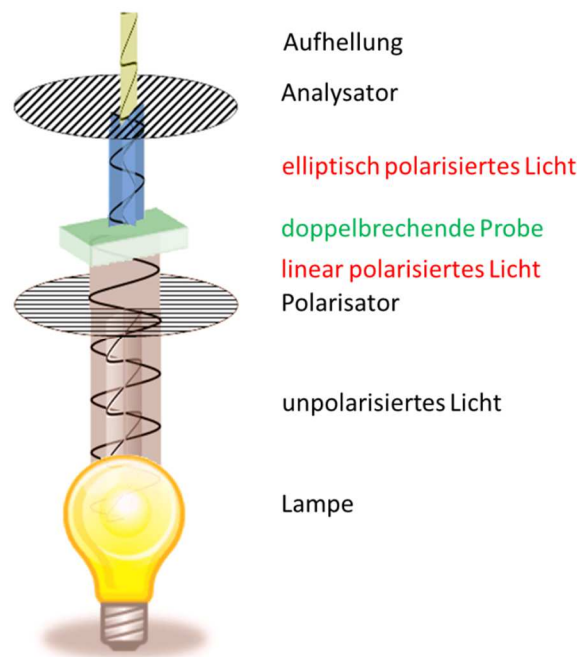


Abbildung 20: Strahlengang im Polarisationsmikroskop. Am Polarisator entsteht linear polarisiertes Licht. Beim Durchlauf des linear polarisierten Lichts durch eine doppelbrechende, anisotrope Probe (z.B. Flüssigkristall) entsteht elliptisch polarisiertes Licht, wodurch ein Teil des Lichts den Analysator passieren kann.⁶⁸

Befindet sich dagegen ein optisch doppelbrechendes Material (wie eine kolumnare Flüssigkristallphase) im Strahlengang zwischen den gekreuzten Polarisatoren, so ist eine Aufhellung zu erkennen. Bei uniaxialen Systemen, wie der kolumnar hexagonalen Phase (vgl. Abbildung 3) verläuft die optische Achse parallel zu den Kolumnen und zum Direktor \hat{n} . Die Polarisierbarkeit senkrecht zur optischen Achse ist in kolumnaren Systemen in der Regel

wesentlich höher als parallel dazu. Hierdurch kommt es zu Unterschieden in der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts und damit zu zwei verschiedenen Brechungsindices n_{\parallel} parallel und n_{\perp} senkrecht zur optischen Achse der Phase. Die Doppelbrechung ergibt sich als $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Kolumnare Flüssigkristalle sind, den beschriebenen Unterschieden in der Polarisierbarkeit zur Folge, optisch negative Materialien ($n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$).

Verläuft der Wellenvektor \vec{k} des Lichts (Ausbreitungsrichtung) parallel zur optischen Achse der kolumnar hexagonalen Phase, so erscheint die Probe vollständig dunkel (Abbildung 21 a).

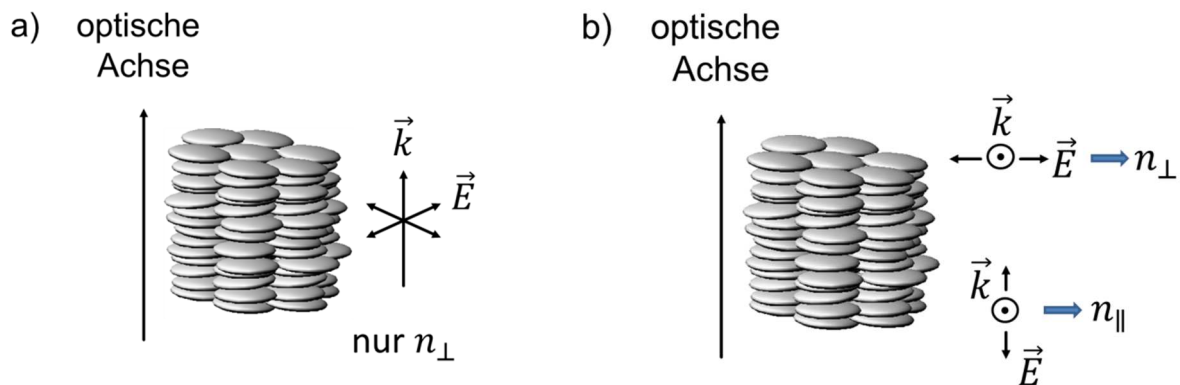


Abbildung 21: Eine kolumnar hexagonale Flüssigkristallphase unter dem Polarisationsmikroskop. a) zeigt die homöotrope Orientierung, in welcher die Ausbreitungsrichtung des Lichts \vec{k} parallel zur optischen Achse verläuft. b) zeigt die planare Orientierung, in welcher \vec{k} senkrecht auf der optischen Achse steht. \vec{E} ist die Schwingungsrichtung des elektrischen Feldvektors des linear polarisierten Lichts.

Der elektrische Feldvektor des Lichts \vec{E} schwingt stets senkrecht zur optischen Achse, wodurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts ausschließlich durch n_{\perp} bestimmt wird. Dies kann in makroskopisch homöotrop orientierten Proben beobachtet werden (Abbildung 22 a). In dieser Orientierung existiert demnach keine Doppelbrechung. Verläuft dagegen die Ausbreitungsrichtung des Lichts senkrecht zur optischen Achse der kolumnar hexagonalen Phase, so existieren zwei Extremfälle (Abbildung 21 b). n_{\perp} bestimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit des linear polarisierten Lichts, wenn der elektrische Feldvektor genau senkrecht zur optischen Achse schwingt (oben). n_{\parallel} dagegen wenn er parallel zur optischen Achse schwingt (unten). Wird eine makroskopisch planar orientierte Probe im Strahlengang um \vec{k} gedreht, so existieren genau zwei Positionen, in welchen die Probe dunkel erscheint (Abbildung 22 b). Diese beiden Positionen entsprechen den gezeigten Extremfällen. In allen weiteren Ausrichtungen der optischen Achse bezüglich der Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors kommt es zu starker Aufhellung. Das linear polarisierte Licht erfährt nun beide Brechungsindices. Da die beiden Teilkomponenten des Lichts verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten aufweisen, kommt es zu einer Phasenverschiebung. Hierdurch entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Trifft das elliptisch polarisierte Licht auf den um 90° verdrehten Analysator, so kann diesen ein gewisser Anteil des Lichts passieren. Maximale Helligkeit ist gegeben, wenn die optische Achse einen Winkel von 45° zu Polarisator und Analysator einschließt (Abbildung 22 c).

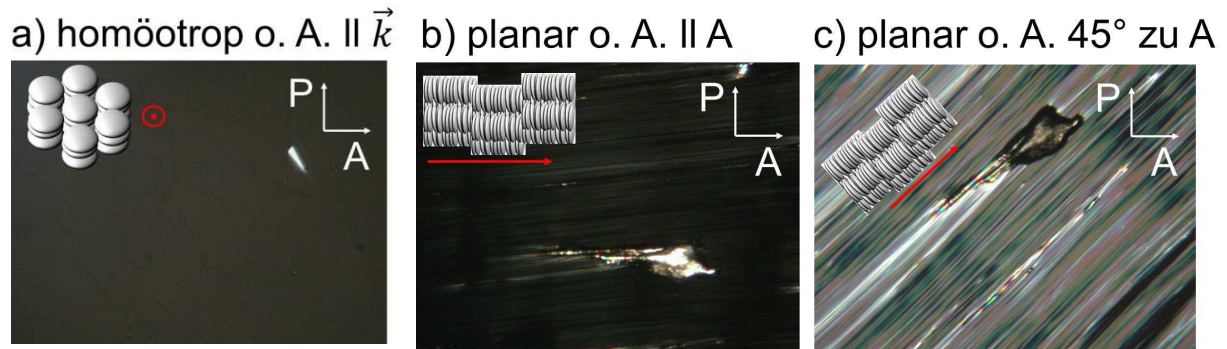


Abbildung 22: Exemplarische Texturen eines kolumnaren Flüssigkristalls zwischen gekreuzten Polarisatoren. a) homöotrope Orientierung, wobei die optische Achse (o. A.) parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts \vec{k} verläuft. b) planare Orientierung mit optischer Achse parallel zum Analysator (A), die Textur erscheint dunkel. c) planare Orientierung mit einem Winkel von 45° zwischen optischer Achse und Analysator bzw. Polarisator.

Die Lichtintensität I beim Austritt aus der Probe ist neben der Probendicke d und der Doppelbrechung Δn auch von der Wellenlänge des Lichts λ abhängig.

$$I \sim \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \right) \quad (3)$$

Für bestimmte Wellenlängen ist daher die Intensität sehr gering, wodurch die Probe nicht nur hell, sondern auch farbig erscheint.

Die Polarisationsmikroskopie eignet sich allgemein sehr gut, um die makroskopische Orientierung des Materials und die Phasenübergänge zu untersuchen. Weiterhin lassen sich die Doppelbrechung, die beiden Brechungsindices sowie der mögliche Neigungswinkel der Mesogene innerhalb der Kolumnen bestimmen. Aufgrund der optischen und elastischen Eigenschaften der Phase und der auftretenden Defekte im Direktorfeld werden für unorientierte Proben phasencharakteristische Texturen erhalten, welche erste Hinweise auf die Struktur der Phase liefern. In dieser Arbeit wurde ausschließlich an einem Polarisationsmikroskop (Olympus-BH2) mit verschiedenen Heizeinheiten gearbeitet. Es bestand die Möglichkeit, die Proben im Transmissionsmodus und im Reflexionsmodus zu untersuchen.

3.3.2 Röntgenstreuung

Die genaue Struktur der verschiedenen Phasen flüssigkristalliner Materialien lässt sich mittels Röntgenbeugung ermitteln. Trifft der monochromatische Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 auf Materie, so wird er an den Elektronen der einzelnen Atome elastisch unter dem Winkel 2θ gestreut (Abbildung 23).

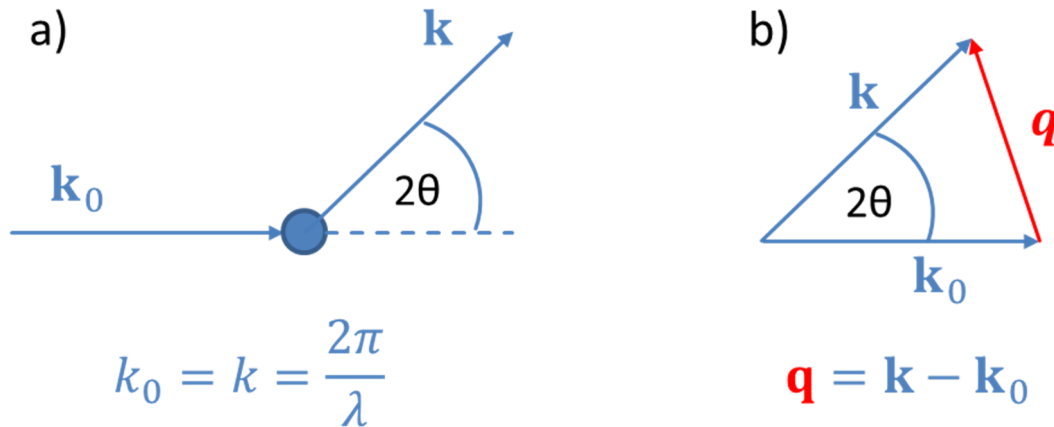


Abbildung 23: a) Elastische Streuung des Röntgenstrahls mit Wellenvektor \mathbf{k}_0 an einem Elektron unter dem Winkel 2θ . \mathbf{k} entspricht dem Wellenvektor der gestreuten Strahlung und ist gleichlang ($|\mathbf{k}| \equiv k$) wie \mathbf{k}_0 . b) Der Streuvektor \mathbf{q} ist die Differenz aus \mathbf{k} und \mathbf{k}_0 .

Der Wellenvektor der gestreuten Strahlung ist \mathbf{k} . Bei elastischer Streuung bleibt die Länge von \mathbf{k} unverändert: $k_0 = k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Der Streuvektor \mathbf{q} ist die Differenz aus \mathbf{k} und \mathbf{k}_0 . Seine Länge lässt sich aus Abbildung 23 direkt zu

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (4)$$

bestimmen. Die gestreuten Wellen aller Elektronen interferieren. Die Elektronendichteverteilung im Molekül bestimmt den Molekülformfaktor $f(\mathbf{q})$, welcher die Interferenzen der an verschiedenen Atomen eines einzelnen Moleküls gestreuten Strahlung beschreibt. In kristallinen Materialien sind die Moleküle in definierten Abständen auf einem Gitter angeordnet. Der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ berücksichtigt dann die Interferenzen der an verschiedenen Molekülen im Gitter gestreuten Strahlung und gibt Aufschluss über die regelmäßigen Abstände und die Symmetrie des Gitters. Die Intensität der gestreuten Strahlung ist dann insgesamt:

$$I(\mathbf{q}) = Nf(\mathbf{q})S(\mathbf{q}) \quad (5)$$

Sie ist direkt abhängig von der Anzahl der Streuzentren (Moleküle) N , dem Molekülformfaktor $f(\mathbf{q})$ und dem Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$.

Der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ von N streuenden Molekülen mit identischem Molekülformfaktor $f(\mathbf{q})$ ergibt sich als Summe der Streuamplituden der Molekülpaare mit den Ortsvektoren \mathbf{r}_j und \mathbf{r}_k .

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \rangle \quad (6)$$

In N Fällen ist $j = k$, wodurch $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k| = 0$ wird. Daraus folgt:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left[N + \sum_{j \neq k} \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \rangle \right] \quad (7)$$

$$S(\mathbf{q}) - 1 = \frac{1}{N} \sum_{j \neq k} \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \rangle \quad (8)$$

Nach Übergang zur Integration über \mathbf{r} in einem Streuvolumen V ergibt sich

$$S(\mathbf{q}) - 1 = N \int_V g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (9)$$

wobei $g(\mathbf{r})$ die sogenannte Paarkorrelationsfunktion ist. Diese Funktion beschreibt, wie oft im zeitlichen Mittel der Molekülabbstand $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$ im Streuvolumen auftritt und ist definiert als die Abweichung der lokalen Teilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ im Abstand r von der mittleren Dichte $\langle \rho \rangle$ als:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\langle \rho \rangle} \quad (10)$$

Der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ ergibt sich nach Gleichung (9) aus der Fourier-Transformation (FT) der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$. Dies ist in Abbildung 24 verdeutlicht.

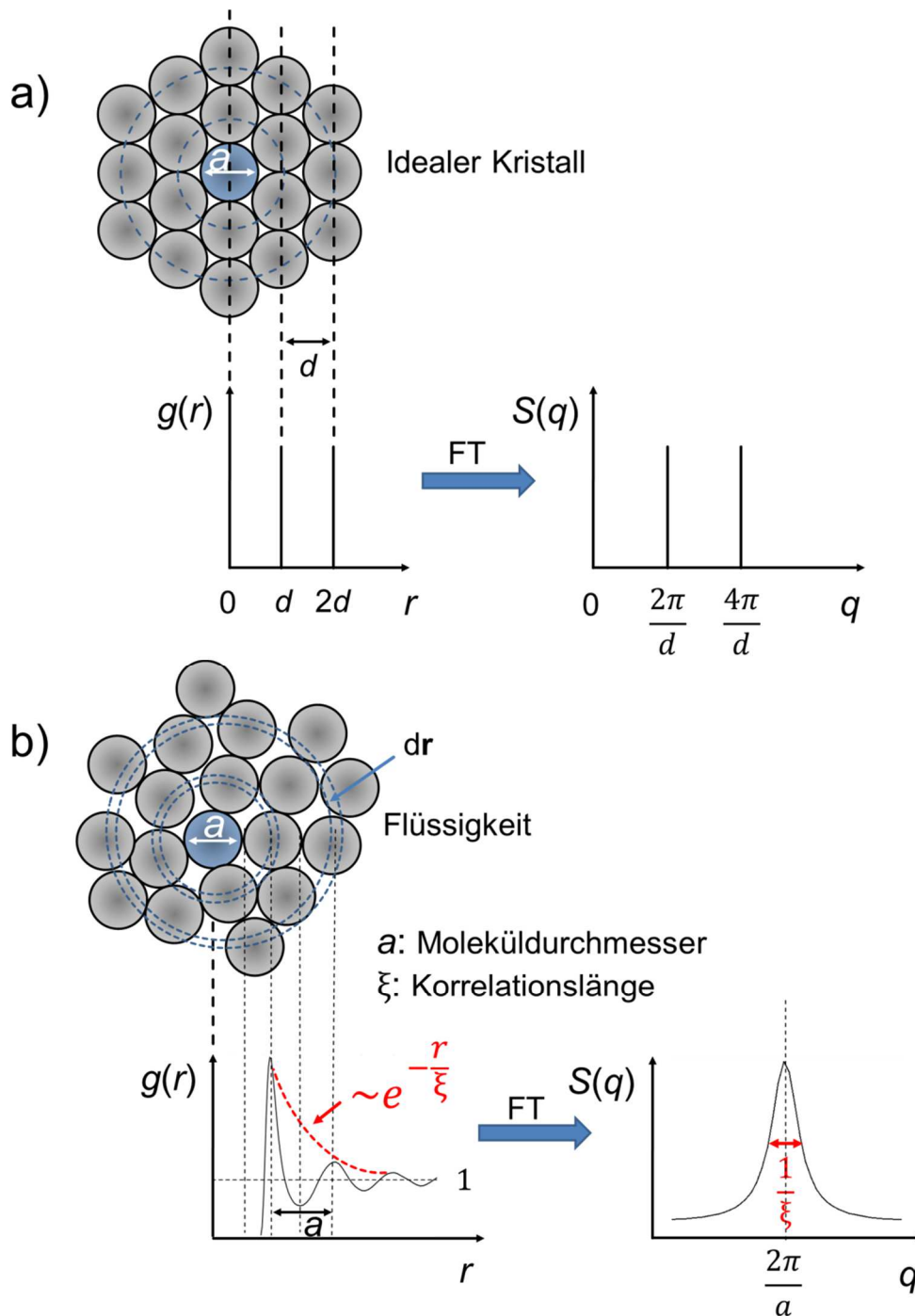


Abbildung 24: Die Fourier-Transformation (FT) der Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ liefert den Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$. Gezeigt sind die beiden Funktionen für den Ausschnitt eines idealen Kristalls (a) und einer Flüssigkeit (b) in schematischer Darstellung. Während im Strukturfaktor des idealen Kristalls scharfe Linien erscheinen, ergeben sich bei Flüssigkeiten breite Peaks. Die Halbwertsbreite der Peaks liefert die Korrelationslänge ξ der zugehörigen Nahordnung.⁶⁹

Wird ein idealer Kristall mit streng periodischer Anordnung der Moleküle betrachtet (Abbildung 24 a), so ist ausgehend vom blau markierten Molekül in horizontaler Richtung in den exakten Abständen $r = d, 2d$ usw., durch die Positionsfernordnung des Kristalls eine stark erhöhte Teilchenzahldichte zu finden. Die Paarkorrelationsfunktion zeigt demnach δ -Funktionen bei den entsprechenden Abständen mit konstanter Intensität. Durch Fourier-Transformation wird der Strukturfaktor erhalten, welcher ebenfalls scharfe Linien bei den

entsprechenden Werten für den Streuvektor $q = \frac{2\pi n}{d}$ aufweist. Mit $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ (siehe Gleichung (4)) folgt direkt die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (11)$$

Wird dagegen eine Flüssigkeit mit einer mittleren Teilchenzahldichte $\langle \rho \rangle$ betrachtet (Abbildung 24 b), so ist hier nur eine Nahordnung der Moleküle zu beobachten. Ausgehend vom blau markierten Molekül sind im Abstand des Moleküldurchmessers a nur in den ersten Koordinationssphären starke Abweichungen zur mittleren Teilchenzahldichte zu erkennen. Mit größerem Abstand r nähert sich diese schnell der mittleren Dichte $\langle \rho \rangle$ an. In der Paarkorrelationsfunktion führt dies zu Maxima bei Vielfachen von a , allerdings nimmt die Intensität proportional zu $e^{-\frac{r}{\xi}}$ schnell ab und geht gegen 1, wobei ξ die Korrelationslänge beschreibt. Im Strukturfaktor ergibt dies eine Lorentzfunktion mit einer Halbwertsbreite, welche umgekehrt proportional zur Korrelationslänge der Nahordnung ist. Das Maximum ist bei $q = \frac{2\pi n}{a}$ zu finden. Das bedeutet: Je schärfer der Reflex, desto höher die Korrelationslänge.

Bei polykristallinen Proben mit unzähligen Domänen, welche eine beliebige räumliche Orientierung aufweisen, führt jede Netzebenenschar im zweidimensionalen Diffraktogramm $I(\theta, \chi)$ zu einer kreisförmigen azimuthalen Intensitätsverteilungen in χ . Die Radien der Kreise geben Auskunft über den Streuwinkel θ und über den zugehörigen Netzebenenabstand d (siehe Gleichung (11)), der Azimuthwinkel χ dagegen liefert Information über die räumliche Orientierung der Netzebenenschar. In polykristallinen Proben sind jedoch alle möglichen Orientierungen aller Netzebenenscharen in den verschiedenen Domänen vorhanden, wodurch ein vollständiger Kreis erscheint (Abbildung 25).

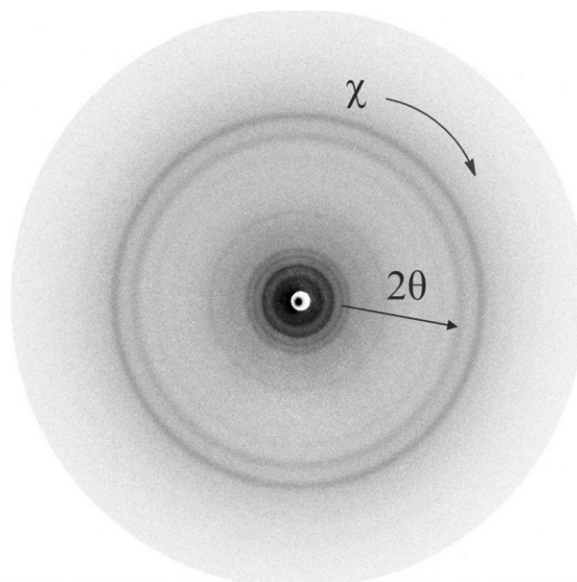


Abbildung 25: Zweidimensionales Diffraktogramm $I(\theta, \chi)$ einer polykristallinen Probe. θ ist der Streuwinkel und χ der Azimuthwinkel.

Wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben, sind die Kolumnen einer kolumnaren Flüssigkristallphase auf einem zweidimensionalen Gitter angeordnet, während die Moleküle innerhalb der Kolumnen nur flüssigkeitsähnliche Ordnung aufweisen. Abbildung 26 zeigt das Röntgendiffraktogramm $I(2\theta)$ einer unorientierten Probe eines kolumnaren Flüssigkristalls.

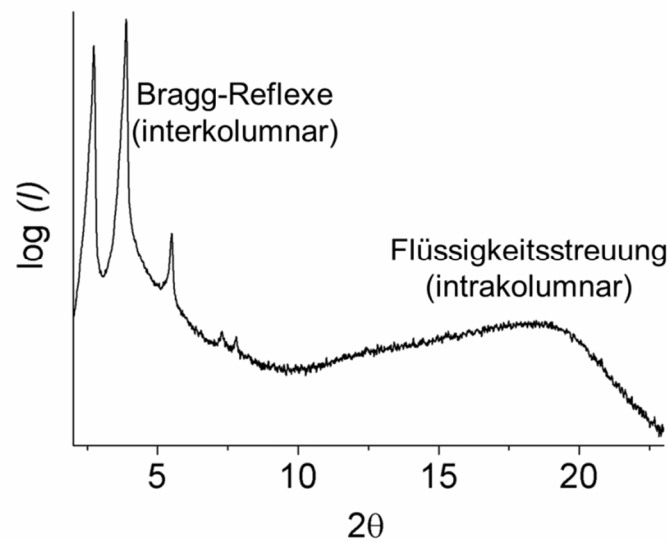


Abbildung 26: Röntgendiffraktogramm $I(2\theta)$ eines kolumnaren Flüssigkristalls.

Im Kleinwinkelbereich sind mehrere scharfe Bragg-Reflexe zu sehen. Die geringe Breite der Reflexe lässt auf eine hohe Korrelationslänge ξ und somit auf kristalline interkolumnare Fernordnung schließen. Im Weitwinkelbereich dagegen kann nur ein sehr breiter Streupeak beobachtet werden, was auf eine geringe Korrelationslänge und damit auf flüssigkeitsähnliche intrakolumnare Nahordnung schließen lässt.

Um die verschiedenen Winkelbereiche der Röntgenstreuung an kolumnaren Flüssigkristallen gut auflösen zu können, werden häufig verschiedene Röntgenanlagen verwendet, bei welchen sich der Abstand zwischen Probe und Detektor unterscheidet. Da die Abstände der Kolumnen im Bereich der recht großen Moleküldurchmesser liegen, erscheinen die Reflexe im Kleinwinkelbereich. Die Moleküle innerhalb der Kolumnen besitzen einen wesentlich kleineren mittleren Abstand, die Flüssigkeitsstreuung ist daher im Weitwinkelbereich zu beobachten. Wird nur einer der beiden Bereiche aufgelöst, wird von Kleinwinkelstreuung (SAXS = small angle X-ray scattering) bzw. Weitwinkelstreuung (WAXS = wide angle X-ray scattering) gesprochen. Die zugrundeliegende Theorie ist allerdings identisch.

Der Kleinwinkelbereich des Diffraktogramms einer kolumnar hexagonalen Phase ist zusammen mit den Miller'schen Indizes h und k der einzelnen Reflexe in Abbildung 27 a) gezeigt. Oft ist die kleine Anzahl an Reflexen bereits ausreichend, um die Symmetrie der Phase festzulegen.

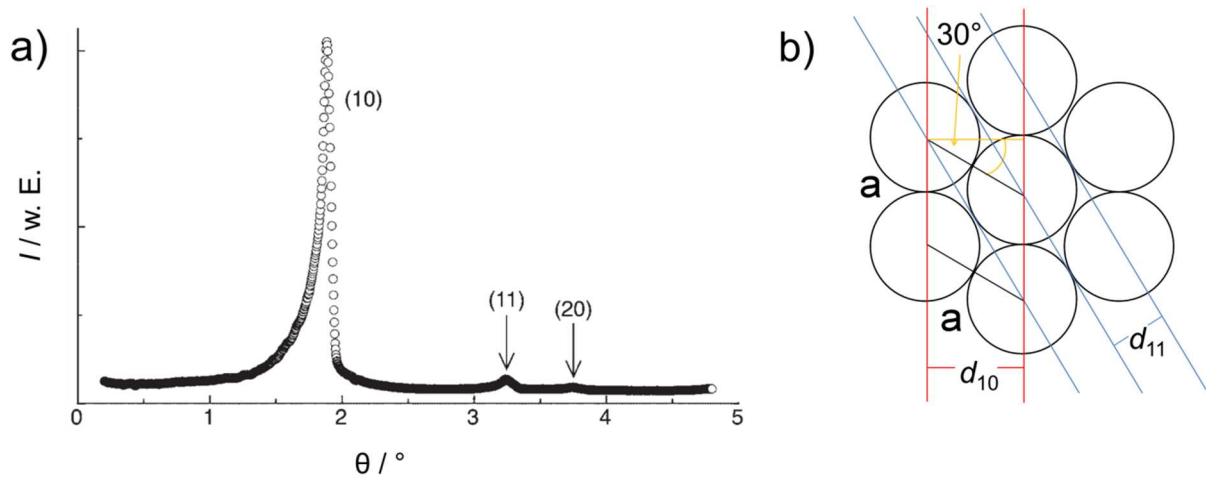


Abbildung 27: a) Röntgenkleinwinkeldiffraktogramm $I(\theta)$ einer kolumnar hexagonalen Phase eines Tetraphenyl-Derivats.⁵ Ebenfalls gezeigt ist das zweidimensionale Gitter der hexagonalen Phase b) mit den Netzebenenabständen d_{10} und d_{11} und der Gitterkonstante a im Realraum.

Die Netzebenenabstände d_{11} und d_{10} des hochsymmetrischen hexagonalen Gitters (siehe Abbildung 27 b) stehen gemäß:

$$2d_{11} = \frac{d_{10}}{\cos(30^\circ)} = \frac{2d_{10}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

in einem Verhältnis von $1/\sqrt{3}$. Ähnliches gilt für die höher indizierten Reflexen (20), (21), (30) usw., bei welchen die Abstände entsprechend im Verhältnis $1/\sqrt{4}$, $1/\sqrt{7}$ und $1/\sqrt{9}$ stehen. Allgemein gilt für die Netzebenenabstände d_{hk} und die Gitterkonstante a einer hexagonalen Phase mit der ebenen kristallographischen Gruppe $p6mm$ die Beziehung:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4h^2 + k^2 + hk}{3a^2} \quad (13)$$

Für die kolumnar rechtwinkligen Phasen mit den ebenen kristallographischen Gruppen $c2mm$, $p2gg$ und $p2mg$ kann eine ähnliche Verknüpfung hergestellt werden.⁷⁰ Hier gilt:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad (14)$$

wobei nun die beiden Gitterkonstanten a und b berücksichtigt werden müssen. Für die kolumnar rechtwinkligen Phasen existieren Beugungsbedingungen (Tabelle 1), welche die Unterscheidung der drei Symmetriegruppen ermöglicht. Allerdings wird dies oft durch die geringe Anzahl an beobachteten Reflexen erschwert.

Tabelle 1: Beugungsbedingungen für die drei ebenen kristallographischen Gruppen der kolumnar rechtwinkligen Phasen. n ist hier eine natürliche Zahl.

Ebene	Kristallographische Gruppe	Beugungsbedingung
	$c2mm$	hk $h + k = 2n$
	$p2gg$	hk keine Bedingungen
		$h0$ $h = 2n$
		$0k$ $k = 2n$
	$p2mg$	hk keine Bedingungen
		$0k$ $k = 2n$

Die kolumnar oblique Phase besitzt dagegen keine Symmetrieelemente mehr. Der Winkel zwischen den beiden Achsen der Elementarzellen γ ist hier beliebig, während er in der hexagonalen Phase 60° und in den rechtwinkligen Phasen 90° beträgt. Hier stehen die Gitterkonstanten a und b mit dem Winkel γ und den Netzebenenabständen d_{hk} in der folgenden Beziehung, welche sich aus dem komplexeren Ausdruck für die Elementarzelle ableiten lässt:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} \quad (15)$$

Für die oblique Phase existieren keine Beugungsbedingungen, daher sind alle Werte von h und k erlaubt.

Um die intrakolumnaren Stapelabstände genau zu bestimmen, wurde der Weitwinkelbereich der Diffraktogramme untersucht. Sowohl durch die flüssigkeitsähnliche Ordnung der Seitenketten als auch durch die gegebenenfalls regelmäßige Ordnung der Mesogenkerne können häufig mehrere diffuse Streumaxima beobachtet werden. Die mittleren Abstände innerhalb der Kolumnen wurden stets nur über die Bragg-Gleichung (11) bestimmt und gesondert vom zweidimensionalen Gitter der Kolumnen betrachtet.

Die Röntgenkleinwinkelmessungen wurden hauptsächlich an einer SAXSess (Anton Paar, Graz) mit einem Probe-Detektorabstand von 30.9 cm durchgeführt. Mit einem verbesserten Kollimationsblock kann hier ein sehr schmaler strichförmiger Röntgenstrahl erzeugt werden. Als Strahlungsquelle wurde Cu-K $_{\alpha}$ Strahlung einer Wellenlänge von 0.1542 nm verwendet. Beim Detektor konnte zwischen einer CCD Kamera mit einer Pixelgröße von 24 x 24 μm^2 oder einer hochauflösenden Bildplatte (imaging plate) gewählt werden. Ausgelesen wurde die Bildplatte in einem Bildplattenlesegerät (Perkin Elmer Cyclone plus). Die Proben wurden in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0.7 mm vermessen und konnten zwischen 25 und 300°C temperiert werden.

Die Röntgenweitwinkelmessungen wurden in einer Bildplatten-Kamera (Eigenbau Arbeitsgruppe Prof. J. Springer, Institut für Technische Chemie, TU Berlin) mit einem Probe-Detektor Abstand von 10 cm durchgeführt. Es wurde ebenfalls mit Cu-K $_{\alpha}$ Strahlung von 0.1542 nm eines Röntgenerators (Siemens Kristalloflex) gemessen. Die Probe befindet sich hier als freistehender Film in einem Messingschiffchen mit zentral gelegener Aussparung (Abbildung 28).

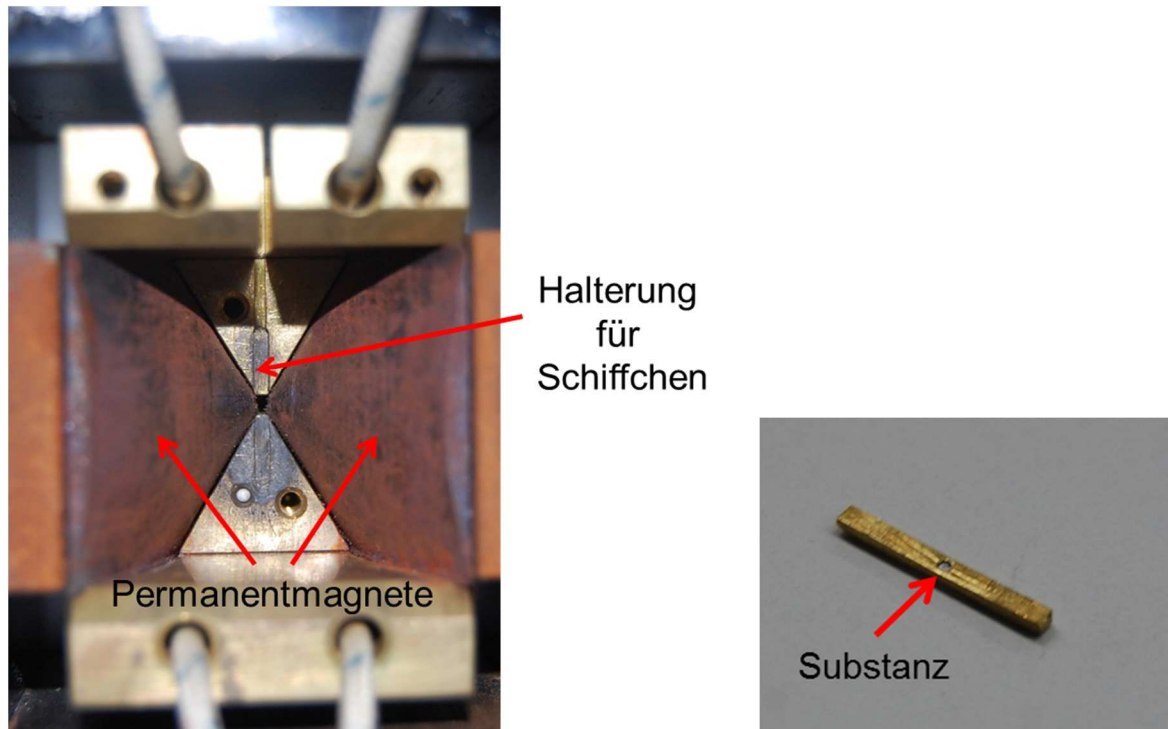


Abbildung 28: Die beheizbare Halterung (links) für die Metallschiffchen befindet sich zwischen zwei Permanentmagneten (ca. 2 Tesla). Die Substanz befindet sich als freistehender Film in einer kleinen kreisrunden Aussparung im Zentrum des Metallschiffchens (rechts).

Das Schiffchen wird in ein starkes Magnetfeld von etwa 2 Tesla zwischen zwei Permanentmagnete eingebracht, wodurch eine einheitliche Orientierung der flüssigkristallinen Domänen innerhalb der Probe durch langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze erreicht werden kann. Aufgrund der diamagnetischen Eigenschaften der Moleküle richten diese ihre lange Achse parallel zu den Feldlinien der Magnete aus. Für die kolumnare Phase bleiben so nur die Orientierungen, in welchen der Direktor \hat{n} und damit die Spalten senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet sind. Abbildung 29 zeigt die beiden Grenzfälle, in welchen der Röntgenstrahl parallel und senkrecht zu den Spalten verläuft.

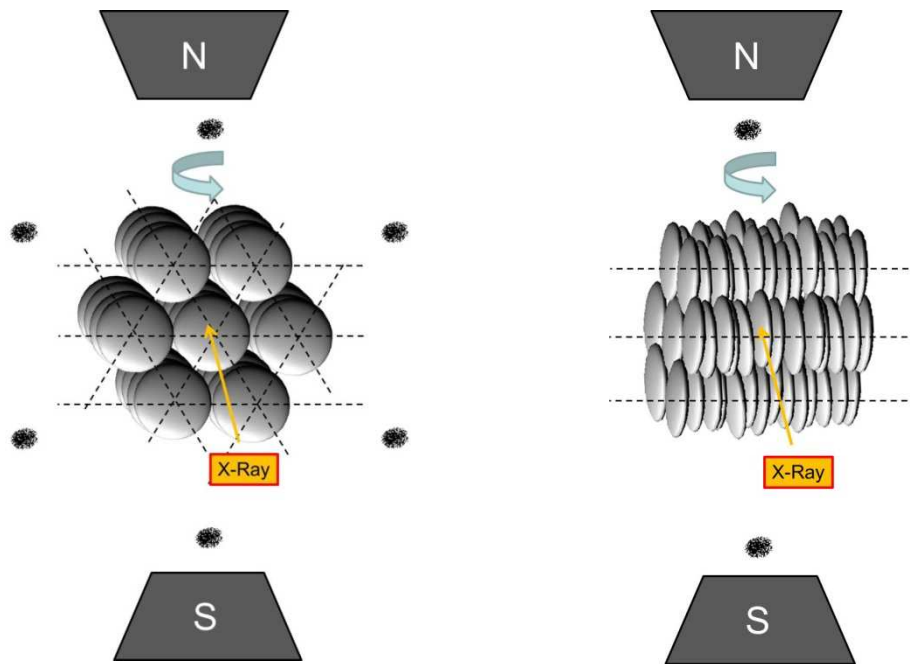


Abbildung 29: Grenzfälle für die Orientierung der Kolumnen in einer Col_h Phase in einem starken homogenen Magnetfeld. Links verläuft der Röntgenstrahl (X-Ray) parallel zu den Kolumnen und kann an allen drei Netzebenenscharen gestreut werden, was zur hexagonalen Anordnung der Reflexe führt. Rechts verläuft er senkrecht, wodurch nur an einer Netzebenenschar gestreut werden kann, wodurch nur zwei Reflexe im zweidimensionalen Diffraktogramm entstehen.

Im Fall des parallel verlaufenden Strahls kann das zweidimensionale Gitter der Kolumnen (hier hexagonal) direkt im Diffraktogramm abgebildet werden, da an allen drei Netzebenenscharen gestreut werden kann. Verläuft der Strahl senkrecht zu den Kolumnen, so kann nur an einer der drei Netzebenenscharen gestreut werden, was das Auftreten von nur zwei der sechs Reflexe zur Folge hat.

Die Temperatur der Probe ließ sich über eine Temperiereinheit (Lakeshore 331) steuern. Die Bildplatte wurde in einem Bildplattenleser (Fuji BAS SR) entwickelt.

3.4 Elektronische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Kronenether verwendet wurden. Mit Absorptionsspektroskopie und Cyclovoltammetrie konnten sowohl die einzelnen Mesogene in Lösung als die aggregierten Phasen untersucht werden. Die Messung der Photoleitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit sowie die Impedanzspektroskopie wurden nur auf die aggregierten Phasen der diskotischen Mesogene angewendet.

3.4.1 Photoleitfähigkeitsmessung

Der Aufbau eines Experiments zur Messung der Photoleitfähigkeit war Bestandteil dieser Arbeit und wird in Kapitel 4.1 genauer beschrieben.

3.4.2 Absorptionsspektroskopie

Die Absorption von Licht im UV- bzw. sichtbaren Bereich führt zu Anregungen der Valenzelektronen. Da der Ladungstransport entlang der Kolumnen über die Wechselwirkung der π -Grenzorbitale verläuft und speziell für die Photoleitfähigkeitsmessung eine optische Anregung in den Triphenylen-Kernen nötig ist, war es wichtig das Absorptionsverhalten der neuen Mesogene zu untersuchen.

Die Absorptionsspektren wurden an einem UV-Vis Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 2) im Bereich von 190 – 1100 nm aufgenommen. Für die Untersuchung der Absorption der einzelnen Moleküle wurden die Mesogene in CH_2Cl_2 gelöst und in Quarz-Küvetten vermessen. Da die Aggregation im Flüssigkristall und im Festkörper einen Einfluss auf das Absorptionsverhalten besitzen kann, wurden alle Substanzen in ihren festen aggregierten Phasen auf einem Objektträger bei Raumtemperatur untersucht und mit den Spektren in Lösung verglichen.

3.4.3 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine gängige Methode zur Untersuchung des Redoxverhaltens von Molekülen. Es ist möglich anhand von Elektrodenreaktionen die ersten Oxidations- und Reduktionspotentiale von Molekülen in Lösung oder auch im aggregierten Film genau zu bestimmen. Durch Vergleich mit Redoxpotentialen von Referenzsubstanzen wie Ferrocen lässt sich die genaue energetische Lage der HOMO und LUMO Grenzorbitale ermitteln.

Bei jeglicher Art von Transportmessungen, bei denen metallische Kontakte verwendet werden, spielen die Grenzflächen zwischen Halbleiter und Metallelektrode eine entscheidende Rolle (siehe Abbildung 5). Ladungsträger werden zwischen Metall und Halbleiter ausgetauscht, wobei für einen effizienten Übergang keine größeren Energiebarrieren vorhanden sein dürfen. Daher sind für den Ladungstransport in kolumnaren Flüssigkristallen (und anderen organischen Halbleitern) die Kenntnis der energetischen Lage der π -Grenzorbitale und die Kenntnis der Austrittsarbeit der Metallelektrode von entscheidender Bedeutung.

Die Cyclovoltammetrie bedient sich einer Anordnung basierend auf drei Elektroden. Es werden eine Arbeits-, eine Gegen- und eine Referenzelektrode mit bekanntem Reduktionspotential verwendet. Zwischen Arbeits- und Referenzelektrode befindet sich ein hochohmiger Widerstand zur Vermeidung des Stromflusses. Die Referenzelektrode wird ausschließlich zur Kalibration des Potentials an der Arbeitselektrode benötigt. Der Stromfluss ist dagegen zwischen Arbeits- und Gegenelektrode möglich und kann hier in Abhängigkeit der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessen werden. Die Messung erfolgt über einen Potenziostaten. Der typische Aufbau für die Elektrodenanordnung ist in Abbildung 30 gezeigt.

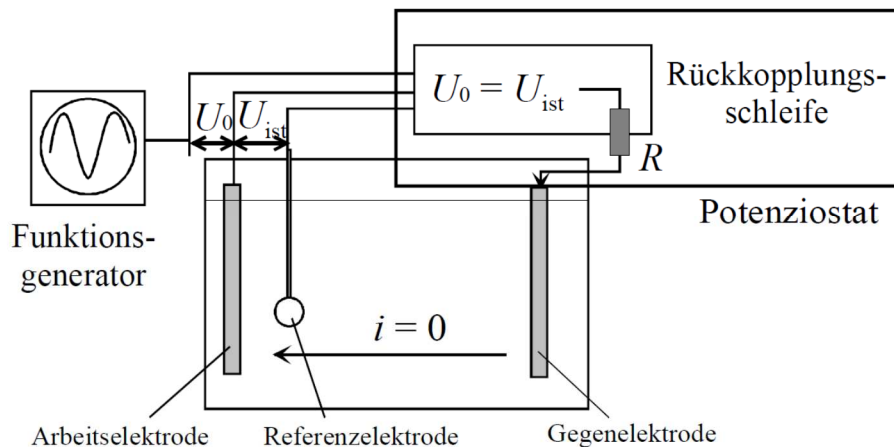


Abbildung 30: Typischer Aufbau der Cyclovoltammetrie. U_0 ist die zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegte Spannung, U_{ist} entspricht der gemessenen Spannung. i ist hier der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode geflossene Strom.⁷¹

Zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wird die Spannung U_0 angelegt. Findet eine elektrochemische Reaktion an der Arbeitselektrode statt, so verändert sich die angelegte Spannung zu U_{ist} . Der geflossene Strom i und die Spannung U_{ist} werden detektiert.

Für die Messung in Lösung ist das Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung, da die Messung nur im Rahmen der elektrochemischen Stabilität des Lösungsmittels stattfinden kann. Weiterhin wird ein Leitsalz benötigt, um die Leitfähigkeit der Messlösung zu erhöhen und die Polarisierungseffekte an den Elektroden auszugleichen.

Alle Messungen wurden von Steffen Link im Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Sabine Ludwigs ausgeführt. Gemessen wurde mit einem Potenziostat (Metrohm Autolab PGSTAT 101). In Lösung wurde ein Platindraht, im aggregierten Film ein ITO (Indiumzinnoxid) beschichtetes Glas als Arbeitselektrode verwendet. Der Film wurde direkt auf das ITO-Glas aufgebracht. Als Gegenelektrode kam ein Platinblech zum Einsatz, während eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode diente. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) verwendet.

Um die Lage der Grenzorbitale genau bestimmen zu können wurde direkt im Anschluss an die Messung Ferrocen als Referenzsubstanz vermessen. Abbildung 31 zeigt das Cyclovoltammogramm $i(U_{ist})$ von Ferrocen in Acetonitril gemessen gegen Ag/AgCl.

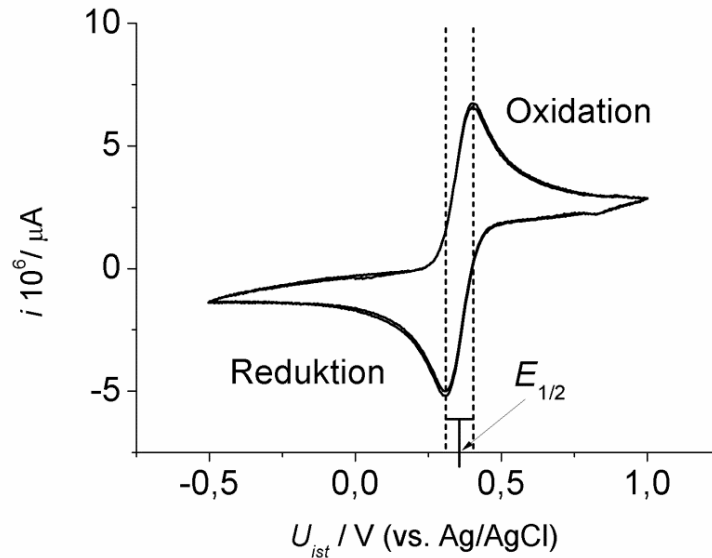


Abbildung 31: Typisches Cyclovoltammogramm $i(U_{\text{ist}})$ von Ferrocen in Dichlormethan mit einem Platinblech als Arbeitselektrode gegen Ag/AgCl als Referenzelektrode. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ergibt sich aus dem Mittelwert zwischen dem Maximum des Oxidationspeaks und dem Minimum des Reduktionspeaks.

Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ergibt sich graphisch als Mittelwert aus dem Potential am Maximum des Oxidations- und dem Minimum des Reduktionspeaks. Für die in Kapitel 5.1.2 aufgeführten Messungen wurde das Halbstufenpotential von Ferrocen gegen Ag/AgCl von 0.355 V für die Berechnung der Grenzorbinaleenergien verwendet. Das HOMO von Ferrocen liegt bezüglich des Vakuums bei -4.8 eV.⁷² Durch Ermittlung der relativen Lage der Oxidationspotentiale der flüssigkristallinen Kronenether gegenüber Ferrocen in Lösung oder im Film konnte die Lage des HOMO genau bestimmt werden. Weitere Details zur Messtechnik sind in Referenz 73 aufgeführt.

3.4.4 Ladungsträgerbeweglichkeitsmessung im organischen Feldeffekttransistor

Der Feldeffekttransistor ist eines der wichtigsten Bauelemente in der Elektrotechnik. Prinzipiell besteht der Feldeffekttransistor aus zwei Metallelektroden, welche als Source- und Drain-Kontakt bezeichnet werden. Zwischen Source- und Drain-Kontakt befindet sich ein (organischer) Halbleiter, welcher in gutem elektrischem Kontakt zu den Elektroden steht (Abbildung 32). Der Halbleiter befindet sich direkt auf einem Dielektrikum (z. B. SiO_2), dem sogenannten Gate-Dielektrikum, welches wiederum auf ein gut leitfähiges Elektrodenmaterial (meist hoch dotiertes Silizium) aufgebracht ist. Ein solcher Transistoraufbau wird als „Bottom-Gate, Bottom-Kontakt“ Anordnung bezeichnet, da sich Source-, Drain- und Gate-Kontakt auf der gleichen Seite des Halbleiters befinden. Die relative Anordnung der verschiedenen Elemente des Transistors kann variieren.

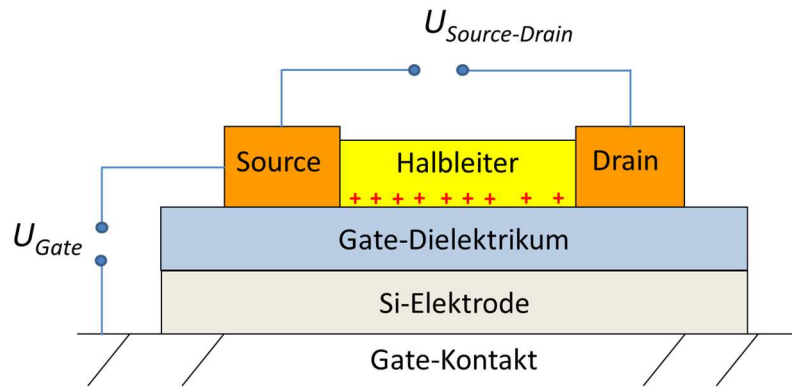


Abbildung 32: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors in Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Anordnung. Die Gate-Spannung U_{Gate} und die Source-Drain-Spannung U_{SD} sind ebenfalls dargestellt.

Wird nun zwischen Source- und Drain-Kontakt eine Spannung U_{SD} angelegt, so ist nur ein sehr kleiner makroskopischer Strom messbar, da in ungeordneten und undotierten organischen Halbleitern in der Regel sehr wenige intrinsische Ladungsträger vorhanden sind. Durch eine weitere Spannung zwischen Source- und Gate-Kontakt U_{Gate} können allerdings direkt an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter, abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes, entweder positive (p) oder negative (n) Ladungsträger im organischen Halbleitermaterial angereichert werden. Dies kann durch die verstärkte Bänderverzerrung an der Grenzfläche erklärt werden, welche durch die angelegte Spannung hervorgerufen wird (Abbildung 33).

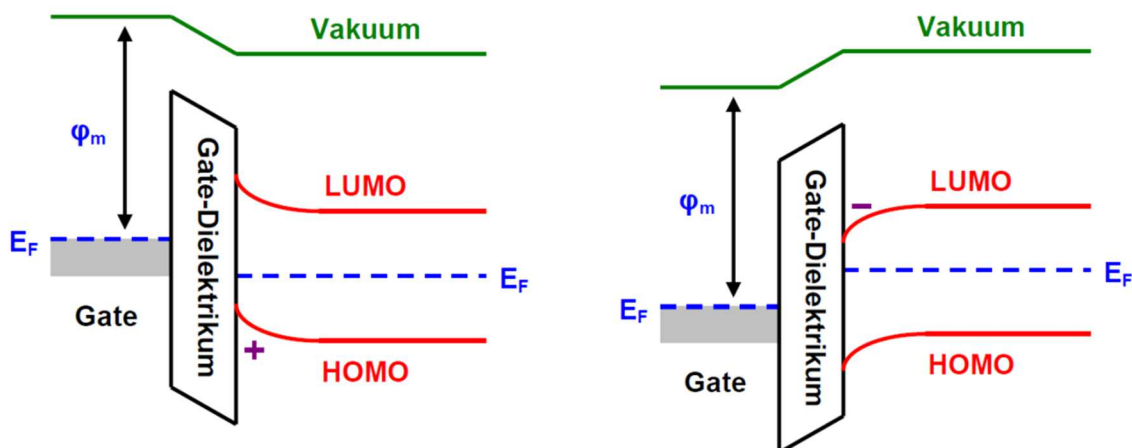


Abbildung 33: Abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes der angelegten Gate-Spannung können an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gate-Dielektrikum positive (links) oder negative (rechts) Ladungsträger angereichert werden.¹⁸ φ_m ist die Austrittsarbeit der Metallkontakte und E_F das Fermi-Niveau des Metalls bzw. des Halbleiters.

Die angereicherten Ladungsträger können dann wiederum entlang des elektrischen Feldes zwischen Source und Drain direkt an der Grenzfläche durch den Halbleiter transportiert werden. Dieser sogenannte „Feldeffekt“ führt bei konstanter Source-Drain-Spannung zu einer charakteristischen Abhängigkeit des Drain-Stroms von der anliegenden Gate-Spannung.

Weiterhin muss der elektrische Kontakt zwischen den Metallelektroden und dem Halbleiter beachtet werden (Abbildung 34).

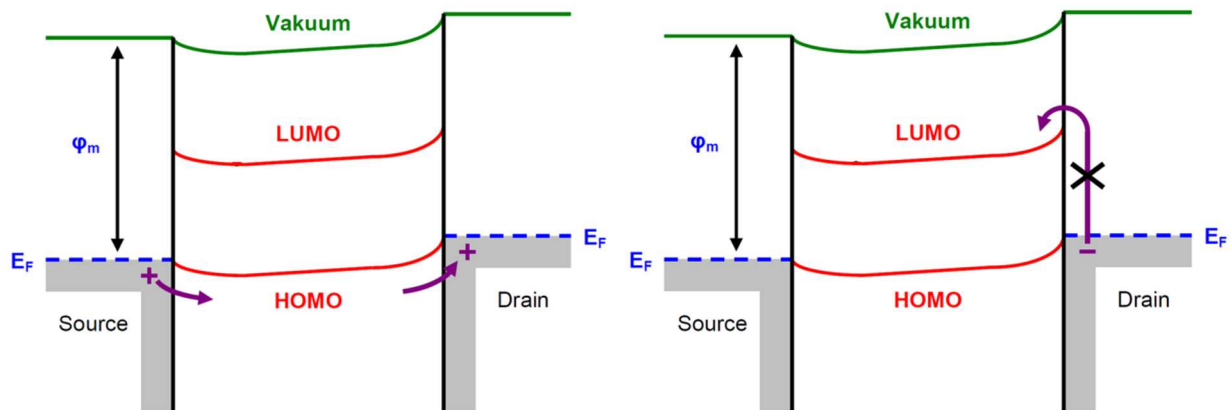


Abbildung 34: Die effektive Injektion von positiven Ladungsträgern am Source-Kontakt in das HOMO des Halbleiters ist möglich, wenn das Fermi-Niveau (E_F) des Metalls energetisch mit der Lage des HOMO übereinstimmt (links). Die Injektion von negativen Ladungsträgern in das LUMO des Halbleiters ist aufgrund der großen Energiebarriere erschwert (rechts).¹⁸ φ_m ist die Austrittsarbeit der Metallkontakte.

Eine effektive Injektion von positiven Ladungsträgern kann stattfinden, wenn sich das Fermi-Niveau der Metallkontakte (Source und Drain) energetisch nah am HOMO des Halbleiters befindet. Die Injektion von Elektronen ist aufgrund der großen Lücke zwischen Fermi-Niveau der Kontakte und dem LUMO des Halbleiters erschwert. Bei passender Kontaktierung kann demnach bei organischen Halbleitern zwischen n-Kanal und p-Kanal Transistoren unterschieden werden.

Durch die Auswertung der Strom-Spannungskennlinien können wichtige Informationen über die elektronischen Eigenschaften des Halbleitermaterials gewonnen werden. Unter anderem lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit im Halbleiter spezifisch für positive oder negative Ladungsträger genau bestimmen. Obwohl sich der Ladungstransport in organischen Halbleitern oft von dem in anorganischen Halbleitern unterscheidet, sind die Kennlinien der entsprechenden Feldeffekttransistoren qualitativ sehr ähnlich. Zur analytischen Beschreibung wird daher das gleiche Modell verwendet. Der Übertrag wurde erstmals 1998 von Horowitz *et al.* beschrieben.²⁴

Das Hauptziel der OFET Messungen bestand in der Bestimmung der Lochbeweglichkeit $\mu_{h, OFET}$ ($h = \text{hole}$) in den verschiedenen Phasen der flüssigkristallinen Kronenether. Im Folgenden sind die Auswertung der Kennlinien und die Bestimmung der Lochbeweglichkeit anhand eines Beispiels gezeigt.

Wird bei konstanter Gate-Spannung die Source-Drain-Spannung variiert, so entstehen charakteristische Strom-Spannungskurven, die Ausgangskennlinien genannt werden (Abbildung 35).

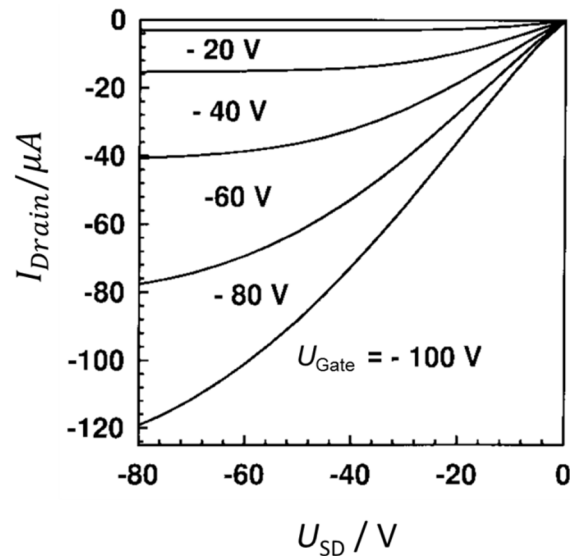


Abbildung 35 Charakteristische Ausgangskennlinien $I_{Drain}(U_{SD})$ eines organischen p-Kanal Feldeffekttransistors.⁷⁴ Bei konstanter Gate-Spannung (U_{Gate}) wird die Source-Drain-Spannung variiert.

Jede Ausgangskennlinie ist bei einer konstanten Gate-Spannung gemessen. Im Beispiel verlaufen die Linien im dritten Quadranten des Koordinatensystems. U_{SD} und U_{Gate} besitzen ein negatives Vorzeichen, was direkt auf einen p-Kanal Transistor schließen lässt (siehe Abbildung 33 links). Bei einem n-Kanal Transistor würden sich die Ausgangskennlinien im ersten Quadranten befinden. Bei kleiner Source-Drain-Spannung steigt der Drain-Strom linear an (linearer Bereich), hier ist U_{SD} kleiner als U_{Gate} . Wird U_{SD} größer als U_{Gate} , sättigt der Drain-Strom (Sättigungsbereich). Dies kann durch die Überlagerung der beiden unterschiedlichen elektrischen Felder im Transistor zwischen Source und Gate (\vec{E}_1) sowie Drain und Gate (\vec{E}_2) erklärt werden (Abbildung 36).

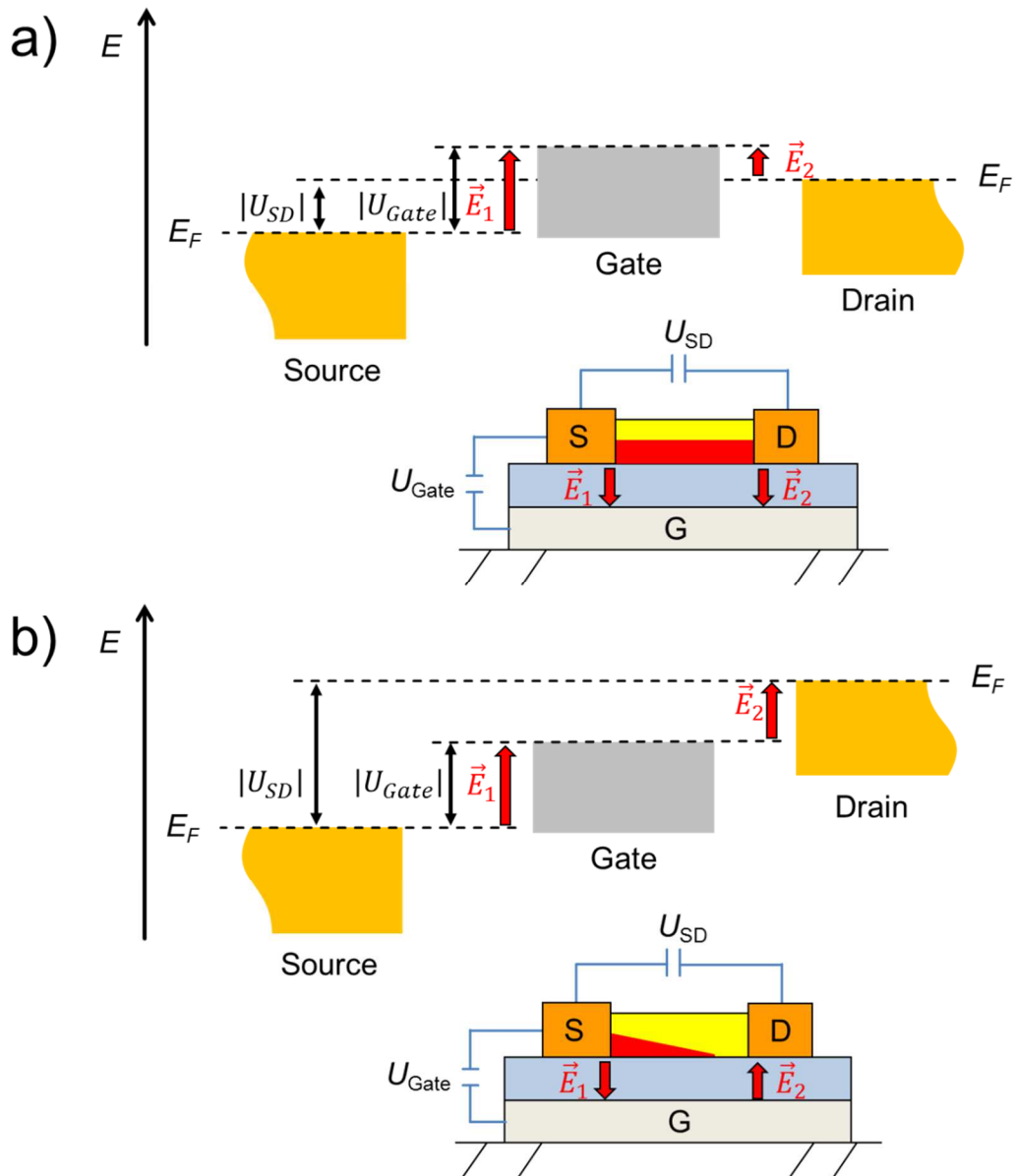


Abbildung 36: Schematische Darstellung der elektrischen Felder in einem Feldeffekttransistor im linearen Bereich (a): Hier ist $|U_{SD}| < |U_{Gate}|$. Im Sättigungsbereich (b) ist $|U_{SD}| > |U_{Gate}|$. Das elektrische Feld \vec{E}_2 zwischen Drain- und Gate-Kontakt ist im Sättigungsbereich für die Abschnürung des Ladungsträgerkanals (roter Bereich zwischen Source- und Drain-Kontakt) verantwortlich. E_F ist jeweils das Fermi-Niveau der Kontakte.

Sobald $|U_{SD}|$ größer wird als $|U_{Gate}|$, wird das elektrische Feld zwischen Drain- und Gate-Kontakt \vec{E}_2 in seiner Richtung umgekehrt. Das Feld zwischen Drain- und Gate-Kontakt verhindert die Anreicherung von positiven Ladungsträgern auf Seiten des Drain-Kontakts, wodurch der Ladungsträgerkanal abgeschnürt wird und der Drain-Strom sättigt.

Wird eine konstante Source-Drain-Spannung ausgewählt und die Gate-Spannung variiert, so entsteht die charakteristische Transferkennlinie. Hierbei muss unterschieden werden, ob die gewählte konstante Source-Drain-Spannung im linearen oder im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinien liegt. Abbildung 37 zeigt die charakteristische Transferkennlinie $|I_{Drain}|(U_{Gate})$ aus dem Sättigungsbereich von Abbildung 35 bei konstanter Source-Drain-Spannung von -80 V.

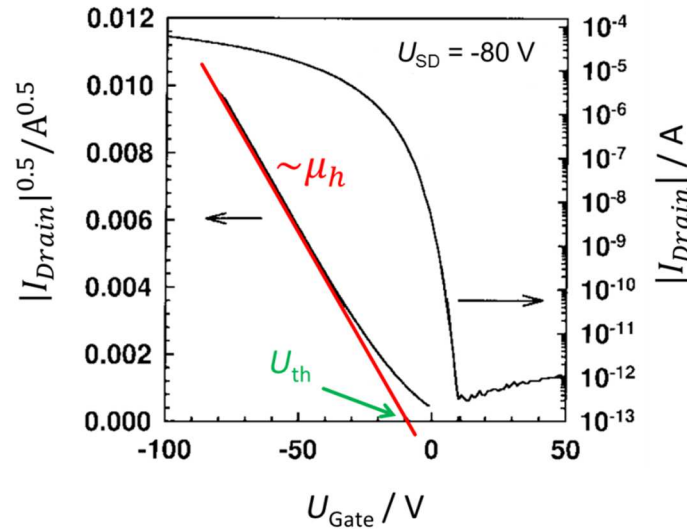


Abbildung 37: Transferkennlinie $|I_{Drain}|(U_{Gate})$ eines p-Kanal Transistors.⁷⁴ Bei einer konstanten Source-Drain-Spannung von -80 V aus dem Sättigungsbereich wird die Gate-Spannung variiert. Die Steigung der $\sqrt{|I_{Drain}|}(U_{Gate})$ Auftragung ist proportional zur Lochbeweglichkeit μ_h . Der Schnittpunkt der roten Geraden mit der Abszisse zeigt die Schwellschwelle U_{th} .

Für den Sättigungsbereich kann die Kennlinie mit wie folgt beschrieben werden:²⁴

$$I_{Drain} = \frac{WC\mu_h}{2L} (U_{Gate} - U_{th})^2 \quad (16)$$

W und L sind hier die Breite und Länge des Ladungsträgerkanals, C die spezifische Kapazität pro Fläche des Dielektrikums, μ_h die Lochbeweglichkeit und U_{th} die Schwellschwelle ($th = \text{threshold}$). Die Schwellschwelle ist die Gate-Spannung, bei welcher der Drain-Strom makroskopisch zu fließen beginnt.

Wird $\sqrt{|I_{Drain}|}$ gegen U_{Gate} aufgetragen, so ist die Steigung (rote Gerade in Abbildung 37) direkt proportional zur Lochbeweglichkeit μ_h . Weiterhin lässt sich ebenfalls die Schwellschwelle U_{th} aus dem Schnittpunkt der extrapolierten $\sqrt{|I_{Drain}|}(U_{Gate})$ Auftragung mit der Abszisse ermitteln. In der logarithmischen Darstellung lässt sich zusätzlich der Drain-Strom im Unterschwellbereich ($U_{Gate} < U_{th}$) erkennen. Im Unterschwellbereich werden am Source-Kontakt Ladungsträger thermisch in den Halbleiter injiziert und diffundieren bis zum Drain-Kontakt, wodurch ein sehr kleiner Drain-Strom messbar ist.⁷⁵

Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden im Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Sabine Ludwigs mit Unterstützung von Kim Tremel und Florian Fischer durchgeführt. Die verwendeten Transistorsubstrate wurden vom Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems (IPMS, Dresden) hergestellt. Die Anordnung der Elektroden entsprach im Standardfall der oben beschriebenen „Bottom-Gate, Bottom-Kontakt“ Variante, in welcher ein hoch n-dotierter Siliziumwafer als Gate-Elektrode fungiert. Das Dielektrikum war eine 230 nm dicke SiO_2 -Schicht, auf welcher direkt der Source- und Drain-Kontakt in Form von Kamm-Elektroden aus Gold aufgebracht waren (Abbildung 38).

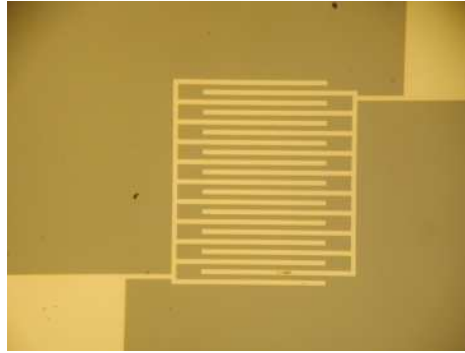


Abbildung 38: Standard-Transistorsubstrat mit Kamm-Elektroden (Gold).

Die Breite der Ladungsträgerkanäle W betrug stets 10 nm, während Substrate mit Kanallängen von $L = 5, 10$ oder $20 \mu\text{m}$ zur Verfügung standen. Die Substrate wurden zunächst im Ultraschallbad mit verschiedenen Lösungsmitteln und anschließend in einer Sauerstoffplasmakammer (100 W Diener Femto) gereinigt. Der zu vermessende Flüssigkristall wurde anschließend umgehend auf die Elektrodenstruktur aufgebracht. Die benötigte makroskopische Ausrichtung der Kolonnen gelang durch mechanisches Scheren in der kolumnaren Phase mittels einer glatten Glaskante parallel oder senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes zwischen Source- und Drain-Kontakt. Die Strom-Spannungskennlinien der Transistoren wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einem Zweikanal-Sourcemeister (Keithley 2636) aufgenommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Elektroden- und Oberflächen Anordnungen getestet. Die Ergebnisse sind im Kapitel „Methodische Arbeiten“ unter 4.3 zu finden.

3.4.5 Impedanzspektroskopie

Durch Zugabe von Alkali-Salzen zu den flüssigkristallinen Kronenethern steigt die ionische Leitfähigkeit der kolumnaren Phasen maßgeblich an. Zur genauen Bestimmung der ionischen DC-Leitfähigkeit wurden AC-Messungen durchgeführt.

Soll die Leitfähigkeit einer beliebigen Probe ermittelt werden, so wird die Probe im einfachsten Fall zwischen zwei metallischen Elektroden eingebracht (Abbildung 39).

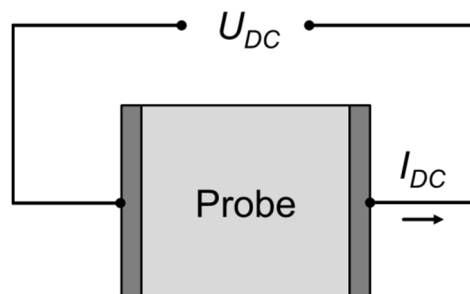


Abbildung 39: Leitfähige Probe zwischen zwei metallischen Elektroden. Durch Anlegen einer Gleichspannung U_{DC} kann ein Strom I_{DC} gemessen werden.

Eine Bestimmung der Leitfähigkeit unter Verwendung von Gleichspannung (DC) ist allerdings nur dann möglich, wenn an den Elektroden ein reversibler Austausch der untersuchten Ladungsträger möglich ist. Für elektronische Ladungsträger (Elektronen bzw.

Löcher) sind metallische Kontakte mit hoher elektronischer Leitfähigkeit gut geeignet. Für Ionen dagegen sind sie oft vollständig blockierend.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit in einer Anordnung mit blockierenden metallischen Kontakten besteht in der Verwendung von Wechsellspannungsverfahren (AC) wie der „Elektrochemischen Impedanzspektroskopie“ (EIS). Hierbei wird eine sinusförmige Wechsellspannung $U(\omega)$ an die Probe angelegt und der Wechselstrom als Funktion der Frequenz ω detektiert. Die Impedanz \tilde{Z} (Wechsellspannungswiderstand) für die Anordnung in Abbildung 39 setzt sich wie folgt zusammen:

- Die Zuleitung und Ableitung über die Metallkontakte sowie die Elektroden selbst liefern einen kleinen Ohm'schen Widerstand R_0 .
- Die parallel zueinander angeordneten Metallkontakte bilden einen Kondensator mit der Kapazität C .
- Die Probe besitzt ebenfalls einen Ohm'schen Widerstand R_s ($s = \text{sample}$) für den Transport der Ionen. Diesen Widerstand gilt es zu ermitteln.

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

$$\tilde{Z}_C(\omega) = (i\omega C)^{-1} \quad (17)$$

Die Kapazität bewirkt eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung von $\varphi = -90^\circ$. Die Impedanz wird daher als komplexe Größe dargestellt:

$$\tilde{Z} = Z' - iZ'' \quad (18)$$

Wobei in der Gauß'schen Zahlenebene Ohm'sche Widerstände durch den Realteil

$$Z' = Z_0 \cos\varphi \quad (19)$$

und kapazitive (oder induktive) Widerstände durch den Imaginärteil

$$Z'' = iZ_0 \sin\varphi \quad (20)$$

beschrieben werden.⁷⁶

Die Anpassung der Daten erfolgt über ein passendes Ersatzschaltbild, welches aus einer Kombination der verschiedenen beteiligten Elementen R_0 , R_s und C aufgebaut ist. Die Werte für die beteiligten Elemente des Ersatzschaltbildes müssen so gewählt werden, dass die den physikalischen Prozess passend beschreiben. In Abbildung 40 ist ein einfaches Ersatzschaltbild für die Anpassung der in Abbildung 39 gezeigten Anordnung aufgeführt.

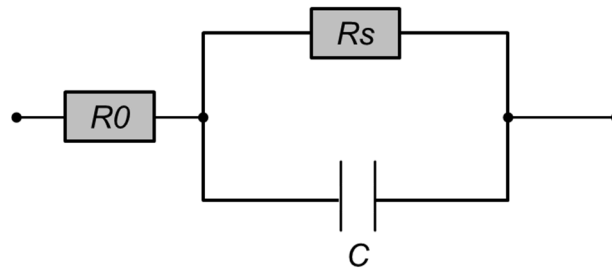


Abbildung 40: Ersatzschaltbild zur Beschreibung eines einfachen Impedanzspektrums. R_0 ist der Widerstand der Zu- und Ableitung sowie der Elektroden selbst. R_s ist der Ohm'sche Widerstand der Probe und C die Kapazität der Messzelle.

