

**Röntgenuntersuchungen an halbleitenden
Blockcopolymeren und Modellsystemen:
Einfluss von molekularem Aufbau und
molekularer Dynamik auf
Mikrophasenseparation und molekulare
Ordnung**

Dissertation

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

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Matthias Fischer

geb. am 3. November 1988
in Schönebeck (Elbe)

Erstgutachter	Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht (MLU Halle-Wittenberg)
Zweitgutachter	Prof. Dr. M. Beiner (MLU Halle-Wittenberg)
Drittgutachter	Prof. Dr. P. Müller-Buschbaum (TU München)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 1. Juli 2020

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Grundlagen der Strukturbildung halbleitender Polymere	11
2.1. Semikristalline Polymere	11
2.2. Diskotische Flüssigkristalle	12
2.3. Blockcopolymere	14
3. Experimentelle Methoden	19
3.1. Röntgenstreuung	19
3.1.1. Grundprinzipien	19
3.1.2. Röntgenstreuung an dünnen Filmen	24
3.1.3. Genutzte Apparaturen zur Röntgenstreuung	33
3.2. Mikroskopie	43
3.2.1. Polarisationsmikroskopie	43
3.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie	44
3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie	45
3.2.4. Rasterkraftmikroskopie	46
3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie	47
3.4. Messung der Ladungsträgermobilität in OFET-Geometrie	48
4. Synthese und chemische Charakterisierung der Materialsysteme	53
5. Untersuchungen an PCBM-haltigen Materialien	59
5.1. Mikrostruktur und Phasenverhalten von PC ₆₁ BM-haltigen Homopoly- meren	61
5.2. Mikrostruktur und Phasenverhalten von P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM	65
5.3. Mikrostruktur und Phasenverhalten von P3HT- <i>b</i> -PPC ₇₁ BM	77
6. Untersuchungen an Perylenbisimid-haltigen Materialien	83
6.1. Mikrostruktur und Phasenverhalten von P3HT- <i>b</i> -PPBI	85
6.2. Mikrostruktur und Phasenverhalten von PBI-haltigen Homopolymeren	93
6.2.1. Untersuchungen an PBI-Modellmaterialien	94
6.2.2. Untersuchungen an PPBI-Homopolymeren	103
7. Zusammenfassung	111
A. Kristallstruktur und thermisches Verhalten der kristallinen Phase von PBI 2	117

B. Bestimmung der Abmessungen der PBI-Modellmaterialien	121
C. Polarisationsmikroskopie der PPBI-Homopolymere	123
Literaturverzeichnis	125

1. Einleitung

Die Energiewende mit dem Ziel einer vollständigen Versorgung mit regenerativer Energie gehört zu den größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts [1–3]: Laut aktuellen Statistiken beläuft sich der weltweite, jährliche Energiebedarf auf einen Wert zwischen 568×10^{18} J und 576×10^{18} J. Dieser Bedarf wird zu 81 % – 82 % durch fossile Energieträger gedeckt, wobei 32,3 Gt CO₂ freigesetzt werden. [4, 5] Diese Zahlen verdeutlichen, dass vor dem Hintergrund des Klimawandels und endlicher Ressourcen an fossilen Energieträgern eine vollständige Umstellung des Energieerzeugungssystems notwendig ist. Dem Ausbau sowie der Entwicklung von Technologien für eine nachhaltige und umweltschonende Energieerzeugung kommt dabei eine enorme gesellschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung zu.

Die Photovoltaik, welche die Sonne – die mit Abstand größte regenerative Energiequelle – nutzt, kann dazu einen entscheidenden Beitrag leisten. Die Sonne versorgt die Erde mit 120 000 TW in Form von elektromagnetischer Strahlung. Dies entspricht 432×10^{18} J/h. [6, 7] Binnen 1,5 h wird der Erde somit mehr Energie zur Verfügung gestellt, als die Menschheit im gesamten Jahr verbraucht.

Im Jahr 2018 stieg die Leistung der weltweit installierten Photovoltaikanlagen auf über 500 GW, wobei Silizium-basierte Anlagen die derzeit dominierende Technologie darstellen [8]. Dennoch gibt es eine starke Bestrebung für die Suche nach innovativen und kostengünstigen Technologien, welche die Einsatzmöglichkeiten erweitern und somit neue Anwendungen erschließen [9, 10].

So rückte die organische Photovoltaik als vielversprechende Alternative und Ergänzung zu den Silizium-basierten Technologien in den Fokus der Aufmerksamkeit. Dabei werden an Stelle von Silizium organische, halbleitende Moleküle bzw. Polymere als aktive Materialien zur Stromerzeugung genutzt. Eine großtechnische Produktion von organischen Solarzellen verspricht im Vergleich zu ihren Silizium-basierten Pendanten deutlich Vorteile: Zum einen können die Fabrikationskosten durch einen geringeren Materialbedarf sowie günstige Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden gesenkt werden, zum anderen eröffnet sich durch leichte und flexible Solarzellen ein breites Anwendungsspektrum [11–20].

Ein wesentlicher Unterschied von organischen und Silizium-basierten Solarzellen liegt in der Funktionsweise der Ladungsträgerseparation. Während in Silizium-basierten Solarzellen die Absorption von Licht zur Bildung freier Ladungsträger führt, entstehen in organischen Solarzellen gebundene Elektron-Loch-Paare (Exzitonen). Die anschließende Aufspaltung der Exzitonen in freie Ladungsträger erfolgt üblicherweise an einer Grenzfläche zwischen einem Lochleiter (Donor) und einem Elektronenleiter (Akzeptor). Der Grund für die Bildung von Exzitonen an Stelle von freien Ladungsträgern ist die typischerweise niedrige Dielektrizitätszahl von organischen Materialien und die damit

verbundene schwache Abschirmung der Ladungsträger voneinander. [11, 21–27]

Die unterschiedliche Funktionsweise der Ladungsträgerseparation hat drastische Konsequenzen für die morphologischen Anforderungen an organische Solarzellen: Exzitonen weisen bis zu ihrer Rekombination nur eine sehr kurze Lebensdauer und damit verbunden eine begrenzte Diffusionslänge von typischerweise 5–20 nm auf [28]. Folglich sind für eine effiziente Ladungsträgerseparation Strukturgrößen der Donor- und Akzeptorphase von wenigen 10 nm erforderlich, damit die Grenzflächen für einen Großteil der Exzitonen erreichbar sind. Aus diesem Grund wurde in den vergangenen Jahren viel an der Optimierung der Struktur sowie der Strukturgröße gearbeitet [27, 29, 30].

Der am häufigsten gewählte Ansatz für die Schaffung dieser Donor-Akzeptor-Nanostruktur ist das Mischen eines Donor- und eines Akzeptormaterials. Die Struktur bildet sich in dem so erzeugten Polymerblend (vom engl. *blend* „Mischung“) durch Phasenseparation oder Kristallisation [27, 31]. Durch eine stetige Verbesserung der Materialien sowie der Verarbeitungsparameter und des Aufbaus konnte der Wirkungsgrad von organischen Solarzellen in den vergangenen Jahren drastisch gesteigert werden. So stieg der maximal erreichte Wirkungsgrad von 10,6 % im Jahr 2013 auf 17,3 % im Jahr 2018, was einem Anstieg um 63 % innerhalb von nur 5 Jahren entspricht. [32, 33]

Trotz dieser Erfolge bei der Steigerung des Wirkungsgrads bleibt die Langzeitstabilität eine der größten Herausforderungen der organischen Photovoltaik. So hat der Blendansatz den Nachteil, dass die resultierenden Strukturen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Dies führt insbesondere bei erhöhten Temperaturen – wie bei den für den Solarzellenbetrieb üblichen 60–65 °C [34–36] – zu einer zeitlichen Veränderung der Strukturen durch Diffusion und Kristallisation. Diese morphologischen Änderungen verringern den Wirkungsgrad im Laufe der Zeit. [37, 38]

Eine vielversprechende Lösung zur Erzeugung einer langzeitstabilen Donor-Akzeptor-Nanostruktur ist die Nutzung von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren. Dabei handelt es sich um Makromoleküle, die aus zwei oder mehr kovalent miteinander verbundenen Donor- bzw. Akzeptor-Homopolymerblöcken bestehen. Durch ihre intrinsische Fähigkeit zur Entmischung (auch Mikrophasenseparation genannt) können Blockcopolymere wohl definierte, geordnete Strukturen auf der Längenskala der Exzitonendiffusionslänge bilden.

Der Begriff der Mikrophasenseparation wird klassischerweise für die Entmischung amorpher Blockcopolymere verwendet. Angetrieben durch die Unverträglichkeit der unterschiedlichen, kovalent aneinander gebundenen Blöcke bildet sich eine Mikrophasenstruktur mit typischen Strukturgrößen von 5–100 nm [39]. Im Gegensatz zur Entmischung in Polymerblends befinden sich die durch Mikrophasenseparation gebildeten Strukturen im thermodynamischen Gleichgewicht und sind somit langzeitstabil.

Besteht ein Blockcopolymer aus nur zwei Blöcken, so spricht man von einem Diblockcopolymer. Sind die beiden Blöcke amorph, so ist die finale Morphologie des Blockcopolymers durch den Flory-Huggins Interaktionsparameter als Maß für die Unverträglichkeit beider Materialien, den Polymerisationsgrad sowie den Volumenanteil der Blöcke bestimmt [39]. Da halbleitende Polymere in der Regel jedoch eine kristalline oder flüssigkristalline Struktur aufweisen, steigt die Komplexität der Strukturbildungsprozesse beim Übergang zu Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren.

Frühere Untersuchungen an Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren zeigten allerdings, dass diese Materialien trotz der verschiedenen Strukturbildungsprozesse prinzipiell in der Lage sein können eine klassische Mikrophasenseparation zu vollziehen [40]. In dem untersuchten Beispielmateriale fand die Kristallisation der einzelnen Blöcke innerhalb der einzelnen Blockcopolymerphasen ohne Änderung der Mikrophasenstruktur statt. [40–42] Da sich die Untersuchungen jedoch nur auf den Einfluss des Polymerisationsgrads und der Volumenanteile auf die Mikrophasenseparation an einem spezifischen Donor-Akzeptor-Blockcopolymer fokussierten, blieben viele Fragen über die generellen Strukturbildungsprozesse in dieser Materialklasse ungeklärt.

Die zentralen Ziele dieser Arbeit sind: (i) die Erweiterung der Materialbasis von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren und (ii) die Identifikation und die Erforschung verschiedener Einflussfaktoren auf die Strukturbildung sowie deren Einfluss auf die Eigenschaften halbleitender (Blockco-)Polymere.

Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis einer interdisziplinären Kooperation zwischen den Arbeitsgruppen um Prof. Mukundan Thelakkat an der Universität Bayreuth und Prof. Thomas Thurn-Albrecht an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Der Schwerpunkt der Universität Bayreuth bei dieser Kooperation lag auf der Synthese der Materialien, wohingegen sich meine Arbeit auf die morphologische Charakterisierung sowie die Struktur-Eigenschaftsbeziehung fokussierte. Am Beginn eines jeden Abschnittes werden die Beiträge aller beteiligten Personen im Detail aufgeführt.

Es werden die Ergebnisse der Charakterisierung zweier Materialsysteme von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren vorgestellt. Als Donormaterial besitzen beide Systeme den gleichen Poly(3-hexylthiophen)-Block (P3HT-Block), wohingegen der Akzeptorblock systematisch variiert wurde. Dieser Ansatz erlaubte eine Fokussierung auf die Strukturbildung innerhalb der Akzeptorpolymere sowie die Betrachtung von deren Einfluss auf die Strukturbildungsprozesse und die Morphologie der Donor-Akzeptor-Blockcopolymere.

Als Akzeptormaterialien dienten verschiedene, halbleitende Einheiten, welche an ein Polystyrol-Backbone angepfropft wurden. Die beiden untersuchten Materialsysteme unterscheiden sich dabei in der Art ihrer halbleitenden Einheiten: Während in dem einen Materialsystem [6,6]-Phenyl-C₆₁/71-Buttersäuremethylester (PC₆₁/71BM) genutzt wurde, wurden im zweiten Materialsystem verschiedene Perylenbisimid-Derivate (PBI) als halbleitende Einheiten verwendet. [43–49] Der prinzipielle Aufbau der untersuchten Blockcopolymere ist in Abb. 1.1 dargestellt.

Die große Ähnlichkeit im molekularen Aufbau beider Materialsysteme erlaubt die separate Analyse verschiedener Einflussfaktoren auf die Strukturbildung: So können durch den Vergleich der Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Verhalten beider Materialsysteme weitreichende Rückschlüsse auf den Einfluss sowohl der halbleitenden Einheiten als auch des Polystyrol-Backbones auf die Strukturbildungsprozesse und die Materialeigenschaften gezogen werden. Die zentralen Fragen, welche in dieser Arbeit beantwortet werden, lauten daher:

- Wie ändern sich die Eigenschaften des Akzeptor-Backbones durch die Anpfropfung der halbleitenden Akzeptoreinheiten?

- Welchen Einfluss hat das Akzeptor-Backbone auf die Struktur und die elektrischen Eigenschaften der Akzeptormaterialien?
- Welchen Einfluss haben die Eigenschaften des Akzeptorblocks auf die Mikrophasenseparation der Blockcopolymeren?

Die Strukturbildung und die Materialeigenschaften wurden sowohl in den Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren als auch separat in den Akzeptor-Homopolymeren untersucht. Dazu kamen temperaturabhängige Röntgenstreuung, Röntgenstreuung an dünnen Filmen, dynamische Differenzkalorimetrie sowie verschiedene Mikroskopietechniken und Ladungsträgermobilitätsmessungen zum Einsatz.

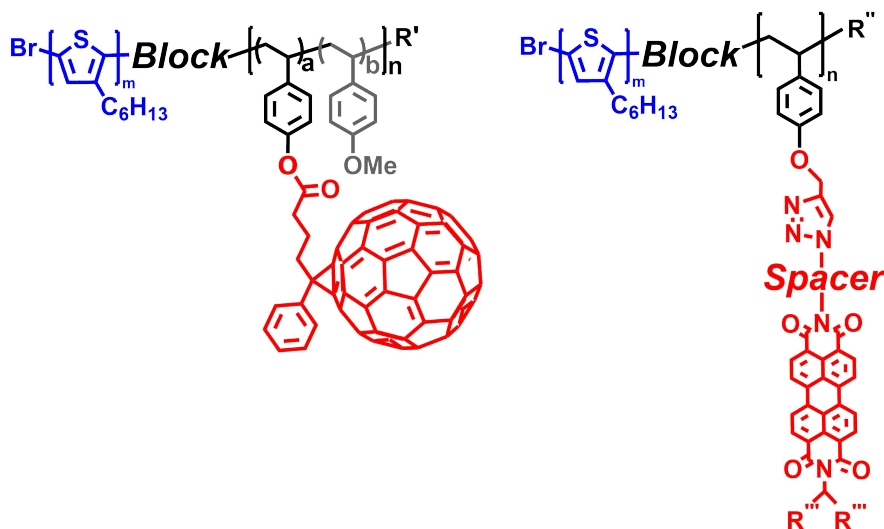


Abbildung 1.1.: Chemische Struktur der untersuchten Blockcopolymerensysteme bestehend aus Poly(3-hexylthiophen) (blau) und einem Polystyrol-Backbone mit angehängten Akzeptoreinheiten (rot). Als Akzeptoreinheiten kamen [6,6]-Phenyl- $C_{61/71}$ -Buttersäuremethylester (*links*) und verschiedene Perylenbisimid-Derivate (*rechts*) zum Einsatz. Nähere Details zum Aufbau der Materialien sowie dem Spacer und dem Rest R finden sich in Kapitel 4.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zu Beginn werden in Kapitel 2 die Grundlagen der relevanten Strukturbildungsprozesse in halbleitenden Polymeren und Blockcopolymeren dargestellt. Im Kapitel 3 werden die methodischen und gerätetechnischen Grundlagen der in der Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Anschließend wird in Kapitel 4 ein kurzer Überblick über die Synthese der untersuchten Materialsysteme sowie deren chemische Charakterisierung gegeben.

Die im Laufe dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 5 und 6 dargestellt und diskutiert. Dabei widmet sich Kapitel 5 den Untersuchungen der $PC_{61/71}BM$ -haltigen Materialsysteme. Dazu werden im ersten Schritt die $PC_{61}BM$ -haltigen Akzeptormaterialien separat untersucht. Im Anschluss werden die daraus gewonnenen Erkenntnisse auf die Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren übertragen, wodurch eine Erklärung der in dieser Materialklasse vorkommenden Strukturbildungsprozesse erreicht werden konnte.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Messungen der PBI-haltigen Materialsysteme behandelt. Zu Beginn des Kapitels werden die aus den PC_{61/71}BM-haltigen Blockcopolymeren gewonnenen Konzepte der Strukturbildung auf die PBI-haltigen Blockcopolymere angewendet und so an Hand eines weiteren Materialsystems verifiziert. Im Anschluss wird die Strukturbildung in den PBI-haltigen Homopolymeren separat untersucht. Dabei konnten durch den Vergleich zwischen den PBI-haltigen Homopolymeren mit ihren niedermolekularen PBI-Modellmaterialien weitreichende Erkenntnisse über die Ausbildung einer flüssigkristallinen Struktur und deren Einfluss auf die Ladungsträgermobilität gewonnen werden. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst.

2. Grundlagen der Strukturbildung halbleitender Polymere

Halbleitende Polymere und Blockcopolymere können eine Reihe verschiedener Morphologien ausbilden. Dieses Kapitel soll sich den Grundlagen der wesentlichen Strukturbildungsprozesse der in dieser Arbeit untersuchten Materialien widmen.

2.1. Semikristalline Polymere

Bei der Kristallisation geht ein Material vom ungeordneten Zustand in eine wohl definierte, 3D-geordnete Struktur über. Die Besonderheiten bei der Kristallisation von Polymeren werden in den Referenzen [50–52] umfassend diskutiert und sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

Während viele kurzkettige, monodisperse Oligomere in der Lage sind sich vollständig zu strecken, in Lamellen anzuordnen und so in einen vollständig kristallinen Zustand überzugehen, ist dies für längerkettige Polymere in der Regel nicht möglich. So verhindern Verschlaufungen, Defekte und Verzweigungen in der Kette, sowie Endgruppen und eine gewisse Polydispersität eine vollständige Kristallisation. [50, S. 165f]

Stattdessen bildet sich in kristallisierbaren Polymeren zumeist eine semikristalline Struktur. Diese häufig auch als teilkristalline Struktur bezeichnete Morphologie besteht aus kristallinen Lamellen, welche durch amorphe Bereiche separiert sind. Die lamellare Struktur ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. In den kristallinen Bereichen bilden sich aus den gestreckten Kettensegmenten Lamellen mit einer typischen Dicke in der Größenordnung von 10 nm [50, S. 168]. Die Ketten selbst sind innerhalb des Kristalls auf einem dreidimensionalen Gitter angeordnet. Die amorphen Bereiche enthalten dagegen alle nicht kristallisierbaren Kettensegmente wie beispielsweise nicht aufgelöste Verschlaufungen oder Kettendefekte [50, S. 166].

Die Dicke der kristallinen Lamellen d_c und der amorphen Bereiche d_{am} ergeben zusammen die Langperiode d_L ,

$$d_L = d_c + d_{am}. \quad (2.1)$$

Als Maß für den Anteil an kristallinem Material im Polymer dient die Kristallinität. Die Kristallinität ist als das Verhältnis von kristallinem Anteil zum Gesamtmaterial definiert. Sie kann über den Volumenanteil als Volumenkristallinität ϕ_c oder über den Massenanteil als Massenkristallinität x_c definiert werden:

$$\phi_c = \frac{V_c}{V}, \quad x_c = \frac{m_c}{m}. \quad (2.2)$$

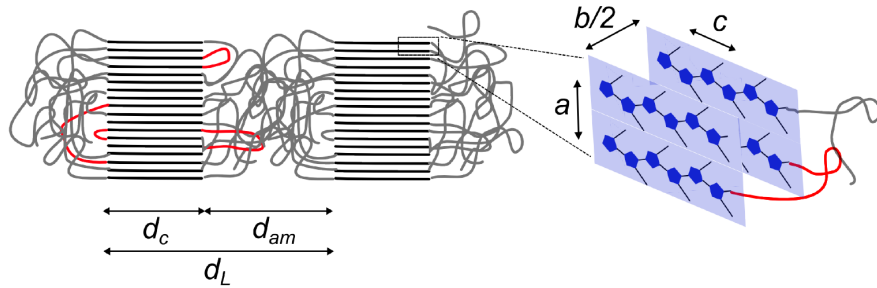


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer semikristallinen Morphologie (*links*) bestehend aus kristallinen Lamellen der Dicke d_c , welche durch amorphe Bereiche der Dicke d_{am} getrennt sind. Zusammen ergeben d_c und d_{am} die Langperiode d_L . Eine typische Kristallstruktur innerhalb der kristallinen Bereiche ist (*rechts*) schematisch und vergrößert dargestellt. Die Polymerketten sind darin auf einem Gitter mit den Gitterparametern a , b und c angeordnet. [53]

Dabei ist V_c bzw. m_c das Volumen bzw. die Masse des kristallinen Anteils im Polymer und V bzw. m das Gesamtvolumen bzw. die Gesamtmasse des semikristallinen Polymers.

Der Kristallisationsprozess selbst wird durch die Minimierung der Gibbs-Energie im Zuge des Übergangs von der ungeordneten Schmelze zum Kristall angetrieben. Dazu kann die Differenz der Gibbs-Energie ΔG zwischen dem kristallinen Zustand G_{Kristall} und dem Zustand in der Schmelze G_{Schmelze} betrachtet werden:

$$\Delta G = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}}. \quad (2.3)$$

Ist die Gibbs-Energie der kristallinen Phase höher als die der Schmelze ($\Delta G > 0$), so verbleibt das System im geschmolzenen Zustand. Ist die Gibbs-Energie der Schmelze dagegen höher als die der kristallinen Phase ($\Delta G < 0$), so ist es für das Polymer günstiger in den kristallinen Zustand überzugehen.

Kühlt man eine Polymerschmelze ab, so setzt die Kristallisation nicht sofort und überall einheitlich im Material ein sobald $\Delta G \leq 0$ ist. Vielmehr ist eine Unterkühlung und die Bildung eines stabilen Kristallisationskeims für die Kristallisation erforderlich. Der Grund für die Notwendigkeit eines Kristallisationskeims ist, dass eine Energiebarriere überwunden werden muss, welche sich in der Existenz einer kritische Keimgröße manifestiert. Ist die Größe des Keims kleiner als diese kritische Keimgröße, so ist der Keim instabil und zerfällt wieder. Übersteigt die Keimgröße jedoch die kritische Keimgröße, so beginnt das Wachstum der kristallinen Phase. [50, S. 181ff]

2.2. Diskotische Flüssigkristalle

Die flüssigkristalline Phase stellt einen Materiezustand dar, welcher Eigenschaften der isotropen, flüssigen Phase mit denen der festen, kristallinen Phase in sich vereint. So sind flüssigkristalline Materialien dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer Raumrichtung eine flüssigkeitsartige Ordnung auftritt, während im Material gleichzeitig eine gewisse Orientierungsordnung besteht. [54, S. 3f] [55, S. 1] Einen guten

Überblick über die verschiedenen Arten von flüssigkristallinen Phasen und deren Eigenschaften bieten die Referenzen [55–58]. Für einen Überblick über die Besonderheiten diskotischer Flüssigkristalle sei insbesondere auf die Referenzen [59–61] verwiesen.

Flüssigkristalline Materialien können anhand ihres Verhaltens und entsprechend der Form ihrer Grundbausteine (auch *Mesogene* genannt) in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Tritt das flüssigkristalline Verhalten in Lösung auf und ist das Phasenverhalten konzentrationsabhängig, so handelt es sich um einen *lyotropen Flüssigkristall*. Tritt das flüssigkristalline Verhalten dagegen ohne Lösungsmittel auf und ist das Phasenverhalten temperaturabhängig, so spricht man von einem *thermotropen Flüssigkristall*. [54, S. 4] [55, S. 3ff]

Dagegen basiert die Einteilung von Flüssigkristallen entsprechend der Form ihrer Grundbausteine darauf, dass die zur Bildung verwendeten Moleküle oder Objekte eine gewisse Anisotropie aufweisen. Die klassischen Arten sind *kalamitische Flüssigkristalle*, welche aus stäbchenförmigen Mesogenen aufgebaut sind, und *diskotische Flüssigkristalle*, welche aus scheibchenförmigen Objekten aufgebaut sind. Je nach Literatur können weitere Arten bestehend aus elliptischen, schüssel-, kegel-, brettartigen oder andersartig geformten Grundbausteinen unterschieden werden. [55, S. 3ff] [58, S. 4] [59] Auf diese zusätzliche Unterteilung diskotischer Flüssigkristalle wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet und die untersuchten Materialien allgemein als diskotische Flüssigkristalle klassifiziert.

Oberhalb der *Klärtemperatur* liegen die diskotischen Mesogene in einem isotropen Zustand vor. Unterhalb der Klärtemperatur können sich die Mesogene jedoch vielfältig zueinander anordnen und eine Reihe verschiedener flüssigkristalliner Strukturen ausbilden. Die gängigsten dieser Strukturen sind in Abb. 2.2 dargestellt und sollen im Folgenden diskutiert werden. Die *diskotisch-nematische Phase* (N_D) ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die diskotischen Mesogene bevorzugt parallel zueinander orientieren. Dabei ist zu beachten, dass die diskotisch-nematische Phase keinerlei Positionsfernordnung aufweist. Des Weiteren existieren verschiedene *kolumnare Phasen*. Ausgelöst durch Wechselwirkungskräfte zwischen den Mesogenen, wie beispielsweise π -Interaktionen, stapeln sich die Mesogene übereinander und formen dadurch Kolumnen [62]. Entlang dieser Kolumnen sind die Mesogene flüssigkeitsartig geordnet. Ähnlich der diskotisch-nematischen Phase, können sich die Kolumnen auch ohne Positionsfernordnung bevorzugt parallel zueinander orientieren. Diese Phase wird als *kolumnar-nematische Phase* (N_C) bezeichnet (vgl. Abb. 2.2). Besteht nicht nur eine Vorzugsorientierung, sondern zusätzlich eine Positionsordnung der Kolumnen zueinander, so werden diese Phasen entsprechend ihres 2D-Packungsmusters der Kolumnen als *hexagonal-kolumnar* (Col_{hex}), *rechteckig-kolumnar* (Col_{rec}), *schiefwinklig-kolumnar* (Col_{olb}) oder *quadratisch-kolumnar* (Col_{squ}) bezeichnet (vgl. Abb. 2.2). [60,61]

Des Weiteren ist es möglich die mesogenen Einheiten in Polymerketten einzubauen. Entsprechend der Position der mesogenen Einheiten unterscheidet man dabei zwischen flüssigkristallinen Haupt- und Seitenkettenpolymeren. Befinden sich die mesogenen Einheiten, durch flexible Kettensegmente getrennt, in der Hauptkette, so spricht man von *flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren*. Sind die mesogenen Einheiten dagegen mittels flexibler Spacer an eine Polymerkette angebunden, so spricht man von

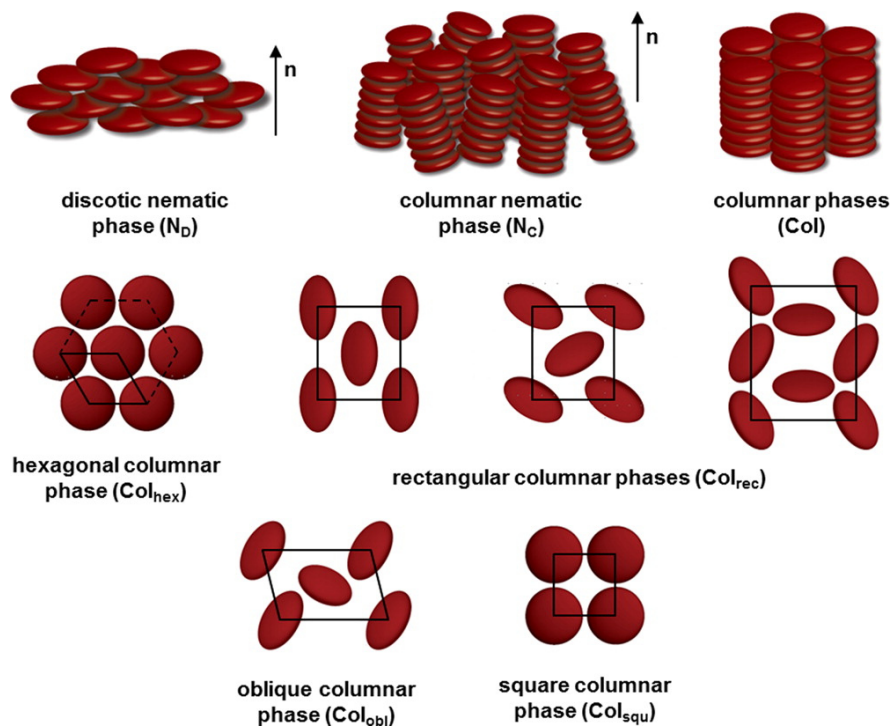


Abbildung 2.2.: Überblick über die gängigsten flüssigkristallinen Strukturen diskotischer Mesogene. [63]

flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren. [55, S. 8] [56, S. 15ff] [57, S. 50ff] [58, S. 103ff] Dabei ist zu beachten, dass die Einbindung von mesogenen Einheiten in ein Polymer einen starken Einfluss auf das thermotrope Verhalten hat. So werden beispielsweise die flüssigkristallinen Phasen im Polymer für gewöhnlich stabilisiert was zu einem Anstieg der Klärtemperatur führt. [56, S. 266f, 317f] [57, S. 88f] [58, S. 120] [64]

2.3. Blockcopolymere

Blockcopolymere sind Makromoleküle, welche aus zwei oder mehr chemisch verschiedenen, kovalent miteinander verbundenen Homopolymerblöcken bestehen. Durch die intrinsische Entmischungstendenz der unterschiedlichen Polymerblöcke können Blockcopolymere wohl definierte Strukturen mit typischen Strukturgrößen von 5–100 nm ausbilden [39]. Ein umfassender Überblick über den Aufbau, die Eigenschaften sowie die Strukturbildung von Blockcopolymeren findet sich in den Referenzen [65, 66].

Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Blockcopolymere aus zwei Blöcken aufgebaut sind, sollen im Folgenden die zugrundeliegenden Strukturbildungsprozesse dieser sogenannten Diblockcopolymere dargestellt werden. Dazu wird zunächst ein Diblockcopolymer, bestehend aus zwei amorphen Polymerblöcken A und B oberhalb ihrer jeweiligen Glasübergangstemperaturen, betrachtet.

Zum Verständnis des Phasen- und Entmischungsverhaltens dieses Systems muss die Gibbs-Energie betrachtet werden. Dazu dient die Differenz der Gibbs-Energie ΔG_{mix}

zwischen dem vollständig gemischten System G_{AB} bzw. der beiden reinen Phasen G_A und G_B ,

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_{AB} - (G_A + G_B). \quad (2.4)$$

Ist die Gibbs-Energie der gemischten Phase höher als die der reinen Phasen ($\Delta G_{\text{mix}} > 0$), so kommt es zur Entmischung des Blockcopolymers. Ist die Gibbs-Energie der reinen Phasen dagegen höher als die der gemischten Phase ($\Delta G_{\text{mix}} < 0$), so wird das System den gemischten Zustand annehmen.

Drückt man dies durch die Enthalpiedifferenz $\Delta H_{\text{mix}} (= H_{AB} - (H_A + H_B))$ bzw. die Entropiedifferenz $\Delta S_{\text{mix}} (= S_{AB} - (S_A + S_B))$ zwischen dem gemischten System und den reinen Phasen aus, resultiert dies in

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (2.5)$$

wobei T die Temperatur ist. Das Phasenverhalten dieses Systems wird somit durch das Zusammenspiel zwischen der Mischungsenthalpie und entropischen Effekten bestimmt.

Zur prinzipiellen Einführung der für die Entmischung beider Komponenten des Blockcopolymers relevanten Konzepte soll im Folgenden ein vereinfachtes System betrachtet werden. Dazu wird an Stelle eines Diblockcopolymers ein Blend aus den Homopolymeren A und B betrachtet. Aus Gründen der Anschaulichkeit sei des Weiteren davon ausgegangen, dass die Monomere beider Polymerblöcke das gleiche Volumen haben. Zusätzlich sei angenommen, dass die Polymere monodispers vorliegen.

Das Phasenverhalten dieses Blendsystems kann im Rahmen der Flory-Huggins Theorie behandelt werden [67, S. 495ff]. Dazu wird angenommen, dass die Interaktion zwischen Polymer A und B rein enthalpischer Natur ist. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich die Gleichung (2.5) zu nach Referenz [50, S. 110] zu

$$\Delta G_{\text{mix}} = RTN \left[\chi_{\text{FH}} \phi_A \phi_B + \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right]. \quad (2.6)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, N_A bzw. N_B der Polymerisationsgrad des Polymers A bzw. B, N die Gesamtanzahl an Monomeren von Polymer A und B ($N = N_A + N_B$) und ϕ_A bzw. ϕ_B der Volumenanteil des Polymers A bzw. B am Gesamtvolumen V ($\phi_{A/B} = V_{A/B}/V$; $\phi_A + \phi_B = 1$). Der ebenfalls eingeführte Parameter χ_{FH} ist der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Dieser kann als ein Maß für die Enthalpieänderung pro Monomer betrachtet werden, welche aus dem Kontakt zwischen Monomeren des Polymers A und B resultiert. Nach Referenz [66, S. 257] ergibt sich χ_{FH} zu

$$\chi_{\text{FH}} = \frac{Z}{k_B T} \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right]. \quad (2.7)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, ϵ_{AB} die Wechselwirkungsenergie pro Kontakt zwischen Monomeren des Polymers A und B, ϵ_{AA} bzw. ϵ_{BB} die Wechselwirkungsenergie pro Kontakt zwischen gleichen Monomeren des Polymers A bzw. B und Z die Anzahl von nächsten Nachbarn jedes Monomers.

Des Weiteren kann der enthalpische und der entropische Beitrag zu Gleichung (2.6) durch

$$\Delta H_{\text{mix}} = RTN\chi_{\text{FH}}\phi_A\phi_B \quad (2.8)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -RTN \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right] \quad (2.9)$$

ausgedrückt werden [50, S. 110f]. Durch den Vergleich von Gleichung (2.6) bis (2.9) können weitreichende Konsequenzen für das Phasenverhalten eines Polymerblends gezogen werden. Die Unverträglichkeit beider Polymere wächst mit

- steigendem Polymerisationsgrad, da die Bedeutung der entropischen Beiträge zur Gibbs-Energie mit dem inversen Polymerisationsgrad der jeweiligen Polymere im Blend skaliert (bei ansonsten gleicher chemischer Zusammensetzung und unveränderten Volumenanteilen ϕ_A und ϕ_B),
- steigendem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{FH} , da $\Delta H_{\text{mix}} \propto \chi_{\text{FH}}$ und
- sinkender Temperatur, da $\chi_{\text{FH}} \propto T^{-1}$.

Auf Grund der Bedeutung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters und des Polymerisationsgrads dient das Produkt $\chi_{\text{FH}}N$ als Maß für die Unverträglichkeit zweier Polymere.

Betrachtet man an Stelle des Polymerblends ein Blockcopolymer, so wird das System deutlich komplexer. Beispielsweise weist ein entmischtes Blockcopolymer durch die kovalente Verbindung der Blöcke miteinander nur sehr kleine Strukturen von typischerweise 5–100 nm auf [39]. Dies bedeutet, dass in einem Blockcopolymer – im Gegensatz zum einem Polymerblend – selbst im entmischten Zustand immer eine große Kontaktfläche zwischen beiden Materialien besteht. Dieser Kontakt bewirkt zusätzliche enthalpische Beiträge zur Gibbs-Energie. Des Weiteren resultieren aus dem Kontakt beider Materialien im entmischten Zustand zusätzliche entropische Beiträge durch Kettenstreckungen und durch die Lokalisierung der Verbindungspunkte beider Blöcke an der Grenzfläche. [50, S. 155ff]

Trotz aller Unterschiede zwischen Blockcopolymeren und Polymerblends bleibt die treibende Kraft hinter der Entmischung die Unverträglichkeit der unterschiedlichen Polymerblöcke. Ist die Unverträglichkeit beider Blöcke (d.h. $\chi_{\text{FH}}N$) groß genug, so kommt es zur Entmischung des Blockcopolymers. Dieser Übergang vom gemischten in den entmischten Zustand wird als *Ordnungs-Unordnungs-Übergang* bezeichnet.

Angetrieben durch die Minimierung der Kontaktfläche zwischen beiden Blöcken (d.h. durch Enthalpieminimierung) können dabei verschiedene Morphologien angenommen werden [68]. Abb. 2.3 zeigt das theoretische Phasendiagramm eines Diblockcopolymers zusammen mit verschiedenen möglichen Morphologien, welche entsprechend der Volumenanteile von Block A bzw. B und des Wertes von $\chi_{\text{FH}}N$ angenommen werden.

Bisher wurde die Strukturbildung eines Blockcopolymers bestehend aus zwei amorphen Blöcken betrachtet. Dieser Fall wird deutlich komplexer, wenn einer oder beide Blöcke zusätzlich kristallisieren können. So ist es für eine Materialanwendung und

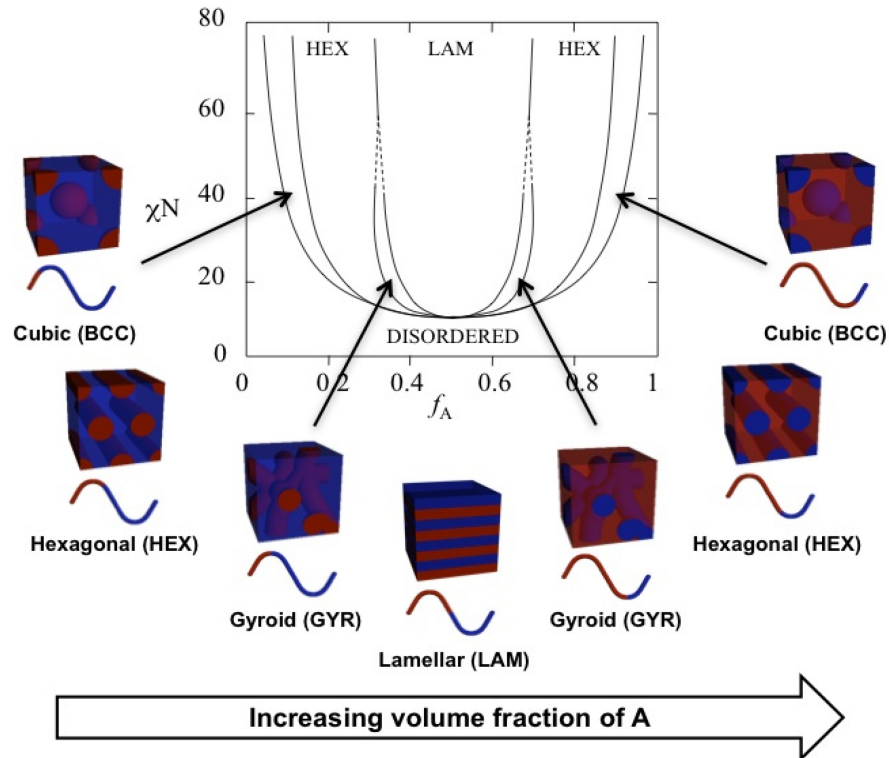


Abbildung 2.3.: Theoretisches Phasendiagramm eines Diblockcopolymers. In Abhängigkeit vom Produkt aus Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsgrad (hier: χN) und dem Volumenanteil des Blocks A (hier: f_A) werden unterschiedliche Morphologien (Kubische Phase (BCC), Phase hexagonaler Zylinder (HEX), gyroidale (GYR) bzw. lamellare Phase (LAM)) angenommen. [69]

Optimierung von höchster Relevanz, ob die finale Morphologie durch die Mikrophasenseparation des Blockcopolymers oder durch die Kristallisation der einzelnen Blöcke dominiert wird.

Die Strukturbildung in Blockcopolymeren mit kristallisierbaren Blöcken war in den letzten Jahren Gegenstand umfangreicher Forschung und wird in zahlreichen Übersichtsartikeln diskutiert [70–76]. Einigkeit besteht darin, dass die relative Lage von Kristallisationstemperatur (T_c) und der Temperatur des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs (T_{ODT}) zueinander eine entscheidende Rolle für die Strukturbildung spielen.

Schematisch wird dies für ein Diblockcopolymer in Abb. 2.4 verdeutlicht. Abb. 2.4a zeigt den einfachen Fall zweier amorpher Blöcke, welche oberhalb von T_{ODT} im ungeordneten Zustand sind und beim Abkühlen unter T_{ODT} einen mikrophasenseparierten Zustand annehmen. Sind kristallisierbare Blöcke beteiligt, so können zwei Fälle unterschieden werden:

- (i) Ist $T_{ODT} < T_c$, so kommt es beim Abkühlen aus der ungeordneten Schmelze beim Unterschreiten der Kristallisationstemperatur zur Kristallisation. Die Morphologie wird vollständig durch die Kristallisation bestimmt und eine Mikrophasenseparation unterhalb von T_{ODT} ist nicht möglich (vgl. Abb. 2.4c). [70–76]

- (ii) Ist $T_{ODT} > T_c$, so kommt es beim Abkühlen aus der ungeordneten Schmelze beim Unterschreiten von T_{ODT} zur Mikrophasenseparation (vgl. Abb. 2.4b). Ob diese Struktur beim Unterschreiten von T_c erhalten bleibt, hängt von der Stärke der Unverträglichkeit beider Blöcke ab:

Ist die Unverträglichkeit hoch genug, so findet die Kristallisation innerhalb der mikrophasenseparierten Strukturen statt. In diesem Fall spricht man von einer *eingeschlossenen Kristallisation* (engl. *confined crystallization*). [70–76]

Ist die Unverträglichkeit beider Blöcke nicht hoch genug, so kommt es zur *Ausbruchskristallisation* (engl. *breakout crystallization*). Dabei wird die mikrophasenseparierte Struktur durch die Kristallisation zerstört und die finale Struktur wird vollständig durch die Kristallisation dominiert. [70–76]

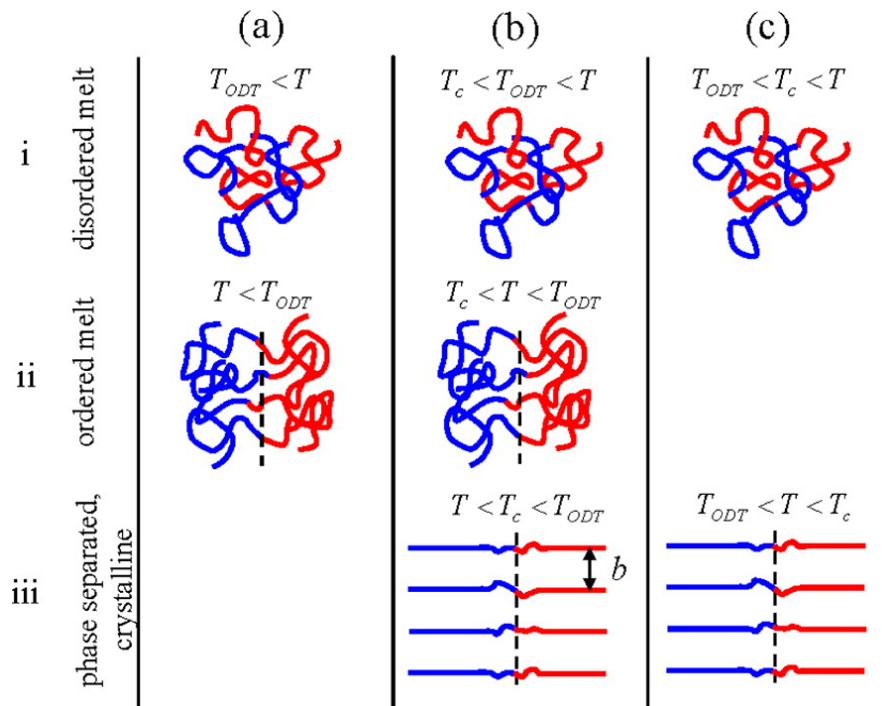


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung verschiedener Ordnungsszenarien eines Diblockcopolymers. (a) ein amorph-amorphes Blockcopolymer geht beim Unterschreiten von T_{ODT} in einen mikrophasenseparierten Zustand über. Sind kristallisierbare Blöcke beteiligt (b,c), so entscheidet die relative Lage der Temperatur des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs T_{ODT} und der Kristallisationstemperatur T_c , ob es erst zur Mikrophasenseparation und dann zur Kristallisation kommt (b), oder ob die Kristallisation direkt aus dem ungeordneten Zustand stattfindet (c). Der Übersichtlichkeit halber wurde in dieser Darstellung von einer gemeinsamen Kristallisationstemperatur beider Blöcke ausgegangen. [40]

3. Experimentelle Methoden

Die in dieser Arbeit charakterisierten Polymere und Blockcopolymere wurden anhand verschiedener Techniken untersucht, darunter Röntgenstreuung in Transmission und Reflexion, verschiedene Mikroskopietechniken, dynamische Differenzkalorimetrie sowie die Messungen der Ladungsträgermobilität. Dieses Kapitel behandelt sowohl die theoretischen als auch die gerätetechnischen Grundlagen der eingesetzten Charakterisierungstechniken.

3.1. Röntgenstreuung

Die Röntgenstreuung ist eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode zur Aufklärung von Strukturen im Bereich von wenigen Angström bis hin zu einigen hundert Nanometern [77]. In diesem Kapitel sollen in Abschnitt 3.1.1 zunächst die allgemeinen theoretischen Grundprinzipien der Röntgenstreuung – und insbesondere der Röntgenstreuung an geordneten Strukturen – diskutiert werden. Diese werden in Kap. 3.1.2 auf die Besonderheiten bei der Untersuchung dünner Filme erweitert. Kap. 3.1.3 widmet sich der praktischen und gerätetechnischen Umsetzung der Röntgenstreuung sowie der Charakterisierung der während dieser Arbeit aufgebauten Mikrofokus-Röntgenanlage für Messungen in Transmission, Reflexion und unter streifendem Einfall.

3.1.1. Grundprinzipien

Röntgenstreuung ist ein Phänomen, welches bei der Interaktion von Röntgenstrahlung mit Materie auftritt. Eine detaillierte Einführung in die verschiedenen Aspekte der Röntgenstreuung findet sich in den Referenzen [77–80].

Der prinzipielle Aufbau eines Röntgenstreuexperimentes ist in Abb. 3.1 illustriert. Die auf die Probe einfallende Strahlung wird durch den Wellenvektor $\vec{k}_i$ mit dem Betrag

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.1)$$

beschrieben, wobei λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung ist. Durch die Strahlung werden die Elektronen in der Probe zu Schwingungen angeregt und emittieren ihrerseits ebenfalls Strahlung. Für elastische Streuung gilt zwischen dem einfallenden und dem gestreuten Wellenvektor $\vec{k}_o$ der Zusammenhang

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_o|. \quad (3.2)$$

Der resultierende Streuvektor $\vec{q}$ wird als die Differenz zwischen dem gestreuten und dem einfallenden Wellenvektor definiert:

$$\vec{q} = \vec{k}_o - \vec{k}_i. \quad (3.3)$$

Für den Betrag des Streuvektors $\vec{q}$ erhält man für die in Abb. 3.1 beschriebene Messgeometrie

$$|\vec{q}| \equiv q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (3.4)$$

Der gebeugte Strahl hat die gleiche Frequenz, Wellenlänge und Phase wie die einfallende Strahlung. Gibt es mehrere Streuzentren, so interferiert die an den N Streuzentren gestreute Strahlung der Orte $\vec{r}_j$ ($N, j \in \mathbb{N}$). Die Amplitude der gestreuten Strahlung ergibt sich nach Referenz [77, S. 9] zu

$$A(\vec{q}) = A_0 b_e \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{r}_j}, \quad (3.5)$$

wobei A_0 die Amplitude des einfallenden Strahls und b_e die Streulänge eines Elektrons bezeichnet. Die Streulänge eines Elektrons ergibt sich für unpolarisierte Röntgenstrahlung zu

$$b_e = r_e \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)}, \quad (3.6)$$

wobei r_e der klassische Elektronenradius ist ($r_e = 2,8179 \times 10^{-15} \text{ m}$) [77, S. 12] [80, S. 7].

Unter Nutzung der Elektronendichteverteilung $\sigma_e(\vec{r})$ der Probe kann die Summe in Gleichung (3.5) in eine kontinuierliche Form überführt werden

$$A(\vec{q}) = A_0 b_e \int_V \sigma_e(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}, \quad (3.7)$$

wobei V das bestrahlte Probenvolumen ist [77, S. 23]. Für die am Detektor gemessene Intensität $I(\vec{q})$ gilt

$$I(\vec{q}) \propto |A(\vec{q})|^2. \quad (3.8)$$

Streuung an geordneten Strukturen

Die Röntgenstreuung bzw. das Auftreten von Streusignalen von geordneten Strukturen wie Kristall- und Blockcopolymer-Mikrophasenstrukturen kann mittels der *Laue-Bedingung* erklärt werden. Dafür wird die Streuung an einer dreidimensional geordneten Struktur mit dem Volumen V_K betrachtet, welche durch eine primitive Einheitszelle mit den Einheitsvektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ beschrieben wird. Der Gittervektor des realen Raums $\vec{r}_{\text{uvw}}$ ist entsprechend definiert als

$$\vec{r}_{\text{uvw}} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (3.9)$$

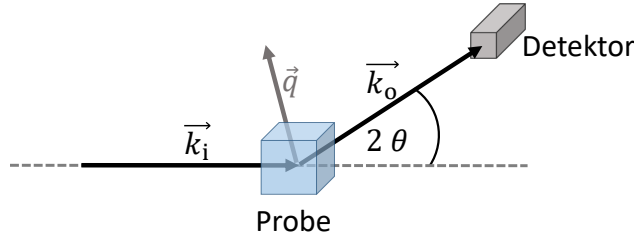


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung eines Röntgenstreuexperiments.

mit den ganzzahligen Werten u , v und w . Der Einfachheit halber wird im Folgenden von einer unendlich ausgedehnten, perfekten Kristallstruktur ausgegangen. Wie in den Referenzen [77, S. 102ff] und [78, S. 90f; S. 151ff] gezeigt ist, gelten die nachfolgenden Ausführungen zur Signalposition analog für endliche und/oder defektbehaftete Kristallstrukturen. Diese in realen Kristallen auftretenden Effekte wirken sich auf die Breite und die Höhe der Streusignale sowie den Streuuntergrund aus, jedoch nicht auf die Signalposition.

Die Gitterpunkte $z(\vec{r})$ des durch die Gittervektoren $\vec{r}_{uvw}$ aufgespannten Gitters ergeben sich für alle Vektoren $\vec{r} \in V_K$ unter Nutzung der mehrdimensionalen Dirac-Delta-Distribution als

$$z(\vec{r}) = \sum_{u=-\infty}^{\infty} \sum_{v=-\infty}^{\infty} \sum_{w=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{uvw}). \quad (3.10)$$

Da ein Kristall eine periodische Wiederholung gleicher Strukturen ist, kann die Elektronendichteverteilung des Kristalls durch eine Wiederholung der Elektronendichteverteilungen einer Einheitszelle $\sigma_{e,h}$ beschrieben werden. Mathematisch wird dies durch die Faltung von $\sigma_{e,h}$ und der Lage der Gitterpunkte $z(\vec{r})$ realisiert [77, S. 31f]:

$$\sigma_e(\vec{r}) = \int \sigma_{e,h}(\vec{x}) z(\vec{r} - \vec{x}) d\vec{x} \quad (3.11)$$

$$= \sigma_{e,h}(\vec{r}) * z(\vec{r}). \quad (3.12)$$

Entsprechend Gleichung (3.7) ist die Amplitude der gestreuten Strahlung proportional zur Fourier-Transformierten der Elektronendichteverteilung und es gilt

$$A(\vec{q}) = A_0 b_e \int \{\sigma_{e,h}(\vec{r}) * z(\vec{r})\} e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.13)$$

Die Nutzung des Faltungstheorems vereinfacht dies zu

$$A(\vec{q}) = A_0 b_e \underbrace{\mathcal{F}\{\sigma_{e,h}(\vec{r})\}}_{= F(\vec{q})} \underbrace{\mathcal{F}\{z(\vec{r})\}}_{= Z(\vec{q})}, \quad (3.14)$$

wobei $\mathcal{F}$ die Fourier-Transformation der angegebenen Funktionen ist [77, S. 301f]. $F(\vec{q})$ ist der *Strukturfaktor der Einheitszelle* und $Z(\vec{q})$ der *Gitterfaktor*. Der Vergleich

von Gleichung (3.8) und (3.14) ergibt für die am Detektor gemessene Intensität die Beziehung

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2 |Z(\vec{q})|^2. \quad (3.15)$$

Somit kann nur eine Intensität gemessen werden, wenn $F(\vec{q}) \neq 0$ und $Z(\vec{q}) \neq 0$. Für den Gitterfaktor $Z(\vec{q})$ gilt nach Referenz [77, S. 308ff]

$$Z(\vec{q}) = \int \sum_{u=-\infty}^{\infty} \sum_{v=-\infty}^{\infty} \sum_{w=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{uvw}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (3.16)$$

$$= \left(\sum_{u=-\infty}^{\infty} e^{-iu\vec{q}\vec{a}} \right) \left(\sum_{v=-\infty}^{\infty} e^{-iv\vec{q}\vec{b}} \right) \left(\sum_{w=-\infty}^{\infty} e^{-iw\vec{q}\vec{c}} \right). \quad (3.17)$$

$Z(\vec{q}) \neq 0$ gilt für alle Streuvektoren $\vec{q}$, welche die Bedingungen

$$\vec{q}\vec{a} = 2\pi h, \quad (3.18)$$

$$\vec{q}\vec{b} = 2\pi k \quad (3.19)$$

$$\text{und } \vec{q}\vec{c} = 2\pi l \quad (3.20)$$

mit den ganzzahligen Werten h , k und l erfüllen [77, S. 308ff]. $Z(\vec{q})$ kann somit als ein Gitter im reziproken Raum gesehen werden und lässt sich analog zu Gleichung (3.10) als

$$Z(\vec{q}) = K \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{q} - \vec{G}_{hkl}) \quad (3.21)$$

ausdrücken, wobei K eine Konstante und $\vec{G}_{hkl}$ der reziproke Gittervektor ist [78, S. 86]. Konstruktive Interferenz tritt somit auf, wenn der Streuvektor $\vec{q}$ einem reziproken Gittervektor $\vec{G}_{hkl}$ entspricht:

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl}. \quad (3.22)$$

Dies wird als *Laue-Bedingung* bezeichnet. Der Gittervektor $\vec{G}_{hkl}$ des reziproken Raums ist entsprechend als

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3.23)$$

mit den ganzzahligen Werten h , k und l definiert und kann aus den Einheitsvektoren des Realraums mittels

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad (3.24)$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.25)$$

$$\text{und } \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.26)$$

berechnet werden.

Dass alle durch Gleichung (3.23) bis (3.26) definierten Gittervektoren $\vec{G}_{hkl}$ die Laue-Bedingung erfüllen, kann durch Einsetzen in Gleichung (3.18) bis (3.20) gezeigt werden:

$$(h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \vec{a} = h \vec{a}^* \vec{a} = 2\pi h \quad (3.27)$$

$$(h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \vec{b} = k \vec{b}^* \vec{b} = 2\pi k \quad (3.28)$$

$$(h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \vec{c} = l \vec{c}^* \vec{c} = 2\pi l. \quad (3.29)$$

Hierbei wird ausgenutzt, dass die reziproken Einheitsvektoren orthogonal zu den das Kreuzprodukt im Zähler von Gleichung (3.24) bis (3.26) aufspannenden Vektoren stehen und für das Skalarprodukt das Kommutativgesetz gilt.

Das Auftreten von Kristallreflexen durch die Erfüllung der Laue-Bedingung kann durch die *Ewald-Kugel* veranschaulicht werden. Abb. 3.2a zeigt die Ewald-Konstruktion für ein zweidimensionales Gitter. Der einfallende Strahl mit dem Wellenvektor $\vec{k}_i$ zeigt dabei auf den Ursprung des reziproken Gitters. Da von elastischer Streuung ausgegangen wird, ist der Betrag des einfallenden gleich dem des gestreuten Wellenvektors und somit $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_o|$. Zeichnet man einen Kreis (bzw. im dreidimensionalen Fall eine Kugel) um den Ursprung von $\vec{k}_i$ mit dem Radius $|\vec{k}_i|$, so erfüllen alle vom Kreis geschnittenen Gitterpunkte die Laue-Bedingung.

Das Auftreten von Streusignalen von einzelnen Gitterebenen kann anschaulich auch mittels der *Bragg-Gleichung* erklärt werden. Abb. 3.2b illustriert den zugrundeliegenden Zusammenhang. Treffen Röntgenstrahlen auf Gitterebenen mit dem Abstand d_{hkl} und werden dort reflektiert, so besteht ein Gangunterschied zwischen beiden Strahlen. Wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der

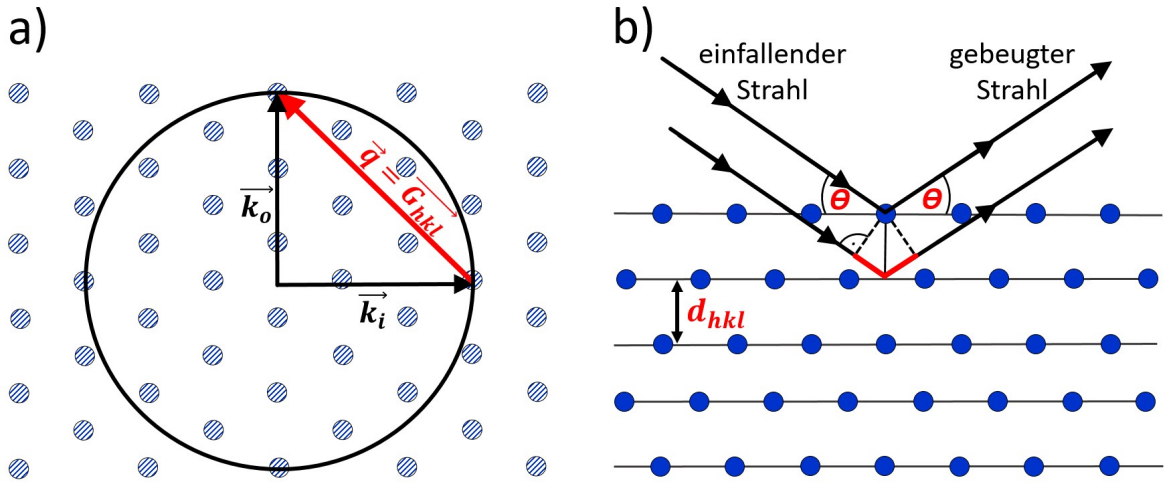


Abbildung 3.2.: Erklärung von konstruktiver Interferenz: (a) Mittels der Laue-Bedingung: Konstruktive Interferenz bei der Streuung an einem Kristallgitter tritt auf, wenn der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_o - \vec{k}_i$ einem reziproken Gittervektor $\vec{G}_{hkl}$ entspricht. Hier schematisch durch die Ewald-Konstruktion mit dem Radius $2\pi/\lambda$ an einem 2D-Gitter visualisiert. (b) Mittels der Bragg-Bedingung: Konstruktive Interferenz von an Kristallebenen reflektierten Strahlen tritt auf, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

einfallenden Röntgenstrahlung entspricht, kommt es zu konstruktiver Interferenz. Aus diesen Überlegungen folgt die Bragg-Gleichung, welche das Auftreten konstruktiver Interferenz unter einem Winkel θ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und dem Gitterebenenabstand d_{hkl} beschreibt:

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin \theta. \quad (3.30)$$

Dabei wird n als *Beugungsordnung* bezeichnet ($n \in \mathbb{N}$). Für $n = 1$ folgt aus Gleichung (3.4) und (3.30) für den Ebenenabstand

$$d_{\text{hkl}} = \frac{2\pi}{q_{\text{hkl}}}. \quad (3.31)$$

Des Weiteren kann der Ebenenabstand für eine beliebige Kristallstruktur auch aus den Beträgen a , b , c der Gittervektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ des Realraums und den Winkeln α , β und γ zwischen den Gittervektoren mittels

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = & \left[\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab}(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right. \\ & \left. + \frac{2kl}{bc}(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca}(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right] \\ & / (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) \end{aligned} \quad (3.32)$$

berechnet werden. Hierbei ist α der Winkel zwischen $\vec{b}$ und $\vec{c}$, β der Winkel zwischen $\vec{c}$ und $\vec{a}$ und γ der Winkel zwischen $\vec{a}$ und $\vec{b}$. [77, S. 86]

3.1.2. Röntgenstreuung an dünnen Filmen

Die Röntgenstreuung an dünnen Filmen weist im Vergleich zur Messung von Volumenproben methodische und interpretationstechnische Besonderheiten auf, welche im Folgenden diskutiert werden. Einer der bedeutendsten Gründe für diese Unterschiede sind Orientierungseffekte. Während Volumenproben zumeist eine isotrope Orientierung aufweisen, liegt in dünnen Filmen für gewöhnlich eine ausgeprägte Vorzugsorientierung vor.

Der Einfluss der Orientierung auf die Intensitätsverteilung ist in Abb. 3.3 dargestellt. Im Falle einer isotropen Orientierung der Strukturen verteilt sich die Intensität eines Reflexes auf einem Ring mit dem Radius $|\vec{q}_{\text{hkl}}|$ und kann in jeder Richtung wahrgenommen werden (vgl. Abb. 3.3d). Eine solche Probe wird auch als *Pulverprobe* bezeichnet und entspricht der Messung von ausgedehnten Volumenproben. Liegt dagegen eine orientierte Probe vor, so sind die Reflexe abhängig vom Grad der Ordnung nur an definierten Punkten bzw. Bereichen des reziproken Raums zu finden (vgl. Abb. 3.3a-c). Da diese Reflexe nicht in jeder Richtung wahrgenommen werden können, ist bei der Messung von orientierten Proben auch die Richtung des reziproken Raums relevant, in welcher gemessen wird.

Die Messung in θ - 2θ -Geometrie ist die am häufigsten genutzte Röntgentechnik für die Untersuchung dünner Filme. Bei diesem Aufbau sind der Einfallswinkel α_i und der

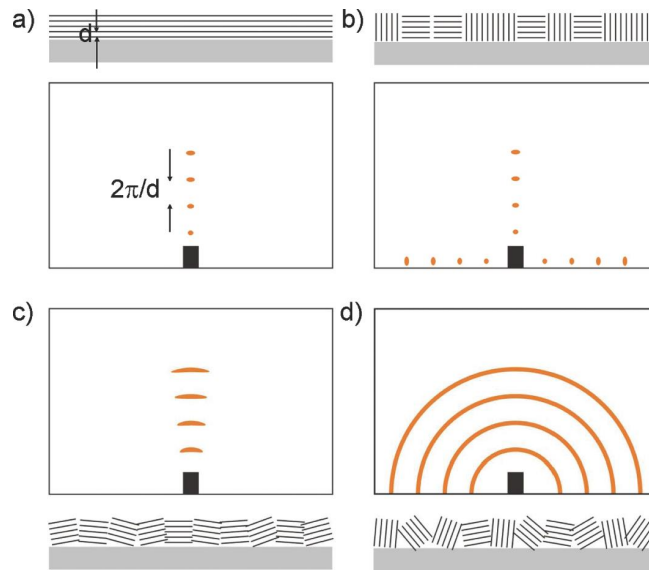


Abbildung 3.3.: Erwartetes Streubild in Abhängigkeit von der Orientierung für ein lamellares System. (a) Vollständig parallele Orientierung der Lamellen zum Substrat; (b) Gemischte parallele und senkrechte Orientierung zum Substrat; (c) Lamellen mit Vorzugsorientierung parallel zum Substrat; (d) Isotrope Orientierung. [81]

gemessene Ausfallswinkel α_o gleich und werden bei der Messung in gleicher Weise geändert. Da der Einfallswinkel immer gleich dem Ausfallswinkel ist, wird diese Form der Röntgenstreuung als *spekuläre Röntgenstreuung* bezeichnet (vom Lat. *speculum* „Spiegel, Abbild“). Eine derartige Messung entspricht einer in Abb. 3.4 (links) dargestellten Bewegung entlang der $\vec{q}_z$ -Achse durch den reziproken Raum.

Sollen dagegen Bereiche abseits der $\vec{q}_z$ -Achse untersucht werden, so müssen sich beim Vorliegen von elastischer Streuung der Einfalls- und der Ausfallswinkel voneinander unterscheiden ($\alpha_i \neq \alpha_o$; vgl. Abb. 3.4 (rechts)). Diese Form der Röntgenstreuung wird auch als *nicht-spekuläre Röntgenstreuung* bezeichnet. Einen allgemeinen Überblick über

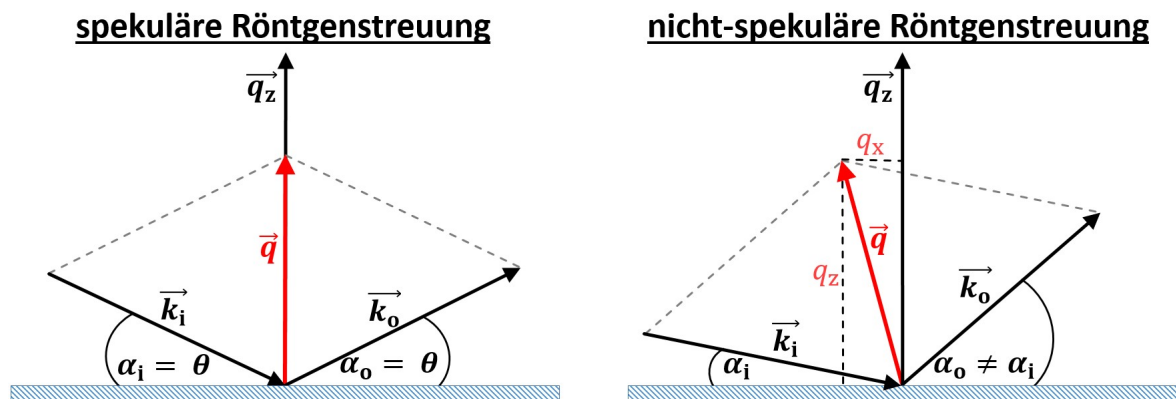


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Bewegungsrichtung durch den reziproken Raum bei spekulärer (*links*) und nicht-spekulärer Röntgenstreuung (*rechts*).

die theoretischen und gerätetechnischen Grundlagen der Röntgenuntersuchung dünner Filme bieten die Referenzen [79, 82–84]. Für die im Folgenden diskutierten Effekte bei der Wahl sehr kleiner Einfallswinkel (*grazing incidence* Klein- und Weitwinkelstreuung) sei an dieser Stelle insbesondere auf die Referenzen [83–87] verwiesen.

Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte Messaufbau für die Untersuchung dünner Filme ist in Abb. 3.5 schematisch dargestellt. Der einfallende Strahl mit dem Wellenvektor $\vec{k}_i$ fällt unter dem Einfallswinkel α_i zur Probenebene ein. Die gestreute Strahlung mit dem Wellenvektor $\vec{k}_o$ wird vom Detektor unter dem Ausfallswinkel α_o zur Probenebene und dem Winkel δ in der Probenebene detektiert.

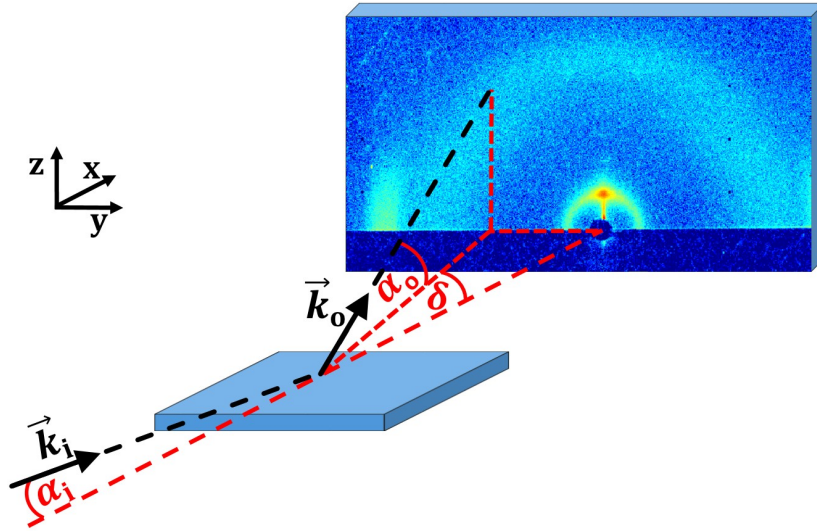


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die Untersuchung dünner Filme mit einem Flächendetektor.

Kleinwinkelstreuung und Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung unter kleinen Einfalls- und Ausfallswinkeln gilt $\alpha_o \approx \alpha_i$. Folglich kann die in Abb. 3.4 (rechts) dargestellte q_x -Komponente des Streuvektors vernachlässigt werden. Aus der Streugeometrie (vgl. Abb. 3.5) ergibt sich der Streuvektor $\vec{q} (= \vec{k}_o - \vec{k}_i)$ zu

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos \alpha_o \sin \delta \\ \sin \alpha_o + \sin \alpha_i \end{pmatrix}. \quad (3.33)$$

Dabei wurde das Koordinatensystem so gewählt, dass $\vec{k}_i$ in der XZ -Ebene liegt.

Bei der Wahl kleiner Einfalls- und/oder Ausfallswinkel treten neben der regulären Streuung an den Strukturen der Probe weitere Effekte auf:

1. Totalreflexion beim Übergang in die Probe,
2. Kiessig- bzw. Schichtdicken-Oszillationen und
3. der Yoneda-Peak und damit in Zusammenhang stehende Effekte,

welche im Folgenden diskutiert werden.

Die Totalreflexion beim Übergang von Luft/Vakuum in die Probe kann auftreten, da der Brechungsindex der Probe für Röntgenstrahlung kleiner ist als der Brechungsindex von Luft/Vakuum. Der komplexe Brechungsindex $n(\vec{r}, \lambda)$ für Röntgenstrahlung kann nach Referenz [82, S. 6] durch

$$n(\vec{r}, \lambda) = 1 - \delta(\vec{r}, \lambda) + i \beta(\vec{r}, \lambda) \quad (3.34)$$

ausgedrückt werden. Dabei sind $\delta(\vec{r}, \lambda)$ und $\beta(\vec{r}, \lambda)$ für homogene Materialien und weit entfernt von Absorptionskanten durch

$$\delta(\vec{r}, \lambda) \approx \delta(\lambda) = \frac{\lambda^2}{2\pi} b_e \bar{\sigma}_e \quad (3.35)$$

$$\text{und } \beta(\vec{r}, \lambda) \approx \beta(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (3.36)$$

mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ und der mittleren Elektronendichte $\bar{\sigma}_e$ gegeben. [82, S. 6] [80, S. 103] Typischerweise liegen die Werte von $\delta(\lambda)$ im Bereich von 10^{-6} . Die Werte von $\beta(\lambda)$ liegen um ein bis drei bis Größenordnungen darunter [77, S. 238] [82, S. 6].

Der Brechungsindex von Vakuum ($n_{\text{Vakuum}} = 1 \approx n_{\text{Luft}}$) ist somit größer als der Brechungsindex der Probe, wodurch Totalreflexion auftreten kann. Der kritische Winkel der Totalreflexion α_c für den Übergang vom Vakuum in die Probe kann unter Nutzung des Brechungsgesetzes mittels

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta(\lambda)} \quad (3.37)$$

angenähert werden. Dabei liegt α_c typischerweise im Bereich von $0,1^\circ$ bis $0,5^\circ$. [86]

Wird eine Messung an einem dünnen Film auf einem Substrat in $\vec{q}_z$ -Richtung durchgeführt, so kommt es bei Einfallswinkel und Ausfallswinkel über den kritischen Winkel des Films und des Substrats zu periodischen Intensitätsmodulationen (vgl. Abb. 3.6). Dieser als *Kiessig-* bzw. *Schichtdicken-Oszillationen* bezeichnete Effekt entsteht durch die Interferenz der an der Grenzfläche zwischen Vakuum/Luft–Probe und Probe–Substrat reflektierten Strahlung. Der allgemeine Verlauf der Intensitätskurve und die Stärke der Kiessig-Oszillationen wird durch die Reflektivität des Films bzw. des Substrats und damit verbunden durch deren Zusammensetzung und Oberflächenrauigkeit bestimmt. Dagegen werden die Abstände benachbarter Minima bzw. Maxima durch die Filmdicke definiert. Die Filmdicke D kann aus dem Abstand Δq_z der Minima bzw. Maxima mittels

$$D \approx \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (3.38)$$

gut angenähert werden [77, S. 245].

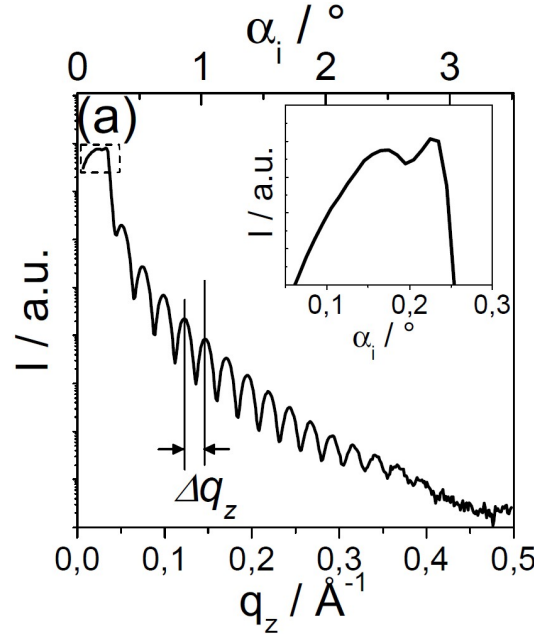


Abbildung 3.6.: Spekuläre Röntgenmessung im Kleinwinkelbereich eines Polymerfilms auf einem Substrat mit Kiessig-Oszillationen. Der vergrößerte Bereich zeigt den Bereich der kritischen Winkel des Polymerfilms und des Substrats. [53]

Die Natur des *Yoneda-Peaks* kann im Rahmen der *Distorted Wave Born Approximation* (DWBA) beschrieben werden. Diese kann die Röntgenstreuung unter Berücksichtigung von Reflexion und/oder Mehrfachstreuung beschreiben.