In Reihe mit dem Widerstand R_0 der Kontaktierung ist eine Parallelschaltung des Probenwiderstands R_s und der Zellkapazität C zu sehen, wodurch die Messanordnung hinreichend beschrieben ist. Wird eine Wechselspannung an das gezeigte Schaltbild angelegt, so fließt der Strom in jedem Fall durch den Vorwiderstand R_0 . Für niedrige Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) wirkt die Kapazität C als unendlich hoher Widerstand, und der Strom fließt über den Widerstand R_s der Probe. Für sehr hohe Frequenzen ($\omega \rightarrow \infty$) dagegen geht der Widerstand der Kapazität gegen Null, wodurch der Pfad über die Kapazität kurzgeschlossen wird.

Für die Darstellung und Auswertung von Impedanzspektren gibt es zwei einfache Möglichkeiten. Abbildung 41 a) zeigt den Nyquist-Plot, bei dem der negative Imaginärteil $-Z''(\omega)$ der Impedanz gegen den Realteil $Z'(\omega)$ aufgetragen wird. Abbildung 41 b) zeigt den Bode Plot, in welchem der Betrag der Impedanz $|Z|$ (logarithmisch) und der Phasenwinkel φ gegen die Frequenz ω aufgetragen sind.⁷⁶

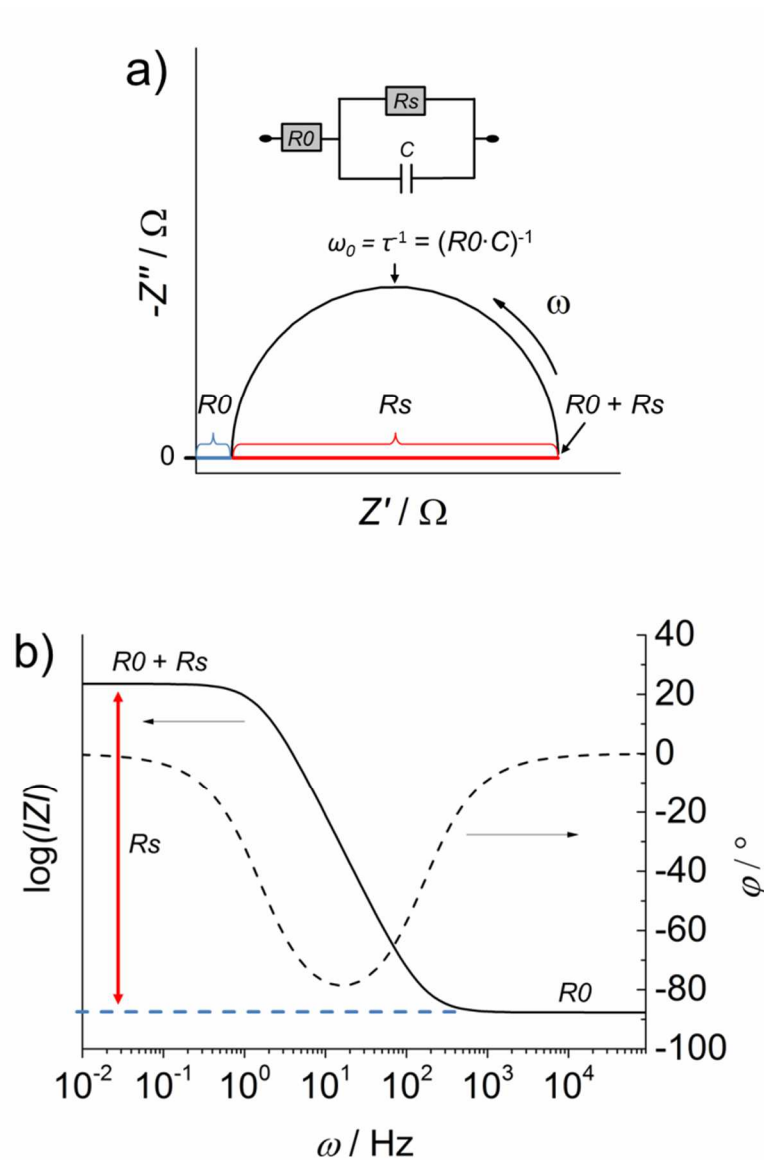


Abbildung 41: Im Nyquist-Plot (a) ist der Imaginärteil der Impedanz $-Z''$ gegen den Realteil Z' aufgetragen. Das entsprechende Ersatzschaltbild zur Anpassung der Daten ist ebenfalls gezeigt. Im Bode-Plot (b) sind der Betrag der Impedanz $|Z|$ (---) und der Phasenwinkel φ (—) gegen die Frequenz ω aufgetragen.

Durch die Parallelschaltung von R_s und C entsteht im Nyquist-Plot ein Halbkreis, welcher um den Betrag von R_0 auf der Z' -Achse nach rechts verschoben ist. Der kapazitive Anteil der Impedanz lässt sich durch den Anstieg im Imaginärteil Z'' erkennen. Der Durchmesser des Halbkreises entspricht dem gesuchten Probenwiderstand R_s . Am Maximum des Halbkreises lässt sich die Resonanzfrequenz ω_0 des RC-Gliedes ablesen. Die reziproke Resonanzfrequenz τ ist ein Maß für die Ladezeit des Kondensators und ist als $\tau = R_0 \cdot C$ gegeben.⁷⁶

Im Bode-Plot (Abbildung 41 b) erscheinen die Widerstände R_0 für $\omega \rightarrow \infty$ und $R_0 + R_s$ für $\omega \rightarrow 0$ frequenzunabhängig als zur ω -Achse parallele Plateaus, während der kapazitive Anteil sich im frequenzabhängigen Bereich zeigt.

In der Realität können in gemessenen Impedanzspektren oft Abweichungen von dem hier beschriebenen Idealverhalten beobachtet werden. Beispielsweise können mehrere Prozesse am Ladungstransport beteiligt sein, wie der Transport durch das bulk Material und der Transport über Korngrenzen hinweg.⁷⁷ Falls sich die Kapazität und damit die Relaxationszeit

τ der beiden Transportprozesse maßgeblich voneinander unterscheidet, können beide Prozesse als separate Halbkreise im Nyquist-Plot oder als separate Plateaus im Bode-Plot aufgelöst werden. Sind die Relaxationszeiten allerdings ähnlich, so kommt es zu einer Überlagerung der Prozesse im Spektrum.

Weiterhin besitzen die Halbkreise im Nyquist-Plot meist keine perfekte Gestalt, sondern erscheinen gestaucht. Diese Abweichungen von der idealen Halbkreisgestalt lassen sich durch Inhomogenitäten der Elektrodenoberflächen (Kapazitätsverteilung) oder innerhalb der Probe (Widerstandsverteilung) erklären. Die Anpassung der Daten ist daher nicht über die Kapazität C eines idealen Plattenkondensators möglich, dessen frequenzabhängige Impedanz sich nach Gleichung (17) ergibt. Durch die Einführung eines Exponenten t , gelingt die Anpassung unter Verwendung eines konstanten Phasenelements Q (CPE = constant phase element), dessen Impedanz Z_Q aus der Gleichung

$$\tilde{Z}_Q(\omega) = Q^{-1}(i\omega)^{-t} \quad (21)$$

folgt. Der Faktor t liegt zwischen 0 und 1. Für $t = 1$ geht das konstante Phasenelement Q in die Kapazität C über und die Impedanz ist durch Gleichung (17) gegeben.⁷⁸ Abbildung 42 zeigt das Ersatzschaltbild für die Anpassung einfacher realer Impedanzspektren.

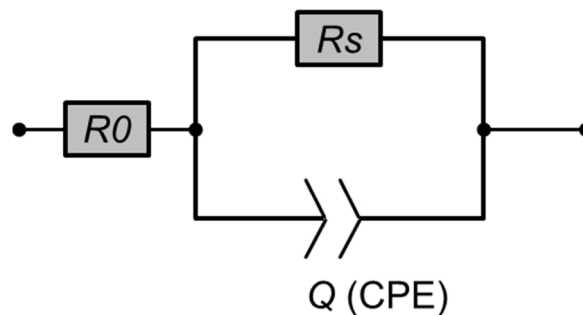


Abbildung 42: Ersatzschaltbild zur Anpassung realer Impedanzspektren. R_0 ist der Widerstand der Zu- und Ableitung sowie der Elektroden selbst, R_s ist der Probenwiderstand und Q ist das konstante Phasenelement (CPE = constant phase element).

Durch die Anpassung des Nyquist-Plots aus Abbildung 41 a) lässt sich der Probenwiderstand R_s ermitteln. Sind die Dimensionen der verwendeten Elektroden bekannt, so kann die spezifische ionische Leitfähigkeit als

$$\sigma_{ion} = \frac{1}{R_s} \frac{d}{A} \quad (22)$$

bestimmt werden, wobei d den Elektrodenabstand und A die Elektrodenfläche angibt.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden auf kammartigen Elektrodenstrukturen vermessen (Abbildung 43).

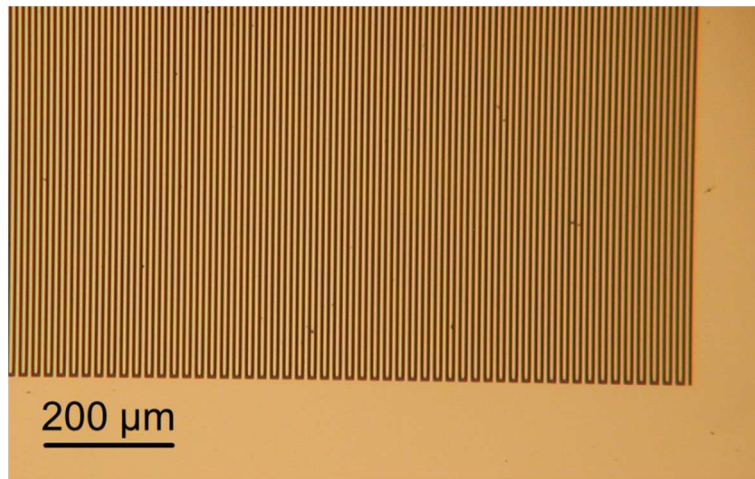


Abbildung 43: Ausschnitt des Substrats mit Kamm-Elektrode (Platin) für die Impedanzmessung.

Das Elektrodenmaterial, bestehend aus reinem Platin, war direkt auf einer 5 nm Haftsicht aus Tantal in einer Dicke von 225 nm aufgedampft worden. Sowohl die Breite der Elektrodenfinger, als auch der Abstand zwischen zwei benachbarten Elektroden betrug jeweils 5 μm . Als Trägermaterial wurde Quarzglas (Schott AF45) mit einer niedrigen dielektrischen Konstante ϵ_r von 6.2 (bei 1 MHz) und hohem spezifischen Durchgangswiderstand von $6 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ (bei 250°C) verwendet.

In Kamm-Elektroden verläuft das elektrische Feld im Bereich der Probe nicht wie bei einem Plattenkondensator ausschließlich homogen zwischen den Elektrodenflächen (Abbildung 44).

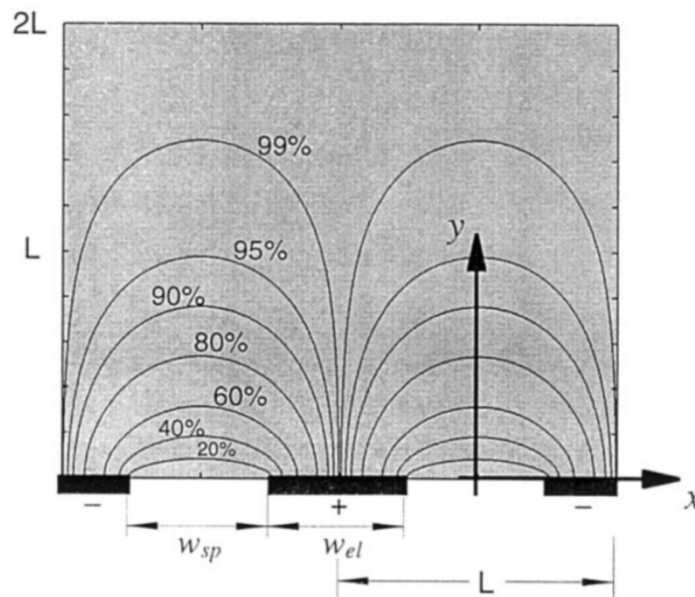


Abbildung 44: Feldverlauf in einer Kamm-Elektrodenanordnung. w_{sp} gibt den Abstand zwischen den Elektrodenfingern und w_{el} ihre Breite an. L entspricht der Summe aus w_{sp} und w_{el} .⁷⁹

Wird eine Substanz auf die Elektrodenstruktur aufgebracht, befindet sie sich auch im Bereich des elektrischen Streufeldes der Kamm-Elektrode. Um reproduzierbare Ergebnisse bei einer Impedanzmessung mit Kamm-Elektroden zu erhalten, muss das Streufeld beachtet werden. Es sollte gewährleistet sein, dass das Streufeld praktisch vollständig innerhalb der Probe verläuft, was durch dicke Probenfilme erreicht werden kann. Sollten die Probenfilme so dünn sein, dass dies nicht der Fall ist, so müssen verschiedene Filme identische Dicke aufweisen, um

einen Vergleich der Ergebnisse zu rechtfertigen. Van Gerwen *et al.* konnten zeigen, dass der Probenfilm eine Mindestdicke von L aufweisen muss, damit über 95% der elektrischen Feldlinien innerhalb der Probe verlaufen (Abbildung 44). Für die hier verwendeten Kamm-Elektroden beträgt sowohl der Elektrodenabstand w_{sp} als auch der Elektrodendurchmesser w_{el} $5\ \mu\text{m}$. Als Summe aus w_{sp} und w_{el} ergibt sich $L = 10\ \mu\text{m}$. Dies bedeutet, dass die Filme der flüssigkristallinen Kronenether mindestens $10\ \mu\text{m}$ dick sein müssen, damit das elektrische Feld größtenteils innerhalb der Probe verläuft.

Um die spezifische DC-Leitfähigkeit mit der Kamm-Elektrodenanordnung genau ermitteln zu können, wurde mit wässriger 1 mM Kaliumchloridlösung bekannter Leitfähigkeit von $\sigma_{Ref} = 0.147\ \text{mS cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur kalibriert. Hierfür wurde die gesamte Elektrodenstruktur mit einem Tropfen der Lösung bedeckt. Über den Nyquist-Plot der Kalibrationsmessung konnte direkt der gemessene Gleichstromwiderstand der Lösung R_{Ref} in Ω ermittelt werden. Durch Vergleich mit der bekannten Leitfähigkeit konnte die Zellkonstante

$$A = \sigma_{Ref} \cdot R_{Ref} \quad (23)$$

für die jeweilige Elektrodenanordnung in cm^{-1} bestimmt werden. Die DC-Leitfähigkeit der Proben ergab sich anschließend aus dem gemessenen Widerstand R_s zu

$$\sigma_{ion} = \frac{A}{R_s} \quad (24)$$

Zur Messung unorientierter Filme wurden die flüssigkristallinen Kronenether als Feststoff auf die Elektroden aufgebracht, in die kolumnare Phase geheizt und mittels eines Deckglases über die gesamte Elektrodenstruktur verteilt. Um eine Verfälschung des Messsignals vom entstehenden Streufeld der Kamm-Elektroden zu vermeiden, wurden stets verhältnismäßig dicke Filme für die Messung verwendet ($> 10\ \mu\text{m}$). Zur Messung makroskopisch orientierter Filme wurden die Proben in der kolumnaren Phase mechanisch geschert. Hierfür wurde der Flüssigkristall in die kolumnare Phase geheizt und mit einer glatten Glaskante in der gewünschten Richtung über die Kamm-Elektrodenstruktur gerieben. Durch den Vergleich der Interferenzfarbe der orientierten Filme in linear polarisiertem Licht mit der Interferenzfarbe von Proben bekannter Dicke in Flüssigkristallzellen konnte die Filmdicke abgeschätzt werden.

Die Messungen wurden mit einem Impedanzanalysator (Hewlett Packard 4192 A 5 Hz - 13 MHz) auf einem selbstgebauten Heiztisch, bei einer Wechselspannungsamplitude von 0.2 V durchgeführt. Der Nyquist-Plot wurde mit dem Programm ZView (Scribner Associates Inc.)⁸⁰ ausgewertet.

4 Methodische Arbeiten

In diesem Kapitel wird der Aufbau einer speziellen Messmethode zur Bestimmung der Photoleitfähigkeit genau beschrieben. Weiterhin werden zwei Aspekte näher diskutiert, welche im Rahmen dieser Arbeit als wichtig erachtet wurden, aber nur indirekt an die zentralen Fragestellungen gekoppelt war.

4.1 Aufbau zur Messung der Photoleitfähigkeit

Die Messung der Photoleitfähigkeit sollte als qualitative Nachweismethode für Halbleitereigenschaften in neuen flüssigkristallinen Materialien dienen. Da eine große Auswahl an Mesogenen zur Verfügung stand, war es wichtig, ein schnelles und einfaches Screening mit vielen Substanzen durchführen zu können. Weiterhin sollte es möglich sein, temperaturabhängig zu messen, um die Photoleitfähigkeit in den verschiedenen Phasen der Materialien bestimmen zu können. Da der elektronische Transport in kolumnaren Flüssigkristallen in der Regel eine starke Anisotropie mit bevorzugtem Transport entlang der gestapelten Aromaten innerhalb der Kolumnen aufweist, sollte die makroskopische Orientierung der Kolumnen ebenfalls möglichst einfach zu kontrollieren sein.

4.1.1 Theoretische Grundlagen

Kleinere konjugierte organische Moleküle besitzen in der Regel eine vergleichsweise große Lücke zwischen HOMO und LUMO. Da sich in ungeordneten flüssigkristallinen Phasen nur sehr schmale Bänder ausbilden,²⁸ bleibt die Bandlücke auch im aggregierten Zustand groß (siehe Kapitel 1.3). Daher reicht die thermische Energie nicht aus, um Elektronen in das Leitungsband zu überführen. Dies gelingt aber unter Aufbringung höherer Energie, wie beispielsweise durch Absorption von Licht. Daher werden halbleitende kolumnare Flüssigkristalle als Photoleiter (Halbleiter mit großer Bandlücke) bezeichnet.

Das Grundprinzip des hier erstellten Experiments zur Messung der Photoleitfähigkeit ist wie folgt zu verstehen: Im π -System der Mesogene werden durch optische Anregung mit UV-Licht fest gebundene Elektron-Loch Paare (Exzitonen) erzeugt (Abbildung 45).

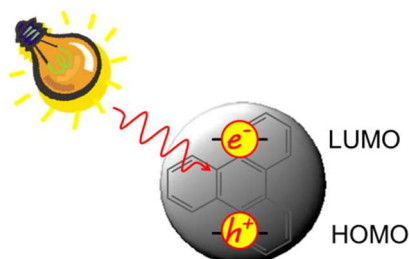


Abbildung 45: Erzeugung eines Exzitons im π -System der Mesogene durch optische Anregung. Ein Elektron wird aus dem HOMO in das LUMO des Moleküls überführt.

Die Exzitonen besitzen gemäß ihres Zustandes (Singulett oder Triplett) eine gewisse Lebensdauer und zerfallen anschließend durch Rekombination und Aussendung von Fluoreszenz- (Singulett) bzw. Phosphoreszenzstrahlung (Triplett). Das Exziton ist im Mittel auf einem einzigen Molekül lokalisiert.¹⁹ Der Energiegewinn durch die nur sehr schwach ausgeprägte Delokalisierung reicht bei weitem nicht aus, um das Exziton in freie

Ladungsträger aufzutrennen.⁸¹ Daher sind die Exzitonen in kolumnaren Flüssigkristallen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkungen stark gebunden (Frenkel-Exziton). Das Exziton kann durch das Material transportiert werden, wobei der Mechanismus dem Transport einzelner Ladungsträger gemäß dem „Hopping-Modell“ (siehe Kapitel 1.3) ähnelt.^{82,83} Wieder sind die elektronische Struktur der Grenzorbitale und die räumliche Orientierung der benachbarten Moleküle von entscheidender Bedeutung. Die Distanz, die ein Exziton in Triphenylenbasierten kolumnaren Systemen zurücklegen kann, bevor es rekombiniert, kann sich über bis zu 100 gestapelten Molekülen erstrecken.⁸³

Der Transport von Exzitonen liefert allerdings keinen Beitrag zum Stromfluss, da es sich um eine neutrale Spezies handelt. Daher muss das Elektron-Loch Paar in einzelne Ladungsträger aufgetrennt werden. Es gibt mehrere Mechanismen für die Entstehung separater Ladungsträger aus einem Exziton, wie beispielsweise durch Wechselwirkung mit Defekten, geladenen Verunreinigungen oder Elektrodenoberflächen.⁸⁴ Weiterhin können direkt durch die optische Anregung oder durch die Reaktion von zwei Exzitionen miteinander freie Ladungen generiert werden.⁸⁵ Eine Zusammenfassung der möglichen Prozesse ist in Referenz 86 gegeben. Allgemein gilt es, die Bindungsenergie von Elektron und Loch im Exziton zu überwinden. Dies kann durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes erreicht werden (Abbildung 46).

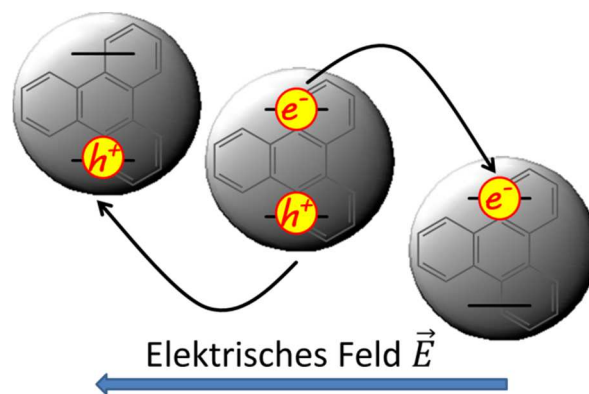


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Auftrennung eines Exzitons in freie Ladungsträger durch ein angelegtes elektrisches Feld \vec{E} entlang einer Kolumne.

Die Ladungsträger werden dann durch das Material entlang des Potentialgefälles zu den Elektroden transportiert und tragen zu einem makroskopisch messbaren Stromfluss bei. Die Photoleitfähigkeitsmessung detektiert nun alle entstandenen freien Ladungsträger (Elektronen, Löcher, Molekülonen), welche an den Elektroden entladen werden. Beim Transport geht ein Großteil der Ladungsträger auf dem Weg zu den Elektroden durch verschiedene Prozesse, wie Rekombination mit anderen freien Ladungsträgern oder durch Begegnung mit Fallenzuständen, verloren. Daher ist es von Vorteil die gesamte Probe optisch anzuregen, was durch eine intensive Lichtquelle mit großer Eindringtiefe leicht erreicht werden kann.

4.1.2 Aufbau des Experiments

Um ausschließlich den reinen Photostrom ohne Beiträge durch ionische Verunreinigungen oder Elektrodenreaktionen messen zu können, kann eine Lock-In Technik verwendet werden. Wird die Probe mit einer gewissen Periodizität optisch angeregt, so entstehen exakt in der verwendeten Belichtungsfrequenz in der Probe Exzitonen. Werden die Exzitonen durch ein

elektrisches Feld in freie Ladungsträger aufgetrennt, so kann ein periodischer Photostrom gemessen werden. Mit der Lock-In Technik können sehr schwache Signale herausgefiltert und detektiert werden, auch wenn sie durch wesentlich stärkere Signale überlagert werden. Der Lock-In Verstärker lässt sich genau auf die Signalfrequenz abstimmen. Alle Signale, welche nicht exakt die Messfrequenz aufweisen, werden „ignoriert“. Durch die Abstimmung des Lock-In Verstärkers auf die Frequenz der optischen Anregung kann sichergestellt werden, dass der gemessene Strom sich ausschließlich aus den durch die optische Anregung entstandenen Ladungsträgern zusammensetzt. Das gemessene Signal entspricht dann dem reinen Photostrom.

Eine schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Photoleitfähigkeit ist in Abbildung 47 gezeigt.

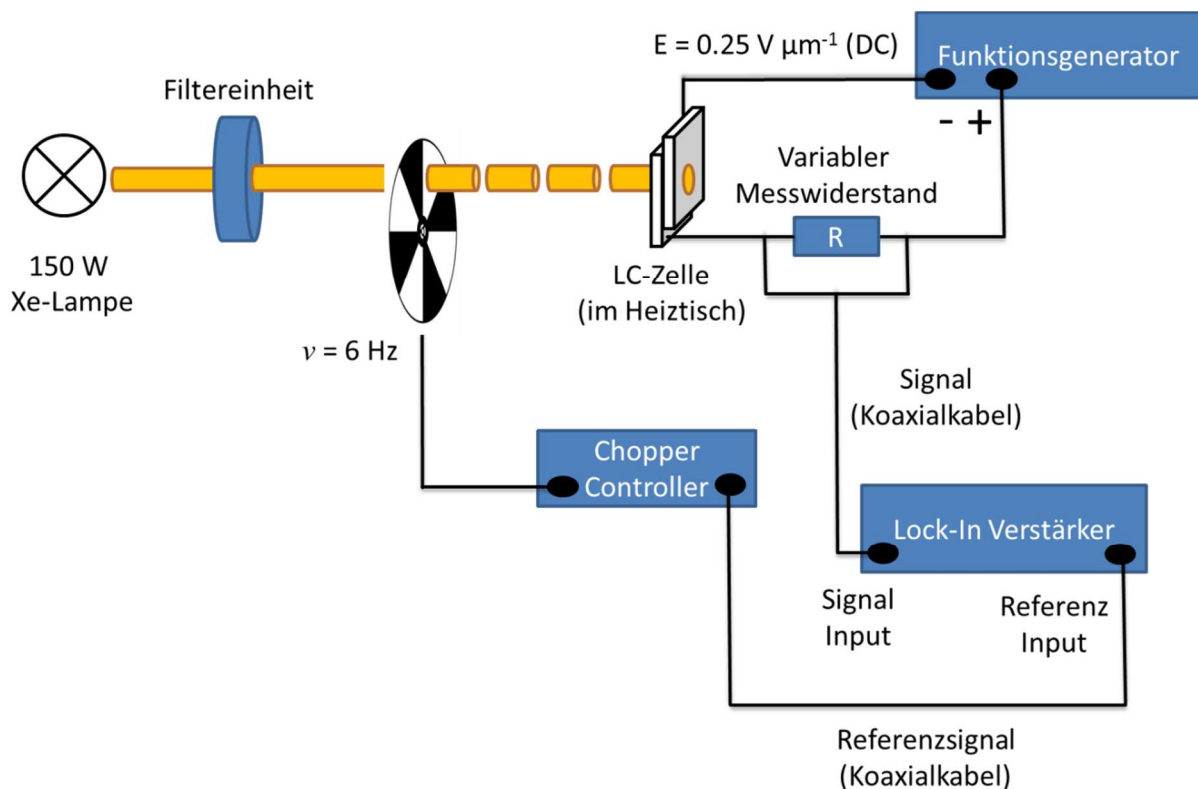


Abbildung 47: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Photoleitfähigkeit. Der Schaltkreis besteht aus der Zelle mit Flüssigkristall (Kondensator), gefolgt von einem in Reihe geschalteten Messwiderstand R . Das Chopperrad teilt den monochromen Lichtstrahl in Lichtbündel auf, welche in einer Frequenz von 6 Hz auf die Zelle treffen. Der Photostrom wird am Messwiderstand von einem Lock-In Verstärker exakt in der Messfrequenz von 6 Hz detektiert.

Im Folgenden wird die technische Realisierung des Experiments im Detail beschrieben.

Aufgrund der Anisotropie der Photoleitfähigkeit (Abbildung 6) stellt die makroskopische Orientierung des flüssigkristallinen Materials eine kritische Größe für die Messung dar. Da in der Regel eine gute Orientierung in kommerziell erhältlichen Flüssigkristallzellen (Abbildung 48) zu erreichen ist, wurde der Aufbau auf eine Messung in diesen Zellen ausgelegt.

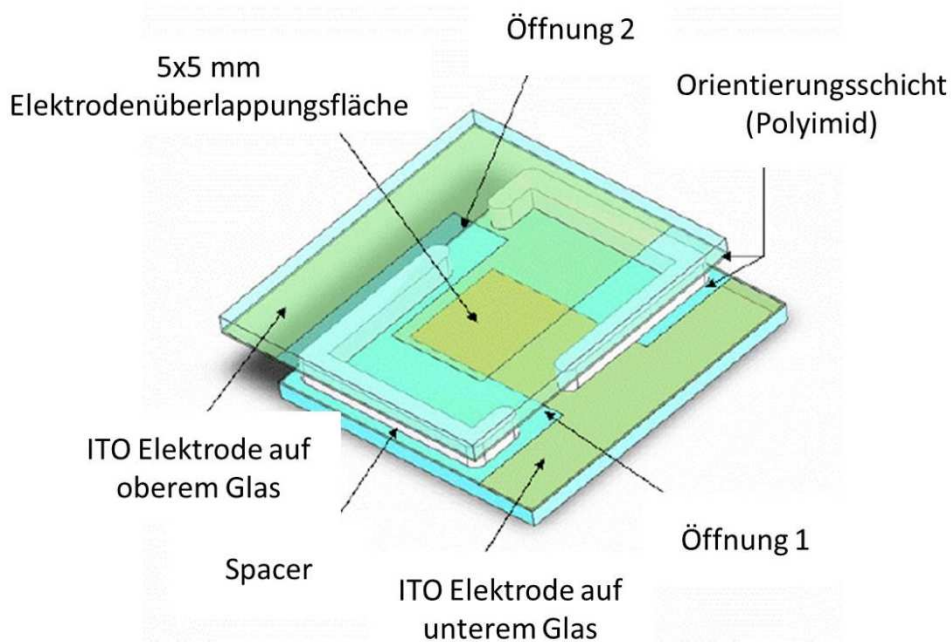


Abbildung 48: Schematische Darstellung einer Flüssigkristallzelle.

Die Zelle besteht aus zwei flachen Glasplatten, welche mit Indiumzinnoxid (ITO = indium tin oxide) Elektroden überzogen sind. Die ITO-Schicht besitzt für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich eine hohe Transparenz. Auf der ITO-Schicht befindet sich beidseitig eine dünne Orientierungsschicht aus mechanisch geriebenem Polyimid. In Abbildung 49 ist eine AFM-Aufnahme (AFM = atomic force microscopy) der Polyimid-Beschichtung einer typischen Flüssigkristallzelle gezeigt. Die Aufnahme wurde von Robert Hofmockel vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung zur Verfügung gestellt.

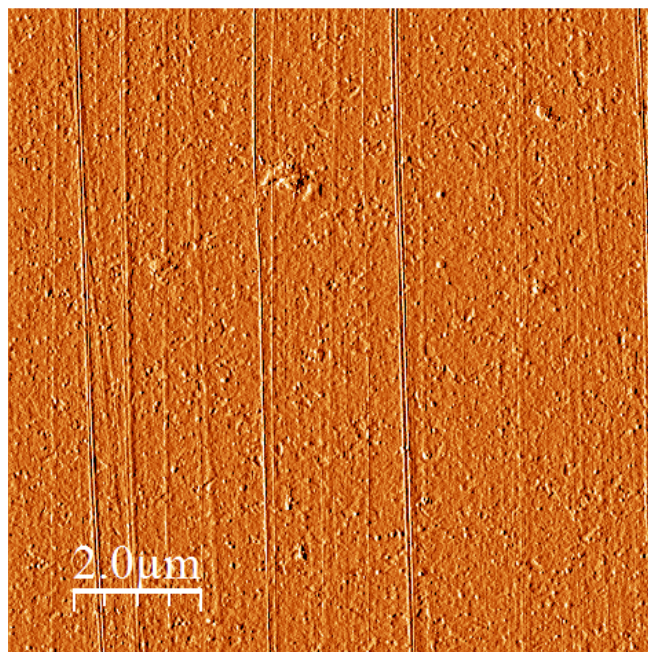


Abbildung 49: AFM-Aufnahme der mechanisch geriebenen Polyimid-Schicht einer typischen Flüssigkristallzelle.

In vertikaler Orientierung (Reibrichtung) sind klar die Rillen zu erkennen, welche durch den mechanischen Reibprozess entstehen. Bei calamitischen Flüssigkristallen induziert die Reibrichtung eine planare Orientierung der Mesogen mit makroskopischer Ausrichtung des Direktors entlang der Rillen. Für die hier verwendeten diskotischen Mesogene besitzen die Rillen allerdings keine Auswirkung. Die Glasplatten sind gegeneinander versetzt in einem definierten Abstand von wenigen Mikrometern aneinander befestigt. Die verwendeten Abstandhalter (Spacer) bestehen ebenfalls aus Polyimid und garantieren über die gesamte Zelle eine einheitliche Zelldicke. Der Flüssigkristall wird in die isotrope Schmelze erwärmt und durch Kapillarkräfte zwischen die Glasplatten gezogen. Nach Einbringen der flüssigkristallinen Kronenether konnte in der Regel durch langsames Abkühlen makroskopisch eine homöotrope Orientierung der diskotischen Kronenether erreicht werden (Abbildung 50).

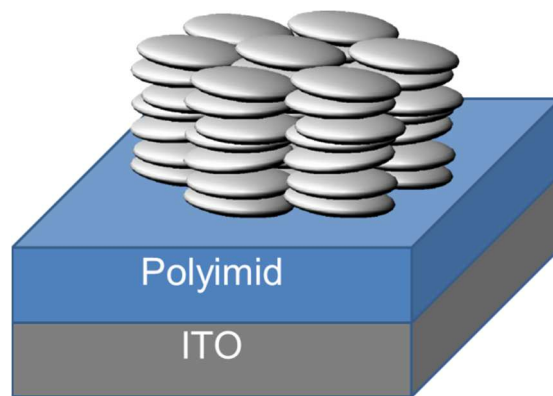


Abbildung 50: Schematische Darstellung einer homöotropen Orientierung der kolumnaren Phase in Polyimid-beschichteten Flüssigkristallzellen. Die scheibenförmigen Moleküle liegen flach auf der Oberfläche, wodurch senkrecht zur Oberfläche stehende Kolumnen entstehen.

Hierbei wachsen die Kolumnen senkrecht zur Oberfläche. In dieser Anordnung ist der bestmögliche Transport zwischen den Elektroden gewährleistet, da das elektrische Feld parallel zu den Kolumnen verläuft.

Um temperaturabhängig messen zu können wurde die Zelle in einen Heiztisch (Mettler FP-5) eingebracht, welcher zentral auf der beheizten Fläche über ein Loch für optische Untersuchungen (z.B. Polarisationsmikroskopie) verfügt. Als Lichtquelle für die optische Anregung der Probe wurde eine intensive Xe-Lampe (Perkin Elmer 150 W) verwendet. Das Emissionsspektrum der Lampe ist in Abbildung 51 gezeigt.

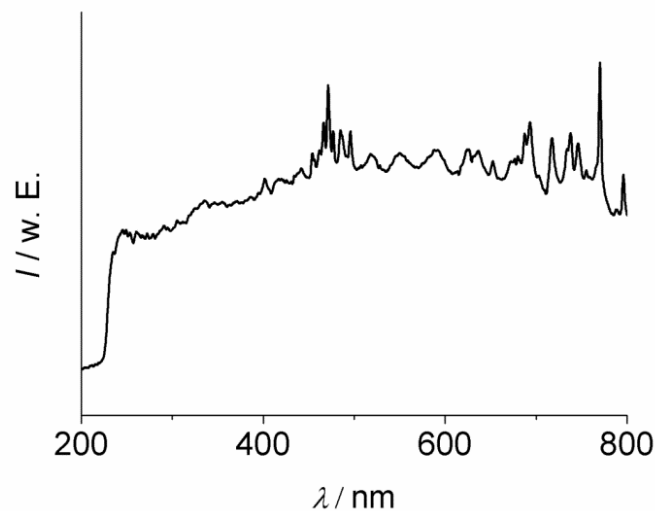


Abbildung 51: Emissionsspektrum der verwendeten Xe-Lampe für die optische Anregung.

Das Spektrum der Lampe zeigt über den Bereich von 220 – 800 nm etwa konstante Lichtintensität. Um Messungen in Abhängigkeit der Wellenlänge des Anregungslichts durchführen zu können, wurden zum einen optische Bandpassfilter mit einer Bandbreite von 10 nm und zum anderen ein Monochromator (Spex 1681B) verwendet, wobei Bandpassfilter zu höherer Lichtintensität führen.

Das Licht wurde nach Austritt aus der Filtereinheit durch eine Linse gebündelt, wobei am Fokuspunkt ein mechanisches Chopperrad (HMS 230) in den Strahlengang eingebracht wurde (siehe Abbildung 52). Der Aufbau wurde auf einem optischen Tisch realisiert. Die Zelle wurde am senkrecht stehenden Heiztisch mittels einer Klemme befestigt und die angelegte Spannung an der Zelle mittels eines Oszilloskops kontrolliert.

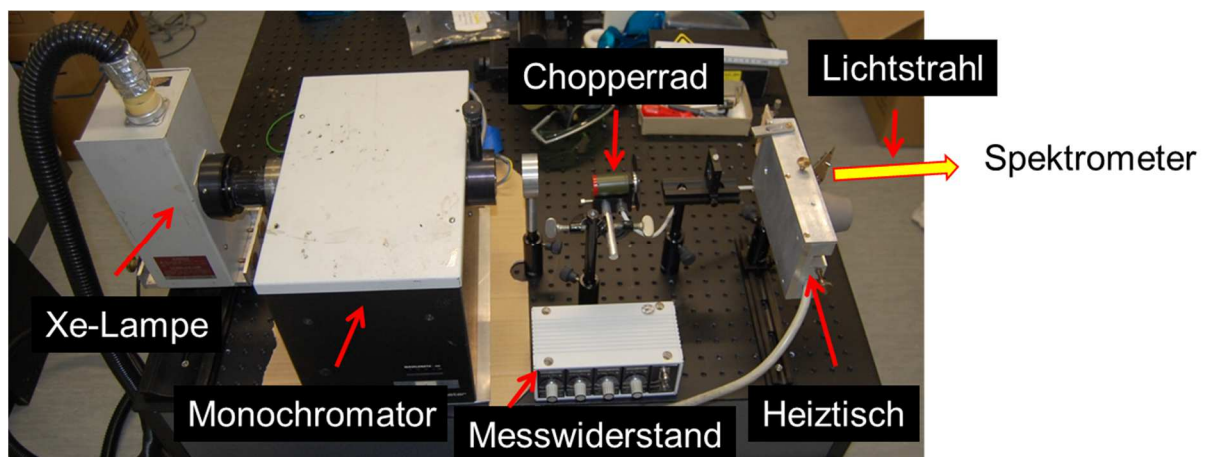


Abbildung 52: Aufbau zur Messung der Photoleitfähigkeit auf einem optischen Tisch.

Die Frequenz des Chopperrades war über das Netzteil (Chopper Controller) beliebig variierbar, wurde allerdings für die Messungen auf 6 Hz fest eingestellt. Die Lichtbündel wurden anschließend direkt auf das Loch in der Rückseite des Heiztisches fokussiert. Die Flüssigkristallzelle wurde im Heiztisch mit der quadratischen Elektrodenfläche, von in der Regel $5 \times 5 \text{ mm}^2$, direkt über dem Loch platziert. Der kreisrunde Querschnitt des Lichts war etwa 4 mm im Durchmesser und konnte daher ohne Verlust zentral auf der Elektrodenfläche

platziert werden (Abbildung 53). Der Photostrom wurde also im gesamten Querschnitt des Lichtstrahls gemessen. Die Flüssigkristallzelle wurde über dünne Kupferdrähte kontaktiert (Abbildung 53), wodurch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes möglich war.

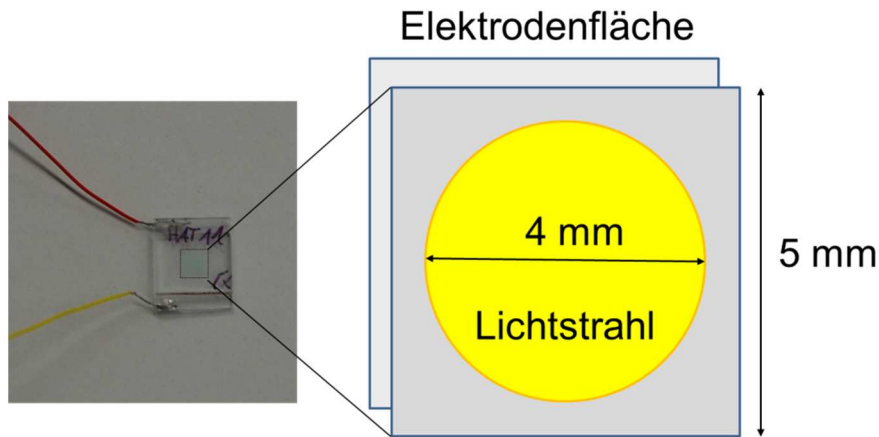


Abbildung 53: Flüssigkristallzelle mit angelöteten Kontaktdrähten.

Der Schaltkreis bestand nun aus einer Spannungsquelle und der Flüssigkristallzelle, welche sich als Parallelschaltung des Probenwiderstandes R_s und der Kapazität C beschreiben lässt (siehe Kapitel 3.4.5). Als weiteres Element wurde ein variabler Messwiderstand R in Reihe mit der Flüssigkristallzelle geschaltet. Über den Spannungsabfall am Messwiderstand R konnte hier der Photostrom J_{photo} gemessen werden. Aufgrund des periodischen Messsignals (Photostrom) wurde extern Gleichspannung (U_{DC}) angelegt. Das DC-Feld wurde über einen Funktionsgenerator (HP 8116A) in der Regel auf eine Feldstärke von $0.25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ eingestellt. Die Zelldicke variierte zwischen 0.8 und $5 \text{ } \mu\text{m}$.

Für die Messung wurde ein Lock-In Verstärker (Stanford Research Systems SR830 DSP) verwendet. Die Messfrequenz für den Lock-In Verstärker wurde durch die Frequenz des Chopperrades festgelegt, dessen Ausgangssignal an den Referenzeingang des Verstärkers angeschlossen wurde. Der Lock-In Verstärker verfügt über zwei phasensensitive Detektoren (PSD = phase sensitive detector). Intern werden zwei sinusförmige Signale mit der Periodizität des Referenzsignals (Chopperrad) generiert. Beide Signale sind um genau 90° zueinander phasenverschoben. Das gemessene Signal des Photostroms J_{photo} am Signaleingang des Lock-In wird nun mit den beiden intern erzeugten Signalen multipliziert und die zugehörigen Teilamplituden als X - und Y -Wert am Lock-In ausgegeben. Besitzt der gemessene Photostrom zwar exakt die Frequenz des Referenzsignals, ist aber dagegen phasenverschoben, so kann durch die beiden PSDs dennoch die vollständige Amplitude des Photostroms als $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ bestimmt werden.

Der Lock-In Verstärker wurde über seine GPIB-Schnittstelle über *LabView* per Computer angesteuert. Für die Steuerung des Schrittmotors des Monochromators wurde per USB ein Labjack UE9 verwendet. Die bereits verfügbaren *LabView* Programme aller Komponenten wurden passend aufeinander abgestimmt. Hierdurch war es möglich, automatisierte Messungen durchzuführen, und beispielsweise den Photostrom in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge zu detektieren. Da der Heiztisch über keine Schnittstelle verfügte, konnte die automatisierte Messung des Photostroms in Abhängigkeit der Temperatur nur über eine fest eingestellte Heizrate des Heiztisches und einer konstanten Aufzeichnungsfrequenz des Lock-In Verstärkers erreicht werden. Beim Aufheizen mit 1 K min^{-1} und einer Messung

alle 6 s ergibt sich so formal eine Auflösung von 0.1 K zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen.

Um die Photoleitfähigkeit verschiedener Substanzen vergleichen zu können, ist es notwendig, die Messergebnisse auf die eingestrahlte Lichtintensität zu normieren. Hierfür wurde hinter dem Heiztisch in den Strahlengang ein Spektrometer (Lambda LS2000) eingebracht, mit welchem das gefilterte Licht (Bandpassfilter oder Monochromator) hinsichtlich seiner Dispersion und Intensität analysiert werden konnte. Weiterhin war es möglich, im Aufbau selbst die Orientierung der Probe zu überprüfen. Hierfür wurde vor und hinter der Probe jeweils ein Polarisationsfilter in den Strahlengang eingebracht. Anstelle der intensiven Xenon-Lampe wurde die Probe mit einer Standard-Lampe für optische Mikroskopie durchleuchtet. Durch ein Objektiv mit zehnfacher Vergrößerung konnte so die Orientierung der Probe überprüft werden, ohne diese aus dem Aufbau entfernen zu müssen.

Im Folgenden ist die Durchführung der Messung exemplarisch anhand der Referenzsubstanzen HAT11 und HAT9 beschrieben (Abbildung 54).

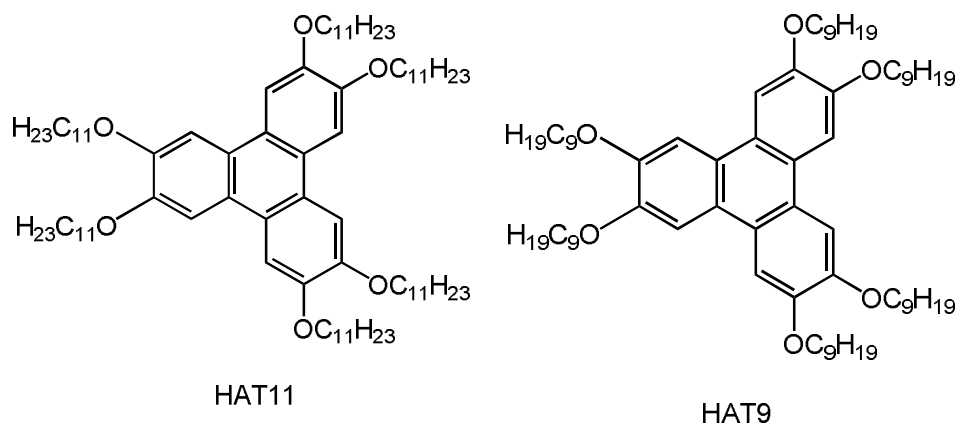


Abbildung 54: Molekülstruktur der Referenzsubstanzen HAT11 und HAT9.

Der Flüssigkristall wurde in der isotropen Schmelze in eine Zelle mit Polyimid-Beschichtung eingebracht. Die Dicke der Zellen betrug in der Regel 0.8 oder 1.3 μm , da der messbare Photostrom in möglichst dünnen Zellen stärker ausgeprägt war. Durch langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze wurde eine makroskopisch homöotrope Orientierung über die gesamte Elektrodenfläche erreicht (Abbildung 55).

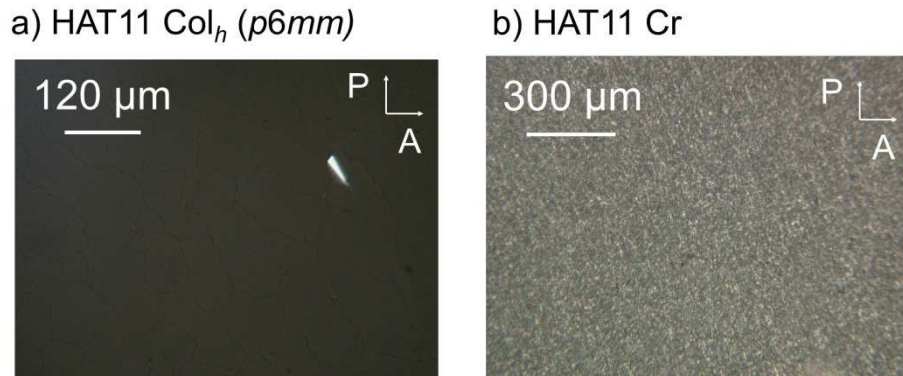


Abbildung 55: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Referenzsubstanz HAT11 in der kolumnaren Phase (a) und der kristallinen Phase (b) in einer $0.8 \mu\text{m}$ dicken Flüssigkristallzelle mit Polyimid-Beschichtung. In der kolumnaren Phase ist die Orientierung makroskopisch homöotrop, d. h., die Kolumnen sind parallel zum Lichtweg und zum elektrischen Feld ausgerichtet.

Der Messwiderstand wurde auf einen niedrigen Wert ($1 \text{ k}\Omega$) eingestellt. Ein 366 nm Bandpassfilter oder der Monochromator wurde direkt hinter der Lampe in den Strahlengang eingebracht. Das Chopperrad wurde auf eine niedrige Frequenz von 6 Hz eingestellt, um der Zelle zwischen den Licht-Pulsen ausreichende Ladezeit zur Verfügung zu stellen. Die Parameter des Lock-In Verstärkers wurden wie folgt gewählt:

- Sensivity: $500 \mu\text{V}$
- time constant: 3 s
- reserve: normal

Das Licht der Xe-Lampe wurde durch eine Blende verdeckt, die Zelle über dem Loch im Heiztisch platziert und über dünne Kupferdrähte kontaktiert. Anschließend wurde das DC-Feld langsam auf $0.25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ erhöht. Sollte trotz „ausgeschaltetem“ Licht am Lock-In Verstärker ein unstetes Signal mit einer Amplitude $R \neq 0$ angezeigt werden, war dies ein Hinweis auf einen Kurzschluss in der Zelle. Sobald die Blende entfernt war, wurde der Messwiderstand langsam erhöht, bis sich ein konstantes Signal am Lock-In Verstärker ablesen ließ.

Unter Verwendung des Monochromators als Filtereinheit konnte nun der Photostrom in Abhängigkeit der Wellenlänge detektiert werden. Abbildung 56 zeigt den gemessenen Photostrom J_{photo} in Abhängigkeit eingestrahelter Wellenlänge für die Referenzsubstanz HAT9 in der Col_h Phase. Ebenfalls gezeigt ist $J_{\text{photo}}(\lambda)$ der kristallinen Phase von O4C12Tri.

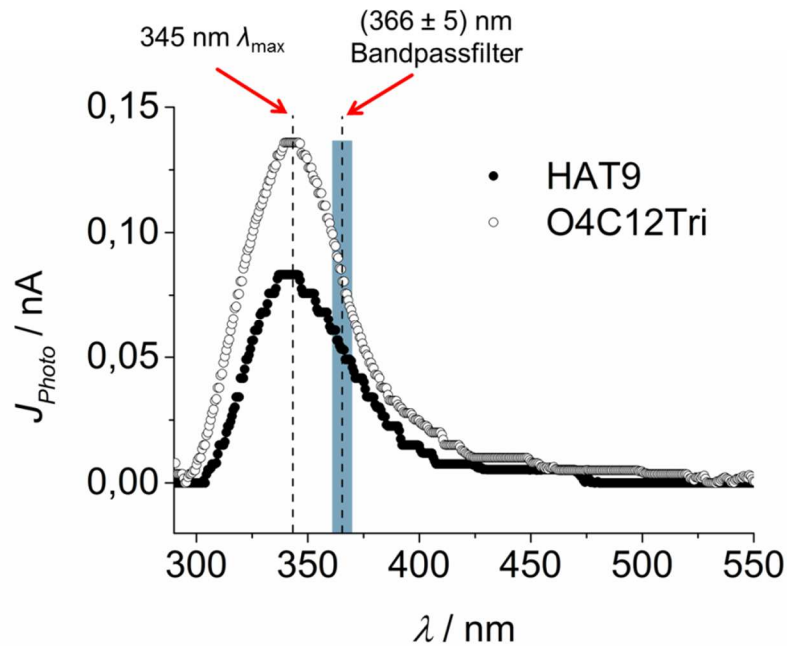


Abbildung 56: Photoleitfähigkeitsspektrum $J_{\text{Photo}}(\lambda)$ für die kolumnare Phase von HAT9 (50°C, 0.8 μm Zelle) und die kristalline Phase von O4C12Tri (50°C, 1.3 μm Zelle). Das Maximum λ_{\max} liegt bei etwa 343 nm, während sich die (366 ± 5) nm des Bandpassfilters in der rechten Flanke des Peaks befinden. Die Bandbreite des Filters ist durch den blauen Balken angedeutet.

Sowohl für das einkernige HAT9 als auch für das zweikernige O4C12Tri ist ein sehr ähnlicher Verlauf des Spektrums zu sehen. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen in dünnen Zellen (0.8 – 1.3 μm) den in Abbildung 56 gezeigten Verlauf des Photostroms mit der eingestrahlten Wellenlänge zeigten, kann diese Abbildung repräsentativ für alle weiteren Proben angesehen werden. Da an den Gittern des Monochromators ein Großteil der Lichtintensität verloren geht, wurde die Messung zur Temperaturabhängigkeit des Photostroms meist nicht am Maximum des Spektrums bei λ_{\max} von etwa 343 nm mit Monochromator durchgeführt. Anstatt dessen wurde ein optischer Bandpassfilter mit maximaler Transmission bei (366 ± 5) nm verwendet. Aufgrund der wesentlich höheren Lichtintensität konnte dadurch der Photostrom maßgeblich gesteigert werden.

Das Photoleitfähigkeitsprofil $J_{\text{Photo}}(T)$ der Referenzsubstanz HAT11 in einer 0.8 μm Zelle unter Verwendung des 366 nm Bandpassfilters ist in Abbildung 57 gezeigt.

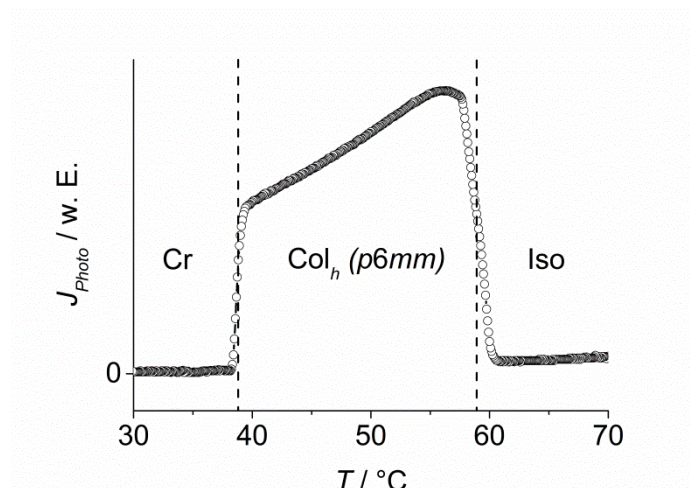


Abbildung 57: Photoleitfähigkeitsprofil $J_{\text{Photo}}(T)$ der Referenzsubstanz HAT11 (366 nm Filter in 0.8 μm Zelle).

Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Referenzsubstanz HAT11 ausschließlich in der kolumnar hexagonalen Flüssigkristallphase (Col_h) eine signifikante elektronische Leitfähigkeit aufweist, während isotrope (Iso) und kristalline Phase (Cr) keinen Transport zulassen. Zum selben Ergebnis kamen Closs *et al.* bereits 1993 bei der Untersuchung des kurzkettigen Derivats HAT5.⁸⁷

Die Messung liefert keine Informationen über die Anzahl oder die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Messung der Photoleitfähigkeit stellt daher keine Methode für die Bestimmung von Absolutwerten dar, sondern wird als Relativmethode angewendet. Aufgrund der starken Abhängigkeit des messbaren Photostroms von der optischen Justierung, der Orientierung der Probe, den kleineren Unterschieden des Elektrodenabstandes in den verschiedenen Flüssigkristallzellen und der Veränderungen des internen elektrischen Feldes aufgrund ionischer Verunreinigungen der Materialien wurde die quantitative Auswertung der Photoleitfähigkeit erschwert. Daher wurde kleineren Unterschieden in der Höhe des gemessenen Photostroms keine zu große Bedeutung beigemessen, und die Interpretation der Photoleitfähigkeitsprofile war in der Regel qualitativer Natur.

Allerdings erfüllt das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Experiment alle Anforderungen für das schnelle Screening verschiedener Substanzen bezüglich ihrer Eigenschaften als Photoleiter in Abhängigkeit der Phase, der Temperatur und der Wellenlänge des Anregungslichtes und eignet sich daher sehr gut für den qualitativen Nachweis halbleitender Eigenschaften in flüssigkristallinen Materialien.

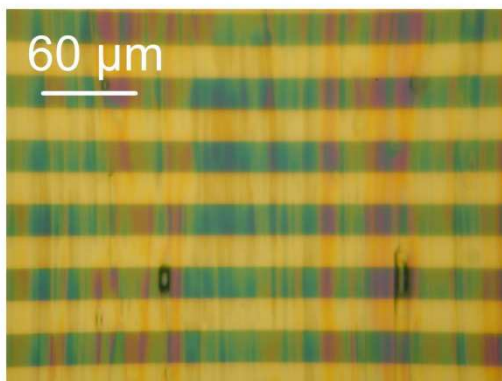
4.2 Elektromigrationseffekte bei Transistormessungen

In diesem Teil der Arbeit wird ein Problem näher behandelt, welches regelmäßig bei der Bestimmung der Lochbeweglichkeit im organischen Feldeffekttransistor auftrat. Die hier gezeigten Untersuchungen sind nur indirekt mit der eigentlichen Aufgabenstellung verknüpft. Da es sich offensichtlich um ein allgemeines Phänomen bei der Messung an flüssigkristallinen Materialien handelt, wird es hier in einem eigenen Abschnitt behandelt.

Für jede Art von Transistorsubstrat, sowohl in Bottom- als auch in Top-Kontakt Anordnung (siehe Kapitel 4.3), konnte bei allen hier verwendeten Substanzen in den kolumnar flüssigkristallinen Phasen eine gerichtete Entnetzung des Ladungsträgerkanals während der Messungen beobachtet werden. Dieses Verhalten wird hier am Beispiel der Standardsubstrate (Abbildung 38) mit Kamm-Elektroden beschrieben.

Allgemein trat der Effekt verstärkt bei hohen Temperaturen und hohen Source-Drain-Spannungen auf. Der Flüssigkristall wanderte allerdings nicht gleichmäßig in Richtung beider Elektroden aus dem Ladungsträgerkanal, sondern ausschließlich hin zur negativ geladenen Kamm-Elektrode. Während der Flüssigkristall die positiv geladene Kamm-Elektrode nahezu vollständig entnetzte, sammelten sich an der negativ geladenen Elektrode Tropfen des Materials an (Abbildung 58).

2,3-O5C12Tri-Film, vorher, 130°C



2,3-O5C12Tri-Film, nachher, 130°C

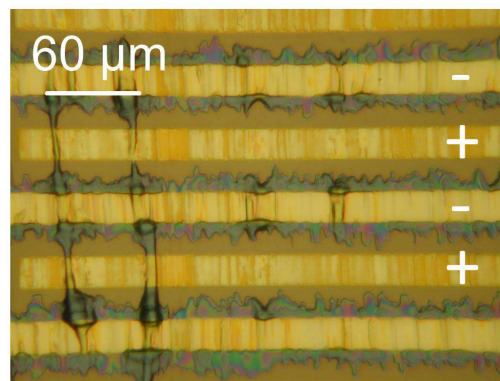
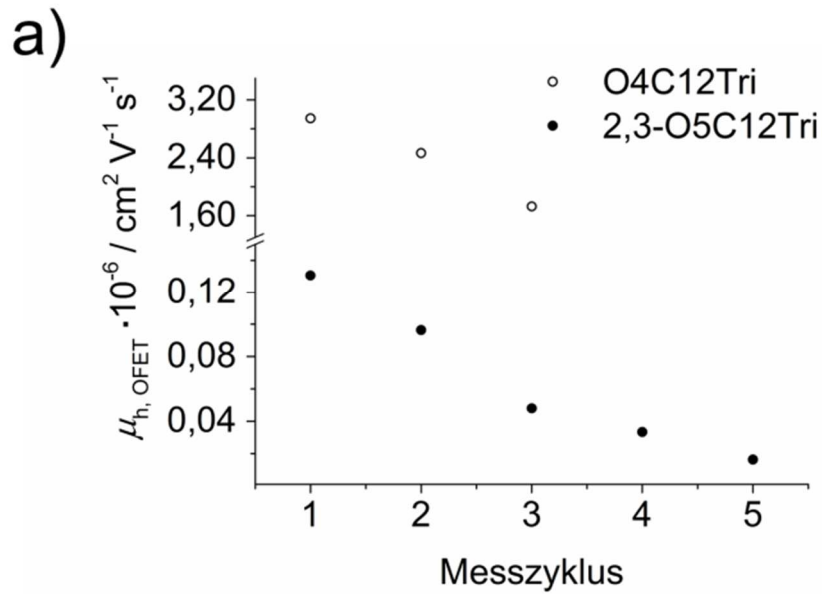


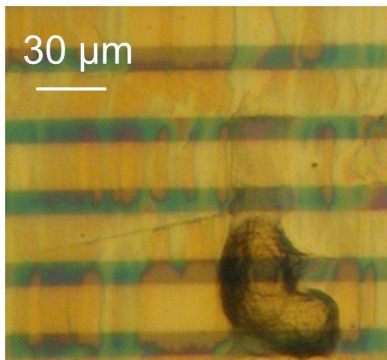
Abbildung 58: 2,3-O5C12Tri Transistor aus Standardsubstrat mit goldenen Kamm-Elektroden und einer Kanallänge von 20 μm . Auf der linken Seite ist der Flüssigkristallfilm gleichmäßig über die Elektrodenstruktur verteilt, wobei die Kolumnen durch Scheren in elektrischer Feldrichtung ausgerichtet wurden. Nach Anlegen der Source-Drain-Spannung (-60 V) bei erhöhter Temperatur von 130°C findet Elektromigration des Materials hin zur negativ geladenen Elektrode statt (rechtes Bild), die positive Elektrode wird vollständig entnetzt.

Um die Auswirkung der Entnetzung auf die Messung der Lochbeweglichkeit im Transistor beurteilen zu können, wurden nähere Untersuchungen durchgeführt. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Messungen exemplarisch an O4C12Tri und 2,3-O5C12Tri dargestellt.

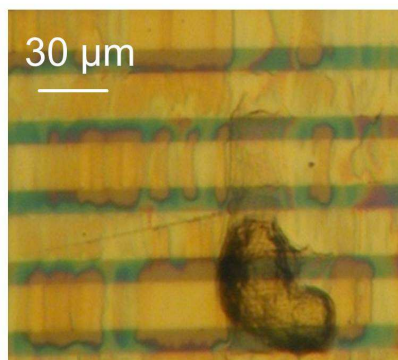
Zwei Transistoren basierend, auf 2,3-O5C12Tri und O4C12Tri mit einer Kanallänge von 10 μm , wurden mehrfach im kritischen Temperatur- und Spannungsbereich (130°C und $U_{SD} = -60\text{ V}$) vermessen. Nach jeder Messung wurde der Grad der Entnetzung und Elektromigration mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen überprüft. Abbildung 59 a) zeigt den Verlauf der Lochbeweglichkeit mit zunehmender Anzahl wiederholter Messungen.



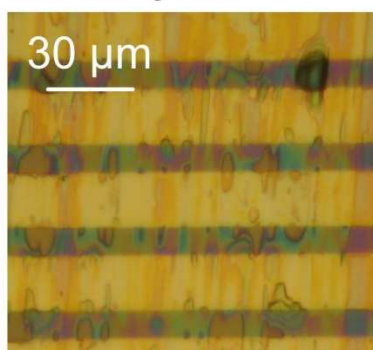
b) O4C12Tri,
2. Messzyklus



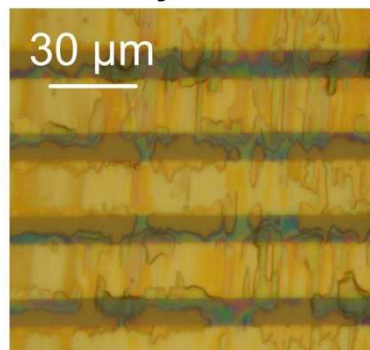
3. Messzyklus



c) 2,3-O5C12Tri,
2. Messzyklus



4. Messzyklus



5. Messzyklus

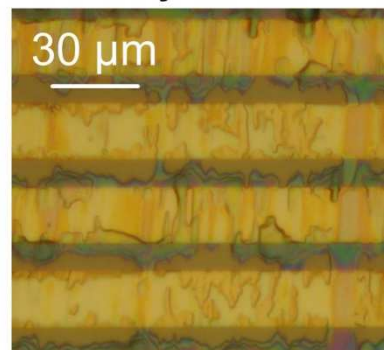


Abbildung 59: a) Die Abhängigkeit der gemessenen Lochbeweglichkeit vom Grad der Entnetzung des Ladungsträgerkanals für O4C12Tri (○) und 2,3-O5C12Tri (●). Beide Transistoren wurden stets bei 130°C und $U_{SD} = -50 \text{ V}$ gemessen. Die Bilder zeigen den Zustand des Filmes jeweils vor Beginn des angegebenen Messzyklus für O4C12Tri (b) und 2,3-O5C12Tri (c). Im ersten Messzyklus wurde der vollständig intakte Film vermessen.

Im unteren Teil der Abbildung ist der Zustand der Filme jeweils vor dem angegebenen Messzyklus für O4C12Tri in b) und für 2,3-O5C12Tri in c) gezeigt. Mit steigender Anzahl der Messungen ist eine deutliche Abnahme der Filmqualität durch Entnetzung zu erkennen.

Es ist in beiden Fällen eindeutig zu sehen, dass die Entnetzung nicht nur optisch der Filmqualität abträglich ist. Die messbare Lochbeweglichkeit sinkt im O4C12Tri-Transistor von anfänglich $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ etwa um den Faktor zwei auf $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im 3. Messzyklus. Im 2,3-O5C12Tri-Transistor ist ein ähnlicher Verlauf zu sehen. Von anfänglich $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sinkt die Beweglichkeit auf $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei der 3. und auf $1.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei der 5. Messung.

Diese Messreihe zeigt eindeutig, dass nicht nur die oberen Molekülschichten des Films durch Entnetzung und Elektromigration zerstört werden, sondern auch die für den Ladungstransport im Transistor verantwortlichen ersten Schichten an der Grenzfläche zum Dielektrikum. Allerdings ist der Transport von Löchern auch dann noch möglich, wenn der Film den Kanal optisch vollständig entnetzt hat. Dies ist ein Hinweis auf größere Unterschiede im Entnetzungsverhalten der ersten Molekülschichten an der Grenzfläche zum Dielektrikum (Ladungsträgerkanal) und den weiter oben liegenden Molekülschichten. Im Folgenden wird der beobachtete Effekt näher diskutiert.

Es ist bekannt, dass die Benetzung einer Festkörperoberfläche mit einer Flüssigkeit durch eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Festkörper und Flüssigkeit stark beeinflusst werden kann.⁸⁸ Dieser Effekt wird „Elektrobenetzung“ genannt. Der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper (Dielektrikum) Φ hängt dabei von der Spannung nach Lippmann und Young wie folgt ab:

$$\cos \Phi(U) = \cos \Phi_0 + \frac{\epsilon U^2}{2\sigma d} \quad (25)$$

Φ_0 ist hier der Kontaktwinkel ohne angelegte Spannung, wobei ϵ und d der dielektrischen Konstante und Dicke des Dielektrikums entsprechen. σ ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Da hier der Kontaktwinkel in jedem Fall mit der Spannung zunimmt, wird ausschließlich die Benetzung der Oberfläche beschrieben. Daher kann der beobachtete Effekt hierüber nicht erklärt werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre es die Entnetzung durch geladene Verunreinigungen im Material zu erklären. Die Beweglichkeit von Ionen μ_{ion} in einer Flüssigkeit kann über die Stokes-Einstein Gleichung beschrieben werden:

$$\mu_{ion} = \frac{ze}{6\pi\eta r_{ion}} \quad (26)$$

Hier ist z die Ladungszahl und e die Elementarladung, während η die Viskosität der Flüssigkeit und r_{ion} den Radius des Ions beschreibt. Die Viskosität des kolumnaren Flüssigkristalls ist im Vergleich zu gängigen Flüssigkeiten verhältnismäßig hoch, wodurch die Beweglichkeit von Ionen gering sein sollte. Bei sehr niedriger Beweglichkeit könnte es an den Elektroden zur Abstoßung des ionisch verunreinigten Materials kommen. Allerdings ist eine gerichtete Entnetzung aufgrund der Elektroneutralität der ionischen Verunreinigung nicht zu erklären.

Im Folgenden wird ein Vorschlag für den Mechanismus der gerichteten Entnetzung des Ladungsträgerkanals bei der Messung von flüssigkristallinen Materialien im organischen Feldeffekttransistor ausgeführt und diskutiert.

Der erste Schritt für die Tropfenbildung ist die Entnetzung der positiv geladenen Elektrode. Abbildung 60 zeigt schematisch den intakten, orientierten Film im Transistor vor (a) und nach der Injektion von Löchern am Source-Kontakt (b). Die Gate-Spannung ist ebenfalls angelegt.

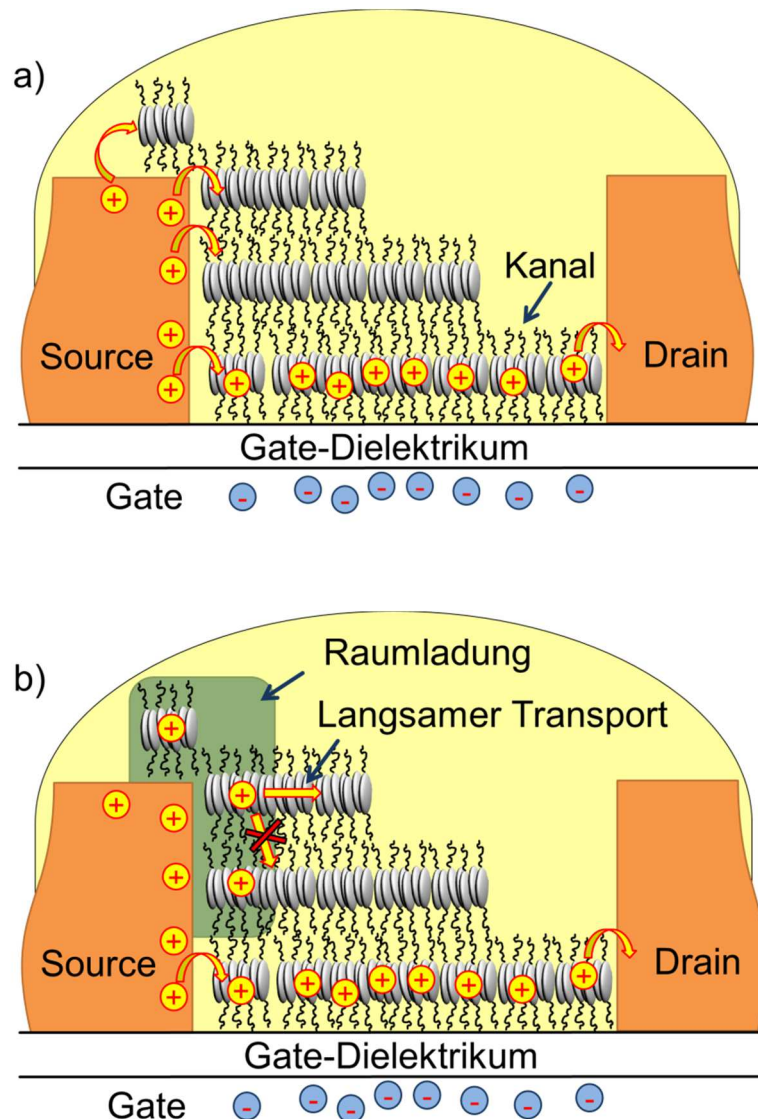


Abbildung 60: Schematische Darstellung eines einseitig orientierten Flüssigkristallfilms auf einem Transistorsubstrat. Nach der Injektion positiver Ladungsträger (a) bildet sich in der direkten Umgebung des Source-Kontakts oberhalb des Kanals eine Raumladungszone aus (b).

Durch das Anlegen der Gate-Spannung werden Löcher direkt an der Grenzfläche zum Dielektrikum angereichert und bilden den Kanal. Durch die erhöhte Lochkonzentration im Kanal werden alle möglichen Fallenzustände (Abbildung 12) an der Grenzschicht zum Dielektrikum gesättigt, und der Transport kann nahezu ohne Limitierung durch Fallenzustände im Kanal stattfinden. Durch die negativ geladene Gate-Elektrode werden die ersten positiv geladenen Molekülschichten stark angezogen. Beim Anlegen der Source-Drain-Spannung werden an der gesamten Oberfläche des Source-Kontakts Löcher in den Flüssigkristall injiziert (Abbildung 60 a). Aufgrund der relativen Lage des HOMO und LUMO der flüssigkristallinen Kronenether bezüglich des Fermi-Niveaus von Gold findet am Drain-Kontakt keine Injektion von Elektronen statt (siehe Abbildung 34). Daher entsteht ausschließlich an der Oberfläche des Source-Kontakts zunächst eine positive Raumladungszone (Abbildung 60 b). Der einzige Pfad für die Löcher, welcher ohne größere

Hindernisse wie Fallenzustände zum Drain-Kontakt führt, verläuft über den Kanal an der Grenzfläche zum Dielektrikum. Aufgrund der starken Anisotropie des Ladungstransports (Abbildung 95, Kapitel 5.2.4) ist es bei der gegebenen Orientierung des kolumnaren Flüssigkristalls allerdings nur schwer möglich, diesen zu erreichen, da hierfür die isolierenden Alkylketten überwunden werden müssen. Es bleibt demnach nur der Transport durch die oberen Molekülschichten in Richtung Drain-Kontakt. Dieser ist in beiden der untersuchten Mesogene O4C12Tri und O5C12Tri aufgrund der geringen Beweglichkeit ($< 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Kapitel 5.2.4 und 5.3.4) sehr langsam. Weiterhin ist auf diesem Pfad von der Begegnung mit Fallenzuständen auszugehen, da diese nicht wie im Kanal gesättigt sind. Sobald die Löcher aus den oberen Molekülschichten in einen Fallenzustand geraten, tragen sie weiter zur Raumladung in der Nähe des Source-Kontakts bei.