Der Anschaulichkeit halber soll im Folgenden die Röntgenstreuung an einem Partikel auf einem Substrat im Vakuum betrachtet werden (vgl. Abb. 3.7). Für dieses einfache Beispiel können vier Fälle unterschieden werden: (i) die Streuung findet am Primärstrahl statt (vgl. Abb. 3.7 (*Term 1*)); (ii) der Primärstrahl wird reflektiert und die Streuung findet am reflektierten Strahl statt (vgl. Abb. 3.7 (*Term 2*)); (iii) die Streuung findet am Primärstrahl statt und die gestreute Strahlung wird vom Substrat reflektiert (vgl. Abb. 3.7 (*Term 3*)) und (iv) der Primärstrahl wird reflektiert, die Streuung findet am reflektierten Strahl statt und die gestreute Strahlung wird vom Substrat nochmals reflektiert (vgl. Abb. 3.7 (*Term 4*)). Die Betrachtung dieser vier Komponenten genügen in den meisten (auch komplizierteren) Systemen für die Beschreibung des Streuverhaltens. [86]

Betrachtet man den differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ für das in Abb. 3.7 dargestellte System, so kann dieser nach [86] als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_i|^4}{16\pi^2} |n_p^2 - 1|^2 |F(\vec{q}_{||}, k_{iz}, k_{oz})|^2 \quad (3.39)$$

geschrieben werden mit dem Brechungsindex des Partikels n_p , der z -Komponente des einfallenden (k_{iz}) und des ausfallenden Strahls (k_{oz}) und dem Teil des Streuvektors parallel zum Substrat $\vec{q}_{||}$. Der Formfaktor $F(\vec{q}_{||}, k_{iz}, k_{oz})$ ergibt sich innerhalb der DWBA

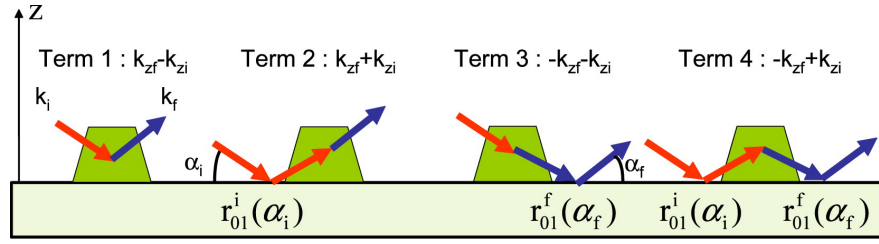


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung der verschiedenen betrachteten Beiträge zur Röntgenstreuung von einem Partikel auf einem Substrat. Der Primärstrahl bzw. der reflektierte Strahl sind *rot*, der gestreute bzw. der gestreute und dann reflektierte Strahl sind *blau* dargestellt. [86]

als Summe der in Abb. 3.7 illustrierten vier Teilkomponenten:

$$\begin{aligned}
 F(\vec{q}_{||}, k_{iz}, k_{oz}) = & F(\vec{q}_{||}, k_{oz} - k_{iz}) \\
 & + r_i(\alpha_i) F(\vec{q}_{||}, k_{oz} + k_{iz}) \\
 & + r_o(\alpha_o) F(\vec{q}_{||}, -k_{oz} - k_{iz}) \\
 & + r_i(\alpha_i) r_o(\alpha_o) F(\vec{q}_{||}, -k_{oz} + k_{iz}).
 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Hierbei sind r_i bzw. r_o die *Fresnel-Koeffizienten* der Reflexion des Substrats des einfallenden bzw. des gestreuten Strahls. [86]

Die vier Beiträge zum Formfaktor aus Gleichung (3.40) sind in Abb. 3.8 für verschiedene Einfallswinkel separat dargestellt. Wie darin deutlich wird, haben die Summanden zwei bis vier bei kleinen Einfalls- bzw. Ausfallswinkeln ihren größten Einfluss. Der Grund hierfür ist die starke Reflektivität von Oberflächen in diesem Winkelbereich. Die Summe der verschiedenen Beiträge führt insbesondere am kritischen Winkel α_c zu einer deutlichen Verstärkung der beobachteten Streuintensität. Diese erhöhte Streuintensität ist der nach seinem Entdecker benannte *Yoneda-Peak* [88].

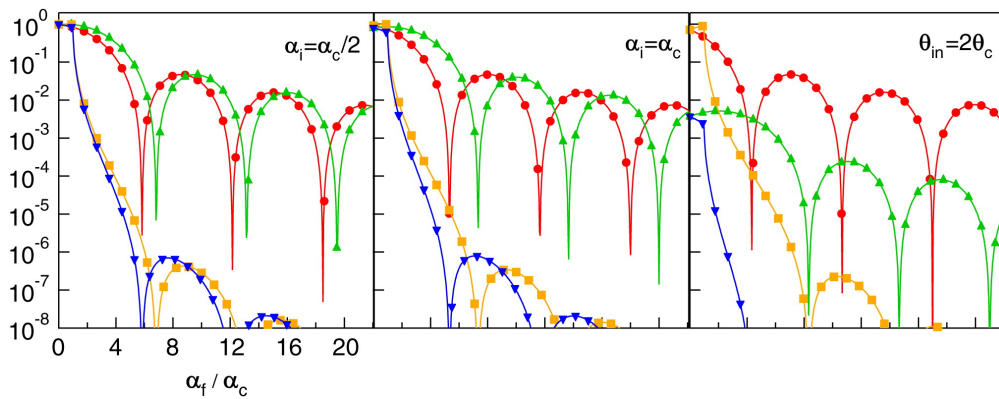


Abbildung 3.8.: Verhalten der vier Summanden des Formfaktors in Gleichung (3.40) in Abhängigkeit vom Ausfallswinkel ($\alpha_f := \alpha_o$) entsprechend der Streubeiträge eins bis vier (• ▲ ▼ ■) in Abb. 3.7 bei unterschiedlichen Einfallswinkeln (von links nach rechts: $\alpha_i = \alpha_c/2$; $\alpha_i = \alpha_c$; $\alpha_i = 2\alpha_c$). [86]

Ebenfalls wird in Abb. 3.8 die Verschiebung der vier Beiträge des Formfaktors $F(\vec{q}_{||}, \pm k_{iz}, \pm k_{oz})$ entlang des Ausfallswinkels deutlich. Dies sorgt insbesondere bei der Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall, d.h. $\alpha_i, \alpha_o \approx \alpha_c$ (engl. *grazing incidence small angle X-ray scattering* (GISAXS)), für eine Verschmierung der gemessenen Streuintensität. Besonders hervorzuheben ist die Streuung am reflektierten Strahl (zweiter Summand in Gleichung (3.40)), da dessen Beitrag nicht nur nahe dem kritischen Winkel, sondern über den gesamten Bereich der Ausfallswinkel einen beträchtlichen Streubeitrag liefert. Nur die Wahl eines Einfallswinkels $\alpha_i \gg \alpha_c$ kann den Beitrag dieser Komponente minimieren. Die messtechnische Bedeutung dieser Streukomponente wird in Kap. 3.1.3 in Abb. 3.17 deutlich.

Findet Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall an dünnen Filmen auf einem Substrat statt, so treten insbesondere im Bereich zwischen den kritischen Winkeln des Films und des Substrats periodische Oszillationen in $\vec{q}_z$ -Richtung auf [89]. Auf Grund der üblichen Herstellungsmethoden, wie beispielsweise der Rotationsbeschichtung, sind die Film- und Substratoberfläche parallel zu einander und ihre Oberflächen weisen eine starke Korrelation auf. Liegt der Einfallswinkel zwischen den kritischen Winkeln des Films und des Substrats, so wird der Primärstrahl vom Substrat vollständig reflektiert. An der Grenzfläche zwischen Vakuum und Film kann ein Teil des reflektierten Strahls die Probe verlassen, während ein Teil wieder zurück in den Film reflektiert wird. Auf diese Weise wird ein Teil der Strahlung mehrfach zwischen den beiden Grenzflächen hin und her reflektiert. Durch die Interferenz der bei jedem Durchgang an der Vakuum-Film-Grenzfläche austretenden Strahlung entstehen periodische, filmdickenabhängige Oszillationen. [87, 90]

Nicht-spekuläre Weitwinkelstreuung und Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Der wesentliche Unterschied zwischen der nicht-spekulären Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung ist, dass die zusätzliche Ablenkung des Streuvektors in $\vec{q}_x$ -Richtung zu berücksichtigen ist (vgl. Abb. 3.4 (rechts)). Da die Ablenkung umso stärker ist, je größer die Differenz zwischen Einfalls- und Ausfallswinkel ist, wird dies insbesondere bei der Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall (*grazing incidence* Weitwinkelstreuung) relevant. Aus der in Abb. 3.5 dargestellten Streugeometrie und den Gleichungen (3.2) bis (3.4) folgt für den Streuvektor

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos \alpha_o \cos \delta - \cos \alpha_i \\ \cos \alpha_o \sin \delta \\ \sin \alpha_o + \sin \alpha_i \end{pmatrix}, \quad (3.41)$$

wobei das Koordinatensystem so gewählt wurde, dass der Wellenvektor des einfallenden Strahls $\vec{k}_i$ in der XZ -Ebene liegt.

Wie Einfallswinkel, Beobachtungsrichtung und die tatsächliche Reflexposition im Zusammenhang stehen, wird in Abb. 3.9 veranschaulicht. Der einfallende Strahl mit Wellenvektor $\vec{k}_i$ fällt vom Punkt P unter dem Winkel α_i auf den Punkt O der zu untersuchenden Probe. Am Ort O findet Streuung statt. Die elastisch gestreute Strahlung

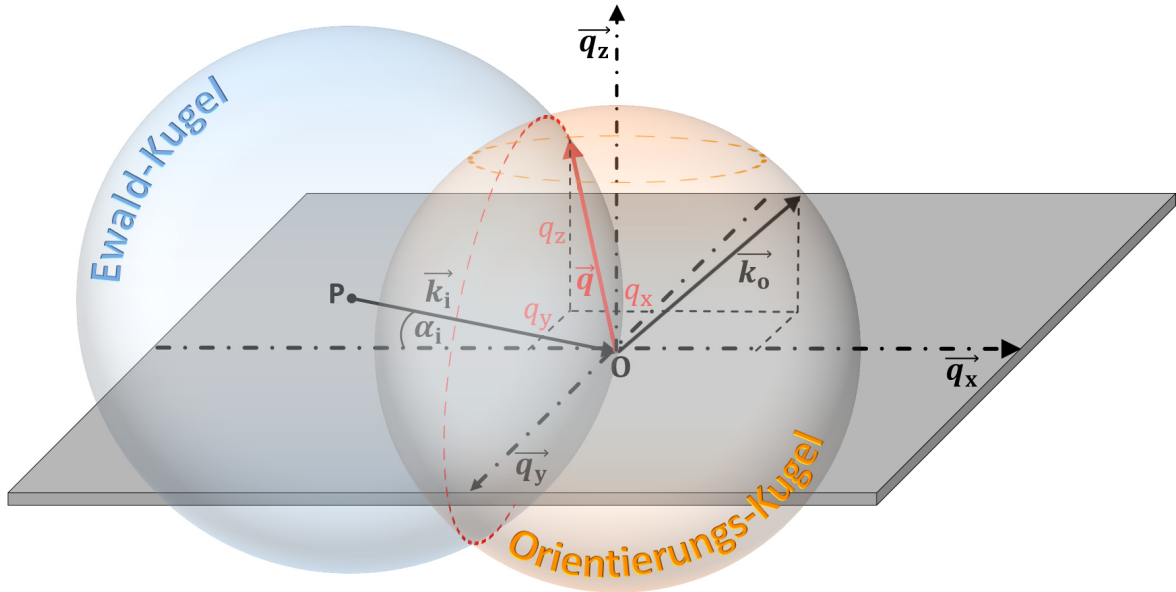


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Einfallswinkel, Beobachtungsrichtung und zugehöriger Reflexposition durch Überlagerung der Ewald-Kugel und der Orientierungs-Kugel aller Reflexverteilungen im Abstand $|\vec{q}|$ vom Streuzentrum. Die Schnittlinie zwischen der Ewald- und der Orientierungs-Kugel ist (im nicht durch die Probe verdeckten Bereich) *rot gestrichelt*. Liegt eine Vorzugsorientierung zur Filmoberfläche (entlang der q_z -Richtung) vor, so verteilt sich die Intensität auf einem Ring parallel zur XY -Ebene (*gelb gestrichelt*).

mit Wellenvektor $\vec{k}_o$ wird detektiert. Der resultierende Streuvektor ist $\vec{q}(= \vec{k}_o - \vec{k}_i)$. Zeichnet man die Ewald-Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_i|$ um den Punkt P, so erfüllen alle Punkte auf der Oberfläche dieser Kugel die Laue-Bedingung. Besitzt die Struktur am Ort O einen Reflex im Abstand $|\vec{q}|$ vom Streuzentrum, dann muss dieser Reflex auf einer Kugel mit dem Radius $|\vec{q}|$ um den Punkt O liegen. Da die Verteilung des Reflexes auf der Kugel von der Orientierung der Probe abhängt, wird diese Kugel im Folgenden als *Orientierungs-Kugel* bezeichnet (vgl. Abb. 3.9).

Entsprechend der Laue-Bedingung kann ein Reflex im Abstand $|\vec{q}|$ vom Streuzentrum nur wahrgenommen werden, wenn er auf der Schnittlinie zwischen der Ewald-Kugel und der Orientierungs-Kugel liegt (in Abb. 3.9 der rot gestrichelte Kreis). Es können drei Fälle unterschieden werden: (i) eine isotrope Orientierung; (ii) eine teilweise Orientierung entlang einer Richtung und (iii) eine vollständige 3D-Orientierung. Liegt eine isotrope Orientierung vor, so verteilt sich die Intensität des Reflexes gleichmäßig auf der Oberfläche der Orientierungs-Kugel. In diesem Fall wird der Reflex entlang der gesamten Schnittlinie zwischen der Ewald- und der Orientierungs-Kugel wahrgenommen.

Betrachten wir den Fall einer Vorzugsorientierung des Films zur Probenoberfläche – d.h. entlang der q_z -Richtung – mit einer isotropen Orientierung in der Probenebene, so kann sich die Intensität des Reflexes entweder in einem Punkt auf der q_z -Achse konzentrieren, oder auf einem Ring auf der Oberfläche der Orientierungs-Kugel parallel zur XY -Ebene verteilen (in Abb. 3.9 gelb gestrichelt). Im Falle des Punktes auf der

q_z -Achse ist der Reflex nur detektierbar, wenn $\alpha_i = \alpha_o$ (spekuläre Röntgenstreuung). Im Falle des Ringes kann die Streuintensität an zwei Punkten detektiert werden, welche auf der Schnittlinie aus Ewald- und Orientierungs-Kugel liegen (Schnittpunkte gelber und roter Ring in Abb. 3.9).

Liegt eine vollständige 3D-Orientierung in der Probe vor, so ist der Reflex ein Punkt auf der Oberfläche der Orientierungs-Kugel. Somit ist es von der Lage der Ewald-Kugel relativ zur Reflexposition abhängig, ob der Reflex detektiert werden kann.

Die Lage von Ewald- und Orientierungs-Kugel relativ zueinander kann durch die Änderung der Probenposition und des Einfallswinkels geändert werden. Eine Rotation der Probe um die Filmmnormale dreht die Orientierungs-Kugel in gleichem Maße um die $\vec{q}_z$ -Achse. Dagegen führt eine Veränderung des Einfallswinkels α_i zu einer Drehung der Ewald-Kugel in dem Punkt O um die $\vec{q}_y$ -Achse. Bei der Variation des Einfallswinkels bei der Untersuchung dünner Filme auf einem Substrat ist zusätzlich zu beachten, dass das Substrat für eine Abschattung der Streuintensität sorgt, wodurch nur für $\alpha_o \geq 0^\circ$ eine Streuintensität beobachtet werden kann.

Ein weiterer zu beachtender Effekt ist die Brechung des Röntgenstrahls, wenn dieser unter einem Winkel $\neq 90^\circ$ auf die Probe fällt. Das Verhalten des einfallenden und gestreuten Röntgenstrahls ist in Abb. 3.10 illustriert. Die Brechung des einfallenden und gestreuten Strahls führt zu einer Verschiebung des Streusignals in q_z -Richtung auf dem Detektor. Diese Verschiebung kann jedoch wie folgt korrigiert werden:

Aus dem Brechungsgesetz folgt als Zusammenhang zwischen dem Einfallswinkel α_i und dem Winkel α_i' des gebrochenen Strahls bzw. dem Ausfallswinkel α_o und dem Winkel α_o' des gestreuten Strahls in der Probe und dem kritischen Winkel α_c

$$\cos \alpha_i' = \frac{\cos \alpha_i}{\cos \alpha_c}, \quad \cos \alpha_o' = \frac{\cos \alpha_o}{\cos \alpha_c}. \quad (3.42)$$

Damit folgt für q_z nach Gleichung (3.41)

$$q_z = \sin \alpha_i' + \sin \alpha_o'. \quad (3.43)$$

Die Kombination von Gleichung (3.42) und (3.43) für α_i, α_o und $\alpha_c \in [0^\circ, 180^\circ]$ liefert

$$q_z = \frac{1}{\cos \alpha_c} [(\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} + (\sin^2 \alpha_o - \sin^2 \alpha_c)^{1/2}]. \quad (3.44)$$

Da α_c typischerweise zwischen $0,1^\circ$ und $0,5^\circ$ liegt, [86] kann q_z in guter Näherung mit

$$q_z \approx (\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} + (\sin^2 \alpha_o - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} \quad (3.45)$$

berechnet werden. Daraus folgt für die Transformationsgleichung (3.41) unter Berücksichtigung der Brechung:

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos \delta \cos \alpha_o - \cos \alpha_i \\ \sin \delta \cos \alpha_o \\ (\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} + (\sin^2 \alpha_o - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme weisen in Folge der Interaktion mit der Oberfläche eine Orientierung entlang der q_z -Achse auf, sind jedoch in der

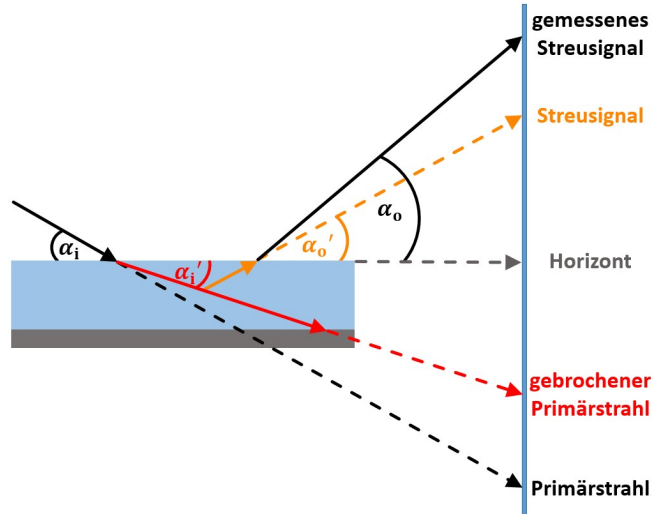


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung des Streuprozesses unter Berücksichtigung von Brechungseffekten im Film.

Filmebene isotrop. Somit konzentriert sich die Intensität der Reflexe in Punkten auf der q_z -Achse bzw. verteilt sich auf Ringen parallel zur Filmebene (XY -Ebene). Aus diesem Grund ist eine vollständige Kartierung des reziproken Raums in q_x , q_y und q_z nicht erforderlich und der Streuvektor wird mit den Komponenten q_z und dem Abstand von der q_z -Achse q_r ($= \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$) angegeben:

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} q_r \\ q_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ((\cos \delta \cos \alpha_o - \cos \alpha_i)^2 + (\sin \delta \cos \alpha_o)^2)^{1/2} \\ (\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} + (\sin^2 \alpha_o - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} \end{pmatrix}. \quad (3.47)$$

3.1.3. Genutzte Apparaturen zur Röntgenstreuung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenmessungen an vier Instrumenten durchgeführt: einem Diffraktometer, einem Synchrotron sowie einem Drehanoden- und Mikrofokusinstrument. Von den vielfältigen methodischen und gerätetechnischen Möglichkeiten der verschiedenen Anlagen werden im Folgenden lediglich die tatsächlich eingesetzten Methoden und Aufbauten vorgestellt und diskutiert.

Diffraktometer

Für die Röntgenweitwinkelstreuung an Pulverproben wurde ein *Empyrean*-Diffraktometer von *PANalytical* eingesetzt. Die in einer Röntgenquelle generierte Röntgenstrahlung trifft bei diesem Instrument auf die auf einem Probenstisch befindliche Probe. Die von dort gestreute Strahlung wird winkelabhängig detektiert. Für die Untersuchung unorientierter Proben wurden Messungen in $\theta - 2\theta$ -Geometrie durchgeführt (spekuläre Röntgenstreuung).

Der Aufbau des verwendeten Diffraktometers ist schematisch in Abb. 3.11 dargestellt. Die Röntgenstrahlung wird hier in einer Röntgenröhre erzeugt. In dieser treten durch

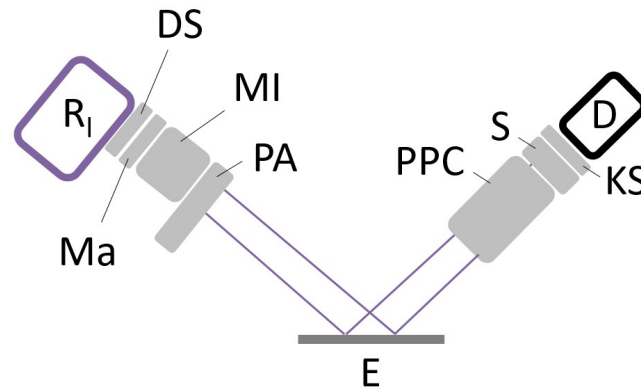


Abbildung 3.11.: Genutzter Aufbau des Diffraktometers mit der Röntgenröhre mit Strichfokus (R_l), Divergenzspalt (DS), Maske (Ma), Vielschicht-Röntgenspiegel (MI), automatischem Strahlabschwächer (PA), dem Probenstück (E), parallelem Plattenkollimator (PPC), Soller-schlitzen (S), Kollimatorschlitz (KS) und dem Detektor (D). [53]

Glühemission Elektronen aus einer Kathode aus und werden mittels einer Hochspannung beschleunigt. Die üblichen Betriebswerte des Gerätes sind 40 kV und 40 mA. Die beschleunigten Elektronen treffen anschließend auf eine wassergekühlte Kupferanode, wodurch auf zwei Arten Röntgenstrahlung entsteht. Die als *Bremsstrahlung* bezeichnete Form der Röntgenstrahlung besitzt ein kontinuierliches Spektrum und entsteht durch die Abbremsung der Elektronen beim Auftreffen auf die Anode. [84, S. 5] [77, S. 39f].

Die zweite Ursache für Röntgenstrahlung sind elektronische Übergänge im Anodenmaterial, welche im Rahmen des Schalenmodells der Atome anschaulich beschrieben werden können: Treffen die Elektronen auf die Kupferatome, so können diese auf Grund ihrer hohen Energie die Elektronen der inneren Schalen der Kupferatome anregen. Die so entstehenden Elektronenlücken werden durch Elektronen aus höher gelegenen Schalen geschlossen. Bei diesem Prozess wird die Energiedifferenz zwischen den Atomschalen in Form von elektromagnetischer Strahlung frei. Da eine sehr definierte Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Atomschalen besteht, hat die so erzeugte Strahlung eine feste, genau definierte Wellenlänge. Des Weiteren ist die Strahlung materialspezifisch, weshalb von *charakteristischer Strahlung* gesprochen wird. [77, S. 40f] [84, S. 5f]

Findet der Übergang von der L - in die K -Schale statt, so entsteht K_α -Strahlung [77, S. 40]. Diese ist auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkung in zwei Linien aufgespalten ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) [80, S. 4]. Findet der Übergang dagegen von der M - in die K -Schale statt, so entsteht K_β -Strahlung. Die bei der Nutzung einer Kupferanode relevante charakteristische Strahlung ist $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,15405 \text{ nm}$), $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{K_{\alpha 2}} = 0,15443 \text{ nm}$) und K_β ($\lambda_{K_\beta} = 0,13922 \text{ nm}$), wobei die charakteristischen Linien von Kupfer- $K_{\alpha 1}$ und - $K_{\alpha 2}$ auf Grund der großen Nähe zueinander meist zu Kupfer- K_α -Strahlung zusammengefasst werden. [77, S. 40f]

Auf der Quellenseite (in Abb. 3.11 links) wurde der Röntgenstrahl durch einen $1/4^\circ$ Divergenzschlitz und eine 10 mm Maske geleitet, was die bestrahlte Probenfläche definiert. Anschließend fiel die Strahlung auf einen Vielschicht-Röntgenspiegel, welcher als Monochromator für Kupfer K_α -Strahlung diente und gleichzeitig den Röntgenstrahl

parallelisiert. Zum Schutz des Detektors wurde ein automatischer Strahlabschwächer genutzt, welcher bei einer Intensität von $> 500\,000\text{ ct s}^{-1}$ den Primärstrahl abschwächte.

Auf der Detektorseite (in Abb. 3.11 rechts) wurde ein paralleler Plattenkollimator mit einem Akzeptanzwinkel von $0,27^\circ$, Sollerschlitzen zur Kontrolle der axialen Strahldivergenz und einem Kollimatorschlitz eingesetzt. Der Kollimatorschlitz erhöht insbesondere bei kleinen Einfallswinkeln die Auflösung. Als Detektor diente ein *PANalytical PIXcel^{3D}*-Detektor. Die Kombination aus parallel einfallendem Strahl und parallelem Plattenkollimator macht diesen Aufbau unempfindlich gegen Höhenunterschiede in der Probe.

Die untersuchten Materialien wurden als Pulver in einer Linie auf einem Siliziumsubstrat platziert und für $\approx 45\text{ min}$ bei 240°C in Stickstoffatmosphäre getempert, bevor sie mit 5 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Ausrichtung von Probe, Quelle und Detektor wurde in drei Schritten durchgeführt, wobei für die maximale Präzision ein $1/32^\circ$ Divergenzschlitz genutzt wurde. Im ersten Schritt wird die Quelle zum Detektor ausgerichtet, dann wird die Höhe der Probe eingestellt und im dritten Schritt wird die Verkipfung der Probe in Strahlrichtung ausgeglichen.

Für die Ausrichtung von Quelle und Detektor zueinander wurde die Probe aus dem Strahlengang gefahren und der Einfalls- und Ausfallswinkel auf 0° gestellt. Anschließend wurde der Ausfallswinkel variiert, um die Position des Primärstrahls zu finden und so die Nullposition für Einfalls- und Ausfallswinkel zu kalibrieren.

Anschließend wurde die Probe in den Strahl gefahren bis dieser auf die halbe Intensität abgeschattet wurde, um die Probenhöhe einzustellen. Zum Ausgleich der Probenverkipfung rotierten die Quelle und der Detektor bei festem Winkel zueinander um die Probenposition. Dies entspricht einer Variation der Probenverkipfung in Strahlrichtung. Der Punkt maximaler Intensität wurde als Nullposition für die Probenverkipfung gewählt. Da sich die Probenverkipfung und die Höheneinstellung gegenseitig beeinflussen, wurden beide Einstellungen nacheinander wiederholt, bis ein konstanter Zustand erreicht wurde.

Synchrotron

An der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble/Frankreich wurden an der *DUBBLE-Beamline BM26B* Kleinwinkelstreuexperimente unter streifenförmigem Einfall an Blockcopolymerfilmen durchgeführt. Im Synchrotron des ESRF laufen Elektronen in einem Speicherring bei relativistischen Geschwindigkeiten ($E \approx 6\text{ GeV}$) im Hochvakuum. Durch die Ablenkung des Elektronenstrahls mittels Ablenkmagneten, Undulatoren oder Wigglern entsteht eine intensive Röntgenstrahlung. [79, S. 30ff]

Der Messaufbau der Beamline BM26B ist in Abb. 3.12 schematisch dargestellt. Die Röntgenstrahlung dieser Beamline wird mittels Ablenkmagneten erzeugt. Eine Reihe von Schlitzen definierten anschließend die Größe des Primärstrahls. Die Wellenlänge der Strahlung wurde mittels eines gekühlten Si-111 Doppelkristall-Monochromators sowie eines weiteren Röntgenspiegels auf $0,104\text{ nm}$ eingestellt. Die Proben wurden auf einem Goniometer gelagert und die Daten mittels eines *PILATUS 1M*-Flächendetektors in einem Probe-Detektor-Abstand von $3,07\text{ m}$ gemessen. Während der größte Teil des

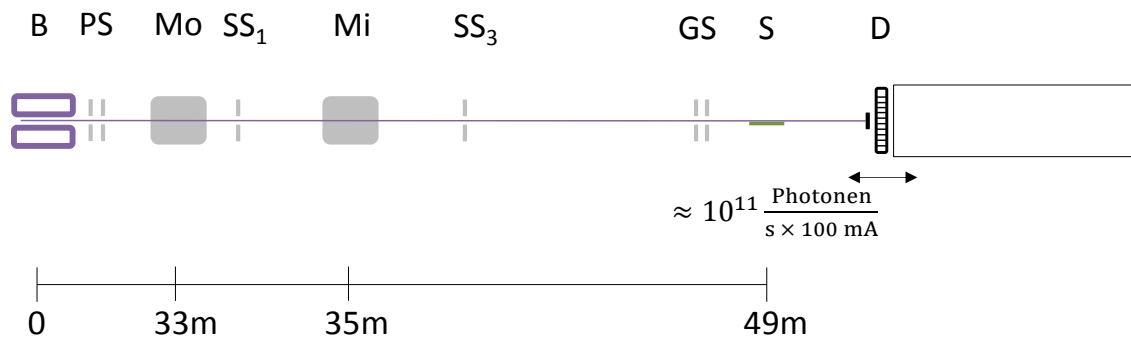


Abbildung 3.12.: Schematischer Aufbau der DUBBLE-Beamline BM26B am ESRF mit Ablenkmagneten (B), primären Schlitzen (PS), Monochromator (Mo), Sekundärschlitzen (SS), Spiegel (Mi), Guard-Schlitzen (GS), Probenposition S und Flächendetektor (D). [53]

Strahlengangs evakuiert war, befanden sich die Proben während der Messungen in Luft.

Die Ausrichtung der Proben folgte einer ähnlichen Prozedur wie bei den Diffraktometermessungen. Durch die Nutzung des Flächendetektors war die Primärstrahlposition bekannt und es genügte die Probenhöhe und die -verkipfung einzustellen. Während die Einstellung der Höhe analog zum Diffraktometer geschah, wurde die Verkipfung hier durch eine direkte Bewegung der Probe realisiert und nicht durch eine relative Bewegung von Röntgenquelle und Detektor.

Der Einfallswinkel wurde zwischen den kritischen Winkeln des Polymerfilms und des Siliziumsubstrats gewählt. Die Kalibrierung der Röntgenstreuungsdaten erfolgte durch den Vergleich der Streuposition mit dem Ring erster Ordnung einer Kalibriermessung mit Silberbehenat.

Drehanoden- und Mikrofokusinstrument

Die Drehanoden- und Mikrofokusinstrumente sind die beiden hauptsächlich eingesetzten Geräte dieser Arbeit. Das Mikrofokusinstrument des Typs *Retro-F* wurde im Verlauf dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der Firma *SAXSLAB* aufgebaut und charakterisiert. Es ersetzte das zuvor genutzte Drehanodeninstrument. Am Drehanodeninstrument wurden temperaturabhängige Röntgenmessungen in Transmission im Kleinwinkel- bis in den unteren Weitwinkelbereich durchgeführt. Das Mikrofokusinstrument erlaubt hingegen nicht nur die Messung über einen deutlich größeren Winkelbereich in Transmission, sondern ist auch für Messungen in Reflexion und unter streifendem Einfall geeignet.¹

Wie aus Abb. 3.13 hervorgeht, ist der allgemeine Aufbau und die Funktionsweise

¹Die Möglichkeiten der Messung in Reflexion wurden in der Masterarbeit von Martin Michael Koch „Umbau und Einrichtung der Mikrofokusanlage für Röntgenstreuung in Reflexionsgeometrie an dünnen Filmen sowie erste Messungen an dünnen *P[VDF-co-TrFE]*-Filmen“ (2018) untersucht (Betreuer: Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht und M. Fischer).

beider Geräte sehr ähnlich. Die in der Röntgenquelle produzierte Röntgenstrahlung wird mittels einer Vielschicht-Röntgenoptik monochromatisiert. Anschließend wird die Größe und Divergenz des Röntgenstrahls mittels einer Reihe von Pinholes definiert und trifft dann auf die im Vakuum befindliche Probe, bevor das Streusignal mittels eines Flächendetektors gemessen wird. Beide Systeme erlauben temperaturabhängige Messungen mit kontrolliertem Heizen bzw. Kühlen. Dies wird durch den Einsatz einer *Linkam* Heizplatte mit einem *Linkam TMS 94* Temperaturregler und einem *Linkam LNP* Flüssigstickstoffregler erreicht.

Die entscheidenden Unterschiede beider Geräte sind in Abb. 3.13 farblich markiert. Entsprechend der Bezeichnungen der Geräte wird entweder eine Drehanode oder eine Mikrofokusröntgenröhre für die Strahlerzeugung eingesetzt. Grundsätzlich basiert die Strahlerzeugung in beiden Röntgenquellen auf den beim Diffraktometer beschriebenen Mechanismen bei der Interaktion eines auf eine Kupferanode gerichteten Elektronenstrahls. Jedoch ist die Leistung beider Röntgenquellen deutlich stärker als die gewöhnlicher Röntgenröhren.

In einer regulären Röntgenröhre ist die maximale Leistung durch die thermische Belastbarkeit des Anodenmaterials begrenzt. Bei einer Drehanode wird gegenüber einer regulären, wassergekühlten Röntgenröhre eine höhere Leistung erreicht, indem die zylinderförmige Kupferanode nicht nur mit Wasser gekühlt wird, sondern zusätzlich schnell rotiert, um so dem Elektronenstrahl immer eine neue Oberfläche bereitzustellen. [77, S. 37f] Im Gegensatz dazu wird in der Mikrofokusröhre eine erhöhte Intensität gegenüber einer Standardröhre durch eine sehr feine Fokussierung des Elektronenstrahls auf die Kupferanode in Kombination mit einer effizienten Röntgenoptik erreicht [84, S. 7].

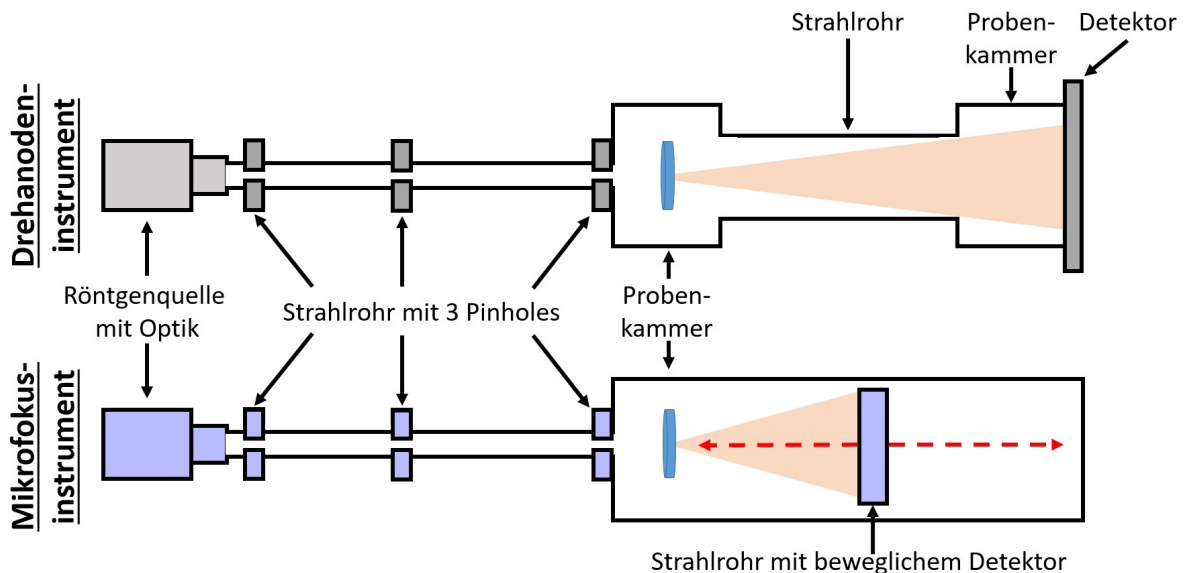


Abbildung 3.13.: Schematische Darstellung des Drehanoden- und Mikrofokusinstruments. Die wesentlichen Unterschiede beider Geräte sind durch den Farbunterschied Grau–Hellblau gekennzeichnet.

Ein großer Vorteil der Mikrofokusröhre gegenüber der Drehanode ist der deutlich geringere Wartungs- und Reparaturaufwand [84, S. 7]. So erforderte beispielsweise allein der Betrieb der Drehanode alle ≈ 300 – 500 Betriebsstunden (d.h. alle 1–1,5 Monate) den Austausch des Filaments der Glühkathode, während die Mikrofokusröhre lediglich alle $\approx 6\,000$ – $10\,000$ Betriebsstunden erneuert werden muss, bei einem vergleichbaren Zeitaufwand für den Wechsel.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Geräten liegt in den verwendeten Pinholes zur Definition der Strahlgröße. Während das Drehanodeninstrument drei runde Pinholes in fester Größe verwendet, sind im Mikrofokusinstrument drei motorisierte, rechteckige Pinholes verbaut. Das dritte Pinhole der Mikrofokusanlage (vor der Probenkammer) ist ein *Scatterless*-Pinhole. Dieses Pinhole besteht aus speziellen Siliziumeinkristallen. Während reguläre Pinholes auf Grund von Oberflächenrauigkeit und Korngrenzen einen hohen Streuuntergrund verursachen, erzeugen Scatterless-Pinholes nahezu keinen Streuuntergrund. [91] Durch den vernachlässigbaren Streuuntergrund des dritten Pinholes kann das Mikrofokusinstrument auch ohne das zweite Pinhole betrieben werden, was sich positiv auf die Primärstrahlintensität auswirkt (vgl. Abb. 3.14a).

Im Unterschied zum Mikrofokusinstrument nutzt die Drehanode zwei Probenkammern. Die Abdeckung des gesamten Winkelbereichs erfordert somit eine separate Durchführung des Experiments in beiden Kammern. Im Gegensatz dazu ist in der Mikrofokusanlage ein beweglicher Detektor verbaut. Somit ist der Probe-Detektor-Abstand zwischen ≈ 80 und 1500 mm frei wählbar, wodurch der gesamte Winkelbereich in einem Experiment bei verschiedenen Probe-Detektor-Abständen abgedeckt werden kann.

Das Drehanodeninstrument nutzte einen *Bruker HI-Star* Detektor mit 1024×1024 Pixeln. Dieser erfordert etwa alle 2 Jahre eine zeit- und kostenintensive Wartung. Das Mikrofokusinstrument ist hingegen mit einem wartungsfreien Detektor des Typs *Pilatus3 R 300K* der Firma *DECTRIS* ausgestattet. Dieser besteht aus drei Segmenten mit zusammen 487×619 Pixeln. Der Pilatus3 R 300K Detektor kann im Gegensatz zum HI-Star Detektor auch sehr hohen Intensitäten bis hin zum Primärstrahl widerstehen, was die Messungen in Reflexion und unter streifendem Einfall ermöglicht.

Des Weiteren kann der Pilatus3 R 300K Detektor des Mikrofokusinstruments bei Probe-Detektor-Abständen > 180 mm ohne Beamstop und Fenster betrieben werden. Dies führt insbesondere bei Messungen in Reflexion und unter streifendem Einfall zu einer drastischen Reduktion des Streuuntergrunds, da die hohe Intensität des reflektierten Strahls nicht für zusätzliche, nicht zur Probe gehörende Streubeiträge am Detektorfenster sorgt.

Als Probenhalter für alle Transmissionsmessungen dienen 2 mm starke Aluminiumscheiben mit einer Bohrung zum Durchstrahlen und zur Positionierung der Probe. Für einen guten thermischen Kontakt wurden die Scheiben mittels Wärmeleitpaste auf der Heizplatte montiert.

Für Messungen in Reflexion wurden dünne Polymerfilme aus Lösung mittels Rotationsbeschichtung auf Siliziumsubstraten präpariert und auf einem Goniometer gelagert. Die Ausrichtung der Proben erfolgte analog zur beim Synchrotron beschriebenen Prozedur mit einem Unterschied: Zur noch genaueren Justierung der Verkipfung erfolgte,

nach der oben beschriebenen Einstellung der Probenhöhe und Probenverkipfung, die Messung der Lage des reflektierten Strahls bei verschiedenen Einfallswinkeln.

Im Folgenden werden die Eigenschaften des Mikrofokusinstruments hinsichtlich seiner Intensität, dem erreichbaren Streuvektorbereich, der Auflösung und der Abbildungsbedingungen in Reflexion charakterisiert:

Das Gerät bietet vier Standardkonfigurationen, welche jeweils eine Kombination von Pinholegrößen und Probe-Detektor-Abständen sind. Diese vier Konfigurationen stehen jeweils in einer 2- und 3-Pinholvariante zur Auswahl (vgl. Tabelle 3.1). Die Primärstrahlintensität wurde mittels des Pilatus3 R 300K Detektors in allen Standardkonfigurationen gemessen und in Abb. 3.14a dargestellt. Darin wird deutlich, dass die Anpassung der Pinholegrößen einen starken Einfluss auf die Primärstrahlintensität hat. So liegt die Intensität in der Konfiguration mit den größten Pinholes (WAXS) in der 3-Pinhole Variante um den Faktor 60 höher als in der Konfiguration mit der kleinsten Pinholes (ESAXS). In der 2-Pinhole Variante liegt dieser Unterschied immerhin noch bei einem Faktor von 22.

Der erreichbare Streuvektorbereich in den vier Standardkonfigurationen ist in der Abb. 3.14b dargestellt und liegt zusammen bei $0,02\text{--}29\text{ nm}^{-1}$. Das Ende der erreichbaren Streuvektorbereiche in den einzelnen Konfigurationen wird durch die Größe des Detektors und den Probe-Detektor-Abstand bestimmt. Dagegen ist der Anfang des nutzbaren Streuvektorbereichs durch den Beamstop (WAXS) bzw. durch die Größe des Primärstrahls gegeben (ESAXS-MAXS).

Wie der Vergleich des Streupeaks um $0,2\text{ nm}^{-1}$ der SAXS- und MAXS-Konfiguration

Tabelle 3.1.: Zusammenfassung der Parameter der Standardkonfigurationen des Mikrofokusinstruments.

Konfiguration mit Anzahl der Pinholes	Auflösung ^a [10^{-2} nm^{-1}]	Probe-Detektor-Abstand		Pinholegröße ^b		
		Transmission [mm]	Reflexion [mm]	P1 [mm]	P2 [mm]	P3 [mm]
ESAXS 3	$1,768 \pm 0,009$	1485,6	1494	0,2	0,1	0,24
ESAXS 2	$1,871 \pm 0,006$	1485,6	1494	0,4	4	0,2
SAXS 3	$2,61 \pm 0,02$	1035,6	1044	0,3	0,15	0,34
SAXS 2	$2,56 \pm 0,02$	1035,6	1044	0,4	4	0,3
MAXS 3	$6,3 \pm 0,1$	435,6	444	0,4	0,3	0,54
MAXS 2	$5,7 \pm 0,1$	435,6	444	0,9	4	0,4
WAXS 3	–	85,6	94	0,7	0,4	0,76
WAXS 2	–	85,6	94	0,9	4	0,9

^a Aus der Messung der Halbwertsbreite der Streupeaks (Auflösung) einer mikrophasenseparierten

Probe aus Polystyrol-b-Polymethylmethacrylat in Transmission. Die Werte sind nicht auf Reflexionsmessungen anwendbar, da sich die beleuchtete Fläche stark unterscheidet. ^b Die Pinholes haben eine quadratische Öffnung mit der angegebenen Kantenlänge. Zählweise der Pinholes P1–P3 von der Röntgenquelle zur Probenkammer.

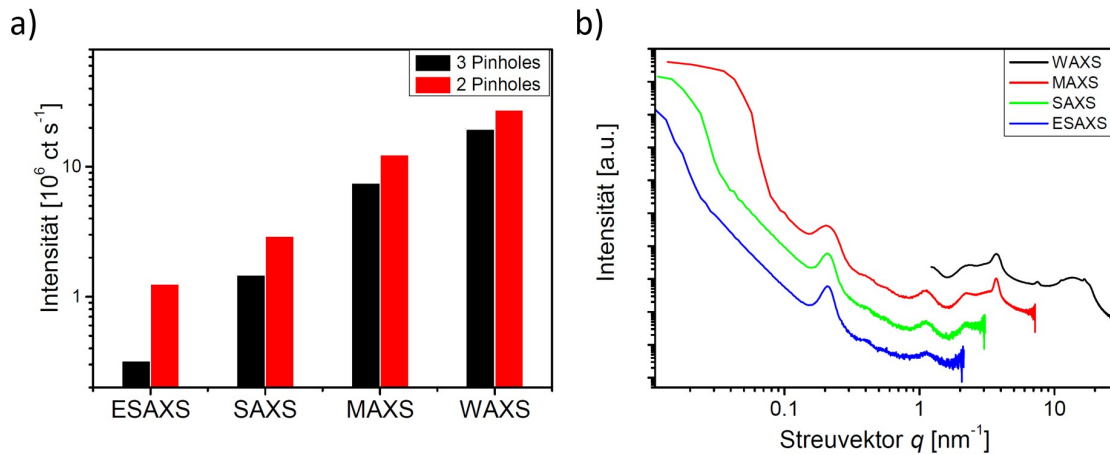


Abbildung 3.14.: (a) Primärstrahlintensität auf dem Detektor in den vier Standardkonfigurationen in der 2- und 3-Pinholevariante (Betriebswerte der Röntgenröhre: 50 kV, 1 mA); (b) Erreichbarer Streuvektorbereich in den vier Standardkonfigurationen (Material: P3HT-*b*-PPBI 1 (vgl. Kap. 4); Streukurven zur besseren Erkennbarkeit vertikal gegeneinander verschoben).

in Abb. 3.14b zeigt, kann die unterschiedliche Auflösung in den verschiedenen Konfigurationen zu einer Verbreiterung der Streusignale führen. Zur quantitativen Bestimmung der Auflösung wurde die Halbwertsbreite der Streusignale einer mikrophasenseparierten Blockcopolymerprobe (Material: Polystyrol-*b*-Polymethylmethacrylat; $M_n = 50,7 \text{ kg mol}^{-1}$; $PDI = 1,1$) gemessen. Die Signalbreite des Streupeaks dieser Probe wird durch die Geräteauflösung bestimmt. Abb. 3.15 zeigt eine exemplarische Messung dieser Probe in der 3-Pinhole-SAXS-Konfiguration.

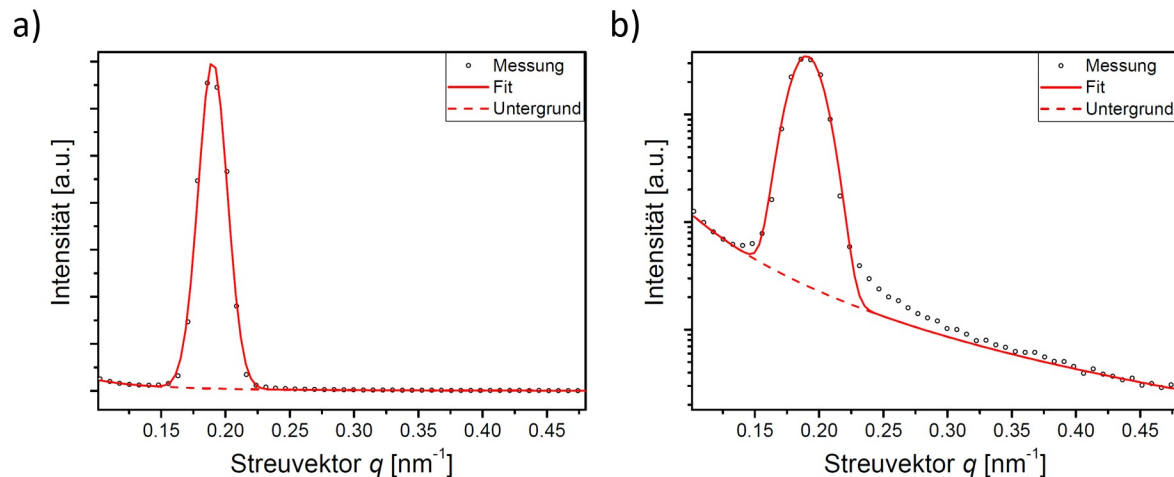


Abbildung 3.15.: Beispielhafte Messung der Geräteauflösung: Mikrophasenseparationssignal einer Polystyrol-*b*-Polymethylmethacrylat-Probe in der 3-Pinhole-SAXS-Konfiguration in linearer Darstellung (a) und logarithmischer Darstellung (b) zusammen mit der in Gleichung (3.48) gegebenen Fitfunktion zur Beschreibung des Untergrundsignals und des Streupeaks. Die Ergebnisse aller Konfigurationen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite wurde eine empirische Funktion der Form

$$I(q) = A q^B + \frac{I_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(q-q_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.48)$$

an die Messdaten angepasst. Dabei ist $I(q)$ die Streuintensität, σ die Standardabweichung, q_0 die Peakposition und A , B sowie I_0 Konstanten. Die Potenzfunktion beschreibt den Streuuntergrund und die Gaußfunktion den Streupeak. Aus der Standardabweichung kann die Halbwertsbreite der Gaußfunktion (FWHM) anhand von

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma \approx 2,3548 \sigma \quad (3.49)$$

berechnet werden.

Auf die Messungen in Reflexion hat die Strahlgröße einen ähnlichen Einfluss wie auf die Messungen in Transmission, wie Abb. 3.16 zeigt. Darin sind die Messungen eines dünnen Films eines semikristallinen Polymers bei gleichem Probe-Detektor-Abstand und verschiedenen Pinholegrößen dargestellt. Abb. 3.16a zeigt eine Messung mit der WAXS-Pinholekonfiguration, während in Abb. 3.16b die SAXS-Pinholekonfiguration genutzt wurde. Die erhöhte Strahlgröße der WAXS-Konfiguration führt zu einer deutlichen Steigerung der Streuintensität im Vergleich zur Messung mit der SAXS-Konfiguration. Im Gegenzug dazu sorgt die geringere Strahlgröße der SAXS-Konfiguration für eine verbesserte Auflösung, wie die Separation des Streusignals um den Primärstrahl und den reflektierten Strahl bei $(x; y) \approx (0 \text{ \AA}^{-1}; 0,2 \text{ \AA}^{-1})$ in Abb. 3.16b zeigt.

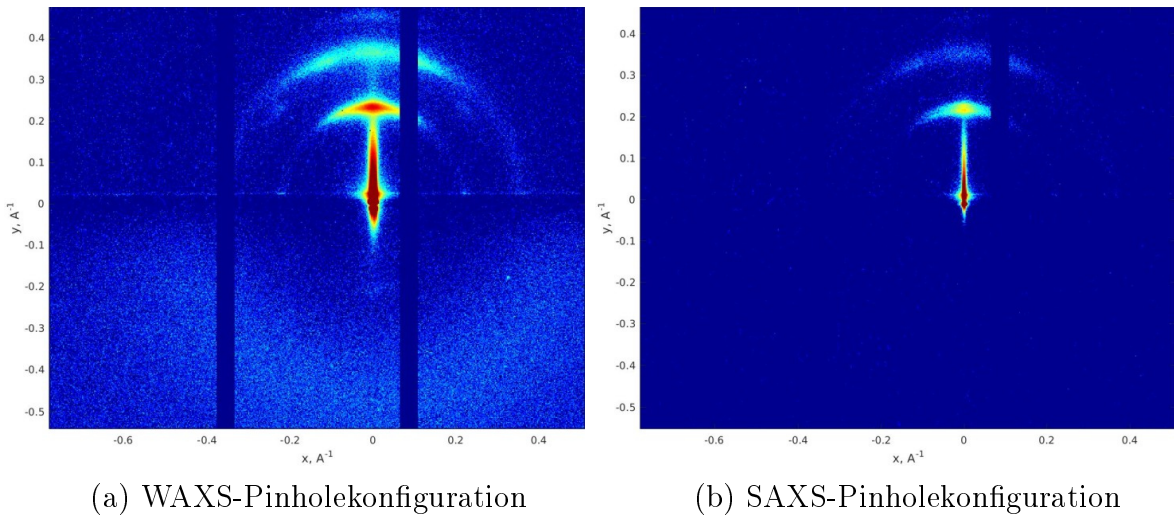


Abbildung 3.16.: Einfluss der Größe des Primärstrahls auf die Intensität und die Auflösung bei nicht-spekulärer Weitwinkelstreuung am Beispiel eines dünnen, semikristallinen Blockcopolymerfilms aus Poly(3-hexylthiophen)-*b*-Poly(perylenbisimidacrylat) (P3HT-*b*-PPerAcr) in 2-Pinholekonfiguration bei gleichem Probe-Detektor-Abstand mit dem (100)-Reflex des PPerAcr bei $(x; y) = (0 \text{ \AA}^{-1}; 0,21 \text{ \AA}^{-1})$ bzw. dem (100)-Reflex des P3HTs bei $(x; y) = (0 \text{ \AA}^{-1}; 0,35 \text{ \AA}^{-1})$. (In Anlehnung, mit Genehmigung: M. M. Koch [92].)

3. Experimentelle Methoden

Der Einfluss des Einfallswinkels auf Reflexionsmessungen dünner Filme auf Substraten ist in Abb. 3.17 dargestellt. Die Messungen lassen sich in drei Bereiche unterteilen:

1. Einen Bereich von Einfallswinkeln unterhalb der kritischen Winkel des Polymers und des Substrats ($\alpha_i < \alpha_{c,\text{Polymer}} < \alpha_{c,\text{Substrat}}$; vgl. Abb. 3.17a): In diesem Winkelbereich tritt Totalreflexion an der Oberfläche des Polymerfilms auf und es können lediglich die obersten Nanometer des Films zum Streusignal beitragen, wodurch nur ein schwaches, aber oberflächensensitives Streusignal detektiert wird. [82, S. 10] [83, S. 24]
2. Den Bereich von Einfallswinkeln über dem kritischen Winkel des Polymers, jedoch unter oder nicht weit über dem kritischen Winkel des Substrats ($\alpha_{c,\text{Polymer}} \leq \alpha_i$;

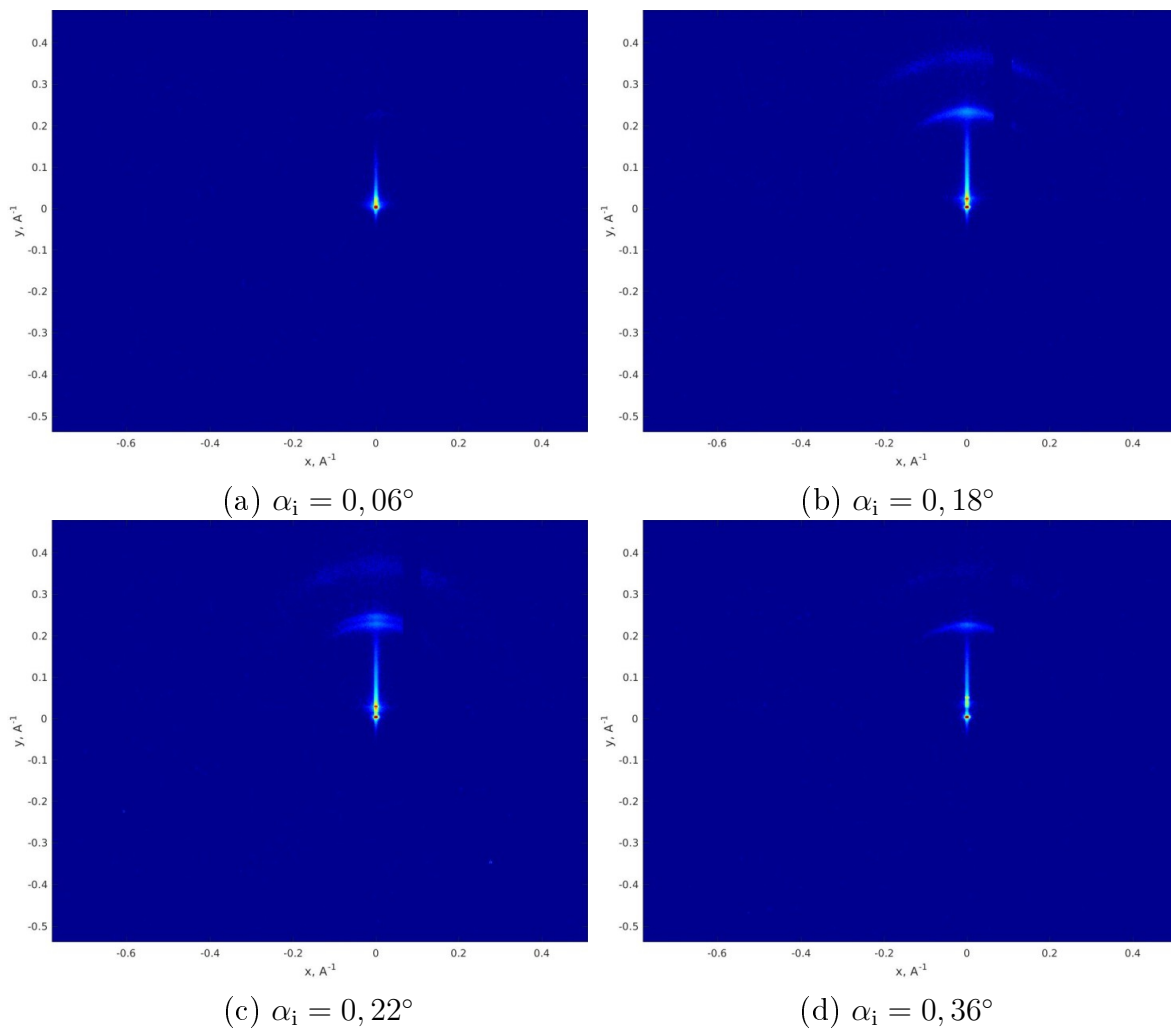


Abbildung 3.17.: Nicht-spekuläre Weitwinkelstreuung eines dünnen, semikristallinen Polymerfilms aus Poly(3-hexylthiophen)-*b*-Poly(perylenbisimidacrylat) (P3HT-*b*-PPerAcr) auf einem Siliziumsubstrat mit verschiedenen Einfallswinkeln α_i . (In Anlehnung, mit Genehmigung: M. M. Koch [92].)

$\alpha_i \approx \alpha_{c, \text{Substrat}}$; Abb. 3.17b,c): In diesem Bereich wird der Polymerfilm vollständig durchstrahlt. Es gibt jedoch nicht nur Streubeiträge durch die Streuung am Primärstrahl, sondern noch zusätzliche Beiträge, welche – wie in Kap. 3.1.2 diskutiert – aus der hohen Reflektivität bei kleinen Winkeln resultiert. Dies wird in Abb. 3.17c deutlich. Dort kommt es in Folge der Totalreflexion des einfallenden Strahls am Substrat zu einer sichtbaren Aufspaltung des Streusignals um den Primär- und den reflektierten Strahl.

3. Einen Bereich der Einfallswinkel jenseits der kritischen Winkel des Polymers und des Substrats ($\alpha_{c, \text{Polymer}} < \alpha_{c, \text{Substrat}} \ll \alpha_i$; vgl. Abb. 3.17d): In diesem Bereich wird der Polymerfilm vollständig durchstrahlt, die Reflektivität des Substrats ist jedoch so weit abgefallen, dass die zusätzlichen Streubeiträge in Folge der Reflexion am Substrat vernachlässigt werden können.

3.2. Mikroskopie

Neben Röntgenstreuung wurden eine Reihe von Mikroskopietechniken zur morphologischen Untersuchung eingesetzt: Polarisationsmikroskopie zur Analyse der flüssigkristallinen Phasen von Homopolymeren, Transmissions- und Rasterelektronen- sowie Rasterkraftmikroskopie zur Untersuchung der Blockcopolymermorphologie im Bulk und im dünnen Film.

3.2.1. Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie ist eine Form der Lichtmikroskopie. Sie dient der Untersuchung optisch anisotroper Materialien unter Verwendung von polarisiertem Licht. Ein allgemeiner Überblick über Polarisationsmikroskopie und dessen Anwendung auf Polymere findet sich in Referenz [93]. Die Besonderheiten bei der Abbildung von flüssigkristallinen Materialien sowie deren Bildinterpretation wird in Referenz [94] ausführlich diskutiert.

Die in dieser Arbeit verwendete Betriebsart des Polarisationsmikroskops ist der Durchlichtmodus. Dessen Aufbau gleicht einem Durchlichtmikroskop mit einer Anordnung von Polarisationsfiltern. Unterhalb des Objektisches befindet sich ein Polarisationsfilter, auch *Polarisator* genannt, welcher das einfallende Licht der Mikroskopbeleuchtung linear polarisiert. Oberhalb des Objektisches befindet sich ein weiterer Polarisationsfilter, auch *Analysator* genannt. Polarisator und Analysator sind 90° zueinander gedreht, sodass ohne Probe der Durchgang des Lichts vollständig blockiert wird. Wird eine optisch anisotrope Probe in den Strahlengang zwischen Polarisator und Analysator eingeführt, so kann diese die Polarisation des einfallenden Lichts drehen. Damit gelangt ein Teil des Lichts durch den Analysator und kann detektiert werden.

Für die Polarisationsmikroskopie wurde ein *Olympus BX51* Mikroskop mit einer *Olympus XC30* Mikroskopkamera genutzt. Zur Temperaturregelung diente eine *Linkam Hotstage* mit einem *Linkam TP 94* Temperaturregler und einem *Linkam LNP*

Flüssigstickstoffregler. Die Proben wurden jeweils zwischen zwei Deckgläschen platziert und in einer mit Stickstoff gespülten Kammer auf eine Heizplatte gelegt.

3.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Im Gegensatz zur mit Licht arbeitenden optischen Mikroskopie wird bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die abzubildende Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Einen allgemeinen Überblick über die gerätetechnischen Grundlagen und deren Anwendungsmöglichkeiten speziell bei der Untersuchung von Polymeren findet sich in den Referenzen [93] und [95].

Wie in Abb. 3.18 gezeigt, arbeitet das TEM nach dem gleichen Funktionsprinzip wie ein Lichtmikroskop, wobei die Licht- durch eine Elektronenoptik ausgetauscht wurde. Die von der Kathode emittierten Elektronen werden mit einer Hochspannung von typischerweise 40–400 kV beschleunigt [93, S. 30]. Nachfolgend wird der Elektronenstrahl mittels elektromagnetischer Linsen so manipuliert, dass er die Probe parallel durchstrahlt. Das so erzeugte Abbild der Probe wird anschließend vergrößert und durch einen Detektor aufgenommen.

Die Grundlage der Bildgebung im TEM sind vor allem Streueffekte der Elektronen beim Passieren der Probe. Gestreute Elektronen verlassen ihre ursprüngliche Flugbahn und werden beim Passieren der Objektivlinse nicht in den selben Punkt fokussiert wie ungestreute Elektronen. Mittels einer Blende im Brennpunkt der Objektivlinse können

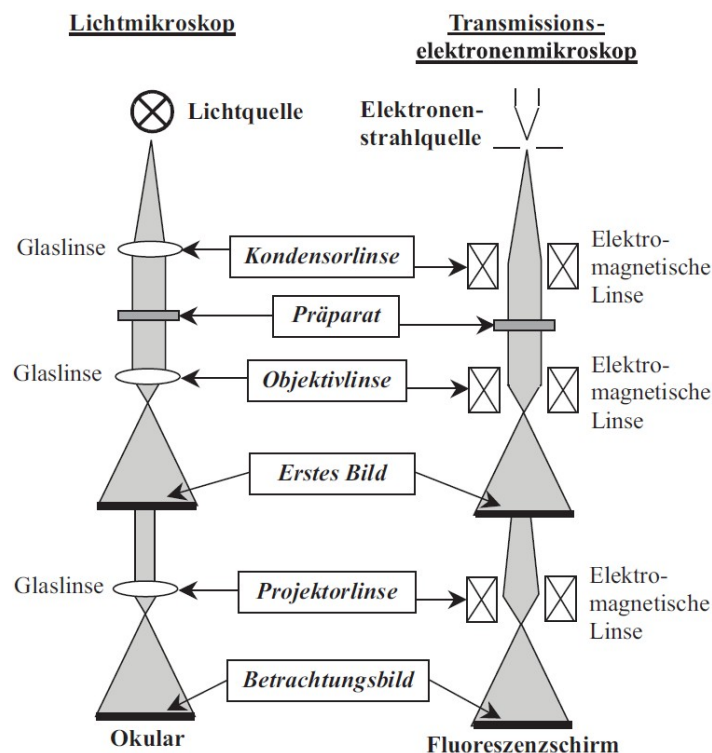


Abbildung 3.18.: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. [96, S. 38]

die gestreuten Elektronen herausgefiltert werden, wodurch stärker streuende Probenbereiche dunkler erscheinen als die weniger stark streuenden Bereiche. Zur Verstärkung des Streukontrastes können schwerere, stärker streuende Elemente genutzt werden. Diese diffundieren in die Probe hinein und lagern sich selektiv an morphologischen Details – wie zum Beispiel eine der Phasen eines Blockcopolymers – an. Die Gängigsten dafür eingesetzten Substanzen sind Rutheniumtetroxid und Osmiumtetroxid. Eine detaillierte Beschreibung der Kontrastierung findet sich in den Referenzen [93, S. 102ff] und [95, S. 241ff]. Für eine umfassende Beschreibung der zugrundeliegenden Kontrastmechanismen wird auf Referenz [97, S. 371ff] verwiesen.

Die TEM-Messungen in dieser Arbeit wurden an einem *Zeiss LEO 922 Omega* Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt.

3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) beruht auf der Interaktion eines fein fokussierten Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche. Durch die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe sind eine Vielzahl von Materialinformationen wie die Oberflächentopographie, die Probenzusammensetzung oder elektrische Eigenschaften zugänglich. Ein allgemeiner Überblick über die gerätetechnischen Grundlagen und deren Anwendungsmöglichkeiten findet sich in Referenz [98] bzw. speziell für die Anwendung bei der Untersuchung von Polymeren in den Referenzen [93, 95].

Wie Abb. 3.19 illustriert wird der Elektronenstrahl in der Kathode erzeugt, mit einigen Kilovolt beschleunigt und durch einen Aufbau von magnetischen Linsen fokussiert. Der so erzeugte feine Elektronenstrahl trifft anschließend auf die Probe und rastert

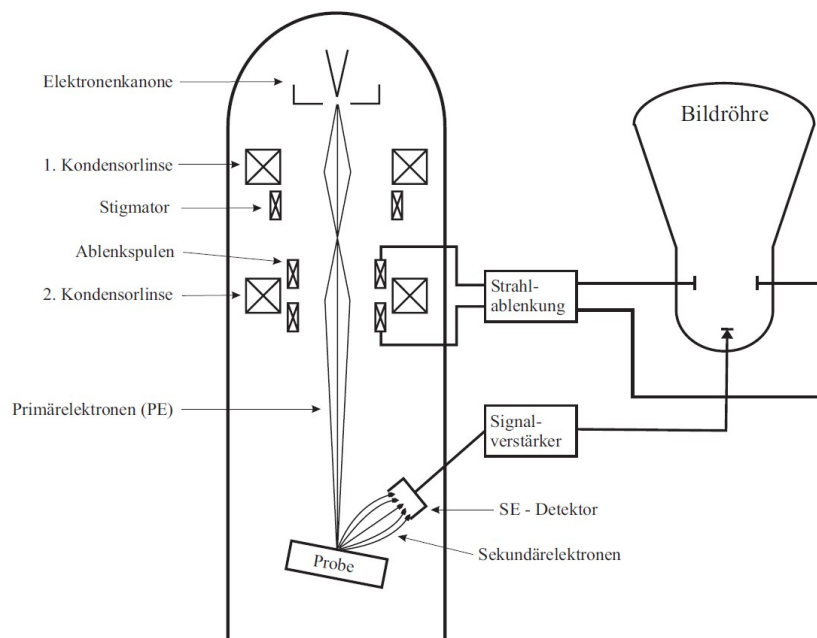


Abbildung 3.19.: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. [96, S. 28]

diese mittels eines Ablenksystems ab, wodurch ein Abbild der zu untersuchenden Probe entsteht. In dieser Arbeit werden die Sekundärelektronen als Signalquelle genutzt. Diese niederenergetischen Elektronen werden durch inelastische Streuung des einfallenden Elektronenstrahls aus den obersten Nanometern der Probe herausgelöst. Der Bildkontrast entsteht durch Variationen der Anzahl der von der Probe zum Detektor gelangenden Sekundärelektronen, was vor allem durch die Neigung und somit die Topographie der Probe bestimmt wird.

Für REM-Messungen wurde ein *Zeiss LEO 1530*-Rasterelektronenmikroskop mit Schottky-Feldemissionskathode und mit einem In-Lens-Detektor mit genutzt. Die Beschleunigungsspannung betrug 2,0–3,0 kV. Die Proben wurden auf einen Standard-REM-Probenhalter mit leitfähigen Haftgraphitpad (*Plano*) montiert und mit 2 nm Platin besputtert, um eine Aufladung der Probenoberfläche zu vermeiden. Dabei kam ein *Cressington HR208* Sputter Coater mit einem *Cressington mtm20* Dickenregler zum Einsatz.

3.2.4. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) wurde 1986 durch Binnig et al. [99] vorgestellt und gehört zur Klasse der Rastersondenmethoden. Sie beruht auf der Wechselwirkung einer Probe mit einer feinen mechanischen Spitze, welche die Probenoberfläche abtastet. Im Laufe der Zeit wurden eine Vielzahl verschiedener Messmodi zur Vermessung der topographischen, mechanischen, elektrischen, magnetischen und weiteren Materialeigenschaften entwickelt. Einen allgemeinen Überblick über die Rasterkraftmikroskopie, dessen Messmodi und Anwendung geben P. Eaton und P. West in Referenz [100].

Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist in Abb. 3.20 dargestellt. Auf das Ende eines Cantilevers, an welchem sich die Messspitze befindet, ist ein Laser fokussiert. Der Laser wird vom Cantilever reflektiert und trifft auf eine Fotodiodenplatte. Die Wechselwirkungskraft zwischen Messspitze und Probe führt zur Verbiegung des Cantilevers. Dies wird durch eine Positionsveränderung des Lasers auf der Fotodiode

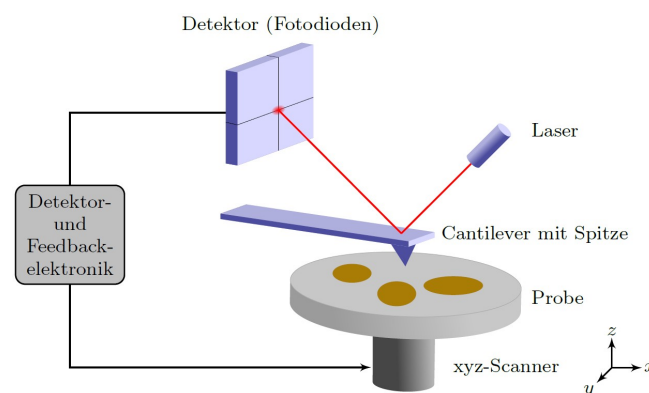


Abbildung 3.20.: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. [101]

erfasst. Wird der Cantilever zusätzlich rasterförmig über die Probe bewegt, entsteht ein dreidimensionales Höhenprofil der Probe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der *Peak Force Tapping Mode* eingesetzt [102]. In diesem Modus wird der Cantilever in eine Sinusschwingung versetzt und berührt die Probe nur für kurze Zeit bei jeder Schwingung. Im Gegensatz zum Tapping Mode ist die Schwingung beim Peak Force Mode mit maximal 2 kHz weit unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Die maximale, auf die Probe wirkende Kraft, wird dabei konstant gehalten. Die dafür nötige Anpassung der Probenhöhe (Abstand Cantilever-Probe) wird durch einen entsprechenden Regelkreis realisiert und als Höhensignal der Proben-topographie genutzt. [102]

Die AFM-Messungen wurden im Peak Force Tapping Mode mit einem *Bruker Multi-Mode 8* AFM mit *Nanoscope V* Controller und *ScanAsyst Air* Cantilevern aufgenommen.

3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) ist ein Verfahren zur thermischen Materialanalyse und dient der Messung der von einer Probe aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärme beim Aufheizen oder Abkühlen. Daraus können vielfältige Materialparameter wie die Schmelzenthalpie, die Kristallinität, die Glasübergangstemperatur, die Schmelztemperatur oder die Wärmekapazität gewonnen werden – um nur eine kleine Auswahl zu nennen. Für einen allgemeinen Überblick über die theoretischen und gerätetechnischen Grundlagen der DSC sei an dieser Stelle auf die Referenzen [103, 104] bzw. für die praktischen Aspekte einer DSC-Messung von Polymeren auf Referenz [105] verwiesen.