Eine weitere Möglichkeit für den Abtransport der positiven Ladung wäre die Diffusion des gesamten Molekülkations. Die Molekülkationen sind allerdings sehr groß, wodurch ihre Beweglichkeit nach Gleichung (26) im ohnehin hochviskosen Flüssigkristall sehr gering ist. Aufgrund des beschriebenen Mangels an Möglichkeiten für den Abtransport der Löcher kommt es zu einer Aufstauung von positiven Ladungsträgern in der Umgebung des Source-Kontakts.

Die Folgen sind in Abbildung 61 gezeigt.

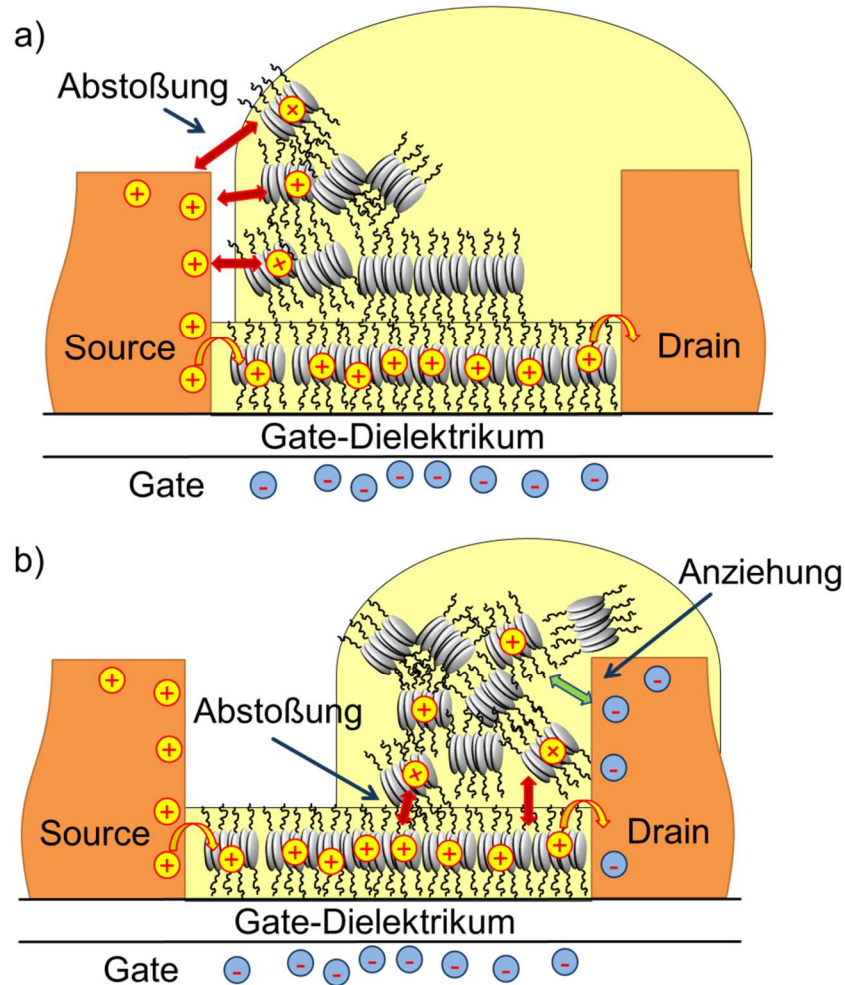


Abbildung 61: Durch die Abstoßung des positiv geladenen Materials vom Source-Kontakt (a) kommt es zu dessen Entnetzung. Durch die Abstoßung der oberen Molekülschichten vom positiv geladenen Kanal und gleichzeitiger Anziehung durch den negativ geladenen Drain-Kontakt kommt es zur Wanderung des Tropfens und zur Benetzung des Drains-Kontakts (b).

Ist die Source-Drain-Spannung hoch genug, so kommt es zu einer makroskopischen Coulombschen Abstoßung des positiv geladenen Flüssigkristalls vom Source-Kontakt (Abbildung 61 a). Dies würde die gerichtete Entnetzung erklären.

Der nächste Schritt ist die Entnetzung des gesamten Kanals und die Migration des Tropfens hin zum negativ geladenen Drain-Kontakt. Wie bereits oben erwähnt, bleibt der Ladungsträgerkanal während der beschriebenen Vorgänge zum Teil intakt, da die Molekülschichten mit erhöhter positiver Ladungsdichte direkt an der Grenzfläche zum Dielektrikum durch die Gate-Spannung angezogen werden. In den weiter oben liegenden Molekülschichten ist das Gate-Potential aufgrund der Abschirmung durch die positive Ladung in den ersten Schichten weniger zu spüren, und das positiv geladene Material erfährt eine Abstoßung vom Kanal (Abbildung 61 a). Hierdurch wäre die Entnetzung der oberen Moleküllagen im Kanal erklärt. Die Migration des Tropfens zum Drain-Kontakt und dessen anschließende Benetzung kann dann durch die Abstoßung vom Source-Kontakt und die Anziehung durch den Drain-Kontakt beschrieben werden.

Ein ähnlicher Effekt konnte bereits von Caldò *et al.* beobachtet werden.⁸⁹ Es wurde ein flüssigkristallines Phtalocyanin-Derivat auf eine SiO₂-Oberfläche mit Kamm-Elektroden aus Gold aufgebracht. Die Temperatur wurde so gewählt, dass sich der Flüssigkristall wenige

Kelvin oberhalb des Klärpunktes in der isotropen Schmelze befand. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an die Kamm-Elektroden (hier vgl. Source-Drain-Spannung) und abwechselndes Umpolen konnte stets die Wanderung der isotropen Schmelze zur negativen Elektrode beobachtet werden.

Das Experiment weist wichtige Unterschiede zum hier beobachteten Effekt auf.

- Der erste Schritt der Entnetzung wurde durch das Reißen des Filmes beim Übergang aus der kolumnaren Phase in die isotrope Schmelze unter Tropfenbildung erreicht.
- Die Elektromigration war ausschließlich in der isotropen Schmelze zu beobachten.
- Es wurden ebenfalls ausschließlich an der positiv geladenen Elektrode Löcher injiziert. Allerdings ist aufgrund der fehlenden Ordnung in der Schmelze der Abtransport der injizierten positiven Ladung nahezu nicht möglich, was die Entnetzung durch Abstoßung von der positiven Elektrode erleichtert.
- Es wurde durchweg mit geringeren Feldstärken von 0.25 bis maximal $2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ gearbeitet.
- Die Elektromigration der Tropfen verlief mit bis zu $3.5 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ bei $2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ wesentlich schneller.
- Es wurde keine Gate-Spannung angelegt.

Die hier untersuchten zweikernigen Mesogene zeigen den Effekt bereits viele Kelvin (19 K für 2,3-O5C12Tri und 38 K für O4C12Tri) unterhalb des Klärpunktes in der kolumnaren Phase. Die Entnetzung kann daher nicht über die Tropfenbildung am Phasenübergang zur isotropen Schmelze erklärt werden.

Mögliche Gründe für das verstärkte Auftreten der Elektromigration bereits in der kolumnaren Phase in den untersuchten Transistoren könnten die folgenden sein:

- Die hier verwendete höhere Feldstärke (Source-Drain-Spannung) von $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ könnte das Auftreten der Elektromigration bereits in der kolumnaren Phase verursachen.
- Die zusätzlich angelegte Gate-Spannung könnte durch die Abstoßung der oberen Moleküllagen die Entnetzung des Kanals fördern.
- Durch die spezifische Komplexbildung der verschiedenen Kronenether mit positiv geladenen Verunreinigungen (K^+ , Na^+ und Li^+) entstehen Molekülkationen, während die zugehörigen Anionen eher keine feste Bindung zu den Molekülen aufweisen. Die so entstandenen Molekülkationen würden ebenfalls die Entnetzung des Source-Kontakts durch Coulombsche Abstoßung begünstigen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass der Betrieb der Transistoren, basierend auf den flüssigkristallinen Kronenethern, bei erhöhten Temperaturen und hohen Source-Drain-Spannungen (oberhalb von $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert. Verlässlich und reproduzierbar dagegen sind Messungen in den kristallinen Phasen oder in den kolumnaren Phasen weit unterhalb des Klärpunktes bei kleinen Source-Drain-Spannungen. Werden die genannten Bedingungen bei der Vermessung der Transistoren berücksichtigt, stellt die OFET-Messung eine gute Methode dar, um die Lochbeweglichkeit der verschiedenen flüssigkristallinen Kronenether sowohl im Festkörper als auch in der kolumnaren Flüssigkristallphase zu bestimmen und zu vergleichen.

Es wurde ein Mechanismus für die Entnetzung und Elektromigration von flüssigkristallinen Materialien bei der Messung im Feldeffekttransistor vorgeschlagen. Allerdings sind weitere Untersuchungen nötig, um die physikalischen Hintergründe eindeutig aufzuklären.

4.3 Modifizierte Grenzflächen und Top-Kontaktierung

In diesem Kapitel soll der Einfluss modifizierter Grenzflächen zwischen Flüssigkristall und Dielektrikum sowie der Einfluss alternativer Elektrodenanordnungen auf die Transistormessung untersucht werden.

Längerkettige Alkane mit einer terminalen polaren Kopfgruppe können als Grundbaustein für selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, kurz: „SAMs“) dienen. Die Kopfgruppen gehen mit einer Oberfläche kovalente Bindungen ein, während sich bei dichter Packung der Moleküle die langen Alkylreste durch Nanosegregation im Mittel senkrecht zur Oberfläche und parallel zu benachbarten Ketten in großen Domänen anordnen (Abbildung 62).⁹⁰

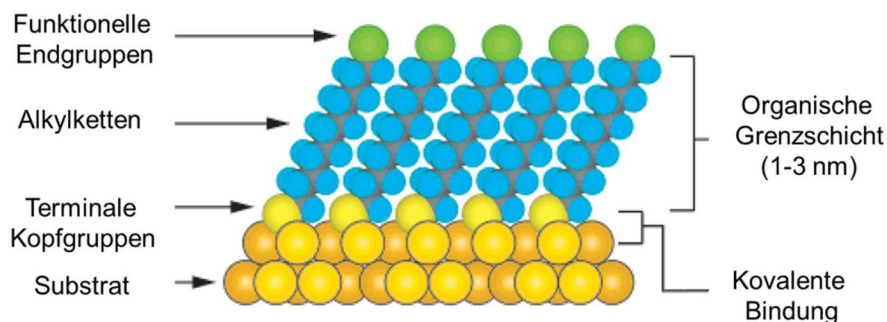


Abbildung 62: Schematisches Bild einer SAM auf einem metallischen Substrat.⁹⁰

Die Triebkraft für diesen Prozess ist die Verringerung der Freien Energie der Oberflächenatome.⁹⁰ Atome an einer Oberfläche besitzen durch die freien Koordinationsstellen erhöhte Freie Energie. Durch die Bindung an die Kopfgruppe kann ihre Freie Energie herabgesetzt werden. Die Triebkraft für die Kristallisation der Alkylketten sind einfache Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Es ist bekannt, dass durch Verwendung von SAMs zwischen Dielektrikum und Halbleiter in Feldeffekttransistoren die Orientierung und Ordnung des organischen Halbleitermaterials in den ersten Molekülschichten stark beeinflusst werden kann.^{74,91} Dies kann zu drastischer Verbesserung des Ladungstransports in dieser Grenzschicht führen, was sich anhand erhöhter Ladungsträgerbeweglichkeit erkennen lässt. Des Weiteren kann durch SAMs die Anreicherung von Ladungsträgern im Halbleiter an der Grenzfläche zum Dielektrikum gesteuert werden. Wird beispielsweise die funktionelle Endgruppe (vgl. Abbildung 62) des SAM-Moleküls variiert, so kann ein molekulares Dipolmoment erzeugt werden. Hierdurch entsteht innerhalb der Monoschicht ein zusätzliches elektrisches Feld, wodurch die Anreicherung von Elektronen (NH_2 -Gruppe) oder Löchern (perfluorierte Alkylkette) an der Grenzfläche begünstigt werden kann.⁹²

Durch die beschriebene Beschichtung des Gate-Dielektrikums mit einer SAM basierend auf langen gesättigten Alkylketten, wird nicht nur die Oberflächenstruktur verändert sondern auch die Polarität der Oberfläche herabgesetzt. Dies sollte ebenfalls Einfluss auf die Benetzung und Anordnung des Flüssigkristalls nehmen. Da in flüssigkristallinen Materialien die Moleküle große Bewegungsfreiheit besitzen, kann eine solche SAM die Orientierung der ersten Molekülschichten direkt steuern (siehe Flüssigkristallzellen). Daher sollte sich der Einfluss der Monoschicht gerade bei der Verwendung halbleitender Flüssigkristalle deutlich bemerkbar machen.

Bei den Transistormessungen auf den Standardsubstraten mit Kamm-Elektroden wurde die Oberfläche des Dielektrikums SiO_2 vor dem Aufbringen des Flüssigkristalls im Sauerstoffplasma gereinigt (siehe Kapitel 3.4.4). Die Oberfläche war demnach stets stark hydrophil. Sollte sich der Flüssigkristall in den ersten Molekülschichten auf der hydrophilen Oberfläche bevorzugt homöotrop anordnen, so wäre dies für den Ladungstransport im elektrischen Feld stark abträglich. Dies würde dann zu einer systematischen durch die Präparation bedingte Herabsetzung der Lochbeweglichkeit führen. Da keine Methode zur Verfügung stand, welche es erlaubt, die Struktur der kolumnaren Phasen im entscheidenden Bereich für den Ladungstransport, nämlich in den ersten Molekülschichten direkt an der Grenzfläche zum Dielektrikum, zu untersuchen, wurde nun ein praktischerer Ansatz verfolgt. Die gezielte Veränderung der Oberfläche sollte klare Unterschiede in der messbaren Beweglichkeit nach sich ziehen, falls es tatsächlich zu einer systematischen Fehlordnung der Schichten auf dem hydrophilen SiO_2 kommt.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit im Transistor, ist die Verwendung der „Top-Kontakt“ Geometrie. Source- und Drain-Kontakt befinden sich hierbei nicht wie im Standardfall direkt auf dem Dielektrikum sondern werden mittels Vakuum Abscheidungstechnik in der gewünschten Form oben auf den Halbleiterfilm aufgebracht. Der Vergleich zur Bottom-Kontakt Anordnung ist schematisch in Abbildung 63 gezeigt.

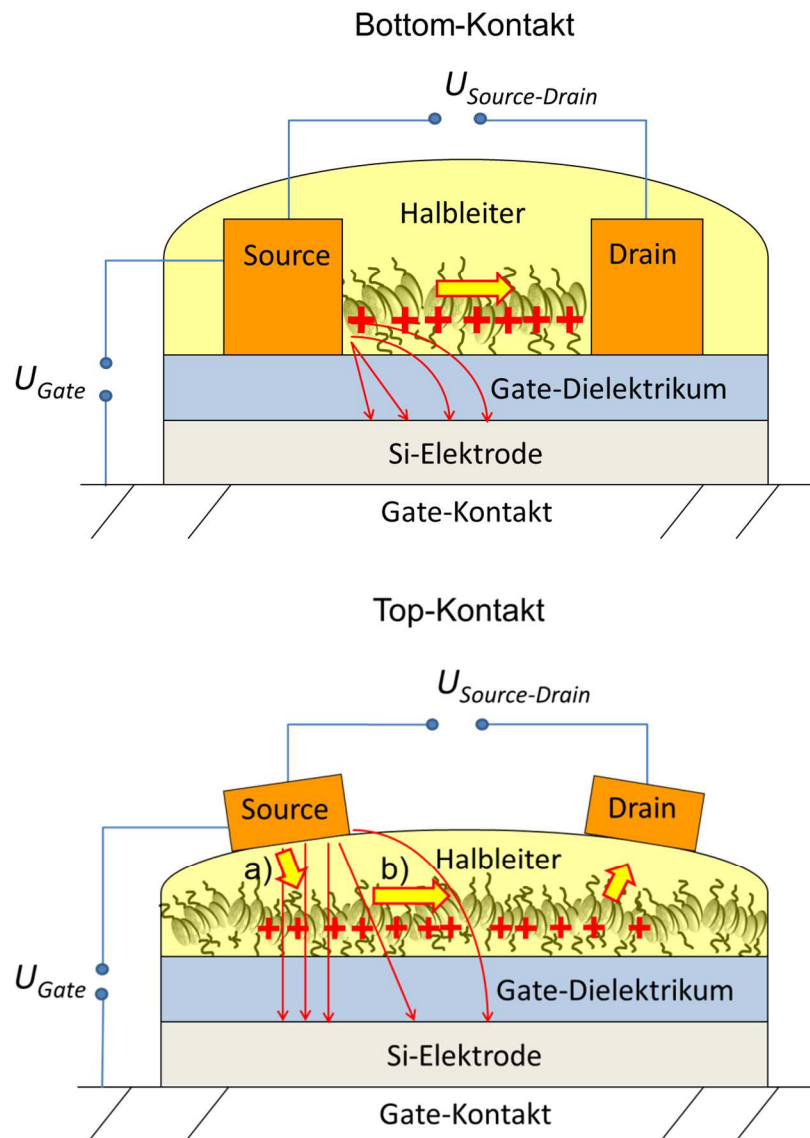


Abbildung 63: Transistor in Bottom-Kontakt (oben) und Top-Kontakt Anordnung (unten). Das E -Feld der Gate-Spannung ist durch die roten Pfeile schematisch angedeutet, der entstehende Ladungsträgerkanal (+) ist direkt an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter lokalisiert. Der Pfad des Ladungsflusses bei Anlegen der Source-Drain-Spannung ist durch die gelben Pfeile gekennzeichnet.

Der Ladungsfluss durch den Transistor wird zum einen durch den Widerstand des Ladungsträgerkanals (durch rote + Zeichen angedeutet) im Halbleiter und zum anderen durch den Kontaktwiderstand R_c zwischen Elektroden und Ladungsträgerkanal bestimmt.⁹³

$$R_{total} = R_c + \frac{L}{\mu_{max} C W (U_{Gate} - U_{th})} \quad (27)$$

R_{total} ist der Gesamtwiderstand des Transistors, μ_{max} die Beweglichkeit im Kanal ohne Kontaktwiderstände, C die Kapazität des Dielektrikums W und L die Breite und Länge des Kanals sowie U_{Gate} und U_{th} die Gate- und Schwellspannung. Der Kontaktwiderstand setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen:

- Die Ladungsträger werden aus dem Source-Kontakt in den Halbleiter injiziert. Hier muss die Schottky-Barriere überwunden werden.

- Anschließend bewegen sich die Ladungsträger durch das Halbleitermaterial in Richtung Kanal (gelber Pfeil Abschnitt a). Hier kann es, vor allem in Materialien mit stark anisotropem Ladungstransport, aufgrund der Orientierung zu erheblich höherem Widerstand kommen als im Kanal.

Anschaulich ergibt sich daher die gemessene Beweglichkeit stets anteilig aus der Beweglichkeit in den Abschnitten a) und b) des Transports in Abbildung 63. Bei Top-Kontaktierung ist die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Halbleiter (auf Seiten des Ladungsträgerkanals) in der Regel größer. Hierdurch kann der Kontaktwiderstand verringert werden. Gleichzeitig kann bei Anlegen der Gate-Spannung der homogene Bereich des E -Feldes besser genutzt werden, um Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter bis weit unter den Source-Kontakt anzureichern. Allerdings sollte der Halbleiterfilm sehr dünn sein, um den Widerstand beim Transport vom Source-Kontakt zum Ladungsträgerkanal (Abschnitt a) zu minimieren. Der Bereich zwischen Elektrode und Ladungsträgerkanal darf aus den beschriebenen Gründen in keiner der gezeigten Transistoranordnungen vernachlässigt werden. Sollte es möglich sein, durch Top-Kontaktierung den Kontaktwiderstand herabzusetzen, so kann sich dies auch stark förderlich auf die gemessene Lochbeweglichkeit auswirken.⁹³

Die Verwendung von Top-Kontakt Transistoren ist im Fall von Flüssigkristallen insofern problematisch, da die Elektrode im flüssigkristallinen Zustand des Materials auf der Oberfläche „schwimmt“. Beim Kontaktieren wird Druck auf den Flüssigkristall ausgeübt, hierbei könnte es an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Halbleiter zu Veränderung der Orientierung des Materials kommen, was die Injektion von Ladungsträgern beeinflusst und unter Umständen zum Verlust des Drain-Stroms führt.

In Kooperation mit Arbeitsgruppe Klauk am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (FKF) im Rahmen der International Max-Planck Research School for Advanced Materials (IMPRS-AM) wurden zusammen mit Robert Hofmockel und Ulrike Kraft drei verschiedene Transistorarten basierend auf O4C12Tri hergestellt. In zwei Fällen wurden vorgefertigte Substrate mit SAMs verwendet. Diese bestanden aus einer hoch p -dotierten Silizium-Elektrode mit einer 100 nm dicken SiO_2 -Schicht als Gate-Dielektrikum. Auf diese war eine 8 nm dicke AlO_x -Schicht für die Bindung der SAM Moleküle aufgebracht. Die SAM bestand aus gesättigten Tetradecylphosphonsäuren, die im Vergleich zum Standardsystem aus n -Alkyltriethoxysilanen oder n -Alkyltrichlorosilanen direkt auf SiO_2 Oberflächen hoch geordnete Monoschichten bilden.^{94,95} Die spezifische Kapazität der Substrate betrug $0.032 \mu\text{F cm}^{-2}$. Die Elektrodenstrukturen aus Gold wurden per Vakuumabscheidung (Univex 300) bei einem Druck von 10^{-6} mbar und einer Abscheidungsrate von 0.3 \AA s^{-1} aufgebracht. Für die Bottom-Kontakt Geometrie wurden Source und Drain Kontakte direkt auf die SAM abgeschieden und später mit dem Flüssigkristallfilm überzogen, für die Top-Kontakt Geometrie wurde der Film zuerst auf die SAM aufgebracht und die Source- und Drain-Kontakte anschließend oben auf die Filmoberfläche abgeschieden (Abbildung 64). Bei der dritten Art von Transistoren handelt es sich ebenfalls um Bottom-Kontakt Transistoren, allerdings ohne SAM, hierfür wurden Standardsubstrate verwendet (p -Silizium mit 300 nm Oxidschicht (SiO_2) als Dielektrikum mit einer Kapazität von $0.0115 \mu\text{F cm}^{-2}$).

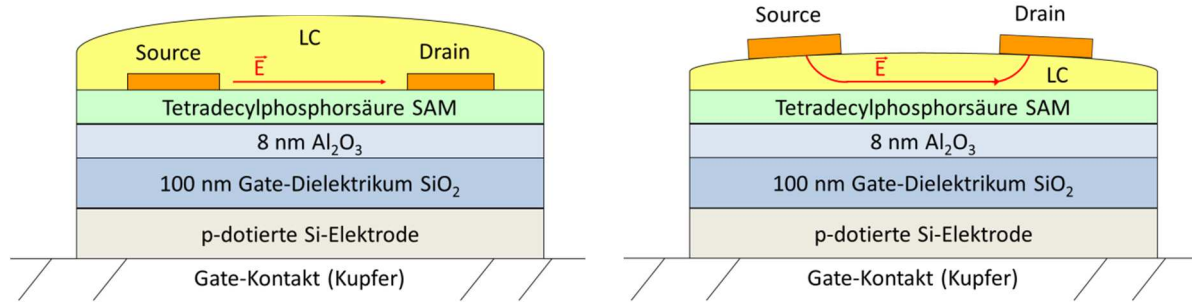
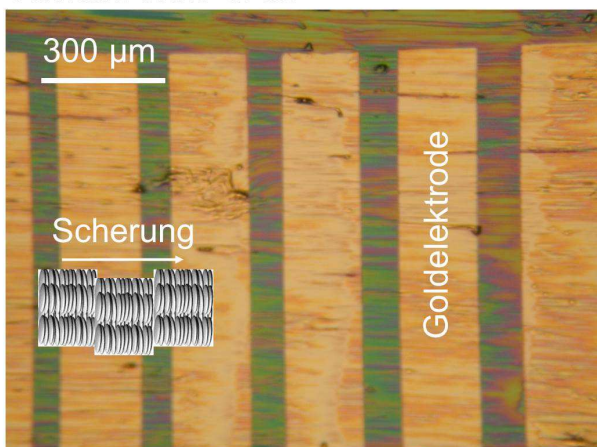


Abbildung 64: Schematischer Aufbau der verwendeten Transistoren in Bottom-Kontakt (links) und Top-Kontakt (rechts) Anordnung.

Die Elektrodenstrukturen, die zur Verfügung standen, waren im Gegensatz zu den vorher verwendeten Kamm-Elektroden einfache Rechtecke von 1 mm Breite und Abständen (Kanallängen) zwischen 10 und 100 μm (Abbildung 65). So war es möglich, die Ergebnisse der Bottom-Kontakt Messung mit und ohne SAM zu vergleichen und zusätzlich zu testen, ob ein Transistor mit flüssigkristallinem Halbleitermaterial auch in der Top-Kontakt Anordnung funktionsfähig ist. Um die Auswirkung der SAMs und Top-Kontaktierung auf die Lochbeweglichkeit zu überprüfen, wurden mehrere Transistoren hergestellt und vermessen. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Zunächst wurden die Bottom-Kontakt Transistoren mit und ohne SAM verglichen. Hierbei traten bereits in der Präparation erhebliche Schwierigkeiten auf. Während die Gold-Elektroden auf reinem SiO_2 eine verhältnismäßig starke Haftung aufwiesen, war diese bei den Substraten mit SAM stark herabgesetzt. Da der Flüssigkristallfilm durch mechanisches Scheren orientiert werden musste, führte dies im Fall der SAM beschichteten Substrate zu Problemen. Die Elektroden wurden in vielen Fällen beim Scherprozess zerstört (Abbildung 65 b). Im Fall der Substrate ohne SAM dagegen konnten aufgrund der besseren Haftung der Elektrodenstruktur gut orientierte Filme präpariert werden (Abbildung 65 a).

a) O4C12Tri, Cr, 25°C, Bottom-Kontakt ohne SAM



b) O4C12Tri, Cr, 25°C, Bottom-Kontakt mit SAM

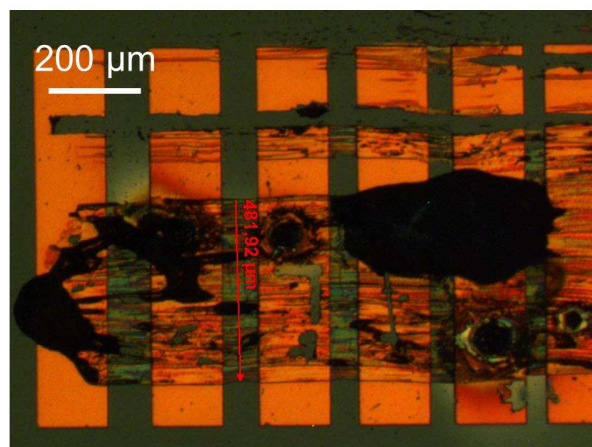


Abbildung 65: Transistoren, basierend auf der Schichtfolge: p-Silizium/ SiO_2 /Au/O4C12Tri a) ohne SAM und b) mit SAM in der Bottom-Kontakt Anordnung mit unterschiedlichen Kanallängen. Die Kolumnen wurden durch Scheren in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet. Auf dem Substrat mit SAM wurde hierbei ein Großteil der Elektroden zerstört (b).

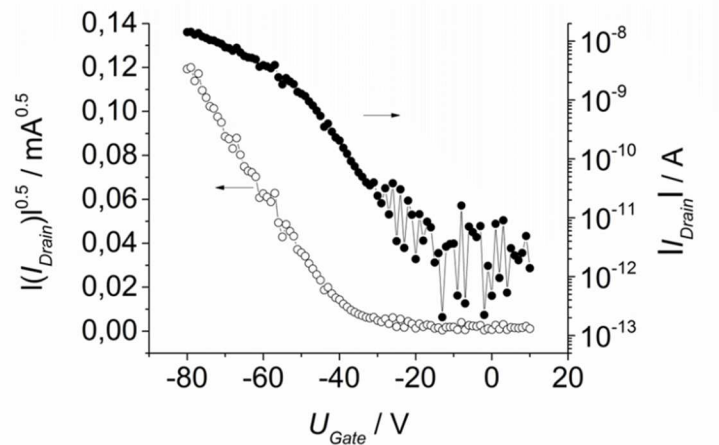
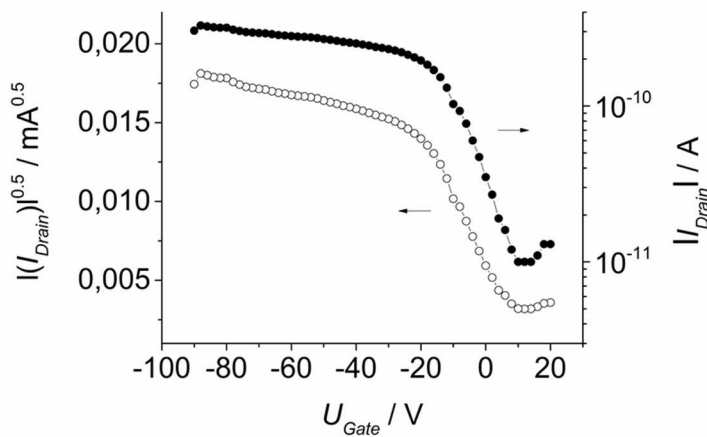
Durch Abmessung der intakten Bereiche der Transistoren mit SAM (Roter Pfeil in Abbildung 65 b) konnte die Beweglichkeit auch in den zum Teil zerstörten Substraten aus dem

gemessenen Feldeffekt berechnet werden. Die abgemessene Kanalbreite im Bereich der intakten Elektroden betrug etwa 0.48 mm.

Die Messung der Transistoren mit SAM erbrachte jedoch nicht die erwarteten Resultate. Bei den mitunter sehr verschiedenen Messergebnissen bei unterschiedlicher Kanallänge war die Lochbeweglichkeit im kristallinen Festkörper bei 80°C mit nur $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zwei Größenordnungen geringer als die in den Transistoren, basierend auf Kamm-Elektroden mit $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 80°C (siehe Kapitel 5.2.4). In der kolumnaren Phase konnte hingegen kein Feldeffekt beobachtet werden, wodurch die Bestimmung der Beweglichkeit unmöglich war. Diesem Ergebnis sollte allerdings kein zu hoher Stellenwert beigemessen werden. Durch die erhebliche Zerstörung der Goldelektroden und der schlechten Haftung der Elektroden auf der SAM in den übrigen Bereichen kann es zu massiven Kontaktproblemen gekommen sein.

Die Transistoren ohne SAM zeigten ebenfalls eine starke Abhängigkeit der gemessenen Lochbeweglichkeit von der Kanallänge. Allerdings konnte kurzen Kanälen ($W = 1 \text{ mm}$, $L = 21 \text{ }\mu\text{m}$) hier sowohl in der kristallinen, als auch in der kolumnaren Phase ein eindeutiger Feldeffekt detektiert werden. Die Lochbeweglichkeit war im Vergleich zu den Kamm-Elektroden mit maximal $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im kristallinen Festkörper bei 80°C und $7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der kolumnaren Phase bei 120°C stets geringer. Abbildung 66 zeigt die Transferkennlinien, aus welchen die aufgeführten Lochbeweglichkeiten bestimmt wurden.

a) O4C12Tri, Cr, 80°C, ohne SAM

b) O4C12Tri, Col_h, 120°C, ohne SAM

c) O4C12Tri, Cr, 80°C, mit SAM

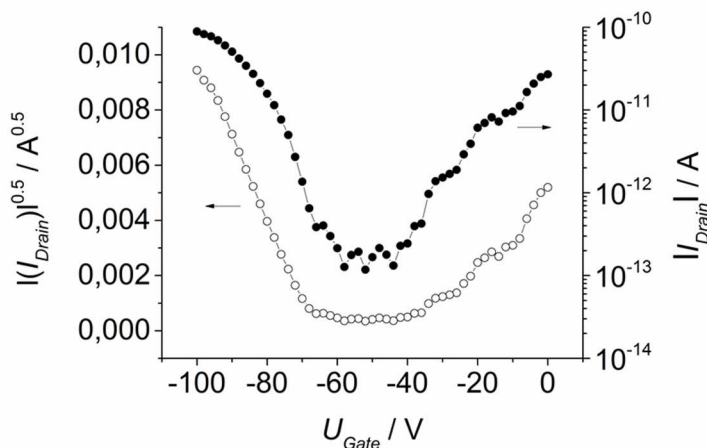


Abbildung 66: Transferkennlinien der Transistoren, basierend auf O4C12Tri in Bottom-Kontakt Anordnung a) ohne SAM (Cr, 80°C, 100 μm Kanal), b) ohne SAM (Col_h, 120°C, 21 μm Kanal) und c) mit SAM (Cr, 80°C, 100 μm Kanal).

Aufgrund der zehnmal kleineren Kanalbreite ($W = 0.48 - 1 \text{ mm}$) im Vergleich zu den Kamm-Elektroden ($W = 1 \text{ cm}$) war der gemessene Drain-Strom in der Bottom-Kontakt Anordnung mit und ohne SAM grundsätzlich wesentlich geringer. Die Filmqualität war vergleichbar und

das Dielektrikum zumindest auf den Substraten ohne SAM identisch (SiO_2) zu den Transistoren mit Kamm-Elektroden. Daher sollte die geringere gemessene Beweglichkeit direkt auf den erhöhten Kontaktwiderstand zurückzuführen sein.

Aufgrund der erheblichen Probleme in der Filmpräparation konnten anhand der Transistoren in Bottom-Kontakt Anordnung keine Rückschlüsse auf die Auswirkungen einer SAM auf die Lochbeweglichkeit in O4C12Tri gezogen werden.

Bei den Transistoren mit Top-Kontaktierung lagen die Schwierigkeiten weniger in der Filmpräparation, da dieser direkt auf die beschichtete Oberfläche aufgebracht werden konnte, ohne die Elektroden zu zerstören. So war es möglich, sehr gut orientierte Filme durch Scheren zu präparieren. Beim anschließenden Abscheiden der Goldelektroden auf dem Film mussten die Unebenheiten der Filmoberfläche beachtet werden. Die Elektroden wurden in einer Dicke von 30 nm aufgebracht; sollten die Filmoberfläche Stufen von mehr als 30 nm aufweisen, könnte dies zu Unterbrechungen innerhalb der Elektrode führen. Eine weitere Schwierigkeit dieser Anordnung war das freie „Schwimmen“ der Elektroden auf dem flüssigkristallinen Material.

Um den Kontakt zwischen dem Flüssigkristallfilm und der SAM sowie der Goldelektrode zu verbessern, wurden die fertigen Transistoren im flüssigkristallinen Zustand von O4C12Tri bei 120°C für etwa fünf Minuten getempert und anschließend vermessen.

Tatsächlich konnten in dünnen, gut orientierten Filmen (Abbildung 68 a) reproduzierbare Messergebnisse erhalten werden.

O4C12Tri, Col_h , 100°C , Top-Kontakt mit SAM

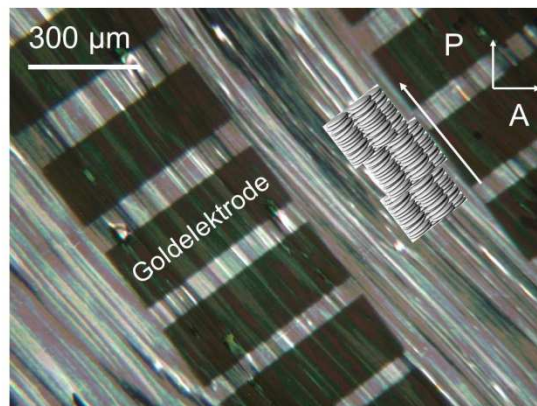


Abbildung 67: Transistoren basierend auf der Schichtfolge: p-Silizium/ SiO_2 / AlO_x /SAM (Tetradecylphosphorsäure)/O4C12Tri/Au in der Top-Kontakt Anordnung mit unterschiedlichen Kanallängen. Zu sehen ist die Hellstellung des durch Scheren orientierten Films zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Während für große Kanallängen von 40-100 μm nur der kristalline Festkörper einen ausgeprägten Feldeffekt zeigte, konnte für kleinere Kanallängen auch die kolumnar hexagonale Phase von O4C12Tri in der Top-Kontakt Anordnung vermessen werden. Abbildung 68 b) zeigt die charakteristische Transferkennlinie für die hexagonale Phase. In c) und d) sind die Ausgangskennlinien sowie die Transferkennlinie von O4C12Tri in der kristallinen Phase zu sehen.

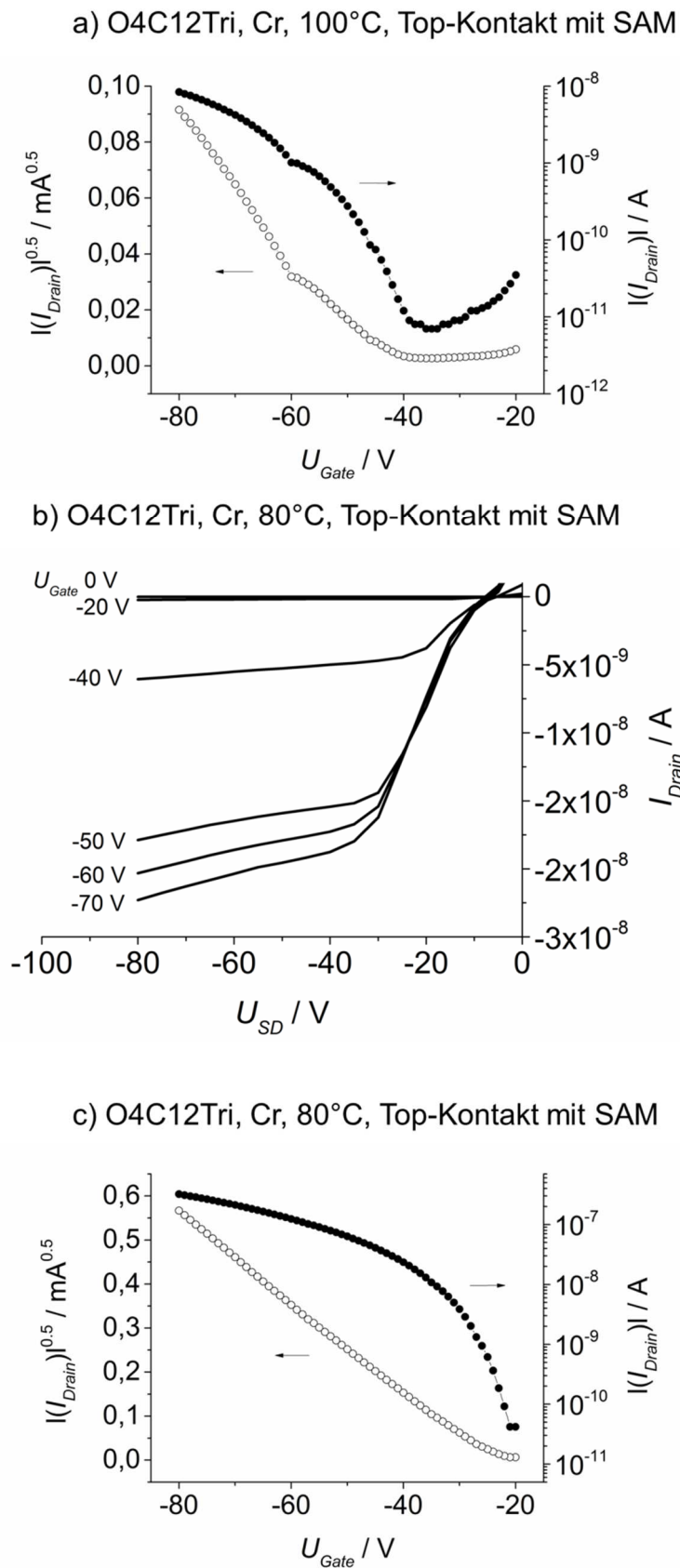


Abbildung 68: b) Charakteristische Ausgangskennlinien $I_{Drain}(U_{SD})$ des p-Kanal Transistors in der kristallinen Phase bei 80°C. In a) und c) sind die Transferkennlinien für die kolumnar hexagonale Phase bei 100°C und für die kristalline Phase bei 80°C zu sehen. $|I_{Drain}|(U_{Gate})$ (●) und $\sqrt{|I_{Drain}|}(U_{Gate})$ (○) sind gezeigt.

Der Drain-Strom war im Allgemeinen wesentlich größer als in der Bottom-Kontakt Anordnung, was durch die vergrößerte Kontaktfläche zwischen Elektrode und Flüssigkristall erklärt werden kann. Die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit konnte im 10 μm Kanal gemessen werden und betrug $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die kolumnar hexagonale Phase bei 100°C . Dieser Wert ist vergleichbar zum Höchstwert von $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der mittels Kamm-Elektrodenanordnung ohne SAM bei 120°C gemessen wurde (Kapitel 5.2.4). In der kristallinen Phase konnte ebenfalls ein ähnlicher Wert wie bei der Messung mit Kamm-Elektroden erzielt werden. Mit einer Lochbeweglichkeit von $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 80°C in Top-Kontakt Geometrie kann sogar eine minimale Steigerung zum vorherigen Höchstwert von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 80°C mit Kamm-Elektroden in Bottom-Kontakt Geometrie (siehe Kapitel 5.2.4) verzeichnet werden.

Aus dem Vergleich der Transistoren in Bottom-Kontakt Anordnung mit und ohne SAM Beschichtung konnten leider aufgrund der beschriebenen Probleme bei der Präparation keine verlässlichen Schlussfolgerungen gezogen werden. Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse auch bei intaktem Film (Abbildung 65 a) zeigen jedoch, dass der Kontaktwiderstand eine entscheidende Rolle bei der Messmethode im Feldeffekttransistor spielt.

Für die Transistoren in Top-Kontakt Anordnung konnte gezeigt werden, dass auch für flüssigkristalline Materialien diese Messanordnung eine Alternative bietet. Obwohl die Elektroden im flüssigkristallinen Zustand des Halbleiters frei auf der Oberfläche „schwimmen“, konnte die in Kapitel 5.2.4 bestimmte Lochbeweglichkeit im Flüssigkristall und im Festkörper bei der Messung der Transistoren in Top-Kontakt Anordnung mit SAM-Beschichtung bestätigt werden. Die leicht gesteigerte Lochbeweglichkeit im kristallinen Festkörper weist darauf hin, dass durch die Präparation von sehr dünnen Flüssigkristallfilmen in der Top-Kontakt Anordnung der Kontaktwiderstand (vgl. Gleichung (27)) abgesenkt werden kann. Weitere Optimierungsversuche dieser Art konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Die starke Ähnlichkeit der Ergebnisse bei Messung mit Kamm-Elektroden ohne SAM und Top-Kontaktierung mit SAM lassen die Schlussfolgerung zu, dass mittels der sehr einfachen Schermethode Flüssigkristallfilme präpariert werden können, die nicht nur im bulk Material eine einheitlich planare Orientierung aufweisen, sondern auch in der für den Ladungstransport entscheidenden Grenzfläche zum Dielektrikum. Die durch die SAM stark veränderte Grenzfläche scheint auf die Orientierung des gescherten Films sogar im flüssigkristallinen Zustand keinen wesentlichen Einfluss zu nehmen. Dies zeigt, dass die hier zur Verfügung stehenden Methoden zur Fertigung, Qualitätskontrolle und Charakterisierung von Transistoren geeignet sind, um reproduzierbare und verlässliche Ergebnisse zu erzielen. Durch die Schermethode können Filme präpariert werden, die in unterschiedlichen Messanordnungen vergleichbare Messergebnisse liefern. Die makroskopische Orientierung des Films und ein geringer Kontaktwiderstand konnten hier als entscheidende Faktoren für hohe messbare Lochbeweglichkeit in den flüssigkristallinen Kronenethern herausgearbeitet werden. Um flüssigkristalline Phasen als organisches Halbleitermaterial in Bauelementen anwenden zu können, sind die hier untersuchten Parameter allgemein von großer Bedeutung. Erst durch die Optimierung der Orientierung des Materials und der verschiedenen Grenzflächen zwischen Halbleiter, Dielektrikum und Source- und Drain-Kontakt können bei geeigneter Molekülstruktur leistungsfähige organische Feldeffekttransistoren hergestellt werden.

Da keine maßgebliche Steigerung der gemessenen Lochbeweglichkeit durch Top-Kontaktierung oder die Verwendung von SAMs erreicht werden konnte, wurden für alle weiteren Messungen die Substrate mit Kamm-Elektroden verwendet.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die zentralen Fragestellungen dieser Arbeit vorgestellt und die Ergebnisse im Detail diskutiert.

5.1 Molekulare elektronische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die molekularen elektronischen Eigenschaften der verschiedenen flüssigkristallinen Kronenether in Lösung und in den aggregierten festen Phasen untersucht. Dies ist in vielerlei Hinsicht wichtig, da sich die elektronischen Eigenschaften der Moleküle in Lösung und in den Phasen maßgeblich unterscheiden können.

5.1.1 Absorptionsverhalten

Da in dieser Arbeit die Photoleitfähigkeit der flüssigkristallinen Materialien untersucht werden sollte, war das Absorptionsverhalten der verschiedenen Moleküle in Lösung und in kondensierter Phase von Bedeutung.

Der isolierte Triphenylen-Kern wurde bereits eingehend spektroskopisch untersucht, und alle elektronischen Übergänge konnten zugeordnet werden.⁹⁶ Aufgrund der Stapelung der Triphenylen-Einheiten im Flüssigkristall und im Festkörper sollte es bei ausreichender Wechselwirkung zu einer Rotverschiebung der Banden im Vergleich zu den gelösten Molekülen kommen.⁹⁷ Weiterhin sind die aromatischen Triphenylene hier direkt an einen Kronenether gebunden. Durch die Koordination von Ionen könnte die elektronenziehende Wirkung des Kations zu einer elektronischen Absenkung der Orbitalenergien führen.⁵¹ Ob hierdurch eine Veränderung der optischen Übergänge resultiert, sollte ebenfalls überprüft werden.

Da alle Messungen zur Photoleitfähigkeit in konventionellen Flüssigkristallzellen durchgeführt wurden, deren Randsubstrate aus Glas bestanden, wurden auch die Absorptionsspektren der Substanzen auf Glassubstraten aufgenommen. Licht mit Wellenlängen kleiner als 310 nm wird vollständig vom Glassubstrat absorbiert, was dazu führt, dass nur ein sehr kleiner Ausschnitt des gesamten Absorptionsspektrums des Triphenylen-Kerns zur Verfügung stand. Um die nötigen Aussagen über das Absorptionsverhalten treffen zu können, wurden jeweils Spektren von O4C12Tri und O6C12Tri, gelöst in Dichlormethan (blau) und im dünnen Film auf einem Objektträger (rot) bei 25°C aufgenommen. Verglichen wurden die Ergebnisse mit Derivaten aus der bereits eingehend untersuchten einkernigen HAT-Reihe, ebenfalls in Dichlormethan (grün) und im Film (schwarz). Weiterhin wurden der LiI-Komplex von O4C12Tri und der KSCN-Komplex von O6C9Tri in Lösung (Dichlormethan) vermessen (türkis), um den Einfluss der Ionenkoordination und der Länge der Seitenketten zu studieren. Abbildung 69 zeigt die relevanten Ausschnitte der Absorptionsspektren im Vergleich. Im Teil a) der Abbildung sind die Absorptionsspektren der 12-Krone-4-Derivate, im Teil b) die der 18-Krone-6-Derivate (jeweils gelöst und im Film) gezeigt. In beiden Fällen sind die Spektren eines HAT Mesogens in Lösung und im Film als Referenz aufgeführt.

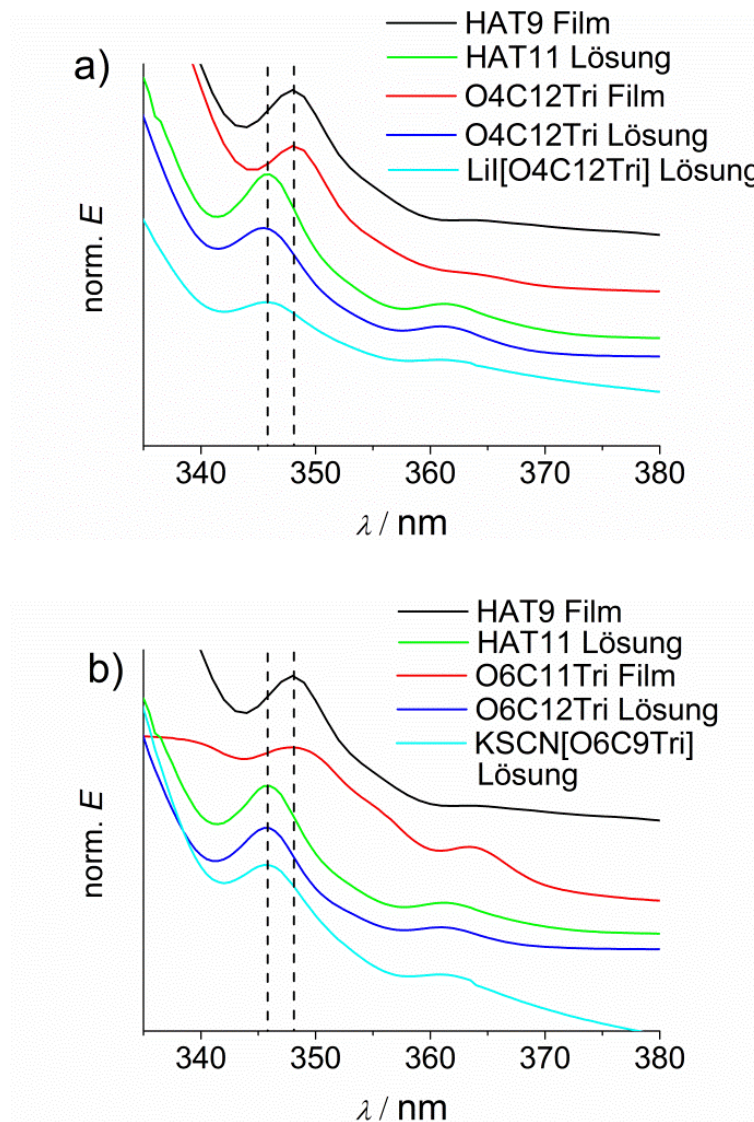


Abbildung 69: Absorptionsspektren ausgewählter Beispiele der 12-Krone-4-Derivate (a) und der 18-Krone-6-Derivate (b) im Vergleich zu einkernigen HAT-Derivaten. Gemessen wurde jeweils im Film (rot, schwarz) und gelöst in Dichlormethan (grün, blau und türkis).

Von Markovitsi *et al.* konnten die beiden deutlich sichtbaren Banden in den Absorptionsspektren, hier bei 346 und 363 nm, der Schwingungsfeinstruktur des elektronischen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ des Triphenylenchromophors zugeordnet werden.⁹⁶ Dieser Übergang ist symmetrieverboten, was die Intensität drastisch senkt.

Aus den Spektren ist klar zu erkennen, dass die 12-Krone-4- und 18-Krone-6-Derivate, sowie die zugehörigen Ionenkomplexe unabhängig von der Länge der Seitenketten große Ähnlichkeit in ihrem Absorptionsverhalten zu den einkernigen Referenzsubstanzen HAT9 und HAT11 aufweisen. Im Film kann allerdings eine schwache Rotverschiebung der Banden im Vergleich zu den gelösten Molekülen von etwa 2 nm beobachtet werden. Der nur schwach ausgeprägte Effekt könnte einerseits durch die Wechselwirkung der aggregierten Triphenylen-Einheiten zustande kommen, andererseits könnte er auch durch Solvatochromie erklärt werden. Da die Moleküle allgemein nur schwer löslich sind, konnten jedoch keine weiteren Versuche zur Auswirkung der Lösungsmittelpolarität auf das Absorptionsspektrum unternommen werden. Die nur minimale Verschiebung der Banden in kondensierter Phase zeigt jedoch, dass die elektronische Wechselwirkung zwischen den Triphenylenen nur schwach ausgeprägt ist.

Insgesamt sind keine maßgeblichen Veränderungen der optischen Übergänge durch Ionenkoordination, Länge der Seitenketten oder Aggregation der Triphenylene zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass sich die beiden Triphenylen-Einheiten der zweikernigen Kronenether bezüglich der optischen Anregung so verhalten wie zwei isolierte Triphenylene.

5.1.2 Redoxverhalten

Das Ziel der Cyclovoltammetriemessungen hier war, die Energie der Grenzorbitale der flüssigkristallinen Kronenether zu bestimmen, um anschließend ein passendes Elektrodenmaterial für die Transportmessungen im Feldeffekttransistor auszuwählen.

Bei der Verwendung einer organischen Substanz in elektronischen Bauelementen spielt der Ladungsaustausch zwischen Halbleiter und Metallelektroden eine entscheidende Rolle. Da sich die Austrittsarbeit der Metallelektrode in der Regel von der des Halbleiters unterscheidet, kommt es zur Ausbildung einer Schottky-Barriere, welche wie der p-n-Übergang in Dioden in eine Richtung für den Ladungsfluss sperrend wirkt (vgl. Abbildung 5).²² Aufgrund der großen Lücke zwischen HOMO und LUMO in ungeordneten flüssigkristallinen Systemen kann in der Regel bei Transportmessungen im Feldeffekttransistor gut zwischen Elektronen- und Lochtransport unterschieden werden (vgl. Abbildung 34). Wird ein Elektrodenmaterial verwendet, dessen Fermi-Niveau sich energetisch entweder nahe am HOMO oder am LUMO des Halbleiters befindet, so kann die effiziente Injektion von Löchern oder Elektronen gewährleistet werden.

Das Standardverfahren der Cyclovoltammetrie in Lösung wurde bereits auf eine Reihe von Derivaten aus der HAT-Familie angewendet.⁹⁸ Es konnte gezeigt werden, dass direkte Substitution des Triphenylen-Kerns mit elektronenziehenden bzw. elektronenschiebenden Gruppen einen klaren Einfluss auf die Redoxpotentiale besitzt, nicht jedoch die Länge der Seitenketten. Die Lage des HOMO von HAT12 wurde mittels Cyclovoltammetrie in Dichlormethan zu -5.5 eV bestimmt.⁹⁸

Da der Einfluss auf die Redoxpotentiale nach der ersten Substitutionssphäre sehr gering ist, wurden die CV-Untersuchungen exemplarisch am Homologen mit C12 Seitenketten O4C12Tri durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme $i(U_{\text{ist}})$ in Dichlormethan (Abbildung 70 a) und im Film (Abbildung 70 b) sind unten gezeigt.

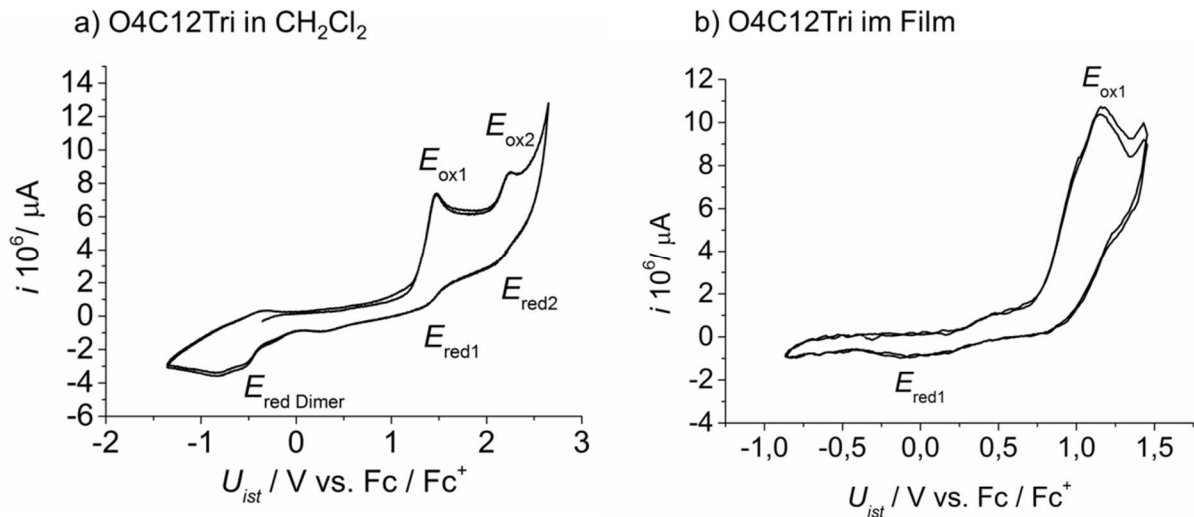


Abbildung 70: Cyclovoltammogramme $i(U_{\text{ist}})$ von O4C12Tri in CH_2Cl_2 (a) und im Film (b) bei einer Scanrate von 100 mV s^{-1} gegen Ferrocen. In Lösung sind die ersten beiden Oxidationspotentiale $E_{\text{ox}1}$ und $E_{\text{ox}2}$ zu sehen, während im Film auf ITO nur das erste Oxidationspotential zu erfassen war. Die Reduktionspotentiale sind allgemein nur schwach ausgeprägt.*

In Lösung sind bei positivem Potential gegen Ferrocen (Fc) zwei Oxidationspeaks zu erkennen. Die zugehörigen Reduktionspeaks sind allerdings nur schwach ausgeprägt. Erst bei viel negativerem Potential von etwa $-0,5 \text{ V}$ sind zwei eng beieinanderliegende Reduktionspeaks zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass O4C12Tri keine reversible Redoxreaktion vollzieht. Die oxidierte Spezies könnte durch eine Folgereaktion in ein Molekül mit anderem Redoxverhalten überführt werden. Da allerdings ausschließlich O4C12Tri Moleküle in der Lösung vorhanden sind, liegt eine Dimerbildung aus zwei O4C12Tri Molekülen nahe. Die Dimere werden dann bei etwa $-0,5 \text{ V}$ in die Monomere zurücküberführt.⁹⁹ Diese Überlegungen könnten das Cyclovoltammogramm erklären. In Lösung waren auch nach mehreren Zyklen alle Peaks unverändert zu erkennen, was die Reversibilität der Vorgänge in Lösung belegt. Die Bestimmung der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (vgl. Abbildung 31) der Oxidation war aufgrund der sehr schwach ausgeprägten Reduktionsmaxima erschwert und konnte daher nur über den Ansatz des Oxidationspeaks abgeschätzt werden (Abbildung 71).

*Die Cyclovoltammogramme wurden von S. Link aufgenommen.

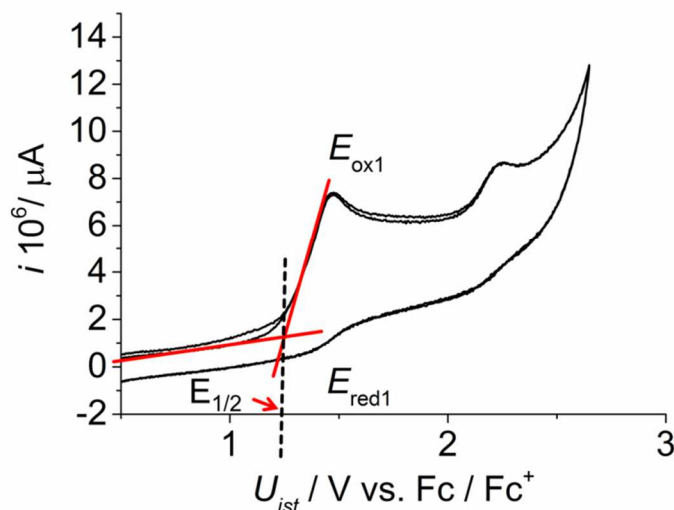


Abbildung 71: Graphische Auswertung am Beispiel des ersten Oxidationspotentials von O4C12Tri in Dichlormethan. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ gegen Ferrocen (Fc) ergibt sich aus dem gezeigten Schnittpunkt des extrapolierten Kurvenverlaufs (rote Geraden).

Durch die gezeigte Extrapolation kann am Schnittpunkt der beiden roten Geraden der Peakansatz ermittelt werden. Der so erhaltene Wert wurde als Halbstufenpotential gegen Ferrocen für die Berechnung der Lage des HOMO verwendet. Im gezeigten Beispiel ergibt sich mit $E_{1/2} = 1.2$ V und dem HOMO von Ferrocen bei -4.8 eV⁷² die Lage des HOMO von O4C12Tri in Lösung zu -6.0 eV. Das HOMO-1 ist nach analoger Auswertung des Cyclovoltammogramms bei -6.8 eV anzusiedeln. Das HOMO ist unerwartet um etwa 0.5 eV gegenüber dem des einkernigen HAT12 Moleküls bei -5.5 eV verschoben.

Im Film (Abbildung 70 rechts) konnte nur das erste Oxidationspotential erfasst werden. Analog zur Messung in Lösung, konnte ebenfalls kein ausgeprägter Reduktionspeak beobachtet werden. Nach graphischer Auswertung konnte hier allerdings die Lage des HOMO zu -5.5 eV festgelegt werden. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert für das HAT12 Molekül in Lösung.⁹⁸ Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der Cyclovoltammetriemessungen von O4C12Tri gelöst in CH_2Cl_2 und im kondensierten Festkörper. Gezeigt ist die durch Vergleich mit Ferrocen erhaltene energetische Lage des HOMO und des HOMO-1. Im Vergleich ist die Energie des HOMO von HAT12 in CH_2Cl_2 aufgeführt.⁹⁸

	E_{HOMO} [eV]	$E_{\text{HOMO-1}}$ [eV]
O4C12Tri in CH_2Cl_2	-6.0	-6.8
O4C12Tri im Film	-5.5	-
HAT12 in CH_2Cl_2	-5.5	-

Die Verschiebung des ersten Oxidationspotentials beim Vergleich von Lösung und Film könnte wie folgt erklärt werden: Es ist bekannt, dass die direkte Kopplung eines redoxaktiven Strukturelements an einen Kronenether zur Verschiebung der Redoxpotentiale führen kann, sobald durch den Kronenether Kationen komplexiert werden.⁵¹ Im Falle der zweikernigen Mesogene sind die Triphenylen-Einheiten ebenfalls direkt an den Kronenether gekoppelt. Die bei der Messung verwendete Elektrolytlösung enthält Tetrabutylammonium Kationen, welche

durch die Kronenether koordiniert werden könnten. Durch die elektronenziehende Wirkung des positiven Kations könnte das Oxidationspotential der gelösten Mesogene heraufgesetzt werden. Da im Film die direkt an der Elektrode befindlichen Moleküle keinen unmittelbaren Kontakt zur Elektrolytlösung aufweisen, sollte die Komplexbildung hier dagegen nur schlecht möglich sein. In Kapitel 5.1.1 konnte keine Verschiebung der Absorptionsbanden und damit keine Veränderung der optischen Übergangsenergien durch die Koordination von Ionen (bei KSCN[O6C9Tri]) nachgewiesen werden. Daher würde die hier beobachtete Absenkung des Oxidationspotentials dafür sprechen, dass nicht nur das HOMO sondern auch das LUMO durch die Koordination eines Kations energetisch abgesenkt wird (energetischer Abstand bliebe konstant). Dies würde ebenfalls eine Erniedrigung des Reduktionspotentials nach sich ziehen, allerdings ist aufgrund der nur sehr schwach ausgeprägten Reduktionspeaks das Potential nicht eindeutig zu bestimmen.

In Kapitel 5.1.1 war im Film nur eine schwache Rotverschiebung der Absorptionsbanden bezüglich der gelösten Moleküle festzustellen. Weiterhin stimmt die gemessene Lage des HOMO Grenzorbitals im Film sehr gut mit dem Literaturwert des gelösten, einkernigen HAT12-Derivats von -5.5 eV überein. Daher ist der Unterschied im Oxidationspotential zwischen Film und gelösten Molekülen wohl eher über die ungewollte Koordination von Kationen aus der Elektrolytlösung durch den Kronenether zu erklären. Die hier unternommenen Untersuchungen lieferten nur teilweise die erwarteten Ergebnisse. Im Rahmen der Arbeit wurde der Aspekt des Redoxverhaltens jedoch nicht weiter vertieft.

Insgesamt wurde davon ausgegangen, dass sich die beiden Triphenylen-Einheiten in ihren elektronischen Eigenschaften wie zwei isolierte Triphenylene verhalten. Dies konnte durch die das Absorptionsverhalten in Kapitel 5.1.1 gezeigt werden. Die Messung im Film ergab eine energetische Lage des HOMO von O4C12Tri von -5.5 eV. Für die Injektion von positiven Ladungsträgern in das HOMO der Mesogene kommen demnach Metalle in Frage, welche eine Austrittsarbeit in dieser Größenordnung besitzen, wie beispielsweise Gold mit Werten zwischen -5.0 und -5.5 eV oder Platin mit -5.1 bis -5.9 eV.¹⁰⁰

5.2 Einfluss der molekularen Flexibilität

Wie bereits in Kapitel 3.1 dargestellt ist es möglich, die molekulare Flexibilität der flüssigkristallinen Kronenether zu beeinflussen, indem die Größe der zentralen Kronenether-Einheit variiert wird (Abbildung 72). In diesem Abschnitt wird der Einfluss der molekularen Flexibilität auf die Struktur der Phasen und ihre Ladungstransporteigenschaften untersucht.

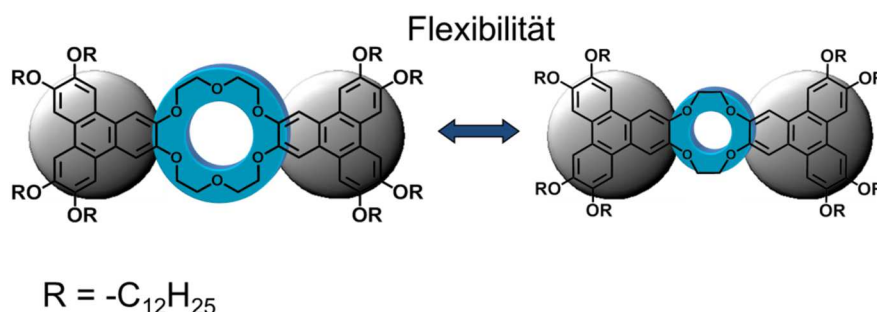


Abbildung 72: Schematische Darstellung der beiden nicht gewinkelten Derivate basierend auf der 18-Krone-6 und 12-Krone-4-Einheit. Zwei Triphenylene (grau) sind durch einen zentralen Kronenether (blau) verknüpft. Durch Verringerung der Kronenethergröße lässt sich die molekulare Flexibilität herabsetzen.

5.2.1 Phasenverhalten der nicht-gewinkelten Derivate

Für die Untersuchungen wurden das 18-Krone-6- und das 12-Krone-4-Derivat verwendet, in welchen die beiden Triphenylen-Einheiten in einer formal nicht-gewinkelten Anordnung miteinander verknüpft vorliegen. Die Seitengruppen sind in beiden Fällen n-Dodecyloxy-Ketten (Abbildung 73).

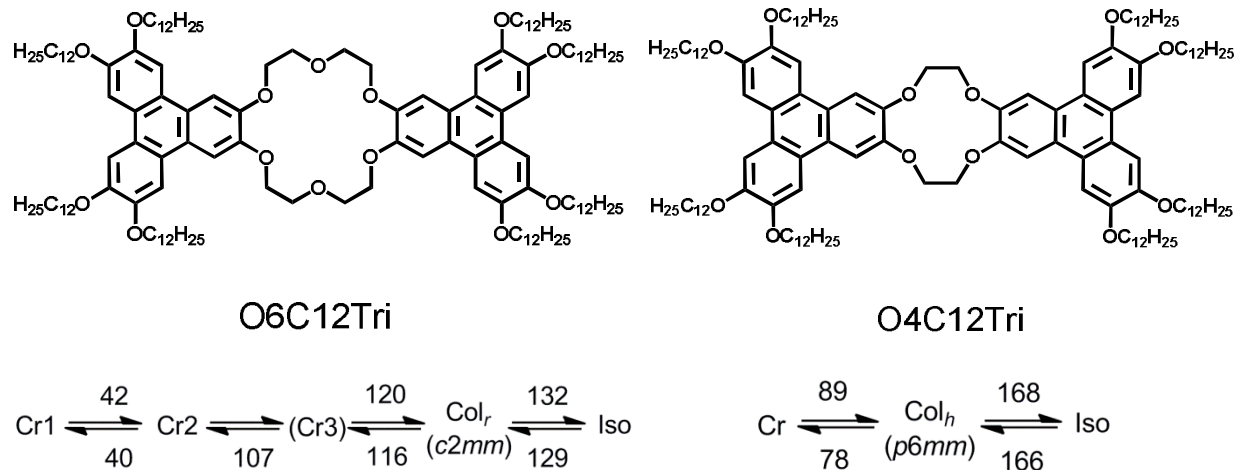


Abbildung 73: 18-Krone-6-Derivat O6C12Tri und das 12-Krone-4-Derivat O4C12Tri mit gesättigten $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ Seitenketten. Die zugehörigen Phasensequenzen aus DSC-Messungen sind ebenfalls angegeben.

Die kleinere 12-Krone-4-Einheit besitzt weniger Bewegungsfreiheit und führt daher zu verringerter molekularer Flexibilität.

Bereits mittels Registrierende Differentialkalorimetrie und Polarisationsmikroskopie konnten signifikante Veränderungen in der Phasenabfolge festgestellt werden.^{59,60} Die genaue Phasensequenzen der beiden Substanzen sind in Abbildung 73 gezeigt. Das 18-Krone-6-Derivat weist beim Kühlen aus der isotropen Schmelze eine etwa 13 K breite Flüssigkristallphase auf. Die Substanz geht bei 129°C in die Flüssigkristallphase über und kristallisiert bereits bei 116°C ; Es sind drei weitere fest-fest Phasenumwandlungen zu erkennen, wobei die Cr3 Phase per DSC nur im Abkühlen zu beobachten ist. Das weniger flexible Mesogen basierend auf der 12-Krone-4-Einheit hingegen zeigt eine sehr breite Flüssigkristallphase von 88 K. Im Kühlen aus der isotropen Schmelze tritt die Flüssigkristallphase unterhalb von 166°C auf. Die Kristallisation setzt bei 78°C ein und bis Raumtemperatur sind keine weiteren Phasenübergänge zu beobachten. Die charakteristischen Texturen der auftretenden Phasen sind in Abbildung 74 gezeigt.

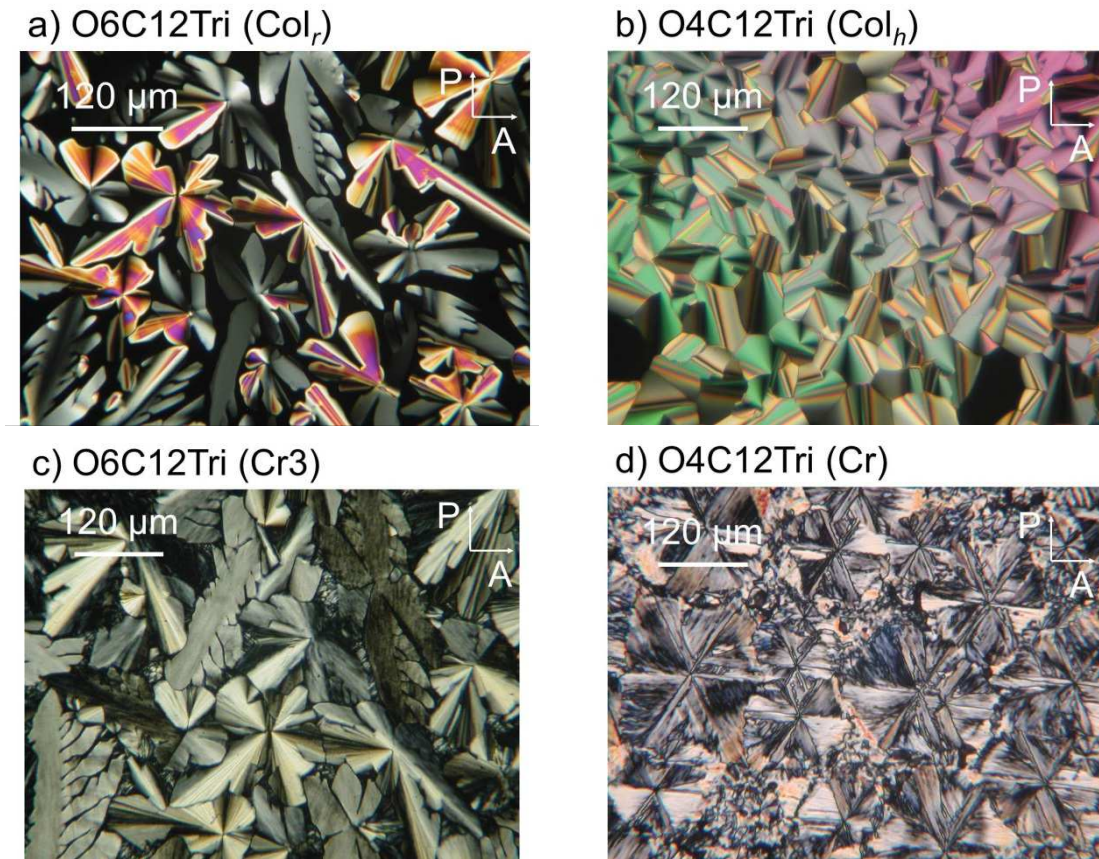


Abbildung 74: Charakteristische Texturen von O6C12Tri und O4C12Tri in der Flüssigkristallphase (a, b) und im kristallinen Festkörper (c, d).

Die Verringerung der Flexibilität bewirkt eine deutliche Steigerung der Stabilität der Flüssigkristallphase. Die Texturen in Abbildung 74 liefern erste Hinweise auf die Struktur der LC-Phase und des Festkörpers. O6C12Tri zeigt im Flüssigkristall (a) hauptsächlich dendritische, vereinzelt auch sphärolithähnliche Bereiche, während O4C12Tri (b) größtenteils fokal-konische Fächertexturen aufweist. Alle diese Texturtypen sind charakteristisch für kolumnare Mesophasen. Am Phasenübergang zum Festkörper wird die Textur von O6C12Tri (c) unter Verlust der Farbigkeit mehr oder weniger eingefroren, an den Domänengrenzen kann die Ausbildung von nadelartigen Texturen beobachtet werden, was für die Kristallisation typisch ist. O4C12Tri (d) hingegen zeigt am Phasenübergang zum Festkörper durchweg eine für die Kristallisation typische Texturveränderung. In den zuvor homöotrop orientierten Bereichen können im Festkörper sogar eindeutig Muster mit hexagonaler Symmetrie beobachtet werden.

5.2.2 Strukturen der nicht-gewinkelten Derivate

Die Struktur der Flüssigkristallphase von O6C12Tri konnte durch Röntgenkleinwinkelstreuung eindeutig den kolumnar rechtwinkligen Gittertypen zugeordnet werden. Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 75 a) zeigt die charakteristischen Reflexe (20), (11), (31), (02), (22) und (60) für die ebene kristallographische Gruppe $c2mm$. Mit den Gitterparametern $a = 66.9$ und $b = 25.9$ Å (siehe Anhang) konnte die von Kaller *et al.* vorgeschlagene rechtwinklige Elementarzelle bestätigt werden.⁵⁹ O4C12Tri (Abbildung 75 b) zeigt dagegen nur einen einzigen Reflex im Kleinwinkelbereich, was die eindeutige

Zuordnung der Raumgruppe allein durch die Röntgenbeugung an unorientierten Proben unmöglich macht.

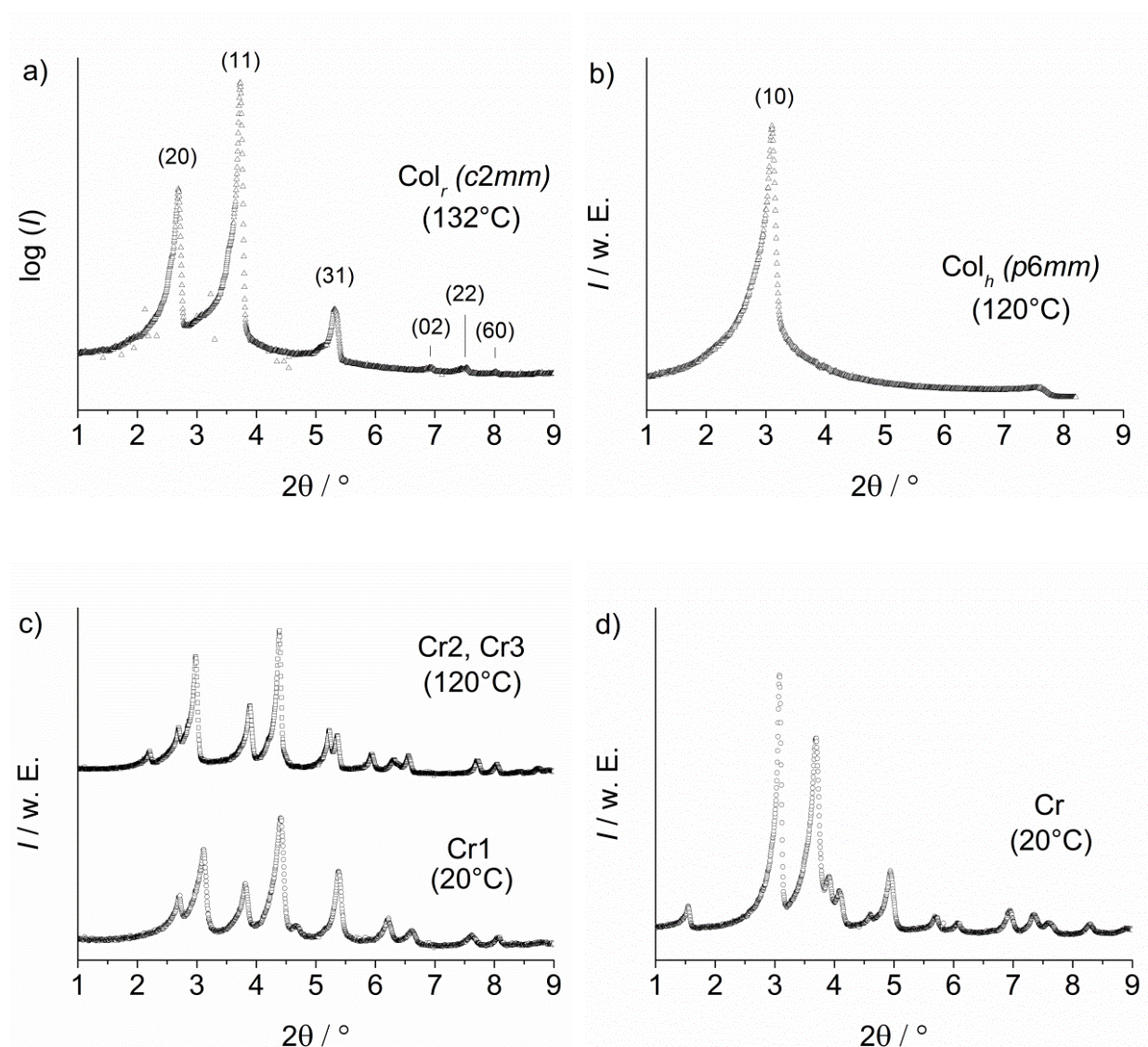


Abbildung 75: Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme $I(2\theta)$ der Flüssigkristallphase und des Festkörpers von O6C12Tri (a, c) und von O4C12Tri (b, d) mit den zugehörigen Miller'schen Indizes. In der LC-Phase von O4C12Tri (b) ist nur der (10)-Reflex zu sehen. Die beiden Festkörper weisen einige scharfe Reflexe auf.

Da eine exakte Zuordnung einer Phasensymmetrie im Fall von O4C12Tri durch das eindimensionale Diffraktogramm einer unorientierten Probe nicht möglich war, wurden orientierte Proben benötigt, um eine genaue Aussage treffen zu können. Durch Aufnahme von zweidimensionalen Diffraktogrammen $I(\theta, \chi)$ orientierter Proben kann direkt das reziproke Gitter der Struktur abgebildet werden (Abbildung 76). Die Orientierung gelang durch langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze in die Flüssigkristallphase unter Einwirkung eines starken Magnetfeldes von etwa 2 Tesla (siehe Kapitel 3.3.2).

Die sechs (10)-Reflexe im Kleinwinkelbereich im Falle von O4C12Tri (Abbildung 76 rechts) sind azimuthal regelmäßig in Winkelabständen von $\Delta\chi = 60^\circ$ verteilt, was direkt die hexagonale Symmetrie der interkolulnaren Anordnung im Flüssigkristall widerspiegelt. Dies bedeutet, dass eine makroskopisch einheitlich orientierte Domäne in der Probe existiert,

in welcher die Kolumnen annähernd parallel zum Röntgenstrahl verlaufen. Die Integration über θ ist in Abbildung 77 gezeigt. Die Phase konnte daher eindeutig der ebenen kristallographischen Gruppe $p6mm$ zugeordnet werden. Aus der Lage des (10)-Reflexes lässt sich die Gitterkonstante der Elementarzelle zu $a = 32.6 \text{ \AA}$ berechnen. Zwei der sechs Reflexe besitzen erhöhte Intensität. Dies kann direkt über das Vorhandensein von weiteren Domänen erklärt werden, in welchen die Kolumnen zwar orthogonal zum Magnetfeld, aber nicht parallel zum Röntgenstrahl ausgerichtet sind (vgl. Abbildung 29).

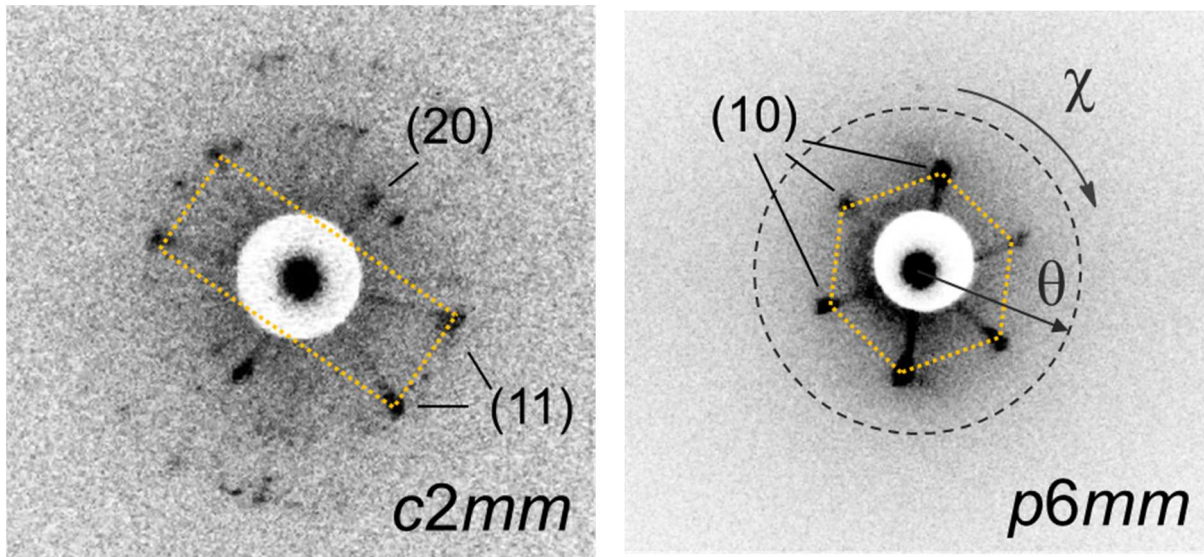


Abbildung 76: Kleinwinkelbereich der zweidimensionalen Diffraktogramme $I(\theta, \chi)$ orientierter Proben der kolumnar rechtwinkligen Phase ($c2mm$) von O6C12Tri (links) und der kolumnar hexagonalen Phase ($p6mm$) von O4C12Tri (rechts). In der Mitte der Diffraktogramme ist der abgeschwächte Primärstrahl zu erkennen.

Im Falle von O6C12Tri (Abbildung 76 links) lässt sich im zweidimensionalen Diffraktogramm der orientierten Probe dagegen eindeutig zwischen dem (20)- bei kleinerem und den (11)-Reflexen bei größerem θ Winkel im Kleinwinkelbereich unterscheiden. Eine größere Abweichung azimuthalen Winkelabstände der Reflexe von $\Delta\chi = 60^\circ$ ist ebenfalls klar zu erkennen. Dies belegt die rechtwinklige Struktur der Elementarzelle.

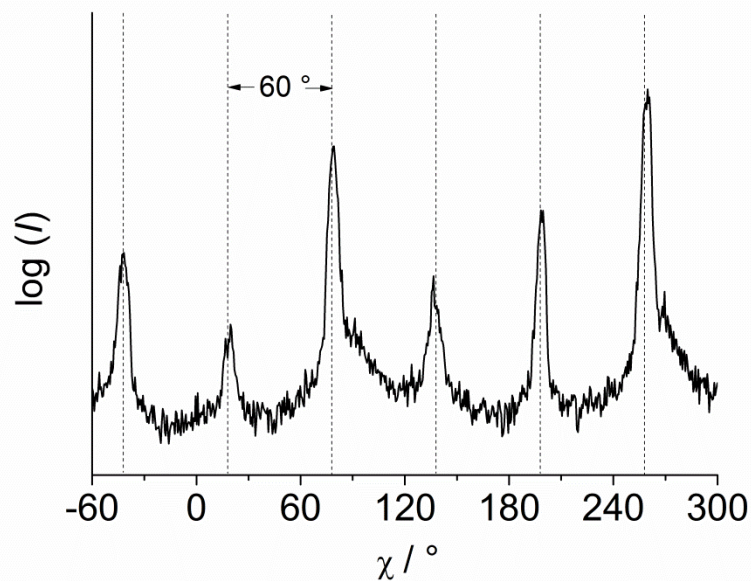


Abbildung 77: Winkelabhängigkeit $I(\chi)$ der (10)-Reflexe im θ -Kleinwinkelbereich des Diffraktogramms der orientierten Probe von O4C12Tri in der Col_h -Phase bei 100°C. Die Hilfslinien befinden sich exakt im Abstand von $\Delta\chi = 60^\circ$.

Diese Ergebnisse zeigen, dass neben einer klaren Verbreiterung der Flüssigkristallphase sogar die Symmetrie der Phase durch Verringerung der molekularen Flexibilität erhöht wird. Die schmale kolumnar rechtwinklige Phase von O6C12Tri ($c2mm$) wird beim weniger flexiblen O4C12Tri durch eine sehr breite kolumnar hexagonale Phase ($p6mm$) ersetzt. Dieser Sachverhalt könnte durch die weniger kreisförmige Mesogenstruktur erklärt werden. Eine kolumnar hexagonale Symmetrie erfordert im zeitlichen Mittel einen kreisförmigen Querschnitt der Mesogene in den Kolumnen. Für die oval geformten flüssigkristallinen Kronenether ist dies allerdings nur bedingt möglich, da die freie Rotation durch die Nanosegregation beider Triphenylen-Einheiten erschwert wird. Durch die Vergrößerung des Kronenethers nimmt die Anisotropie im flexibleren O6C12Tri zu (Abbildung 78).

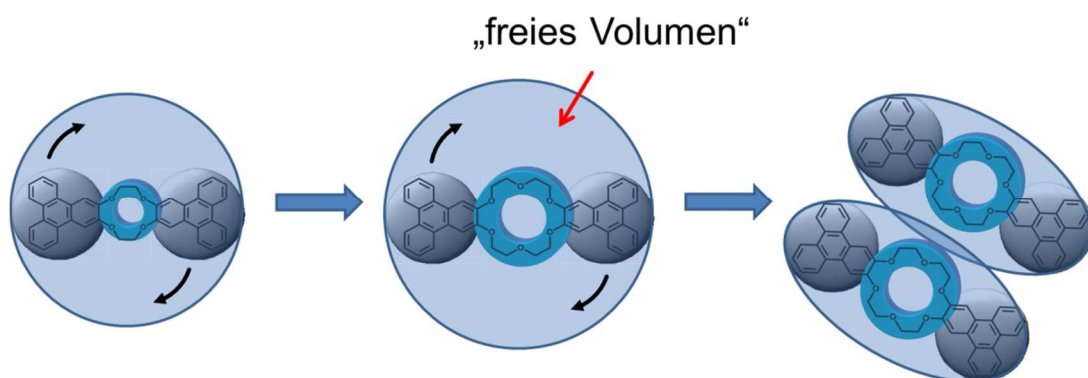


Abbildung 78: Die hier stark vereinfacht dargestellte molekulare Anisotropie ist in O6C12Tri höher als in O4C12Tri. Um das entstehende „freie Volumen“ in Kolumnen mit kreisförmigem Querschnitt zu minimieren, wird die kolumnar rechtwinklige Phase bei O6C12Tri der kolumnar hexagonalen Phase vorgezogen.

Es ist daher für O6C12Tri ungünstig, Kolumnen mit kreisförmigem Querschnitt zu bilden. Um das durch die Anisotropie entstehende „freie Volumen“ in der dichten Packung der

Mesophase zu minimieren, wird eine kolumnar rechtwinklige Phase mit elliptischem Kolumnenquerschnitt ausgebildet.

Einer der wichtigsten Materialparameter für den Ladungstransport in kolumnaren Flüssigkristallen ist der Abstand der aromatischen Kerne, da er das Überlappungsintegral der entsprechenden Grenzorbitale maßgeblich beeinflusst.³⁰ Um die intrakolumnaren Abstände genau bestimmen zu können, wurden die Weitwinkelstreuung in zweidimensionalen Diffraktogrammen genau untersucht. Abbildung 79 zeigt den Weitwinkelbereich der Diffraktogramme orientierter Proben von O6C12Tri (a) und O4C12Tri (b).

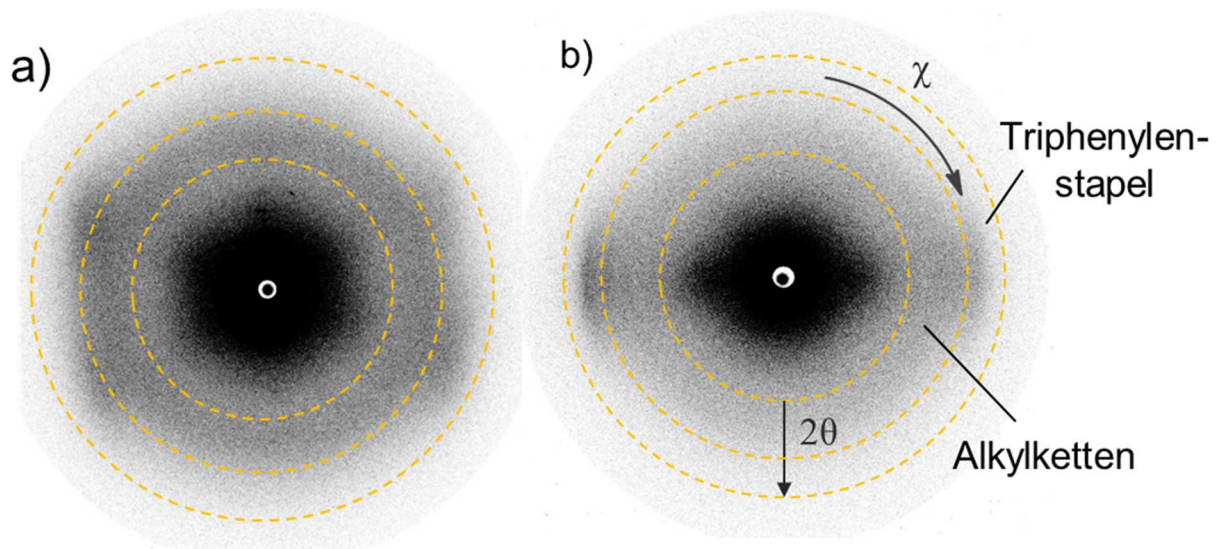


Abbildung 79: Weitwinkelbereich der zweidimensionalen Diffraktogramme $I(\theta, \chi)$ orientierter Proben von O6C12Tri in der kolumnar rechtwinkligen Phase ($c2mm$) (links) und O4C12Tri in der kolumnar hexagonalen Phase ($p6mm$) (rechts). In gelb sind die Integrationsbereiche für die Auswertung der Intensitätsverteilung gezeigt. Die interkolumnaren Reflexe im Kleinwinkelbereich sind hier stark überbelichtet.

Wie bereits oben erwähnt, orientieren sich die Kolumnen in der Flüssigkristallphase zum Teil parallel zum einfallenden Röntgenstrahl, was der Abbildung der interkolumnaren Anordnung im Kleinwinkelbereich zuträglich ist (siehe Abbildung 76). In dieser Anordnung liegen die intrakolumnaren Netzebenen im Bereich der Stapelabstände allerdings ungünstig für die Erfüllung der Bragg-Bedingung. Die breiten, diffusen Maxima im Weitwinkelbereich entstehen also hauptsächlich durch Streuung an den Domänen, in welchen die Kolumnen senkrecht zum Röntgenstrahl verlaufen. Sie sind daher nur schwach zu erkennen.

Die Streuung der eher isotrop verteilten Alkylketten ist bei etwas kleinerem θ als Ring zu erkennen. Im äußersten θ -Bereich sind weitere diffuse Maxima zu sehen, welche auf die Streuung der Triphenylenstapel zurückzuführen sind.^{101,102} Aufgrund der Symmetrie des Streuexperiments sind diese bei der hexagonalen Phase von O4C12Tri auf der äquatorialen Achse zu finden und genau um $\Delta\chi = 180^\circ$ voneinander getrennt. Bei näherer Betrachtung des Weitwinkelbereichs der rechtwinkligen Phase von O6C12Tri wird ein klarer Unterschied zur hexagonalen Phase deutlich. Die Streumaxima der Triphenylenstapel zeigen eine starke Abweichung von der äquatorialen Achse. Die Integration über θ im äußersten Bereich der zweidimensionalen Diffraktogramme (siehe äußerer gelb markierter Ring in Abbildung 79) lässt den Unterschied zwischen der hexagonalen Phase von O4C12Tri und der rechtwinkligen Phase von O6C12Tri noch deutlicher werden (Abbildung 80).

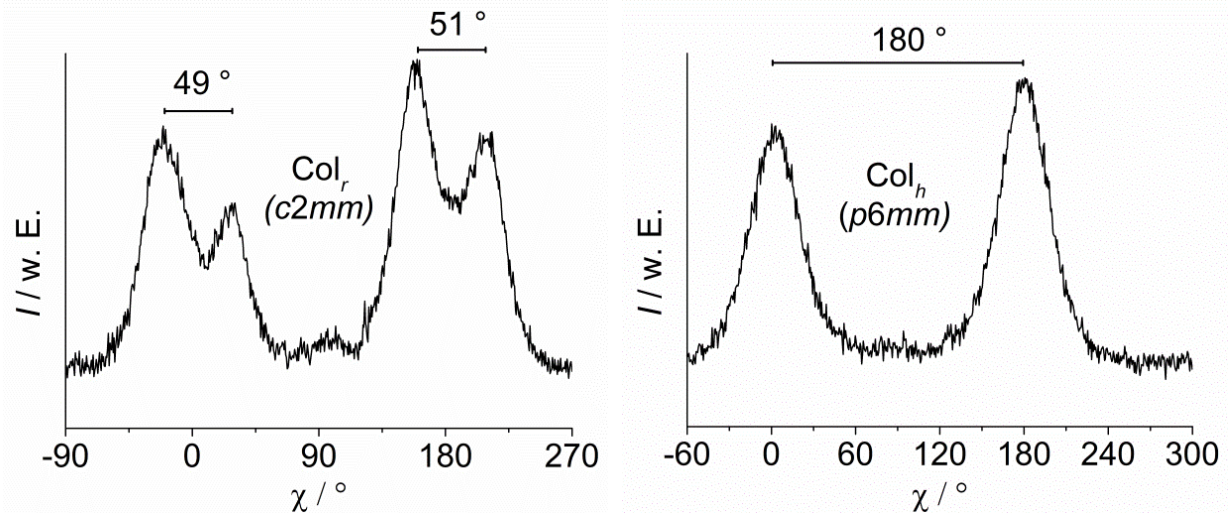


Abbildung 80: Winkelabhängige Streuung $I(\chi)$ der Triphenylenstapel von O6C12Tri (links) und O4C12Tri (rechts).

Die scheibenförmigen Moleküle sind in der kolumnar hexagonalen Phase von O4C12Tri im Mittel orthogonal zur Kolumnenachse ausgerichtet. Die Streuung der Triphenylenstapel ist daher im Weitwinkelbereich genau senkrecht zum Magnetfeld sichtbar. Die Moleküle besitzen in der kolumnar rechtwinkligen Phase von O6C12Tri im Mittel in jeder einzelnen Kolumne einen kollektiven Neigungswinkel β . Auch in einer Monodomäne existiert jedoch keine einheitliche Vorzugsrichtung für die Neigung der Moleküle. Die mittlere Neigungsrichtung bezüglich der Kolumnenachse alterniert entlang des Gitterparameters b der Elementarzelle mit $c2mm$ Symmetrie (siehe Abbildung 3). Wird der Röntgenstrahl an einer Monodomäne in geeigneter Orientierung (b orthogonal zum Strahl) gestreut, so erscheinen im Weitwinkelbereich vier Streumaxima aufgrund der beiden um den Winkel β geneigten Netzebenenscharen (Abbildung 81). Die Streumaxima sind im Diffraktogramm um $\chi = \pm\beta$ von der äquatorialen Achse verschoben aufzufinden.

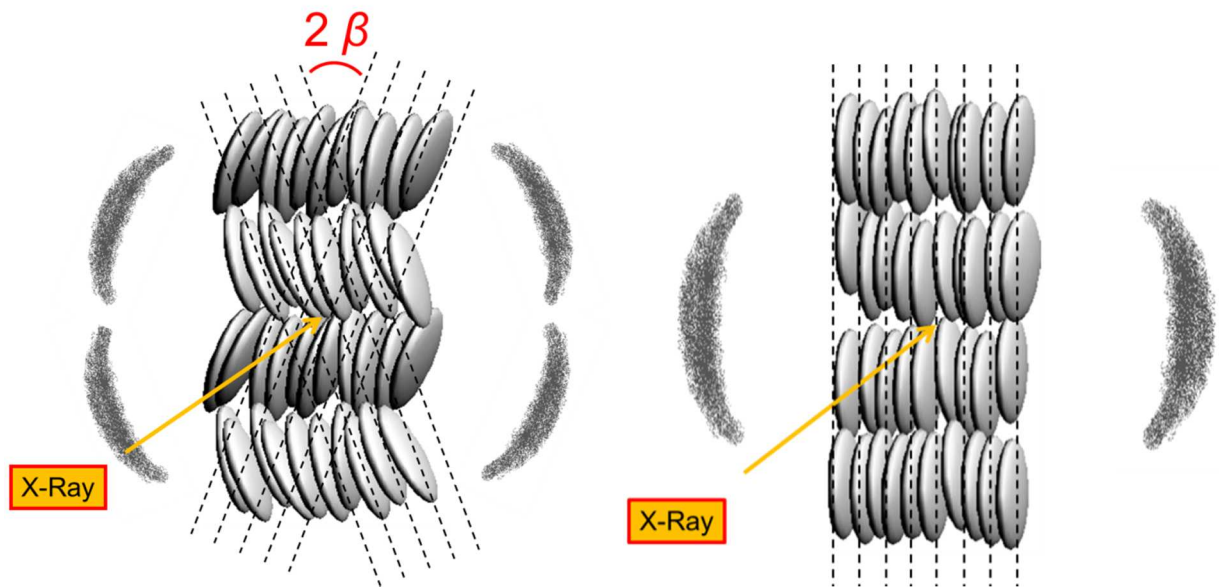


Abbildung 81: Schematische Darstellung eines Weitwinkelröntgenexperiments an einer orientierten kolumnar rechtwinkligen (links) und einer kolumnar hexagonalen Phase (rechts). Die Neigung der Moleküle in der rechtwinkligen Phase führt zu vier Streumaxima im Weitwinkelbereich des Diffraktogramms, welche von der äquatorialen Achse um $\pm\beta$ abweichen.

Im Mittel sind die beiden Beugungsmaxima bei O6C12Tri aus Abbildung 80 um $\Delta\chi = 50^\circ$ voneinander entfernt, was einem mittleren Neigungswinkel der Moleküle in der kolumnar rechtwinkligen Phase von O6C12Tri von $\beta = 25^\circ$ entspricht.

Neben dem Neigungswinkel der Moleküle konnte aus der Weitwinkelsteuerung nun der Stapelabstand der Triphenylene ermittelt werden. Um die Abschwächung der Intensität durch ungünstige Orientierung der Probe zu vermeiden, wurden hierfür Diffraktogramme von unorientierten Proben aufgenommen und im θ -Weitwinkelbereich über alle χ -Werte integriert. Bei unorientierten Proben sind Alkylketten- und Triphenylenstreuung über alle Azimutwinkel verteilt. Der Integrationsbereich wurde so gewählt, dass sowohl die Streuung der Seitenketten als auch die der Triphenylenstapel in der Auftragung über 2θ aufgelöst sind (siehe Abbildung 79 b). In der Röntgenweitwinkelstreuung $I(2\theta)$ der kolumnar rechtwinkligen Phase von O6C12Tri (Abbildung 82 a) ist das typische diffuse Maximum der flüssigen Seitenketten zu erkennen. Der mittlere Abstand der Alkylketten beträgt etwa 4.7 \AA .

Weiterhin ist bei höheren Streuwinkeln ein Schulterpeak zu erkennen, der dem intrakolumnaren Stapelabstand der Triphenylen-Einheiten entspricht.¹⁰¹ Das nur schwach ausgeprägte Maximum konnte einem Abstand von 3.92 \AA zugeordnet werden, was für kolumnare Phasen ein verhältnismäßig großer Aromatenabstand ist. In reinem Graphit beträgt der Schichtabstand 3.38 \AA .³⁵ Es ist schwer, kolumnare Flüssigkristalle zu finden, bei denen der Aromatenabstand einem solch kleinen Wert nahe kommt, jedoch sind Abstände im Bereich von 3.5 \AA auch bei Triphenylen-Derivaten keine Seltenheit.³⁴

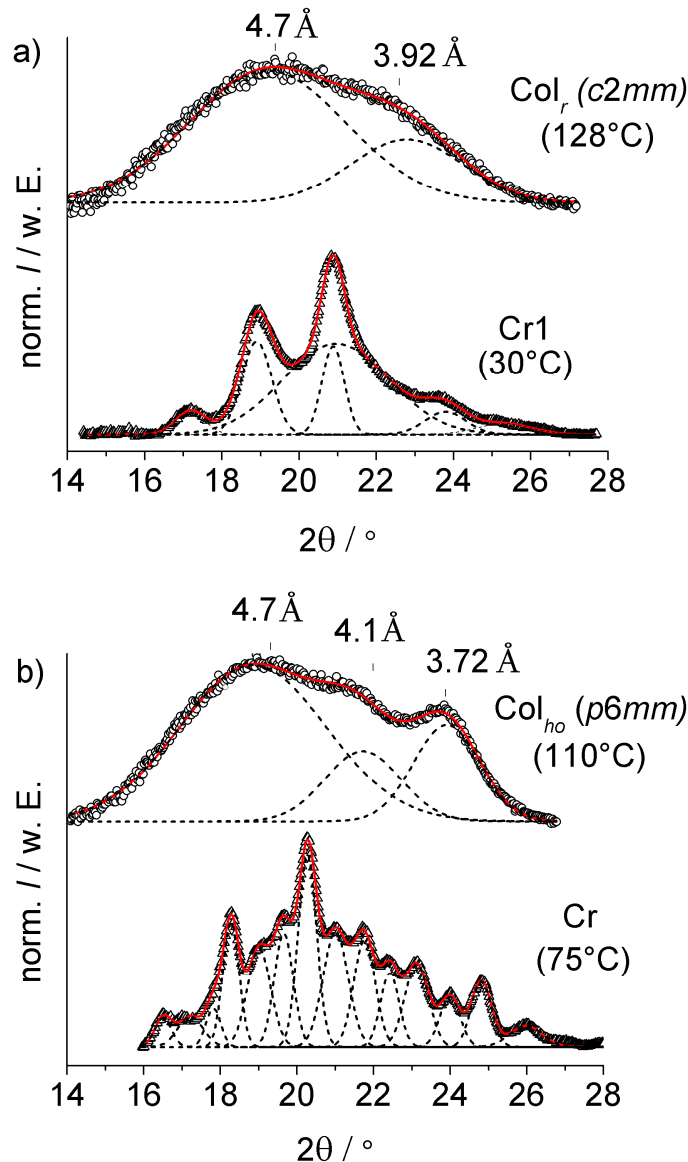


Abbildung 82: Röntgenweitwinkelstreuung $I(2\theta)$ unorientierter Proben von O6C12Tri (a) und O4C12Tri (b), jeweils in der kolumnaren Phase (oben) sowie im Festkörper (unten). Die gestrichelten Kurven deuten die Zerlegung des gesamten Streuprofiles in einzelne Gauß-Profile an.

In Abbildung 82 b) ist die Weitwinkelstreuung $I(2\theta)$ der hexagonalen Phase von O4C12Tri zu sehen. Analog zu O6C12Tri ist die diffuse Streuung der Seitenketten bei einem Abstand von etwa 4.7 Å zu erkennen. Der Schulterpeak ist ebenfalls vorhanden, allerdings ist er wesentlich ausgeprägter und schärfer als in der kolumnar rechteckigen Phase von O6C12Tri. Der entsprechende intrakolumnare Stapelabstand der Triphenylene ist zudem mit 3.72 Å etwas kleiner.

Die Halbwertsbreite eines Röntgenpeaks ist mit der Korrelationslänge der Streuzentren verknüpft. Je schärfer der Peak, desto größer die Korrelationslänge (vgl. Abbildung 24). Da der Schulterpeak stark ausgeprägt und die Halbwertsbreite verhältnismäßig klein ist, kann die Phase einer kolumnar hexagonal geordneten (Col_{ho}) Struktur zugeordnet werden.¹⁰¹ Eine weitere Auffälligkeit im Weitwinkelbereich von O4C12Tri ist das Auftreten eines schwach ausgeprägten dritten Peaks bei einem Abstand von etwa 4.1 Å. So wie die Streuung der Seitenketten und der Triphenylenstapel befindet sich auch das dritte Maximum bei

orientierten Proben auf der äquatorialen Achse des Diffraktogramms (siehe Abbildung 79). Daher muss es genau wie die anderen beiden Peaks durch eine Periodizität innerhalb der Kolumnen zustande kommen, deren Wiederholungseinheit im Bereich des einfachen Molekülabstandes liegt. Da durch die Verkleinerung des Kronenethers die Flexibilität in genau diesem zentralen Bereich des Moleküls stark abnimmt, könnte das dritte Maximum durch die kleineren, starrereren und damit regelmäßiger angeordneten 12-Krone-4-Einheiten zustande kommen. Der Kronenether sollte aufgrund der vergleichsweise elektronenreichen Sauerstoffatome über gute Streueigenschaften verfügen.

Insgesamt konnten aus den röntgenographischen Strukturuntersuchungen der kolumnaren Phasen von O4C12Tri und O6C12Tri alle Gitterparameter (vgl. Anhang) und der Neigungswinkel der Moleküle ermittelt werden. Die Strukturen der beiden kolumnaren Phasen mit den zugehörigen Gitterparametern sind in Abbildung 83 schematisch dargestellt.

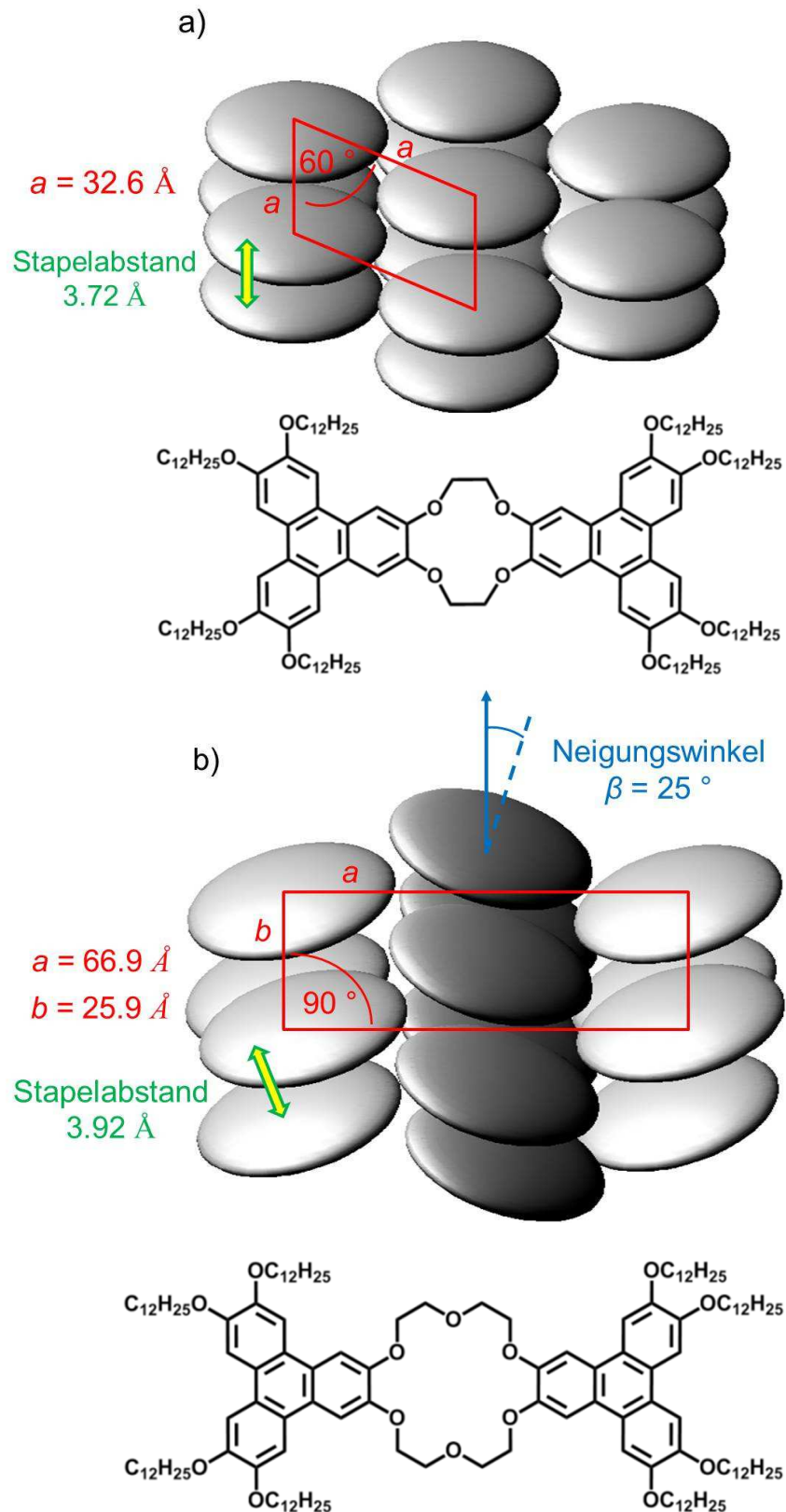


Abbildung 83: Struktur der kolumnaren Phasen von O4C12Tri (a) und O6C12Tri (b) mit den zugehörigen Gitterparametern in schematischer Darstellung.

Die Verringerung der molekularen Flexibilität hat in Bezug auf Phasenbreite und Eignung der Phasenstruktur für den Ladungstransport grundlegend positiven Einfluss. Die Breite der

kolumnaren Phase nimmt im Abkühlen von 13 K in O6C12Tri auf 88 K in O4C12Tri zu, während der Stapelabstand von 3.92 auf 3.72 Å verkürzt wird.

Die Festkörperstruktur der beiden Substanzen wurde, soweit ohne Einkristalle möglich, ebenfalls untersucht. Im Kleinwinkelbereich in Abbildung 75 c) und d) sind in beiden Fällen mehrere scharfe Reflexe zu erkennen, was auf eine hohe Ordnung und damit auf einen kristallinen Festkörper schließen lässt. Für O6C12Tri (Abbildung 75 c) konnten zwei der drei durch DSC nachgewiesenen Festkörperstrukturen unterschieden werden. Die Struktur bei tiefster Temperatur (Cr1) konnte eindeutig von den bei höheren Temperaturen auftretenden Phasen (Cr2 und Cr3) abgegrenzt werden, während die Diffraktogramme von Cr2 und Cr3 keine sichtbaren Unterschiede aufweisen. O4C12Tri (Abbildung 75 d) weist nur eine Festkörperphase auf.

Unter Verwendung der gut orientierten Probe von O4C12Tri zur Aufnahme der zweidimensionalen Diffraktogramme (siehe Abbildung 76) konnte durch langsames Abkühlen aus der kolumnaren Phase in den kristallinen Festkörper auch ein zweidimensionales Diffraktogramm des orientierten Kristalls erhalten werden. Im Flüssigkristall vor dem Abkühlen verliefen die Kolumnen in einem Großteil der Domänen senkrecht zum Röntgenstrahl (vgl. Abbildung 29 rechts). Dies ließ sich anhand der zwei stärker ausgeprägten (10)-Reflexe auf der vertikalen Achse im zweidimensionalen Diffraktogramm der kolumnaren Phase (Abbildung 76 rechts) erkennen. Das erhaltene Streubild des orientierten Kristalls (Abbildung 84) weist große Ähnlichkeit zu einer Drehkristallaufnahme auf.¹⁰³

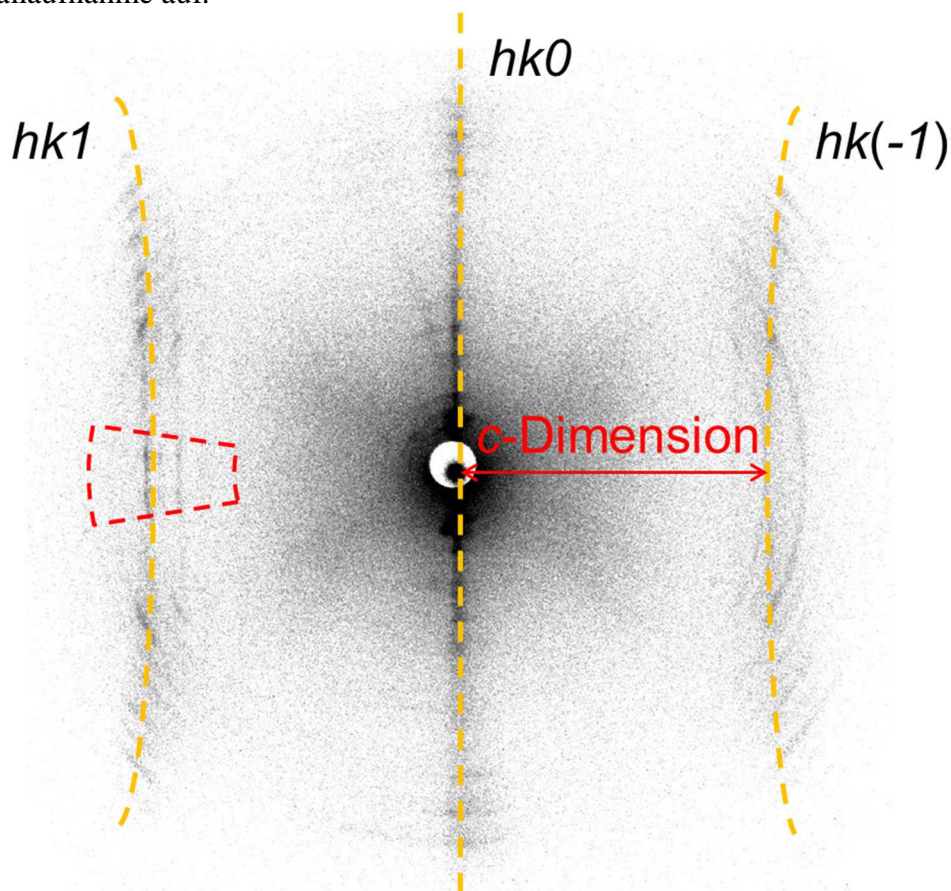


Abbildung 84: Zweidimensionales Diffraktogramm $I(\theta, \gamma)$ des orientierten, kristallinen Festkörpers von O4C12Tri bei 30°C. Das Diffraktogramm ähnelt stark einer Drehkristallaufnahme. Die $hk0$, $hk1$ und $hk(-1)$ Reflexe sind separat auf vertikalen Schichtlinien verteilt. Der Abstand zwischen den Linien liefert die c -Dimension der Elementarzelle. Das rot umrandete Feld zeigt den Integrationsbereich für die Auswertung.

Die Reflexe im Kleinwinkelbereich sind so wie im Flüssigkristall ebenfalls bevorzugt auf der vertikalen Achse zu sehen, was auf den Erhalt der kolumnaren Struktur und auch der Ausrichtung der Spalten im Festkörper hinweist. Die Kristallstrukturen einiger organischer Substanzen, welche über eine 12-Krone-4-Einheit verfügen, zeigen ebenfalls kolumnare Anordnung der Moleküle.^{58,104} Der Röntgenstrahl trifft demnach auf die Probe, in welcher die Spalten senkrecht zum Strahl in c -Richtung des Kristalls verlaufen.

Bei der Drehkristallmethode wird ein Einkristall während des Röntgenexperiments um die c -Achse rotiert. Dies ist hier zwar nicht der Fall, allerdings führt das Auftreten mehrerer Domänen mit zufälliger Orientierung in der a,b -Ebene (2D-Gitterebene) zu einem vergleichbaren Effekt (Abbildung 85 a).

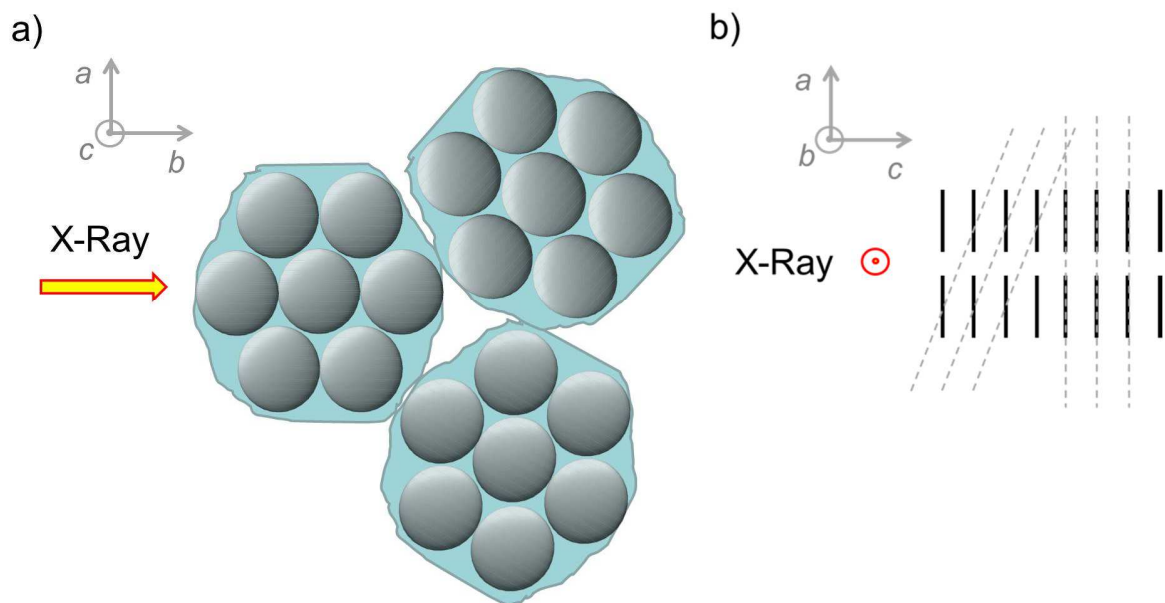


Abbildung 85: Schematische Darstellung des Röntgenexperiments am kristallinen Festkörper von O4C12Tri. a) In c -Richtung sind alle Domänen parallel zueinander angeordnet, in der a,b -Ebene existiert dagegen eine zufällige Verteilung der Orientierung. Dies hat einen ähnlichen Effekt wie ein Röntgenexperiment an einer rotierenden Einzeldomäne. b) Durch die Korrelation der Moleküle existiert eine Vielzahl an Netzebenen, an denen der Röntgenstrahl gestreut wird.

Durch die Korrelation der Moleküle verschiedener Spalten (Abbildung 85 b) wird der Röntgenstrahl an einer Vielzahl von Netzebenen des Kristalls gestreut. Die Reflexe sind allesamt auf vertikalen Schichtlinien mit den Miller'schen Indizes $hk0$, $hk1$ bzw. $hk(-1)$ im zweidimensionalen Diffraktogramm zu finden.¹⁰³ Die c -Dimension der Elementarzelle kann demnach aus dem Abstand der Schichtlinien entnommen werden. Abbildung 86 zeigt das Diffraktogramm $I(2\theta)$ des Weitwinkelbereichs. Die Integrationsgrenzen sind in Abbildung 84 rot markiert.

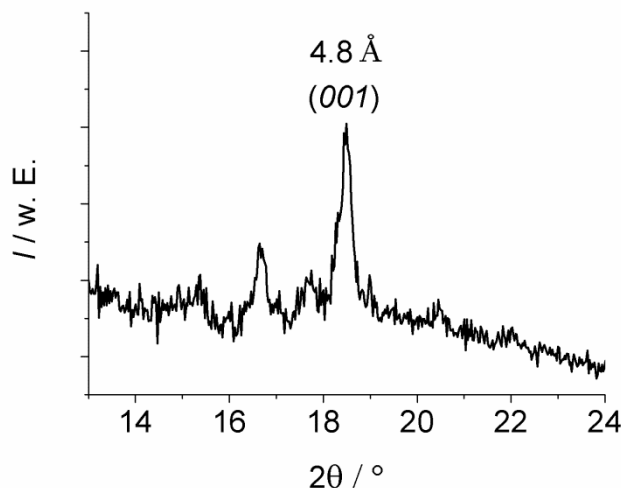


Abbildung 86: Ausschnitt aus dem zweidimensionalen Diffraktogramm des kristallinen Festkörpers von O4C12Tri bei 30°C. Die Integrationsgrenzen sind in Abbildung 84 rot markiert.

Aus dem intensiven (001)-Reflex lässt sich die c -Dimension der Elementarzelle des Kristallgitters zu $c = 4.8 \text{ \AA}$ bestimmen. Es ist schwierig, aus der Drehkristallaufnahme direkte Rückschlüsse auf die Kristallsymmetrie zu ziehen. Die recht große Gitterkonstante c liegt mit 4.8 \AA im Bereich der Abstände kristallisierter Alkylketten. Dieser Wert muss jedoch nicht zwingend dem Abstand der Triphenylene entsprechen. Weisen die Moleküle innerhalb der Spalten eine kollektive Neigung auf, so sind wesentlich geringere Abstände zwischen den Triphenylen-Einheiten benachbarter Moleküle möglich.

Im Falle von O6C12Tri konnte keine gut orientierte Probe erhalten werden, wodurch die Auswertung des zweidimensionalen Diffraktogramms erschwert wurde. Die Intensitätsverteilung $I(2\theta)$ der Weitwinkelstreuung in Abbildung 82 zeigt jedoch für beide Derivate O4C12Tri und O6C12Tri, dass im Festkörper ein hohes Maß an intrakolumnarer Ordnung zu erkennen ist. Auch im θ -Bereich, der für den Stapelabstand der Triphenylene typisch ist, sind einige sehr schön ausgeprägte scharfe Reflexe zu sehen. Diese Tatsache zeigt, dass auch innerhalb der Spalten eine kristalline Fernordnung ausgebildet wird. Es ist anzunehmen, dass die Triphenylen-Einheiten sich im Festkörper noch immer gestapelt und damit in großer Nähe zueinander befinden, daher sollte der Ladungstransport im Festkörper stark begünstigt sein.

Da kein Einkristall von einer der Verbindungen erhalten werden konnte, ist jedoch eine genauere Aussage über die Kristallstruktur an dieser Stelle nicht möglich und im Rahmen der Zielsetzungen dieser Arbeit auch nicht notwendig.

5.2.3 Photoleitfähigkeit der nicht-gewinkelten Derivate

Die Messung der Photoleitfähigkeit dient hier als einfache und schnell anzuwendende Methode, die es ermöglicht, die neuen flüssigkristallinen Materialien qualitativ auf ihre elektronischen Transporteigenschaften als Halbleiter bzw. Photoleiter zu überprüfen. Da der detektierte Photostrom ausschließlich durch die generierten elektronischen Ladungsträger zustande kommt und alle ionischen Ströme nicht zum Messsignal beitragen, stellt die Methode eine gute Möglichkeit dar, den reinen elektronischen Transport in ionenfreien und auch ionenhaltigen Materialien zu beobachten. Sollte kein Photostrom messbar sein, würde

dies Hinweise auf einen zu großen Stapelabstand oder eine anderweitige intrakolumnare Fehlstellung der aromatischen Kerne in den kolumnaren Phasen der flüssigkristallinen Kronenether liefern. Weitere Gründe für eine sehr schwache oder gänzlich fehlende Photoantwort könnten im Vorhandensein von tiefen Fallenzuständen oder in einer hohen Anzahl an Defekten im Material begründet sein. Um einen guten Ladungstransport durch die gesamte Probe zu ermöglichen, sollte im Idealfall jede Art von Potentialbarrieren auf dem Weg des Ladungsträgers minimiert werden, was durch größtmögliche Reinheit der Substanz und durch möglichst defektfreie Orientierung gewährleistet werden kann. Da die absolute Reinheit des Materials so gut wie nicht erreicht werden kann, stellt die makroskopische Orientierung den wichtigsten Parameter für die Messung der Photoleitfähigkeit dar.

Für jede präparierte Zelle wurde zunächst die Abhängigkeit des Photostroms von der eingestrahlten Wellenlänge ermittelt (siehe Kapitel 4.1.2). Alle verwendeten Materialien zeigten in dünnen Zellen (0.8 - 1.3 μm) den gleichen Kurvenverlauf (vgl. Abbildung 56). Dieser Sachverhalt ist einfach zu verstehen, zumal die optische Anregung über die Triphenylen-Einheiten verläuft. In Kapitel 5.1 konnte bereits gezeigt werden, dass die Peripherie keinen maßgeblichen Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Mesogene zeigt. Der einzige Parameter, welcher den Verlauf des Photoleitfähigkeitsspektrums beeinflusste, war die Zelldicke. Allerdings konnte dies erst bei dickeren Zellen von mehreren μm beobachtet werden. Da in dieser Arbeit ausschließlich sehr dünne Zellen von 0.8 oder 1.3 μm verwendet wurden, kann dieser Einfluss vernachlässigt werden. Abbildung 87 zeigt den typischen Verlauf des Photostroms J_{Photo} mit der eingestrahlten Wellenlänge einer homöotrop orientierten Probe von O6C12Tri im Festkörper im Vergleich zum Absorptionsspektrum von O6C12Tri im Film.

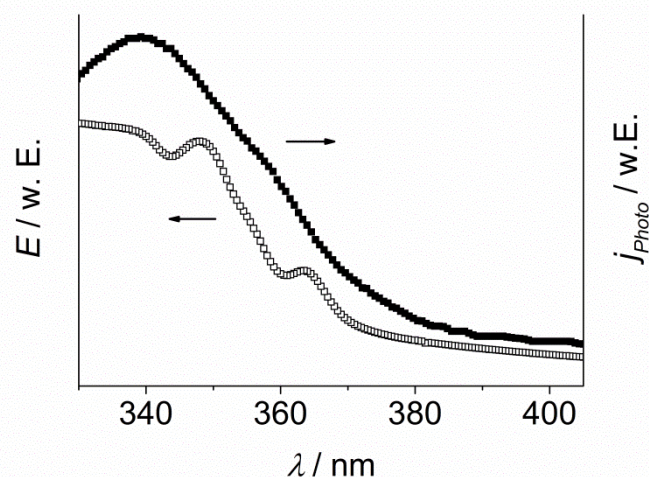


Abbildung 87: Vergleich des Photoleitfähigkeitsspektrums (■) von O6C12Tri bei 60°C im Festkörper mit dem Absorptionsspektrum (□) von O6C12Tri im Film bei 25°C.

Es ist gut zu erkennen, dass die Photoleitfähigkeit für dünne Zellen sehr gut mit dem Absorptionsspektrum korreliert.

Eine makroskopisch homöotrope Orientierung von O4C12Tri und O6C12Tri gelang in beidseitig mit Polyimid beschichteten Flüssigkristallzellen (Abbildung 88 unten). Im Falle des weniger flexiblen Derivats O4C12Tri war langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze ausreichend, um eine einheitliche Orientierung der hexagonalen Phase zu realisieren, während das flexiblere O6C12Tri viel schwächere Wechselwirkung mit der beschichteten Oberfläche zeigte. Erst durch sehr vorsichtiges abwechselndes Heizen und Kühlen knapp unterhalb der

Klärtemperatur konnten große homöotrop orientierte Domänen der kolumnar rechtwinkligen Phase erzeugt werden. Die biaxiale Natur der kolumnar rechtwinkligen Phase ($c2mm$) kann hier daran erkannt werden, dass auch bei Orientierung der Kolumnen parallel zum Lichtweg keine vollständige Auslöschung zwischen gekreuzten Polarisatoren erzielt wird. Die optischen Achsen der biaxialen Col_r Phase sind also leicht gegenüber der Kolumnenachse geneigt, was bei der oben genannten Orientierung zwar zu einer sehr kleinen, aber immer noch beobachtbaren Doppelbrechung führt.

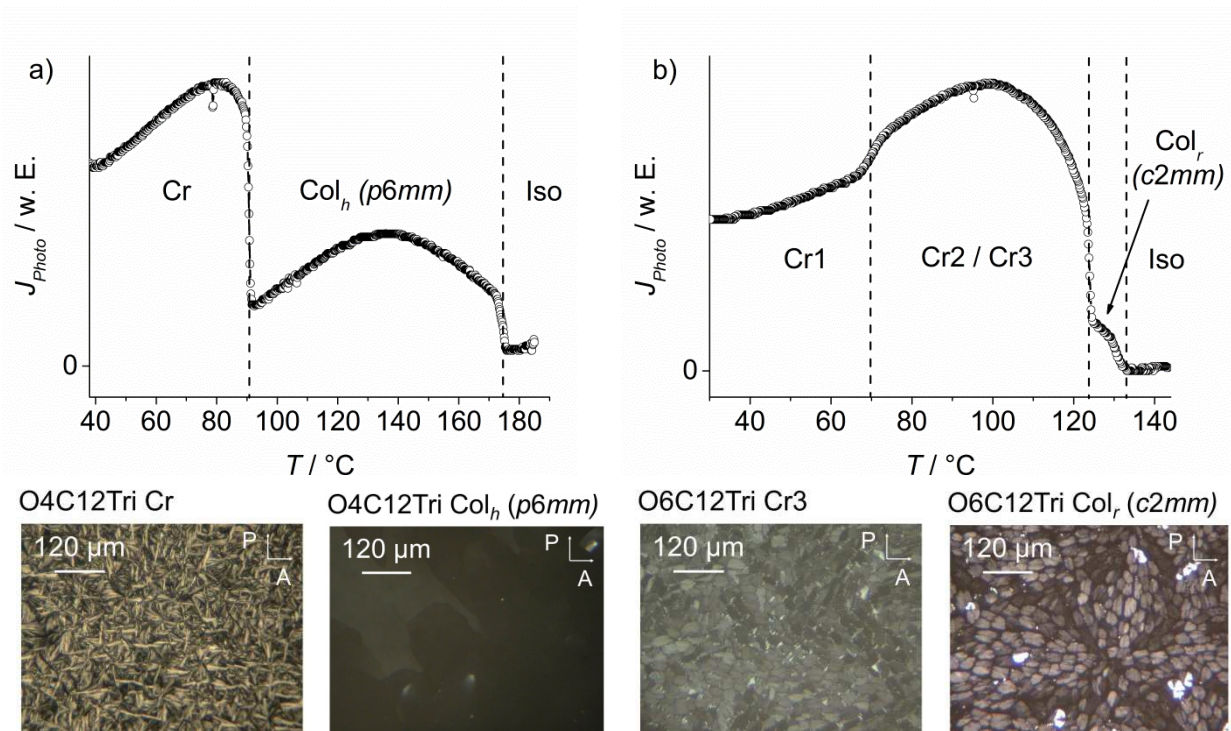


Abbildung 88: Photoleitfähigkeitsprofil $J_{Photo}(T)$ der beiden nicht-gewinkelten Derivate a) O4C12Tri (1.3 μm Zelle, Bandpassfilter bei 366 nm) und b) O6C12Tri (0.8 μm Zelle, Bandpassfilter bei 366 nm). Unten sind die zugehörigen Texturen der Phasen in den Messzellen gezeigt.

Beim Phasenübergang zum kristallinen Festkörper sind bei O6C12Tri nur schwache Texturänderungen in Form von nadelförmigen Aufhellungen an den Domänengrenzen zu erkennen, während bei O4C12Tri die einheitliche Textur vollständig verloren geht und durch die nadelförmige Textur des Festkörpers ersetzt wird (siehe Kapitel 5.2.1).

In Abbildung 88 sind die beiden Photoleitfähigkeitsprofile und die Textur der verschiedenen Phasen in den Messzellen der nicht-gewinkelten Derivate O4C12Tri (a) und O6C12Tri (b) gezeigt. Die Dicke der Messzelle betrug im Fall von O4C12Tri 1.3 μm während O6C12Tri in einer 0.8 μm dicken Zelle gemessen wurde. Im Vergleich zur Referenzsubstanz HAT11 (vgl. Abbildung 57) sind klare Unterschiede zu vermerken. Sowohl die kolumnar hexagonale Phase von O4C12Tri als auch die kolumnare rechtwinklige Phase von O6C12Tri weisen im Vergleich zur isotropen Schmelze einen signifikanten Anstieg der Photoleitfähigkeit auf. Neben den flüssigkristallinen Phasen sind jedoch die festen kristallinen Phasen beider Derivate ebenfalls halbleitend, was im Falle von HAT11 nicht zu beobachten war. Durch den Erhalt der kolumnaren Struktur im Festkörper (siehe 5.2.2) befinden sich die Triphenylen-Einheiten auch im Kristall in gestapelter Anordnung. Aufgrund der nun entstandenen Translationsfernordnung in Richtung der Kolumnen führt dies erwartungsgemäß zu wesentlich besserem Transport der Ladungsträger als im Flüssigkristall, der in Kolumnenrichtung nur eine flüssigkeitsähnliche Translationsnahordnung aufweist. Ebenso

wie bei der Referenzsubstanz HAT11 sind in beiden Fällen die Phasenübergänge eindeutig durch scharfe Kanten im Photoleitfähigkeitsprofil zu erkennen.

Allgemein ist zu sagen, dass der Photostrom im Fall der zweikernigen flüssigkristallinen Kronenether auch nach mehreren Messungen wesentlich geringer war als im Fall des einkernigen HAT11 Mesogens. Diese Beobachtung lässt sich leicht durch Überlegungen zur möglichen Nanosegregation in der kolumnaren Phase verstehen. Grundsätzlich befinden sich die mehr oder weniger starren Kerne der Mesogene im Zentrum jeder einzelnen Kolumne und sind durch die lateralen, fluiden Seitenketten umgeben. In den bekannten einkernigen Diskoten ist die freie Rotation der Moleküle um die Kolumnenachse möglich und findet mit einer Frequenz in der Größenordnung von 10^8 s^{-1} statt.³⁹ Diese Rotation ist im Allgemeinen stark abhängig von der Ordnung der Phase. In hoch symmetrischen Phasen, wie der kolumnar hexagonalen Phase, ist die Rotation kaum eingeschränkt, während in kolumnar rechtwinkligen Phasen, bei denen die Moleküle gegenüber der Kolumnenachse geneigt sind, die Rotation mehr Energie erfordert (siehe Kapitel 1.3).³⁹ Die zweikernigen Mesogene besitzen neben den lateralen Seitenketten und den aromatischen Triphenylen-Einheiten als weitere nanosegregierende Gruppe noch die zentrale Kronenether-Einheit. Bei den vorangegangenen Strukturuntersuchungen konnte kein Hinweis auf kolumnar helikale oder gar dreidimensionale Ordnung gefunden werden, wodurch von mehr oder weniger freier Rotation der Mesogene innerhalb der Kolumnen ausgegangen werden muss. Werden in einer Kolumne zwei benachbarte Moleküle gegeneinander verdreht, so geht die Überlappung der Triphenylene vollständig verloren (Abbildung 89). Daher sollte die Rotation zwar eingeschränkt sein, auszuschließen ist sie jedoch nicht. Sobald eine Verdrehung stattfindet, ist der elektronische Ladungstransport, der über die π -Systeme stattfindet, an dieser Stelle solange nicht mehr möglich, bis die Rotation um 180° abgeschlossen ist und die Grenzorbitale der Triphenylene der benachbarten Moleküle wieder in räumlichen Kontakt treten. Bei einkernigen Derivaten, bei welchen das Mesogenzentrum aus einem aromatischen System besteht, ist ein vollständiger Verlust der Überlappung während der Rotation jedoch nicht möglich. Abhängig von der Geometrie der Grenzorbitale der verschiedenen π -Systeme kommt es bei entsprechenden Verdrillungswinkeln zwar zu Minima im Transferintegral (siehe Abbildung 9), bei Triphenylen-basierten Mesogenen wie HAT11 wäre dies exakt bei Vielfachen von 60° gegeben.³¹ Allerdings wird der Kontakt zwischen den Triphenylen-Einheiten durch molekulare Rotation niemals vollständig aufgehoben, was die bessere Photoleitfähigkeit von HAT11 erklären könnte.

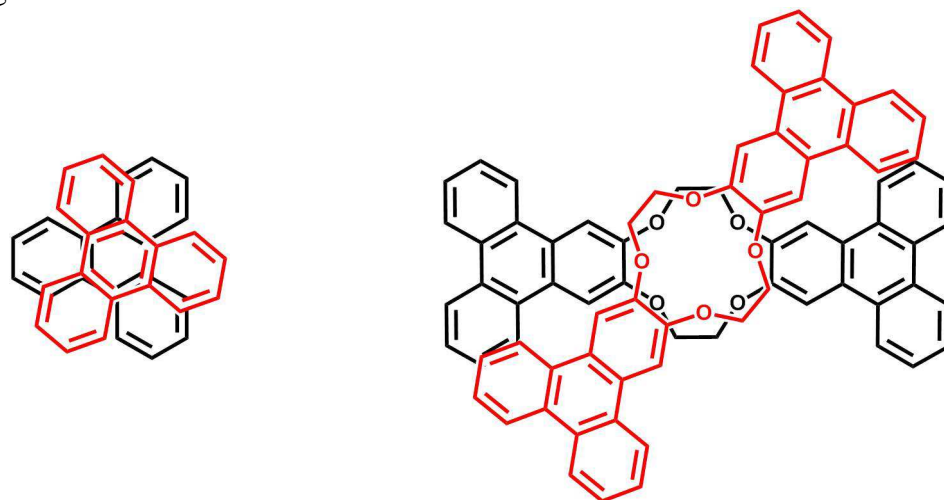


Abbildung 89: Schematische Darstellung zweier in einer Kolumne benachbarter Mesogene nach einer Verdrehung um 50° . Links für das HAT Molekül und rechts für das zweikernige 12-Krone-4-Derivat.

Im Vergleich zu den einkernigen Derivaten der HAT-Reihe konnten in den kristallinen Phasen von O4C12Tri und O6C12Tri ebenfalls halbleitende Eigenschaften festgestellt werden. Dieses Verhalten könnte sich durch ähnliche Überlegungen erklären lassen. Durch das Abkühlen des Materials wird die Rotation innerhalb der Kolumnen immer langsamer, bis der Phasenübergang zum Festkörper erreicht ist. Nun könnten die zweikernigen Kronenether aufgrund ihrer räumlichen Anisotropie mit drei nanosegregierenden Gruppen (Seitenketten, Triphenylene und Kronenether) entlang der Kolumnenachse im Kristall genau deckungsgleich übereinander angeordnet sein (vgl. Abbildung 14). Gestützt wird diese Vermutung neben den Photoleitfähigkeitsmessungen durch die Kristallstruktur von Dibenzo-12-Krone-4.⁵⁸ Diese intrakolumnare Anordnung bietet ein großes Transferintegral der Grenzorbitale benachbarter Triphenylen-Einheiten und führt zu erhöhter Photoleitfähigkeit der kristallinen Festkörper im Vergleich zu den kolumnaren Flüssigkristallphasen von O4C12Tri und O6C12Tri.

Im Fall der einkernigen HAT-Derivate bleibt die hexagonale Struktur des Flüssigkristalls bei der Kristallisation weitgehend erhalten,²⁷ was auch zu ähnlichen Transporteigenschaften führen sollte. Allerdings scheint die Häufigkeit von intrakolumnaren Defekten über weite Distanzen (siehe Zelldicke) in den einkernigen Derivaten größer zu sein, da kein Photostrom in den kristallinen Phasen aller Derivate messbar war. Sobald eine Fehlstellung innerhalb der Kolumne auftritt, was beispielsweise durch ein um genau 60° verdrehtes Molekül gegeben wäre, wird der Ladungstransport über die gesamte Kolumne erschwert. Haverkate *et al.* konnten zeigen, dass in der kolumnaren Phase von HAT6 etwa 20% der Moleküle einen Stapelabstand von über 4 Å aufweisen, was den Ladungstransport maßgeblich erschwert.³⁴ Wird beim Übergang zum Festkörper, wie in Referenz 27 beschrieben, die Struktur von HAT6 eingefroren, so werden die dynamischen intrakolumnaren Defekte zu statischen Barrieren, wodurch der Ladungstransport über größere Strecken komplett blockiert würde. Diese Überlegung könnte die fehlende Leitfähigkeit der HAT-Derivate im Festkörper erklären.

5.2.4 Ladungsträgerbeweglichkeit der nicht-gewinkelten Derivate

Die Photoleitfähigkeitsmessung erlaubt nur eine qualitative Einschätzung der Transporteigenschaften des Materials. Aufgrund der unbekanntenen Ladungsträgerkonzentration gibt die Messung keine Auskunft über die absolute Beweglichkeit der Ladungsträger. Daher wurden die Substanzen in einem Feldeffekttransistor auf ihre halbleitenden Eigenschaften hin untersucht. Der Feldeffekttransistor bietet einige klare Vorteile gegenüber anderen gängigen Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit wie beispielsweise „Time of Flight“ (TOF)^{40,42} oder Mikrowellen-basierten Techniken wie die Pulsradiolyse (PR TRMC).⁴¹ Es bietet sich die Möglichkeit, durch Wahl der Polarität der Gate-Spannung und des Elektrodenmaterials, Elektronenleitung und Lochleitung getrennt voneinander zu untersuchen (auch bei TOF möglich). Da sich die Elektrodenstruktur meist auf einer frei zugänglichen Oberfläche befindet, ist ein Höchstmaß an Flexibilität in Bezug auf die Probenpräparation gegeben (bei der TOF Methode werden Flüssigkristallzellen verwendet). Ein weiterer wichtiger Punkt liegt in der großen Nähe zur Anwendung. Mittels der kontaktfreien PR-TRMC Methode wird die intrinsische Beweglichkeit in sehr kleinen, defektfreien Bereichen bestimmt. Bei der TOF-Methode wird zwar der gesamte Probenquerschnitt samt Domänengrenzen berücksichtigt, allerdings wird die Messung in speziellen Flüssigkristallzellen vorgenommen. Beim Feldeffekt-Experiment dagegen befindet sich der Flüssigkristall bereits in einem elektronischen Bauelement. Die Nachteile der Methode liegen einerseits in der Verwendung von Metallelektroden, wodurch es regelmäßig zu Kontaktproblemen kommt und andererseits in der benötigten makroskopisch planaren

Orientierung des Flüssigkristalls auf der Oberfläche zwischen Source- und Drain-Kontakt. Ein weiteres Problem stellen die Elektromigrationsprozesse im flüssigkristallinen Material während der Messung dar. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 4.2 näher behandelt. All diese Herausforderungen sind jedoch auch in der möglichen Anwendung neuer Halbleitermaterialien in elektronischen Bauelementen ebenfalls zu lösen.

In den folgenden Abschnitten werden die Voruntersuchungen zu Probenpräparation und Messung anhand der einkernigen Referenzsubstanzen aus der HAT-Familie dargestellt.

Zur Probenpräparation auf den Standardsubstraten mit Kamm-Elektroden standen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Als Testmaterial wurde HAT9 verwendet, da es in ausreichender Menge zur Verfügung stand. spin-coating aus Chloroformlösung führte zu gleichmäßigen Filmen einheitlicher Dicke. Allerdings mussten relativ hochkonzentrierte Lösungen verwendet werden, da andernfalls Entnetzung beim Erhitzen in die kolumnare Phase auftrat. Nach dem Tempern wurden planar orientierte Filme erhalten, die allerdings aus sehr kleinen Domänen des Materials ohne einheitliche Ausrichtung der Kolumnen bestanden. Aufgrund der großen Anzahl an Korngrenzen und der für gewöhnlich stark ausgeprägten Anisotropie des Ladungstransports in kolumnaren Systemen konnten keine charakteristischen Strom-Spannungskurven erhalten werden.

Lösungsmittelfreies spin-coating von HAT9 in der isotropen Schmelze (während des Aufschleuderns wurde die Klärtemperatur unterschritten und die kolumnare Phase im Film ausgebildet) führte zu sehr großen planar orientierten Domänen (Abbildung 90), welche allerdings ebenfalls keine einheitliche Ausrichtung der Kolumnen in Richtung des elektrischen Feldes aufwiesen. Da aufgrund der Größe der Domänen Bereiche existierten, in denen die Kolumnen parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet waren, war es für diese Präparationsart der Transistoren möglich, Strom-Spannungskennlinien für den HAT9-basierten Transistor aufzunehmen. Da ein klarer Feldeffekt nur beim Anlegen einer negativen Gate-Spannung zu beobachten war, ist davon auszugehen, dass ausschließlich die effektive Injektion von Löchern in das HOMO der einkernigen HAT9 Moleküle möglich ist. Dies lässt sich auf die ähnliche energetische Lage des Fermi-Niveaus von Gold und des HOMOs von HAT9 zurückführen. Es liegt demnach ein p-Kanal Transistor vor.

HAT9 Cr

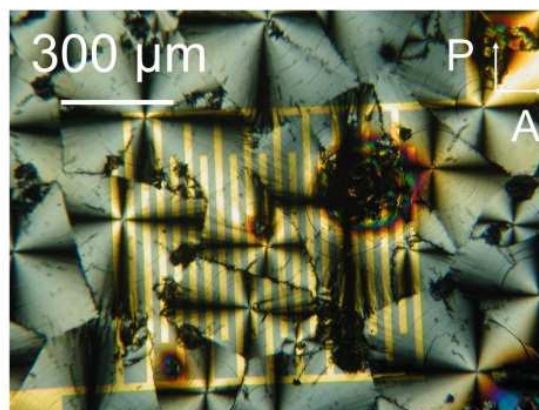


Abbildung 90: Große Domänen des planar orientierten, kristallinen HAT9 zwischen gekreuzten Polarisatoren auf einem Transistorsubstrat nach lösungsmittelfreiem spin-coating der isotropen Schmelze. Die Kanallänge des Transistors beträgt 20 μm und die Kanalbreite 1 cm.