Durch einen Vergleich der Reaktion eines Pfännchens mit der zu untersuchenden Probe und einem leeren Referenzpfännchen beim Aufheizen bzw. Abkühlen wird bei einer DSC-Messung der Wärmestrom zu bzw. von der Probe bestimmt. Insbesondere bei Änderungen in der Probe – wie zum Beispiel beim Schmelzen – entsteht ein Temperaturunterschied zwischen dem Probe- und dem Referenzpfännchen. Auf der Basis, wie das DSC-Instrument auf diesen Temperaturunterschied reagiert, lassen sich zwei Gerätetypen unterscheiden: das Wärmestrom-DSC und das Leistungskompensations-DSC. Der Aufbau beider Geräte ist schematisch in Abb. 3.21 dargestellt. Beim Wärmestrom-DSC wird der Temperaturunterschied ΔT zwischen dem Probe- und dem Referenzpfännchen direkt gemessen. Hingegen wird beim Leistungskompensations-DSC beim Auftreten eines Temperaturunterschiedes zwischen der Proben- und der Referenzseite die Heizleistung entsprechend angepasst, um den Temperaturunterschied möglichst auszugleichen. In beiden Gerätevarianten wird der Temperaturunterschied ΔT zu jedem Zeitschritt gemessen. Der Wärmestromunterschied zwischen beiden Seiten $\Delta \varphi$ wird unter Einbeziehung einer Kalibrierungskonstanten K mittels

$$\Delta \varphi = K \cdot \Delta T \quad (3.50)$$

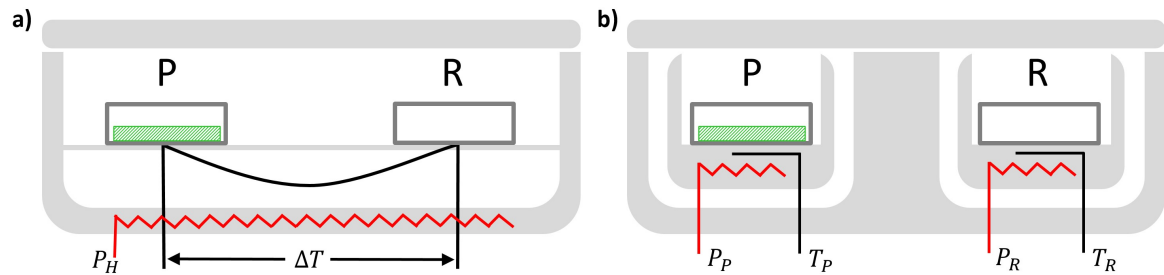


Abbildung 3.21.: Schematische Darstellung des Aufbaus eines (a) Wärmestrom-DSCs und (b) Leistungskompensations-DSCs. P ist die Proben- und R die Referenzseite. Beim Wärmestrom-DSC wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz beim Heizen bzw. Kühlen mit der Leistung P_H gemessen. Beim Leistungskompensations-DSC werden die Temperaturen der Proben- (T_P) bzw. der Referenzseite (T_R) angeglichen, indem die Heiz- bzw. Kühlleistung auf der Proben- bzw. Referenzseite (P_P bzw. P_R) angepasst werden. (In Anlehnung, mit Genehmigung: J. Balko [53].)

berechnet [103, S. 7ff] [104, S. 329ff]. Um Geräteeinflüsse auf das Messergebnis zu eliminieren, wird der Wärmestrom einer Leermessung φ_{Leer} ohne Probe abgezogen. Dies ergibt den Wärmestrom von bzw. zu der Probe φ_{Probe} . Neben dem Wärmestrom wird häufig die spezifische Wärmekapazität angegeben. Bei DSC-Messungen bei konstantem Druck sind der Wärmestrom der Probe φ_{Probe} und die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p über den folgenden Zusammenhang verbunden:

$$\varphi_{\text{Probe}} = c_p \cdot m \cdot \beta. \quad (3.51)$$

Dabei ist m die Probenmasse und β die Heiz- bzw. Kühlrate. [103, S. 7ff] [104, S. 329ff]

In DSC-Messungen spiegelt sich das Schmelzen bzw. Kristallisieren einer Probe durch einen Peak in der Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur wider. Als Schmelz- bzw. Kristallisationstemperatur T_m bzw. T_c wurde die Temperatur des Peakmaximums verwendet. Die Übergangsenthalpie ΔH ist die von dem Peak und der Basislinie eingeschlossene Fläche. Dagegen erscheint ein Glasübergang als Stufe in der Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Glasübergangstemperatur T_g ist die Temperatur, bei der die Messkurve den halben Wert der Stufenhöhe erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Wärmestrom-DSC *METTLER TOLEDO DSC 2* und das Leistungskompensations-DSC *Perkin-Elmer DSC 7* genutzt. Alle Messungen erfolgten in Stickstoffatmosphäre.

3.4. Messung der Ladungsträgermobilität in OFET-Geometrie

Die Ladungsträgermobilität gehört zu den zentralen Kenndaten bei der Anwendung organischer Halbleiter [106, 107]. Wird eine organische Substanz als Halbleitermaterial in einem Feldeffekttransistor eingesetzt (OFET), so kann die Ladungsträgermobilität

durch die Aufnahme der OFET-Kennlinien bestimmt werden. Einen Überblick über den Einsatz und die Funktionsweise organischer Materialien in OFETs und deren Einsatz zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität findet sich in den Referenzen [106, 108–110].

Bei der Charakterisierung von organischen Materialien bieten OFETs in *Bottom-Gate*, *Bottom-Contact*-Konfiguration deutliche präparative Vorteile. Dieser Aufbau besteht aus drei Elektroden (*Source*, *Drain* und *Gate*), dem zu untersuchenden halbleitenden Material und einer Isolatorschicht, welche die *Gate*-Elektrode separiert (vgl. Abb. 3.22). Durch die Nutzung vorgefertigter Geräte, in welchen bereits alle Elektroden auf einem Trägersubstrat aufgebracht sind (*Bottom-Gate*, *Bottom-Contact*-Konfiguration), muss lediglich das zu untersuchende Material aufgetragen werden.

Nach Referenz [110] kann das Verhalten eines OFETs beim Anlegen einer Spannung wie folgt beschrieben werden: Wird eine Spannung an die *Gate*-Elektrode angelegt, so sammeln sich Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator, wodurch ein Kanal für den Ladungstransport entsteht. Liegt keine Spannung zwischen der *Source*- und der *Drain*-Elektrode an, so ist die Ladungsträgerdichte entlang des Kanals konstant. Wird eine Spannung zwischen *Source*- und der *Drain*-Elektrode (V_d)

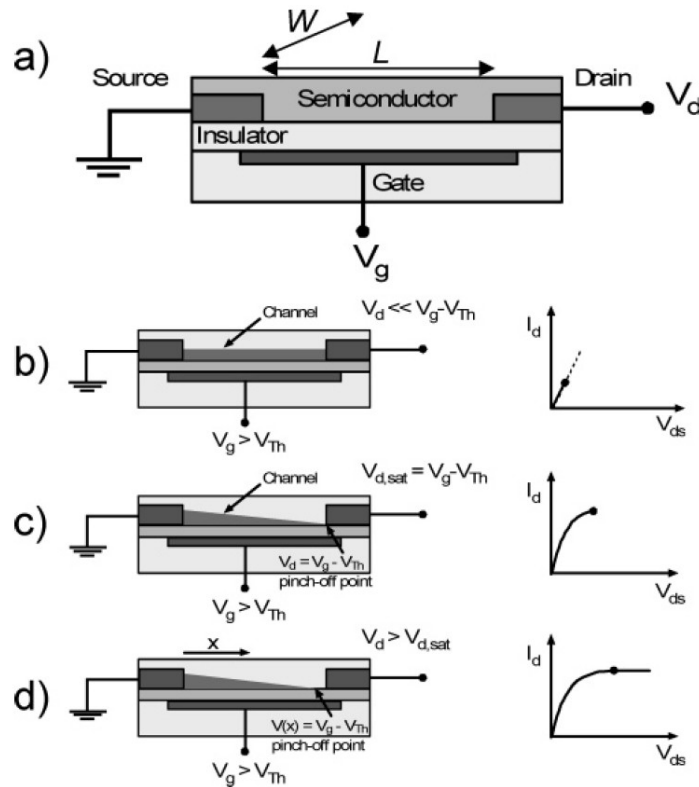


Abbildung 3.22.: (a) Schematischer Aufbau eines OFETs mit der Kanallänge L und -breite W , *Drain*-Spannung V_d , *Gate*-Spannung V_g , Schwellspannung V_{Th} , *Drain*-Strom I_d ; (b-d) Illustration der verschiedenen Operationsbereiche: (b) linearer Bereich; (c) Anfang des Sättigungsbereichs; (d) Sättigungsbereich mit den dazugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinien. [110]

angelegt, so beginnt ein Strom zu fließen. Für kleine V_d ist der Strom zwischen der *Source*- und der *Drain*-Elektrode (I_d) proportional zu V_d . Dies ist der lineare Bereich (vgl. Abb. 3.22b).

Wird die *Gate*-Spannung konstant gehalten, so ändert sich mit zunehmender Spannung zwischen der *Source*- und der *Drain*-Elektrode die lokale Ladungsträgerdichte und damit auch die Form des Kanals. Grund dafür ist die sich bei Erhöhung der *Source*- und *Drain*-Spannung ändernde Spannung zwischen der *Gate*- und der *Drain*-Elektrode. Wird V_d weiter erhöht, so kommt es zur Abschnürung des Kanals und der Strom zwischen *Source*- und *Drain*-Elektrode I_d steigt nicht weiter (vgl. Abb. 3.22c,d). Die *Source-Drain*-Spannung, bei welcher der Sättigungsbereich erreicht wird, ist somit von der *Gate*-Spannung abhängig. Die OFET-Kennlinien bei verschiedenen *Gate*-Spannungen folgen dem in Abb. 3.23a gezeigten Verlauf.

Da die Ladungsträgerdichte an der Isolatorschicht von der *Gate*-Spannung abhängt, kann der gemessene *Source-Drain*-Strom bei konstanter *Source-Drain*-Spannung durch eine Veränderung der *Gate*-Spannung gesteuert werden. Die Stromsteuerkennlinien im linearen Bereich und im Sättigungsbereich sind in Abb. 3.23b,c dargestellt. Beide Bereiche können genutzt werden, um die Ladungsträgermobilität zu bestimmen, wobei im linearen Bereich $I_d \propto V_g$ und im Sättigungsbereich $I_d \propto V_g^2$ gilt. [107] Die Mobilität im linearen Bereich wird aus dem Anstieg der I_d - V_g -Kennlinie mittels

$$\mu_{\text{lin}} = \frac{L}{WC_i V_d} \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \quad (3.52)$$

bestimmt. Analog gilt für den Sättigungsbereich

$$\mu_{\text{sat}} = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_d}}{\partial V_g} \right)^2. \quad (3.53)$$

Dabei ist I_d der *Drain*-Strom, W die Kanalbreite, L die Kanallänge, V_g die *Gate*-Spannung und C_i die flächennormierte Kapazität des Isolators. [107, 110] Zudem kann

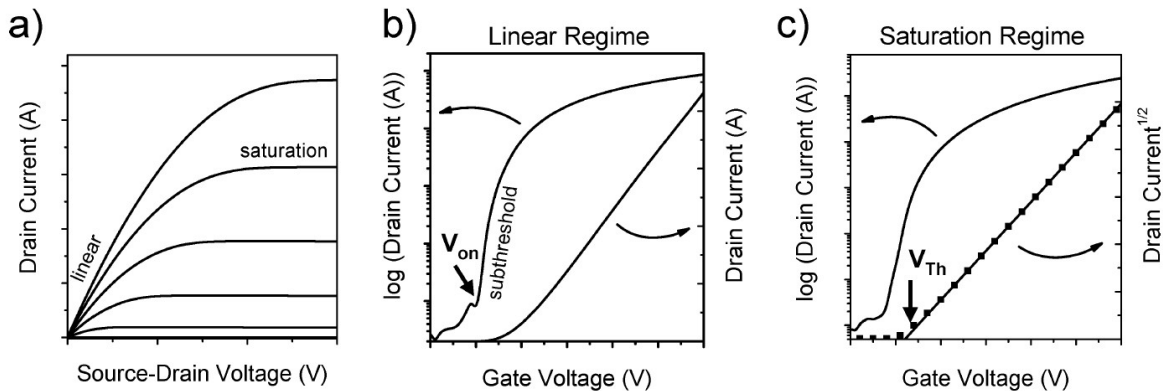


Abbildung 3.23.: (a) OFET-Ausgangskennlinie mit markiertem linearen Bereich und Sättigungsbereich für verschiedene *Gate*-Spannungen; (b) Stromsteuerkennlinie im linearen Bereich; (c) Stromsteuerkennlinie im Sättigungsbereich. [110]

C_i mittels der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der relativen Permittivität des Isolators ϵ_r und der Dicke der Isolatorschicht d durch

$$C_i = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (3.54)$$

berechnet werden [110].

Die organischen Dünnschichttransistorensubstrate in *Bottom-Gate*, *Bottom-Contact*-Konfiguration wurden vom *Fraunhofer IPMS Dresden* bezogen. Als Substrat und gleichzeitig als *Gate*-Elektrode wurde *n*-dotiertes Silizium (Dotierung an der Waferoberfläche: $n \approx 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) mit einer thermisch gewachsenen, dielektrischen SiO_2 -Deckschicht von $230 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ verwendet. Als *Drain*- bzw. *Source*-Kontakt dienten 30 nm dicke Goldelektroden auf einer 10-nm-ITO-Adhäsionsschicht. Die Kanalbreite aller OFETs betrug 1 mm. Die Kanallänge variierte zwischen 2,5 und 20 μm . Alle Substrate wurden in einem Ultraschallbad in Aceton und 2-Propanol für je 10 min gereinigt und einer 15–20 min Ozonbehandlung bei 50 °C unterzogen. Im Anschluss erfolgte eine Silanisierung der Oberflächen. Nach dem Spülen und Trocknen der Substrate wurde das Polymer mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die OFET-Kennlinien wurden mit einem *Agilent B1500 Semiconductor Parameter Analyzer* gemessen.

Die Proben der in Kap. 5 gezeigten Messungen an PCBM-haltigen Materialien wurden wie folgt hergestellt: Die Silanisierung der Substrate erfolgte durch ein 45-minütiges Bad in einer 1 vol.-%-igen Lösung Octadecyltrichlorsilan in Toluol bei 60 °C. Im Anschluss wurden die Substrate in Toluol und 2-Propanol gespült. Die Filme wurden mittels Rotationsbeschichtung aus einer Chloroformlösung (Konzentration: 4 mg ml^{-1}) bei 5000 U min^{-1} unter Umgebungsbedingungen aufgebracht und anschließend 2 h lang unter Stickstoffatmosphäre bei 160 °C getempert. Alle Mobilitätswerte wurden im linearen Bereich als Durchschnittswert von vier OFETs mit Kanallängen von 5–20 μm bestimmt.

Die Proben der in Kap. 6 gezeigten Messungen an PBI-haltigen Materialien wurden wie folgt hergestellt: Die Silanisierung der Substrate erfolgte durch eine 60-minütige Behandlung in einem Hexamethyldisilazandampf (HMDS) bei 100 °C. Im Anschluss wurden die Substrate in 2-Propanol gespült. Die Filme wurden mittels Rotationsbeschichtung aus einer Chloroformlösung (Konzentration: 22,5 mg ml^{-1}) bei 3000 U min^{-1} unter Stickstoffatmosphäre aufgebracht. Anschließend wurden die OFETs 1 h lang unter Stickstoffatmosphäre bei 200 °C getempert, bevor sie mit $\approx 5 \text{ K min}^{-1}$ abgekühlt wurden. Alle Mobilitätswerte wurden im Sättigungsbereich als Durchschnittswert von mindestens 10 OFETs mit Kanallängen von 2,5–20 μm bestimmt.

4. Synthese und chemische Charakterisierung der Materialsysteme

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden in der Fachgruppe um Prof. Mukundan Thelakkat an der Universität Bayreuth synthetisiert. Die unterschiedlichen Ansätze bei der Synthese der Materialien werden in Abb. 4.1 verdeutlicht.

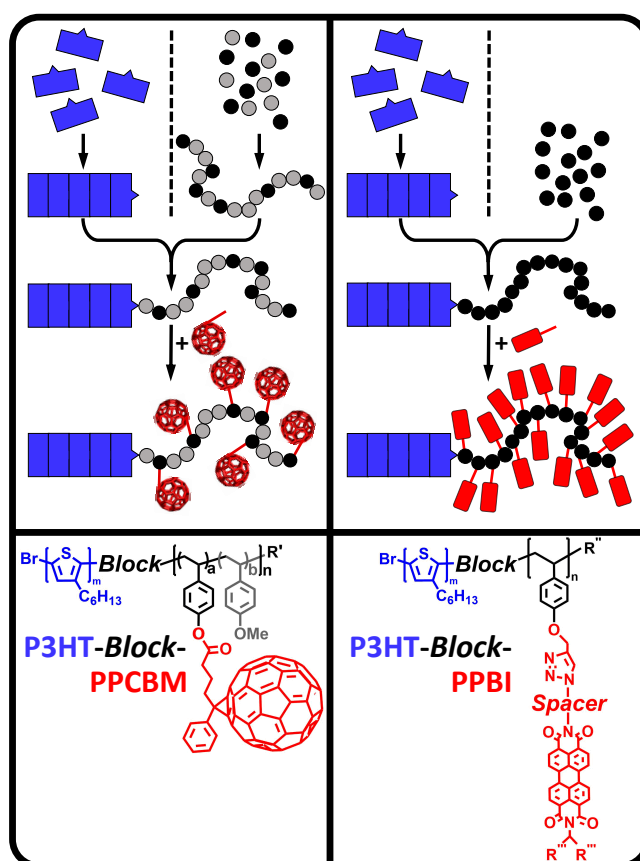


Abbildung 4.1.: Schematische Kurzbeschreibung der Synthesewege: (*links*) Die Synthese von P3HT-*b*-PPCBM erfolgte durch die separate Synthese des P3HT- und des Polystyrol-Copolymer-Blocks und anschließender Verbindung beider Blöcke mittels Click-Chemie. Abschließend wurden die PC_{61/71}BM-Einheiten statistisch angepfropft. (*rechts*) Die Synthese von P3HT-*b*-PPBI erfolgte durch die Synthese des P3HT-Blocks mit anschließender Synthese des PS-Blocks am P3HT. Abschließend erfolgte ein vollständiges Pfropfen mit PBIs. (3D-Buckyball mittels der Programme „*Avogadro 1.2.0*“ [111] und „*VMD*“ [112] visualisiert.)

Synthese der PCBM-haltigen Materialien:

Die Synthese der [6,6]-Phenyl- $C_{61}/71$ -Buttersäuremethylester (PC_{61/71}BM)-Materialien war Gegenstand der Arbeit von Martin Hufnagel (Universität Bayreuth) und ist in den Referenzen [43–46] veröffentlicht. Der Syntheseweg ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung der Materialien sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Das Polystyrol-Copolymer-Backbone Poly(4-Hydroxystyrol-*stat*-4-Methoxystyrol) wurde entweder durch Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (NMRP) (für P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1, PS_{OH} 1–2, P3HT-*b*-PS_{OH} 1–2 und P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1–2; in Abb. 4.2 grün markiert) oder mittels reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT) (für PS-OH 1, PPC₆₁BM 1–3 und P3HT-*b*-PPC₆₁BM 2–3; in Abb. 4.2 orange markiert) synthetisiert. Die Zusammensetzung des Polystyrol-Copolymers wurde durch eine Variation des Verhältnisses von 4-*tert*-Butoxystyrol zu 4-Methoxystyrol während der Polymerisation gesteuert (vgl. schwarz bzw. grau markierte Monomereinheiten des Polystyrol-Copolymers in Abb. 4.2).

Während bei den durch RAFT hergestellten Materialien unter Verwendung eines Azid-Derivats des Trithiocarbonat-Kettentransfer-Reagenzes die Azid-Gruppe direkt bei der Polymerisation eingefügt wurde, wurde die Azid-Gruppe bei den mittels NMRP synthetisierten Materialien nach der Polymerisation eingefügt. Für die mittels RAFT synthetisierten Homopolymere (PS-OH 1, PPC₆₁BM 1–3) wurde durch Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) die Azid-Endgruppe deaktiviert, um eine Vernetzung zu vermeiden. Die anschließende Entfernung der Schutzgruppe resultierte in Poly(4-Hydroxystyrol-*stat*-4-Methoxystyrol) (PS-OH/PS_{OH}).

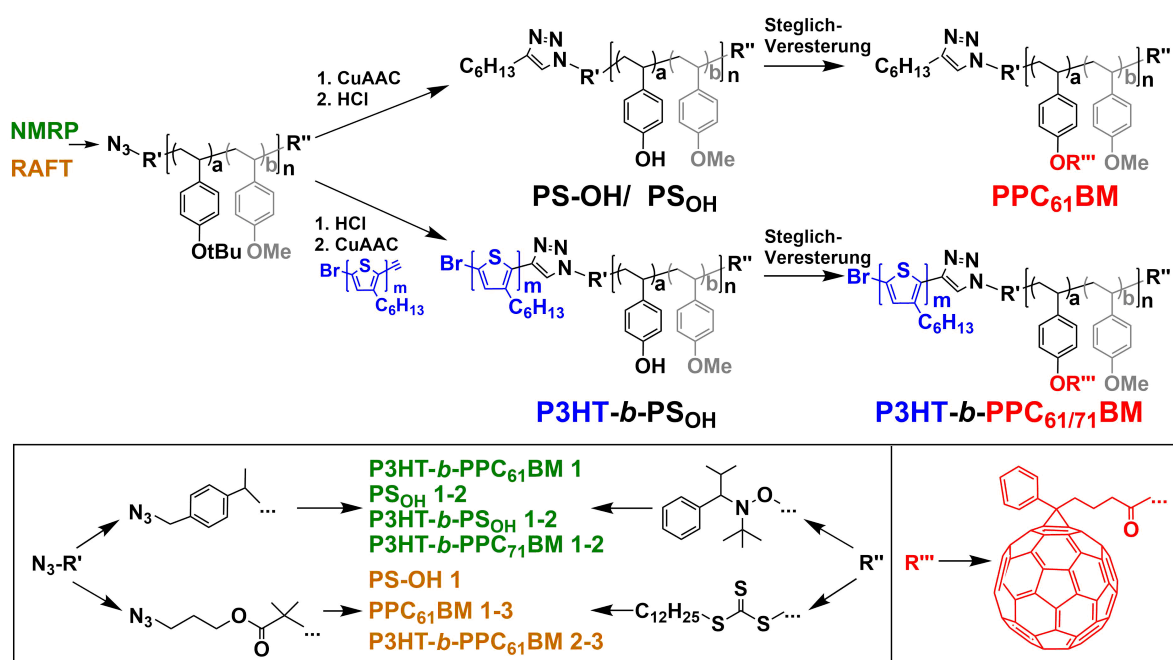


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Synthese der PCBM-haltigen Materialien.

Für die Blockcopolymere wurde außerdem der Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)-Block (P3HT-Block; in Abb. 4.2 blau markiert) mit einer Ethyl-Endgruppe durch Kumada-katalysierte Transfer-Polymerisation (KCTP) hergestellt. Im Anschluss erfolgte die Verknüpfung des P3HT- und Polystyrol-Copolymer-Blocks mittels CuAAC zu P3HT-*b*-PS_{OH}. Abschließend wurde das PC_{61/71}BM mittels einer Steglich-Veresterung statistisch an das Akzeptorbackbone angepfropft (vgl. rot markierter Rest *R*' in Abb. 4.2).

Synthese der PBI-haltigen Materialien:

Die Synthese der Materialien war Gegenstand der Arbeit von Andreas Lang und Christian David Heinrich (Universität Bayreuth) und wurde in den Referenzen [48, 49, 113, 114] veröffentlicht. Abb. 4.3 zeigt den Syntheseweg und Tabelle 4.1 die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung der Materialien.

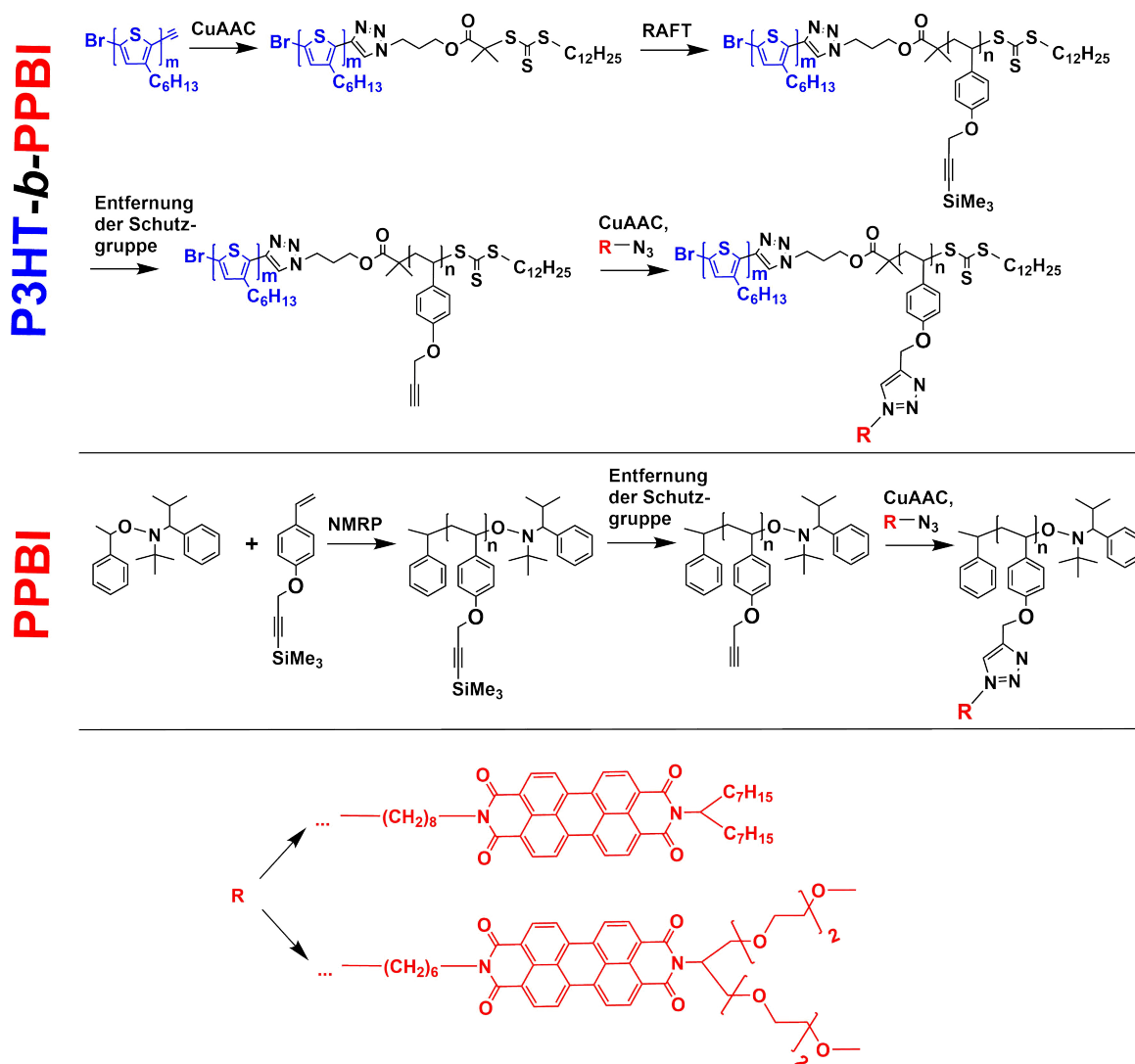


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der Synthese der PBI-haltigen Materialien.

Für die Synthese der PPBI-Homopolymere (PPBI; Abb. 4.3 (*mitte*)) wurde im ersten Schritt mittels NMRP Poly(4-(3'-Trimethylsilylpropargyloxystyrol)) synthetisiert. Für die Blockcopolymere (P3HT-*b*-PPBI; Abb. 4.3 (*oben*)) wurde hingegen im ersten Schritt P3HT mit einer Ethyl-Endgruppe mittels KCTP hergestellt. Anschließend erfolgte die Umwandlung des P3HTs durch CuAAC in einen Makroinitiator für die RAFT-Polymerisation von P3HT-*b*-Poly(4-(3'-Trimethylsilylpropargyloxystyrol)).

Nachfolgend erfolgte die Entfernung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe der Homopolymere und Blockcopolymere und das Anpfropfen der mit Azid-funktionalisierten Perylenebisimid-Derivate (PBI-Derivate) via CuAAC. Die verwendeten PBIs unterscheiden sich dabei entsprechend ihren Endgruppen. So wurde für PPBI 1 bzw. P3HT-*b*-PPBI 1 ein Alkyl-Schwalbenwanz und ein (CH₂)₈-Spacer und für PPBI 2 bzw. P3HT-*b*-PPBI 2 ein Oligoethylenglykol-Schwalbenschwanz (OEG-Schwalbenschwanz) und ein (CH₂)₆-Spacer verwendet (vgl. rot markierter Rest *R* in Abb. 4.3).

Tabelle 4.1.: Überblick der chemischen Charakterisierung der in Abb. 4.3 vorgestellten PBI-haltigen (Blockco-)Polymere.^a

	Wiederhol- einheiten m:n	GPC			Theo. MALDI		Gewichtsver- hältnis P3HT:PPBI ^g
		M_n^e [kg mol ⁻¹]	M_w^e [kg mol ⁻¹]	PDI^e	M_n [kg mol ⁻¹]	M_p [kg mol ⁻¹]	
PPBI 1	–:47 ^c	59,2	64,5	1,09	43,2 ^f	40,8	–:–
PPBI 2	–:55 ^c	79,8	91,0	1,14	52,8 ^f	53,8	–:–
P3HT- <i>b</i> - PPBI 1	80 ^b :37 ^d	69,5	86,9	1,25	47,6 ^g	–	28:72
P3HT- <i>b</i> - PPBI 2	80 ^b :37 ^d	77,7	95,6	1,23	49,1 ^g	–	27:73

^aDetails zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in [48, 49, 113, 114]. Bestimmt durch; ^bBerechnung aus separater Messung von $M_{n,MALDI-TOF}$ des verwendeten P3HT-Blocks;

^cBerechnung aus separater Messung von $M_{n,GPC}$ des unfunktionalisierten PPBI-Backbones vor der Anpfropfung der PBI-Einheiten und aus der chemischen Struktur bekannten Masse der Monomereinheiten; ^dBerechnung aus dem durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten molaren Verhältnis von P3HT:PPBI und dem Polymerisationsgrad des P3HT-Blocks; ^eGPC in THF bei Raumtemperatur, kalibriert mittels Polystyrol; ^fBerechnung aus dem mittels GPC bestimmten Polymerisationsgrad des unfunktionalisierten PPBI-Backbones vor der Anpfropfung der PBI-Einheiten und aus der durch die chemische Struktur bekannten Masse der PPBI-Monomereinheiten; ^gBerechnung aus dem durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten molaren Verhältnis von P3HT:PPBI (80:37), dem mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmten Polymerisationsgrad (DP) des P3HT-Blocks ($DP_{P3HT} = 80$) und aus der chemischen Struktur bekannten Masse einer PPBI-Monomereinheit.

Tabelle 4.2.: Überblick der chemischen Charakterisierung der in Abb. 4.2 vorgestellten PCBM-haltigen (Blockco-)Polymere.^a

	Monomer- Verhältnis a:b	Wiederhol- einheiten m ^d :a ^e :b ^e	GPC		MALDI-TOF		Verhältnis P3HT: PPCBM ⁱ	Verhältnis P3HT: PCBM ^j	Fulleren- dichte ^f [Gew. %]
			M _n [kg mol ⁻¹]	M _w [kg mol ⁻¹]	PDI	M _n [kg mol ⁻¹]			
P3HT- Referenz	—	—:—:—	18,3 ^f	20,1 ^f	1,1 ^f	—	—	—	—
PS-OH 1	10:90 ^b	—:12:105	9,3 ^f	12,0 ^f	1,29 ^f	16,0	16,0	—	—
PS _{OH} 1	24:76 ^c	—:—:—	1,9 ^f	2,1 ^f	1,12 ^f	—	—	—	—
PS _{OH} 2	26:74 ^c	—:—:—	6,0 ^f	6,8 ^f	1,13 ^f	—	—	—	—
PPC ₆₁ BM 1	10:90 ^b	—:12:105	17,2 ^g	21,8 ^g	1,27 ^g	35,1	22,9	—	30
PPC ₆₁ BM 2	16:84 ^b	—:12:61	11,6 ^g	14,0 ^g	1,21 ^g	25,8	16,1	—	37
PPC ₆₁ BM 3	27:73 ^b	—:12:33	7,6 ^g	9,2 ^g	1,21 ^g	19,6	13,0	—	51
P3HT- <i>b</i> - PPC ₆₁ BM 1	10:90 ^c	75:10:88	23,2 ^h	36,0 ^h	1,55 ^h	—	—	27:73	1:0,70
P3HT- <i>b</i> - PPC ₆₁ BM 2	17:83 ^c	75:12:58	21,6 ^h	35,0 ^h	1,62 ^h	—	—	34:66	1:0,92
P3HT- <i>b</i> - PPC ₆₁ BM 3	26:74 ^c	75:12:34	19,8 ^h	29,7 ^h	1,50 ^h	—	—	42:58	1:0,83
P3HT- <i>b</i> - PPC ₇₁ BM 1	24:76 ^c	—:—:—	17,5 ^h	29,4 ^h	1,68 ^h	—	—	70:30	1:0,27 ^k
P3HT- <i>b</i> - PPC ₇₁ BM 2	26:74 ^c	—:—:—	13,5 ^h	25,6 ^h	1,97 ^h	—	—	37:63	1:0,89

^a Details zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in [43–46]. Bestimmt durch: ^b ¹H-NMR-Spektroskopie; ^c Molares Verhältnis bei der Synthese; ^d MALDI-TOF-Massenspektrometrie des P3HT-Blocks; ^e MALDI-TOF-Massenspektrometrie des Akzeptorblocks und dem molaren Verhältnis a:b; ^f GPC bei Raumtemperatur in THF, kalibriert mit Polystyrol; ^g GPC bei Raumtemperatur in Chlorbenzol, kalibriert mit Polystyrol; ^h GPC bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol, kalibriert mit Polystyrol; ⁱ UV-vis-Spektroskopie zur Bestimmung des P3HT-Gewichtsanteils (*f*_{P3HT}) und

Berechnung des Gewichtsanteils an PPCBM (*f*_{PPCBM}) mittels $f_{PPCBM} = 100 - f_{P3HT}$; ^j UV-vis-Spektroskopie; ^k TGA für PCBM-Anteil;

^l UV-vis-Spektroskopie für Bestimmung des Gewichtsanteils an PCBM (*f*_{PCBM}) und Berechnung der Fullerendichte durch $f_{PCBM} / f_{PPCBM} * 100$ Gew. %.

5. Untersuchungen an PCBM-haltigen Materialien

Eines der meistverwendeten und effizientesten Akzeptormaterialien in der organischen Photovoltaik ist [6,6]-Phenyl-C_{61/71}-Buttersäuremethylester (PC_{61/71}BM) [115, 116]. Die für eine effiziente Ladungstrennung nötige Donor-Akzeptor-Nanostruktur wird üblicherweise mittels eines Blends aus Donor- und Akzeptormaterial realisiert [25]. Jedoch hat dieser Ansatz auch eine Reihe von Nachteilen. So ist die Blendmorphologie von den exakten Verarbeitungsparametern abhängig, was eine Übertragung der Präparation vom Labormaßstab auf kostengünstige und großflächige Verarbeitungsmethoden wie das Rolle-zu-Rolle-Verfahren erschwert [12, 13]. Des Weiteren befindet sich die Blendmorphologie nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und neigt folglich dazu, sich mit der Zeit zu verändern. So führt die Diffusion zu einer Entmischung beider Phasen. PCBM hat im Zuge dieser Entmischung eine starke Tendenz zur Aggregation und zur Bildung ausgedehnter kristalliner Bereiche in der Größenordnung von Mikrometern. Dies senkt die Effizienz der Solarzellen erheblich. [37] Die Integration von PCBM in eine langzeitstabile, effiziente und einfach reproduzierbare Solarzelle ist von substantieller Bedeutung für die organische Photovoltaik.