Die Beweglichkeit der Löcher konnte direkt aus den Transferkennlinien bestimmt werden. Der höchste Wert, der in dieser Art von Transistoren ermittelt werden konnte, betrug $\mu_{h, \text{OFET}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 60°C , wobei $\mu_{h, \text{OFET}}$ für die Lochbeweglichkeit im organischen Feldeffekttransistor (h = hole, OFET = organic field effect transistor) steht.

Eine weitere Verbesserung der einheitlichen Orientierung des Materials lieferte die Schermethode, bei der das Material in der flüssigkristallinen Phase mit einer glatten Glaskante über die Oberfläche gerieben wurde. Aufgrund der stark ausgeprägten Anisotropie der Viskosität in kolumnaren Systemen richten sich die Kolumnen bevorzugt in Scherrichtung aus. Die führt zu einer sehr einheitlichen und großflächigen Orientierung der Kolumnen. In Abbildung 91 ist ein Transistor zu sehen, bei dem die Referenzsubstanz HAT9 mittels Scheren bei 50°C ausgerichtet wurde. Die damit erzielte makroskopische Ausrichtung der Kolumnen lässt sich durch Drehen der Probe im Polarisationsmikroskop eindeutig nachweisen.

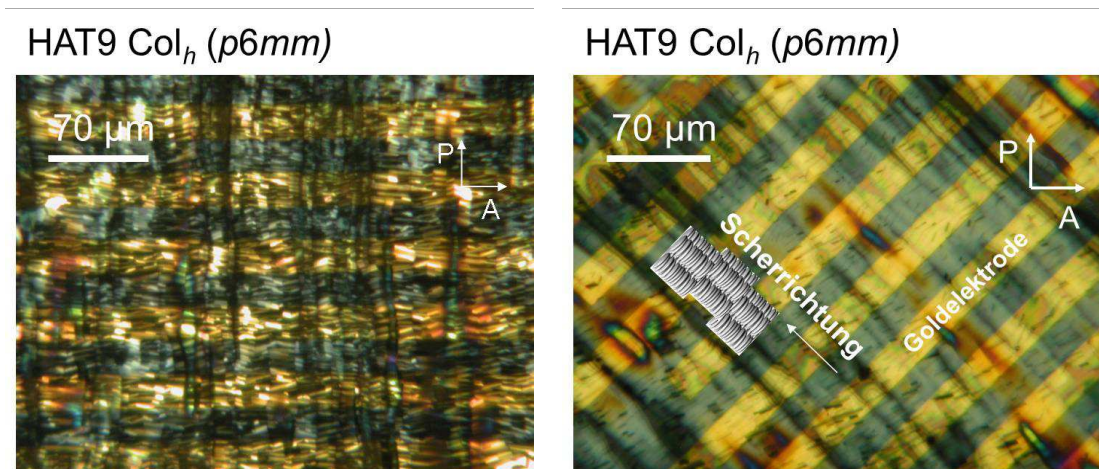


Abbildung 91: Durch Scheren ausgerichtete kolumnar hexagonale Phase der Referenzsubstanz HAT9 bei 50°C zwischen gekreuzten Polarisatoren auf einem Transistorsubstrat. Links sind die Kolumnen und damit die optische Achse des Materials parallel zum Polarisator orientiert, was zu minimaler Transmission führt (Dunkelstellung). Rechts dagegen ist die optische Achse um 45° gedreht, wodurch die Transmission maximal wird (Hellstellung).

Durch die Scherorientierung der Kolumnen parallel zur Feldrichtung konnte nun ein Höchstwert für die Lochbeweglichkeit parallel zur Kolumnenachse in Höhe von $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen werden.

Neben HAT9 standen noch weitere Derivate der HAT-Familie zur Verfügung. In Abbildung 92 sind die Transferkennlinien für die drei HAT-Derivate HAT11 (a), HAT9 (b) und HAT6 (c) gezeigt.

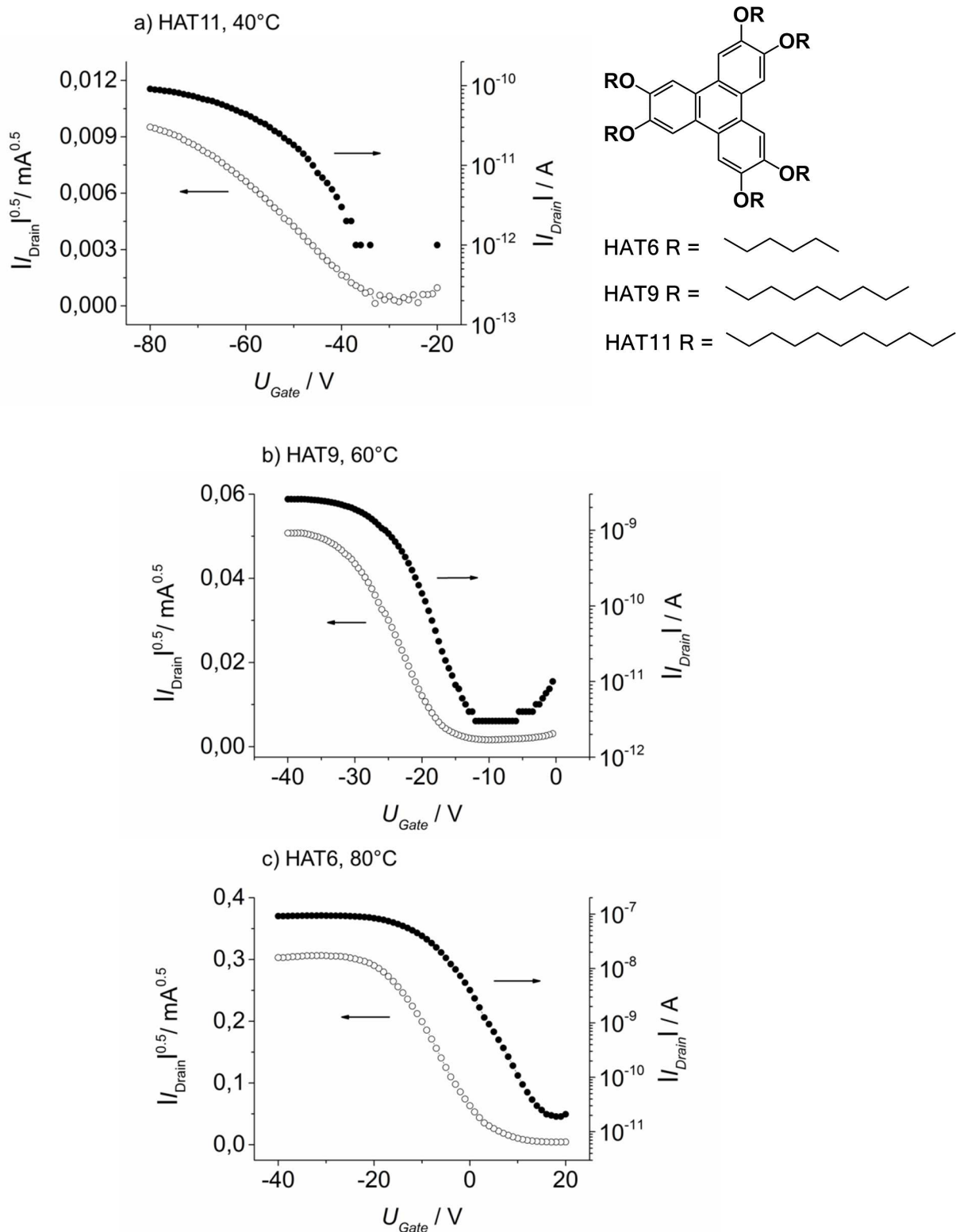


Abbildung 92: Transferkennlinien dreier HAT-Derivate mit C₁₁- (a) (40°C, 20 μm Kanal, U_{SD} = -70 V), C₉- (b) (60°C, 20 μm Kanal, U_{SD} = -40 V) und C₆-Alkoxyketten (c) (80°C, 5 μm Kanal, U_{SD} = -25 V). Die Source-Drain Spannung U_{SD} wurde auf einem konstanten Wert aus dem jeweiligen Sättigungsbereich der I_{Drain}(U_{SD}) Ausgangskennlinien gehalten, während U_{Gate} variiert wurde. |I_{Drain}|(U_{Gate}) (●) und √|I_{Drain}|(U_{Gate}) (○) sind gezeigt.

Mit zunehmender Seitenkettenlänge nehmen die gemessenen Lochbeweglichkeiten von $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 80°C für HAT6 über $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 60°C für HAT9 auf $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 40°C bei HAT11 ab. TOF-Messungen ergaben für die Beweglichkeit von Löchern in HAT6 einen höheren Wert von $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 95°C .⁴² Allgemein stellen Unterschiede in dieser Größenordnung im Bereich der Ladungsträgerbeweglichkeit keine sonderlich große Abweichung dar, da der Ladungstransport durch kleinste Störungen in der Struktur,²² der Reinheit der Substanz⁴² oder dem Kontakt zu den verwendeten Metallelektroden¹⁸ massiv beeinflusst wird. Die signifikante Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Länge der Seitenketten könnte an der größer werdenden Injektionsbarriere zwischen Goldelektrode und Flüssigkristall an der Grenzfläche liegen. Die Injektion der Ladungsträger in den Kolumnenkern muss zum Teil über die nichtleitenden peripheren Seitenketten erfolgen (Abbildung 93).

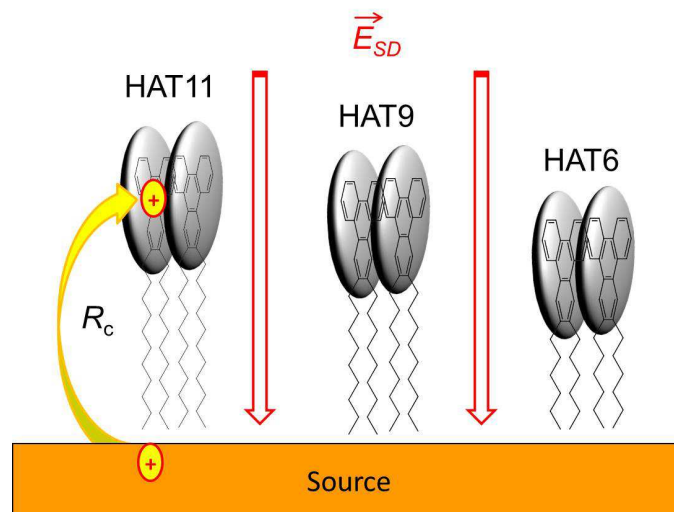


Abbildung 93: Schematische Darstellung der Injektion von Löchern vom Source-Kontakt in die Triphenylen-Kerne dreier HAT-Derivate mit unterschiedlicher Länge der Seitenketten (HAT11, HAT9 und HAT6). Der Abstand der Triphenylenstapel vom Dielektrikum wächst mit zunehmender Länge der Seitenketten. Hierdurch könnte der Kontaktwiderstand R_c anwachsen.

Durch die längeren Alkylketten der Moleküle sollte der Kontaktwiderstand R_c an den Elektroden wachsen (vgl. Gleichung (27)). Mit steigendem Kontaktwiderstand sinkt die messbare Lochbeweglichkeit.

Insgesamt konnten mittels der sehr einfach und flexibel anwendbaren Scheretechnik reproduzierbare Lochbeweglichkeiten für die verschiedenen einkernigen Referenzsubstanzen der HAT-Reihe bestimmt werden. Durch systematische Gleichbehandlung bei der Probenpräparation stellt die hier beschriebene OFET-Methode eine gute Basis dar, um unsere neuen Substanzen hinsichtlich ihrer Lochbeweglichkeit zu vergleichen.

Nachdem die Messmethode hinsichtlich der Probenpräparation optimiert wurde, wurden die zweikernigen flüssigkristallinen Kronenether eingehend untersucht. Allgemein war die Reinheit der zweikernigen Kronenether aufgrund großer Ähnlichkeit bezüglich der Synthese und Aufreinigung vergleichbar.^{59,60} Daher sollte durch einheitliches Vorgehen bei der Messung ein Vergleich der verschiedenen Substanzen gerechtfertigt sein. Wie bereits in Kapitel 5.2.3 gezeigt werden konnte, besitzen beide nicht-gewinkelten Derivate O4C12Tri und O6C12Tri kolumnare Flüssigkristallphasen und auch kristalline Festkörperphasen, die halbleitende Eigenschaften aufweisen. Durch die Möglichkeit, den Flüssigkristall durch die Schermethode auszurichten, sollte auch die Lochbeweglichkeit in den orientierten kristallinen

Phasen zu ermitteln sein. In Abbildung 94 sind sowohl die Transferkennlinien der kolumnar hexagonalen Phase bei 120°C (a) als auch die der kristallinen Phase bei 80°C (b) des weniger flexiblen Derivats O4C12Tri zu sehen.

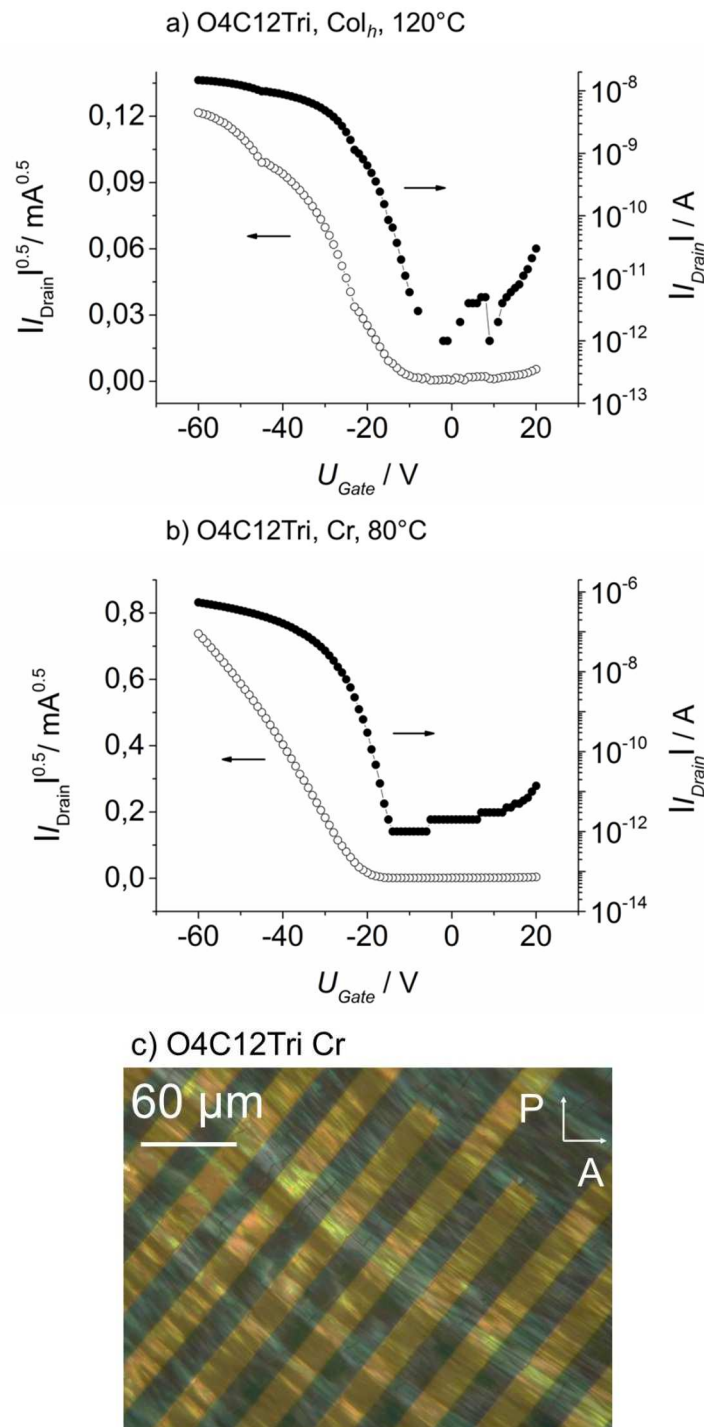


Abbildung 94: Transferkennlinien für die Col_h Phase (a) (120°C, 20 μm Kanal, $U_{SD} = -80$ V) und die kristalline Phase (b) (80°C, 20 μm Kanal, $U_{SD} = -80$ V) von O4C12Tri. $|I_{Drain}|(U_{Gate})$ (●) und $\sqrt{|I_{Drain}|}(U_{Gate})$ (○) sind gezeigt. In c) ist der durch Scheren ausgerichtete Film bei Raumtemperatur zwischen gekreuzten Polarisatoren zu sehen.

In der Col_h Phase konnte die Beweglichkeit zu $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden, während eine deutliche Steigerung auf bis zu $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der kristallinen Phase zu beobachten war.

Die zahlreichen Phasenübergänge und die damit verbundenen Strukturänderungen erschwerten die Vermessung des flexibleren 18-Krone-6-Derivats O6C12Tri. Dennoch konnte nach mehreren Versuchen in jeder Phase die Lochbeweglichkeit bestimmt werden. Allgemein lieferte die Erhöhung der molekularen Flexibilität in O6C12Tri einen leichten Abfall der Beweglichkeit. Die kolumnar rechtwinklige Phase (*c2mm*) zeigte mit $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 135°C einen sehr ähnlichen Wert wie O4C12Tri in der kolumnar hexagonalen Phase. Die Lochbeweglichkeit nahm in den kristallinen Phasen von O6C12Tri ebenfalls zu. So konnten Werte von $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 115°C für Cr3, $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 100°C für Cr2 und wesentlich niedrigere $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Raumtemperaturphase Cr1 bestimmt werden. Durch die wachsende mechanische Spannung im Film während des Kühlprozesses konnten makroskopische Risse senkrecht zu den Kolumnen in der Cr1 Phase von O6C12Tri festgestellt werden, wodurch sich die geringe Lochbeweglichkeit erklären lässt.

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ließ für beide Derivate O4C12Tri und O6C12Tri eine große Ähnlichkeit zum Photoleitfähigkeitsprofil erkennen. Innerhalb einer Phase nahm die Lochbeweglichkeit mit steigender Temperatur stets leicht zu. Dies ist wenig verwunderlich, da sich bei der Photoleitfähigkeitsmessung die Lichtintensität der auf die Probe treffenden Lichtpulse während des Experiments nicht ändert. Da die Lichtintensität proportional zur generierten Ladungsträgerkonzentration im Material ist, muss der bestimmende Faktor für die Gestalt des Photoleitfähigkeitsprofils ebenfalls die temperaturabhängige Beweglichkeit der Ladungsträger sein. Daher dient das Photoleitfähigkeitsprofil als guter Wegweiser dafür, in welchem Temperaturbereich die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit bei den verschiedenen Materialien auftritt. Aufgrund der verschiedenen Temperatursteuerungen bei der Messung der Photoleitfähigkeit und der OFET-Methode lässt sich allerdings nicht die absolute, sondern nur die relative Temperatur zum Schmelzpunkt vergleichen.

Allgemein weisen die kolumnar rechtwinkligen Phasen eine größere Ähnlichkeit zum Festkörper auf als die kolumnar hexagonale Phase. Die rechtwinkligen Phasen besitzen zwar die geringere Symmetrie, allerdings ist die Ordnung der Molekülpackung höher, daher sind sie auch in der temperaturabhängigen Phasenabfolge unterhalb der hexagonalen Phase zu beobachten. Durch die höhere Ordnung der Phase sollten die Moleküle in den Kolumnen besser gepackt sein, was den Ladungstransport begünstigen würde. Die dennoch geringere Lochbeweglichkeit in der Col_r Phase von O6C12Tri gegenüber der Col_{ho} Phase von O4C12Tri kann zum einen durch die weniger regelmäßige Stapelung der Triphenylene und zum anderen durch den größeren Stapelabstand begründet werden (siehe Kapitel 5.2.2). Da O6C12Tri keine kolumnar hexagonale Flüssigkristallphase aufweist, lässt sich zwar kein direkter Vergleich der Lochbeweglichkeit bei gleicher Phasensymmetrie aufstellen, aber letztendlich führt die Erhöhung der molekularen Flexibilität zu einer klaren Verringerung der Stapelordnung und zur Vergrößerung des intrakolumnaren Stapelabstandes, was erwartungsgemäß auch eine Verringerung der Lochbeweglichkeit bewirkt. Diese Tatsache scheint sich auch in der kristallinen Phase bemerkbar zu machen. Obwohl die kristallinen Phasen von O6C12Tri eine hohe inter- und auch intrakolumnare Ordnung zeigen, konnte in keiner von ihnen ein so hoher Wert für die Beweglichkeit erhalten werden, wie es in der kristallinen Phase des weniger flexiblen Derivats O4C12Tri der Fall war.

Mittels der Scher Technik war die Möglichkeit geboten, den Flüssigkristall in beliebige Richtung auf der Oberfläche auszurichten. Durch Orientieren der Kolumnen im 90° Winkel zum elektrischen Feld (Source-Drain Spannung), war es auch möglich, die Lochbeweglichkeit senkrecht zu den Kolumnen zu ermitteln. Das folgende Experiment wurde beispielhaft am

weniger flexiblen O4C12Tri durchgeführt. Es wurden zwei Transistoren mit einer jeweiligen Kanallänge von $5\ \mu\text{m}$, basierend auf O4C12Tri, hergestellt, die Scherrichtung und damit die Ausrichtung der Kolumnen ist im unteren Teil von Abbildung 95 gezeigt. Im Aufheizen wurden für beide Transistoren die Beweglichkeit temperaturabhängig ermittelt (Abbildung 95 oben). Über den gesamten Temperaturbereich im Festkörper ist eine starke Anisotropie von $\mu_{\parallel} / \mu_{\perp} \approx 1000$ klar zu erkennen. Beim Phasenübergang zur Col_h Phase ist ein deutlicher Abfall von μ_{\parallel} um den Faktor 10 zu erkennen, während μ_{\perp} aufgrund des sehr schwachen Feldeffekts kaum noch zu bestimmen war.

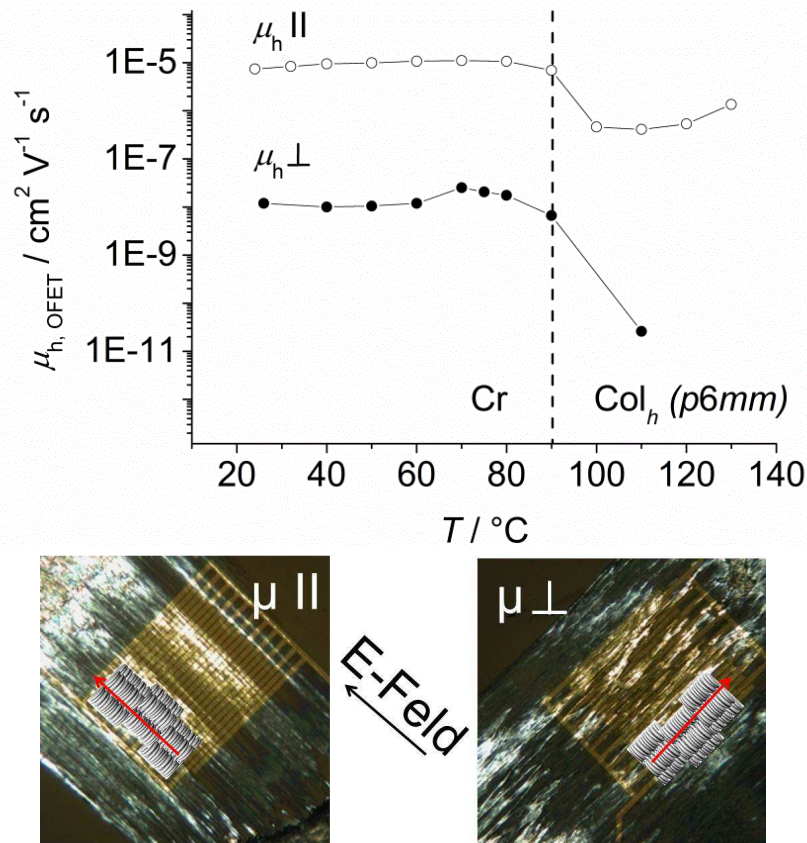


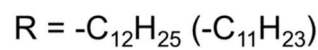
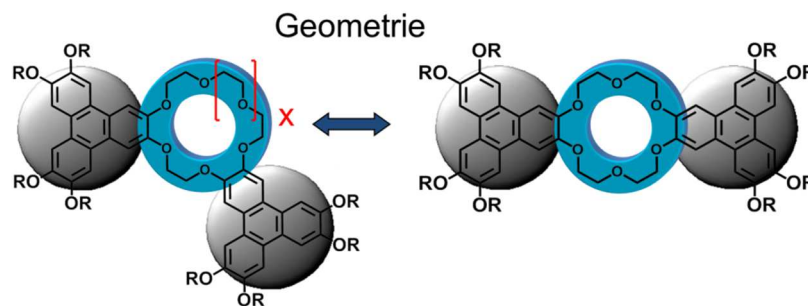
Abbildung 95: Abhängigkeit der Lochbeweglichkeit $\mu_{h,\text{OFET}}$ in O4C12Tri von Temperatur und Ausrichtung der Kolumnen. Die Beweglichkeit parallel zu den Kolumnen μ_{\parallel} ist über den gesamten Temperaturbereich um mindestens drei Größenordnungen höher als μ_{\perp} . Am Phasenübergang zur kolumnaren Phase fällt μ_{\parallel} um den Faktor 10 ab, während μ_{\perp} kaum noch messbar ist. Im unteren Teil der Abbildung sind jeweils die Ausrichtung der Kolumnen und die Richtung des elektrischen Feldes im Transistor gezeigt. Gemessen wurde in beiden Fällen bei einer Kanallänge von $5\ \mu\text{m}$ im Aufheizen bei $U_{SD} = -30\ \text{V}$ (Sättigungsbereich).

Die hier nachgewiesene extreme Anisotropie der Lochbeweglichkeit bestätigt das mikroskopische Bild von einem 1D-Ladungstransport in kolumnaren Phasen, bei dem elektronische Ladungsträger nur entlang der Kolumnenachsen transportiert werden. Die mit höherer Temperatur steigende Lochbeweglichkeit zeigt, dass es sich bei kolumnaren Flüssigkristallen um ungeordnete Systeme handelt, in welchen der Ladungstransport nicht mit dem Bändermodell beschrieben werden kann (Kapitel 1.3). Die thermische Aktivierung ist charakteristisch für den Ladungstransport über hopping-Prozesse zwischen benachbarten Mesogenen einer Kolumne. Die Möglichkeit, durch die Scherorientierung der Flüssigkristallphasen eine definierte Ausrichtung der Festkörperphasen zu erhalten, ist eine wichtige Eigenschaft flüssigkristalliner Systeme. Die kristallinen Festkörper beider Derivate O4C12Tri und O6C12Tri zeigen im Vergleich zu den einkernigen HAT-Derivaten eine hohe

Lochbeweglichkeit, was auf die wesentlich bessere Packung der Triphenylen-Einheiten im Kristall hinweist.

5.3 Einfluss der molekularen Geometrie

Durch Veränderung der relativen Positionierung der beiden Triphenylen-Einheiten am zentralen Kronenether lässt sich die molekulare Geometrie verändern (Abbildung 96). In diesem Abschnitt wird der Einfluss der molekularen Geometrie auf die Struktur der Phasen und ihre Ladungstransporteigenschaften untersucht.



$$x = 0,1$$

Abbildung 96: Schematische Darstellung gewinkelter und nicht-gewinkelter Derivate basierend auf der 18-Krone-6-Einheit ($x = 1$) und der 15-Krone-5-Einheit ($x = 0$). Zwei Triphenylene (grau) sind durch einen zentralen Kronenether (blau) verknüpft. Durch Veränderung der relativen Positionierung der Triphenylene am Kronenether lässt sich die molekulare Geometrie variieren.

5.3.1 Phasenverhalten der gewinkelten Derivate

Um den Einfluss der molekularen Geometrie zu studieren, wurden gewinkelte Derivate der zweikernigen Kronenether verwendet. Basierend auf der etwas kleineren 15-Krone-5 und der bereits beschriebenen 18-Krone-6-Einheit (Abbildung 97) standen zwei gewinkelte Derivate zur Verfügung.

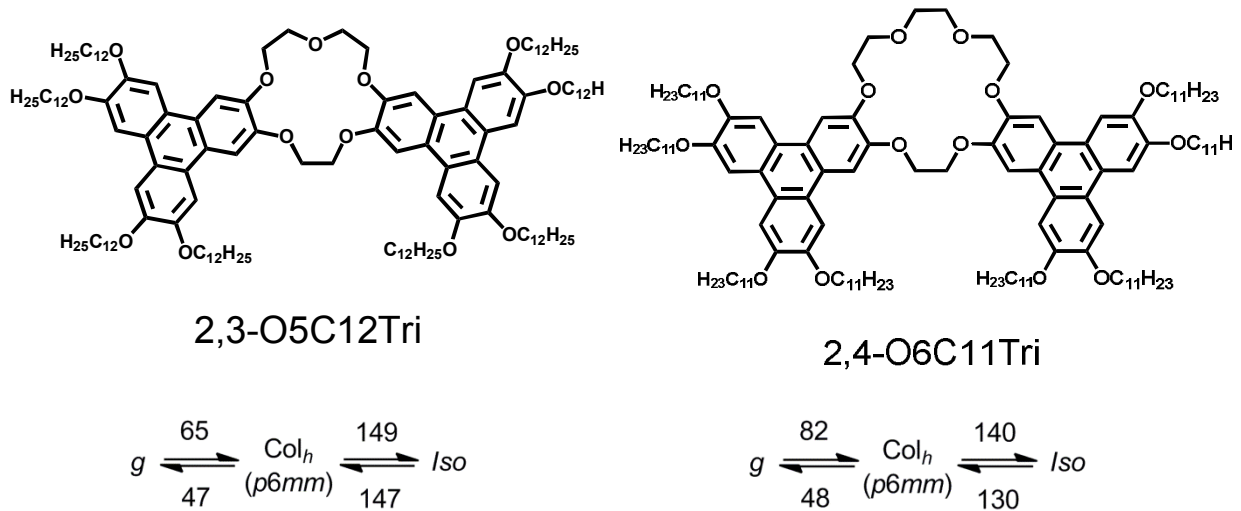


Abbildung 97: 15-Krone-5-Derivat 2,3-O5C12Tri mit gesättigten -OC₁₂H₂₅ und 18-Krone-6-Derivat 2,4-O6C11Tri mit -OC₁₁H₂₃ Seitenketten. Beide Mesogene besitzen gewinkelte Gestalt. Die zugehörigen Phasensequenzen aus DSC-Messungen sind ebenfalls angegeben.

In beiden Molekülen werden wieder zwei Triphenylen-Kerne durch Kronenether-Einheiten verknüpft. Umgeben werden die Mesogenkerne ebenfalls von Dodecyloxy-Seitenketten im Falle des 15-Krone-5-Derivats 2,3-O5C12Tri und Undecyloxy-Seitenketten im Falle des gewinkelten 18-Krone-6-Derivats 2,4-O6C11Tri. Durch den Größenunterschied der beiden Kronenether wird hier ebenfalls die molekulare Flexibilität beeinflusst. Wird die hypothetisch vollständig flache Konformation betrachtet, unterscheiden sich die beiden Derivate auch im Winkel, in dem die beiden Triphenylene zueinander angeordnet sind. Während die Aromaten in den nicht-gewinkelten Mesogenen O4C12Tri und O6C12Tri jeweils einen Winkel von 180° einschließen, beträgt er im 2,3-O5C12Tri 145° und im 2,4-O6C11Tri nur noch 120°.

DSC- und POM-Untersuchungen zeigen in beiden Fällen sehr breite Flüssigkristallphasen.⁶¹ Bei etwa 82°C schmilzt 2,4-O6C11Tri in die kolumnare Phase, ohne weitere Phasenübergänge geht die Substanz bei 140°C in die isotrope Schmelze über. Sehr ähnlich verhält sich auch 2,3-O5C12Tri; hier beginnt die kolumnare Phase oberhalb 65°C, der Klärpunkt der Substanz befindet sich bei 149°C. In beiden Fällen sind stärkere Unterkühlungseffekte zu beobachten. Während der Klärpunkt im Aufheizen und Abkühlen in etwa gleich bleibt, ist der Phasenübergang zum Festkörper im Fall des 2,4-O6C11Tri bis zu 34 K unterkühlt. Unter dem Polarisationsmikroskop ist in beiden Fällen keine klare Kristallisation zu erkennen, die charakteristischen Texturbilder jeweils beider Phasen sind in Abbildung 98 gezeigt.

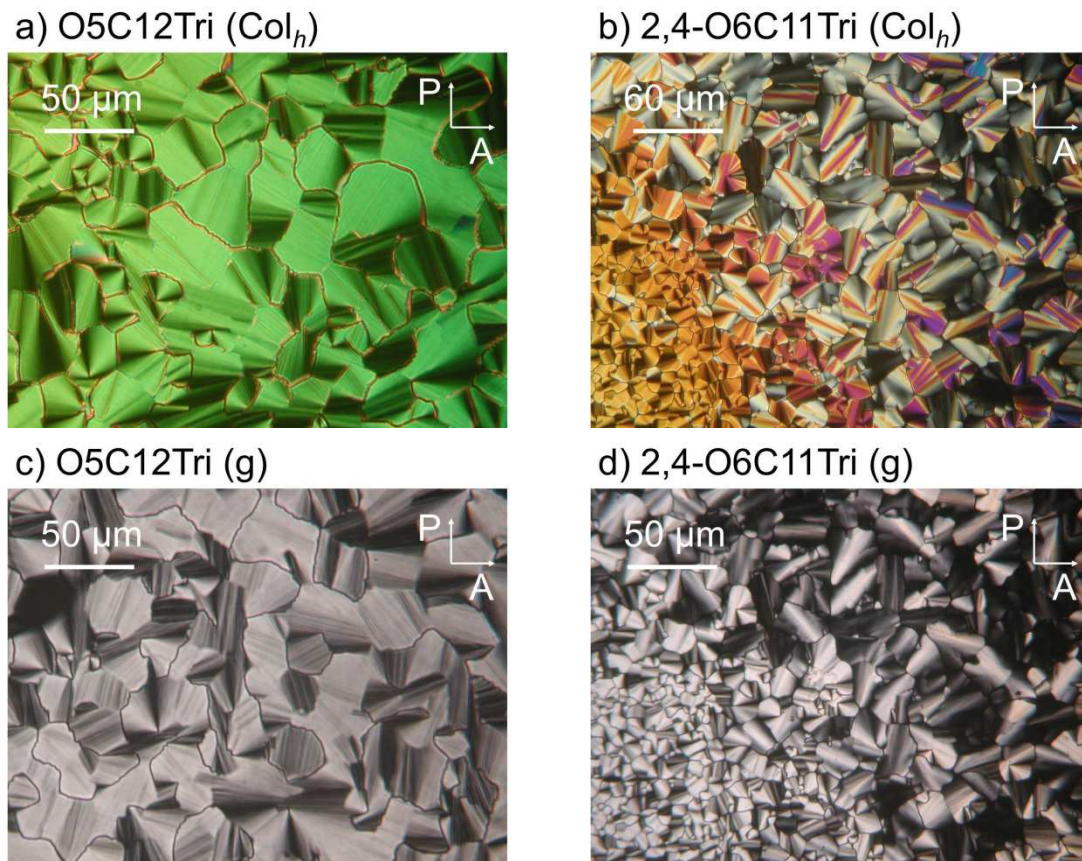


Abbildung 98: Charakteristische Texturen der Flüssigkristallphasen (a, b) und der Festkörper (c, d) der gewinkelten Derivate 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri.

2,3-O5C12Tri (a) zeigt hauptsächlich fokal-konische Fächertexturen ähnlich der Textur des weniger flexiblen nicht-gewinkelten O4C12Tri. 2,4-O6C11Tri (b) dagegen zeigt hauptsächlich fokal-konische Fächer und sphärolith-ähnliche Texturen und ähnelt darin stärker dem flexibleren nicht-gewinkelten O6C12Tri. Allerdings tritt die dendritische Textur in O6C12Tri wesentlich häufiger auf als beim gewinkelten 2,4-O6C11Tri. Beim Übergang zum Festkörper (c und d) ist eindeutig zu erkennen, dass die Textur vollständig erhalten bleibt, was einen ersten Hinweis auf den Erhalt der Struktur der Phase liefert. Offensichtlich verhindert die gewinkelte Molekülstruktur eine Kristallisation. Stattdessen erstarrt die Flüssigkristallphase glasartig unter Erhalt der Textur, jedoch bei schwächer werdender Doppelbrechung (Farbigkeit).

Es ist bekannt, dass kolumnare Phasen durch Verringerung der Mesogensymmetrie bereits bei tieferen Temperaturen auftreten können, allerdings geschieht dies öfters unter Ausbildung weniger geordneter Phasen.^{105,20} Die Erklärung der beobachteten Phasenbreiten erfolgt über zwei Effekte:

- Werden das nicht-gewinkelte O6C12Tri und das gewinkelte 2,4-O6C11Tri verglichen, so bleibt der zentrale Kronenether unverändert, die Phasenbreite im Aufheizen lässt sich allerdings von 12 K im Falle des nicht-gewinkelten Derivats auf 58 K in 2,4-O6C11Tri steigern. Hierfür ist offensichtlich die Abwinkelung des Mesogens und die damit verbundene Verringerung der Symmetrie verantwortlich.
- Werden nun das gewinkelte 18-Krone-6 und das ebenfalls gewinkelten 15-Krone-5-Derivat verglichen, so kann eine zusätzliche Verbreiterung der Phase auf

84 K bei 2,3-O5C12Tri im Vergleich zu 2,4-O6C11Tri beobachtet werden. Dieser Effekt ist auf die Absenkung der molekularen Flexibilität zurückzuführen.

Da bei weiterer Verkleinerung der zentralen Krone im Fall von O4C12Tri zwar die Flexibilität weiter abnimmt, aber die stabilisierende gewinkelte Struktur dabei verloren geht, nimmt die Phasenbreite im Aufheizen sogar etwas ab und erstreckt sich nur noch über 79 K (siehe Kapitel 5.2.1).

5.3.2 Strukturen der gewinkelten Derivate

Die Aufklärung der Phasenstruktur war ähnlich wie beim nicht-gewinkelten O4C12Tri erst nach Aufnahmen zweidimensionaler Diffraktogramme von orientierten Proben möglich. Wieder war im Kleinwinkelbereich nur der (10)-Reflex zu sehen, was die genaue Zuordnung der ebenen kristallographischen Gruppe auch hier ohne die Untersuchung von orientierten Proben unmöglich macht (Abbildung 99 a, c).

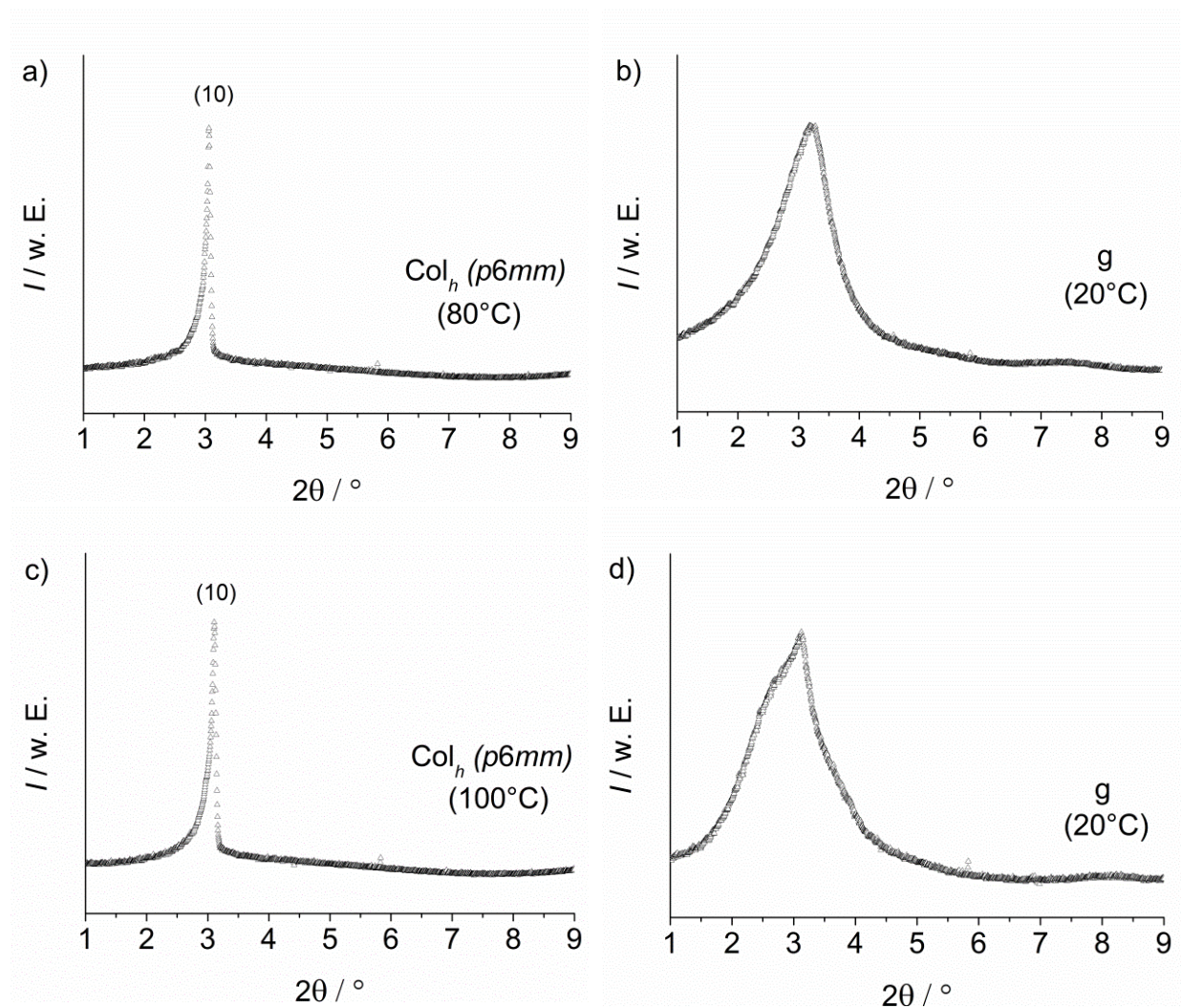


Abbildung 99: Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme $I(2\theta)$ der Flüssigkristallphasen und der Festkörper von 2,3-O5C12Tri (a, b) und von 2,4-O6C11Tri (c, d). In der kolumnaren Phase ist in beiden Fällen nur der (10)-Reflex zu erkennen (siehe a, c). Im Festkörper (b, d) sind diese zu diffusen Streumaxima verbreitert.

Durch Aufnahmen zweidimensionaler Diffraktogramme von im Magnetfeld orientierten Proben konnte den beiden gewinkelten Derivaten eindeutig eine kolumnar hexagonale Flüssigkristallphase nachgewiesen werden (Abbildung 100). Wieder ist das reziproke interkolumnare Gitter im Kleinwinkelbereich klar zu erkennen. Die (10)-Reflexe sind ebenfalls azimuthal in Winkelabständen von $\Delta\chi = 60^\circ$ verteilt, was die eindeutige Zuordnung zur ebenen kristallographischen Gruppe $p6mm$ erlaubt. Aus dem (10)-Reflex lässt sich die Gitterkonstante der Elementarzelle auf $a = 33.3 \text{ \AA}$ für 2,3-O5C12Tri und $a = 32.8 \text{ \AA}$ für 2,4-O6C11Tri festlegen. Die Intensität der Reflexe ist wie bei O4C12Tri nicht gleichmäßig verteilt, was auf das Vorhandensein von weiteren Domänen schließen lässt, bei welchen die Spalten nicht parallel zum Röntgenstrahl angeordnet sind (vgl. Abbildung 76).

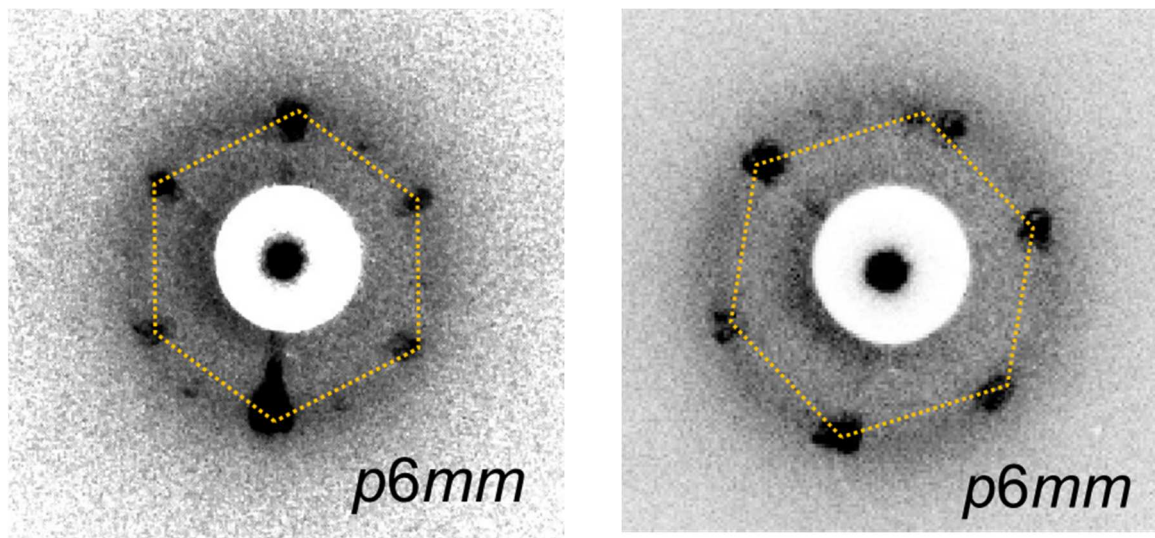


Abbildung 100: Kleinwinkelbereich der zweidimensionalen Diffraktogramme $I(\theta, \chi)$ orientierter Proben der kolumnar hexagonalen Phasen ($p6mm$) von 2,3-O5C12Tri (links) und von 2,4-O6C11Tri (rechts). In der Mitte der Diffraktogramme ist der abgeschwächte Primärstrahl zu erkennen.

Der Vergleich des gewinkelten 2,4-O6C11Tri mit dem nicht-gewinkelten O6C12Tri zeigt, dass die Verringerung der Molekülsymmetrie nicht nur eine starke Verbreiterung der kolumnaren Phase, sondern auch den Übergang von einer rechtwinkligen Phase der Gruppe $c2mm$ beim nicht-gewinkelten O6C12Tri zu einer hexagonalen Phase der Gruppe $p6mm$ beim gewinkelten 2,4-O6C11Tri zur Folge hat. Diese Veränderung kann wieder durch die Molekülgestalt begründet werden (Abbildung 101).

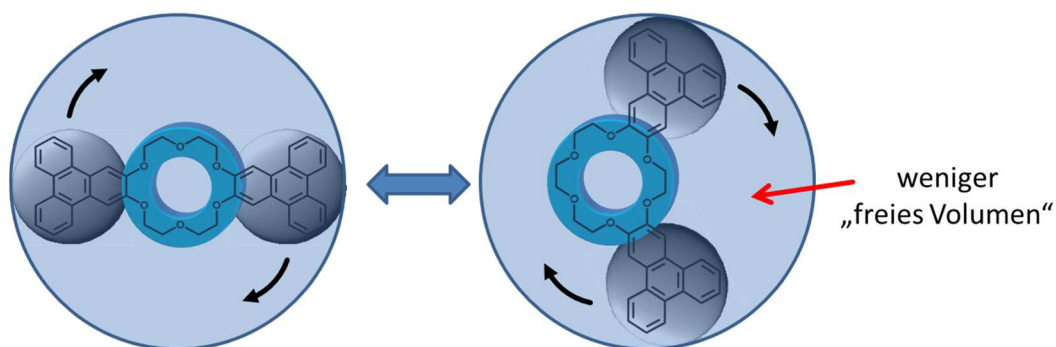


Abbildung 101: Die hier stark vereinfacht dargestellte molekulare Anisotropie ist im nicht-gewinkelten O6C12Tri höher als im gewinkelten 2,4-O6C11Tri. Im zeitlichen Mittel ist es für das gewinkelte Molekül günstiger, Kolumnen mit kreisförmigem Querschnitt zu bilden.

Das gewinkelte Molekül 2,4-O6C11Tri kann durch seine schwächer ausgeprägte Anisotropie im zeitlichen Mittel leichter einen kreisförmigen Querschnitt annehmen als das oval geformte O6C12Tri (vgl. Abbildung 78). Eine dichte Packung der Moleküle mit wenig „freiem Volumen“ ist daher bei den gewinkelten Mesogenen ohne Probleme möglich. Sie bevorzugen daher die kolumnar hexagonale Phase.

Um die Auswirkung der veränderten Mesogengestalt auf die intrakolumnare Ordnung zu analysieren, wurden erneut die Weitwinkelbereiche orientierter Proben detailliert untersucht. Abbildung 102 zeigt die Weitwinkelbereiche der zweidimensionalen Diffraktogramme orientierter Proben von 2,3-O5C12Tri (links) und 2,4-O6C11Tri (rechts).

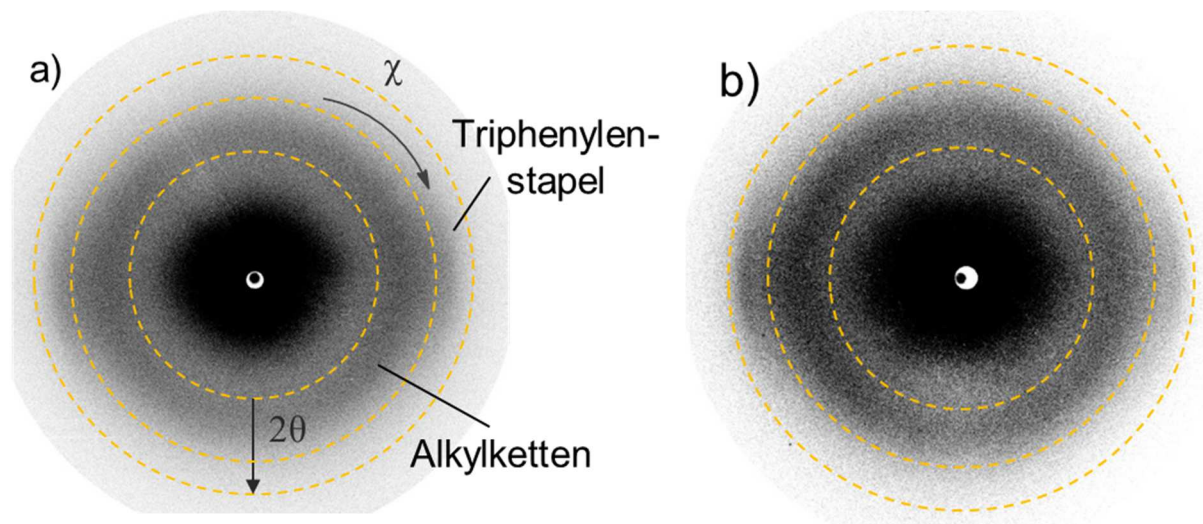


Abbildung 102: Weitwinkelbereich der zweidimensionalen Diffraktogramme $I(\theta, \chi)$ orientierter Proben von 2,3-O5C12Tri (links) und 2,4-O6C11Tri (rechts) in der kolumnar hexagonalen Phase. Die Weitwinkelpeaks sind in beiden Fällen genau auf der horizontalen Achse zu erkennen. In gelb sind die Integrationsbereiche für die Auswertung der Intensitätsverteilung gezeichnet. Die interkolumnaren Reflexe im Kleinwinkelbereich sind hier stark überbelichtet.

Aufgrund der Orientierung der Kolumnen zum Teil parallel zum Röntgenstrahl ist die Weitwinkelstreuung wieder nur schwach zu erkennen. Der eher gleichmäßig über χ verteilte Ring bei etwas kleinerem θ ist auf die isotrop verteilten Alkylketten zurückzuführen. Klar zu erkennen ist allerdings auch, dass sich die Streuung der Triphenylenstapel genau auf der horizontalen Achse befindet. Die Integration über θ im äußeren Weitwinkelbereich (siehe äußerer gelb markierter Ring in Abbildung 102) zeigt die Winkelabhängigkeit der Streuung der Triphenylenstapel (Abbildung 103).

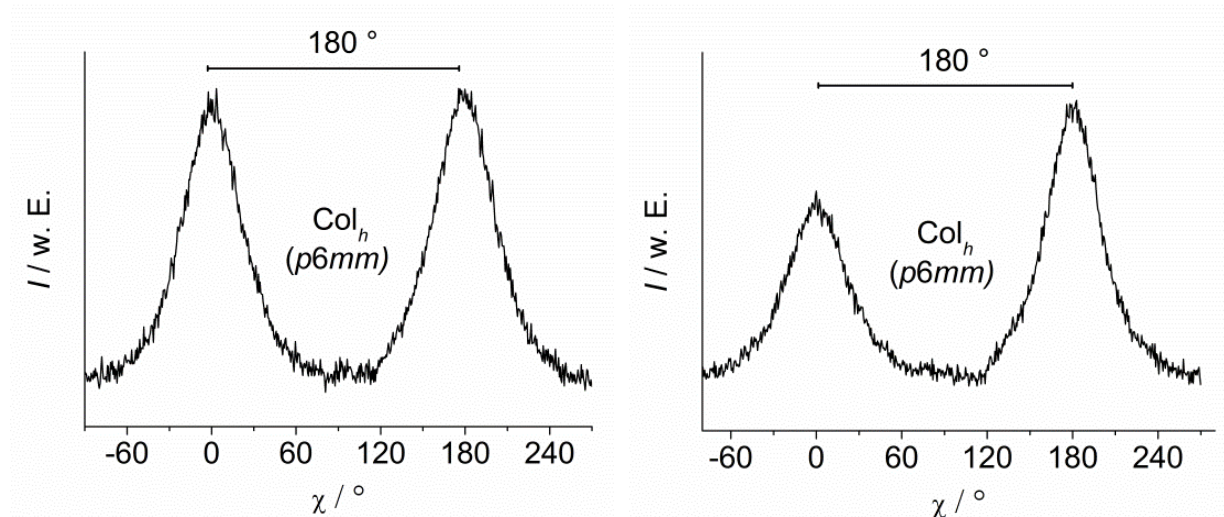


Abbildung 103: Winkelabhängige Streuung $I(\chi)$ der Triphenylenstapel von 2,3-O5C12Tri (links) und 2,4-O6C11Tri (rechts).

Der Winkelabstand der Intensitätsmaxima beträgt exakt $\Delta\chi = 180^\circ$. Dies ist typisch für die kolumnar hexagonale Phase, in welcher die Mesogene im Mittel keinen Neigungswinkel zur Kolumnenachse aufweisen.

Um die Stapelabstände der Triphenylen-Einheiten genauer zu studieren, wurden erneut zur Steigerung der Intensität der Weitwinkelstreuung zweidimensionale Diffraktogramme von unorientierten Proben aufgenommen. Anschließend wurde im Weitwinkelbereich über alle χ -Werte integriert. Abbildung 104 zeigt die Röntgenweitwinkelstreuung $I(2\theta)$ der Col_h Phasen und Festkörper von 2,3-O5C12Tri (links) und 2,4-O6C11Tri (rechts).

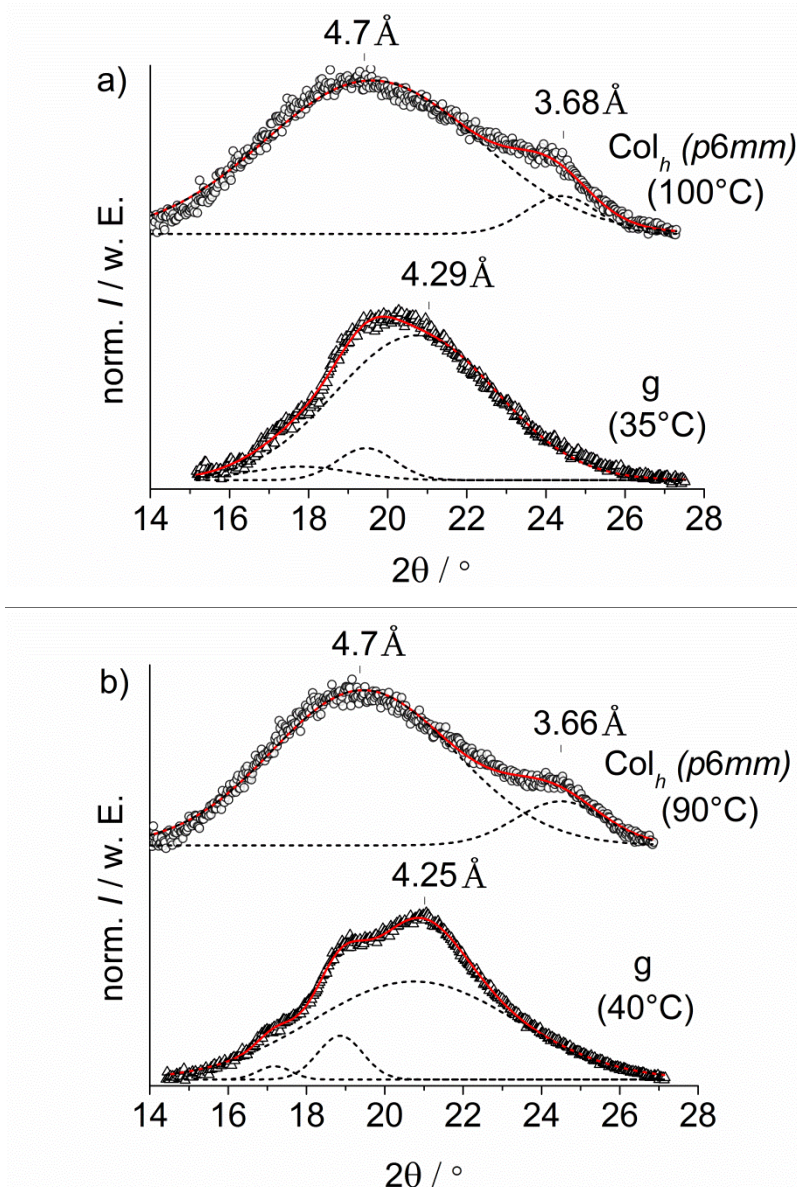


Abbildung 104: Röntgenweitwinkelstreuung $I(2\theta)$ unorientierter Proben von 2,3-O5C12Tri (a) und 2,4-O6C11Tri (b), jeweils in der kolumnaren Phase (oben) sowie im Festkörper (unten). Die gestrichelten Kurven deuten die Zerlegung des gesamten Streuprofiles in einzelne Gauß-Profile an.

Beide Derivate zeigen im Flüssigkristall (jeweils oben) die charakteristische Streuung der flüssigen Seitenketten mit einem mittleren Abstand von etwa 4.7 \AA . Weiterhin ist ebenfalls in beiden Fällen der typische Schulterpeak klar zu erkennen, der auf die Streuung der Triphenylenstapel zurückzuführen ist. Durch Auswertung der beiden Diffraktogramme konnten die Stapelabstände der Triphenylene auf 3.68 \AA im Falle von 2,3-O5C12Tri und 3.66 \AA für 2,4-O6C11Tri festgelegt werden.

Die durch die Röntgenuntersuchungen ermittelte Struktur (vgl. Anhang) der kolumnar hexagonalen Phasen von 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri sind in Abbildung 105 zusammen mit den Gitterparametern schematisch dargestellt.

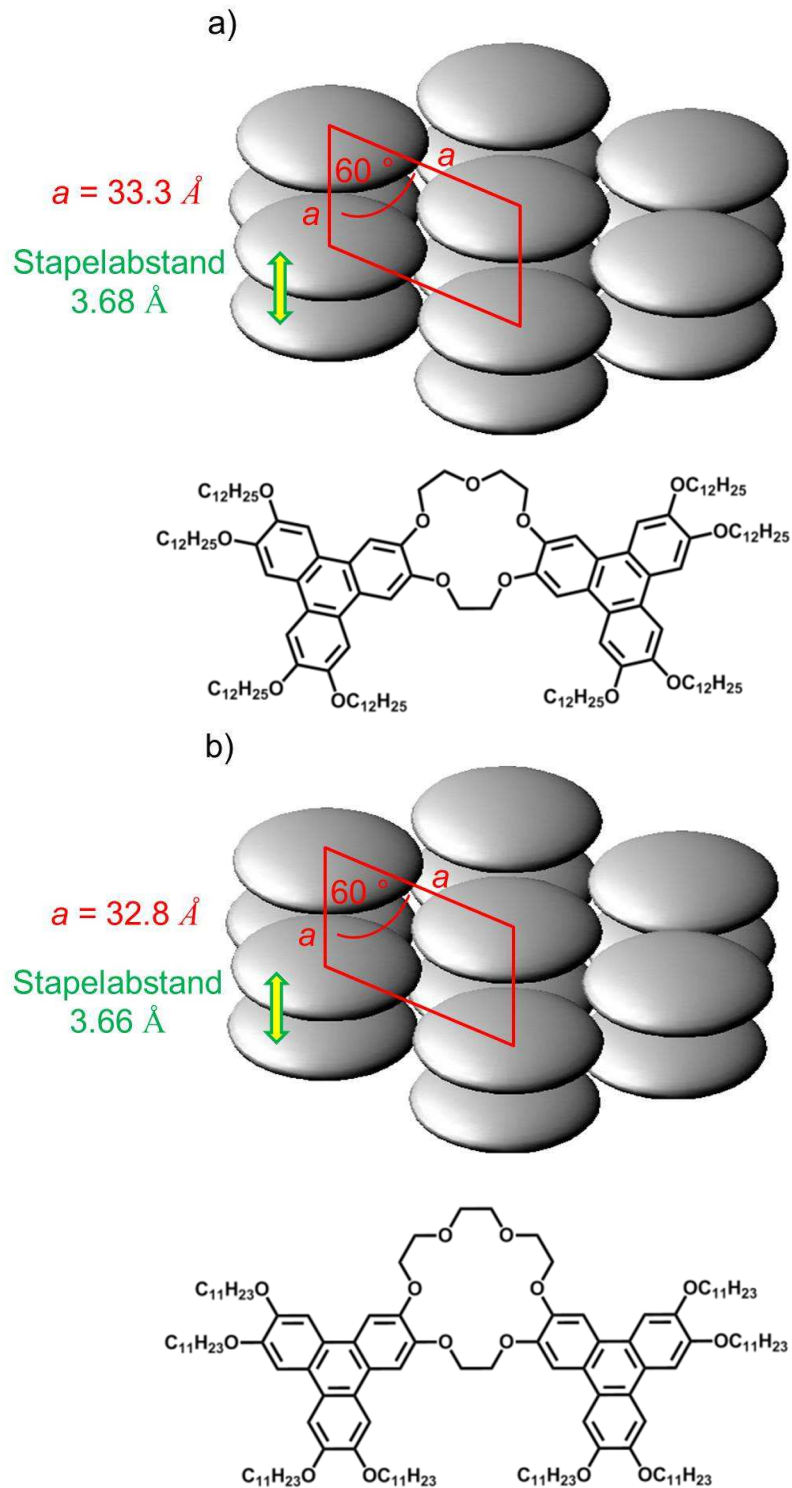


Abbildung 105: Struktur der kolumnaren Phasen von 2,3-O5C12Tri (links) und 2,4-O6C11Tri (rechts) mit den zugehörigen Gitterparametern in schematischer Darstellung.

Die Stapelabstände der Triphenylene sind im Vergleich zum nicht-gewinkelten O4C12Tri sogar etwas kürzer, was Vorteile im Ladungstransport zur Folge haben sollte. Allerdings ist ebenfalls klar zu sehen, dass die Schulterpeaks weniger intensiv und weniger scharf ausgeprägt sind (vgl. Abbildung 82). Die geringere Intensität der Streumaxima deutet auf eine geringere Ordnung der intrakolumnaren Struktur hin, die erhöhte Breite der Peaks ist durch die geringere Korrelationslänge der Triphenylenstapel zu erklären. Beide Tatsachen sollten sich eher negativ auf den Ladungstransport auswirken. Aufgrund der zwei konkurrierenden

Effekte, der größeren Nähe der Triphenylene bei geringerer Ordnung, kann jedoch keine klare Vorhersage getroffen werden.

Die beiden gewinkelten Derivate weisen weiterhin im Vergleich zum kleinen O4C12Tri kein drittes Streumaximum im θ -Weitwinkelbereich auf, welches der Stapelung der Kronenether-Einheiten zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 5.2.2). Insgesamt lassen die vorhandenen Schulterpeaks mit entsprechenden Stapelabständen der Triphenylene im Bereich von 3.6 - 3.7 Å auf mögliche Halbleitereigenschaften der gewinkelten Derivate schließen.

Die zweidimensionalen Diffraktogramme der aus der orientierten Flüssigkristallphase erstarrten Festkörper (Abbildung 106) weisen auf den ersten Blick Ähnlichkeit mit der „Drehkristallaufnahme“ in Abbildung 84 auf.

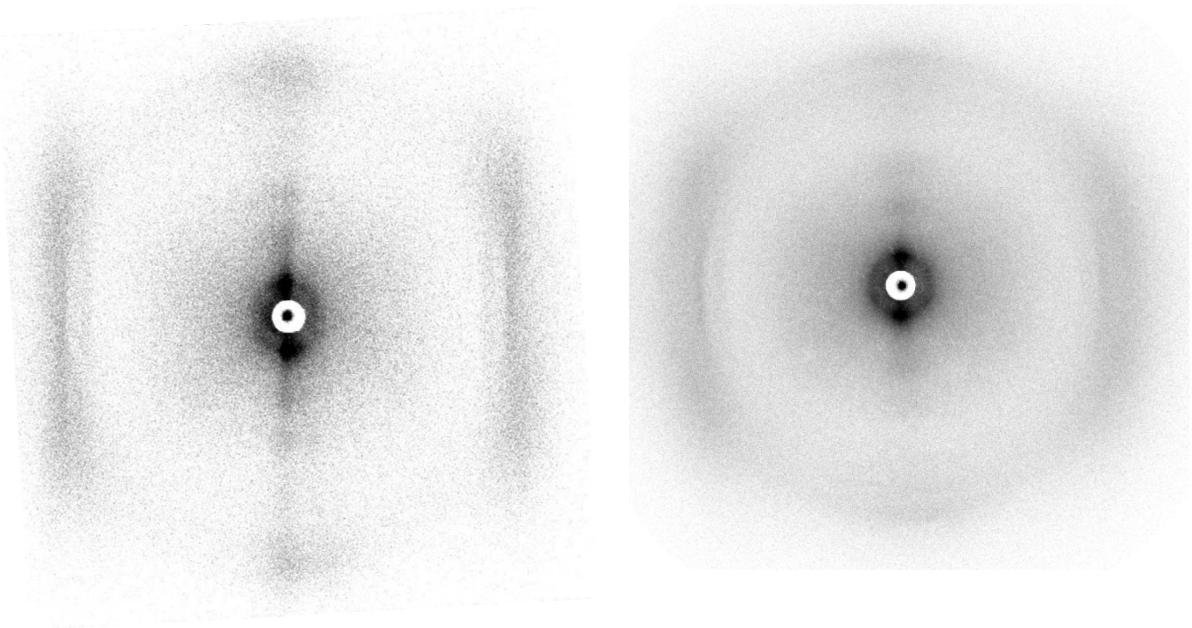


Abbildung 106: Zweidimensionale Diffraktogramme $I(\theta, \chi)$ der orientierten, glasartigen Festkörper von 2,3-O5C12Tri (links) und 2,4-O6C11Tri (rechts).

Es sind jedoch keine diskreten Reflexe, wie sie in einer tatsächlich kristallinen Struktur zu beobachten wären, zu erkennen. Dies unterstützt die polarisationsmikroskopischen und kalorimetrischen Hinweise auf eine glasartige Erstarrung. Jedoch zeigt die Ausbildung von Schichtlinien in Abbildung 106 links, dass zumindest gewisse Korrelationen zwischen den Kolumnen in c -Richtung existieren. Die erhöhte Unordnung des glasartigen Festkörpers wird sowohl im Kleinwinkelbereich (Abbildung 99 b, d) als auch im Weitwinkelbereich (Abbildung 104 jeweils unten) ersichtlich. Es ist in beiden Fällen nur diffuse Streuung zu sehen. Auffällig ist, dass der in den Col_h Phasen von 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri beobachtete Schulterpeak bei etwa 3.7 Å (Abbildung 104 jeweils oben) im Festkörper gänzlich verschwunden ist. Da das Streumaximum durch die Stapelung der Triphenylen-Einheiten zustande kommt, muss davon ausgegangen werden, dass im Festkörper keine klare Wechselwirkung der Aromaten mehr vorhanden ist. Die Tatsache, dass der kürzeste mehr oder weniger regelmäßige Abstand der Moleküle erst bei über 4 Å auftritt, sollte für den Ladungstransport stark abträglich sein.

5.3.3 Photoleitfähigkeit der gewinkelten Derivate

Die Photoleitfähigkeitsmessungen an den gewinkelten Derivaten sollten weiteren Aufschluss über noch bestehende Unklarheiten liefern. Die gewinkelten Mesogene verfügen über eine weniger geordnete Packung der Triphenylene in ihren kolumnar hexagonalen Phasen, aber der Stapelabstand ist im Vergleich zu den nicht-gewinkelten Derivaten etwas kürzer. Welcher der beiden Parameter eine größere Auswirkung auf den Ladungstransport besitzt, war ungeklärt. Weiterhin wurde untersucht, ob die glasartigen Festkörper überhaupt in der Lage sind, elektronische Ladungsträger entlang der Kolumnen zu transportieren.

Um ein ausreichend starkes Signal zu erhalten, war eine homöotrope Orientierung des Materials in der Flüssigkristallzelle wieder von großer Wichtigkeit. Durch langsames Abkühlen in Polyimid beschichteten Zellen konnte jedoch ohne Probleme die erwünschte Orientierung erreicht werden. Abbildung 107 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit der gewinkelten Derivate 2,3-O5C12Tri (a) und 2,4-O6C11Tri (b). Beide Messungen wurden in Polyimid beschichteten Flüssigkristallzellen durchgeführt, die Dicke der Messzelle betrug im Fall von 2,3-O5C12Tri 0.8 μm , während 2,4-O6C11Tri in einer 1.3 μm dicken Zelle gemessen wurde. Die Textur der kolumnaren und festen Phasen in den Messzellen ist ebenfalls in Abbildung 107 unten gezeigt.

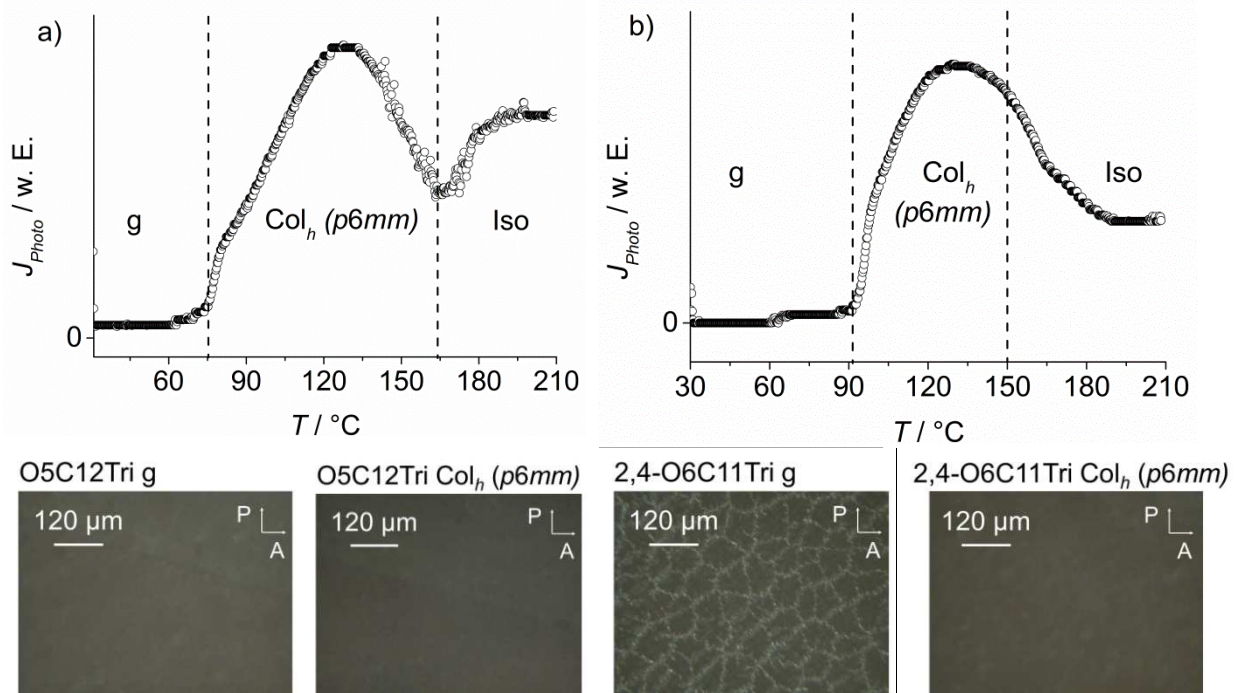


Abbildung 107: Photoleitfähigkeitsprofil $J_{\text{Photo}}(T)$ der beiden gewinkelten Derivate a) 2,3-O5C12Tri (0.8 μm Zelle, Bandpassfilter bei 366 nm) und b) 2,4-O6C11Tri (1.3 μm Zelle, Bandpassfilter bei 366 nm). Unten sind die zugehörigen Texturen der Phasen in den Messzellen gezeigt.