Die ideale Lösung ist ein System, welches im thermodynamischen Gleichgewicht die für die effiziente Ladungstrennung nötige Donor-Akzeptor-Nanostruktur aufweist. Blockcopolymere sind ideale Kandidaten für ein derartiges System. Die Entmischungstendenz beider Materialien resultiert in einer stabilen Nanostruktur auf der Größenordnung der Diffusionslänge der Exzitonen [117, 118]. Ziel ist es, ein Donor-Akzeptor-Blockcopolymer mit einem PCBM-haltigen Akzeptorblock zu schaffen, welches die gewünschte Nanostruktur aufweist. In der Vergangenheit wurden eine Vielzahl von Versuchen unternommen, C60-Fullerene und deren Derivate wie PCBM in ein Donor-Akzeptor-Blockcopolymer zu integrieren. Diese zeigten jedoch nicht die gewünschte mikrophasenseparierte Struktur. Die genannten Gründe für das Ausbleiben der Mikrophasenseparation sind vielfältig und reichen von einem zu geringen Molekulargewicht und einer Hinderung der Mikrophasenseparation durch Kristallisation bis hin zu Vernetzungsreaktionen. [117, 119, 120]

Abb. 5.1 illustriert den gewählten Designansatz der PCBM-haltigen Blockcopolymer. Als Donormaterial dient Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), welches auch in PCBM-Blends das am häufigsten genutzte Material ist [115]. Als Akzeptorblock dient ein Polystyrol-Backbone mit angepfropften PCBM-Molekülen. Um die Löslichkeit des Polymers zu erhalten, ist es erforderlich, dass nicht jede Styroleinheit des Akzeptors ein PCBM-Molekül trägt [45]. Daraus ergibt sich, dass das Verhältnis aus Styroleinheiten mit und ohne PCBM ein zusätzlicher Designparameter für die vorliegenden Material-

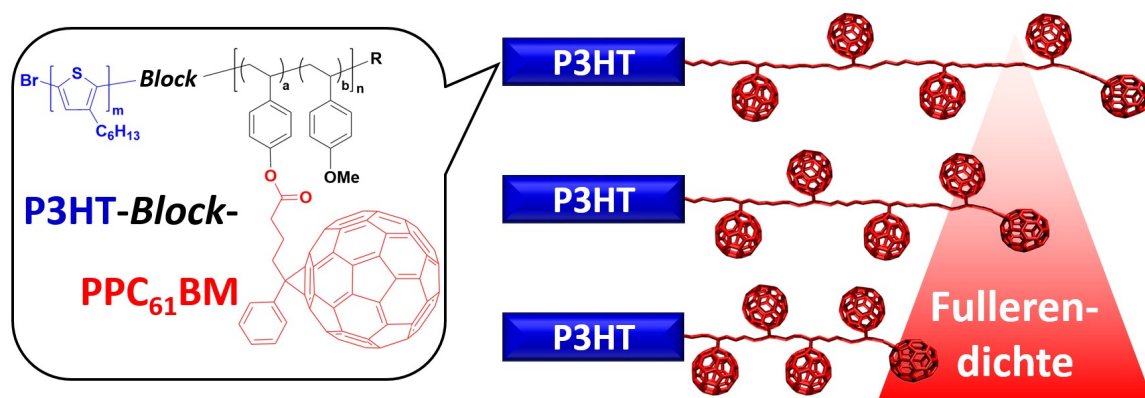


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Blockcopolymerreihe. Die PPC₆₁BM-Blocklänge wird variiert, während das Verhältnis von P3HT zu PC₆₁BM konstant gehalten wird. Details zur chemischen Struktur finden sich in Kap. 4. (In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society; PPC₆₁BM mittels der Programme „Avogadro 1.2.0“ [111] und „VMD“ [112] visualisiert.)

systeme ist. An dieser Stelle soll die Fullerendichte als Maßeinheit für den Gewichtsanteil an PCBM im Akzeptorblock für diesen Designparameter eingeführt werden. Auf Grund des synthetischen Ansatzes ist die Reihenfolge von Styroleinheiten mit und ohne PCBM statistisch verteilt, das Verhältnis jedoch wohldefiniert. Eine Kurzbeschreibung der Synthese findet sich in Kap. 4.

Im Folgenden wird in Kap. 5.1 und 5.2 die Bedeutung der Fullerendichte für die Strukturbildung und die Eigenschaften von PC₆₁BM-haltigen Homopolymeren und Blockcopolymeren im Detail untersucht. Hierfür wird die Länge des Akzeptorblocks (d.h. Fullerendichte) variiert, während das Verhältnis aus P3HT und PC₆₁BM konstant gehalten wird (vgl. Abb. 5.1). Abschnitt 5.3 erweitert die Materialbasis auf PC₇₁BM-haltige Materialien und beschäftigt sich mit dem Einfluss des Molekulargewichtes auf die Mikrophasenseparation. Dazu wird die Länge des Akzeptorblocks geändert und dabei die Fullerendichte und der P3HT-Block konstant gehalten.

Im Zuge dieser Untersuchungen werden die folgenden Fragen thematisiert:

1. Kann PC₆₁BM kristallisieren, wenn es an ein Polymer-Backbone angebracht ist?
2. Welchen Einfluss hat das Anbringen des PC₆₁BM auf die Eigenschaften des Backbones?
3. Können die P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Blockcopolymere mikrophasenseparieren?
4. Welchen Einfluss hat das Molekulargewicht auf die Mikrophasenseparation?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden sowohl die PCBM-Homopolymere, als auch die dazugehörigen Blockcopolymere im Detail untersucht. Durch die Kombination von temperaturabhängigen Röntgen- und DSC-Messungen wird gezeigt, dass die Strukturbildung durch die molekulare Dynamik im Akzeptorblock bestimmt wird.¹

¹Teilergebnisse des vorliegenden Kapitels wurden vorab in den Referenzen [45, 46] veröffentlicht.

5.1. Mikrostruktur und Phasenverhalten von PC₆₁BM-haltigen Homopolymeren

Da halbleitende Polymere meist eine kristalline oder flüssigkristalline Struktur aufweisen, sind Strukturbildungsprozesse in Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren komplex [40]. So existiert neben der Strukturbildung innerhalb des PPC₆₁BM-Blocks zusätzlich die Kristallisation innerhalb des P3HT-Blocks und eine Tendenz zur Mikrophasenseparation beider Blöcke. Um die verschiedenen Strukturbildungsprozesse voneinander zu trennen, werden in diesem Abschnitt die Morphologie und die Eigenschaften des PPC₆₁BM-Blocks separat untersucht.²

Die chemische Struktur der untersuchten PPC₆₁BM-Homopolymere ist in Abb. 5.2 dargestellt. Es wurden drei PPC₆₁BM-Homopolymere untersucht. Die Materialien wurden so gewählt, dass die Fullerdichte – d.h. der Massenanteil an PC₆₁BM im Polymer – von PPC₆₁BM 1 zu 3 von 30 Gew.% auf 51 Gew.% ansteigt. Dies wird realisiert, indem die Kettenlänge abnimmt, während die Anzahl an PC₆₁BM-Molekülen pro Kette annähernd konstant gehalten wird. Einige der grundlegenden chemischen Eigenschaften der untersuchten PPC₆₁BM-Homopolymere finden sich in Tabelle 5.1.

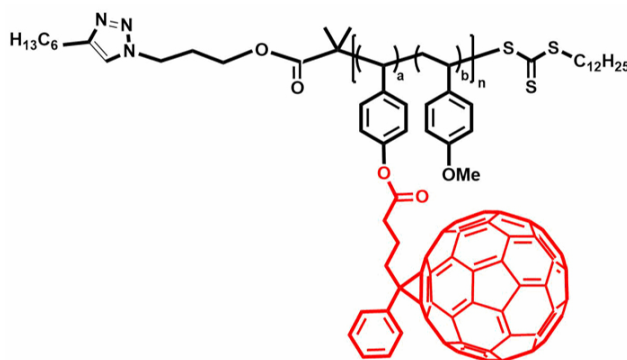


Abbildung 5.2.: Chemische Struktur der untersuchten Materialien, bestehend aus einem Polystyrol-Backbone mit statistisch angepfropftem PC₆₁BM (*rot*).

Einen ersten Hinweis auf substanzielle Unterschiede in Struktur und Eigenschaften zwischen den PPC₆₁BM-Homopolymeren und einfachen Blends aus Polystyrol und PC₆₁BM lieferten Voruntersuchungen von Hufnagel et al. [43]. Abb. 5.3 zeigt TEM-Aufnahmen und die Werte der Elektronenmobilität aus dieser Studie, welche durch Vermessung des raumladungsbegrenzten Stroms (engl. *space-charge-limited current*; SCLC) bestimmt wurden. Dabei werden PPC₆₁BM-Homopolymere mit Blends aus Polystyrol und PC₆₁BM verglichen. Alle Proben wurden aus der Lösung präpariert. Die Proben für die TEM-Messungen wurden anschließend bei 70 °C getrocknet, während die Proben für SCLC-Messungen direkt bei 70 °C mittels Rakelbeschichtung präpariert wurden.

²Martin Hufnagel (UBT – Bayreuth): Synthese, chemische Charakterisierung, DSC-Messungen; Matthias Fischer (MLU – Halle): temperaturabhängige SAXS- und WAXS-Messungen, strukturelle Charakterisierung

Tabelle 5.1.: Chemische Charakterisierung der untersuchten PPC₆₁BM-Homopolymere^a.

Material	Monomerverhältnis ^b a:b	M_n ^c [kg mol ⁻¹]	Fullerendichte ^d [Gew. %]
PS-OH 1	10:90	16,0	0
PPC ₆₁ BM 1	10:90	35,1	30
PPC ₆₁ BM 2	16:84	25,8	37
PPC ₆₁ BM 3	27:73	19,6	51

^aDetails zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in [43]. ^bFür PC₆₁BM funktionalisierbare zu nicht-funktionalisierbaren Monomereinheiten des Backbones (vgl. Abb. 5.2) bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. Bestimmt durch: ^cMALDI-TOF-Massenspektrometrie, ^dMALDI-TOF-Massenspektrometrie durch Vergleich der Masse der PPC₆₁BM-Proben mit ihren Präkursoren ohne PC₆₁BM.

Die TEM-Messungen beider Proben in Abb. 5.3a,b weisen deutliche, strukturelle Unterschiede auf. So ist PPC₆₁BM 3 sehr gleichmäßig und ohne erkennbare Struktur, während die Blendprobe eine deutlich ausgeprägte Zweiphasenstruktur zeigt. Die Ausbildung dieser Zweiphasenstruktur ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen in der Literatur bezüglich Blends aus Polystyrol und PC₆₁BM. So wird in der Literatur von einer Entmischung beider Komponenten mit einhergehender Kristallisation des PC₆₁BM für derartige Konzentrationen an PC₆₁BM berichtet. [121, 122] Die Tatsache, dass die PC₆₁BM-Domänen in der Blendprobe eine stark unterschiedliche Größe besitzen, verdeutlicht die Probleme bei der Schaffung von reproduzierbaren Strukturen für effiziente Solarzellen bei der Nutzung von Polymerblends.

Ähnlich starke Unterschiede weisen die SCLC-Messungen in Abb. 5.3c auf. Darin

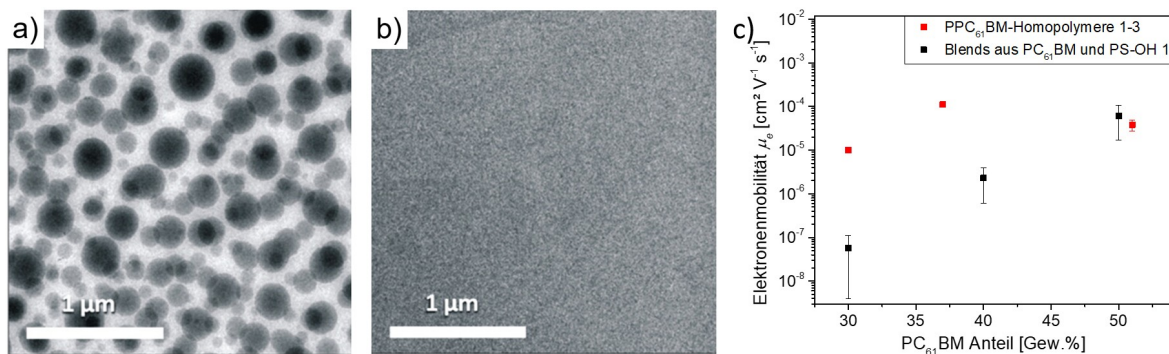


Abbildung 5.3.: TEM-Aufnahmen von: (a) einem Blend aus PS-OH 1 mit 50 Gew.% PC₆₁BM und (b) PPC₆₁BM 3 mit 51 Gew.% PC₆₁BM; (c) mittlere Elektronenmobilität in Abhängigkeit des PC₆₁BM-Anteils von PPC₆₁BM 1–3 sowie von Blends aus PC₆₁BM und PS-OH 1 bestimmt durch SCLC-Messungen. Die angegebenen Unsicherheiten resultieren aus der Standardabweichung dreier Messungen. Bei Datenpunkten ohne gekennzeichnete Toleranzen ist die Messunsicherheit kleiner als der Datenpunkt. (In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. A. Muth, J. C. Brendel, M. Thelakkat [43]. Copyright (2014) American Chemical Society.)

werden die PPC₆₁BM-Homopolymere ihren Blends mit vergleichbaren Fullerenanteilen gegenüber gestellt. Während die PPC₆₁BM-Homopolymere bei Fullerenanteilen von 30 Gew.% bis 51 Gew.% eine durchweg hohe Mobilität zwischen 1×10^{-5} und $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufweisen, zeigen die Blends eine exponentielle Zunahme der Elektronenmobilität von sehr viel geringerem Niveau aus ($6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für 30 Gew.% an PC₆₁BM) [43]. Die Blends erreichen erst bei einem Fullerenanteil von 50 Gew.% vergleichbare Elektronenmobilitäten zu denen der PPC₆₁BM-Homopolymere. Zusätzlich zeichnen sich die PPC₆₁BM-Homopolymere gegenüber den Blends durch eine deutlich geringere Schwankungsbreite aus, was für eine reproduzierbare Verarbeitbarkeit spricht. Die erhöhte Elektronenmobilität bei geringerem Fullerenanteilen lässt sich durch eine homogenere Verteilung des PC₆₁BM und ein daraus resultierendes verbessertes Perkulationsnetzwerk erklären. [43]

Die Vormessungen von Hufnagel et al. zeigten mit einer hohen Elektronenmobilität und einer unterdrückten Entmischung sehr interessante Eigenschaften in den PPC₆₁BM-Homopolymeren [43]. Da die Proben jedoch lediglich bei 70 °C noch unterhalb der Glasübergangstemperatur von Polystyrol ($T_{g,PS} \approx 100^\circ\text{C}$) behandelt wurden, ergeben sich daraus folgende Fragen: Beschreiben die beobachteten Eigenschaften der PPC₆₁BM-Homopolymere den Gleichgewichtszustand oder resultieren die Eigenschaften unmittelbar aus den gewählten Präparationsparametern? Kommt es zu einer Strukturbildung in den PPC₆₁BM-Homopolymeren? Falls ja, welcher Art ist diese Strukturbildung?

Um diese Fragen zu beantworten wurden DSC-Messungen durchgeführt. Abb. 5.4a zeigt die Heiz- und Kühlmessungen von PPC₆₁BM 1–3 mit einer Rate von 20 K min^{-1} . Die DSC-Messungen liefern einen Überblick über das allgemeine Phasenverhalten der

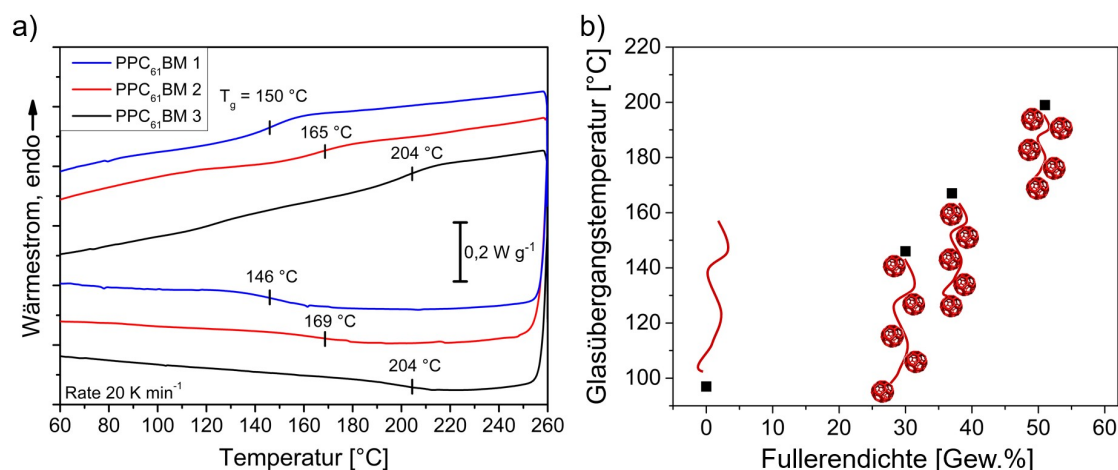


Abbildung 5.4.: (a) DSC-Messungen von PPC₆₁BM 1–3 mit einer Heiz-/Kühlrate von 20 K min^{-1} und (b) Korrelation zwischen Fulleredichte und Glasübergangstemperatur in PPC₆₁BM 1–3 und PS-OH 1, bestimmt aus DSC-Messungen mit 10 K min^{-1} . (Gemessen mit: METTLER TOLEDO DSC 2; In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society; Buckyball mittels der Programme „Avogadro 1.2.0“ [111] und „VMD“ [112] visualisiert.)

Materialien. Diese Messungen enthalten keinen Hinweis auf einen Phasenübergang. Bemerkenswert ist jedoch der rapide Anstieg von T_g mit steigender Fullerendichte. So steigt die Glasübergangstemperatur des nicht-funktionalisierten PS-OH 1 von 97 °C bis auf 199 °C für eine Fullerendichte von 51 Gew.% (vgl. Abb. 5.4b gemessen mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K min⁻¹). Der Anstieg der Glasübergangstemperatur kann auf eine Einschränkung der Beweglichkeit der Hauptkette zurückgeführt werden und wurde so auch bei anderen voluminösen Seitengruppen wie Adamantan [123], Carbazol [124] und Fullerenen [125, 126] beobachtet.

Um die in den DSC-Messungen beobachtete Unterdrückung der Kristallisation von PC₆₁BM zu verifizieren, wurden die PPC₆₁BM-Homopolymere mittels Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung untersucht. Abb. 5.5 zeigt die Röntgenmessungen von PPC₆₁BM 1–3 Pulverproben bei Raumtemperatur. Innerhalb der Messungen können drei q -Bereiche unterschieden werden: der Bereich intramolekularer Abstände $> 10 \text{ nm}^{-1}$, der Bereich der Nächstnachbarabstände bzw. der PC₆₁BM-Einheitszelle zwischen 3 und 10 nm^{-1} und der Bereich größerer Strukturen $< 3 \text{ nm}^{-1}$. Da die Glasübergangstemperatur mit bis zu 199 °C ausgesprochen hoch ist, wurden die Proben vor der Messung für etwa 45 min bei 240 °C getempert und anschließend mit 5 K min⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Zum Vergleich werden die Daten von reinem PC₆₁BM im geschmolzenen Zustand bei 300 °C dargestellt. Das Fehlen von Bragg-Reflexen in PPC₆₁BM 1–3 zusammen mit der Ähnlichkeit mit dem geschmolzenen PC₆₁BM bei höheren Streuvektoren bestätigt, dass PPC₆₁BM auch nach längerer thermischer Behandlung amorph bleibt.

Zur Untersuchung der Aggregationstendenzen des PC₆₁BM in den Homopolymeren wurde sowohl der Kleinwinkel-, als auch der Weitwinkelbereich analysiert. Im Kleinwinkelbereich $< 0,4 \text{ nm}^{-1}$ wird das Streusignal jedoch durch verbleibende Reste der Pulverstruktur der Proben dominiert, weshalb keine Aussagen zur Probenmorphologie möglich sind. So zeigt der Intensitätsverlauf bei PPC₆₁BM 1 und 3 das klassische Porod-Verhalten mit $\propto q^{-4}$ (vgl. Inset in Abb. 5.5). PPC₆₁BM 2 zeigt mit $\propto q^{-3,7 \pm 0,1}$ zwar eine geringfügige Abweichung vom Porod-Verhalten, jedoch ist der Pulveruntergrund des Kleinwinkelbereichs zu stark für eine Aussage zur Probenmorphologie.

Bei Betrachtung des Weitwinkelbereichs liegen die markantesten Unterschiede zwischen den Daten des geschmolzenen PC₆₁BM und der PPC₆₁BM-Homopolymere im Bereich $< 10 \text{ nm}^{-1}$. Da der Peak bei $\approx 7 \text{ nm}^{-1}$ in der geschmolzenen PC₆₁BM-Probe etwa der mittleren Größe eines PC₆₁BM-Moleküls von rund $\approx 0,95 \text{ nm}$ entspricht [127], ist davon auszugehen, dass dieser den Nächstnachbarabstand reflektiert. Wie erwartet, ist dieser Peak in den Polymerproben schwächer und verschiebt sich zu kleineren q -Werten. Zusätzlich gibt es einen Peak bei deutlich kleinerem q (1 nm^{-1} , $1,2 \text{ nm}^{-1}$ und $1,5 \text{ nm}^{-1}$, für PPC₆₁BM 1–3). Dieser Peak lässt sich nicht durch eine Verschiebung des Nächstnachbarabstands durch die Verdünnung des PC₆₁BM im Polymer erklären, wie eine einfache Abschätzung zeigt: Vernachlässigt man geringfügige Dichteunterschiede zwischen PC₆₁BM und PPC₆₁BM, zeigen die in Tabelle 5.1 dargestellten Gewichtsanteile, dass das Volumen pro PC₆₁BM-Molekül für PPC₆₁BM 1 – dem Homopolymer mit der niedrigsten Fullerendichte – um etwa den Faktor drei größer ist, als bei reinem PC₆₁BM. Diese Verdünnung würde einer Verschiebung des Nächstnachbarpeaks in q

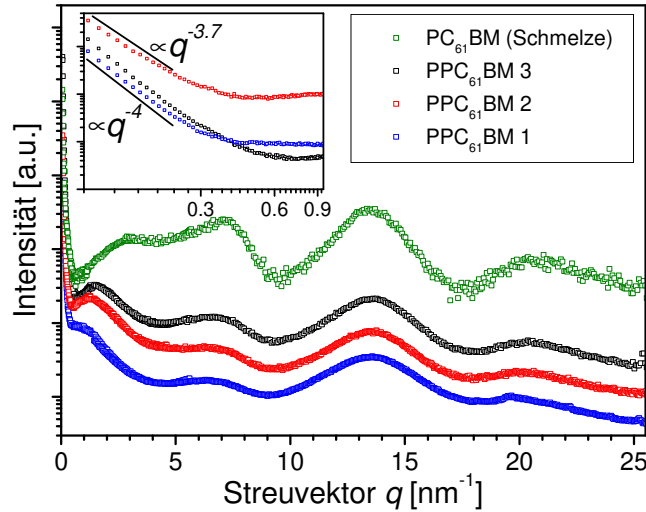


Abbildung 5.5.: Streuintensität über dem Streuvektor q von PPC₆₁BM 1–3 bei Raumtemperatur und von reinem PC₆₁BM bei 300 °C im geschmolzenen Zustand. Gemessen wurde in zwei Probe-Detektor-Abständen in Transmissions- ($q \approx 0,07–1,25 \text{ nm}^{-1} / 0,4–5,6 \text{ nm}^{-1}$) und in Reflektionsgeometrie ($q \approx 1,4–25,5 \text{ nm}^{-1}$). Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs von PPC₆₁BM 1–3 bei Raumtemperatur in doppelt logarithmischer Darstellung mit einem Intensitätsabfall $\propto q^{-4}$. Die Daten wurden zur Überlappung der verschiedenen q -Bereiche und besseren Erkennbarkeit vertikal verschoben. (Gemessen mit: PANalytical Empyrean-Diffraktometer und Drehanodeninstrument.)

um den Faktor $1/3^{1/3} \approx 0,69$ entsprechen. Selbst der Peak um 3 nm^{-1} im geschmolzenen PC₆₁BM, welcher im Wesentlichen den amorphen Halo des PC₆₁BM (001)-Reflexes darstellt ($q(001) = 3,44 \text{ nm}^{-1}$; berechnet aus Gitterparametern in [127]), kann die beobachteten Peaks in den PPC₆₁BM-Homopolymeren bei $1–1,5 \text{ nm}^{-1}$ nach dieser Abschätzung nicht erklären. Da jedoch sonst lediglich ein Kontrast zwischen PC₆₁BM und dem Polymer-Backbone erwartet wird, ergibt sich der Schluss, dass das PC₆₁BM in der Polymerprobe zumindest teilweise aggregiert und es sich bei den Signalen zwischen 1 und $1,5 \text{ nm}^{-1}$ in PPC₆₁BM um ein Aggregatsignal handelt.

5.2. Mikrostruktur und Phasenverhalten von P3HT-*b*-PPC₆₁BM

Nach der Analyse des Verhaltens der PPC₆₁BM-Homopolymere richtet sich der Fokus in diesem Abschnitt auf die Strukturbildung und das Phasenverhalten der voll funktionalisierten Donor-Akzeptor-Blockcopolymere im Bulk und in dünnen Filmen. Die zentralen Fragen, die dabei behandelt werden sind:

1. Welchen Einfluss hat die hohe Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks auf die Kristallisation des P3HT-Blocks?
2. Können die P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Blockcopolymere mikrophasenseparieren?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde eine Kombination aus DSC-Messungen, temperaturabhängiger Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung, Elektronenmikroskopie und GISAXS genutzt. Des Weiteren wurden die Elektronen- und Löchermobilitäten in organische Feldeffekttransistor- (OFET-) Geometrie bestimmt.³

Es wurden drei P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Blockcopolymeren mit gleichem P3HT-Block und unterschiedlich langem PPC₆₁BM-Block untersucht. Die chemische Struktur der untersuchten Blockcopolymeren ist in Abb. 5.6 dargestellt. Ziel war es, das Verhältnis von P3HT zu PC₆₁BM konstant zu halten. Da der P3HT-Block in allen Proben identisch ist, wurde die Fullerendichte im Akzeptorblock entsprechend angepasst. Die PPC₆₁BM-Blöcke sind dabei den PPC₆₁BM-Homopolymeren in Kap. 5.1 sehr ähnlich. Die Eckdaten der chemischen Charakterisierung der untersuchten Blockcopolymeren finden sich in Tabelle 5.2.

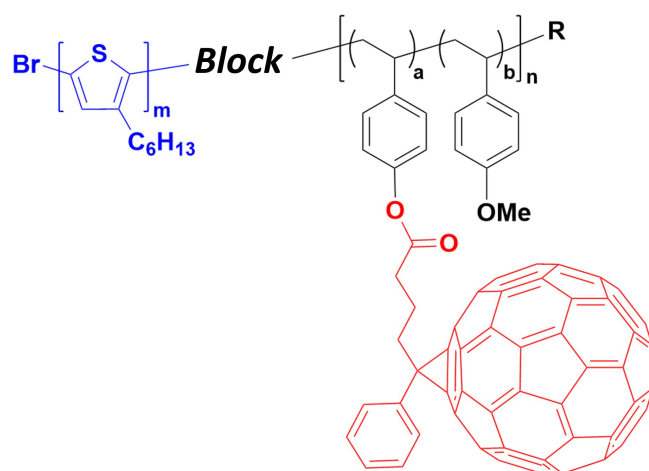


Abbildung 5.6.: Chemische Struktur der untersuchten Blockcopolymeren bestehend aus P3HT (*blau*) und einem Polystyrol-Backbone mit statistisch angepfropftem PC₆₁BM (*rot*). Nähere Details zum Aufbau finden sich in Kap. 4.

Bulkeigenschaften von P3HT-*b*-PPC₆₁BM

Die Kristallinität von P3HT ist ein entscheidender Faktor, der die für die Anwendungen entscheidende Lochmobilität beeinflusst [128, 129]. Darüber hinaus kann in Blockcopolymeren die Kristallisation mit der Mikrophasenseparation konkurrieren [40]. Aus diesen Gründen wurde das Kristallisationsverhalten des P3HT-Blocks separat mittels DSC untersucht.

Als Referenzmaterial für die Untersuchung der Kristallisation in reinem P3HT wurde ein gut definiertes P3HT ohne Alkin-Endgruppe verwendet, welches mit einem Mole-

³Martin Hufnagel, Fabian Nutz und Christian Stelling (UBT – Bayreuth): Synthese; Martin Hufnagel (UBT – Bayreuth): chemische Charakterisierung, OFET-Messungen, Präparation für GISAXS; Ruth Lohwasser (UBT – Bayreuth): Synthese der P3HT-Referenzprobe; Martina Heider und Melanie Fortsch (UBT – Bayreuth): Durchführung der REM- und TEM-Messungen; Matthias Fischer (MLU – Halle): temperaturabhängige SAXS- und WAXS-Messungen, DSC-Messungen, GISAXS-Messungen, Interpretation der REM- und TEM-Messungen, strukturelle Charakterisierung.

Tabelle 5.2.: Überblick über die chemische Zusammensetzung der untersuchten (Blockco)-Polymere der PC₆₁BM-haltigen Probenreihe^a.

Material	Gewichtsverhältnis P3HT:PPC ₆₁ BM	M_n [kg mol ⁻¹]	Verhältnis a:b ^e	Fulleren- dichte ^f [Gew. %]
P3HT-Referenz	100:0	18,3 ^c	-	-
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 1	27:73 ^b	23,2 ^d	10:90	26
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 2	34:66 ^b	21,6 ^d	17:83	47
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 3	42:58 ^b	19,8 ^d	26:74	60

^aDetails zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in [43, 45]. Bestimmt durch:

^bUV-vis-Spektroskopie zur Bestimmung des P3HT-Gewichtsanteils (f_{P3HT}) und Berechnung des Gewichtsanteils an PPC₆₁BM ($f_{PPC61BM}$) mittels $f_{PPC61BM} = 100 - f_{P3HT}$; ^cGPC in THF, kalibriert mit Polystyrol; ^dHochtemperatur GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 150 °C, kalibriert mit Polystyrol; ^eMolares Verhältnis bei der Synthese; ^fUV-vis-Spektroskopie zur Bestimmung des Gewichtsanteils an PC₆₁BM (f_{PC61BM}) und Berechnung der Fullerendichte durch $f_{PC61BM}/f_{PPC61BM} * 100$ Gew. %.

kulargewicht von $M_n = 18,3$ kg mol⁻¹ und einer Polydispersität von PDI = 1,1 (GPC) dem für die Synthese der Blockcopolymere verwendeten P3HT ($M_n = 19,2$ kg mol⁻¹ und PDI = 1,11 (GPC)) sehr ähnlich ist. Die P3HT-Referenzprobe schmilzt bei 228 °C und kristallisiert beim Abkühlen mit einer Rate von 10 K min⁻¹ bei 195 °C (vgl. Abb. 5.7). Die Schmelzenthalpie ΔH_m liegt bei 23,2 J g⁻¹.

Die DSC-Messungen von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 in Abb. 5.7 zeigen das Schmelzen und Kristallisieren des P3HT-Blocks. In Übereinstimmung mit den Messungen der PPC₆₁BM-Homopolymere, ist neben dem Phasenübergang des P3HTs kein weiterer Phasenübergang in den DSC-Messungen zu erkennen. Durch die Anbindung des PPC₆₁BM-Blocks sinkt der Massenanteil des P3HTs in der Probe und somit auch die zu erwartende Schmelzenthalpie. Unter der Annahme des gleichen Kristallinitätsgrades wie in der P3HT-Referenzprobe und unter Vernachlässigung von Dichteunterschieden zwischen P3HT und PPC₆₁BM, lässt sich die theoretisch erwartete Schmelzenthalpie $\Delta H_{m,Theo}$ aus der Schmelzenthalpie der P3HT-Referenzprobe und dem Massenanteil an P3HT im Blockcopolymer ($f(P3HT)$) mittels

$$\Delta H_{m,Theo} = \Delta H_m(P3HT) \cdot f(P3HT) \quad (5.1)$$

berechnen.

Wie der Vergleich zwischen den erwarteten Schmelzenthalpien $\Delta H_{m,Theo}$ und den gemessenen Schmelzenthalpien ΔH_m der Blockcopolymere in Tabelle 5.3 zeigt, ist die Schmelzenthalpie und damit die Kristallinität des P3HT-Blocks um $\approx 50\% - 60\%$ gegenüber der P3HT-Referenzprobe reduziert (vgl. Tabelle 5.3). Die geringere Kristallinität stimmt mit der starken Verschiebung der Kristallisationstemperatur des P3HT-Blocks in P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 von 195 °C für reines P3HT auf eine Temperatur von $\approx 155 - 166$ °C für die Blockcopolymere überein.

Die geringere Kristallinität des P3HT-Blocks kann verschiedene Ursachen haben:

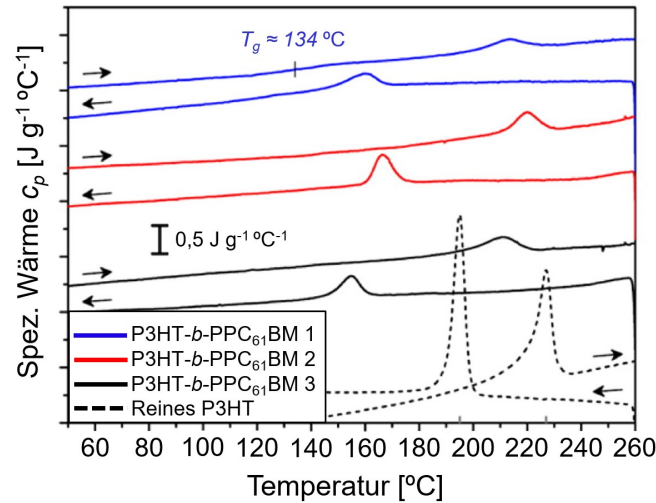


Abbildung 5.7.: DSC-Messungen von PPC₆₁BM 1–3: Messung der spezifischen Wärmekapazität mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 K min^{−1} zeigt das Schmelzen und Kristallisieren des P3HT-Blocks. Die Referenzmessung einer reinen P3HT-Probe ist zum Vergleich gestrichelt dargestellt. Die Messungen wurden zur besseren Erkennbarkeit vertikal verschoben. (Gemessen mit: Perkin-Elmer DSC 7; In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society.)

Zum einen kann eine sterische Hinderung durch die kovalente Anbindung eines zweiten Blocks die Kristallinität mindern, zum anderen können Einschluss-Effekte (engl. *confinement effects*) einer möglichen Mikrophasenseparation und auch die hohe Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks die Kristallisation behindern. Die sterische Behinderung und Einschlusseffekte können hier jedoch weitgehend ausgeschlossen werden. So zeigte der P3HT-Block eines Diblockcopolymers in einer früheren Untersuchung durch Lohwasser et al. [40] keine reduzierte Kristallinität bei der Anbindung an einen Akzeptorblock mit niedriger Glasübergangstemperatur. Die Kristallisation des P3HT-Blocks verlief in dem Fall trotz einer Mikrophasenseparation und sogar trotz der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase im Akzeptorblock ungehindert. Die Tatsache, dass der P3HT-Block bei Lohwasser et al. eine ungehinderte Kristallisation zeigte, legt

Tabelle 5.3.: Thermische Charakterisierung der untersuchten P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Proben.

Material	P3HT [Gew.%]	$T_{m,Peak}^b$ [°C]	ΔH_m^b [J g ^{−1}]	$\Delta H_{m,Theo}^c$ [J g ^{−1}]	$\Delta H_m/\Delta H_{m,Theo}$ [%]
P3HT-Referenz	100	228	23,2	-	-
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 1	27 ^a	213	2,5	6,3	40
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 2	34 ^a	220	3,6	7,9	46
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 3	42 ^a	210	4,7	9,7	48

Bestimmt durch: ^aUV-vis-Spektroskopie; ^bDSC beim Aufheizen mit 10 K min^{−1}; ^cBerechnet aus dem Massenanteil an P3HT im Blockcopolymer und der Schmelzenthalpie von reinem P3HT mittels Gleichung (5.1). Details zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in [43, 45].

den Schluss nahe, dass die Anwesenheit eines zweiten Blocks und auch die Ausbildung einer Mikrophasenstruktur nur einen geringen Einfluss auf die Kristallisation des P3HTs haben.

Auf Grund der Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Fullerendichte, vgl. Abb. 5.4b, ist der Glasübergang des PPC₆₁BM-Blocks von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 bei 146, 187 bzw. 212°C zu erwarten. Die DSC-Messungen an P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 in Abb. 5.7, dem Material mit dem größten Gewichtsanteil an PPC₆₁BM und der geringsten Fullerendichte, zeigen jedoch einen Glasübergang bei lediglich 134°C. Dies ist rund 12°C unterhalb der erwarteten Glasübergangstemperatur für ein PPC₆₁BM dieser Fullerendichte. Die Glasübergangstemperatur von reinem P3HT dieses Molekulargewichts ist mit $\approx 7^\circ\text{C}$ deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur von PPC₆₁BM [130]. Aus diesem Grund sind für Mischphasen aus P3HT und PPC₆₁BM ebenfalls geringere Glasübergangstemperaturen als in reinem PPC₆₁BM zu erwarten. Somit lässt sich schlussfolgern, dass in P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 keine reine PPC₆₁BM-Phase gebildet wird. Da P3HT jedoch im gleichen Temperaturbereich bzw. noch unter den jeweiligen erwarteten Glasübergangstemperaturen der PPC₆₁BM-Blöcke kristallisiert, können die in der erstarrten PPC₆₁BM-Matrix eingebundenen P3HT-Ketten und -Segmente nicht zur Kristallisation beitragen, was die Kristallinität des P3HTs reduziert.