Wie bereits durch die DSC Messungen bekannt, kommt es bei beiden Substanzen im Zusammenhang mit ihrem glasartigen Erstarren zu stärkeren Unterkühlungseffekten. Dies führte bei Messungen im Abkühlen eher zu einem stetigen Abklingen des Photostroms mit fallender Temperatur. Um die Umwandlungen im Photoleitfähigkeitsprofil besser erkennen zu können, wurden beide Messungen im Aufheizen durchgeführt. In beiden Fällen war ein ähnlicher Verlauf des Photostroms J_{Photo} mit der Temperatur zu erkennen. In den kolumnar hexagonalen Phasen ließ sich ein signifikanter Photostrom messen, während das Signal im

Festkörper vollständig verschwand. Wider Erwarten besaß auch die isotrope Schmelze auch eine gewisse Photoleitfähigkeit.

Die Texturbilder im unteren Teil der Abbildung zeigen in beiden Fällen nur sehr geringe Unterschiede zwischen den kolumnaren und festen Phasen. Während bei 2,3-O5C12Tri so gut wie keine Veränderung auszumachen ist, ändert sich bei 2,4-O6C11Tri die Doppelbrechung ausschließlich an den Domänengrenzen. Trotz der für den Ladungstransport optimal geeigneten (homöotropen) Orientierung konnte kein Signal beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den nicht-gewinkelten Derivaten O4C12Tri und O6C12Tri lässt sich in der isotropen Schmelze ebenfalls eine gewisse Photoleitfähigkeit feststellen. Dieses Verhalten könnte durch Effekte erklärt werden, die schon vor dem tatsächlichen Phasenübergang stattfinden. Bereits bei Temperaturen oberhalb des Klärpunktes können die Moleküle Stapel ausbilden;¹⁰⁶ zwar ist das Material optisch isotrop, da die Struktur nicht kontinuierlich ist, allerdings ist es wie in der kolumnaren Phase möglich Ladungen zwischen benachbarten Molekülen auszutauschen.

Die Ergebnisse der Photoleitfähigkeitsmessungen stehen mit den vorangegangenen Strukturuntersuchungen in Einklang. Der in Abbildung 104 beobachtete Schulterpeak im Weitwinkelbereich des Diffraktogramms beider Verbindungen zeigt, dass die Triphenylene regelmäßig gestapelt in der Kolumne vorliegen, was den Transport von Ladungsträgern ermöglicht. Dies wird durch den Anstieg der Photoleitfähigkeit in der Flüssigkristallphase bestätigt. Im ungeordneten, glasartigen Festkörper dagegen kann im Weitwinkelbereich der Diffraktogramme kein Maximum im Bereich des Stapelabstandes der Triphenylene beobachtet werden (Abbildung 104), was das vollständige Verschwinden der halbleitenden Eigenschaften zur Folge hat. Die Probleme bei der Kristallisation der gewinkelten Mesogene 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri führen zur Ausbildung einer für den Ladungstransport gänzlich ungeeigneten glasartigen Festkörperstruktur.

5.3.4 Ladungsträgerbeweglichkeit der gewinkelten Derivate

Die in Kapitel 5.2.4 beschriebene Scheretechnik konnte auch bei den gewinkelten Derivaten angewendet werden, wodurch einheitlich orientierte Filme des Materials auf den Kamm-Elektroden erhalten wurden. Anhand der in Kapitel 5.3.3 gezeigten Photoleitfähigkeitsprofile war es möglich, den Temperaturbereich für die höchste Beweglichkeit der Ladungsträger abzuschätzen.

Schon bei den ersten Probemessungen konnten erhebliche Unterschiede zu den Transistoren verzeichnet werden, die mit den nicht-gewinkelten Derivaten O4C12Tri und O6C12Tri hergestellt wurden. Obwohl durch die verhältnismäßig breiten Ladungsträgerkanäle der Kamm-Elektroden ($W = 1 \text{ cm}$) in der Regel auch große Ströme fließen sollten, war es für viele Transistoren auch bei erhöhter Temperatur in der kolumnar hexagonalen Flüssigkristallphase nicht möglich, einen ausgeprägten Feldeffekt zu detektieren. Erst nach mehreren Versuchen konnte für sehr gut orientierte Filme und unter Verwendung von kleineren Kanallängen (5 - 10 μm) ein eindeutiges und reproduzierbares Signal erhalten werden. Abbildung 108 zeigt die charakteristischen Transferkennlinien für die kolumnar hexagonalen Phasen von 2,3-O5C12Tri (a), gemessen in einem 5 μm Kanal bei 90°C und 2,4-O6C11Tri (b) in einem 10 μm Kanal bei 120°C.

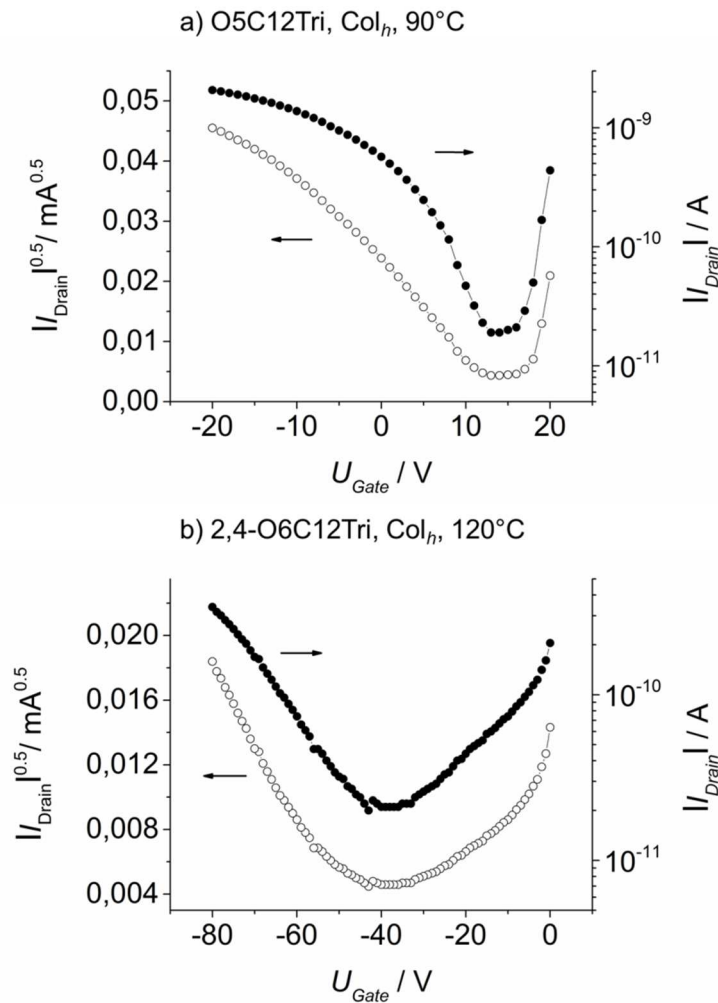


Abbildung 108: Transferkennlinien für die Col_h Phasen von 2,3-O5C12Tri (a) (90°C, 5 μm Kanal, $U_{SD} = -30$ V) und von 2,4-O6C11Tri (b) (120°C, 10 μm Kanal, $U_{SD} = -50$ V). $|I_{Drain}|(U_{Gate})$ (●) und $\sqrt{|I_{Drain}|}(U_{Gate})$ (○) sind gezeigt.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass trotz identischer Elektrodengeometrie der gemessene Drain-Strom I_{Drain} wesentlich geringer ist als im Falle der nicht-gewinkelten Derivate (vgl. Abbildung 94). Weiterhin ist die Abhängigkeit des Drain-Stroms von der Gate-Spannung U_{Gate} wesentlich schwächer ausgeprägt. Die maximal gemessenen Lochbeweglichkeiten belaufen sich auf $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für 2,3-O5C12Tri und nur $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für 2,4-O6C11Tri. In Kanälen von 20 μm Länge konnte für beide Derivate nahezu kein Feldeffekt mehr beobachtet werden. Ebenso konnte für die glasartigen Festkörper in beiden Fällen kein Feldeffekt beobachtet werden.

5.3.5 Resumé: Molekulare Flexibilität und Geometrie

In diesem Kapitel soll die Lochbeweglichkeit aller flüssigkristalliner Kronenether miteinander verglichen werden. Der Lochtransport wird in Bezug auf die vorangegangenen Strukturuntersuchungen diskutiert, und es wird ein Modell zur Erklärung der großen Unterschiede zwischen den Substanzen vorgeschlagen. Am Ende des Kapitels sind die Ergebnisse aus Kapitel 5.2 und 5.3 zusammengefasst.

Zunächst wurden Kontrollexperimente durchgeführt, bei welchen nur die Lochbeweglichkeit in den kolumnaren Phasen aller Derivate erneut bestimmt wurde. Um Unterschiede durch verschiedene Kanallängen zu vermeiden, wurden für alle Substanzen Transistorsubstrate mit 5 μm Kanallänge verwendet. Alle Messungen wurden bei derselben reduzierten Temperatur von $T-T_s = 30\text{ K}$ vorgenommen, wobei T_s für die Schmelztemperatur bzw. die Glastemperatur im Aufheizen bei den gewinkelten Derivaten steht. Da das nicht gewinkelte O6C12Tri nur eine kolumnar rechtwinklige Phase mit einer Phasenbreite von 13 K aufweist, wurde hier bei $T-T_s = 2\text{ K}$ gemessen. Es wurde in allen Fällen eine Source-Drain Spannung von -20 V angelegt, und die Gate-Spannung wurde zwischen 20 und -80 V variiert. Alle fertig präparierten Transistoren wurden vor der Messung 5 Minuten lang 10 K oberhalb der Messtemperatur gehalten (Ausnahme O6C12Tri). Anschließend wurde langsam auf die Messtemperatur abgekühlt und die Messung begonnen. Nach jeder Messung wurde die Qualität des Filmes mittels polarisationsmikroskopischer Aufnahmen dokumentiert, um die Proben auf mögliche Entnetzung durch Elektromigration (siehe Kapitel 4.2) bei großen elektrischen Feldstärken zu überprüfen. Es konnte stets keine bzw. nur sehr schwach ausgeprägte Elektroentnetzung festgestellt werden.

Während die Lochbeweglichkeit für die nicht-gewinkelten Derivate O4C12Tri und O6C12Tri in den Kontrollexperimenten sehr nahe an den zuvor aufgeführten Höchstwerten lag, wurden für die gewinkelten Derivate 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri wesentlich schlechtere Ergebnisse erhalten. Beim gewinkelten 2,4-O6C11Tri konnte sogar erst bei einer reduzierten Temperatur von $T-T_s = 40\text{ K}$ ein Feldeffekt beobachtet werden. Die höchsten gemessenen Lochbeweglichkeiten in den verschiedenen Mesogene sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Höchste gemessene Lochbeweglichkeit aller untersuchten Mesogene im Vergleich. Die Ergebnisse des jeweiligen Kontrollexperiments im 5 μm Kanal sind ebenfalls angegeben.

Substanz	Struktur	T [$^{\circ}\text{C}$]	$T-T_s$ [K]	Kanallänge [μm]	Höchstwert $\mu_{h,\text{OFET}}$ [$\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$]	Kontrolle 5 μm Kanal [$\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$]
O4C12Tri	Col_{ho} (p6mm)	120	60	5	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$ ($T-T_s = 30\text{ K}$)
O6C12Tri	Col_h (c2mm)	127	2	20	$4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$ ($T-T_s = 2\text{ K}$)
2,3-O5C12Tri	Col_h (p6mm)	100	50	5	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$ ($T-T_s = 30\text{ K}$)
2,4-O6C11Tri	Col_h (p6mm)	120	20	10	$3 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-10}$ ($T-T_s = 40\text{ K}$)

Das Resultat der Kontrollexperimente bestätigte den gefundenen Trend, wobei die kolumnaren Phasen der nicht-gewinkelten Derivate O4C12Tri und O6C12Tri zweifellos besser für den Transport von positiven Ladungsträgern geeignet sind.

Im Folgenden werden diese größeren Unterschiede anhand der strukturellen Daten diskutiert.

Die wichtigsten strukturellen Informationen für den Ladungstransport lassen sich aus dem Weitwinkelbereich der Röntgendiffraktogramme gewinnen (vgl. Abbildung 82 und Abbildung 104). Hier ist zu erkennen, dass der auf die Stapelung der Triphenylene zurückgehende Peak beim nicht-gewinkelten O4C12Tri intensiver und schärfer ausgeprägt ist

als bei 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri. Allerdings liegt der zugehörige mittlere Abstand der Triphenylen-Einheiten mit 3.72 Å etwas oberhalb von den 3.68 bzw. 3.66 Å für die gewinkelten Derivate. Die Tatsache, dass für die gewinkelten Derivate 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri in den langen 20 µm Kanälen kein Feldeffekt messbar war, deutet auf einen stark behinderten Transport über größere Distanz hin. Der Ladungstransport wird in den gewinkelten Derivaten offensichtlich häufiger durch intrakolumnare Fehlstellen behindert als im nicht-gewinkelten O4C12Tri.

Das weniger flexible nicht-gewinkelte Derivat O6C12Tri sollte gesondert betrachtet werden, da es als einziges Derivat eine kolumnar rechtwinklige Phase mit $c2mm$ Symmetrie aufweist. Grundsätzlich sollte die Ordnung in rechtwinkligen Phasen aufgrund der eingeschränkten molekularen Rotation höher sein als in der kolumnar hexagonalen Phase. Wird der Weitwinkelbereich von O6C12Tri in Abbildung 82 betrachtet, so ist auch ein deutlicher Schulterpeak zu erkennen. Er ist intensiver und schärfer ausgeprägt, als die Schulterpeaks der hexagonalen Phasen der gewinkelten Derivate 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri. Auch wenn der Stapelabstand von 3.92 Å weit größer ist als bei den gewinkelten Derivaten, so ist die Lochbeweglichkeit dennoch mindestens eine Größenordnung höher.

Zusammenfassend scheint der höhere Grad an intrakolumnarer Ordnung bei den zweikernigen Kronenethern wichtiger für den Ladungstransport zu sein als ein kleiner Stapelabstand.

Beide gewinkelten Derivate weisen in struktureller Hinsicht sehr ähnliche Eigenschaften auf. Sie besitzen eine stabile kolumnar hexagonale Mesophase und bilden stark ungeordnete, glasartige Festkörper aus, die keine halbleitenden Eigenschaften zeigen. Die für die Interpretation der Ladungstransporteigenschaften entscheidenden Weitwinkeldiffraktogramme der kolumnaren Phasen sind in beiden Fällen kaum zu unterscheiden (Abbildung 104). Beide Derivate zeigen den wichtigen Schulterpeak der Triphenylen-Einheiten in sehr ähnlicher Intensität und Peakbreite, was den oben erwähnten Einfluss der molekularen Flexibilität (vgl. 18-Krone-6- und 15-Krone-5-Einheit) als gering erscheinen lässt. Bei den Photoleitfähigkeitsmessungen konnten insgesamt etwas höhere Photoströme beim 15-Krone-5-Derivat gemessen werden. Allerdings sind die Unterschiede hier so gering, dass aufgrund der vielen Faktoren, die das Ergebnis der Messung beeinflussen höchstens als unterstützende Ergebnisse angesehen werden sollten. Die strukturellen Untersuchungen liefern insgesamt keinerlei Anhaltspunkte für die wesentlich geringere Lochbeweglichkeit in 2,4-O6C11Tri im Vergleich zu 2,3-O5C12Tri.

Durch theoretische Arbeiten, basierend auf DFT (density functional theory) Rechnungen, konnte mit Hilfe der *Marcus-Theorie* der Einfluss einfacher molekularer Bewegung innerhalb der Kolumnen auf das intermolekulare Transferintegral des Ladungstransport bestimmt werden.^{107,31} Allgemein wurde gezeigt, dass translatorische Verschiebungen senkrecht (interkolumnar) oder parallel (intrakolumnar) zur Kolumnenachse sich weniger drastisch auf das Transferintegral auswirken als die rotatorische Verdrehung zweier Nachbarmoleküle gegeneinander (vgl. Abbildung 9).

Wie bereits in Abbildung 89 gezeigt, würde eine Verdrehung der Mesogenkerne bei allen zweikernigen Kronenethern zu einem vollständigen Verlust der Grenzorbitalüberlappung führen, wodurch die kleinere Lochbeweglichkeit im Vergleich zu den einkernigen HAT-Derivaten erklärt werden kann. Da jedoch in allen Mesogenen der Lochtransport nachgewiesen werden konnte, muss zumindest zum Teil von überlappenden Triphenylen-Einheiten ausgegangen werden. Abbildung 109 zeigt den Winkel, unter welchem die beiden Triphenylen-Einheiten in den verschiedenen Mesogenen miteinander über den Kronenether

verknüpft sind für O4C12Tri (a), 2,3-O5C12Tri (b) und 2,4-O6C11Tri (c) im Vergleich. Weiterhin sind schematisch verschiedene Möglichkeiten für die Anordnung zweier benachbarter Moleküle innerhalb einer Kolumne gezeigt. Es wird von einer hypothetisch vollständig flachen Konformation ausgegangen.

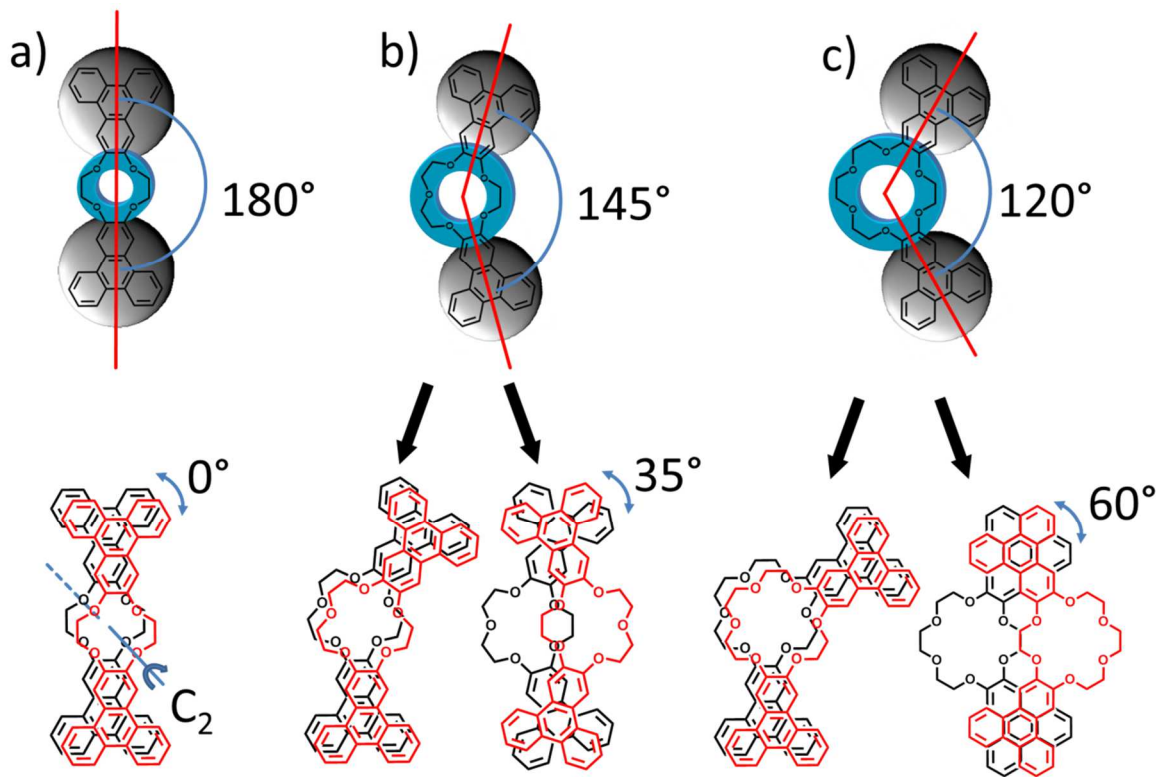


Abbildung 109: Schematische Darstellung zweier benachbarter Moleküle O4C12Tri (a), 2,3-O5C12Tri (b) und 2,4-O6C11Tri (c) in einer Kolumne. Oben ist der Molekülwinkel in der flachen Konformation gezeigt. Unten ist der relative Verdrehungswinkel zwischen den benachbarten Triphenylenen eingezeichnet.

Die nicht-gewinkelten Derivate wie O4C12Tri besitzen bezüglich der optimalen Überlappung der Triphenylene innerhalb der Kolumne eine zweizählige Rotationsachse. Nach einer Drehung des roten Moleküls um 180° ist erneut maximale Überlappung der Triphenylene erreicht. Für die gewinkelten 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri existiert diese Drehachse nicht. Nach einer Drehung um 180° ist ein Zustand erreicht, in welchem die Triphenylene zwar übereinander zu liegen kommen, allerdings ist das rote Triphenylen zum schwarzen um 35° bzw. 60° verdreht. Erst nach 360° ist die optimale Überlappung wieder hergestellt. Für den Ladungstransport ist es notwendig, dass die Grenzorbitale (die HOMOs für den Lochtransport) der Triphenylen-Einheiten eine signifikante Überlappung zeigen, doch dies ist für die gewinkelten Derivate nur in einem der beiden gezeigten Fälle erfüllt. Die Grenzorbitale im Triphenylen besitzen eine dreizählige Drehachse, wie das Molekül selbst.^{107,31} Nur bei einer relativen Verdrehung 0 , 120 und 240° zwischen den benachbarten Triphenylenen ist eine gute Kopplung und somit ein hohes Transferintegral zu beobachten. Die Verdrehung der beiden Triphenylene um 60° im 2,4-O6C11Tri führt zu einem Abfall des Transferintegrals auf ein Minimum (vgl. Abbildung 9).

Ausgehend von diesem Modell würden derartige Stellen in der Kolumne, an denen zwei gegeneinander um 180° verdrehte Moleküle auftreten, den Ladungstransport in den gewinkelten Derivaten stark behindern. Neben der größeren intrakolumnaren Unordnung könnte dies ein weiterer Grund für die schlechteren halbleitenden Eigenschaften der gewinkelten im Vergleich zu den nicht-gewinkelten Mesogenen sein. Weiterhin würde dieses

Modell den großen Unterschied zwischen den beiden gewinkelten Derivaten 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri untereinander erklären, da der Verdrehungswinkel für 2,3-O5C12Tri nicht 60° sondern nur 35° beträgt. Weiterhin besitzen die im Modell gezeigten Packungsunterschiede zwischen den beiden gewinkelten Derivate 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri keinen Einfluss auf die Schulterpeaks in Abbildung 104. Für die Röntgenstreuung ist einzig und allein die regelmäßig auftretende Elektronendichtemodulation entlang der Kolumnen entscheidend. Die Orientierung der Triphenylen-Einheiten benachbarter Moleküle zueinander kann daher mittels der Röntgenuntersuchungen nicht erfasst werden. Daher steht das Modell im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenexperimente aus Kapitel 5.3.2.

Die in dieser Betrachtung vereinfachend angenommene flache Molekülkonformation entspricht sicher nicht der Konformation minimaler Energie. Sie kann aber als realistischer Mittelwert über alle thermischen Fluktuationen der Molekülkonformation bei den Temperaturen der Flüssigkristallphase angesehen werden.

Die Ergebnisse aus den Kapiteln 5.2 und 5.3 sind im Folgenden zusammengefasst.

Es wurden die Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Halbleitereigenschaften neuer flüssigkristalliner zweikerniger Kronenether untersucht. Alle untersuchten diskotischen, Mesogene besitzen im Zentrum zwei Triphenylen-Einheiten, die durch einen Kronenether verknüpft sind. Anhand dieser Molekülstruktur ist es sehr einfach, die molekulare Flexibilität oder die molekulare Geometrie zu beeinflussen. Ersteres lässt sich durch Veränderung der Größe des Kronenethers steuern, letzteres durch Variation der relativen Positionierung der beiden Triphenylene am zentralen Kronenether, wodurch gewinkelte Mesogene erhalten werden können. Diese Variationen geschehen, ohne Einfluss auf die restlichen Molekülparameter zu nehmen, wie beispielsweise die Natur der Aromaten oder die Länge und Art der Seitenketten.

Anhand von O4C12Tri und O6C12Tri wurde der Einfluss der molekularen Flexibilität untersucht. Das weniger flexible Derivat O4C12Tri verfügt über eine breite Col_{ho} Phase, diese zeigt im Kleinwinkelbereich des Diffraktogramms nur den (10)-Reflex und konnte daher erst durch Aufnahmen zweidimensionaler Diffraktogramme orientierter Proben eindeutig als hexagonale Phase identifiziert werden. Im Weitwinkelbereich konnten drei diffuse Peaks beobachtet werden, wobei der breitere Peak den flüssigen Seitenketten (4.7 \AA) und die intensive und verhältnismäßig scharfe Schulter (3.72 \AA) den gestapelten Triphenylenen zugeordnet werden konnte. Das dritte Maximum bei einem Abstand von 4.1 \AA wurde der Streuung der kleinen, gut gestapelten 12-Krone-4-Einheiten zugeschrieben. Die Weitwinkelexperimente ließen auf eine verhältnismäßig hohe Ordnung in der kolumnaren Phase schließen. Der kristalline Festkörper zeigte hohe inter- und intrakolumnare Ordnung. Das flexiblere Derivat O6C12Tri dagegen zeigt eine nur 12 K breite kolumnar rechtwinklige Phase mit $c2mm$ Symmetrie. Im Weitwinkelbereich zeigte O6C12Tri die typische Streuung der Seitenketten (4.7 \AA) und eine Schulter, die der Streuung der gestapelten Triphenylene zugeordnet wurde und auf einen mittleren Abstand der Triphenylene von 3.92 \AA schließen lässt. Weiterhin konnte anhand orientierter Proben der Neigungswinkel der Moleküle gegen die Kolumnenachse β zu etwa 25° bestimmt werden. Auch für das flexiblere Derivat O6C12Tri konnte eine hohe inter- und intrakolumnare Ordnung in den kristallinen Phasen festgestellt werden. Durch die Erhöhung der Flexibilität wird die Phasenbreite stark verringert und die Phasensymmetrie verändert. Der Festkörper bleibt jedoch kristallin.

Bei Photoleitfähigkeitsmessungen wurden halbleitende Eigenschaften für die kolumnaren und kristallinen Phasen beider Derivate festgestellt, wobei die kristallinen Phasen aufgrund der höheren Ordnung wesentlich höhere Leitfähigkeit zeigten. Im Vergleich zum einkernigen HAT11 konnte jedoch gezeigt werden, dass die zweikernigen Kronenether aufgrund möglicher Fehlstellungen in der Kolumne schlechtere Halbleiter sind. Die Lochbeweglichkeit wurde in organischen Feldeffekttransistoren gemessen. Die höchste Lochbeweglichkeit in den kolumnaren Phasen beläuft sich auf $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Falle der hexagonalen Phase von O4C12Tri und auf $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die rechtwinklige Phase von O6C12Tri. Der Unterschied ist sehr gering. Die höhere Ordnung der rechtwinkligen Phase von O6C12Tri scheint den höheren Stapelabstand zu kompensieren. Die kristallinen Phasen zeigten in beiden Fällen wesentlich höhere Werte.

Der Einfluss der molekularen Geometrie wurde an 2,3-O5C12Tri und 2,4-O6C11Tri untersucht. Beide Mesogene zeigten ähnliche Phasensequenzen mit breiten kolumnar hexagonalen Mesophasen (84 K für 2,3-O5C12Tri und 58 K für 2,4-O6C11Tri). Die hexagonale Symmetrie konnte wie bei O4C12Tri aufgrund fehlender charakteristischer Reflexe im Kleinwinkelbereich erst durch Streuexperimente an orientierten Proben eindeutig nachgewiesen werden. Der Weitwinkelbereich der Col_h Phasen war für beide gewinkelten Derivate kaum zu unterscheiden; neben der typischen Streuung der Seitenketten war jeweils eine Schulter zu erkennen, die auf Stapelabstände von 3.68 \AA für 2,3-O5C12Tri und 3.66 \AA für 2,4-O6C11Tri schließen ließen. Peakbreiten und Intensitäten der Schultern waren in beiden Fällen geringer als bei den nicht-gewinkelten Derivaten O4C12Tri und O6C12Tri, während die Stapelabstände etwas kleiner ausfielen. Beide Substanzen bildeten ungeordnete, glasartige Festkörper. Das Herabsetzen der Mesogesymmetrie führt zu leicht verringerter intrakolumnarer Ordnung. Die Festkörper sind nicht mehr kristallin, sondern glasartig.

Die Photoleitfähigkeitsmessungen zeigten, dass die kolumnaren Phasen beider Derivate ähnliche halbleitende Eigenschaften aufweisen, während beide Festkörper nichtleitend sind. Die Lochbeweglichkeit im Feldeffekttransistor war wider Erwarten in der kolumnaren Phase der gewinkelten Derivate mit $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für 2,3-O5C12Tri und $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wesentlich niedriger als in den kolumnaren Phasen der nicht-gewinkelten Mesogene. Weiterhin war die Beweglichkeit bei 2,4-O6C12Tri um etwa eine Größenordnung kleiner als für 2,3-O5C12Tri. Sowohl die großen Unterschiede der Lochbeweglichkeit zwischen den gewinkelten und nicht-gewinkelten Derivaten, als auch der große Unterschied zwischen den beiden gewinkelten untereinander wurde anhand eines Modells zur intrakolumnaren Packung der Moleküle erklärt.

Insgesamt lässt sich sagen, dass eine gewinkelte Anordnung der beiden Triphenylen-Einheiten an der zentralen Kronenetherbrücke zwar die kolumnare Flüssigkristallphase verbreitert, aufgrund der geringeren intrakolumnaren Ordnung und der niedrigeren Symmetrie allerdings stark abträglich für den Ladungstransport ist. Die Erhöhung der molekularen Flexibilität durch die Verwendung größerer Kronenether führt dagegen zu einer starken Verringerung der Phasenbreite, allerdings wird die Lochbeweglichkeit nur in geringem Maße herabgesetzt. Im Hinblick auf das Design organischer Halbleiter bietet die Verknüpfung zweier Triphenylene in möglichst hoher Symmetrie durch eine kleine Kronenetherbrücke die beste Molekülstruktur für die Ausbildung einer stabilen kolumnaren Mesophase und eines kristallinen Festkörpers mit guten Eigenschaften für den Transport von positiven Ladungsträgern.

5.4 Einfluss der Seitenkettenlänge

Es ist allgemein bekannt, dass die Länge der Seitenketten großen Einfluss auf die Packung diskotischer Mesogene in kolumnaren Phasen zeigt.⁴² Die aliphatischen Seitenketten sind essentiell für die Ausbildung des flüssigkristallinen Zustandes. Sind die Seitenketten zu kurz, werden keine Flüssigkristallphasen beobachtet, die Moleküle ordnen sich stattdessen direkt in einem Kristallgitter an.

Anhand der eingehend studierten Homologen der HAT-Reihe konnte gezeigt werden, dass eine Verkürzung der Seitenketten zu größerer Ordnung auch in der kolumnar hexagonalen Mesophase führt, was sich wiederum drastisch auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auswirkt.^{42,22} Der Trend ist besonders stark beim Übergang von HAT6 zu HAT5 zu erkennen, wobei HAT5 das letzte Derivat in dieser Reihe ist, das eine kolumnar hexagonale Mesophase aufweist. Bei der Verkürzung der Seitenketten um nur eine Methyleneinheit steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit um etwa eine Größenordnung. Der Trend für die Veränderung der Phasensymmetrie hin zu den höher geordneten kolumnar rechtwinkligen Phasen durch Verkürzung der Seitenketten ist ebenfalls bekannt.¹⁰⁸

Auch von den zweikernigen Kronenethern standen mehrere Homologe mit Kettenlängen bis zu 14 Kohlenstoffatomen zur Verfügung. Allerdings konnten flüssigkristalline Phasen erst ab einer Mindestkettenlänge von neun C-Atomen beobachtet werden. Daher liegt das C9-Derivat direkt an der Grenze zur direkten Kristallisation ohne Mesophase. In diesem Abschnitt wird das C9-Homologe der 12-Krone-4-Derivate eingehend untersucht. Es soll exemplarisch der Einfluss der Kettenlänge auf Struktur und Ladungstransport in den kolumnaren Phasen der zweikernigen Kronenether studiert werden.

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Frau Iris Wurzbach entstanden. Der Vergleich der Homologen O4C9Tri und O4C12Tri bezüglich Struktur und Ladungstransport war Inhalt ihrer Bachelorarbeit.¹⁰⁹

5.4.1 Phasenverhalten des C9 Homologen

Das hier untersuchte Molekül ist in Abbildung 110 gezeigt, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften sollen im Folgenden mit denen von O4C12Tri verglichen werden. O4C12Tri besitzt bis auf die längeren C12 Seitenketten identische Molekülstruktur. In Kapitel 5.2 wurde das Derivat mit den C12 Seitenketten bereits eingehend untersucht.

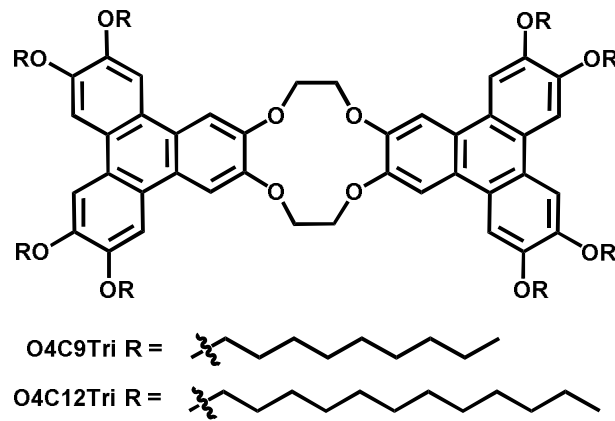


Abbildung 110: Zwei Homologen der 12-Krone-4-Derivate. O4C12Tri (R = C₁₂H₂₅) wurde bereits in Kapitel 5.2 eingehend charakterisiert, nun soll das Homologe mit den kürzeren Seitenketten O4C9Tri (R = C₉H₁₉) untersucht werden.

Bereits bei den DSC-Untersuchungen als auch bei polarisationsmikroskopischen Betrachtungen konnten signifikante Unterschiede zum höheren Homologen ausgemacht werden. In den DSC-Thermogrammen in Abbildung 111 ist klar zu sehen, dass das C9-Homologe weitaus mehr Phasenübergänge zeigt als das C12-Homologe.

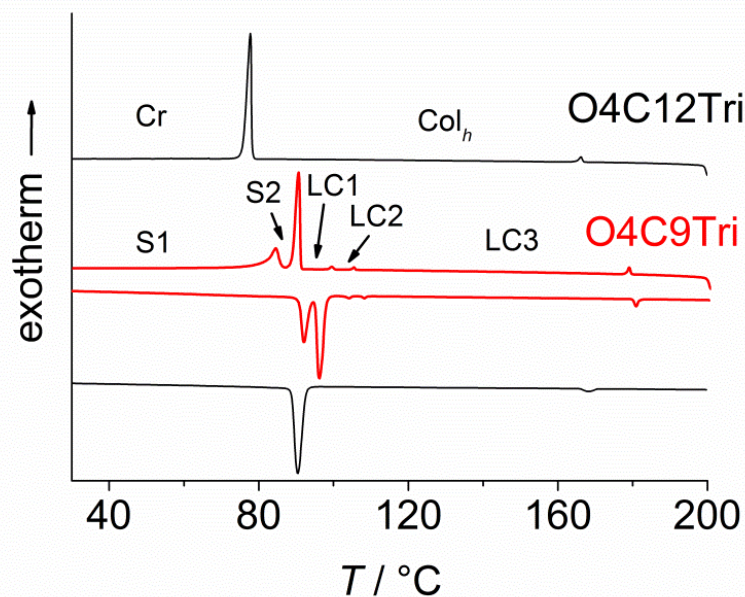
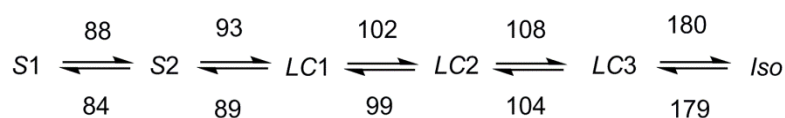


Abbildung 111: Thermogramme von O4C12Tri (schwarz) und O4C9Tri (rot).*

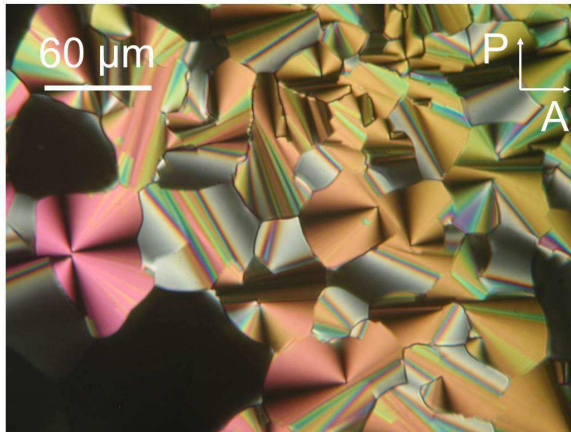
Alle Phasen sind durch Phasenübergänge erster Ordnung voneinander getrennt. Mittels polarisationsmikroskopischer Untersuchungen konnte zudem festgestellt werden, dass es sich bei der Tieftemperaturphase von Raumtemperatur bis 84°C und der daran anknüpfenden Phase um zwei Festkörper handelt, während alle restlichen Phasen flüssigkristalliner Natur sind und sich scheren lassen. Bei 180°C geht die Substanz in die isotrope Schmelze über. Die Auswertung der DSC Untersuchungen liefert eine vorläufige Phasensequenz von:



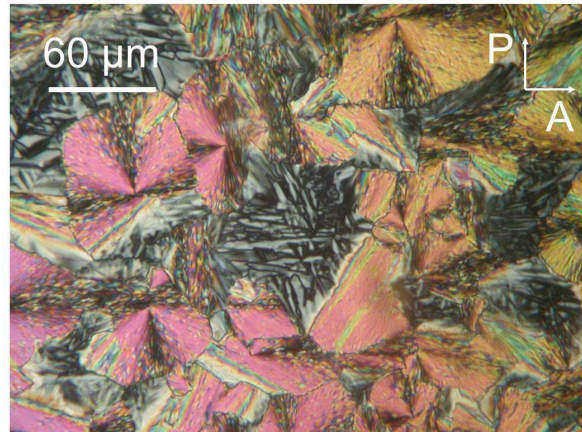
*Die DSC-Kurven wurden von M. Kaller aufgenommen und zur Verfügung gestellt.

O4C12Tri verfügt im Vergleich nur über eine kristalline und eine kolumnar hexagonale Phase. Abbildung 112 zeigt die verschiedenen Phasen von O4C9Tri mit den zugehörigen Texturen.

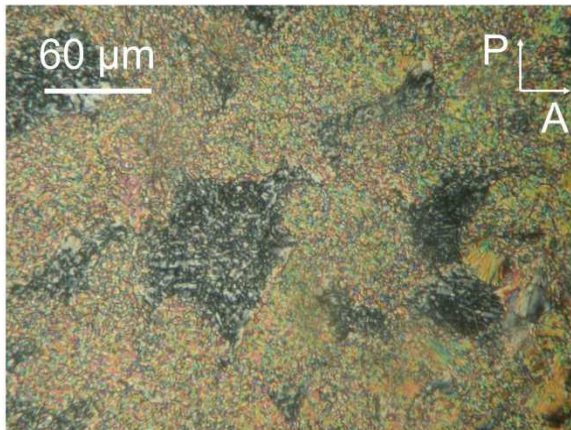
a) O4C9Tri LC3



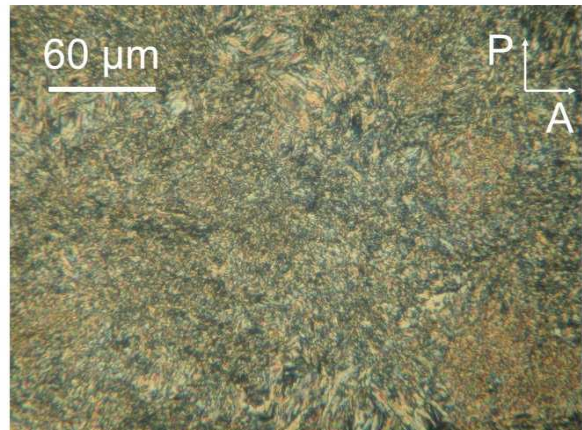
b) O4C9Tri LC2



c) O4C9Tri LC1



d) O4C9Tri S2



e) O4C9Tri S1

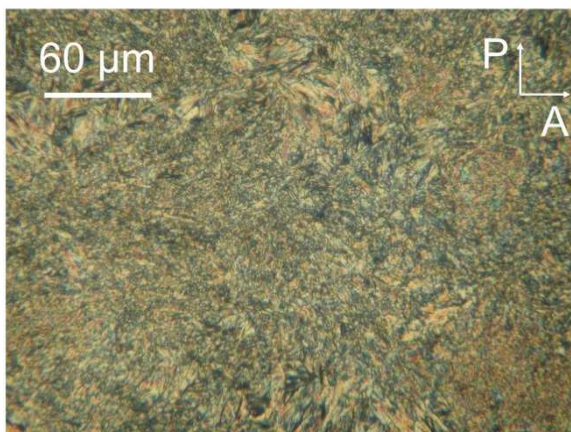


Abbildung 112: Texturen aller Phasen von O4C9Tri im Abkühlen. a), b) und c) zeigen die Flüssigkristallphasen LC3, LC2 und LC1, während in d) und e) die Texturen der Festkörper S2 und S1 zu sehen sind.

Die Hochtemperaturphase LC3 zeigt hauptsächlich fokal-konische Fächertexturen, aber auch vereinzelt sphärolithische Bereiche. Die Textur zeigt große Ähnlichkeit zur kolumnar hexagonalen Phase von O4C12Tri, dem höheren Homologen. Die darunterliegende LC2

Phase ist ebenfalls doppelbrechend. Farbe und Textur bleiben größtenteils erhalten, allerdings sind die glatten Flächen der Fächer nun mit kleineren, kantigen Texturveränderungen durchzogen. Nach dem Übergang in die LC1 Phase ist keine klare Textur mehr zu erkennen. Der Phasenübergang zur Festkörperphase S2 ist durch starke Texturveränderungen wieder klar sichtbar, was eher auf eine Kristallisation als auf ein glasartiges Erstarren hindeutet. Auch der Übergang zu S1 ist unter dem Polarisationsmikroskop zu erkennen. Die Texturen von LC1, S2 und S1 erlauben allerdings keine weiteren Schlussfolgerungen zur Phasenstruktur. Der Temperaturbereich, in dem flüssigkristalline Phasen auftreten, ist für O4C9Tri ähnlich breit wie für O4C12Tri. Eine signifikante Verbreiterung des flüssigkristallinen Bereichs kann also durch Verkürzung der Seitenketten nicht beobachtet werden.

5.4.2 Struktur des C9 Homologen

Die genaue Struktur der verschiedenen Phasen von O4C9Tri konnte mittels Röntgenstreuung aufgeklärt werden. Im kompletten Temperaturbereich wurde die Phasenstruktur zuerst mittels Röntgenkleinwinkelstreuung verfolgt. Abbildung 113 zeigt die beobachteten Kleinwinkeldiffraktogramme $I(2\theta)$ der drei Flüssigkristallphasen (a, b) und der beiden kristallinen Phasen (c) unorientierter Proben. Die zugehörigen zweidimensionalen Diffraktogramme $I(\theta, \gamma)$, gemessen an einer SAXSess (Anton Paar, Graz) mit strichförmigem Röntgenstrahl, sind beispielhaft für zwei der fünf Phasen gezeigt.

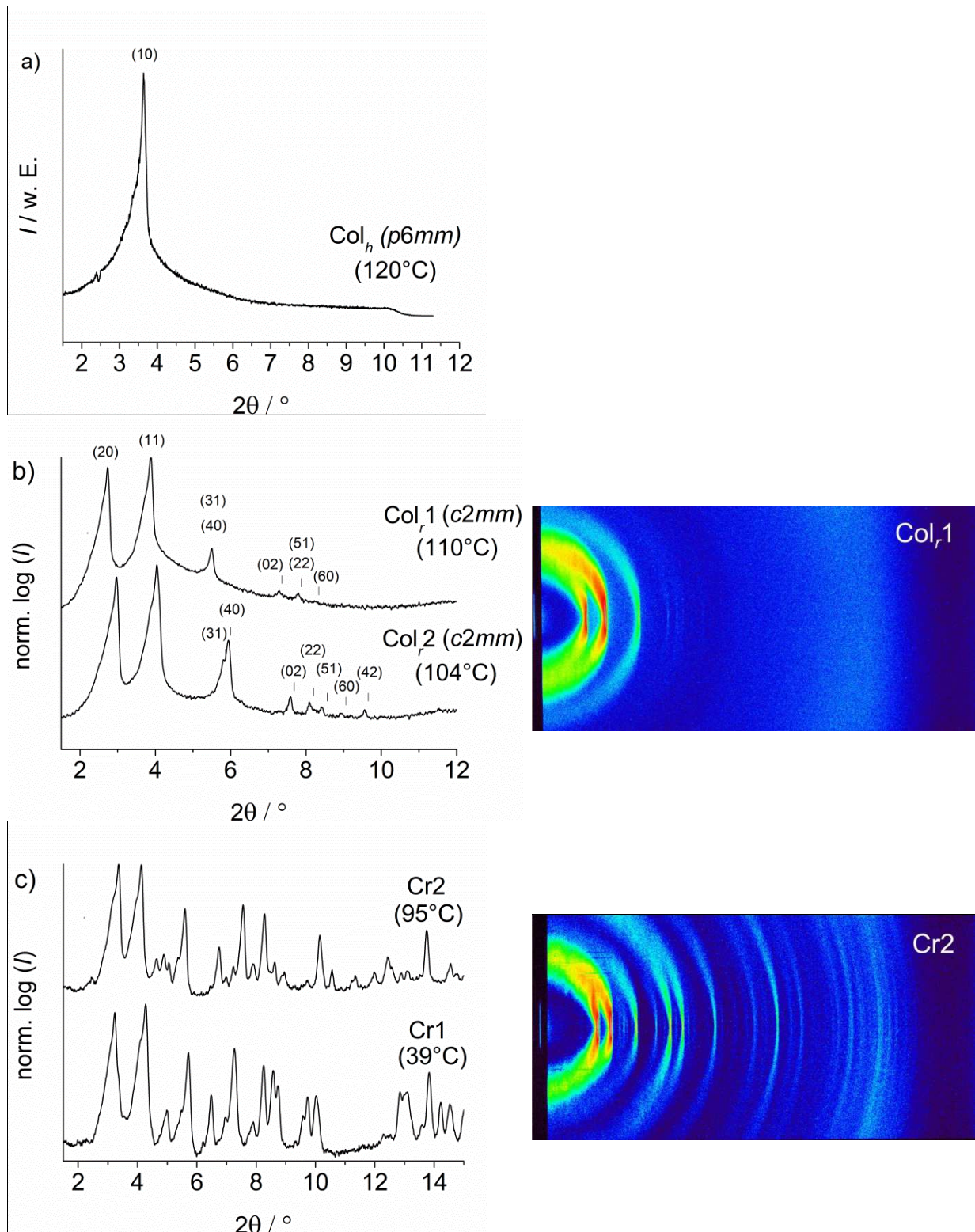


Abbildung 113: Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme $I(2\theta)$ der drei Flüssigkristallphasen (a, b) und der beiden kristallinen Phasen (c) von O4C9Tri. Der Abbildungsteil a) ist aus Referenz 109 entnommen.

Die Hochtemperatur LC Phase LC3 (a) zeigt nur einen einzigen Reflex, was vermuten lässt, dass es sich ebenso wie beim höheren Homologen O4C12Tri um eine kolumnar hexagonale Phase handelt. Allerdings waren zur vollständigen Klärung der Phasensymmetrie wieder Aufnahmen von orientierten Proben nötig (Abbildung 115). Die beiden anderen LC Phasen (b) zeigen jeweils ein typisches Diffraktogramm für eine kolumnar rechtwinklige Phase. Neben den stark ausgeprägten Reflexen, die den Miller'schen Indizes (20), (11) und (31) bzw.

(40) zugeordnet werden konnten, waren bei höheren Streuwinkeln weitere weniger intensive Reflexe zu erkennen. Der Unterschied der beiden Phasen lässt sich beim Vergleich der Diffraktogramme und den daraus berechneten Zellparametern (Tabelle 4) erkennen. Eine minimale Änderung im Kippwinkel der Moleküle in den Spalten würde bereits ausreichen, um den beobachteten Unterschied zu bewirken. In Tabelle 5 sind die Streuwinkel θ der beobachteten Reflexe und die zugehörigen Netzebenenabstände d_{beo} (beo = beobachtet) aufgeführt. Ebenfalls gezeigt sind die berechneten Gitterkonstanten a bzw. a und b für die hexagonale bzw. rechteckige Elementarzelle. d_{ber} (ber = berechnet) ergibt sich durch Rückrechnung aus den Gitterkonstanten a und b nach Gleichung (13) und (14).

Tabelle 5: Röntgendaten aller flüssigkristalliner Phasen von O4C9Tri. θ ist der Streuwinkel, hk sind die Miller'schen Indizes, während d_{beo} und d_{ber} den beobachteten und berechneten Netzebenenabständen entsprechen. a und b sind die berechneten Gitterkonstanten.

Phasen- Struktur	θ [°]	d_{beo} [Å]	hk	d_{ber} [Å]	Gitterkonstanten
Col _h (<i>p6mm</i>) (120°C)	1.767	25.00	10	25.00	$a = 28.9 \text{ \AA}$
Col _r 2 (<i>c2mm</i>) (110°C)	2.73	32.36	20	32.36	$a = 64.7 \text{ \AA}$
	3.86	22.91	11	22.91	$b = 24.5 \text{ \AA}$
	5.55	15.92	31	16.19	
	7.29	12.13	02	12.25	
	7.80	11.33	51	11.45	
	8.26	10.70	60	10.79	
Col _r 1 (<i>c2mm</i>) (104°C)	2.95	29.91	20	29.91	$a = 59.8 \text{ \AA}$
	4.04	21.87	11	21.87	$b = 23.5 \text{ \AA}$
	5.81	15.21	31	15.20	
	5.94	14.88	40	14.95	
	7.58	11.66	02	11.75	
	8.09	10.93	22	10.94	
	8.42	10.50	51	10.66	
	8.94	9.89	60	9.97	
9.56	9.25	42	9.24		

Die lange Seite a der Elementarzelle von Col_r2 bei 110°C ist um 5 Å länger als die von Col_r1 bei 104°C, während sich die Länge der kurzen Seite b nur um 1 Å unterscheidet. Da in beiden Fällen die Gitterkonstante b verhältnismäßig kleine Werte in Bezug auf die Moleküldimension (Abbildung 114) einnimmt, ist die kolumnar rechteckige Elementarzelle mit *p2mg* Symmetrie relativ unwahrscheinlich.

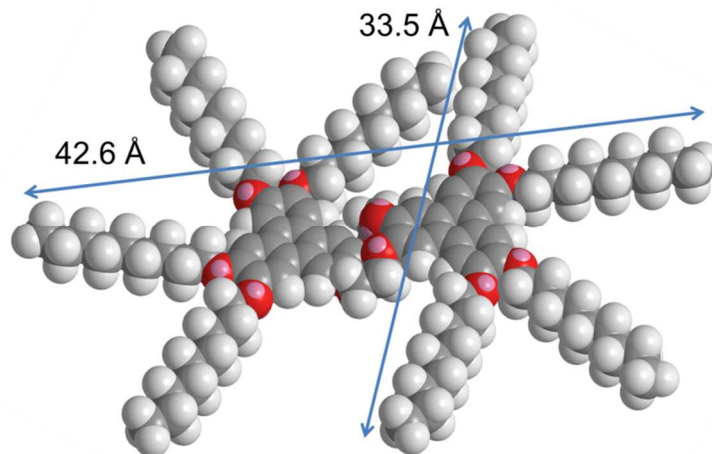


Abbildung 114: Modell von O4C9Tri mit Moleküldimensionen entlang der langen und kurzen Achse. Die Kohlenstoffatome sind in grau, Wasserstoffatome in weiss und Sauerstoffatome in rot angedeutet. Das Modell wurde mit Chem3D Pro 12.0 erstellt.

Wie auch schon beim flexibleren O6C12Tri beobachtet werden konnte, sind in beiden Phasen von O4C9Tri nur Reflexe zu beobachten, welche die Auslöschungsbedingung $h + k = 2n$ (Tabelle 1) erfüllen. Daher wird für beide kolumnar rechtwinkligen Phasen von der ebenen kristallographischen Gruppe $c2mm$ ausgegangen.

Die Orientierung im Magnetfeld verlief weniger erfolgreich als bei O4C12Tri, 2,3-O5C12Tri oder 2,4-O6C11Tri. Es konnte keine Monodomäne erhalten werden, in welcher die Kolumnen parallel zum Röntgenstrahl verlaufen. Es war stets eine Überlagerung von mindestens zwei Domänen zu sehen. Abbildung 115 zeigt den Kleinwinkelbereich des zweidimensionalen Diffraktogramms $I(\theta, \gamma)$ einer im Magnetfeld orientierten Probe von O4C9Tri.

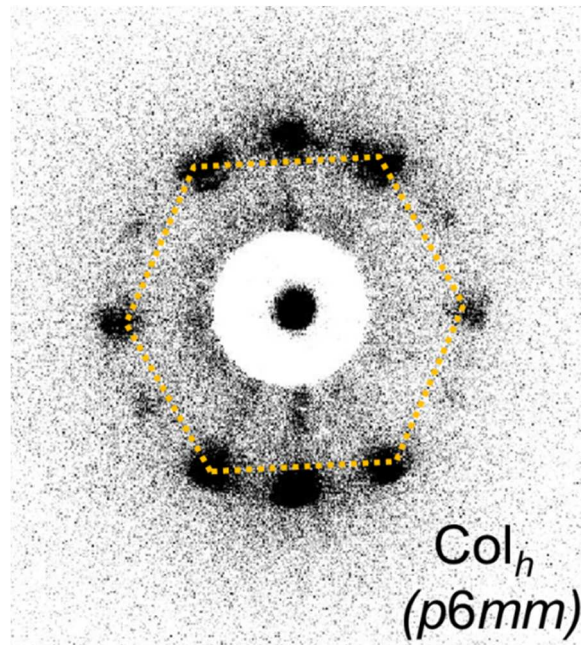


Abbildung 115: Kleinwinkelbereich des zweidimensionalen Diffraktogramms $I(\theta, \chi)$ einer orientierten Probe von O4C9Tri in der kolumnar hexagonalen Phase. In der Mitte der Diffraktogramme ist der abgeschwächte Primärstrahl zu erkennen.¹⁰⁹

Abgesehen von den beiden Reflexen auf der vertikalen Achse gehören die restlichen sechs stark ausgeprägten Reflexe zu einer kolumnar hexagonalen Monodomäne, in welcher die Kolumnen parallel zum Röntgenstrahl orientiert sind. Die sechs Reflexe liegen, ebenso wie bei dem höheren Homologen O4C12Tri beobachtet, auf den Ecken eines gleichmäßigen Sechsecks, was die hexagonale Symmetrie der Phase belegt. Die beiden Reflexe auf der vertikalen Achse kommen durch Domänen zustande, deren Kolumnen zwar orthogonal zum Magnetfeld, aber auch orthogonal zum Röntgenstrahl angeordnet sind. In dieser Anordnung kann die hexagonale Struktur nicht direkt abgebildet werden, es sind nur zwei der sechs möglichen Reflexe zu sehen. Die wesentlich schwächer zu erkennenden Reflexe deuten auf eine dritte Domäne in der Probe hin. Da es nicht möglich war, eine einzelne Monodomäne in der kolumnar hexagonalen Phase zu erhalten, war es schwer, in den zweidimensionalen Diffraktogrammen der kolumnar rechtwinkligen Phasen die entsprechende Elementarzelle zu erkennen (Abbildung 116). Eindeutig zu sehen ist jedoch wieder das Auftreten der drei Reflexe (20), (11) und (31), die sich im Streuwinkel θ unterscheiden.

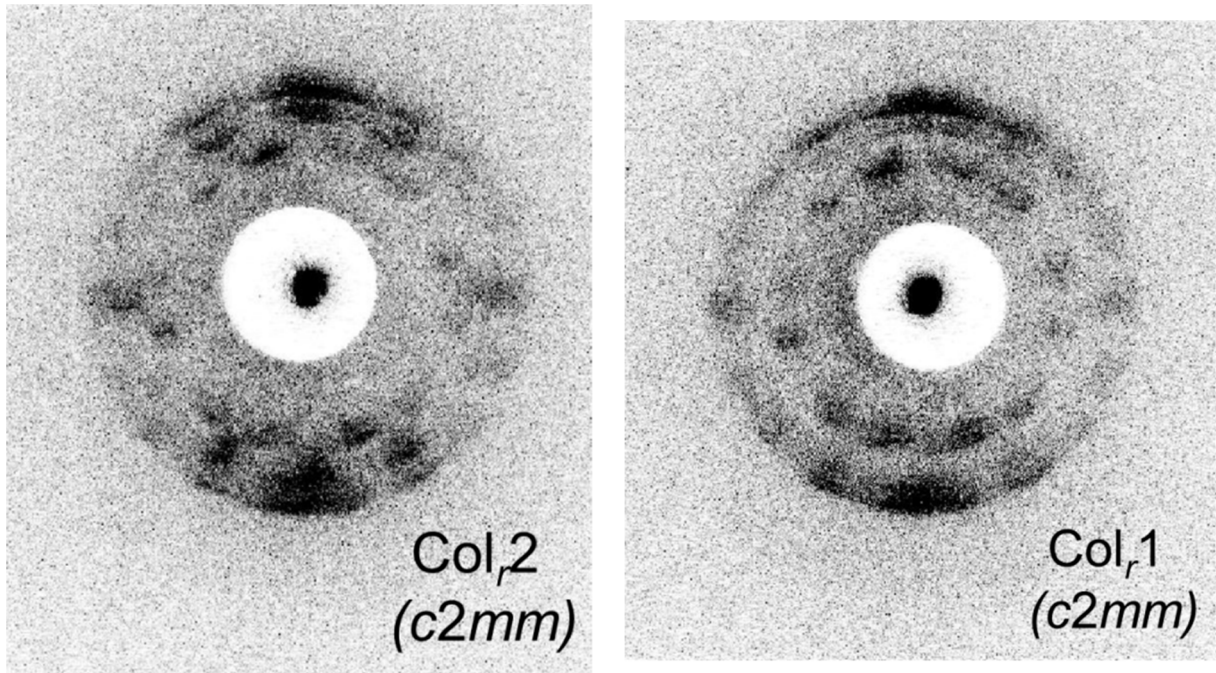


Abbildung 116: Kleinwinkelbereich der zweidimensionalen Diffraktogramme $I(\theta, \chi)$ der kolumnar rechtwinkligen $\text{Col}_r,2$ ($c2mm$) Phase (links) und der $\text{Col}_r,1$ ($c2mm$) Phase (rechts) von O4C9Tri.¹⁰⁹

Der Weitwinkelbereich der zweidimensionalen Diffraktogramme von O4C9Tri wurde ebenfalls untersucht. Die im Magnetfeld orientierten kolumnaren Phasen zeigten untereinander große Ähnlichkeit im Weitwinkelbereich. In den drei Flüssigkristallphasen befinden sich alle Weitwinkelpeaks auf der äquatorialen Achse. Abbildung 117 a) zeigt das zweidimensionale Diffraktogramm der kolumnar hexagonalen Phase von O4C9Tri. In Abbildungsteil b) sind die Integrationsgrenzen für die Auswertung gezeigt.

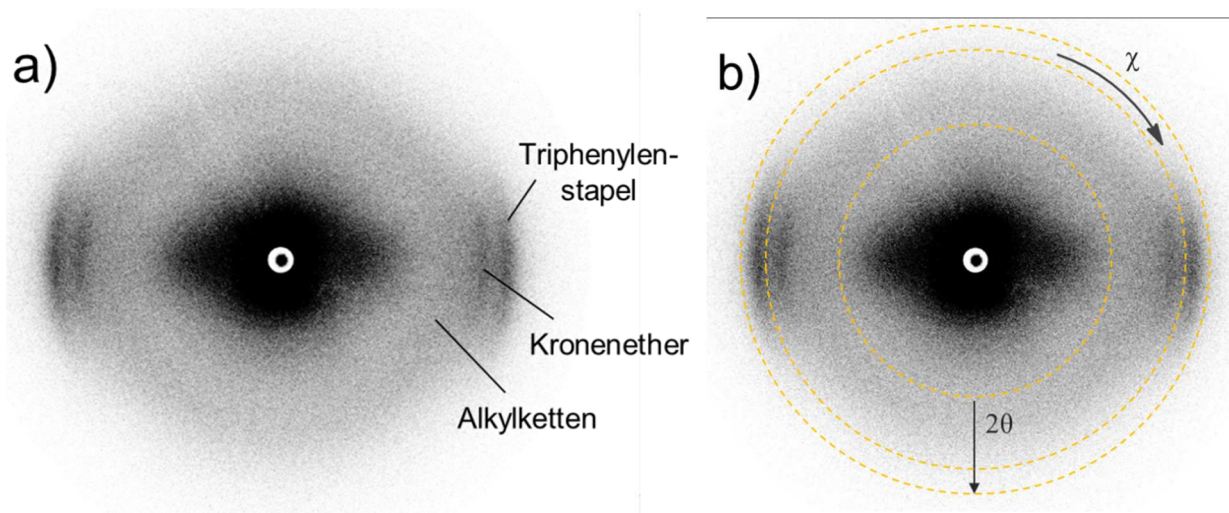


Abbildung 117: Weitwinkelbereich des zweidimensionalen Diffraktogramms $I(\theta, \chi)$ der kolumnar hexagonalen Phase von O4C9Tri (a).¹⁰⁹ In b) sind die Integrationsgrenzen für die Auswertung des Diffraktogramms in gelb gezeigt.

Wie bereits beim höheren Homologen O4C12Tri beobachtet, sind auf der äquatorialen Achse des Diffraktogramms in Abbildung 117 a) neben der diffusen Streuung der Seitenketten eindeutig zwei verhältnismäßig scharfe Streumaxima zu erkennen. Der Peak bei größerem Streuwinkel ist wieder auf die Stapelung der Triphenylene, der bei etwas kleinerem Streuwinkel auf die Stapelung der Kronenether zurückzuführen. Die azimuthale Verteilung der Intensität im Weitwinkelbereich aller drei kolumnarer Phasen im Vergleich ist in Abbildung 118 zu sehen.

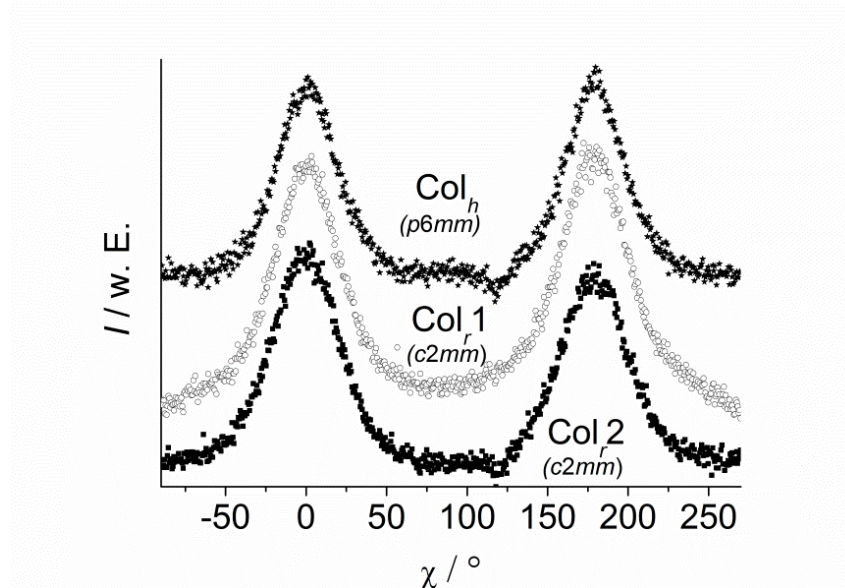


Abbildung 118: Winkelabhängige Streuung $I(\chi)$ der Triphenylenstapel von allen drei kolumnaren Phasen von O4C9Tri im Vergleich.

In der Col_r Phase ($c2mm$) von O6C12Tri konnte deutlich eine azimuthale Aufspaltung der Maxima beobachtet werden, was auf die Neigung der Moleküle innerhalb der Kolumnen zurückzuführen war (Abbildung 80). Dies ist jedoch für die beiden Col_r Phasen von O4C9Tri trotz der stark unterschiedlichen Gitterparameter a und b der Elementarzellen (Tabelle 5) nicht zu erkennen. In der Col_r1 Phase lässt sich allenfalls eine minimale Verbreiterung des Peaks erahnen. Der Neigungswinkel kann jedoch aus den zur Verfügung stehenden Diffraktogrammen nicht ermittelt werden.

Da die Weitwinkelpeaks bereits in den oben gezeigten zweidimensionalen Diffraktogrammen der orientierten Proben stark ausgeprägt waren, wurden keine Diffraktogramme von unorientierten Proben zur Steigerung der Streuintensität für die Analyse der Weitwinkelpeaks benötigt. Die Integration über χ im θ -Weitwinkelbereich der kolumnar hexagonalen Phase von O4C9Tri zeigt alle drei Streumaxima (Abbildung 119).

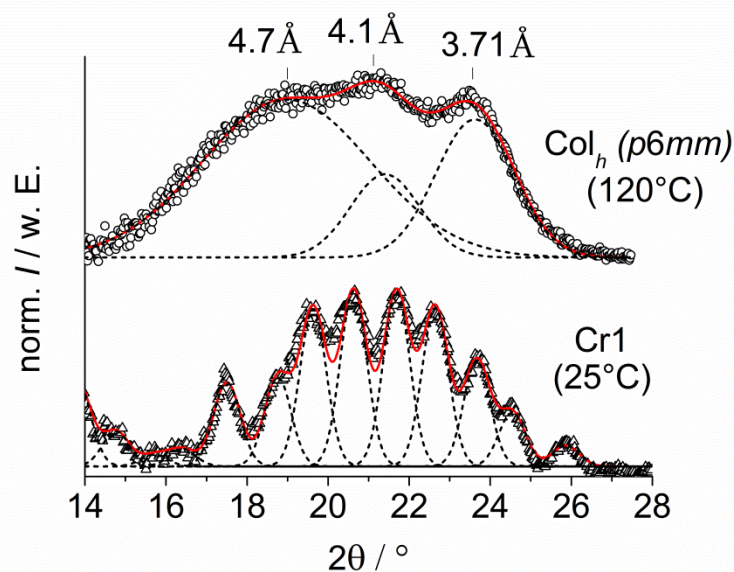


Abbildung 119: Röntgenweitwinkelstreuung $I(2\theta)$ der orientierten Probe von O4C9Tri in der kolumnar hexagonalen Phase ($p6mm$) (oben) und im kristallinen Festkörper Cr1 (unten).¹⁰⁹ Die gestrichelten Kurven deuten die Zerlegung des gesamten Streuprofiles in einzelne Gauß-Profile an.

Sowohl der Streuung der Triphenylenstapel als auch die der Kronenetherstapel sind bei O4C9Tri in allen drei Flüssigkristallphasen sogar noch stärker ausgeprägt als es bei O4C12Tri der Fall ist. Dies lässt auf eine höhere intrakolumnare Ordnung schließen. Der Abstand der Triphenylen-Einheiten ließ sich auf 3.71 Å für O4C9Tri bestimmen. Im Vergleich zu den 3.72 Å, die für das höhere Homologe O4C12Tri gefunden wurden, ist keine nennenswerte Veränderung festzustellen. Die Veränderungen der Peaklage und Intensität sind jedoch auch hier beim Übergang zu den kolumnar rechtwinkligen Phasen nur sehr gering. Während der mittlere Abstand der Seitenketten von 4.7 auf 4.5 Å leicht abnimmt und der Abstand der 12-Krone-4-Einheiten mit 4.1 Å unverändert bleibt, war sogar eine minimale Verkürzung des Stapelabstandes der Triphenylene auf 3.69 Å für die Col_{h,2} und 3.68 Å für die Col_{h,1} Phase zu beobachten (siehe Anhang).

Die Col_h Phase des flexibleren O6C12Tri verfügt über einen großen Stapelabstand der Triphenylene von 3.92 Å (Abbildung 82 a). Trotzdem konnte eine vergleichbare Lochbeweglichkeit wie in der hexagonalen Phase von O4C12Tri mit einem kleineren Stapelabstand von 3.72 Å gemessen werden (Tabelle 3). Dies ließ sich über die erhöhte Ordnung der rechtwinkligen Phase erklären. O4C9Tri verfügt über eine sehr ähnliche kolumnar hexagonale Phase wie das höhere Homologe O4C12Tri. Bezüglich des Stapelabstandes der Triphenylene konnte keine signifikante Veränderung festgestellt werden. Allerdings bleibt der Stapelabstand mit etwa 3.7 Å beim Übergang zu den rechtwinkligen Phasen mit $c2mm$ Symmetrie von O4C9Tri sehr ähnlich, wie in der hexagonalen Phase. Das Resultat sind zwei höher geordnete rechtwinklige Phasen, aber mit einem im Vergleich zu O6C12Tri um 0.2 Å verkürzten Stapelabstand der Triphenylene. Die beiden Col_h Phasen von O4C9Tri sollten stark verbesserte Ladungstransporteigenschaften aufweisen, da sie höhere Ordnung mit kurzem Stapelabstand vereinen.

Im Festkörper (Abbildung 113 c) ist davon auszugehen, dass es sich in beiden Phasen um kristalline Strukturen handelt. Es sind jeweils mehrere scharfe Reflexe über den gesamten θ -Bereich zu erkennen. Der Unterschied zwischen den beiden kristallinen Phasen ist jedoch minimal, da sich die Lage und Intensität der Reflexe beim Übergang nur schwach ändert. Es wird angenommen, dass es sich auch hier um Festkörperstrukturen handelt, in welchen die

Kolumnen analog zum höheren Homologen O4C12Tri verstärkte Korrelationen aufweisen (siehe 5.2.2).

Die kristallinen Phasen von O4C9Tri zeigen beide im Weitwinkelbereich ein hohes Maß an Ordnung (Abbildung 119 unten). Im Bereich des Stapelabstandes der Triphenylene und der Seitenketten sind scharf ausgeprägte Reflexe zu erkennen, was auf kristalline Ordnung in beiden Bereichen schließen lässt. Die Reflexe sind sogar schärfer und intensiver als beim Derivat mit längeren Seitenketten O4C12Tri. Der Weitwinkelbereich der Diffraktogramme $I(2\theta)$ ist in beiden kristallinen Phasen ähnlich.

Durch die Röntgenuntersuchungen konnten alle Phasen einer ebenen kristallographischen Gruppe zugeordnet werden (Abbildung 120).

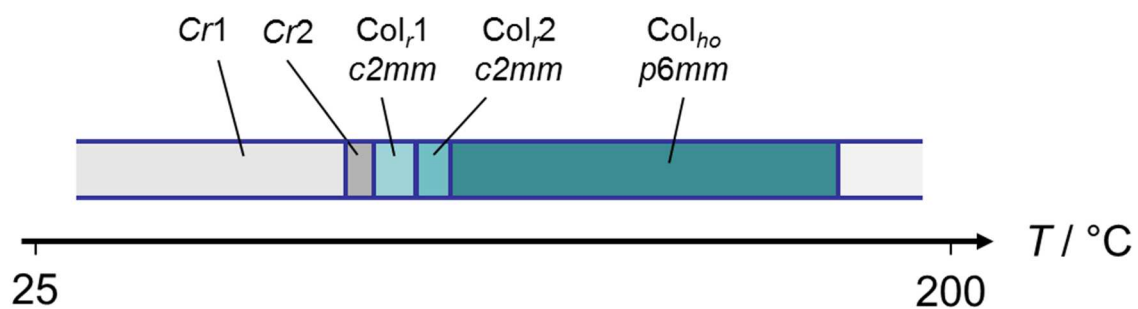


Abbildung 120: Zusammenfassung der gefundenen Phasensequenz von O4C9Tri. Alle Phasen konnten einer ebenen kristallographischen Gruppe zugeordnet werden.¹⁰⁹

Insgesamt hat die Verkürzung der Seitenketten in struktureller Hinsicht auch bei den zweikernigen Kronenethern den erwarteten Effekt einer höheren Ordnung in den flüssigkristallinen und kristallinen Phasen. Diese erhöhte Ordnung sollte sich positiv auf die Ladungstransporteigenschaften auswirken.

5.4.3 Photoleitfähigkeit des C9 Homologen

Die Photoleitfähigkeit des kurz-kettigen Derivats O4C9Tri bot die bislang einzige Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften kolumnar flüssigkristalliner Phasen verschiedener Symmetrien bei ein und demselben Mesogen zu untersuchen und zu vergleichen. Während die Homologen der O6C_nTri-Reihe nur kolumnar rechtwinklige Flüssigkristallphasen aufweisen, sind bei allen weiteren untersuchten Derivaten nur kolumnar hexagonale Phasen zu beobachten. O4C9Tri ist also das einzige der zur Verfügung stehenden Mesogene, das in der Phasensequenz hexagonale und rechtwinklige Phasen vorzuweisen hat. Ferner lässt sich der Einfluss der Kettenlänge durch den Vergleich der Photoleitfähigkeit in den kolumnar hexagonalen Phasen der beiden Homologen O4C9Tri und O4C12Tri untersuchen.

Die homöotrope Orientierung des Materials in Polyimid-beschichteten Flüssigkristallzellen war durch langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze ohne Schwierigkeiten zu erreichen. Durch den Col_{ho} - Col_{r,2} Phasenübergang wurde allerdings die Orientierung gestört, und es konnte ein, der Schlierentextur bei kalamitischen Systemen analoges Bild beobachtet werden. Wie bereits in Abbildung 112 zu erkennen, wurde auch in der Zelle die Orientierung durch die häufig auftretenden Übergänge beim Durchlaufen der verschiedenen Phasen bis Raumtemperatur oft gestört und weiter von der einheitlich homöotropen Anordnung entfernt.