Der P3HT-Gewichtsanteil x_{P3HT} in der PPC₆₁BM-Phase kann unter Anwendung der Fox-Gleichung auf das hier vorliegende binäre System aus PPC₆₁BM und P3HT abgeschätzt werden [131, 132]:

$$\frac{1}{T_{\text{g,Mix}}} = \frac{x_{\text{P3HT}}}{T_{\text{g,P3HT}}} + \frac{1 - x_{\text{P3HT}}}{T_{\text{g,PPC}_{61}\text{BM}}} \quad (5.2)$$

mit der Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks in P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 $T_{\text{g,Mix}}$ und den Glasübergangstemperaturen von P3HT ($T_{\text{g,P3HT}}$) bzw. PPC₆₁BM ($T_{\text{g,PPC}_{61}\text{BM}}$). Nach Gleichung (5.2) kann ein P3HT-Anteil in der PPC₆₁BM-Phase von 5,9 Gew.% die hier beobachtete Verschiebung der Glasübergangstemperatur erklären. Bei einer Zusammensetzung von P3HT und PPC₆₁BM in einem Verhältnis von 27 Gew.% zu 73 Gew.% wie in P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1, bedeutet ein P3HT-Anteil von 5,9 Gew.% in der PPC₆₁BM-Phase, dass 16 % des gesamten im Blockcopolymer befindlichen P3HTs in der PPC₆₁BM-Phase vorliegen und somit nicht zur Kristallisation beitragen können. Da nicht nur ganze P3HT-Ketten, sondern auch Kettensegmente Teil der PPC₆₁BM-Phase sind, ist davon auszugehen, dass die unvollständige Entmischung die Kristallisation von P3HT erheblich behindert.

Theoretisch ist auch denkbar, dass die reduzierte Kristallinität von P3HT in den Blockcopolymeren aus einer möglichen Vernetzung von nicht reagierten Hydroxylgruppen resultieren. Die hohe Effizienz bei der Anpfropfung des PC₆₁BM bewirkt jedoch, dass nur noch sehr wenige OH-Gruppen vorhanden sind, welche zusätzlich stark verdünnt sind und deren Zugänglichkeit durch die vergleichsweise großen PC₆₁BM entlang der Polymerkette gravierend reduziert wird. Hinzu kommt, dass die Mobilität im PPC₆₁BM-Block gering ist. Diese Aspekte reduzieren die Wahrscheinlichkeit der Vernetzung von verbliebenen OH-Gruppen drastisch. [45] Ebenfalls konnte weder in den DSC-Messungen, noch in Löslichkeitstests nach einer thermischen Behandlung,

ein Hinweis auf eine Vernetzung in P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 gefunden werden [45]. Da die hohe Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks als einziger plausibler Grund für die reduzierte Kristallinität des P3HT-Blocks übrig bleibt, ist davon auszugehen, dass die hohe Glasübergangstemperatur den entscheidenden Faktor für die P3HT-Kristallisation und die Strukturbildung in P3HT-*b*-PPC₆₁BM darstellt.

Betrachtet man die Strukturbildung der Blockcopolymere, dann stellen sich die Fragen, ob (1) die Blockcopolymere eine Mikrophasenstruktur ausbilden können und (2), ob diese Struktur durch Kristallisation oder durch Entmischung bestimmt wird. Zur Klärung dieser Fragestellungen wurden temperaturabhängige Röntgenmessungen durchgeführt. Abb. 5.8 zeigt die entsprechenden Streukurven von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 bei 240 °C, d.h. oberhalb der Schmelztemperatur des P3HT-Blocks und oberhalb

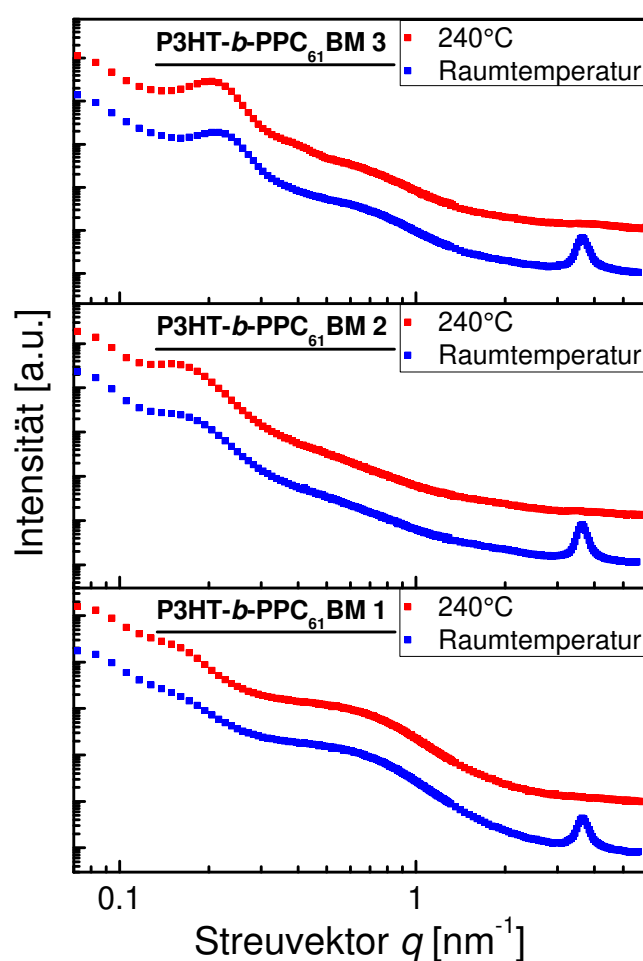


Abbildung 5.8.: Streuintensität über dem Streuvektor q von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 bei Raumtemperatur und im geschmolzenen Zustand bei 240 °C. Die Proben wurden in Transmission in zwei Probe-Detektorabständen gemessen ($q \approx 0,07 - 1,25 \text{ nm}^{-1}$ / $0,4 - 5,6 \text{ nm}^{-1}$). Die Daten wurden zur Überlappung der verschiedenen q -Bereiche und zur besseren Erkennbarkeit vertikal verschoben. (Gemessen mit: Drehanodeninstrument; In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society.)

der Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks, zusammen mit einer Messung bei Raumtemperatur. Vor der Messung wurden die Proben für 105 min bei 240 °C getempert.

Die Messungen zeigen drei wesentliche Merkmale: (1) einen Peak bei $q = 3,64 \text{ nm}^{-1}$, welcher dem (100)-Reflex von P3HT entspricht; (2) ein diffuses Signal um 1 nm^{-1} , welches auf das in Kap. 5.1 diskutierte Aggregatsignal des PPC₆₁BM-Blocks zurückgeführt werden kann und durch den veränderten Streuuntergrund in Richtung kleinerer Streuvektoren verschoben ist; und (3) einen Peak um $0,2 \text{ nm}^{-1}$, welcher durch die Blockcopolymer-Nanostruktur bewirkt wird.

Da das Signal der Blockcopolymer-Nanostruktur auch im geschmolzenen Zustand auftritt, kann geschlussfolgert werden, dass die Strukturbildung nicht durch Kristallisation bestimmt wird. Eine Aussage darüber, ob die beobachtete Struktur auf eine Mikrophasenseparation der Blockcopolymere zurückgeführt werden kann, erfordert jedoch eine detaillierte Analyse des Streusignals.

Diese Analyse wird für P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 im geschmolzenen Zustand in Abb. 5.9 gezeigt. Um die Position und Breite des Streusignals zu bestimmen, wurde eine empirische Modellfunktion aus einer Potenzfunktion zur Beschreibung des Untergrunds und einer Gaußfunktion für die Beschreibung des Peaks verwendet (vgl. Gleichung (3.48)). Mit Ausnahme des breiten PPC₆₁BM-Aggregatsignals bei höheren Streuvektoren können die experimentellen Daten durch die Modellfunktion beschrieben werden. Die Intensität des Peaks nimmt mit abnehmender Fulleredichte ab, was auf den geringeren Elektronenkontrast zwischen den beiden Blöcken zurückgeführt werden kann. Die resultierenden Peakpositionen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst und entsprechen einer Periodizität $d (= 2\pi/q_{\text{max}})$ im Bereich von $\approx 30\text{--}40 \text{ nm}$. Konsistent mit der Verringerung

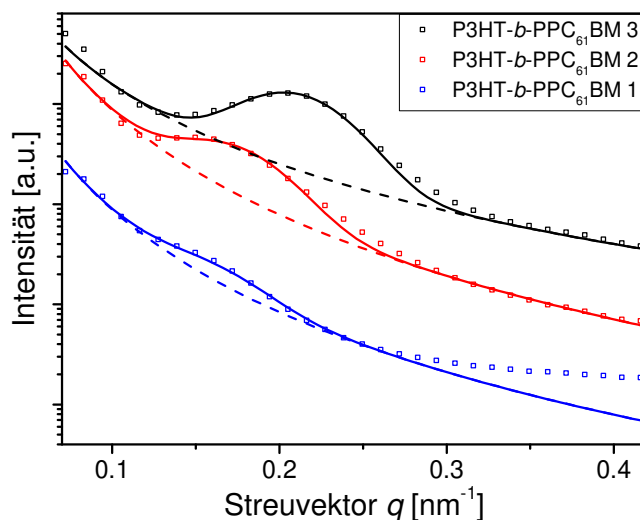


Abbildung 5.9.: SAXS-Daten von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 zusammen mit einer Modellfunktion, bestehend aus einer Potenzfunktion für die Beschreibung des Untergrunds (*gestrichelte Linie*) und einer Gaußfunktion zur Beschreibung des Peaks (*durchgezogene Linie*). Zur besseren Erkennbarkeit wurden die Daten der verschiedenen Proben vertikal verschoben. (Gemessen mit: Drehanodeninstrument; In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society.)

der PPC₆₁BM-Blocklänge von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 zu 3 wird auch eine Verschiebung des Streusignals der Peaks in Richtung höherer Streuvektoren beobachtet.

Für alle drei Proben kann das Streusignal durch eine Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 0,071 nm⁻¹ beschrieben werden. Im Unterschied zu dem hier beobachteten gaußförmigen Streusignal, lässt sich das Signal im Falle eines ungeordneten Blockcopolymers mittels einer Lorentzfunktion beschreiben [133, 134]. Die Halbwertsbreite ist um einen Faktor $\approx 1,9$ größer als die Auflösungsgrenze des Instruments. Während ein mikrophasensepariertes Blockcopolymer typischerweise zu einer Peakbreite führt, welche durch die Geräteauflösung definiert ist, so ist die Peakform dennoch ein eindeutiger Hinweis auf eine Mikrophasenseparation. Auch die Tatsache, dass sowohl die Form als auch die Position des Streusignals bei der Kristallisation der P3HT-Komponente unverändert bleiben (vgl. Abb. 5.8), ist ein weiterer eindeutiger Indikator dafür, dass eine Mikrophasenseparation vorliegt [40].

Die Breite der Streusignale, sowie das Fehlen von Streusignalen höherer Ordnung, deuten jedoch darauf hin, dass die gebildete Mikrophasenstruktur, verglichen mit einem typischen mikrophasenseparierten Blockcopolymer, nur eine sehr begrenzte langreichweitige Ordnung aufweist. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann mit der hohen Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks und der daraus resultierenden geringen molekularen Dynamik erklärt werden: Geht man von einer anfänglich vollständigen Durchmischung von P3HT und PPC₆₁BM aus, so liegt die gemeinsame Glasübergangstemperatur der Mischung entsprechend der Fox-Gleichung (5.2) zwischen den Glasübergangstemperaturen beider Polymere. Da die in P3HT erwartete Glasübergangstemperatur mit rund 7°C weit unterhalb der für PPC₆₁BM erwarteten Glasübergangstemperaturen liegt [130], ist auch die Glasübergangstemperatur der Polymermischung entsprechend unterhalb der Glasübergangstemperatur von PPC₆₁BM zu erwarten. Heizt man nun das Material auf, so erhöht sich die molekulare Dynamik. Ist das P3HT geschmolzen und die molekulare Beweglichkeit hoch genug, so beginnen beide Materialien sich zu entmischen mit der Konsequenz, dass sich die für Blockcopolymere typische mikrophasenseparierte Struktur ausbildet. Im Zuge dieser Entmischung steigt die Reinheit beider Phasen, wodurch die Glasübergangstemperatur in der PC₆₁BM-reicheren Phase ansteigt. Durch die höhere Glasübergangstemperatur reduziert sich jedoch zugleich die molekulare Dynamik in der PPC₆₁BM-reicheren Phase, bis die Entmischung gestoppt wird und die Ordnung einfriert. Ein ähnliches Ordnungsverhalten, einer durch den Glasübergang einer der Komponenten gehinderten Mikrophasenseparation, konnte auch von B. Stühn in einer Polystyrol-*b*-Polyisopren-Probe beobachtet werden [135].

Dieses Szenario einer bei der Ausbildung erstarrten Mikrophasenseparation steht im Einklang mit der beobachteten hohen Breite der Streusignale und dem Fehlen von Streusignalen höherer Ordnung. Des Weiteren ist es auch konsistent mit der in P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 beobachteten geringeren Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks und der in allen Blockcopolymeren beobachteten geringeren Kristallinität des P3HT-Blocks.

Zur weiteren Bestätigung der Zweiphasenstruktur wurden die in Abb. 5.10 gezeigten elektronenmikroskopische Messungen durchgeführt. Während die TEM-Messungen dünne Schnitte von schmelzkristallisierten Bulkproben zeigen, welche mit Osmium-

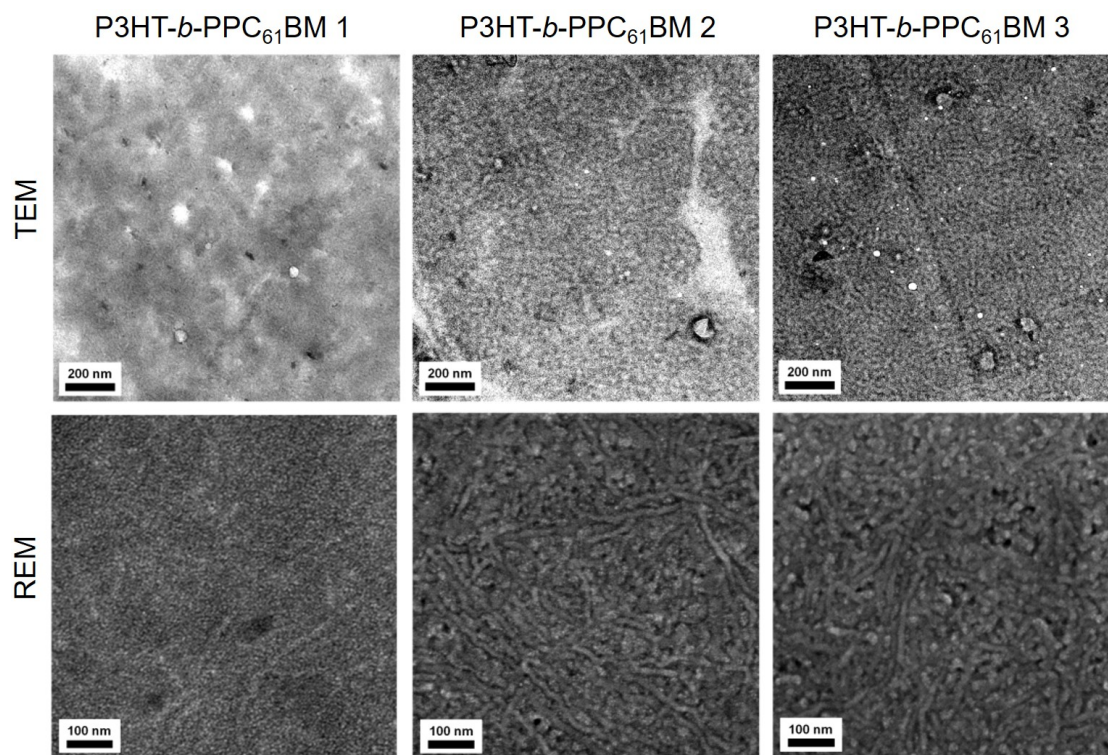


Abbildung 5.10.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3: (*oben*) TEM-Aufnahmen von Dünnschnitten schmelzkristallisierter Proben und (*unten*) REM-Aufnahmen der Oberfläche von aus Lösung getropfter Proben. (In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society.)

tetroxid kontrastiert wurden, zeigen die REM-Messungen die Oberflächen von Proben, welche aus einer 2 Gew.-%igen 1,2-Dichlorbenzol-Lösung getropft und langsam getrocknet wurden. Betrachtet man die in Abb. 5.10 dargestellten TEM- und REM-Aufnahmen, so belegen diese für P3HT-*b*-PPC₆₁BM 2 und 3 eine deutlich sichtbare, jedoch unregelmäßige Zweiphasenstruktur. Für P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 ist in den REM-Bildern ebenfalls eine Struktur erkennbar, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägt. Die Größe der beobachteten Strukturen ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Röntgenmessungen.

Während die TEM-Messungen die innere Struktur von Bulkproben zeigen, ist mittels der REM-Messungen lediglich die Oberfläche der Proben zugänglich. Da für Solarzellen jedoch dünne Filme von besonderer Bedeutung sind, ergibt sich daraus die Frage, welche Struktur die Blockcopolymere im Inneren von dünnen Filmen annehmen.

Dünnsfilmeigenschaften von P3HT-*b*-PPC₆₁BM

Es bleibt zu prüfen, ob die vorherigen Ergebnisse von Bulk- auf Dünnsfilmproben übertragen werden können. Hierzu wurden GISAXS-Experimente zur Untersuchung der internen Filmmorphologie eingesetzt. Zusätzlich wurden die Elektronen- und Lochmo-

bilitäten in OFET-Geometrie untersucht.

Die GISAXS-Proben wurden aus Lösung getropft bzw. mittels Rotationsbeschichtung hergestellt: Das Rotationsbeschichten erfolgte mit 800 U min^{-1} auf Siliziumsubstraten mit einer typischen Größe von $90\text{--}140 \text{ mm}^2$, was zu einer Filmdicke von ca. 125 nm führte. Anschließend wurden die rotationsbeschichteten Filme in Stickstoffatmosphäre schmelzkristallisiert. Die auf Siliziumsubstrate getropften Filme wurden hingegen durch langsames Verdampfen der Lösung bei Raumtemperatur hergestellt. Die resultierenden Proben hatten eine Dicke von $\approx 1,4 \mu\text{m}$. Für die GISAXS-Messungen wurde ein Einfallswinkel über dem kritischen Winkel des Polymers, jedoch unter dem kritischen Winkel des Siliziumsubstrats, gewählt.

Abb. 5.11 zeigt die 2D-GISAXS-Messungen um die Yoneda-Position von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3. Die Maxima links und rechts vom Strahlstopp entlang q_y belegen die Existenz einer periodischen Nanostruktur, sowohl in schmelzkristallisierten, wie auch in getropften Filmen. Das Streusignal der Blockcopolymer-Nanostruktur ist in den schmelzkristallisierten Proben allgemein stärker ausgeprägt als in den getropften Filmen.

Zum Vergleich der Streumaxima der unterschiedlich präparierten Filme werden horizontale Intensitätsprofile der 2D-GISAXS-Messungen von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3 an der Yoneda-Position herangezogen. In Abb. 5.12 sind diese Intensitätsprofile dargestellt. Lediglich in der Messung des getropften Films von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 ist das Streusignal der Nanostruktur zu schwach um detektiert zu werden. In allen anderen Messungen ist ein deutlicher Reflex der Blockcopolymer-Nanostruktur zu erkennen. Dabei ist bemerkenswert, dass die Positionen der Streumaxima der getropften und der schmelzkristallisierten Filme im Wesentlichen unverändert sind. Vergleicht man die Positionen der Streumaxima mit denen der Bulkmessungen, so stimmen auch diese im Rahmen der Messgenauigkeit überein (vgl. Tabelle 5.4). Dies legt den Schluss nahe,

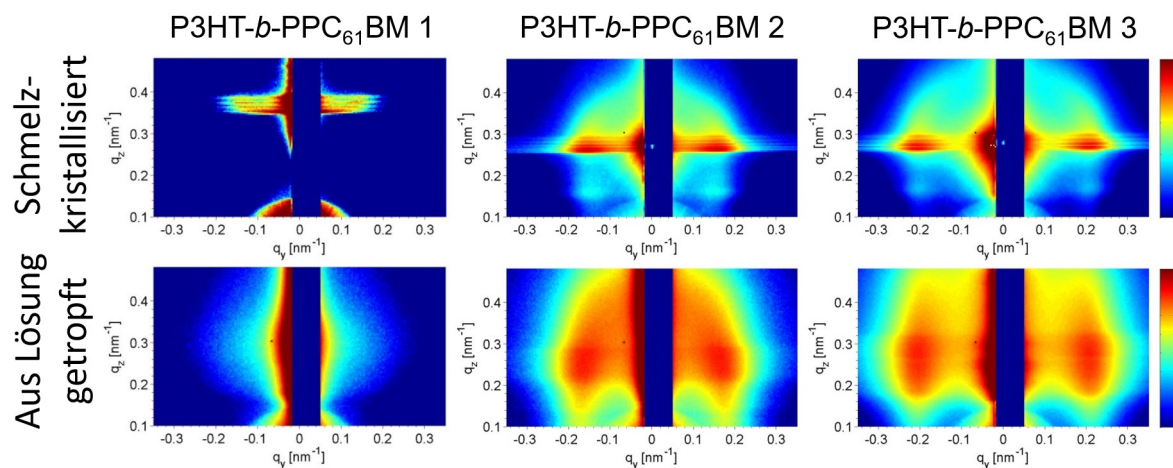


Abbildung 5.11.: 2D-GISAXS-Aufnahmen von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3: (*oben*) von schmelzkristallisierten Filmen und (*unten*) von getropften Filmen. (Gemessen an: Beamline BM26B am ESRF; In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society.)

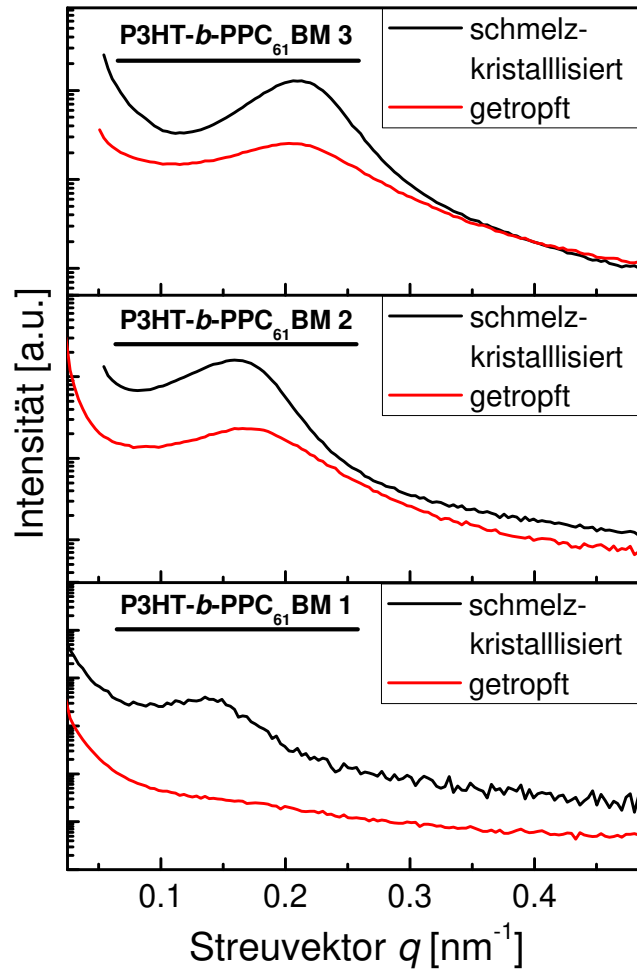


Abbildung 5.12.: GISAXS-Daten von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3: Horizontales Intensitätsprofil von getropften und schmelzkristallisierten Filmen an der Yoneda-Position. (Gemessen an: Beamline BM26B am ESRF; In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society.)

dass die Bildung der periodischen Nanostruktur unabhängig von den Verarbeitungsbedingungen in Bulkproben und in dünnen Filmen ist.

Im Allgemeinen sind die Donor-Akzeptor-Blockcopolymere so konzipiert, dass sie einen optimalen Ladungstransport von Löchern und Elektronen über die separaten Mikrodomänen in einem einzigen Material ermöglichen sollen. Während für den etablierten p-Halbleiter P3HT in OFET-Geometrie eine maximale Lochmobilität von $0,01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berichtet wurde [129], wurde die Elektronenmobilität in dem n-Halbleiter PPC₆₁BM bisher lediglich in SCLC-Geometrie einer reinen PPC₆₁BM-Phase untersucht. Dabei zeigte sich, dass PPC₆₁BM eine Elektronenmobilität von bis zu $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreichen kann [45].

Zur quantitativen Untersuchung des Einflusses der Fullerdichte auf den Ladungstransport der P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Blockcopolymere wurden OFETs in *Bottom-Gate*, *Bottom-Contact*-Konfiguration analysiert. Die OFETs wurden nach der Rotationsbe-

Tabelle 5.4.: Zusammenfassung der mittels SAXS und GISAXS bestimmten Positionen der Streumaxima $q_{\max}$ und der daraus resultierenden Langperioden d ($= 2\pi/q_{\max}$) in P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3.

Material	SAXS		GISAXS	
	$q_{\max}$ [nm ⁻¹]	d [nm]	$q_{\max}$ [nm ⁻¹]	d [nm]
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 1	0,150	42	0,145	43
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 2	0,165	38	0,160	39
P3HT- <i>b</i> -PPC ₆₁ BM 3	0,205	31	0,210	30

schichtung für 2 h bei 160 °C getempert, um eine Kristallisation des P3HTs zu ermöglichen.

Alle Proben weisen ambipolare Ladungstransporteigenschaften auf (vgl. Abb. 5.13). Die bestimmten OFET-Mobilitäten für den Löchertransport sind im Bereich von 3×10^{-4} bis $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3. Die zunehmende Lochmobilität um eine Größenordnung korreliert mit dem wachsenden Gewichtsanteil von P3HT in der Blockcopolymerreihe, welcher von 27 Gew.% auf 42 Gew.% ansteigt. Die gemessene Lochmobilität bleibt dabei nur eine Größenordnung unter der maximalen jemals erreichten Lochmobilität von reinem P3HT ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [129].

Die Elektronenmobilität hingegen steigt um mehr als zwei Größenordnungen von 1×10^{-7} über 5×10^{-6} bis $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1–3. Der

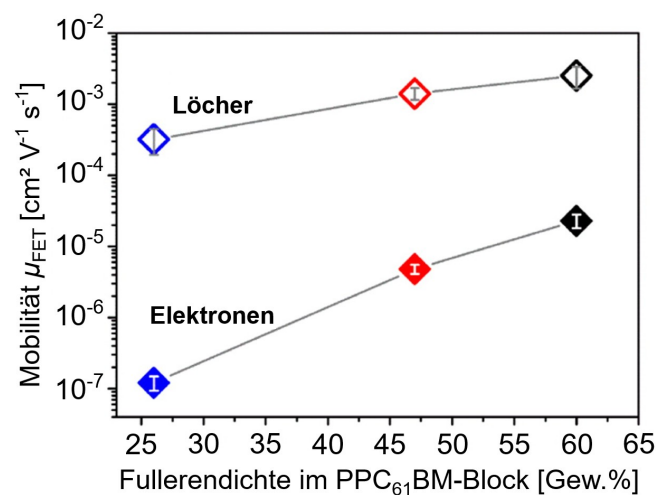


Abbildung 5.13.: Mobilitätsmessung in Feldeffekttransistorgeometrie von Löchern (*offene Symbole*) und Elektronen (*gefüllte Symbole*) von P3HT-*b*-PPC₆₁BM 1 (*blau*), P3HT-*b*-PPC₆₁BM 2 (*rot*) und P3HT-*b*-PPC₆₁BM 3 (*schwarz*) nach 2 h thermischer Behandlung bei 160 °C. Die Mobilitätswerte und die Unsicherheiten resultieren aus dem Mittelwert und der Standardabweichung aus vier verschiedenen OFET-Messungen. (In Anlehnung, mit Genehmigung: M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [45]. Copyright (2016) American Chemical Society.)

entscheidende Faktor für die Elektronenmobilität ist die zunehmende Fullerendichte, welche in dieser Blockcopolymerreihe mit einem abnehmenden Polystyrolgehalt einhergeht. So korreliert der Anstieg der Elektronenmobilität um mehr als zwei Größenordnungen mit einem Anstieg der Fullerendichte von 26 Gew.% auf 60 Gew.%. Dabei ist zu beachten, dass der Anstieg der Elektronenmobilität mit einer Verringerung des Anteils von PPC₆₁BM in der Blockcopolymerreihe von 73 Gew.% auf 58 Gew.% einhergeht. Die zunehmende Fullerendichte ist somit in der Lage das Abnehmen des PPC₆₁BM-Anteils in den Blockcopolymeren mehr als zu kompensieren. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Fullerendichte eine bedeutendere Rolle für die Elektronenmobilität spielt als die relative Zusammensetzung beider Blöcke zueinander.

5.3. Mikrostruktur und Phasenverhalten von P3HT-*b*-PPC₇₁BM

Während in Kap. 5.1 und 5.2 die Rolle der Fullerendichte auf PC₆₁BM-haltige Homopolymere und Blockcopolymere im Zentrum der Untersuchung stand, so ist es das Ziel im folgenden Abschnitt, die Materialbasis auf PC₇₁BM-haltige Blockcopolymere zu erweitern, sowie den Einfluss des Molekulargewichts bei konstanter Fullerendichte auf die Strukturbildung näher zu untersuchen.

Das Molekulargewicht ist für Blockcopolymere ein wichtiger Designparameter. So bietet die Anpassung der relativen Molekulargewichte beispielsweise die Möglichkeit den Anteil des Donor- bzw. des Akzeptorblocks zu verändern und damit Unterschiede in der Ladungsträgermobilität auszugleichen. Ebenso wird die Morphologie eines Blockcopolymers von dem Produkt aus Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsgrad ($\chi_{FH}N$), sowie dem Verhältnis der Volumenanteile beider Blöcke zueinander bestimmt. Dieser Einfluss auf die Morphologie betrifft dabei nicht nur die Frage, welche Struktur ein mikrophasensepariertes Blockcopolymer annimmt, sondern auch, ob es überhaupt zu einer Mikrophasenseparation kommt.

Da alle in Kap. 5.2 untersuchten PC₆₁BM-haltigen Blockcopolymere eine Mikrophasenseparation zeigten und PC₇₁BM gegenüber PC₆₁BM den Vorteil einer verbesserten Absorption im sichtbaren Bereich aufweist, [136] sind die zentralen Ziele dieses Abschnittes:

1. die Integration von PC₇₁BM in Donor-Akzeptor-Blockcopolymere und
2. der Vergleich zwischen dem mikrophasenseparierten und dem nicht-mikrophasenseparierten Zustand durch den Übergang zu geringeren Molekulargewichten.

Zu diesem Zweck wurde eine Kombination aus DSC-Messungen, sowie temperaturabhängiger Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung eingesetzt.⁴

⁴Martin Hufnagel, Anne Browa (UBT – Bayreuth): Synthese, chemische Charakterisierung; Martin Hufnagel (UBT – Bayreuth): DSC-Messungen der Blockcopolymere; Ruth Lohwasser (UBT – Bayreuth): Synthese der P3HT-Referenzprobe; Matthias Fischer (MLU – Halle): temperaturabhängige SAXS- und WAXS-Messungen, DSC-Messungen der P3HT-Referenzprobe, strukturelle Charakterisierung.

Es wurden zwei P3HT-*b*-PPC₇₁BM-Blockcopolymere mit gleichem P3HT-Block und unterschiedlich langem PPC₇₁BM-Block untersucht. Ziel war es, die Fullerendichte in den Materialien konstant zu belassen und lediglich die PPC₇₁BM-Blocklänge zu variieren. Die chemische Struktur der untersuchten Blockcopolymere ist in Abb. 5.14 dargestellt. Die Eckdaten der chemischen Charakterisierung der untersuchten Blockcopolymere finden sich in Tabelle 5.5.

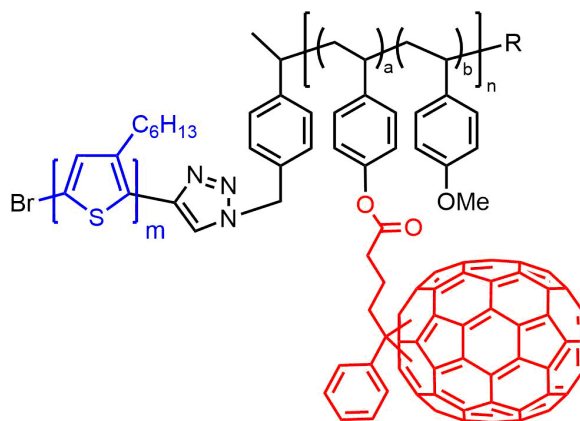


Abbildung 5.14.: Chemische Struktur der untersuchten Blockcopolymere bestehend aus P3HT (*blau*) und einem Polystyrol-Backbone mit statistisch angepfropftem PC₇₁BM (*rot*). Nähere Details zum Aufbau finden sich in Kap. 4.

Bei den in Tabelle 5.5 gezeigten Molekulargewichten ist zu beachten, dass diese für P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 auf Grund von Aggregation während der GPC-Messungen fehlerhaft sind [46]. So ist das Molekulargewicht von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 – entgegen der GPC-Messungen – höher als das Molekulargewicht von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1, wie der Vergleich der Molekulargewichte vor dem Anpfropfen des PC₇₁BM zeigt: Da beide Blockcopolymere identische P3HT-Blöcke besitzen, können Unterschiede im Molekulargewicht beider Blockcopolymere nur aus den Unterschieden zwischen den PPC₇₁BM-Blöcken resultieren. Auf Grund der ähnlichen Fullerendichten beider Blockcopolymere sind die Unterschiede des Molekulargewichts des zugrundeliegenden PS_{OH} 1 und 2 ausschlaggebend. So ist das Molekulargewicht von PS_{OH} 2 mehr als drei Mal größer als das Molekulargewicht von PS_{OH} 1. Dieser Trend des Molekulargewichts ist ebenfalls in den P3HT-*b*-PS_{OH}-Proben erkennbar. Folglich ist auch das wahre Molekulargewicht nach dem Anpfropfen des PC₇₁BM von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 höher als das von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1. Das höhere Molekulargewicht in P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 wird durch UV-vis Messungen bestätigt. Da die Blockcopolymere den identischen P3HT-Block tragen, ist die Reduktion des P3HT-Gewichtsanteils von 70 Gew.% auf 37 Gew.% von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 zu 2 nur auf das höhere Molekulargewicht des PPC₇₁BM-Blocks zurückzuführen (vgl. Tabelle 5.5).

In einer früheren Untersuchung an P3HT-*b*-PPC₇₁BM konnte bereits nachweisen, dass der PPC₇₁BM-Block, wie auch der PPC₆₁BM-Block in Kap. 5.2, amorph bleibt [44]. Aus diesem Grund ist bei der nachfolgenden Untersuchung der thermischen Eigenschaften von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 mittels DSC lediglich ein Phasenübergang

Tabelle 5.5.: Überblick über die chemische Zusammensetzung der untersuchten P3HT-*b*-PPC₇₁BM-Blockcopolymeren^a.

Material	Gewichtsverhältnis P3HT:PPC ₇₁ BM	M_n [kg mol ⁻¹]	Verhältnis a:b ^e	Fulleren- dichte ^f [Gew. %]
P3HT-Referenz	100:0	18,3 ^c	-	-
PS _{OH} 1	-	1,9 ^c	24:76	-
P3HT- <i>b</i> -PS _{OH} 1	-	22,1 ^c	24:76	-
P3HT- <i>b</i> -PPC ₇₁ BM 1	70:30 ^b	17,5 ^d	24:76	63
PS _{OH} 2	-	6,0 ^c	26:74	-
P3HT- <i>b</i> -PS _{OH} 2	-	24,9 ^c	26:74	-
P3HT- <i>b</i> -PPC ₇₁ BM 2	37:63 ^b	13,5 ^d	26:74	51

^a Details zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in [46]. Bestimmt durch:

^b UV-vis-Spektroskopie zur Bestimmung des P3HT-Gewichtsanteils (f_{P3HT}) und Berechnung des Gewichtsanteils an PPC₇₁BM ($f_{PPC71BM}$) mittels $f_{PPC71BM} = 100 - f_{P3HT}$; ^c GPC bei Raumtemperatur in THF, kalibriert mit Polystyrol; ^d GPC bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol, kalibriert mit Polystyrol; ^e Molares Verhältnis bei der Synthese; ^f TGA

des P3HT-Blocks zu erwarten.

Als Referenz für die Untersuchung der Kristallisation in reinem P3HT dient das gleiche, gut definierte P3HT ohne Alkin-Endgruppe, wie es auch bei den P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Materialien in Kap. 5.2 eingesetzt wurde ($M_n = 18,3 \text{ kg mol}^{-1}$ (SEC) und PDI=1,1). Die P3HT-Referenzprobe ist dabei dem für die Synthese der Blockcopolymeren verwendeten P3HTs sehr ähnlich ($M_n = 20,6 \text{ kg mol}^{-1}$ und PDI = 1,14 (GPC)) und schmilzt bei 228 °C. Beim Abkühlen mit einer Rate von 10 K min^{-1} kristallisiert die Referenzprobe bei 195 °C. Die Schmelzenthalpie ΔH_m liegt bei $23,2 \text{ J g}^{-1}$ (vgl. Kap. 5.2).