Abbildung 121 zeigt das Photoleitfähigkeitsprofil von O4C9Tri und die in der Messzelle beobachteten Texturen der verschiedenen Phasen. In a) ist der gesamte Temperaturbereich mit allen Phasenübergängen zwischen Raumtemperatur und Klärpunkt gezeigt. Gemessen wurde hier im Aufheizen in einer 1.3 μm dicken Zelle. Alle Phasenübergänge sind im Profil zu erkennen, wobei der Unterschied zwischen den Flüssigkristallphasen schwer aufzulösen ist.

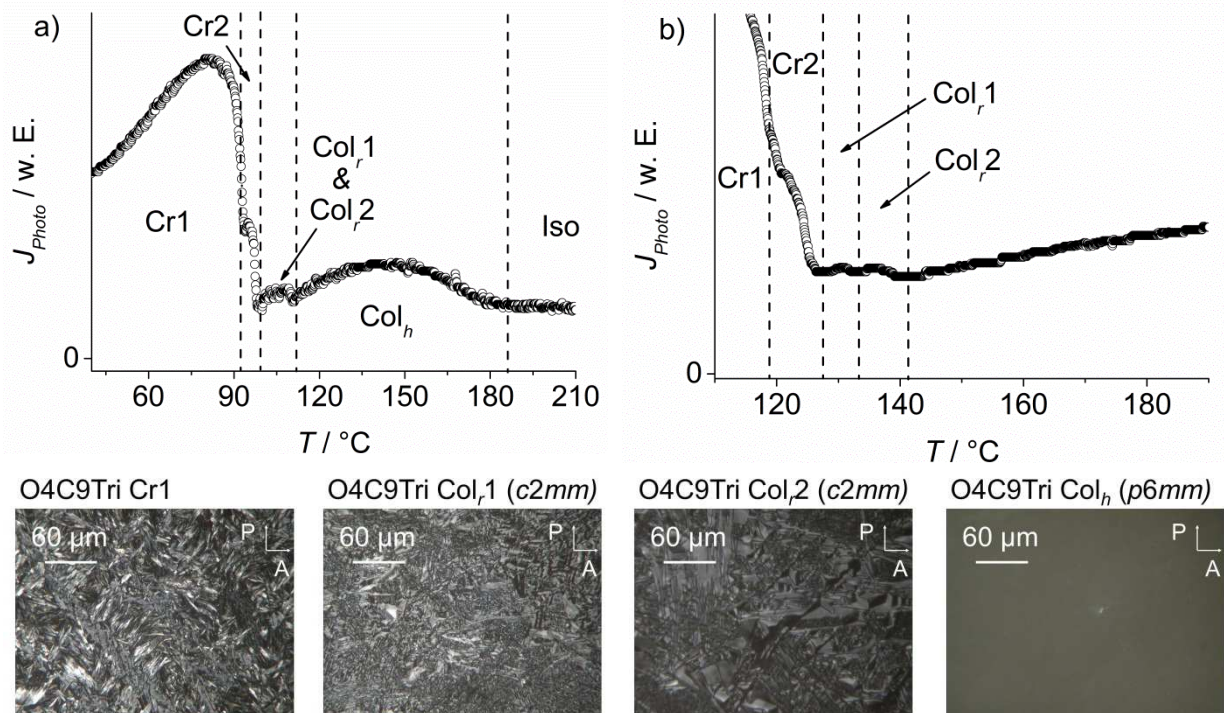


Abbildung 121: Photoleitfähigkeitsprofil $J_{\text{Photo}}(T)$ von O4C9Tri. a) Gesamter Temperaturbereich im Aufheizen mit allen Phasenübergängen (1.3 μm Zelle, Bandpassfilter bei 366 nm). b) Messung mit mehr Datenpunkten (1.3 μm Zelle, volles Lampenspektrum ohne Filtereinheit). Der gezeigte Temperaturbereich beinhaltet alle LC-LC bzw. LC-Cr Phasenübergänge. Unten sind die Texturbilder des homöotrop orientierten O4C9Tri in den unterschiedlichen Phasen gezeigt.¹⁰⁹

Zur besseren Visualisierung der Übergänge im interessanten Temperaturbereich ist in Abbildung 121 b) eine Messung bei erhöhter Lichtintensität (ohne optischen Filter) und mit mehr Datenpunkten gezeigt.

Das Photoleitfähigkeitsprofil weist insgesamt große Ähnlichkeit zu dem des höheren Homologen O4C12Tri auf. Die kolumnar hexagonale Phase ($p6mm$) zeigt im Vergleich zur isotropen Schmelze (Iso) einen eindeutigen Anstieg des Photostroms. Die beiden rechtwinkligen Phasen Col_r1 ($c2mm$) und Col_r2 ($c2mm$) zeigen wider Erwarten ein etwas schwächeres Signal als die hexagonale Phase. Die kristallinen Festkörper weisen analog zu O4C12Tri eine stark erhöhte Photoleitfähigkeit auf, wobei die Raumtemperaturphase Cr1 mit Abstand den höchsten Photostrom liefert.

In Kapitel 5.4.2 konnte gezeigt werden, dass sich der Stapelabstand in den rechtwinkligen Phasen von O4C9Tri im Vergleich zur hexagonalen Phase kaum verändert. Aufgrund der höheren Ordnung der rechtwinkligen Phasen und des ähnlichen Stapelabstandes der Triphenylen-Einheiten sollte die Photoleitfähigkeit bzw. der Ladungstransport begünstigt sein. Dies ist jedoch im Photoleitfähigkeitsprofil nicht zu erkennen. Eine Begründung für diese unerwartete Beobachtung ist die schlechtere Orientierung des Materials in den

rechtwinkligen Phasen. Während die homöotrope Orientierung über den gesamten Elektrodenbereich in der hexagonalen Phase nahezu perfekt ist, wird diese bei jedem einzelnen Phasenübergang im Abkühlprozess verschlechtert. Die zweite kristalline Phase Cr2 zeigt, trotz der schlechteren Orientierung, aufgrund der hohen Ordnung im Festkörper erwartungsgemäß ein etwas höheres Signal als die Flüssigkristallphasen. Die Raumtemperaturphase Cr1 besitzt jedoch im Vergleich aller Phasen die besten Transporteigenschaften.

Die Photoleitfähigkeitsmessung liefert insgesamt nicht die erwünschten Informationen über den Einfluss der kürzeren Seitenketten auf den Ladungstransport. Alle Phasen (bis auf die isotrope Schmelze) zeigen erwartungsgemäß die Fähigkeit, elektronische Ladungsträger zu transportieren, allerdings ist eine quantitative Aussage bezüglich des angestrebten Vergleichs mit dem höheren Homologen nicht möglich.

5.4.4 Ladungsträgerbeweglichkeit des C9 Homologen

Um genauere Einblicke in die Transporteigenschaften des Homologen mit C9-Seitenketten zu erlangen, wurde wieder die Lochbeweglichkeit der verschiedenen Phasen mittels Feldeffekttransistor bestimmt. Wie zu erwarten war, konnte auch O4C9Tri ohne weiteres makroskopisch über die Kamm-Elektrodenstruktur durch Scheren in der hexagonalen Phase orientiert werden. Es konnten in jeder Phase die charakteristischen Strom-Spannungskurven für p-Kanal Transistoren erhalten werden, woraus sich die Lochbeweglichkeit problemlos bestimmen ließ. Die besten Ergebnisse wurden im Abkühlprozess erhalten, wodurch dem Material die Möglichkeit gegeben war, vorhandene Defekte in der Hochtemperaturphase (Col_h) zu heilen. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit (a) und die charakteristischen Strom-Spannungskurven (b und c) der kolumnar rechtwinkligen Tieftemperaturphase (Col_l) sind in Abbildung 122 gezeigt.

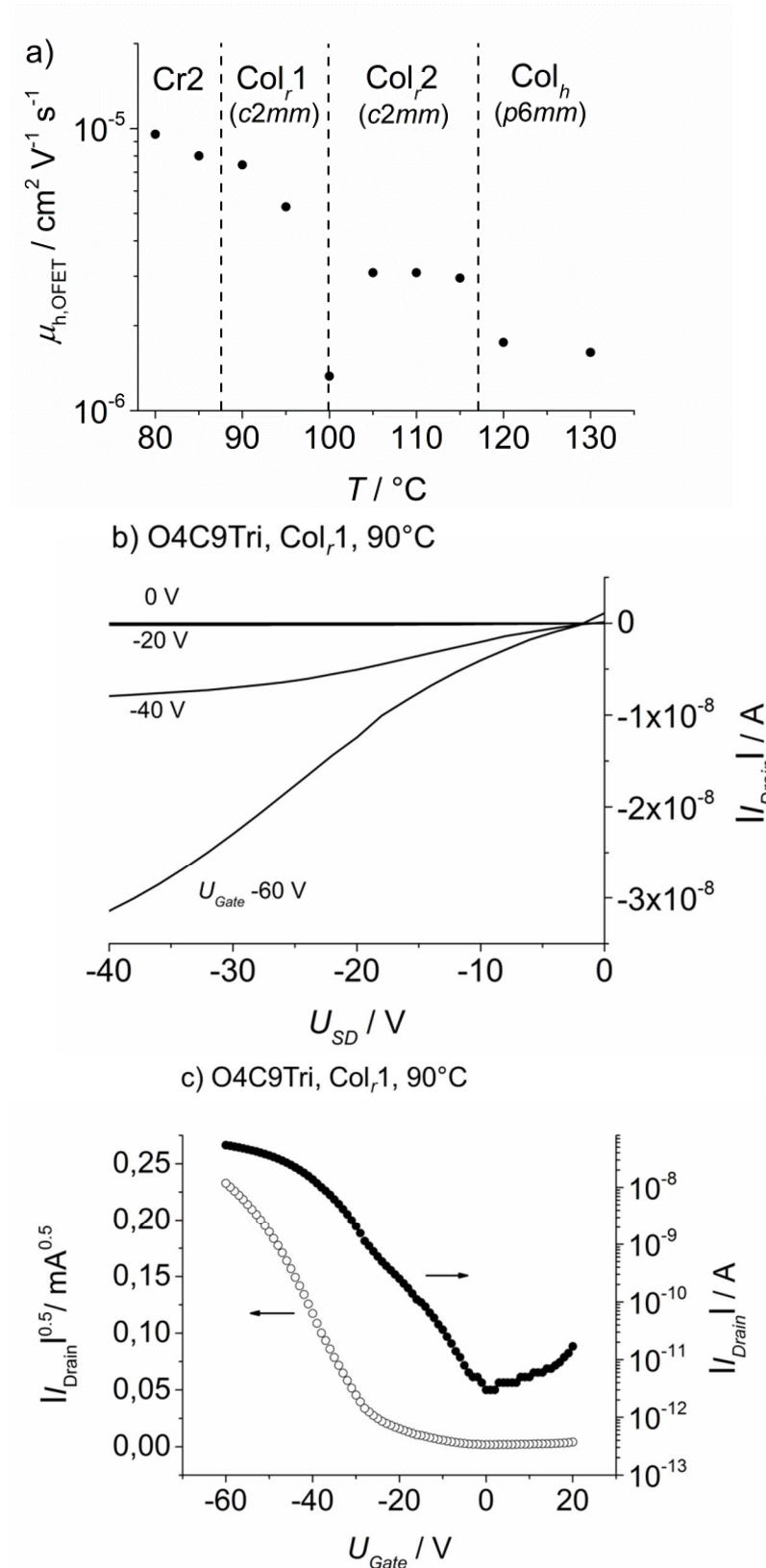


Abbildung 122: In a) ist die Abhängigkeit der Beweglichkeit von Temperatur und Phase in O4C9Tri gezeigt (20 μm Kanal, $U_{SD} = -40 \text{ V}$). Die Col_r,1-Tiefemperaturphase zeigt die größte Beweglichkeit der Flüssigkristallphasen. In b) sind die charakteristischen Ausgangskennlinien $|I_{Drain}|(U_{SD})$ des p-Kanal Transistors (90 $^\circ\text{C}$, 20 μm Kanal) und in c) die Transferkennlinie als $\sqrt{|I_{Drain}|}(U_{Gate})$ (○) und $|I_{Drain}|(U_{Gate})$ (●) der Col_r,1 Phase zu sehen (90 $^\circ\text{C}$, 20 μm Kanal, $U_{SD} = -40 \text{ V}$).¹⁰⁹

Die höchste Beweglichkeit zeigen erwartungsgemäß die kristallinen Phasen Cr1 und Cr2, während im Bereich der Flüssigkristallphasen eine der Photoleitfähigkeitsmessung gegenläufige Tendenz festzustellen ist. Die Beweglichkeit ist in der hexagonalen Phase ($p6mm$) am niedrigsten, steigt beim Übergang in die Col_r2 -Hochtemperaturphase ($c2mm$) beim Abkühlen an und erreicht einen noch höheren Wert in der Col_r1 -Tieftemperaturphase ($c2mm$). Die höchsten gemessenen Beweglichkeiten für O4C9Tri in den verschiedenen Phasen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Höchste Beweglichkeit positiver Ladungsträger in den Flüssigkristallphasen von O4C9Tri

Phasen- Struktur	T [°C]	Kanallänge [μm]	$\mu_{h,OFET}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
Col_h ($p6mm$)	120	20	$2 \cdot 10^{-6}$
Col_r2 ($c2mm$)	105	20	$4 \cdot 10^{-6}$
Col_r1 ($c2mm$)	90	20	$2 \cdot 10^{-5}$

Die Temperatur und Phasenabhängigkeit der Beweglichkeit in O4C9Tri zeigt den erwarteten Verlauf. Da sich der Stapelabstand der Triphenylen-Einheiten in den Flüssigkristallphasen kaum ändert, sollte die Beweglichkeit mit steigender Ordnung der Phase ebenfalls steigen. Dies entspricht genau den Beobachtungen, die bei der Transistormessung gemacht wurden. Die Messungen bestätigen weiterhin den Verdacht, dass die Ergebnisse der Photoleitfähigkeitsmessung sehr stark von der Orientierung des Materials auf der Oberfläche der Zelle beeinflusst werden und daher schlecht als quantitatives Maß für den Transport elektronischer Ladungsträger geeignet sind.

Der Vergleich mit dem höheren Homologen O4C12Tri zeigt, dass die Verkürzung der Seitenketten der flüssigkristallinen zweikernigen Kronenether von zwölf auf neun Kohlenstoffatome pro Kette nur sehr geringen Einfluss auf den Ladungstransport nimmt. Die Col_h Phase von O4C9Tri zeigt mit $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine ähnliche Beweglichkeit wie die Col_h Phase des höheren Homologen O4C12Tri mit $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 5.2.4). Der minimale Unterschied ist vermutlich durch die niedrigere Qualität des Films im Falle von O4C9Tri zu erklären. Die C9-Seitenketten sind offensichtlich nicht kurz genug, um die Ordnung der kolumnar hexagonalen Phase maßgeblich zu erhöhen. Allerdings werden durch die verkürzten Seitenketten in O4C9Tri neben der hexagonalen Phase auch rechtwinklige Flüssigkristallphasen induziert. Diese besitzen im Vergleich zur hexagonalen Phase ein höheres Maß an Ordnung bei nahezu unveränderten Stapelabständen der Triphenylene von 3.69 (Col_r2) bzw. 3.68 Å (Col_r1). Mit einer Lochbeweglichkeit von bis zu $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der Col_r1 -Tieftemperaturphase zeigt O4C9Tri in der gesamten Reihe der zweikernigen flüssigkristallinen Kronenether die höchste Lochbeweglichkeit in einer Flüssigkristallphase.

Insgesamt bietet die Substanz O4C9Tri durch die Vielfalt an Phasen neue Einblicke in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der flüssigkristallinen Kronenether.

5.5 Einfluss der Komplexierung von Ionenpaaren

In diesem Kapitel werden die Ionenkomplexe der zweikernigen flüssigkristallinen Kronenether untersucht. Neben Struktur und elektronischem Ladungstransport steht bei den Komplexen die Untersuchung des Mechanismus der Ionenmigration in den Flüssigkristallphasen im Fokus.

5.5.1 Phasenverhalten der Ionenkomplexe

Der Einfluss der Komplexierung von Ionen auf die intrakolumnare Ordnung und auf den damit verknüpften Transport elektronischer Ladungsträger wurde anhand ausgewählter Beispiele untersucht.

Allerdings waren nur wenige der zur Verfügung stehenden Mesogene für die anstehenden Untersuchungen geeignet. Für die Kaliumkomplexe der 18-Krone-6-Derivate mit harten Anionen wie Fluorid oder Chlorid konnte beobachtet werden, dass bei erhöhter Temperatur die Komplexe bereits in der Flüssigkristallphase nicht mehr stabil sind. Die Ionen können von den Kronenethern nicht mehr koordiniert werden und fallen als Konglomerat aus. Da die Klärpunkte der Substanzen erst bei sehr hohen Temperaturen von meist über 200°C anzusiedeln sind, tritt der Effekt in der isotropen Schmelze verstärkt auf. Das ausgefallene Salz war in den Proben unter dem Polarisationsmikroskop als Konglomerat makroskopisch zu sehen. Übrig blieb stets das unkomplexierte Wirtsmaterial. Bei Verwendung von Iodid oder Thiocyanat als Anion für die Homologen KI[O6C m Tri] und KSCN[O6C m Tri] ($m = 9 - 14$) schienen sich die Salze besser im Flüssigkristall zu lösen, wodurch sich auch nach Erhitzen in die isotrope Schmelze die entsprechenden Komplexe teilweise zurückbildeten.

Da die Messung der Photoleitfähigkeit das Füllen von Flüssigkristallzellen erfordert, wobei sich die Substanz in der isotropen Schmelze befindet, konnten ausschließlich die KI- und KSCN-Komplexe der nicht-gewinkelten 18-Krone-6-Homologen verwendet werden. Im Folgenden sind alle Untersuchungen exemplarisch an KSCN[O6C12Tri] bzw. KSCN[O6C11Tri] gezeigt.

Für KSCN[O6C12Tri] konnte bislang eine Col_r Phase mit $p2gg$ Symmetrie zwischen 105 und 236°C nachgewiesen werden, während das Wirtsmaterial O6C12Tri eine Col_r Phase mit $c2mm$ Symmetrie zwischen 120 und 132°C aufweist.⁵⁹ Wird der Komplex über die Klärtemperatur erhitzt, so geht ein Teil des komplexierten KSCN verloren. Abbildung 123 zeigt eine Probe von KSCN[O6C12Tri] beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze.

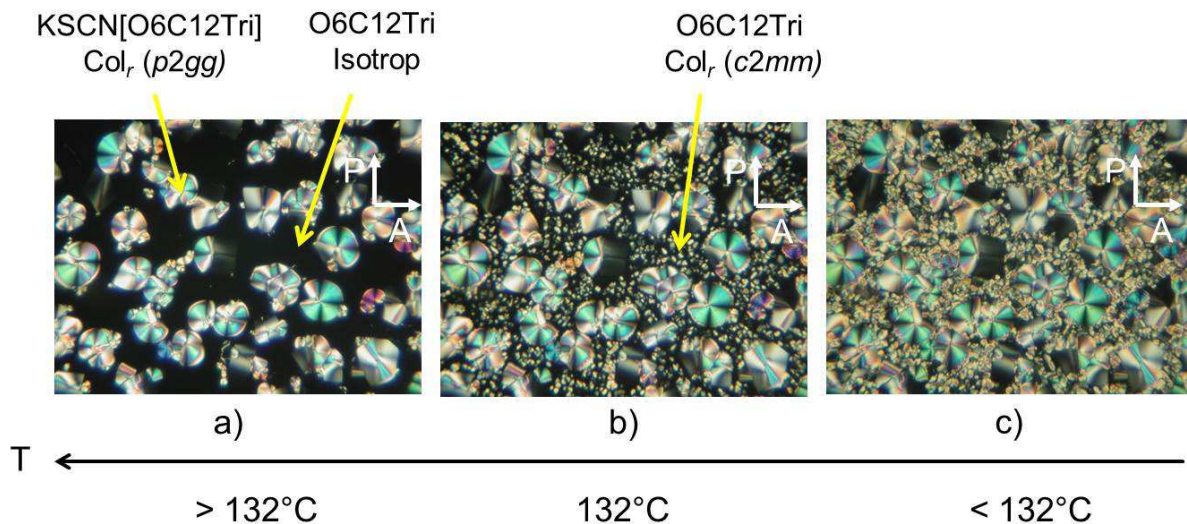


Abbildung 123: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer Probe von KSCN[O6C12Tri] beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze. In a) ist die sphärolithartige Textur der Col_r Phase (*p2gg*) des Komplexes zu erkennen, während die dunklen Bereiche von segregiertem, isotropem O6C12Tri gebildet werden. In b) ist die Klärtemperatur des Wirtsmaterials O6C12Tri erreicht und die Col_r Phase (*c2mm*) beginnt sich in den vorher dunklen Bereichen zu bilden. In c) ist die kolumnare Phase von O6C12Tri dann neben der kolumnaren Phase des Komplexes vollständig ausgebildet.

Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bildet sich auf etwa 50% der betrachteten Fläche der Komplex zurück (bunte Textur), während der übrige Bereich von unkomplexiertem O6C12Tri in der isotropen Phase (schwarz) bedeckt ist (Abbildung 123 a). Aufgrund der stark verschiedenen Übergangstemperaturen von O6C12Tri und KSCN[O6C12Tri] konnten die Bereiche eindeutig zugeordnet werden. Sobald die Klärtemperatur des unkomplexierten O6C12Tri (132°C) erreicht ist (Abbildung 123 b), beginnt sich die kolumnare Phase (*c2mm*) in den vorher schwarzen Bereichen auszubilden und füllt bei etwas tieferer Temperatur den gesamten übrigen Bereich aus (Abbildung 123 c).

Allgemein ist die Textur von KSCN[O6C12Tri] hauptsächlich sphärolithischer Natur, was typisch ist für kolumnare Mesophasen. Der Phasenübergang zum Festkörper war im Polarisationsmikroskop nicht zu erkennen, was eher auf glasartiges Erstarren hindeutet. Neben der Verbreiterung der Phase war auch eine starke Zunahme der Viskosität zu beobachten. Die Kinetik der Phasenübergänge ist im Allgemeinen langsam, wobei die Bereiche mit bunter Textur sehr langsam wachsen. Dies könnte durch die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der Komplexbildungsreaktion erklärt werden. Beim Abkühlen bilden sich nach und nach mehr Mesogenkomplexe in der Mischung zurück, die dann zum Wachstum der Sphärolithe beitragen können. Auch nach mehrfachem Erhitzen in die isotrope Schmelze konnte der Komplex zu etwa 50% wiedergewonnen werden. Ähnliche Ergebnisse wurden für KI[O6C11Tri] und seine Homologen erhalten.

Somit waren KSCN[O6C12Tri] und KI[O6C12Tri] und ihre Homologen die einzigen Mesogene, welche für die Untersuchungen der Photoleitfähigkeit in Flüssigkristallzellen geeignete Stabilität aufwiesen.

5.5.2 Strukturen der Ionenkomplexe

Für die Strukturuntersuchungen wurden repräsentativ drei Derivate mit stabilen Mesophasen ausgewählt. Zum einen wurden $\text{KI}[\text{O6C12Tri}]$ und $\text{KSCN}[\text{O6C11Tri}]$ aufgrund der reversiblen Rückbildung des Komplexes nach Erhitzen in die isotrope Schmelze näher untersucht. Weiterhin wurde $\text{Li}[\text{O4C12Tri}]$ mit der kleineren 12-Krone-4-Einheit ebenfalls untersucht.

Bei den hier unternommenen SAXS-Untersuchungen wurden die Substanzen in Pulverform in Markröhrchen eingebracht und im Aufheizen vermessen, um das Ausfallen des koordinierten Salzes zu verhindern. Für das 18-Krone-6-Derivat $\text{KI}[\text{O6C12Tri}]$ konnte die bereits bekannte Col_r Phase ($p2mg$) bestätigt werden.⁵⁹ Analog konnte für das 12-Krone-4-Derivat $\text{Li}[\text{O4C12Tri}]$ das bereits bekannte Diffraktogramm beobachtet werden, welches nur einen sehr intensiven Reflex aufweist.⁶⁰ Aufgrund der Analogie zum unkomplexierten O4C12Tri (Kapitel 5.2.2) wird hier auch im Komplex von einer hexagonalen Phase ausgegangen.

Da für die KSCN-Komplexe nur vom C11-Derivat ausreichende Mengen vorhanden waren, wurden die Röntgenuntersuchungen hauptsächlich an $\text{KSCN}[\text{O6C11Tri}]$ durchgeführt. Bei temperaturabhängigen Beobachtungen des Diffraktogramms konnte für $\text{KSCN}[\text{O6C11Tri}]$ eine neue, bislang unentdeckte Hochtemperaturflüssigkristallphase entdeckt werden. Da der Übergang unter dem Polarisationsmikroskop nicht zu erkennen ist, war es schwierig die genaue Übergangstemperatur zu bestimmen. Allerdings konnte beim ersten Heizen (Abbildung 124 rot) der DSC-Messung ein bisher nicht berücksichtigter Peak bei etwa 202°C gefunden werden (markiert mit Pfeil). Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze und beim zweiten Heizen war kein Peak an dieser Stelle mehr zu beobachten. Ein analoges Verhalten konnte ebenfalls für das höhere Homologe $\text{KSCN}[\text{O6C12Tri}]$ beobachtet werden (Abbildung 124 rechts).

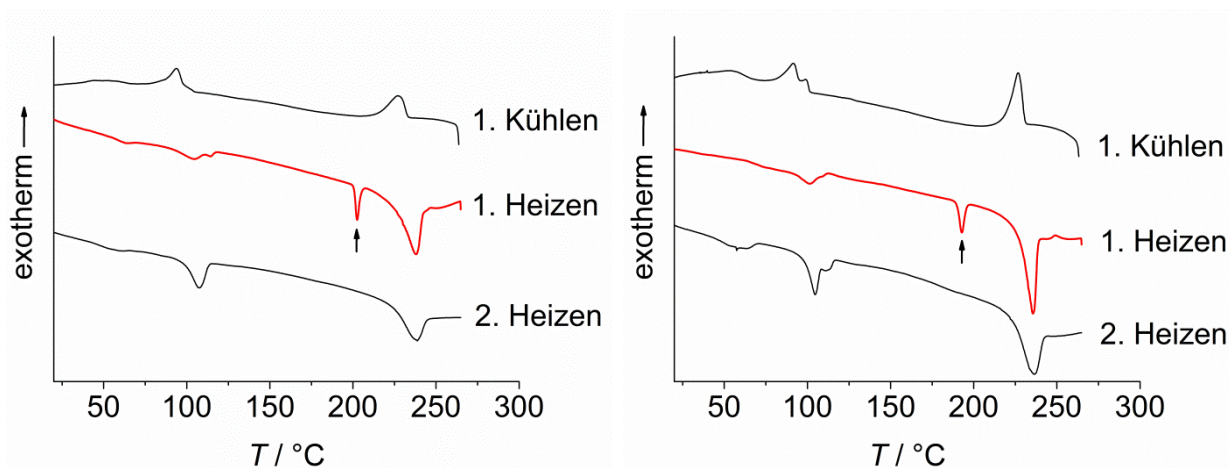


Abbildung 124: DSC-Thermogramme von $\text{KSCN}[\text{O6C11Tri}]$ (links) und $\text{KSCN}[\text{O6C12Tri}]$ (rechts). Beim ersten Heizen ist ein bisher nicht berücksichtigter Phasenübergang zu erkennen (markiert mit Pfeil)*

Dies bedeutet, dass der Peak für die KSCN-Komplexe nicht mehr zu beobachten war, sobald die Substanzen einmal über die Klärtemperatur hinaus erhitzt wurden. Dies kann wieder durch das Ausfallen des Salzes in der isotropen Schmelze erklärt werden. Da bei den hier durchgeführten Röntgenuntersuchungen die Substanzen nicht über den Klärpunkt hinaus erhitzt wurden, konnten beide Flüssigkristallphasen sowohl im Aufheizen als auch im Abkühlen beobachtet werden.

*Die DSC-Kurven wurden von M. Kaller aufgenommen und zur Verfügung gestellt.

Abbildung 125 zeigt die Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme $I(2\theta)$ für die verschiedenen Phasen von $\text{KSCN}[\text{O6C11Tri}]$. Oben im Diagramm ist das Diffraktogramm der neu entdeckten Col_2 Phase zu sehen, darunter die bereits bekannte Col_1 Phase mit $p2gg$ Symmetrie und ganz unten das Diffraktogramm des Festkörpers g .

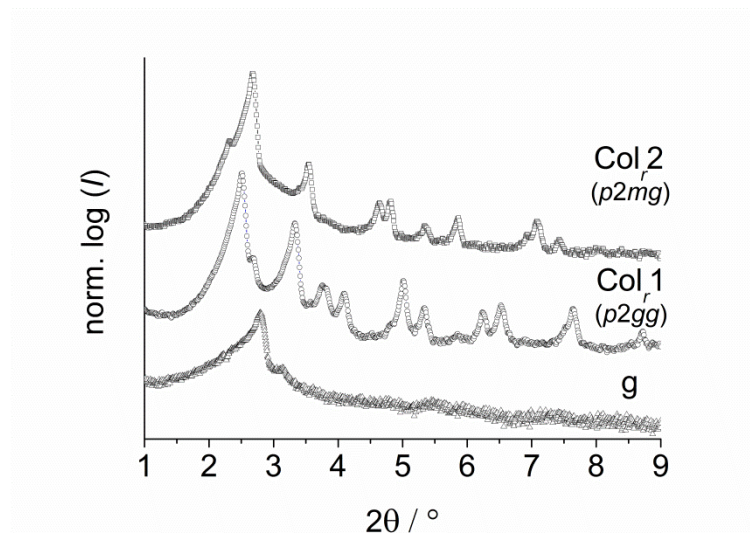


Abbildung 125: Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme $I(2\theta)$ der zwei Flüssigkristallphasen mit $p2mg$ und $p2gg$ Symmetrie und des glasartigen Festkörpers g von $\text{KSCN}[\text{O6C11Tri}]$.

Durch die Vielzahl an Reflexen in beiden Flüssigkristallphasen konnte die Col_1 Phase eindeutig der ebene kristallographische Gruppe $p2gg$ und die Col_2 Phase der Gruppe $p2mg$ zugeordnet werden. Die hohe Anzahl an Reflexen bei großen Streuwinkeln θ deutet weiterhin auf ein hohes Maß an Ordnung in den kolumnaren Phasen hin. Das unkomplexierte Wirtsmaterial O6C11Tri hingegen zeigt weitaus weniger Reflexe.⁵⁹ In Tabelle 7 sind die Streuwinkel θ der beobachteten Reflexe und die zugehörigen Netzebenenabstände d_{beo} (beo = beobachtet) aufgeführt. Ebenfalls gezeigt sind die berechneten Gitterkonstanten a und b für die rechtwinkligen Elementarzellen. d_{ber} (ber = berechnet) ergibt sich durch Rückrechnung aus den Gitterkonstanten a und b nach Gleichung (14).

Tabelle 7: Röntgenkleinwinkeldaten für die beiden kolumnar rechtwinkligen Phasen von KSCN[O6C11Tri]. θ ist der Streuwinkel, hk sind die Miller'schen Indizes, während d_{beo} und d_{ber} den beobachteten und berechneten Netzebenenabständen entsprechen. a und b sind die berechneten Gitterkonstanten.

Phasen-Struktur	θ [°]	d_{beo} [Å]	hk	d_{ber} [Å]	Gitterkonstanten
Col ₂ (<i>p2mg</i>) (220°C)	1.16	38.24	10	38.24	$a = 64.1 \text{ \AA}$ $b = 38.2 \text{ \AA}$
	1.34	32.97	02	32.05	
	1.35	32.84	11	32.84	
	1.77	24.96	12	24.56	
	2.32	19.08	20	19.12	
	2.32	19.04	13	18.65	
	2.41	18.33	21	18.32	
	2.67	16.58	22	16.42	
	2.67	16.55	04	16.02	
	2.93	15.08	14	14.78	
	3.46	12.77	30	12.75	
	3.54	12.49	31	12.50	
	3.55	12.47	24	12.28	
	3.55	12.45	15	12.15	
3.72	11.90	32	11.85		
Col ₁ (<i>p2gg</i>) (180°C)	1.25	35.34	11	35.34	$a = 53.1 \text{ \AA}$ $b = 47.4 \text{ \AA}$
	1.67	26.53	20	26.53	
	1.87	23.62	02	23.69	
	1.91	23.13	21	23.15	
	2.06	21.50	12	21.63	
	2.50	17.71	22	17.67	
	2.51	17.64	30	17.69	
	2.67	16.55	31	16.57	
	2.92	15.13	13	15.13	
	3.12	14.19	32	14.17	
	3.27	13.54	23	13.57	
	3.76	11.76	33	11.78	
	3.83	11.56	42	11.57	
	4.36	10.15	43	10.16	

Die beiden Gitterkonstanten in der bereits bekannten Col₁ Phase (*p2gg*) von KSCN[O6C11Tri] sind mit $a = 53.1 \text{ \AA}$ und $b = 47.4 \text{ \AA}$ (bei 180°C) nahezu identisch mit den zuvor bestimmten.⁵⁹ Die neu gefundene Col₂-Hochtemperaturphase besitzt *p2mg* Symmetrie und die Gitterkonstanten konnten zu $a = 64.1 \text{ \AA}$ und $b = 38.2 \text{ \AA}$ (bei 220°C) berechnet werden.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Weitwinkeluntersuchungen dargestellt (vgl. Anhang). Hier wurden KSCN[O6C12Tri], KI[O6C12Tri] und Li[O4C12Tri] eingehend untersucht, wobei die beiden Kaliumkomplexe sehr ähnliche Eigenschaften aufwiesen. Daher werden hier nur die Ergebnisse von KSCN[O6C12Tri] repräsentativ für die Kaliumkomplexe gezeigt.

Da alle Komplexe erst bei sehr hohen Temperaturen (> 200°C) klären und mit der Temperatureinheit der Weitwinkelkamera nur maximal 190°C Proben temperatur erreicht werden können, war es leider nicht möglich, im Magnetfeld gut orientierte Proben durch langsames Abkühlen aus der isotropen Phase zu erhalten. Allerdings lieferte bereits die Weitwinkelstreuung der unorientierten Proben recht aufschlussreiche Ergebnisse. Abbildung

126 zeigt den Vergleich der unkomplexierten Substanzen O4C12Tri und O6C12Tri (a, c) im Vergleich zu ihren Komplexen LiI[O4C12Tri] und KSCN[O6C12Tri] (b, d), sowohl in der kolumnaren Phase als auch im Festkörper.

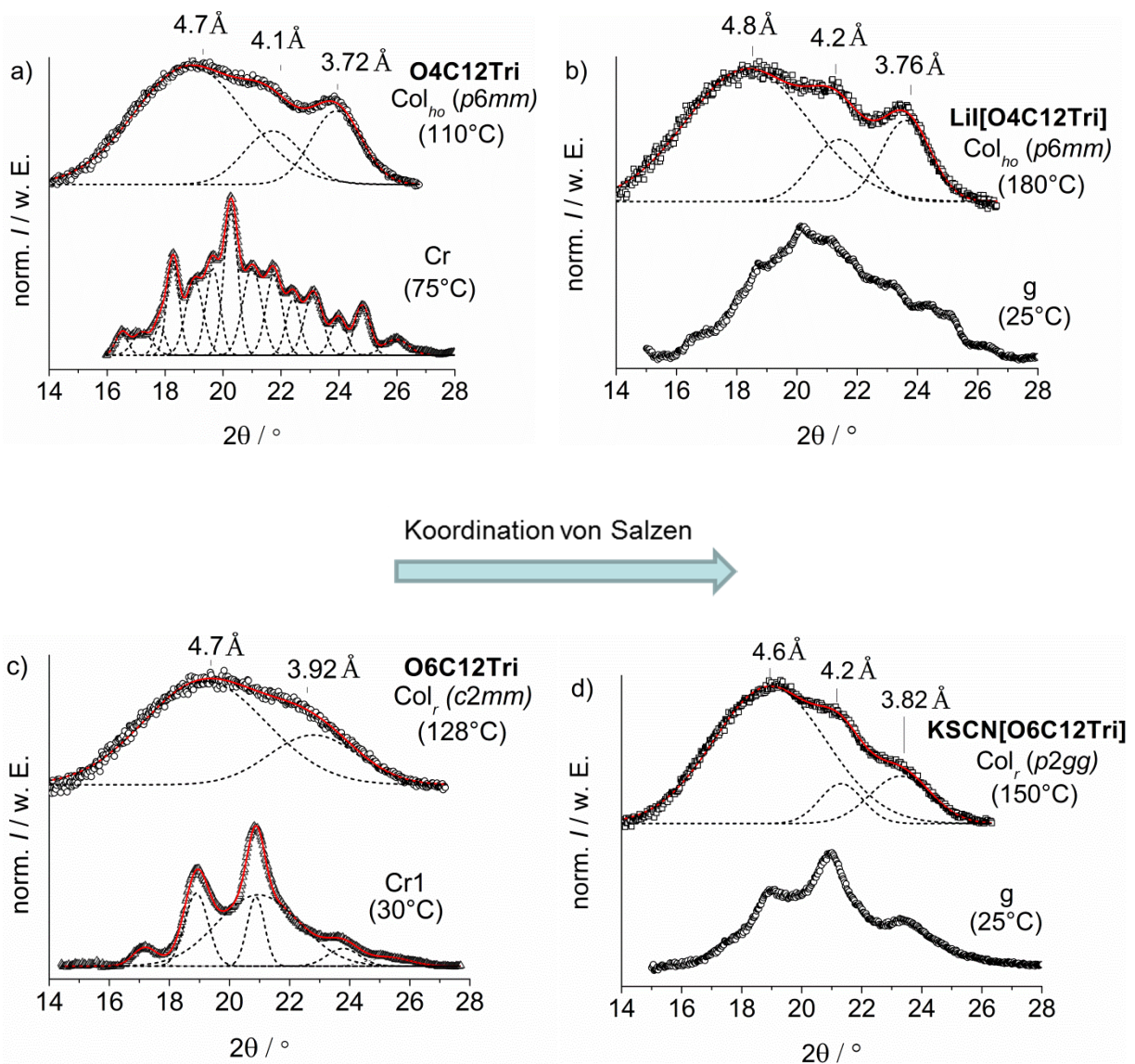


Abbildung 126: Vergleich der Röntgenweitwinkelstreuung $I(2\theta)$ unkomplexierter und komplexierter Kronenether-Derivate. In a) und b) wird O4C12Tri mit LiI[O4C12Tri] verglichen. Der Weitwinkelbereich der Col_{ho} Phase ($p6mm$) (oben) und des Festkörpers (unten) sind jeweils gezeigt. In c) und d) werden die Col_r Phasen und Festkörper von O6C12Tri und KSCN[O6C12Tri] auf gleiche Weise gegenübergestellt. Die gestrichelten Kurven deuten die Zerlegung des gesamten Streuprofiles in einzelne Gauß-Profile an.

Beim Vergleich von O4C12Tri (a) mit seinem Lithiumiodidkomplex LiI[O4C12Tri] (b) sind, im Weitwinkelbereich ebenso wie im Kleinwinkelbereich auch, nur kleine Unterschiede zu vermerken. Die nahezu unveränderte kolumnar hexagonale Mesophase zeigt im Weitwinkelbereich ebenfalls die typischen drei breiten Peaks, welche bereits der Streuung der Alkylketten und der gestapelten Kronenether- und Triphenylen-Einheiten zugeordnet wurden (Kapitel 5.2.2). Auch die Abstände der Wiederholungseinheiten sind ähnlich. Die einzige Veränderung, die Einfluss auf den elektronischen Transport besitzen könnte, ist die minimal verringerte Peakbreite für die Streuung der Kronenether- und Triphenylenstapel von LiI[O4C12Tri]. Dies lässt im Falle des Komplexes auf eine leichte Erhöhung der Korrelationslänge schließen, was dem elektronischen Transport zuträglich wäre. Wie bereits

erwähnt, konnten die Lithiumkomplexe aufgrund mangelnder Stabilität jedoch nicht für die Messungen der Photoleitfähigkeit herangezogen werden.

Der Vergleich von O6C12Tri (c) mit seinem Kaliumthiocyanatkomplex KSCN[O6C12Tri] (d) zeigt eine wesentlich stärker ausgeprägte Veränderung der intrakolumnaren Struktur. Während in der Col_r Phase (*c2mm*) von O6C12Tri nur die Streuung der Alkylketten und der Triphenylenstapel beobachtet werden können, zeigt die Col_r Phase (*p2gg*) des Kaliumkomplexes drei Intensitätsmaxima. Dies konnte bislang bei keinem der unkomplexierten 18-Krone-6-Derivate beobachtet werden. Neben der zusätzlich auftretenden Streuung der Kronenetherstapel beim typischen Abstand von 4.1 - 4.2 Å kann durch die Komplexbildung sogar eine Verkürzung des Stapelabstandes der Triphenylene von 3.92 Å in O6C12Tri auf 3.82 Å in KSCN[O6C12Tri] beobachtet werden. Weiterhin ist auch hier für die Streuung der Triphenylenstapel eine Verringerung der Peakbreite zu erkennen, was wiederum durch eine Erhöhung der Korrelationslänge zu begründen ist. Ein vergleichbares Profil des Weitwinkelbereichs konnte zuvor ausschließlich in den Col_{ho} Phasen der 12-Krone-4-Derivate gefunden werden und wurde in den vorangehenden Kapiteln als ausschlaggebende Eigenschaft für gute elektronische Transporteigenschaften herausgearbeitet.

Eine mögliche Erklärung für die Veränderung der intrakolumnaren Ordnung in den Ionenkomplexen der 18-Krone-6-Derivate im Vergleich zu den 12-Krone-4-Derivaten könnte wie folgt lauten:

Die kleinen 12-Krone-4-Einheiten des unkomplexierten O4C12Tri sind innerhalb der Spalten regelmäßig angeordnet, was aufgrund der erhöhten Elektronendichte innerhalb der Kronenether-Einheiten zu einem zusätzlichen Peak im Weitwinkelbereich des Diffraktogramms führt. Die Koordination von Lithiumiodid kann die ohnehin schon vergleichsweise hohe Ordnung der Mesogene nicht maßgeblich steigern. Der einzige Unterschied ist eine geringfügig erhöhte Korrelationslänge der Kronenetherstapel. Wird die zentrale Krone vergrößert, wie es in O6C12Tri der Fall ist, stört das hoch flexible und räumlich anspruchsvolle Zentrum sterisch die dichte Packung der Mesogene innerhalb der Spalte, was sich durch den erhöhten Stapelabstand der Triphenylene und die geringe Phasenbreite beim unkomplexierten O6C12Tri zeigt.

Im kristallinen Festkörper wurde die Auswirkung von Ionenkoordination auf die Struktur von aromatisch substituierten Kronenethern bereits eingehend studiert.¹¹⁰⁻¹¹³ Durch das Einbringen eines Kations in den freien Raum im Zentrum der Krone wird die molekulare Bewegungsfreiheit aller Sauerstoffatome durch die koordinative Bindung an das Zentralion eingeschränkt. In den untersuchten Kristallen konnte gezeigt werden, dass die Koordination eines Zentralions zu einer planaren Anordnung der Sauerstoffatome führt, während die aromatischen Reste leicht aus der Ebene herausragen und ein Molekül mit Wannenform entsteht.

Durch die Koordination von Kaliumionen durch O6C12Tri wird die Flexibilität der Kronenether-Einheiten demnach stark herabgesetzt und der sterische Anspruch des nun flacheren Kronenetherrings verringert. Die Mesogene können nun dichter zusammenrücken, und auch die Korrelationslänge steigt, was eindeutig durch den kleineren Stapelabstand der Triphenylene und die geringere Peakbreite zu erkennen ist. Zusätzlich zeigt sich die regelmäßiger und ebenere Anordnung der Sauerstoffatome innerhalb der einzelnen Kronenether durch das Auftreten eines weiteren Intensitätsmaximums beim typischen Abstand von 4.2 Å.

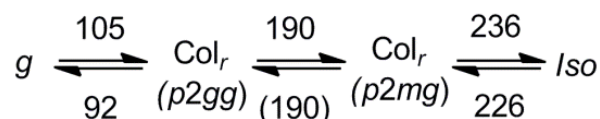
Die erhöhte Ordnung und die zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkungen können die extreme Verbreiterung der Flüssigkristallphasen der Ionenkomplexe erklären. Zudem sollten die Erhöhung der intrakolumnaren Ordnung und die Verringerung des Stapelabstandes der Triphenylene den elektronischen Transport verbessern.

Die Festkörperphasen der Ionenkomplexe wurden ebenfalls mittels Röntgenstreuung untersucht. Wie bereits oben erwähnt, konnte im Polarisationsmikroskop für keinen der Komplexe (KSCN[O6C12Tri], KI[O6C12Tri] und LiI[O4C12Tri]) am Phasenübergang zum Festkörper eine Veränderung der Textur beobachtet werden. Dies lieferte die ersten Hinweise auf glasartiges Erstarren. Die Festkörperphase von KSCN[O6C11Tri] zeigte im Kleinwinkelbereich nur ein paar diffuse und breite Peaks (Abbildung 125 unten). Ein ähnliches Ergebnis konnte analog für den Festkörper von KI[O6C12Tri] erhalten werden. Wie bei den gewinkelten Derivaten konnte hierdurch die bereits vermutete glasartige Natur des Festkörpers bestätigt werden.

Für LiI[O4C12Tri] konnte sowohl im Polarisationsmikroskop, als auch bei den SAXS-Untersuchungen keine Kristallisation beobachtet werden; allerdings bleibt der (10)-Reflex der kolumnar hexagonalen Phase beim Übergang zum Festkörper im Vergleich zu den Reflexen der Kaliumkomplexe der 18-Krone-6-Derivate wesentlich schärfer ausgeprägt, was auf einen stärkeren Erhalt der kolumnaren Struktur im Festkörper von LiI[O4C12Tri] hinweist.

Bei den WAXS-Experimenten konnte festgestellt werden, dass sowohl im Festkörper von KSCN[O6C12Tri] als auch von LiI[O4C12Tri] die intrakolumnare Ordnung stark abnimmt. In beiden Fällen sind nur breite diffuse Peaks zu sehen, während die unkomplexierten O6C12Tri und O4C12Tri eine kristalline Ordnung innerhalb der Kolumnen aufweisen (Abbildung 126).

Insgesamt konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die kolumnaren Flüssigkristallphasen der untersuchten Ionenkomplexe allgemein sowohl eine höhere interkolumnare als auch intrakolumnare Ordnung aufweisen. Die Festkörper dagegen liegen im Gegensatz zu O4C12Tri und O6C12Tri (mit hochgeordneten kristallinen Phasen) in allen Fällen als Gläser mit geringer Ordnung vor. Die erhöhte Ordnung der kolumnaren Phasen sollte sich positiv auf den Transport elektronischer Ladungsträger auswirken, da sich neben dem geringeren Stapelabstand auch eine höhere Korrelationslänge der Triphenylenstapel feststellen ließ. Im Festkörper der Ionenkomplexe allerdings sollte der Transport aufgrund der niedrigen Ordnung stark erschwert werden. Während für KI[O6C12Tri] und LiI[O4C12Tri] die Symmetrie der vorhandenen Flüssigkristallphasen bestätigt werden konnte,^{59,60} wurde für KSCN[O6C11Tri] eine neue Hochtemperaturphase mit $p2mg$ Symmetrie entdeckt. Die neue Phasensequenz ist demnach die folgende:



Da die Phasenübergangstemperatur zwischen den beiden rechtwinkligen Phasen im Abkühlen nicht genau bestimmt werden konnte, ist dieser Wert in Klammern aufgeführt. Für die Homologen von KSCN[O6C11Tri] wurde bislang jeweils nur eine einzige kolumnare Phase nachgewiesen. Abhängig vom Homologen und der Temperatur der Messung konnte jedoch in manchen Fällen die $p2mg$ und in anderen die $p2gg$ Symmetrie gefunden werden.⁵⁹ Daher liegt die Vermutung nahe, dass auch die anderen Homologen eine ähnliche Phasensequenz mit

zwei kolumnaren Phasen aufweisen könnten. Die nähere Untersuchung der weiteren Homologen konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

5.5.3 Photoleitfähigkeit der Ionenkomplexe

Die Photoleitfähigkeit setzt sich ausschließlich aus Beiträgen des Elektronen- bzw. Lochtransports zusammen, während ionischer Transport nicht detektiert wird. Daher sollte es möglich sein, auch die Ionenkomplexe auf ihre elektronische Leitfähigkeit hin zu überprüfen. Da die Messung unter Verwendung eines elektrischen Gleichfeldes stattfindet und die Polyimid-beschichteten ITO-Elektroden blockierend für Ionen sind, sollte sich an der Grenzfläche zu den Elektroden eine elektrolytische Doppelschicht aufbauen. Das im Innern der Phase wirkende elektrische Feld sollte daher deutlich kleiner sein als das extern angelegte Feld.

Wie bereits in Kapitel 5.5.1 beschrieben, waren nur wenige Derivate für die Messung der Photoleitfähigkeit geeignet. Da in $\text{KSCN}[\text{O6C12Tri}]$ nach dem Erhitzen in die isotrope Schmelze in der Flüssigkristallzelle im Vergleich zu den anderen Komplexen der größte Anteil der kolumnaren Phase zurückgebildet wurde, sind die Ergebnisse der Photoleitfähigkeitsmessungen exemplarisch für diesen Komplex dargestellt.

Nach dem Füllen und Orientieren standen Messzellen zur Verfügung, bei denen die Elektrodenfläche zu etwa 50% mit homöotrop orientiertem $\text{KSCN}[\text{O6C12Tri}]$ bedeckt war. Die anderen 50% wurden von unkomplexiertem O6C12Tri eingenommen. Jede Messung setzte sich also aus den Beiträgen beider Komponenten zusammen. Da die Photoleitfähigkeit stark von der Orientierung des Materials abhängig ist, war es möglich, Messungen zu erhalten, bei denen ausschließlich das Signal des Ionenkomplexes $\text{KSCN}[\text{O6C12Tri}]$ detektiert wurde, da die Orientierung der O6C12Tri -Bereiche nicht homöotrop war. Andererseits wurden auch Messungen erhalten, in welchen die Signale beider Komponenten zu sehen waren.

Abbildung 127 a) zeigt ein typisches Photoleitfähigkeitsprofil einer Probe von $\text{KSCN}[\text{O6C12Tri}]$ in einer $3.5 \mu\text{m}$ dicken Zelle mit Polyimid-Beschichtung. Aufgrund planarer Orientierung von O6C12Tri ist nur der Beitrag zum Photostrom des Komplexes zu sehen. Das Anregungslicht wurde mittels Monochromator auf 370 nm gefiltert, während das angelegte Feld bei $1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ gehalten wurde. In Abbildungsteil b) ist zu Vergleichszwecken das Photoleitfähigkeitsprofil des unkomplexierten O6C12Tri aus Kapitel 5.2.3 gezeigt.

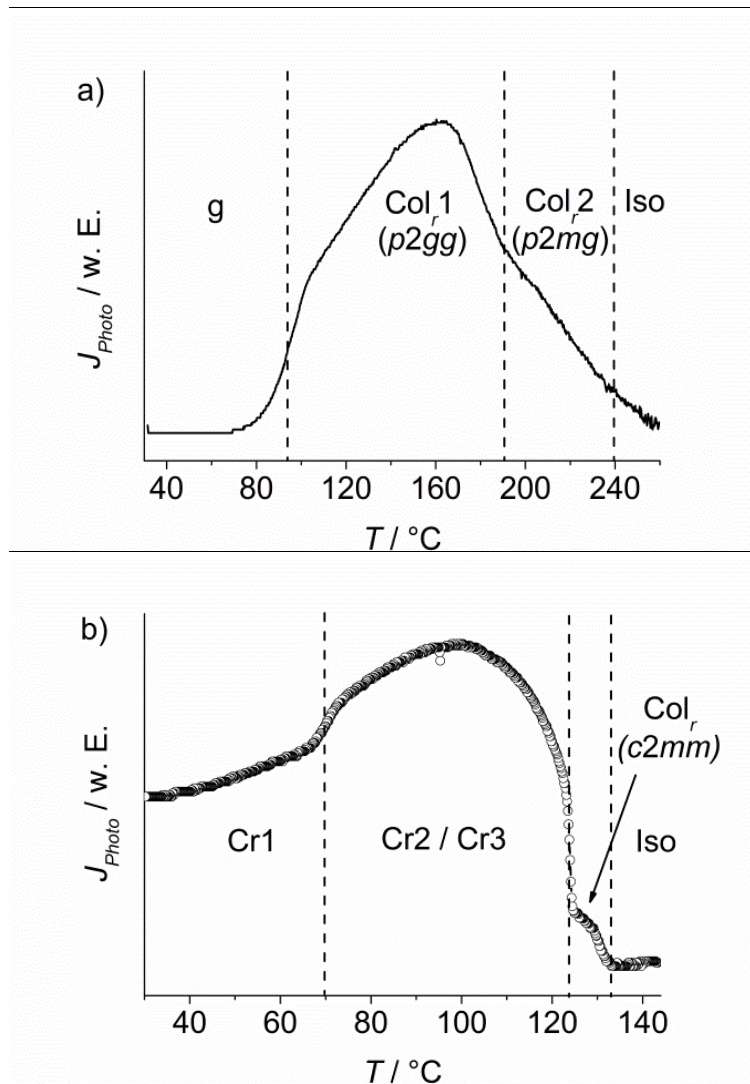


Abbildung 127: a) Photoleitfähigkeitsprofil $J_{Photo}(T)$ von KSCN[O6C12Tri] ohne Beiträge des segregierten Wirtsmaterials O6C12Tri (3.5 μm Zelle, Monochromator 370 nm). Das externe Feld wurde auf $1 V \mu m^{-1}$ gehalten. In b) ist das Photoleitfähigkeitsprofil von unkomplexiertem O6C12Tri aus Kapitel 5.2.3 zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt.

Die isotrope Schmelze des Komplexes zeigt keine Photoleitfähigkeit, ein eindeutiger Anstieg des Photostroms ist hingegen in den beiden kolumnar rechtwinkligen Phasen Col_r1 und Col_r2 zu erkennen. Der glasartige Festkörper g zeigt ebenfalls kein Signal. Der Vergleich mit dem unkomplexierten O6C12Tri (b) zeigt drastische Unterschiede. Neben der Col_r Phase (c2mm) von O6C12Tri ist die beste elektronische Leitfähigkeit in den beiden kristallinen Festkörperphasen Cr1 und Cr2 zu beobachten. Durch die Koordination von KSCN Salz (a) wird nicht nur die Kristallisation in KSCN[O6C12Tri] unterdrückt (siehe Kapitel 5.5.2), der elektronische Transport im glasartigen Festkörper des Komplexes ist ebenfalls vollständig unterbunden.

Der quantitative Vergleich der Photoleitfähigkeit der kolumnaren Phasen von O6C12Tri und KSCN[O6C12Tri] ist jedoch aus den gezeigten Profilen nur schwer möglich, da sich zu viele Messparameter unterscheiden. Im Allgemeinen war der Photostrom für die kolumnaren Phasen von KSCN[O6C12Tri] in allen verwendeten Zellen stets problemlos detektierbar, wohingegen beim unkomplexierten O6C12Tri die Messung in der Flüssigkristallphase oftmals Schwierigkeiten bereitete.

Zusammenfassend kann durch Salzkoordination von O6C12Tri das Photoleitfähigkeitsprofil invertiert werden. Die gut leitfähigen kristallinen Festkörperphasen von O6C12Tri gehen durch Koordination von KSCN in einen glasartigen elektronisch isolierenden Festkörper über. Die schmale, schwierig zu vermessende Col_r Phase (*c2mm*) von O6C12Tri wird durch Koordination von KSCN in zwei breite und gut zu vermessende Col_r Phasen (*p2gg* und *p2mg*) überführt.

Um eine möglichst gute Basis für einen direkten Vergleich von O6C12Tri und KSCN[O6C12Tri] zu schaffen, wurden alle Messparameter für die beiden Systeme angepasst. Beide Substanzen wurden jeweils in eine 0.8 μm dicke Zelle mit Polyimid-Beschichtung eingebracht. Bei einem Feld von 0.25 V μm^{-1} und identischer Belichtung durch den Bandpassfilter bei 366 ± 5 nm wurde für beide Proben der Temperaturbereich zwischen Klärpunkt der jeweiligen Substanz und Raumtemperatur mit einer Kühlrate von 2 K min^{-1} vermessen. Die Orientierung der Substanzen in den verwendeten Zellen war für KSCN[O6C12Tri] bei langsamem Abkühlen aus der isotropen Schmelze stets vorwiegend homöotrop, während die Orientierung der von O6C12Tri, wie bereits in Kapitel 5.2.3 beschrieben, eher zufällig war. Abbildung 128 a) zeigt den direkten Vergleich des Photostroms unter identischen Bedingungen der vorwiegend homöotrop orientierten Col_r Phase (*c2mm*) des unkomplexierten O6C12Tri und der ebenfalls homöotrop orientierten Col_{r1} Phase (*p2gg*) von KSCN[O6C12Tri]. Die jeweiligen Texturen auf der Elektrodenfläche sind im unteren Bereich der Abbildung in b) und c) gezeigt.

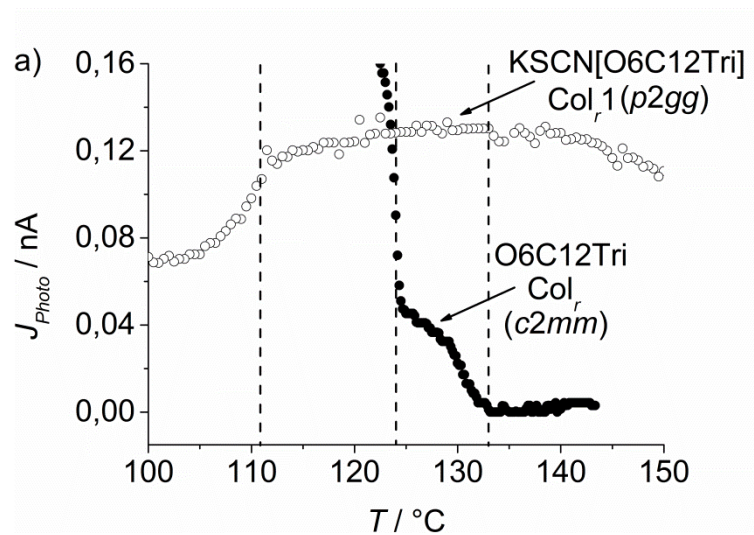
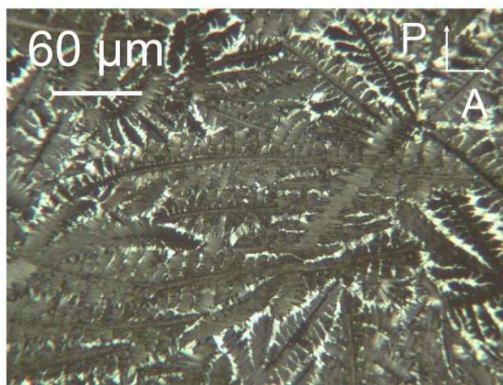
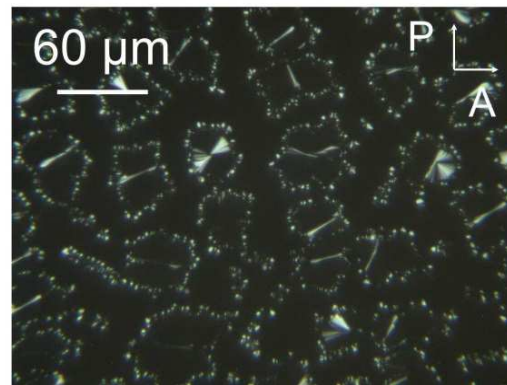
b) O6C12Tri Cr₁c) KSCN[O6C12Tri] Col_r (p2gg)

Abbildung 128: In a) ist der direkte Vergleich der Photoleitfähigkeit $J_{\text{Photo}}(T)$ der Col_r Phase (c2mm) von O6C12Tri (●) und der Col_r Phase (p2gg) von KSCN[O6C12Tri] (○) gezeigt. Gemessen wurde jeweils in $0.8 \mu\text{m}$ Polyimid-beschichteten Zellen bei $0.25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$. Belichtung wurde bei $366 \pm 5 \text{ nm}$ (Bandpassfilter), beide Messungen wurden im Abkühlen mit einer Rate von 2 K min^{-1} durchgeführt. In b) und c) sind die Texturen der beiden homöotrop orientierten Proben in den Messzellen gezeigt.

Während die homöotrop orientierten Bereiche von O6C12Tri etwa 90% der Elektrodenfläche abdecken (graue Flächen des Texturbildes b), sind bei der KSCN[O6C12Tri] Zelle aufgrund der KSCN-Abscheidung nur etwa 50% der Elektrodenfläche durch homöotrope Domänen bedeckt (Texturbild c).

Im Diagramm ist eindeutig zu erkennen, dass die Col_r Phase (p2gg) von KSCN[O6C12Tri] zwischen 124 und 133 °C einen etwa dreimal so hohen Photostrom liefert wie die Col_r Phase (c2mm) von O6C12Tri. Die gemessene Photoleitfähigkeit als quantitative Größe zu verwenden, ist aufgrund der Vielzahl an eingehenden Parametern, welche den gemessenen Photostrom maßgeblich beeinflussen, nicht angemessen (siehe Kapitel 5.2.3). Allerdings sprechen mehrere Gründe dafür, dass dieses Ergebnis zumindest die richtige Tendenz wiedergibt. Die folgenden Aussagen stützen das Ergebnis:

- Es wurde exakt dasselbe externe Feld von $0.25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ in beiden Fällen verwendet. Wie bereits oben erwähnt, sollte allerdings das interne Feld aufgrund der Ausbildung elektrolytischer Doppelschichten an den Elektrodengrenzflächen im Falle von KSCN[O6C12Tri] abgeschwächt werden. Dies sollte zu einer Verringerung des Signals beim KSCN-Komplex führen.

*Zur besseren Visualisierung wurde das Texturbild c) nicht bei Raumtemperatur sondern knapp oberhalb des Klärpunktes von O6C12Tri aufgenommen. An den Rändern der homöotrop orientierten Domänen des KSCN-Komplexes wird die Col_r Phase (c2mm) von O6C12Tri gerade gebildet.

- Auf der gesamten Schnittfläche des Anregungslichtstrahls mit dem Material werden Ladungsträger erzeugt, die zum Photostrom beitragen. Die Schnittfläche des Anregungslichts mit den homöotrop orientierten Domänen ist im Falle von KSCN[O6C12Tri] aufgrund der Abscheidung des Salzes nur etwa 50% (Abbildung 128 c). Beim unkomplexierten O6C12Tri dagegen sind es etwa 90% (Abbildung 128 b).

Trotz dieser Nachteile auf Seiten des Komplexes konnte für KSCN[O6C12Tri] ein etwa dreimal so hoher Photostrom in der kolumnaren Phase gemessen werden als für das unkomplezierte O6C12Tri. Da die Lichtintensität und damit die induzierte Ladungsträgerkonzentration in beiden Messungen identisch waren, bleibt nur die erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit von Elektronen bzw. Löchern, um den größeren Photostrom in KSCN[O6C12Tri] zu erklären.

Dieses Resultat steht im Einklang mit den Strukturuntersuchungen aus Kapitel 5.5.2. Die höhere inter- und intrakolumnare Ordnung und vor allem der kleinere Stapelabstand der Triphenylene in den kolumnar rechtwinkligen Phasen von KSCN[O6C12Tri] führen zu erhöhter Beweglichkeit elektronischer Ladungsträger und somit zu erhöhter Photoleitfähigkeit.

Um diese ersten Hinweise auf erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit in den Ionenkomplexen der flüssigkristallinen Kronenether näher zu untersuchen ist die direkte Bestimmung der Beweglichkeit nötig. Die Messung per Feldeffekttransistor war jedoch leider nicht möglich, da die Migration von Ionen durch ihren Beitrag zum gemessenen Drain-Strom den gewünschten Feldeffekt überlagert und eine genaue Ermittlung der Beweglichkeit nicht zulässt. Daher konnte eine exakte Bestimmung der Lochbeweglichkeit im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

5.5.4 Ionentransport in den kolumnaren Phasen der Ionenkomplexe

In diesem Kapitel soll die ionische Leitfähigkeit der komplexierten flüssigkristallinen Kronenether untersucht werden. Da die Kationen im Zentrum der Kolumnen koordiniert vorliegen, sollte insbesondere überprüft werden, ob Kanäle für schnellen Kationentransport in den kolumnaren Phasen vorhanden sind.

Um die Migration der Ionen im elektrischen Feld mittels Impedanzspektroskopie zu untersuchen, wird die Probe im einfachsten Fall zwischen zwei Elektroden mit bekannter Fläche eingebracht. In dem Bereich, in welchem sich die Probe befindet, verläuft das elektrische Feld nahezu ausschließlich homogen (Plattenkondensator). Ist sowohl die Fläche, als auch der Abstand der Elektroden bekannt, kann aus der Impedanzmessung die ionische Gleichstromleitfähigkeit genau bestimmt werden. Eine solche Messung wäre in den bereits beschriebenen Flüssigkristallzellen möglich (Abbildung 48). Aufgrund des bereits beschriebenen Mangels an Stabilität der Komplexe (Abscheidung von Salz bei erhöhter Temperatur) konnte die Messung in Flüssigkristallzellen hier jedoch nicht durchgeführt werden, da die Zellen nur mit der isotropen Schmelze befüllt werden können.

Stattdessen wurden für alle Messungen Kamm-Elektroden auf einer Quarz-Oberfläche verwendet. Nähere Informationen zur Probenpräparation und zur Auswertung der Messdaten sind auch in Kapitel 3.4.5 zu finden.

Durch die Komplexierung der flüssigkristallinen Kronenether steigt deren ionische Leitfähigkeit in der Flüssigkristallphase stark an. Im Folgenden ist der Vergleich der Impedanzspektren von unkomplexiertem O4C12Tri und seinem LiI-Komplex LiI[O4C12Tri] gezeigt. Die Bestimmung der spezifischen ionischen Gleichstromleitfähigkeit wird exemplarisch am Beispiel von LiI[O4C12Tri] vorgenommen.

Beide Substanzen wurden in der Col_h Phase bei 170°C als dicke ($> 10 \mu\text{m}$) unorientierte Filme auf die gesamte Elektrodenstruktur aufgebracht. Abbildung 129 zeigt die Nyquist-Plots und den Betrag der Impedanz $|Z|(\omega)$ von O4C12Tri und LiI[O4C12Tri] im Vergleich.

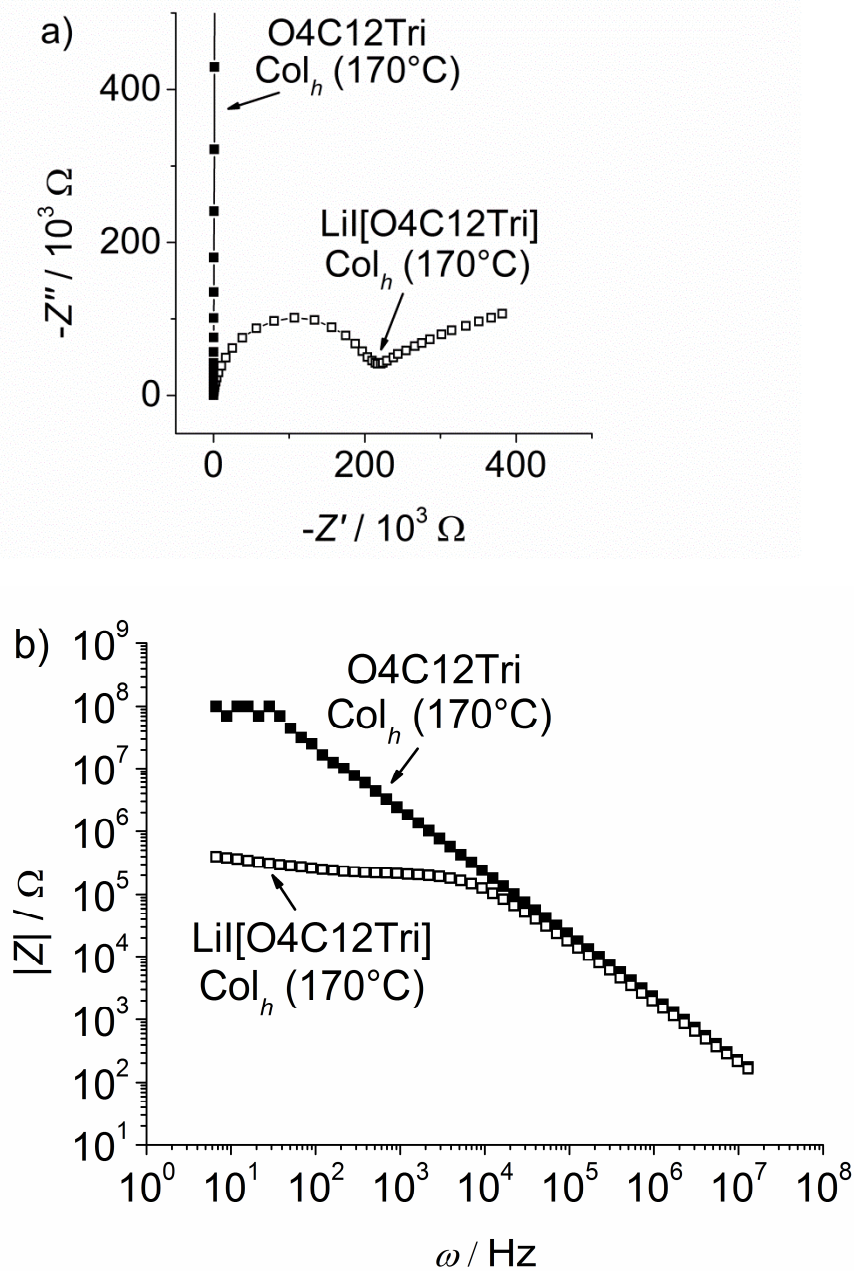


Abbildung 129: Vergleich der Nyquist-Plots (a) und des Betrags der Impedanz $|Z|(\omega)$ (b) der unorientierten Proben von LiI[O4C12Tri] (□) und O4C12Tri (■) in der Col_h Phase bei 170°C .

Während bei O4C12Tri nahezu ausschließlich der kapazitive Anteil der Impedanz (Zellkapazität) zu sehen ist, lässt sich bei LiI[O4C12Tri] eindeutig der Einfluss der Ionenmigration erkennen. Im Nyquist-Plot (a) macht sich dies durch das Auftreten eines nahezu perfekten Halbkreises bei höheren Frequenzen in LiI[O4C12Tri] bemerkbar. Für O4C12Tri dagegen ist ausschließlich eine senkrechte Linie parallel zur Z'' -Achse zu sehen. Der Widerstand der Probe lässt sich über den Durchmesser des Halbkreises bestimmen (siehe Kapitel 3.4.5). Dieser ist aufgrund der Migration von Ionen in der Col_h Phase von LiI[O4C12Tri] wesentlich kleiner als für O4C12Tri, was direkt auf eine erhöhte ionische Leitfähigkeit schließen lässt. Der Widerstand des unkomplexierten O4C12Tri war aus dem Nyquist-Plot kaum zu bestimmen. In der $|Z|(\omega)$ Auftragung in (b) ist der direkte Vergleich noch besser zu erkennen. Der Probenwiderstand erscheint hier als frequenzunabhängiges Plateau (Parallele zur Z' -Achse). Für O4C12Tri ist bis zu sehr kleinen Frequenzen (etwa 10 Hz) ausschließlich der kapazitive Anstieg der Impedanz zu sehen. Bei $|Z| = 10^8 \Omega$ ist der Ansatz eines Plateaus sichtbar. Für LiI[O4C12Tri] ist das Plateau bereits ab 10^4 Hz eindeutig zu erkennen und liefert einen Widerstand von etwa $|Z| = 2 \cdot 10^5 \Omega$.

Durch die Migration der Ionen wird der Widerstand der Col_h Phase von LiI[O4C12Tri] bei 170°C im Vergleich zum unkomplexierten O4C12Tri offensichtlich um etwa drei Größenordnungen abgesenkt.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm ZView.⁸⁰ Es wurde stets der Halbkreis bei höheren Frequenzen im Nyquist-Plot angepasst. Durch die Kenntnis des Halbkreisdurchmessers konnte der Probenwiderstand R_s bestimmt werden. Zur Anpassung wurde das Ersatzschaltbild in Abbildung 43 verwendet. Abbildung 130 zeigt die Anpassung des Nyquist-Plots von LiI[O4C12Tri] im unorientierten dicken Film bei 170°C .

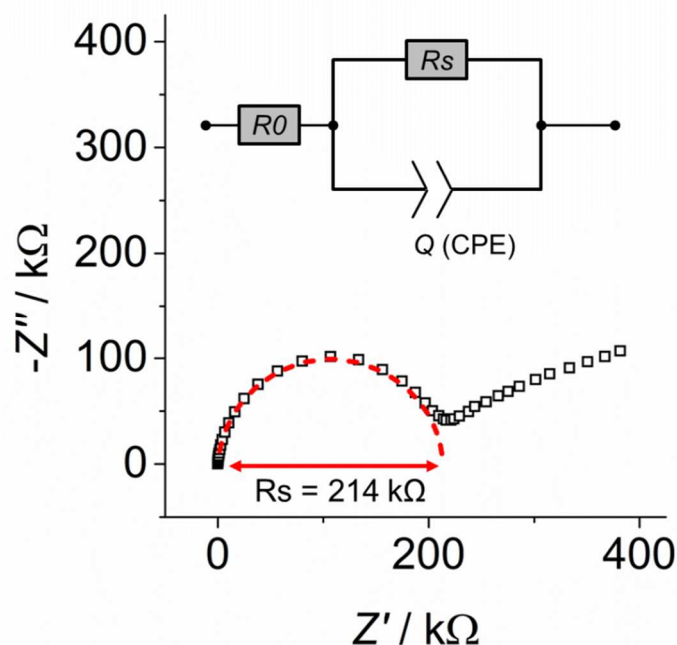


Abbildung 130: Anpassung des Nyquist-Plots der unorientierten Probe von LiI[O4C12Tri] in der Col_h Phase bei 170°C . Die gestrichelte rote Linie zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem gezeigten Ersatzschaltbild. R_0 ist der Widerstand der Zu- und Ableitung sowie der Elektroden selbst, R_s ist der Probenwiderstand und Q ist das konstante Phasenelement.

Die Auswertung lieferte im gezeigten Beispiel die folgenden Ergebnisse:

Tabelle 8: Ergebnisse der Auswertung des Nyquist-Plots der unorientierten Probe von LiI[O4C12Tri] in der Col_h Phase bei 170°C.

RO [Ω]	Rs [k Ω]	t	Q [pF]
21	214	0.95	170

Der Widerstand RO , welcher auf die Kontaktierung zurückzuführen ist, ist mit 21 Ω sehr klein. Das konstante Phasenelement Q verhält sich mit dem Exponenten $t = 0.95$ nahezu wie eine reine Kapazität. Der Probenwiderstand von $Rs = 214$ k Ω konnte nun verwendet werden, um die spezifische Leitfähigkeit zu bestimmen.

Hierfür wurde die Kamm-Elektrode jeweils vor der Messung der flüssigkristallinen Kronenether mit KCl-Lösung bekannter spezifischer Leitfähigkeit kalibriert (siehe Kapitel 3.4.5). Mit einer Zellkonstante von $A = 0.0055$ cm⁻¹ konnte die spezifische ionische Leitfähigkeit der Col_h Phase von LiI[O4C12Tri] bei 170°C nach Gleichung (24) zu $\sigma_{\text{ion}} = 2.6 \cdot 10^{-8}$ S cm⁻¹ bestimmt werden. Alle folgenden Messungen wurden analog durchgeführt.

Bei sehr geringen Frequenzen war zum Teil bei erhöhten Temperaturen der Ansatz eines zweiten Halbkreises zu sehen. Bei Impedanzmessungen in Lösung kommt es bei kleinen Frequenzen zur Ausbildung von elektrolytischen Doppelschichten an der Elektrodenoberfläche. Finden an der Grenzfläche Elektrodenreaktionen statt, so kommt es innerhalb der Doppelschicht zur Diffusion der reagierenden Spezies. Dies würde zu einem charakteristischen konstanten Phasenwinkel von exakt 45° führen und kann durch die sogenannte Warburg-Impedanz beschrieben werden.¹¹⁴ Eine weitere Möglichkeit wäre der Beitrag eines weiteren Transportprozesses, welcher beispielsweise durch die Migration der Ionen über Domänengrenzen hinweg beschrieben werden könnte. Bei ausreichend großem Unterschied der Kapazität des Prozesses würde ein weiterer Halbkreis bei niedrigen Frequenzen im Nyquist-Plot entstehen. In Festkörpern ist der starke Einfluss von Korngrenzen auf den Transport von Ladungsträgern bereits oft nachgewiesen worden (z. B.⁷⁷). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Interpretation des Verlaufs der Messwerte bei kleinen Frequenzen nicht weiter vertieft.

Hauptziel der Impedanzmessungen war es, die Komplexe der flüssigkristallinen Kronenether auf die Existenz von Kanälen für schnellen Kationentransport im Kolumneninnern zu untersuchen. Hierfür war es essentiell, Messungen an makroskopisch orientierten Filmen durchzuführen.

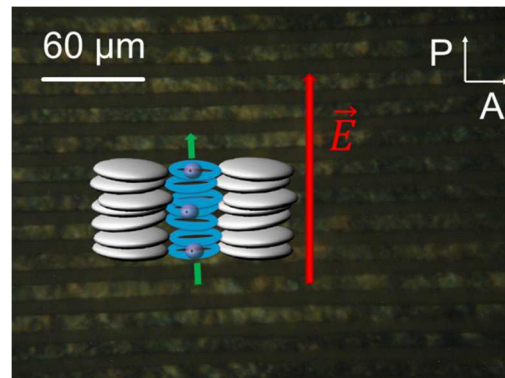
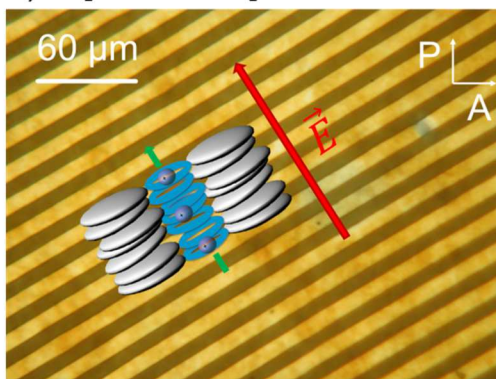
Es bestand auch hier die Möglichkeit, den Flüssigkristall direkt in der kolumnaren Phase durch mechanisches Scheren makroskopisch planar zu orientieren. Die Kronenetherkomplexe wiesen im Vergleich zu den unkomplexierten Substanzen eine stark erhöhte Viskosität auf, trotzdem konnte die planare Orientierung einfach über den gesamten Elektrodenbereich durch Scheren erreicht werden. Da es für die Orientierung nicht nötig war, den Flüssigkristall über den Klärpunkt hinaus zu erhitzen (vgl. Photoleitfähigkeit in Flüssigkristallzellen), konnten alle diejenigen Substanzen vermessen werden, welche keine Abscheidung des Salzes bereits in der Flüssigkristallphase zeigen. Da dies jedoch bei der Verwendung der kleinen Anionen Fluorid, Chlorid und Bromid der Fall war, blieben für die Untersuchung nur die KI-, KSCN- und KBF₄-Komplexe der 18-Krone-6-Derivate und die LiI-Komplexe der

12-Krone-4-Derivate. Um den größtmöglichen Bereich hinsichtlich der wichtigsten Molekülparameter abzudecken, wurde neben den verschiedenen Anionen und den verschieden großen Kronenethern ebenfalls Derivate mit verschiedenen langen Seitenketten (C12 und C9) für die Untersuchungen ausgewählt. Die untersuchten Mesogene sind in Abbildung 18 gezeigt.

Es sollte die ionische Leitfähigkeit parallel und senkrecht zu den Kolonnen in der kolumnaren Phase ermittelt werden. Hierfür mussten zwei Proben präpariert werden, bei welchen die Kolonnen im einen Fall parallel und im anderen Fall senkrecht zu den Fingern der Kamm-Elektroden ausgerichtet wurden. Im Folgenden sind die Präparation und die Messung orientierter Filme am Beispiel von KI[O6C12Tri] dargestellt.

Abbildung 131 zeigt die beiden präparierten Filme mit Ausrichtung der Kolonnen parallel (a) und senkrecht (b) zum elektrischen Feld. Die Qualität der einheitlichen Orientierung der Kolonnen über den gesamten Elektrodenbereich war in beiden Fällen sehr hoch.

a) KI[O6C12Tri] Kolonnen $\parallel \vec{E}$



b) KI[O6C12Tri] Kolonnen $\perp \vec{E}$

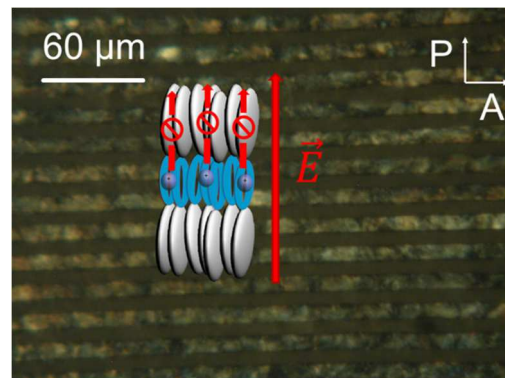
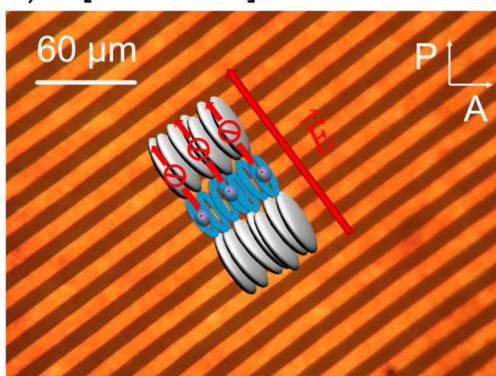


Abbildung 131: Hell und Dunkelstellung der durch Scheren orientierten Filme von KI[O6C12Tri] auf der kammartigen Platinelektrodenstruktur zwischen gekreuzten Polarisatoren in Reflexion. In a) wurden die Kolonnen parallel zum elektrischen Feld, in b) dagegen senkrecht dazu ausgerichtet (schematisch angedeutet).

Durch das Scheren der Filme waren diese wesentlich dünner als die der unorientierten Proben. Über die Interferenzfarbe in polarisiertem Licht und den Vergleich mit Proben bekannter Dicke in Flüssigkristallzellen konnte die Filmdicke auf etwa $5 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Um zu gewährleisten, dass das Streufeld der Kamm-Elektroden vollständig innerhalb des Films verläuft, ist eine Mindestdicke von $10 \mu\text{m}$ nötig (vgl. Abbildung 44). Allerdings verlaufen bei einer Filmdicke von $5 \mu\text{m}$ noch etwa 80% der elektrischen Feldlinien im Film. Weiterhin war die Dicke der Filme in etwa vergleichbar (siehe Farbe, gelb bzw. orange). Der Vergleich der Messergebnisse wurde demnach als gerechtfertigt angesehen.

Beide Filme wurden in der Col_r Phase (*p2gg*) zwischen 120 und 155°C vermessen. Die Impedanzspektren waren in allen Fällen sehr ähnlich und die Auswertung der Nyquist-Plots konnte analog zum oben gezeigten Beispiel durchgeführt werden. Abbildung 132 zeigt die spezifische ionische Gleichstromleitfähigkeit σ_{ion} in Abhängigkeit der Temperatur in einer Arrhenius-Auftragung.

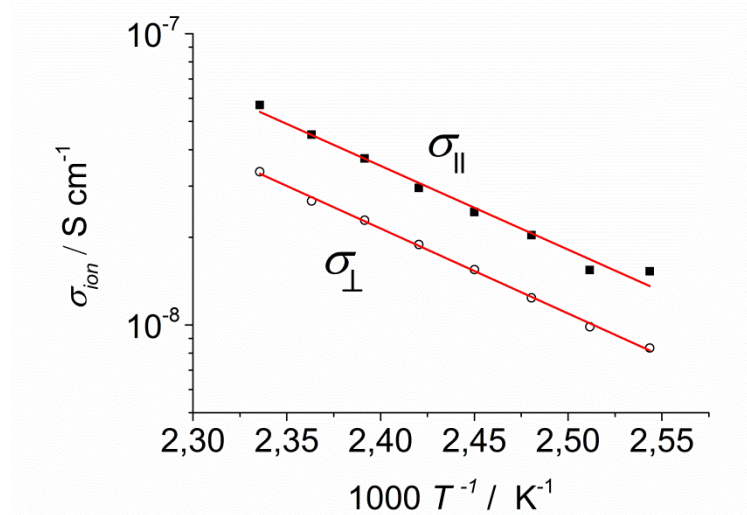


Abbildung 132: Arrhenius-Auftragung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit parallel σ_{\parallel} (■) und senkrecht σ_{\perp} (○) zu den Kolumnen in der kolumnaren Phase von KI[O6C12Tri].

Es ist klar zu erkennen, dass die Leitfähigkeit generell sehr gering ist. Weiterhin ist die Leitfähigkeit parallel zu den Kolumnen nur unwesentlich höher als senkrecht dazu. Die Anisotropie ist über den gesamten Temperaturbereich nur etwa $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1.7$. Die Aktivierungsenergien für beide Transportrichtungen sind mit 0.6 eV ebenfalls identisch.

Sollten eindimensionale Kanäle für den schnellen Transport der koordinierten Kationen im Inneren der Kolumnen existieren, so müsste die ionische Leitfähigkeit parallel zu den Kolumnen weitaus höher sein als senkrecht zu den Kolumnen. Im parallelen Fall wandern die Kationen ohne größere Hindernisse durch die Röhrenstruktur der gestapelten Kronenether. Die Migration senkrecht zu den Kolumnen dagegen sollte stark erschwert sein, da die Kationen hierfür das Kolumnenzentrum verlassen müssen (vgl. schematische Andeutung in Abbildung 131). Da die Anionen nicht koordiniert werden, sollten sie sich eher in der Peripherie zwischen den Seitenketten aufhalten. Die Migration durch die Seitenketten ist demnach sowohl parallel als auch senkrecht zu den Kolumnen möglich. Für flüssigkristalline Substanzen mit Kanälen für schnellen Ionentransport ist die Anisotropie in der Regel im Bereich von 10 oder sogar 100 (vgl. Abbildung 16).^{63,65,66} Die hier gemessene Anisotropie von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1.7$ liegt eher in der Größenordnung der Ionenmigration in einem gewöhnlichen nematischen Flüssigkristall. Abbildung 133 zeigt die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit parallel (σ_{\parallel}) und senkrecht (σ_{\perp}) zum Direktor in der nematischen (N) und in den smektischen Phasen (S_A = smektisch A und S_B = smektisch B) eines calamitischen Flüssigkristalls.¹¹⁵ Die Anisotropie der ionischen Leitfähigkeit wird hier im Wesentlichen durch die Anisotropie der Viskosität bestimmt.

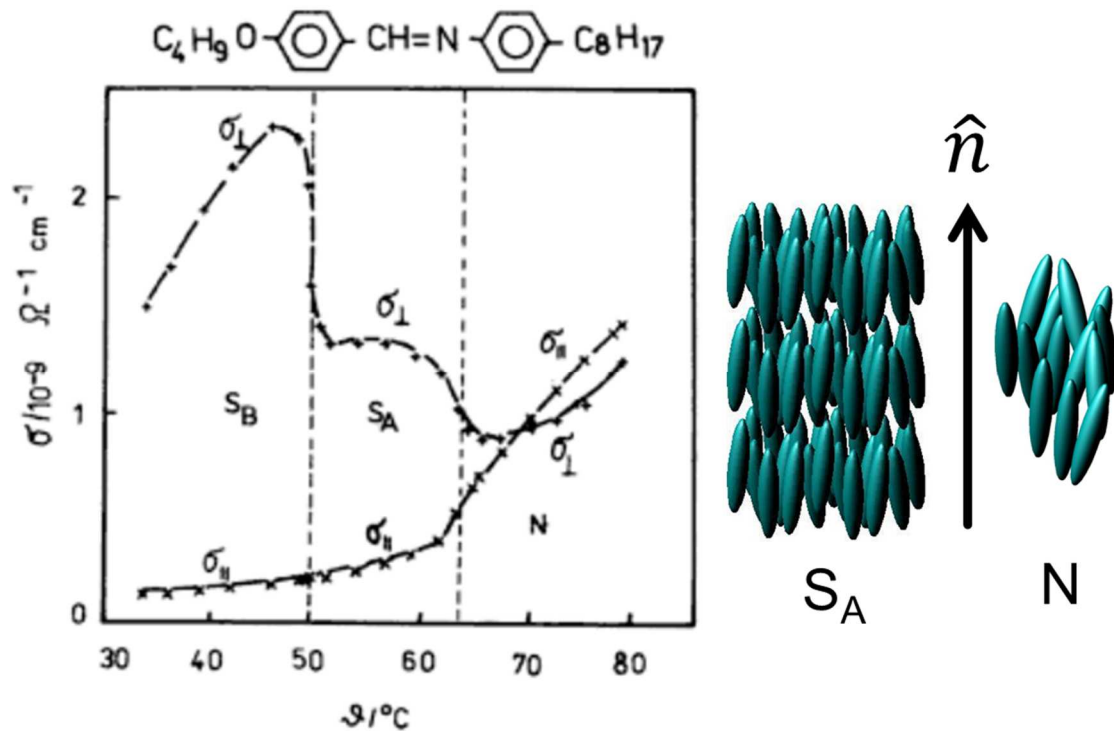


Abbildung 133: Ionische Leitfähigkeit parallel ($\sigma_{||}$) und senkrecht (σ_{\perp}) zum Direktor \hat{n} in der nematischen (N) und in den smektischen Phasen (S_A = smektisch A, S_B = smektisch B) des oben gezeigten calamitischen Flüssigkristalls in Abhängigkeit der Temperatur v .¹¹⁵

Die Schichtstruktur der smektischen Phasen bewirkt erhöhte Leitfähigkeit senkrecht zum Direktor. Die Anisotropie beträgt etwa $\sigma_{\perp}/\sigma_{||} \approx 4$ in der S_A Phase bei 55°C . Die Schichten wirken als Barrieren für die Migration der Ionen. In der nematischen Phase geht die Schichtstruktur verloren. Die stäbchenförmigen Moleküle sind, ähnlich wie die Kolumnen in kolumnaren Phasen, mit ihren Längsachsen parallel zum Direktor ausgerichtet. Die Leitfähigkeit ist nun senkrecht zum Direktor leicht erniedrigt, die Anisotropie beträgt allerdings nur etwa $\sigma_{||}/\sigma_{\perp} \approx 1.3$ bei 75°C .¹¹⁵

Da die Orientierung der Kolumnen keinen maßgeblichen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass keine Kationenkanäle in der kolumnaren Phase von KI[O6C12Tri] existieren. Ähnliche Ergebnisse bezüglich der Orientierung wurden für alle weiteren vermessenen Substanzen ebenfalls erhalten. Es ist daher davon auszugehen, dass die zentralen Kationen durch die Kronenether so stark gebunden werden, dass der Übergang eines Ions zum nächsten Nachbarn innerhalb der Kolumne nur sehr langsam stattfindet. Wird von fest gebundenen Kationen ausgegangen, ist das gesamte Mesogen als Molekülkation zu betrachten. Da die Moleküle innerhalb der Kolumne fließfähig sind, sollte auch die Bewegung des gesamten Moleküls zur Leitfähigkeit beitragen. Insgesamt scheint die ionische Leitfähigkeit jedoch im Wesentlichen durch die unkoordinierten Anionen bestimmt zu werden.

Weiterhin wurden die Flüssigkristallphasen der Kaliumkomplexe von O6C12Tri mit verschiedenen Anionen (Γ , SCN^- und BF_4^-) vermessen. Da die makroskopische Orientierung der Kolumnen im Film keine maßgebliche Auswirkung auf die Leitfähigkeit zeigt, wurden für die folgenden Messungen unorientierte Filme mit erhöhter Dicke ($> 10 \mu\text{m}$) verwendet. Abbildung 134 zeigt die Nyquist-Plots (a) und den Betrag der Impedanz $|Z|(\omega)$ (b) in der kolumnaren Phase bei 140°C für die drei verschiedenen Komplexe im Vergleich.

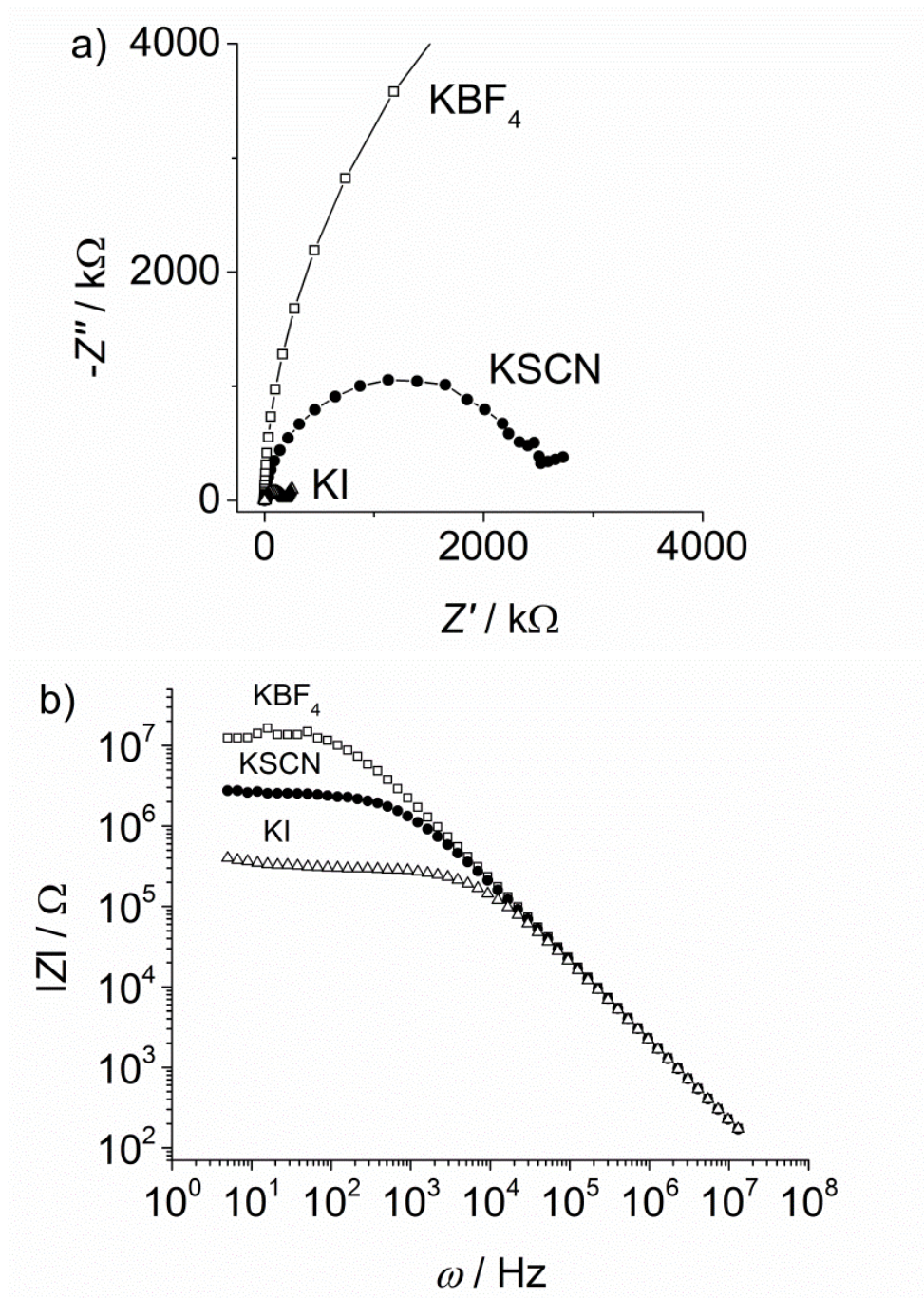


Abbildung 134: Vergleich der Nyquist-Plots (a) und des Betrags der Impedanz $|Z|(\omega)$ (b) der unorientierten Proben von $KI[O6C12Tri]$ (Δ), $KSCN[O6C12Tri]$ (\bullet) und $KBF_4[O6C12Tri]$ (\square) in der kolumnaren Phase bei 140°C .

Es ist klar zu sehen, dass das Anion einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit der Komplexe besitzt.

Es wurden wieder Messungen in Abhängigkeit der Temperatur in den kolumnaren Phasen der verschiedenen Kaliumkomplexe durchgeführt. Abbildung 135 zeigt die spezifische ionische Leitfähigkeit der drei Komplexe von $O6C12Tri$ in Abhängigkeit der Temperatur. Da die Schmelzpunkte der verschiedenen Komplexe mit 125°C für KI , 125°C für KBF_4 und 110°C für $KSCN[O6C12Tri]$ in einem ähnlichen Bereich anzusiedeln sind, kann der Vergleich der Messergebnisse als gerechtfertigt angesehen werden.

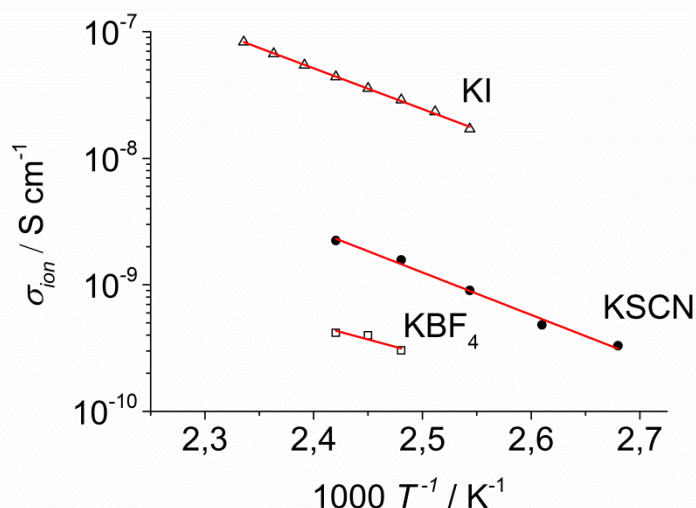


Abbildung 135: Arrhenius-Auftragung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von KI[O6C12Tri] (Δ), KSCN[O6C12Tri] (●) und KBF₄[O6C12Tri] (□).

KI[O6C12Tri] zeigt mit $4 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ bei 140°C eine um Faktor 20 höhere Leitfähigkeit als KSCN[O6C12Tri] mit $2 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. Die Leitfähigkeit von KBF₄[O6C12Tri] ist mit $4 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ sogar um den Faktor 100 niedriger als die des KI-Komplexes. Die starke Abhängigkeit vom verwendeten Anion bestätigt erneut den verschwindend geringen Beitrag der koordinierten Kationen zum Ladungstransport.

Ein Faktor, der die Beweglichkeit der Anionen in den drei Kaliumkomplexen maßgeblich beeinflussen könnte, ist die Viskosität (siehe Gleichung (26)); hier konnten allerdings zwischen den drei Derivaten keine merklichen Unterschiede festgestellt werden. Eine exakte Messung der Viskosität der Substanzen war nicht möglich, da keine ausreichenden Mengen zur Verfügung standen. Weiterhin hat die Größe des wandernden Ions starken Einfluss. Iodid und Tetrafluorborat haben einen vergleichbaren Ionenradius von 2.28 und 2.18 Å, Thiocyanat ist dagegen als Hantel mit einer Breite von 1.42 Å und einer Länge von 4.77 Å zu sehen.^{116–118} Der Unterschied zwischen Iodid und Thiocyanat könnte daher teilweise durch den Größenunterschied begründet werden. Die Fähigkeit des Thiocyanatanions, als verbrückender Ligand zu fungieren, könnte ebenfalls ein wichtiger Faktor sein.^{59,62} Durch die Koordination an zwei Kaliumionen könnte das Thiocyanatanion fest in die Struktur eingebunden vorliegen, wodurch seine Beweglichkeit drastisch sinken würde. Die wesentlich niedrigere Leitfähigkeit des KBF₄-Komplexes dagegen könnte einen anderen Ursprung haben. Das weniger polarisierbare BF₄⁻ Anion könnte ebenso wie Fluorid oder Chlorid eine geringere Löslichkeit in O6C12Tri aufweisen, wodurch eine verstärkte Abscheidung des Kaliumsalzes auftritt. Dies würde zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration und damit zu niedrigerer Leitfähigkeit führen.

Da der Transport dennoch im Wesentlichen durch die ungebundenen Anionen dominiert zu werden scheint, wurden weitere Experimente durchgeführt, welche Aufschluss über den Mechanismus der Anionenmigration liefern sollten.

Es ist anzunehmen, dass die Anionen (eventuell mit Ausnahme des Thiocyanats) eher im mehr oder weniger amorphen Bereich der Seitenketten der kolumnaren Phasen lokalisiert und daher sowohl parallel, als auch senkrecht zu den Kolumnen beweglich sind. Die lokale Viskosität im Bereich der Seitenketten sollte sich durch Variation der Kettenlänge beeinflussen lassen. Eine Verlängerung der Alkylketten könnte die Viskosität lokal zwischen den Kolumnen herabsetzen. Falls die Migration der Anionen tatsächlich in diesem Bereich

stattfände, würde dies zu einer Steigerung der Anionenbeweglichkeit führen. (siehe Gleichung (26)). Einen ähnlichen Effekt sollte die Größe der zentralen Kronenether-Einheit zeigen. Für die anstehenden Messungen wurden daher Komplexe mit einheitlichem Anion (Iodid), aber verschiedener Kronenethergröße (18-Krone-6 und 12-Krone-4) und Seitenkettenlänge (C9-C12) verwendet. Es wurden unorientierte dicke Filme ($> 10\mu\text{m}$) temperaturabhängig in den kolumnaren Phasen vermessen. Abbildung 136 zeigt die ionische Leitfähigkeit unorientierter Filme von $\text{Li}[\text{O4C9Tri}]$, $\text{Li}[\text{O4C12Tri}]$, $\text{KI}[\text{O6C9Tri}]$ und $\text{KI}[\text{O6C12Tri}]$ im Vergleich.

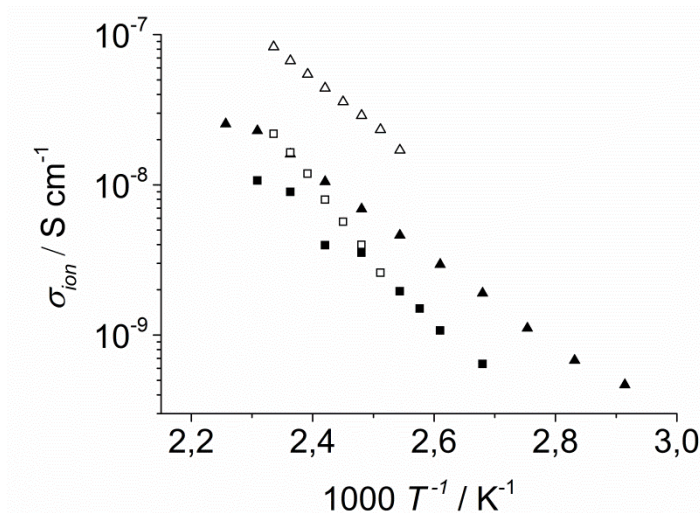


Abbildung 136: Arrhenius-Auftragung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von $\text{Li}[\text{O4C9Tri}]$ (■), $\text{Li}[\text{O4C12Tri}]$ (▲), $\text{KI}[\text{O6C9Tri}]$ (□) und $\text{KI}[\text{O6C12Tri}]$ (△). Die beiden Substanzpaare (ausgefüllte und nichtausgefüllte Symbole) besitzen die gleiche Art von Ionenpaaren, unterscheiden sich jedoch in der Länge der Seitenketten.

Werden die Paare einer homologen Reihe verglichen, bei welchen sich ausschließlich die Länge der Seitenketten unterscheidet, so ist klar zu erkennen, dass die Derivate mit C12 Seitenketten (▲ und △) eine höhere Leitfähigkeit aufweisen als die mit C9 Seitenketten (■ und □). Beim Vergleich des Lithium-Komplexes des 12-Krone-4-Derivats mit dem Kalium-Komplex des 18-Krone-6-Derivats bei jeweils identischer Länge der Seitenketten zeigt stets das Derivat mit größerem Kronenether (18-Krone-6) die höhere Leitfähigkeit.

Die Beweglichkeit der Anionen kann durch längere Seitenketten gesteigert werden. Da der Transport der Kationen im Kolumnenzentrum kaum von den Seitenketten beeinflusst werden sollte, ist dies ein Hinweis darauf, dass die Anionen tatsächlich bevorzugt im Bereich der Seitenketten lokalisiert sind.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Anionen einen wesentlich größeren Anteil zur ionischen Leitfähigkeit der kolumnaren Phasen der Komplexe beitragen als die Kationen. Die Messung der makroskopisch orientierten Filme zeigte eine Anisotropie der Leitfähigkeit in der kolumnaren Phase von $\text{KI}[\text{O6C12Tri}]$ von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1.7$. Da die Migration der Anionen durch die Seitenketten wohl allein durch die strukturelle Anisotropie des Flüssigkristalls beeinflusst wird (Abbildung 133), kann die Richtungsabhängigkeit des Transports wie folgt erklärt werden: Die Seitenketten stehen bei diskotischen Materialien im Mittel senkrecht zur Kolumnenachse und füllen so den Raum zwischen den einzelnen Kolumnen aus. Die lokale Viskositätsanisotropie der Seitenketten in der Umgebung eines Anions in der kolumnaren Phase sollte den Transport senkrecht zu den Kolumnen daher begünstigen, da das Anion parallel zu den Seitenketten (Pfad A) bewegt wird (Abbildung 137 a).

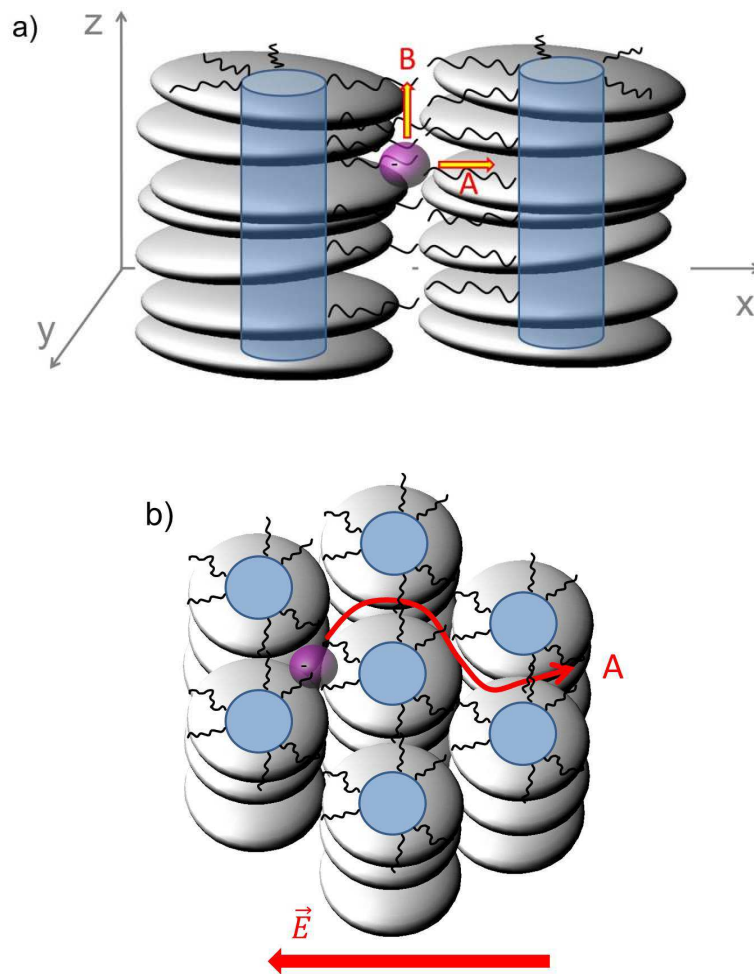


Abbildung 137: Lokale Anisotropie der Seitenketten zwischen zwei Kolonnen (a). Pfad A verläuft parallel zu den Ketten, Pfad B dagegen senkrecht. In b) ist Pfad A in der Draufsicht auf die 2D-Gitterebene gezeigt. Die Kolonnenkerne stellen Hindernisse bei der Migration im elektrischen Feld dar.

Allerdings dürfen die gestapelten Kolonnenzentren mit den koordinierten Kationen nicht vernachlässigt werden (Abbildung 137 b), da sie für den Transport als undurchdringliche positiv geladene Barrieren wirken. Bei der Migration des Anions zwischen zwei Kolonnen hindurch verlaufen die Seitenketten daher senkrecht zur Transportrichtung, wodurch das Anion erhöhte Viskosität spürt. Bei der Bewegung parallel zu den Kolonnen (Pfad B) verlaufen die Seitenketten ebenfalls senkrecht zur Transportrichtung, allerdings wandert das Anion hier auch parallel zu den Kolonnenzentren, wodurch Kollisionen ausgeschlossen werden können. Diese Überlegung könnte die erhöhte Leitfähigkeit der Anionen parallel zu den Kolonnen erklären. Das Ergebnis steht in gutem Einklang mit der Anisotropie der ionischen Leitfähigkeit in einem nematischen Flüssigkristall (vgl. Abbildung 133).

Um einen Vergleich zwischen elektronischem und ionischem Transport herzustellen, wurde eine Abschätzung der Anionenbeweglichkeit μ_{Anion} vorgenommen.

Für die spezifische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen gilt:

$$\sigma = \Lambda_m c, \quad (28)$$

wobei Λ_m der molaren Leitfähigkeit und c der Konzentration entspricht. Die molare Leitfähigkeit setzt sich aus Beiträgen der Kationen und Anionen zusammen.

$$\Lambda_m = z_+ v_+ F \mu_+ + |z_-| v_- F \mu_- \quad (29)$$

Hier gibt $z_+ v_+$ die elektrochemische Wertigkeit der Kationen und $|z_-| v_-$ die der Anionen an. F ist die Faraday-Konstante, und μ_+ sowie μ_- entsprechen der Beweglichkeit der Kationen und Anionen. Für alle hier verwendeten Salze gilt für die elektrochemische Wertigkeit der Ionen:

$$z_+ v_+ = |z_-| v_- = 1 \quad (30)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (30) und (29) in Gleichung (28) ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit der folgende Ausdruck:

$$\sigma = cF(\mu_+ + \mu_-) \quad (31)$$

Unter der Annahme, dass die Kationen durch feste Koordination immobilisiert vorliegen, ($\mu_+ = 0$) kann die Beweglichkeit der Anionen über

$$\mu_- = \frac{\sigma}{Fc} \quad (32)$$

berechnet werden. Da pro Mesogen genau ein Ionenpaar koordiniert wird, kann die Ladungsträgerkonzentration über die Dichte des Mesogens pro Volumeneinheit in der Phase abgeschätzt werden.

$$\mu_- = \frac{\sigma M}{F \rho} \quad (33)$$

Eine exakte Dichtemessung wurde zwar nicht durchgeführt, aber die kristallographische Dichte von aromatisch substituierten Kronenethern beträgt etwa 1.3 g cm^{-3} ¹¹⁰⁻¹¹³. Durch die Koordination von Ionen steigt die Dichte an. Durch die Substitution der flüssigkristallinen Kronenether mit langen Alkylketten sollte die Dichte wiederum etwas fallen (Dichte von n-Dodecan 0.75 g cm^{-3}). Also sollte der Wert von 1.3 g cm^{-3} für die Dichte der Flüssigkristallphasen der Komplexe in etwa angemessen sein. Die unter diesen Annahmen bestimmten Werte für die Beweglichkeit der Anionen bei 140°C sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Berechnete Beweglichkeit für die Anionen in den kolumnar rechtwinkligen Phasen von KI[O6C12Tri] KSCN[O6C12Tri] und KBF₄[O6C12Tri] bei 140°C für eine abgeschätzte Dichte der Phasen von 1.3 g cm⁻³.

	Phasen- struktur	σ [S cm ⁻¹]	M [g mol ⁻¹]	μ_{Anion} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
KI[O6C12Tri]	Col _r (<i>p2mg</i>)	2.0·10 ⁻⁸	2301.30	3.6·10 ⁻¹⁰
KSCN[O6C12Tri]	Col _r (<i>p2gg</i>)	2.2·10 ⁻⁹	2232.48	4.0·10 ⁻¹¹
KBF ₄ [O6C12Tri]	Col _r (<i>p2mg</i>)	4.2·10 ⁻¹⁰	2261.21	7.5·10 ⁻¹²

Die Beweglichkeit liegt sogar für das Iodidanion etwa vier Größenordnungen unterhalb der Lochbeweglichkeit im unkomplexierten O6C12Tri (siehe Kapitel 5.2.3). Die Migration der Anionen ist also erwartungsgemäß wesentlich langsamer als der Transport von Löchern entlang der gestapelten Triphenylene in den kolumnaren Phasen der flüssigkristallinen Kronenether.

Wie auch bei gängigen organischen Lösungsmitteln beobachtet werden kann, ist es möglich, Salze mit großen, polarisierbaren Anionen (Iodid, Thiocyanat usw.) zu einem gewissen Anteil zu lösen, während das zugehörige Kation hier zusätzlich selektiv vom Kronenether koordiniert wird. Die Anionen sind im Vergleich zu den Kationen durch die fehlende Koordination wesentlich beweglicher.

5.6 Diskussion

Die Koordination von Kalium- bzw. Lithiumsalzen mit weichen, polarisierbaren Anionen wie Iodid oder Thiocyanat führt zu einer starken Verbreiterung der kolumnaren Flüssigkristallphasen. Ein entscheidendes Problem besteht in der Löslichkeit der Salze in der flüssigkristallinen und der isotropen Phase der Kronenether bei erhöhter Temperatur.

Durch die Strukturuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass sowohl die LiI-Komplexe der 12-Krone-4-Derivate als auch die KI- und KSCN-Komplexe der nicht-gewinkelten 18-Krone-6-Derivate grundlegend ähnliche ebene kristallographische Gruppen aufweisen wie die jeweiligen unkomplexierten Derivate (Col_{ho} bzw. Col_r). Für ein ausgewähltes Beispiel der KSCN-Komplexe (KSCN[O6C11Tri]) konnte neben der bereits bekannten breiten Col_r Phase mit *p2gg* Symmetrie noch eine Col_r Hochtemperaturphase mit *p2mg* Symmetrie gefunden werden. Allgemein konnte in den untersuchten Ionenkomplexen eine Erhöhung der intrakolumnaren Ordnung der Flüssigkristallphasen festgestellt werden. Beim Vergleich des Stapelabstandes der Triphenylene in KSCN[O6C12Tri] und O6C12Tri wurde eine Verkürzung von 3.92 Å auf 3.82 Å beobachtet. Die Koordination von Salzen bewirkt eine Unterdrückung der Kristallisation, was allgemein zur Ausbildung von glasartigen Strukturen führt.

Die Photoleitfähigkeit der Komplexe konnte gut mit den strukturellen Beobachtungen in Einklang gebracht werden. KSCN[O6C12Tri] zeigt aufgrund der höheren Ordnung und des kürzeren Stapelabstandes der Triphenylene erhöhte Photoleitfähigkeit im Vergleich zu O6C12Tri. Der glasartige Festkörper von KSCN[O6C12Tri] ist dagegen im Vergleich zum kristallinen Festkörper von O6C12Tri vollständig isolierend.

Die Ergebnisse der letzten Abschnitte sind in Abbildung 138 schematisch zusammengefasst.

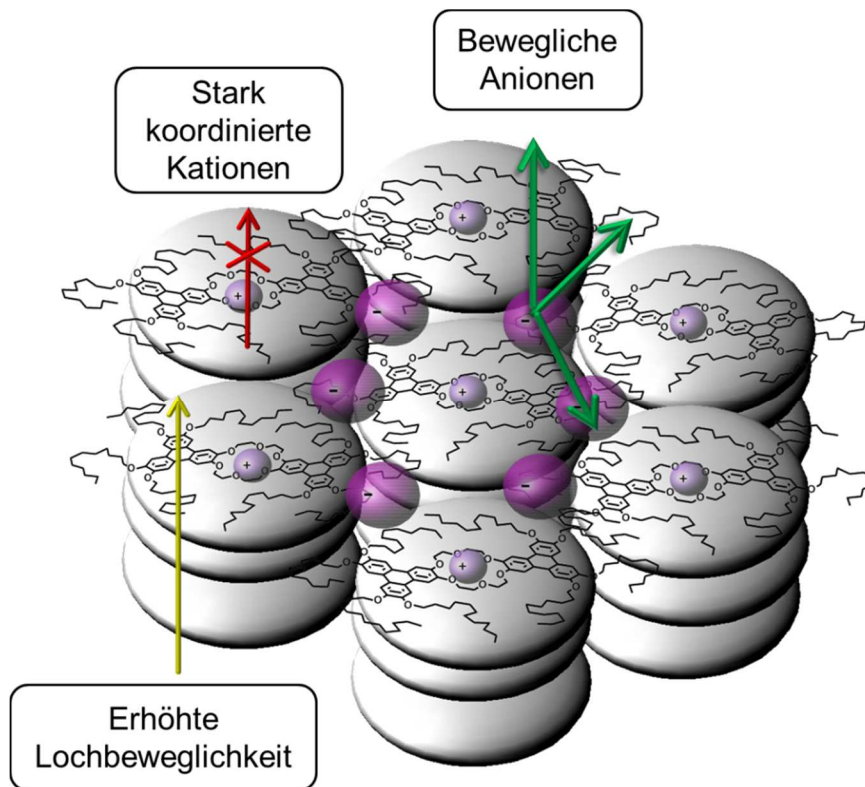


Abbildung 138: Schematische Zusammenfassung der Untersuchungen an Ionenkomplexen der zweikernigen flüssigkristallinen Kronenether. Die erhöhte intrakolumnare Ordnung bewirkt eine Erhöhung der Photoleitfähigkeit entlang der gestapelten Triphenylen-Einheiten. Ein schneller Kationentransport im Inneren der Kolumnen kann aufgrund der festen Koordination ausgeschlossen werden. Die ionische Leitfähigkeit wird praktisch ausschließlich durch die Migration der Anionen durch die Seitenketten bestimmt und weist nur geringe Anisotropie auf.

Die Migration der Anionen in den kolumnaren Phasen zeigt hinsichtlich der Beweglichkeit parallel und senkrecht zu den Kolumnen eine Anisotropie von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1.7$ in KI[O6C12Tri]. Es besteht eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Anionensorte mit dem Trend $\Gamma^- > \text{SCN}^- > \text{BF}_4^-$. Die Leitfähigkeit kann allgemein durch lange Seitenketten und große Kronenether-Einheit gesteigert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse kann die Existenz von Kanälen für schnellen Kationentransport im Inneren der Kolumnen ausgeschlossen werden. Vielmehr sind die Systeme als unterschiedlich viskose anisotrope Lösungsmittel zu sehen, in welchen sich hauptsächlich die Anionen durch die Seitenketten bewegen können. Die Beweglichkeit der Anionen in KI[O6C12Tri] ist im Vergleich mit der Lochbeweglichkeit im unkomplexierten Wirtsmaterial O6C12Tri um einen Faktor von 10^4 niedriger.

6 Zusammenfassung

Kolumnare Mesophasen aromatischer Mesogene besitzen aufgrund signifikanter Überlappung der π -Grenzorbitale benachbarter Moleküle die Eigenschaft, Elektronen bzw. Löcher entlang der Kolumnen quasi eindimensional zu transportieren, was sie zu fließfähigen, organischen Halbleitermaterialien macht.⁴ Die nahezu unbegrenzte Möglichkeit, durch gezielte organische Synthese die diskotischen Mesogene kostengünstig maßzuschneidern, eröffnete seit ihrer Entdeckung ein neues hoch aktives Forschungsgebiet.^{5,28} Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit entlang der Kolumnen ist eines der wichtigsten Kriterien, um in der Anwendung auf dem Gebiet der organischen Elektronik Fuß fassen zu können. Eingehende experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigen, dass der Ladungstransport stark von der intrakolumnaren Packung der Mesogene abhängt. Neben dem Stapelabstand der Aromaten ist die räumliche Orientierung der π -Grenzorbitale der ausschlaggebende Faktor.³² Beide Parameter können direkt durch die Mesogenstruktur gesteuert werden. Trotz der intensiven Forschung auf diesem Gebiet ist das gezielte Design von Mesogenen mit den gewünschten Eigenschaften immer noch eine große Herausforderung.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Ladungstransport in neuen flüssigkristallinen Kronenethern. Die Substanzen wurden von M. Kaller in der Arbeitsgruppe von Prof. Laschat an der Universität Stuttgart synthetisiert.⁵⁸⁻⁶¹ Eine zentrale Kronenether-Einheit ist hier an zwei aromatische Triphenylene gebunden, die beiden Aromaten tragen wiederum lange gesättigte Alkoxy-Seitenketten.

Es wurde eine Reihe von Verbindungen für systematische Untersuchungen gezielt ausgewählt. Ohne die für den Ladungstransport verantwortlichen Triphenylene direkt zu verändern, lässt sich durch Vergrößerung der zentralen Kronenether-Einheit die molekulare Flexibilität erhöhen. Durch Variation der relativen Positionierung der Triphenylene am Kronenether können geradlinige Mesogene mit höherer und gewinkelte mit niedrigerer Symmetrie erhalten werden. Weiterhin besitzt der zentrale Kronenether die Fähigkeit, spezifisch Kationen zu koordinieren. In allen Fällen kann zusätzlich die Länge der Seitenketten verändert werden.

Sowohl die kolumnaren Flüssigkristallphasen als auch die Festkörperphasen der verschiedenen flüssigkristallinen Kronenether-Derivate wurden hinsichtlich der inter- und intrakolumnare Ordnung röntgenographisch untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Triphenylene in den kolumnaren Phasen in einem mittleren Abstand von 3.7 - 3.9 Å übereinander angeordnet sind.

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Phasen wurde ein Aufbau zur Messung der Photoleitfähigkeit erstellt. Durch die Messung der Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur konnte gezeigt werden, dass die flüssigkristallinen Kronenether in den kolumnaren Phasen halbleitende Eigenschaften besitzen.

Die Lochbeweglichkeit wurde im organischen Feldeffekttransistor an durch Scheren makroskopisch orientierten Filmen sowohl parallel als auch senkrecht zu den Kolumnen gemessen. Anhand der starken Anisotropie von $\mu_{\parallel} / \mu_{\perp} \approx 1000$ konnte gezeigt werden, dass es sich um eindimensionalen Transport entlang der gestapelten Triphenylene handelt. Die Lochbeweglichkeit parallel zu den Kolumnen wurde für alle Phasen der flüssigkristallinen Kronenether ermittelt und mit Referenzsubstanzen aus der HAT-Familie (Hexakis(alkyloxy)triphenylen) verglichen.

Obwohl eine gewinkelte Verbrückung der beiden Triphenylen-Einheiten zu einer starken Verbreiterung der kolumnaren Phase von 12 K beim nicht-gewinkelten, auf 58 K beim gewinkelten 18-Krone-6-Derivat führt, wird die intrakolumnare Ordnung herabgesetzt. Die Lochbeweglichkeit fällt hierdurch unerwartet stark von $\mu_{h, \text{OFET}} = 4 \cdot 10^{-6}$ auf $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wird dagegen eine geradlinige, symmetrische Verbrückung beibehalten und nur die molekulare Flexibilität gesteigert, so führt dies neben einer Veränderung der Symmetrie zu einer starken Beeinträchtigung der Stabilität der kolumnaren Phase. Die 88 K breite Col_{ho} Phase des 12-Krone-4-Derivats steht hier der nur 12 K breiten Col_r Phase des 18-Krone-6-Derivats gegenüber. Die Lochbeweglichkeit ist allerdings nahezu identisch. Durch Verkürzung der Seitenketten können für manche Derivate höhergeordnete kolumnar rechtwinklige Phasen induziert werden, welche erhöhte Lochbeweglichkeit von bis zu $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zeigen. Die nicht-gewinkelten Derivate bilden gut leitende kristalline Festkörper ($\mu_{h, \text{OFET}}$ bis zu $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), während die gewinkelten Derivate zu niedergeordneten, isolierenden Gläsern erstarren. Es wurde ein einfaches Modell vorgeschlagen, um die stark erniedrigte Lochbeweglichkeit der gewinkelten Derivate zu erklären.

Ebenfalls untersucht wurden Ionenkomplexe der nicht-gewinkelten Derivate. Neben Struktur und Photoleitfähigkeit wurde die Migration der Ionen in den kolumnaren Phasen mittels Impedanzspektroskopie analysiert.

Durch Röntgenuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Koordination von KI oder KSCN durch das 18-Krone-6-Derivat neben einer extremen Verbreiterung der Phase (12 K vs. 131 K) zu einer Verkürzung des Stapelabstandes der Triphenylene in der kolumnaren Phase von 3.92 auf 3.82 Å führt. Die Verkürzung bewirkt erwartungsgemäß eine Steigerung der Photoleitfähigkeit.

Die ionische Gleichstromleitfähigkeit wurde an durch Scheren makroskopisch orientierten Filmen sowohl parallel als auch senkrecht zu den Spalten gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die kolumnaren Phasen der Komplexe nur geringe ionische Leitfähigkeit von $< 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ aufweisen. Aufgrund der nur sehr schwach ausgeprägten Anisotropie von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1.7$ und der starken Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Sorte der Anionen konnten die Existenz von Kanälen für schnellen Kationentransport im Inneren der Spalten ausgeschlossen werden. Unter der Annahme von immobilisierten koordinierten Kationen konnte die Beweglichkeit der Anionen durch die Seitenketten der kolumnaren Phasen abgeschätzt werden. Für Iodid ist die Beweglichkeit in der kolumnaren Phase des KI-Komplexes des nicht-gewinkelten 18-Krone-6-Derivats mit $\mu_{\text{Anion}} = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ etwa vier Größenordnungen niedriger als die Lochbeweglichkeit mit $\mu_{h, \text{OFET}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der kolumnaren Phase des unkomplexierten Wirtsmaterials.

Zusammenfassend führt die symmetrische Verbrückung der beiden Triphenylene durch eine möglichst kleine Kronenether-Einheit (12-Krone-4) mit möglichst kurzen Seitenketten zu hoher intrakolumnarer Ordnung und damit zu erhöhter Lochbeweglichkeit in der kolumnaren Phase. Die Phasenbreite ist dagegen bei niedersymmetrischer Verbrückung (15-Krone-5) am höchsten. Durch Koordination von Ionen kann die Ordnung und die Lochbeweglichkeit weiter gesteigert werden; die ionische Leitfähigkeit der kolumnaren Phasen der Komplexe ist allerdings niedrig und zeigt nur schwache Anisotropie.

Die Lochbeweglichkeit sowohl in den kolumnaren, als auch in den kristallinen Phasen ist im Vergleich zu anderen kolumnaren Systemen eher gering. Ebenso ist die ionische Leitfähigkeit

nur sehr niedrig und zeigt nahezu keine Anisotropie. Daher sind die flüssigkristallinen Kronenether kaum für die Anwendung geeignet. Allerdings erlauben sie als Modellsysteme einen interessanten Einblick in die Zusammenhänge zwischen Mesogenstruktur und Materialeigenschaften und leisten damit einen großen Beitrag zum Verständnis von mehrkernigen kolumnaren Systemen.

7 Summary

Columnar liquid crystal phases of aromatic mesogens provide the interesting property of quasi one-dimensional transport of electrons or holes along the columnar stacks. This is due to the significant overlap of the π -orbitals of adjacent molecules in the columns. This feature characterizes these materials as fluid organic semiconductors.⁴ The possibility to tailor discotic mesogens by economic organic synthesis on demand opened up a new highly active field of research.^{5,28} High charge carrier mobility along the stacks is essential to gain access to applications in the field of organic electronics. Intensive theoretical and experimental studies revealed that the charge transport strongly depends on the intracolumnar packing of the mesogens. Besides the stacking distance of the aromatic cores the spatial orientation of the frontier orbitals of adjacent molecules is of significant importance.³² Both parameters can be directly controlled by the mesogens' structure. Despite intensive research on this particular sector the specific design of mesogens featuring the desired properties remains very challenging.

The main issue of this thesis is to correlate the mesogens' structure to the structure and the charge transport properties of the columnar phases of new liquid crystalline crown ethers. The substances were synthesized by M. Kaller in Prof. Laschat's group at the University of Stuttgart.⁵⁸⁻⁶¹ Two aromatic triphenylene cores carrying long saturated alkoxy side chains are connected by a central crown ether moiety.

Prior to our systematic studies a specific series of mesogens were selected. Without modifying the triphenylene cores, which are responsible for the transport of the electronic charge carriers, the molecular flexibility can be increased by enlarging the central crown ether unit. By varying the relative attachment position of the triphenylenes at the crown, straight derivatives with higher symmetry and bent derivatives with lower symmetry can be obtained. The central crown exhibits the ability of specific cation coordination. In addition, the length of the side chains can be altered in all of the above cases.

The inter- and intracolumnar structures of the columnar and the solid states of all different liquid crystalline crown ethers were investigated by X-ray diffraction. It could be shown that the triphenylenes are stacked on top of each other with a mean stacking distance of 3.7 - 3.9 Å in the columnar phases.

To investigate the electronic properties of the phases an experiment for photoconductivity measurements was set up. Temperature dependent measurements showed that the columnar liquid crystal phases of all investigated compounds are semiconducting.

The hole mobility parallel and perpendicular to the columns was determined in an organic field effect transistor setup. The macroscopic alignment of the columns was achieved by mechanical shearing. Based on the strong anisotropy of $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} \approx 1000$ it was proved that the charge transport along the stacked triphenylenes can be assumed one dimensional. The hole mobility parallel to the columns in all different phases of the liquid crystalline crown ethers was determined and compared to single-core reference compounds of the HAT (Hexakis(alkyloxy)triphenylen) series.

Although a bent shaped bridging of the two triphenylene cores strongly promotes the width of the columnar phase, increasing from 12 K in the non-bent to a 58 K wide phase in the bent 18-crown-6 derivative, the intracolumnar order decreases. As a consequence the hole mobility

decreases surprisingly strong from $\mu_{h, \text{OFET}} = 4 \cdot 10^{-6}$ to $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. If the molecular flexibility is enhanced by increasing the crown ether size while the straight symmetric bridging is maintained, the width of the columnar phase is heavily reduced and even its symmetry changes. The 88 K wide Col_{ho} phase of the 12-crown-4 derivative faces the only 12 K wide Col_r phase of the 18-crown-6 derivative in this case. The hole mobility in turn is nearly not effected. For some of the compounds the shortening of the side chains induces higher ordered columnar phases which provide increased hole mobility up to $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The non-bent mesogens form semiconducting crystalline solid states ($\mu_{h, \text{OFET}}$ up to $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) while the bent shaped mesogens solidify into insulating glasses of low structural order. To explain the reduction of the hole mobility in the bent derivatives a simple model was devised.

As a further issue, ion complexes of the non-bent mesogens were studied. Besides the investigation of the structure and the photoconductivity the ion migration in the columnar phases was analyzed by impedance spectroscopy.

The coordination of KI or KSCN by the 18-crown-6 derivative leads to an extreme broadening of the liquid crystal phase (12 K vs. 131 K). Furthermore a shortening of the stacking distance of the triphenylene cores from 3.92 to 3.82 Å could be observed by X-ray diffraction. As expected the shorter stacking distance lead to enhanced photoconductivity.

The ionic dc-conductivity parallel and perpendicular to the columns was determined in thin films which were macroscopically aligned by mechanical shearing. The columnar phases of all complexes in general provide only very low ionic conductivity of $< 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Due to the very low anisotropy of the ionic conductivity of only $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1.7$ and the strong dependence on the sort of anions the existence of channels for fast cation transport in the centre of the columns was denied. Assuming immobilized strongly coordinated cations the anion mobility was estimated. With $\mu_{\text{Anion}} = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for iodide in the columnar phase of the KI-complexed straight 18-crown-6 derivative the mobility is about four orders of magnitude lower than the hole mobility of $\mu_{h, \text{OFET}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the columnar phase of the uncomplexed host material.

In conclusion the highest intracolumnar order and thus enhanced hole mobility in the columnar phase can be achieved using mesogens with a small crown ether bridge (12-crown-4) connecting the two triphenylenes preferably with short side chains as symmetric as possible. The phase width in turn is highest for mesogens with lower symmetry (15-crown-5). The order and the hole mobility can be further improved by the coordination of ions. The ionic conductivity in the columnar phases of the complexes and its anisotropy are rather low.

In comparison to other well-known columnar systems the hole mobility in the columnar and crystalline phases of these new materials is very low. The same holds true for the hardly anisotropic ionic conductivity. Therefore, the liquid crystalline crown ethers are not suitable for application. However, as a model system they provide an interesting insight into the interplay between the mesogens' structure and the correlated material properties. These studies strongly contribute to the understanding of multi-core columnar liquid crystals.

8 Literaturverzeichnis

1. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.
2. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 2b, Wiley-VCH (Weinheim), 1998.
3. S. Chandrasekhar, B. Sadashiva, and K. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 471–480.
4. D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 457–460.
5. S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, and M. Tosoni, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 4916–4973.
6. H. Lonsdale, *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd.1, Kynoch Press, 1969.
7. A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.*, 1983, **80**, 149.
8. E. M. Landau, L. D. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Ausg. 8, Bd. V, 1, Akademie-Verlag (Berlin), 1987.
9. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926–952.
10. L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, and Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 423–434.
11. R. Sauer, *Halbleiterphysik: Lehrbuch für Physiker und Ingenieure*, Oldenbourg (München), 2009.
12. C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Aufl. 14, Oldenbourg (München), 2006.
13. E. Kane, *J. Phys. Chem. Solids.*, 1956, **1**, 82–99.
14. E. Kane, *Phys. Rev.*, 1966, **59**, 558–567.
15. www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat, 10.6.2013.
16. M. Shur, M. Hack, and J. G. Shaw, *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**, 3371–3380.
17. H. Gleskova, P. I. Hsu, Z. Xi, J. C. Sturm, Z. Suo, and S. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **338-340**, 732–735.
18. H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2643–2666.

19. Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, and J.-L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 3764–3774.
20. W. Pisula, X. Feng, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3634–3649.
21. N. Boden, R. Bushby, and J. Clements, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 13274–13280.
22. N. Boden, R. Bushby, J. Clements, and B. Movaghar, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 3207–3216.
23. L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie, *Science*, 2001, **293**, 1119–1122.
24. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 365–377.
25. J. C. Scott, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, **21**, 521–531.
26. E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, and A. Wood, *J. Mat. Chem.*, 1995, **5**, 2161–2165.
27. N. Boden, R. J. Bushby, and J. Clements, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5920–5931.
28. S. Sergeyev, W. Pisula, and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902–1929.
29. R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 599–610.
30. E. M. García-Frutos, U. K. Pandey, R. Termine, A. Omenat, J. Barberá, J. L. Serrano, A. Golemme, and B. Gómez-Lor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 7399–7402.
31. V. Lemaire, D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J.-L. Brédas, and J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3271–3279.
32. X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, and K. Müllen, *Nature Materials*, 2009, **8**, 421–426.
33. J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4971–5004.
34. L. A. Haverkate, M. Zbiri, M. R. Johnson, B. Deme, F. M. Mulder, and G. J. Kearley, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 13809–13816.
35. J. G. White, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1398–1408.
36. R. Goddard and M. Haenel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 30–41.
37. A. Klug, *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 165–175.
38. W. Warta and N. Karl, *Phys. Rev. B*, 1985, **32**, 1172–1182.

39. Y. Olivier, L. Muccioli, V. Lemaire, Y. H. Geerts, C. Zannoni, and J. Cornil, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 14102–14111.
40. D. Adam, P. Schuhmacher, and J. Simmerer, *Nature*, 1994, **371**, 141–143.
41. A. Demenev, S. H. Eichhorn, T. Taerum, D. F. Perepichka, S. Patwardhan, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, and R. Klenkner, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1420–1428.
42. H. Iino, J. Hanna, D. Haarer, and R. J. Bushby, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, 430–433.
43. L. Li, Q. Tang, H. Li, W. Hu, X. Yang, Z. Shuai, Y. Liu, and D. Zhu, *P. Appl. Chem.*, 2008, **80**, 2231–2240.
44. O. Bunk, M. M. Nielsen, T. I. Sølling, A. M. Van de Craats, and N. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2252–2258.
45. J.-H. Lee, S.-M. Choi, B. D. Pate, M. H. Chisholm, and Y.-S. Han, *J. Mat. Chem.*, 2006, **16**, 2785–2791.
46. A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, and T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1682–1683.
47. www.merck-performance-materials.de, 29.5.2013.
48. www.plasticlogic.com, 28.5.2013.
49. www.heliatek.com, 29.5.2013.
50. C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017–7036.
51. A. Ion, I. Ion, and A. Popescu, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 711–713.
52. J. Lehn, J. Malthête, and A. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1794–1796.
53. G. He, F. Wada, K. Kikukawa, and T. Matsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1294–1296.
54. M. Kaller and S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2012, **318**, 109–192.
55. V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, and S. V Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1993, **1**, 1411–1420.
56. U. Beginn, G. Zipp, and M. Möller, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 510–513.
57. U. Beginn, G. Zipp, A. Mourran, P. Walther, and M. Möller, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 513–516.
58. M. Kaller, *Synthese flüssigkristalliner Kronenether und Untersuchungen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2011.

59. M. Kaller, C. Deck, A. Meister, G. Hause, A. Baro, and S. Laschat, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 6326–6337.
60. M. Kaller, P. Staffeld, R. Haug, W. Frey, F. Giesselmann, and S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 531–553.
61. M. Kaller, S. J. Beardsworth, P. Staffeld, and S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 607–618.
62. J. C. Lockhart, A. C. Robson, M. E. Thompson, P. D. Tyson, and I. H. M. Wallace, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, 611–617.
63. K. Hoshino, K. Kanie, T. Ohtake, T. Mukai, M. Yoshizawa, S. Ujiie, H. Ohno, and T. Kato, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1547–1555.
64. L. Ramón-Gimenez, R. Storz, J. Haberl, H. Finkelmann, and A. Hoffmann, *Macromol. rapid commun.*, 2012, **33**, 386–391.
65. R. Germer and F. Giesselmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, **331**, 643–650.
66. M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 994–995.
67. O. Lehmann, *Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen*, Wilhelm Engelmann (Leipzig), 1904.
68. <http://de.academic.ru>, 29.5.2013.
69. F. Giesselmann, *Structural studies of liquid crystals by X-ray diffraction*, The Bandol Summer School on Liquid Crystals, 2009.
70. B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, and D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15258–15268.
71. www.chemie.uni-mainz.de, 10.6.2013.
72. J. Pommerehne and H. Vestweber, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 551–554.
73. C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, Aufl. 4, Wiley-VCH (Weinheim), 2005.
74. Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.*, 1997, **18**, 606–608.
75. H. Klauk, *Skript zur Vorlesung Organische Transistoren*, Universität Stuttgart, 2012.
76. J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Ed. 2, Wiley-VCH (Weinheim), 2005.
77. S. Rodewald, J. Fleig, and J. Maier, *J. Am. Cer. Soc.*, 2001, **84**, 521–530.

78. J. Fleig, *Solid State Ionics*, 2002, **150**, 181–193.
79. P. Van Gerwen, W. Laureyn, W. Laureys, G. Huyberechts, M. Op De Beeck, K. Baert, J. Suls, W. Sansen, P. Jacobs, L. Hermans, and R. Mertens, *Sens. Act. B*, 1998, **49**, 73–80.
80. www.scribner.com, 24.05.2013.
81. N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, and B. Movaghar, *J. Mat. Chem.*, 1999, **9**, 2081–2086.
82. A. Köhler and H. Bässler, *J. Mat. Chem.*, 2011, **21**, 4003–4011.
83. D. Markovitsi, S. Marguet, J. Bondkowski, and S. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 1299–1306.
84. N. Wakayama, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 1770–1779.
85. S. Choi and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 366–373.
86. C. P. Pokhrel, *Crystal Growth and Charge Carrier Transport in Liquid Crystals and other Novel Organic Semiconductors*, Dissertation, Kent State University, 2009.
87. F. Closs, K. Siemensmeyer, T. Frey, and D. Funhoff, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 629–634.
88. F. Mugele and J.-C. Baret, *Chem. Rev.*, 2005, **17**, R705–R774.
89. A. Calò, P. Stoliar, M. Cavallini, S. Sergeyev, Y. H. Geerts, and F. Biscarini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11953–11958.
90. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1103–1169.
91. D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, and T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 2925–2927.
92. S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, *Nature Materials*, 2004, **3**, 317–322.
93. M. Kraus, S. Richler, A. Opitz, W. Brütting, S. Haas, T. Hasegawa, A. Hinderhofer, and F. Schreiber, *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**, 094503–1–094503–6.
94. U. Zschieschang, F. Ante, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, K. Kern, and H. Klauk, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 982–985.
95. U. Zschieschang, M. J. Kang, K. Takimiya, T. Sekitani, T. Someya, T. W. Canzler, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, and H. Klauk, *J. Mat. Chem.*, 2012, **22**, 4273–4277.
96. D. Markovitsi and A. Germain, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 1005–1017.

97. S. Keuker-Baumann, H. Bock, F. Della Sala, S. A. Benning, T. Haßheider, T. Frauenheim, and H.-S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 1105–1113.
98. R. Bushby and O. Lozman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, **410**, 171–181.
99. P. Norouzi and A. Nemati, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2009, **4**, 1109–1115.
100. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Bd. 89, CRC Press, 2008.
101. B. Glüsen, W. Heitz, A. Kettner, and J. Wendorff, *Liq. Cryst.*, 1996, **20**, 627–633.
102. S. Krishna Prasad, D. S. S. Rao, S. Chandrasekhar, and S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **396**, 121–141.
103. M. Polanyi, E. Schiebold, and K. Weissenberg, *Zs. f. Phys.*, 1923, **23**, 337–340.
104. Y. A. Simonov, *J. Incl. Phen. Mol. Rec. Chem.*, 1993, 79–89.
105. J. Arias, M. Bardaji, and P. Espinet, *J. Organomet. Chem.*, 2006, 4990–4999.
106. S. K. Prasad, D. S. S. Rao, S. Chandrasekhar, and S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **396**, 121–140.
107. X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, and K. Müllen, *Nature Materials*, 2009, **8**, 421–426.
108. C. Hägele, *Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in homologen Reihen flüssigkristalliner diskotischer Tetraphenylen-Derivate*, Dissertation, Universität Stuttgart, mbv Berlin, 2008.
109. I. Wurzbach, *Einfluss aliphatischer Seitenketten auf den Ladungstransport in neuen flüssigkristallinen Kronenethern*, Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, 2012.
110. J. P. Charland, G. W. Buchanan, and R. A. Kirby, *Acta Cryst.*, 1989, **C45**, 165–167.
111. G. W. Buchanan, R. A. Kirby, J. P. Charland, and C. I. Ratcliffe, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 203–212.
112. G. W. Buchanan, S. Mathias, and Y. Lear, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 404–414.
113. A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, and M. Schröder, *Acta Cryst.*, 1996, **C52**, 24–27.
114. E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.*, 1899, **67**, 493–499.
115. H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Bd. 3, Springer (New York), 1994.
116. F. Schmidtchen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **16**, 720–721.
117. K. G. Kennedy and D. T. Miles, *J. Undergrad. Chem. Res.*, 2004, **4**, 145–150.

118. Y. Iwadate and K. Kawamura, *J. Phys. Chem.*, 1982, **82**, 5205–5208.

9 Anhang

9.1 Röntgenkleinwinkeldaten

Die hier aufgeführten Röntgenkleinwinkeldaten wurden alle an einer SAXSess (Anton Paar, Graz) mit strichförmigem Röntgenstrahl aufgenommen.

O4C12Tri

T [°C]	Gruppe	θ [°]	d_{beo} [Å]	hk	d_{ber} [Å]	Gitterkonstante
120	<i>p6mm</i>	1.57	28.21	10	28.21	$a = 32.6 \text{ \AA}$

O5C12Tri

T [°C]	Gruppe	θ [°]	d_{beo} [Å]	hk	d_{ber} [Å]	Gitterkonstante
80	<i>p6mm</i>	1.53	28.85	10	28.85	$a = 33.3 \text{ \AA}$

2,4-O6C11Tri

T [°C]	Gruppe	θ [°]	d_{beo} [Å]	hk	d_{ber} [Å]	Gitterkonstante
100	<i>p6mm</i>	1.55	28.42	10	28.42	$a = 32.8 \text{ \AA}$

O6C12Tri

T [°C]	Gruppe	θ [°]	d_{beo} [Å]	hk	d_{ber} [Å]	Gitterkonstanten
132	<i>c2mm</i>	1.32	33.46	20	33.46	$a = 66.9 \text{ \AA}$
		1.83	24.14	11	24.14	$b = 25.9 \text{ \AA}$
		2.63	16.80	31	16.90	
		3.42	12.92	02	12.94	
		3.71	11.91	22	12.07	
		3.96	11.18	60	11.15	

9.2 Röntgenweitwinkeldaten

Die hier aufgeführten Röntgenkleinwinkeldaten wurden alle an der Bildplatten-Kamera (Eigenbau Arbeitsgruppe Prof. J. Springer, Institut für Technische Chemie, TU Berlin) aufgenommen.

O4C12Tri (Col_h)

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
110	<i>p6mm</i>	Seitenketten	9.40	4.72
		Kronenether	10.85	4.10
		Triphenylene	11.95	3.72

O4C9Tri (Col_h)

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
120	<i>p6mm</i>	Seitenketten	9.46	4.67
		Kronenether	10.84	4.08
		Triphenylene	11.92	3.71

O4C9Tri (Col_{r,1})

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
105	<i>c2mm</i>	Seitenketten	9.61	4.59
		Kronenether	10.90	4.05
		Triphenylene	11.98	3.69

O4C9Tri (Col_{r,2})

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
100	<i>c2mm</i>	Seitenketten	9.77	4.51
		Kronenether	10.84	4.07
		Triphenylene	11.99	3.68

O5C12Tri (Col_h)

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
100	<i>p6mm</i>	Seitenketten	9.60	4.62
		Kronenether	-	-
		Triphenylene	12.10	3.68

2,4-O6C11Tri (Col_h)

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
90	<i>p6mm</i>	Seitenketten	9.45	4.56
		Kronenether	-	-
		Triphenylene	12.15	3.66

O6C12Tri (Col_r)

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
128	<i>c2mm</i>	Seitenketten	9.63	4.62
		Kronenether	-	-
		Triphenylene	11.35	3.92

KSCN[O6C12Tri] (Col_r)

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
150	<i>p2gg</i>	Seitenketten	9.69	4.58
		Kronenether	10.57	4.20
		Triphenylene	11.64	3.82

LiI[O4C12Tri] (Col_h)

T [°C]	Gruppe	Ursprung der Streuung	θ [°]	d_{beo} [Å]
180	<i>p6mm</i>	Seitenketten	9.18	4.83
		Kronenether	10.70	4.15
		Triphenylene	11.80	3.77