Wie erwartet, zeigen die DSC-Kurven von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 in Abb. 5.15 neben dem Schmelzen und Kristallisieren des P3HT-Blocks keine weiteren Phasenübergänge. Die Schmelzenthalpien von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 sind 10,3 bzw. 2,7 J g⁻¹. Diese im Vergleich mit der P3HT-Referenzprobe sehr geringen Werte können nur zu einem Teil durch den geringeren Massenanteil an P3HT in den Blockcopolymeren erklärt werden. Unter Berücksichtigung des geringeren Massenanteils von P3HT ($f(P3HT)$) kann die erwarteten Schmelzenthalpie ($\Delta H_{m, \text{Theo}}$) aus der Schmelzenthalpie der P3HT-Referenzprobe mittels $\Delta H_{m, \text{Theo}} = \Delta H_m(P3HT) \cdot f(P3HT)$ berechnet werden. Vergleicht man die erwarteten mit den gemessenen Schmelzenthalpien, so erreichen P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 bzw. 2 lediglich 63 % bzw. 31 % dieser erwarteten Werte von $\Delta H_{m, \text{Theo}}$ (vgl. Tabelle 5.6). Dies belegt eine im Vergleich zu der P3HT-Referenzprobe deutlich reduzierte Kristallinität des P3HT-Blocks in beiden Blockcopolymeren.

Analog zu den PC₆₁BM-haltigen Materialien ist für PPC₇₁BM ein deutlicher Anstieg der Glasübergangstemperatur zu erwarten. Legt man die in Kap. 5.1 gezeigten Ergebnisse des Zusammenhangs von Fulleren-dichte und Glasübergangstemperatur in PPC₆₁BM zu Grunde, ist für P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 eine Glasübergangstemperatur von über 200 °C zu erwarten. Somit liegen die in Abb. 5.15 beobachteten Kris-

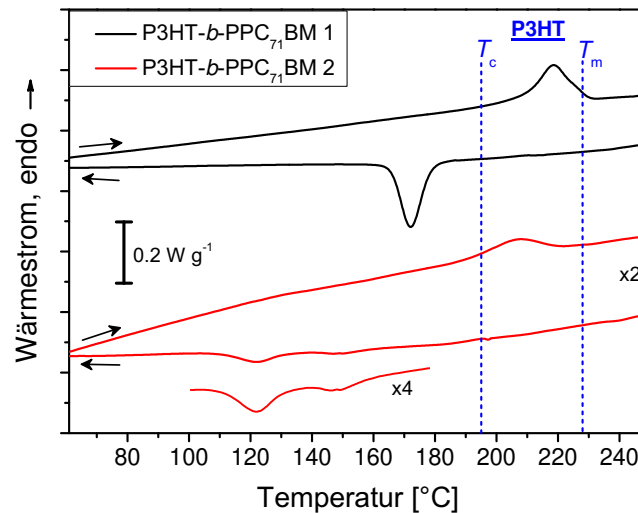


Abbildung 5.15.: DSC-Messungen von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 K min⁻¹ zeigen das Schmelzen und Kristallisieren des P3HT-Blocks. Die Schmelztemperatur T_m und Kristallisationstemperatur T_c einer reinen P3HT-Referenzprobe sind zum Vergleich gestrichelt markiert. Die Messungen wurden zur besseren Erkennbarkeit vertikal verschoben. Zusätzlich wurden die Messungen an P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 mit den angegebenen Faktoren vergrößert. (Gemessen mit: METTLER TOLEDO DSC 2.)

tallisationstemperaturen der P3HT-Blöcke mit < 180 °C unterhalb der jeweiligen Glasübergangstemperaturen der PPC₇₁BM-Blöcke. Wie in Kap. 5.2 für PC₆₁BM-haltige Blockcopolymeren dargelegt, können auf Grund der hohen Glasübergangstemperatur die in der erstarrenden PPC₇₁BM-Matrix eingebundenen P3HT-Ketten und -Segmente nicht oder nur gemindert zur Kristallisation beitragen, was die Kristallinität der P3HT-Blöcke reduziert.

Zur Untersuchung der Donor-Akzeptor-Nanostruktur von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 wurde analog zu den PC₆₁BM-haltigen Blockcopolymeren temperaturabhängige Röntgenstreuung eingesetzt. Abb. 5.16 zeigt die Streukurven beider Materialien im geschmolzenen Zustand bei 240 °C, sowie vergleichend eine Messung bei Raumtemperatur. Vor der Messung wurden die Proben für 105 min bei 240 °C thermisch behandelt, um die Strukturbildung zu unterstützen.

Tabelle 5.6.: Thermische Charakterisierung der untersuchten P3HT-*b*-PPC₇₁BM-Proben.

Material	P3HT [Gew. %]	$T_{m,Peak}^b$ [°C]	ΔH_m^b [J g ⁻¹]	$\Delta H_{m,Theo}^c$ [J g ⁻¹]	$\Delta H_m/\Delta H_{m,Theo}$ [%]
P3HT-Referenz	100	228	23,2	-	-
P3HT- <i>b</i> -PPC ₇₁ BM 1	70 ^a	219	10,3	16,2	63
P3HT- <i>b</i> -PPC ₇₁ BM 2	37 ^a	207	2,7	8,6	31

Bestimmt durch: ^aUV-vis-Spektroskopie; ^bDSC beim Aufheizen mit 10 K min⁻¹; ^cBerechnet aus dem Massenanteil an P3HT im Blockcopolymer und der Schmelzenthalpie von reinem P3HT mittels Gleichung (5.1). Details zur Synthese und Charakterisierung finden sich in Referenz [46].

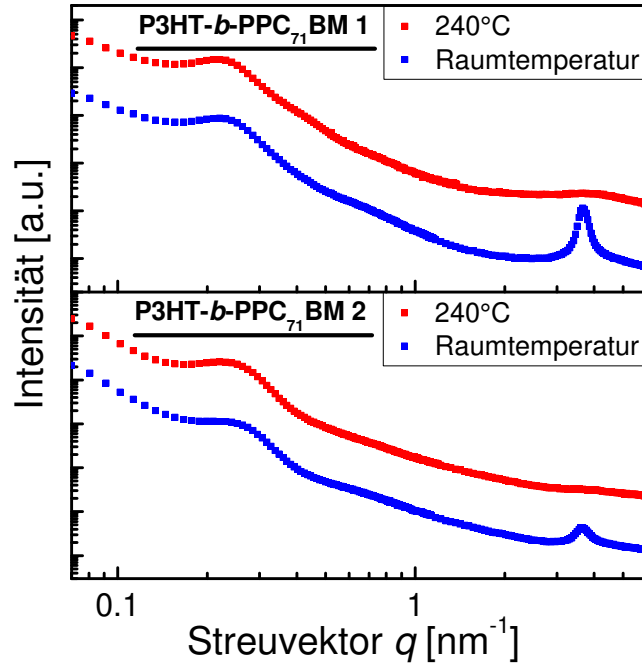


Abbildung 5.16.: Streuintensität über dem Streuvektor q von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 bei Raumtemperatur und im geschmolzenen Zustand bei 240 °C. Die Proben wurden in Transmission in zwei Probe-Detektor-Abständen gemessen ($q \approx 0,07\text{--}1,25 \text{ nm}^{-1} / 0,4\text{--}5,6 \text{ nm}^{-1}$). Die Daten der verschiedenen Messungen wurden zur Überlappung der verschiedenen q -Bereiche und zur besseren Erkennbarkeit vertikal verschoben. (Gemessen mit: Drehanodeninstrument.)

Auch hier lassen sich drei unabhängige Streusignale identifizieren: den (100)-Braggreflex von P3HT bei $q = 3,64 \text{ nm}^{-1}$; das Signal der Blockcopolymer-Nanostruktur bei $\approx 0,25 \text{ nm}^{-1}$; zwischen beiden ein schwaches und breites Signal, welches PC₇₁BM-Aggregaten zugeordnet werden kann. In P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 ist ein starker Rückgang der Intensität des P3HT (100)-Braggreflexes gegenüber P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 festzustellen. Dieser Rückgang kann nur teilweise durch die Reduktion des P3HT-Anteils erklärt werden und ist in Übereinstimmung mit der in den DSC-Messungen beobachteten geringeren Kristallinität des P3HT-Blocks in P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 (vgl. Tabelle 5.6).

Zur weiteren Analyse der Strukturbildung in den Blockcopolymeren wurde eine Modellfunktion, bestehend aus einer Potenzfunktion zur Beschreibung des Untergrunds und einer Gauß- bzw. einer Lorentzfunktion zur Beschreibung des Streusignals an die Streukurven beider Blockcopolymere, angepasst. Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abb. 5.17 dargestellt. Daraus können die Peakposition, -breite und -form abgelesen werden. Die resultierenden Peakpositionen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst und entsprechen einer Langperiode d ($= 2\pi/q_{\text{max}}$) im Bereich von 25 bis 30 nm.

Bemerkenswerterweise lässt sich die Streukurve von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 mit einer Lorentzfunktion und die von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 mit einer Gaußfunktion beschreiben. Dies belegt, dass P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 nicht mikrophasensepariert ist, während P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2 eine mikrophasenseparierte Struktur zeigt. So ist ein lorentzförmiger Peak für ein ungeordnetes Blockcopolymer und ein gaußförmiger Peak für ein

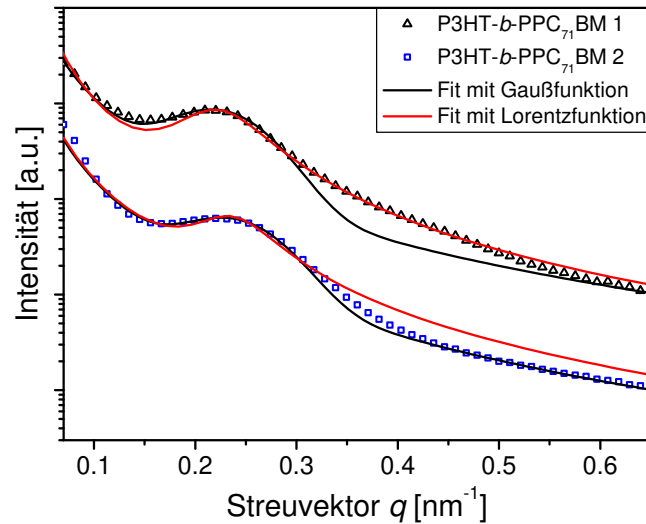


Abbildung 5.17.: SAXS Daten von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2 im geschmolzenen Zustand bei 240 °C mit einer Modellfunktion, bestehend aus einer Potenzfunktion für die Beschreibung des Untergrundes und entweder einer Gaußfunktion (*schwarz*) oder einer Lorentzfunktion (*rot*) zur Beschreibung des Peaks. Zur besseren Erkennbarkeit wurden die Daten der verschiedenen Proben vertikal verschoben. (Gemessen mit: Drehanodeninstrument.)

mikrophasensepariertes Blockcopolymer charakteristisch. [133, 134] Die unterschiedliche Form der Streusignale steht im Einklang mit der erhöhten PPC₇₁BM-Blocklänge von P3HT-*b*-PPC₇₁BM 2.

Die Halbwertsbreite von 0,1 nm⁻¹ ($\approx 2,8 \times$ Auflösungsgrenze des Instruments) zusammen mit dem Fehlen von Peaks höherer Ordnung ist ein deutlicher Indikator für die geringe langreichweitige Ordnung in den Proben. Die geringe langreichweitige Ordnung kann – wie bereits bei den PC₆₁BM-haltigen Blockcopolymeren – auf die hohe Glasübergangstemperatur des PPC₇₁BM-Blocks zurückgeführt werden, sodass die Struktur während der Entmischung einfriert.

Tabelle 5.7.: Zusammenfassung der mittels SAXS bestimmten Positionen der Streumaxima $q_{\max}$ und der daraus resultierenden Langperioden d ($= 2\pi/q_{\max}$) in P3HT-*b*-PPC₇₁BM 1 und 2.

Material	$q_{\max}$ [nm ⁻¹]	d [nm]
P3HT- <i>b</i> -PPC ₇₁ BM 1	0,221	28,4
P3HT- <i>b</i> -PPC ₇₁ BM 2	0,235	26,7

6. Untersuchungen an Perylenbisimid-haltigen Materialien

Blockcopolymere mit ihrer intrinsischen Tendenz zur Mikrophasenseparation werden als ideale Modellsysteme für organische Photovoltaik diskutiert [23, 137, 138]. Berichte über gut geordnete, mikrophasenseparierte Strukturen in Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren sind jedoch selten [40, 42]. Die Ergebnisse der PCBM-haltigen Materialien in Kap. 5 deuten an, dass die molekulare Dynamik des Backbones eine entscheidende Rolle für die Ausbildung einer gut geordneten, mikrophasenseparierten Struktur spielt. Unter Anwendung dieser Erkenntnisse war es das Ziel, Materialien mit einer besser geordneten Mikrophasenstruktur als die PCBM-haltigen Blockcopolymere zu erzeugen.

Zwecks einer hohen Vergleichbarkeit zu den in Kap. 5 untersuchten PCBM-haltigen Blockcopolymeren wird auch hier P3HT als Donormaterial genutzt. Für den Akzeptorblock wurde hingegen ein Polystyrol-Backbone verwendet, an welches Perylenbisimid-Moleküle (PBI-Moleküle) angepfropft wurden. Auf diese Weise wird die Materialbasis auf nicht-fullerenhaltige Materialien erweitert. Abb. 6.1 illustriert das Designprinzip der PBI-haltigen Blockcopolymere. In diesen Materialien wurden die Erkenntnisse aus Kap. 5 über das Ordnungsverhalten von Blockcopolymeren unter eingeschränkter molekularer Mobilität mit denen aus früheren Studien kombiniert. So zeigten Ergebnisse von Blockcopolymeren aus P3HT und PBIs, welche an ein Backbone mit niedrigem Glasübergang angebunden waren; eine ungehinderte Mikrophasenseparation. [40] Es wird erwartet, dass in den hier vorgestellten Blockcopolymeren die – im Vergleich zur Verarbeitungstemperatur – geringere Glasübergangstemperatur des Akzeptorblocks eine besser geordnete Mikrophasenseparation erlaubt [113].

Neben einer besser geordneten Mikrophasenstruktur sind PBI-haltige Polymere eine vielversprechende Klasse von Akzeptormaterialien und werden in verschiedensten Modifikationen in organischen Halbleitern eingesetzt [139–145]. PBIs zeichnen sich durch eine hohe Elektronenmobilität und eine starke Absorption im sichtbaren Bereich aus [146, 147]. Auch ermöglicht die Nutzung von PBIs, dass jede Styroleinheit des Backbones ein PBI-Molekül trägt und dennoch die Löslichkeit des Materials erhalten bleibt [113]. Des Weiteren eröffnen sich zusätzliche Freiheitsgrade für das Materialdesign: So finden sich in der Literatur eine Vielzahl von chemisch modifizierten PBIs [61].

Eine naheliegende Modifikation ist die Variation der Endgruppen (siehe „*Spacer*“ und R' in Abb. 6.1). Lang und Thelakkat [113] synthetisierten eine Reihe von PBI-haltigen Polymeren (PPBIs) mit unterschiedlicher Spacerlänge und Alkyl- bzw. Oligoethylen-glykol- (OEG)-Endgruppen. Diese Studie ergab, dass die Polymere mit Alkylendgruppen eine flüssigkristalline Morphologie aufweisen, während die OEG-haltigen Materialien amorph bleiben. Diese Studie fokussierte sich jedoch vordergründig auf die Synthese

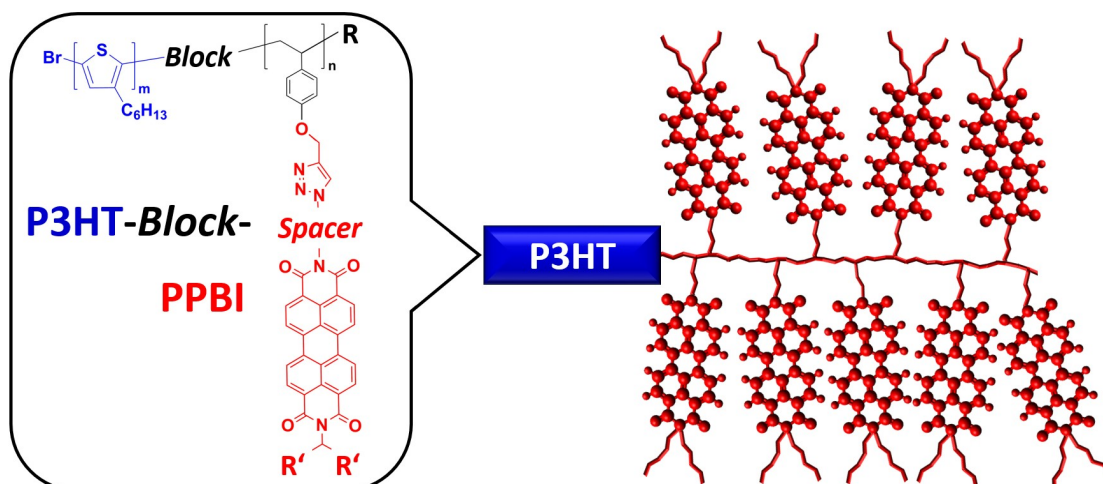


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymerarchitektur. Nähere Details zur chemischen Struktur finden sich in Kap. 4. (PBI-Moleküle an dem Backbone (rechts) mittels des Programms „Avogadro 1.2.0“ [111] visualisiert.)

der Materialien, wodurch eine detaillierte Beschreibung der Morphologie und der Ursachen für das unterschiedliche Phasenverhalten bis zur hier vorgestellten Untersuchung noch nicht vorgelegen haben. Die Beschreibung der Morphologie und des Phasenverhaltens der PPBI-Homopolymere hat an zusätzlicher und besonderer Bedeutung gewonnen, da eine spätere Studie eine um eine Größenordnung höhere Elektronenmobilität für eine amorphe, OEG-haltige PPBI-Probe im Vergleich zu ihrem flüssigkristallinen, alkylhaltigen Analogon zeigte [148].

In dem vorliegenden Kapitel werden auf Grundlage der oben genannten Erkenntnisse je zwei PBI-haltige Homo- und Blockcopolymere mit unterschiedlichen PBI-Endgruppen verglichen. Die PBIs wurden so ausgewählt, dass das PBI des einen Materials einen hydrophoben Alkyl-Schwabenschwanz trägt, während das PBI des anderen Materials einen hydrophilen OEG-Schwabenschwanz aufweist (vgl. Abb. 6.2). Im Kap. 6.1 werden P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymere untersucht und dabei der Einfluss der molekularen Dynamik auf die Ausbildung einer mikrophasenseparierten Morphologie analysiert. Kap. 6.2 widmet sich hingegen den PPBI-Homopolymeren und dem Einfluss der Unterschiedlichen PBI-Endgruppen auf deren Phasenverhalten.

Im Zuge dieser Untersuchungen werden die folgenden Fragen thematisiert:

1. Bilden die P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymere eine besser geordnete mikrophasenseparierte Struktur als die PCBM-haltigen Materialien?
2. Warum bildet das PBI-haltige Homopolymer mit Alkylendgruppen eine flüssigkristalline Morphologie, während das OEG-haltige Material amorph bleibt? Welchen Einfluss haben das Backbone, die molekulare Dynamik und die PBI-Endgruppen auf die Strukturbildung der PPBIs?
3. Kann die hohe Ladungsträgermobilität in amorphen PPBIs morphologisch erklärt werden?

Es werden die PBI-haltigen Materialien vom Blockcopolymer über die Homopolymere bis hin zu den niedermolekularen PBI-Modellverbindungen untersucht. Es wird gezeigt werden, dass die Strukturbildung durch die molekulare Dynamik des PBI-Backbones bestimmt wird, welche sowohl das Maß an Ordnung im Blockcopolymer als auch das Phasenverhalten der PPBI-Homopolymere, bestimmt.¹

6.1. Mikrostruktur und Phasenverhalten von P3HT-*b*-PPBI

Die in diesem Kapitel untersuchte Frage ist, ob sich in den P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymeren besser geordnete, mikrophasenseparierte Strukturen bilden können als in den PCBM-haltigen Blockcopolymeren in Kap. 5. Zu diesem Zweck wurde eine Kombination aus temperaturabhängigen SAXS- und WAXS-, GISAXS-, AFM-, TEM- und DSC-Messungen verwendet und so die Strukturbildung im Bulk und im dünnen Film untersucht.²

Die chemische Struktur der untersuchten P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymere ist in Abb. 6.2 dargestellt. Der wesentliche Unterschied zwischen P3HT-*b*-PPBI 1 und 2 ist der Schwalbenschwanz, welchen die PBIs tragen. Während P3HT-*b*-PPBI 1 einen Alkyl-Schwalbenschwanz besitzt, trägt P3HT-*b*-PPBI 2 einen OEG-Schwalbenschwanz. Des Weiteren besitzt P3HT-*b*-PPBI 1 einen (CH₂)₈- und P3HT-*b*-PPBI 2 einen (CH₂)₆-Spacer, welcher das PBI und das Backbone miteinander verbindet (vgl. Abb. 6.2). Diese Spacerlängen wurden auf Grund der vergleichbaren Glasübergangstemperaturen der zugehörigen PPBI-Homopolymere gezielt ausgewählt. Wie in Kap. 6.2.2 gezeigt werden wird, besitzen die zu P3HT-*b*-PPBI 1 bzw. 2 gehörigen PPBI-Homopolymere (PPBI 1 bzw. 2) mit 144 bzw. 146 °C eine nahezu identische Glasübergangstemperatur. Da die unterschiedliche Spacerlänge die allgemeine Blockcopolymerzusammensetzung nur sehr marginal beeinflusst, sind keine Unterschiede im Phasenverhalten der Blockcopolymere auf Grund der verschiedenen Spacerlängen zu erwarten. Die Kerndaten der chemischen Charakterisierung der Blockcopolymere finden sich in Tabelle 6.1.

Abb. 6.3 zeigt die temperaturabhängigen SAXS- und WAXS-Messungen. Während kleine Streuvektoren ($q < 1 \text{ nm}^{-1}$) Auskunft über die Blockcopolymer-Nanostruktur geben, enthalten große Streuvektoren ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$) die Reflexe der lokalen Ordnung innerhalb der einzelnen Phasen der Blockcopolymere.

Betrachtet man den Bereich großer Streuvektoren, so sind bei P3HT-*b*-PPBI 1 zwei getrennte Kristallisationsereignisse während der Abkühlung zu beobachten. (Unter dem

¹Teilergebnisse dieses Kapitels wurden vorab in den Referenzen [48] und [49] veröffentlicht und sind in dem Manuskript „*Impact of Molecular Dynamics on the Ordering of Side-Chain Liquid Crystalline Polymers*“ von M. Fischer, C. D. Heinrich, M. Thelakkat und T. Thurn-Albrecht zur Veröffentlichung vorgesehen.

²Christian David Heinrich (UBT – Bayreuth): Synthese, chemische Charakterisierung, Durchführung der DSC-Messungen; Martin Hufnagel und Hubertus Buchhardt (UBT – Bayreuth): MALDI-TOF-Messungen; Carmen Kunert (UBT – Bayreuth): Durchführung der TEM-Messungen; Matthias Fischer (MLU – Halle): temperaturabhängige SAXS- und WAXS-Messungen, GISAXS-, AFM-Messungen, Analyse der DSC- und TEM-Messungen.

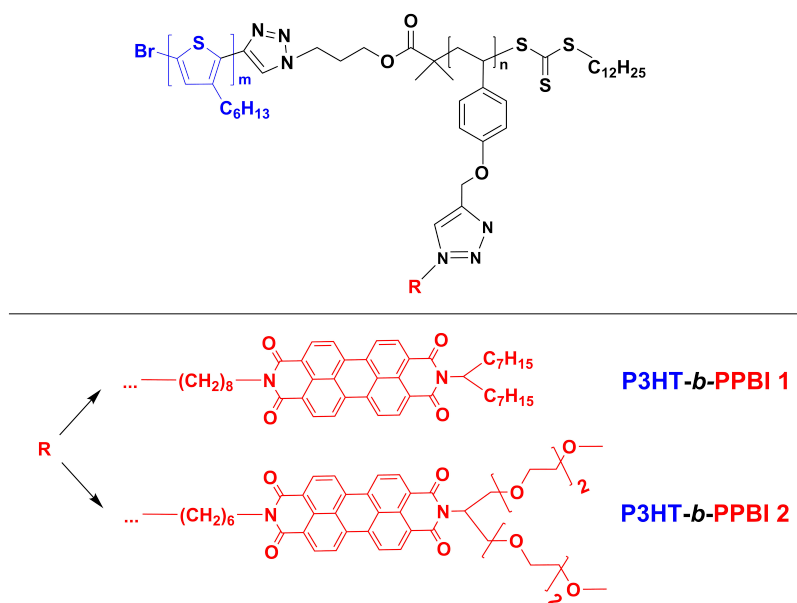


Abbildung 6.2.: Chemische Struktur der untersuchten P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymeren bestehend aus P3HT (*blau*) und einem Polystyrol-Backbone mit angepfropften PBIs (*rot*). P3HT-*b*-PPBI 1 trägt dabei ein PBI mit Alkyl- und P3HT-*b*-PPBI 2 ein PBI mit OEG-Schwabenschwanz.

Begriff „*Kristallisation*“ wird an dieser Stelle die Bildung einer kristallinen oder einer flüssigkristallinen Phase zusammengefasst werden.) Zunächst bilden sich bei 180 °C zwei Streupeaks bei 1,07 bzw. 2,14 nm⁻¹ aus. Wie in Kap. 6.2.2 bei der Analyse der PPBI-Homopolymere gezeigt wird, können diese Streusignale der flüssigkristallinen Phase des verwendeten PPBIs zugeordnet werden. Zusätzlich findet ein zweites Kristallisationsereignis bei 150 °C statt. Bei dieser Temperatur erscheint der für P3HT typische (100)-Reflex bei $\approx 3,7 \text{ nm}^{-1}$ zusammen mit den Signalen höherer Ordnung und dem π -Stapelsignal bei $\approx 16,6 \text{ nm}^{-1}$ [149, 150].

Im Gegensatz dazu wird bei P3HT-*b*-PPBI 2 nur ein Kristallisationsereignis beobachtet. Hier beginnt der P3HT-Block bei 150 °C zu kristallisieren, während der PPBI-Block

Tabelle 6.1.: Kerndaten der chemischen Charakterisierung der untersuchten P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymeren^a.

Material	Gewichtsverhältnis P3HT:PPBI ^b	$M_{n, \text{GPC}}^c$ [kg mol ⁻¹]	$M_{n, \text{Theo}}^b$ [kg mol ⁻¹]
P3HT- <i>b</i> -PPBI 1	28:72	69,5	47,6
P3HT- <i>b</i> -PPBI 2	27:73	77,7	49,1

^aDetails zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in den Referenzen [48, 49].

Bestimmt durch: ^bBerechnung aus dem durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten molaren Verhältnis von P3HT:PPBI (80:37), dem mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmten Polymerisationsgrad des P3HT-Blocks ($DP_{\text{P3HT}} = 80$) und aus der chemischen Struktur bekannten Masse einer PPBI-Monomereinheit; ^cGPC bei Raumtemperatur in THF, kalibriert mittels Polystyrol

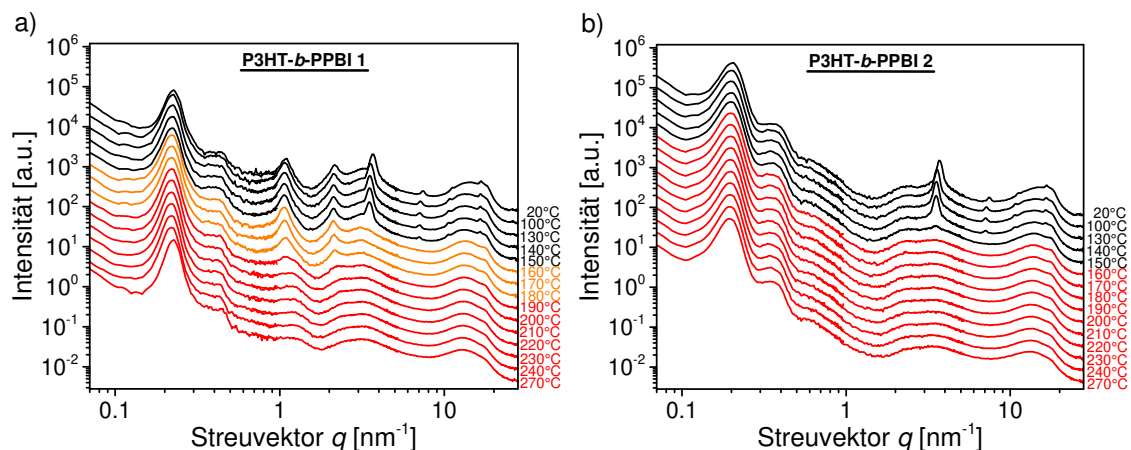


Abbildung 6.3.: Die Streuintensität über Streuvektor q von (a) P3HT-*b*-PPBI 1 und (b) P3HT-*b*-PPBI 2 bei unterschiedlichen Temperaturen während des Abkühlens. Temperaturen, bei denen sich die Blockcopolymeren im geschmolzenen Zustand befinden, sind rot markiert. Temperaturen, bei denen nur der PPBI-Block eine molekulare Ordnung aufweist, sind orange markiert. Temperaturen, bei denen der P3HT-Block eine kristalline Ordnung aufweist, sind schwarz markiert. Die Daten wurden in Transmission gemessen und aus drei Proben-Detektor-Abständen zusammengesetzt ($q = 0,05\text{--}1\text{ nm}^{-1} / 0,65\text{--}5,2\text{ nm}^{-1} / 4,3\text{--}29\text{ nm}^{-1}$; Gemessen mit: Mikrofokustransmission; Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben). (In Anlehnung, mit Genehmigung: C. D. Heinrich, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [48]. Copyright (2018) American Chemical Society.)

in einem amorphen Zustand bleibt. Auch dieses Verhalten des PPBI-Blocks entspricht dem des korrespondierenden PPBI-Homopolymers [113]. Da der Fokus dieses Kapitels auf dem Phasenverhalten der Blockcopolymeren liegt, sei für eine ausführliche Diskussion des Phasenverhaltens der PPBI-Homopolymere und dessen Erklärung auf Kap. 6.2 verwiesen.

Im Bereich kleiner Streuvektoren ($q < 1\text{ nm}^{-1}$) zeigen beide Blockcopolymeren in Abb. 6.3 Streusignale, welche der Blockcopolymer-Nanostruktur zugeordnet werden können. Die Signale bestehen aus einem Peak bei $\approx 0,2\text{ nm}^{-1}$ zusammen mit Signalen höherer Ordnung. Die Streusignale höherer Ordnung sind ein klares Zeichen für eine mikrophasenseparierte Struktur. Es sei darauf hingewiesen, dass die Blockcopolymer-Nanostruktur (Peakform und -position des SAXS-Signals) über den gesamten untersuchten Temperaturbereich während des Abkühlens von 270 °C bis 20 °C unverändert bleibt (mit Ausnahme einer geringfügigen Verschiebung durch thermische Ausdehnung). Daraus ergeben sich zwei Schlussfolgerungen: (i) Die Ordnungs-Unordnungs-temperatur ist höher als 270 °C und (ii) die Kristallisation findet ohne Beeinträchtigung der Morphologie der Blockcopolymer-Nanostrukturen statt (d.h. eingeschlossene Kristallisation).

Für die Bestimmung der Blockcopolymer-Morphologie wurden die SAXS-Signale bei der Proben nach dem Abkühlen aus der Schmelze auf 20 °C im Detail analysiert. Unter der Annahme, dass das P3HT und die PPBIs eine ähnliche Dichte aufweisen, ist auf Grund der chemischen Zusammensetzung von 72 Gew.% bzw. 73 Gew.%

an PPBI für P3HT-*b*-PPBI 1 bzw. 2, entsprechend dem klassischen Blockcopolymer-Phasendiagramm (vgl. Kap. 2.3), eine Morphologie von hexagonal geordneten P3HT-Zylindern in einer PPBI-Matrix zu erwarten.

Abb. 6.4 zeigt die SAXS-Messungen zusammen mit einer empirischen Modellfunktion, bestehend aus einer Potenzfunktion zur Beschreibung des Untergrunds und drei Gaußfunktionen mit identischer Halbwertsbreite zur Beschreibung der Streusignale bis zur dritten Ordnung (analog zu Gleichung (3.48)). Obwohl die Signale höherer Ordnung zu nahe beieinanderliegen, um gut getrennt wahrgenommen zu werden, zeigt die Modellfunktion eindeutig, dass die Peakpositionen in einem Verhältnis von $1:\sqrt{3}:2$ vorliegen. Dieses Verhältnis entspricht der erwarteten hexagonalen Phase.

Aus der Position der Reflexe erster Ordnung kann die Langperiode, d.h. der Abstand zwischen den Gitterebenen, für P3HT-*b*-PPBI 1 bzw. 2 auf 28 bzw. 31 nm bestimmt werden. Die Halbwertsbreite der SAXS-Signale von P3HT-*b*-PPBI 1 bzw. 2 ist mit 0,049 bzw. 0,059 nm⁻¹ um einen Faktor von 1,9 bzw. 2,3 größer als die Auflösungsgrenze des Instruments, was darauf hinweist, dass die langreichweitige Ordnung begrenzt ist. Zum Vergleich der Ordnung der PBI-haltigen und der PC₆₁BM-haltigen Blockcopolymere ist die Halbwertsbreite hier nur als ein qualitatives Maß geeignet. Die Halbwertsbreite der SAXS-Signale von P3HT-*b*-PPBI 1 bzw. 2 hat sich um 30 % bzw. 17 % im Vergleich zu den P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Blockcopolymeren verringert, was bei ähnlichen Positionen der Streusignale eine verbesserte Ordnung anzeigt. Eine quantitative Aussage ist auf Grund der unterschiedlichen Messbedingungen (Geräteauflösung und unterschiedlicher Form des Röntgenstrahls) jedoch nicht sinnvoll.

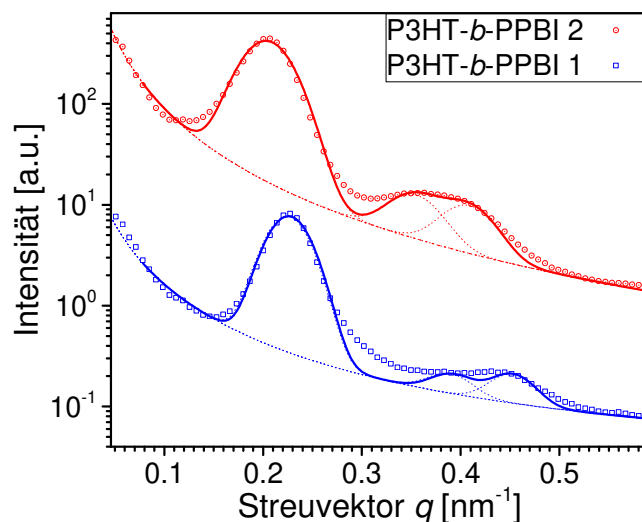


Abbildung 6.4.: Röntgenkleinwinkelbereich von P3HT-*b*-PPBI 1 (*blaue Datenpunkte*) und P3HT-*b*-PPBI 2 (*rote Datenpunkte*) bei 20 °C mit einer Modellfunktion (*Linie*) bestehend aus einer Potenzfunktion zur Beschreibung des Untergrunds und drei Gaußfunktionen zur Beschreibung der Peaks. Die Kurven von P3HT-*b*-PPBI 2 wurden zur besseren Erkennbarkeit vertikal verschoben. (Gemessen mit: Mikrofokusinstrument; In Anlehnung, mit Genehmigung: C. D. Heinrich, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [48]. Copyright (2018) American Chemical Society.)

Zur Verifikation der zylindrischen Morphologie und weiteren Beurteilung der Ordnung in den Materialien wurden AFM- und TEM-Messungen durchgeführt. Abb. 6.5 zeigt die Aufnahmen von P3HT-*b*-PPBI 1 und 2. Für die TEM-Messungen wurden die Proben RuO₄-Dampf ausgesetzt, welcher P3HT selektiv kontrastiert [151]. Die Filme für die AFM-Messungen wurden mittels Rotationsbeschichtung auf Siliziumsubstraten hergestellt (Konzentration von P3HT-*b*-PPBI 1: 13,26 mg ml⁻¹; Konzentration von P3HT-*b*-PPBI 2: 14,09 mg ml⁻¹; jeweils in Chloroform; Rotationsgeschwindigkeit: 750 U min⁻¹ für 60 s), für 10 min im Vakuum auf 270 °C erhitzt und anschließend mit 10 K min⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beide Materialien weisen eine deutlich ausgeprägte zylindrische Morphologie auf. In Übereinstimmung mit der chemischen Zusammensetzung mit P3HT als Minoritätskomponente des Blockcopolymers erscheinen die P3HT-Zylinder in der hellen PPBI-Matrix

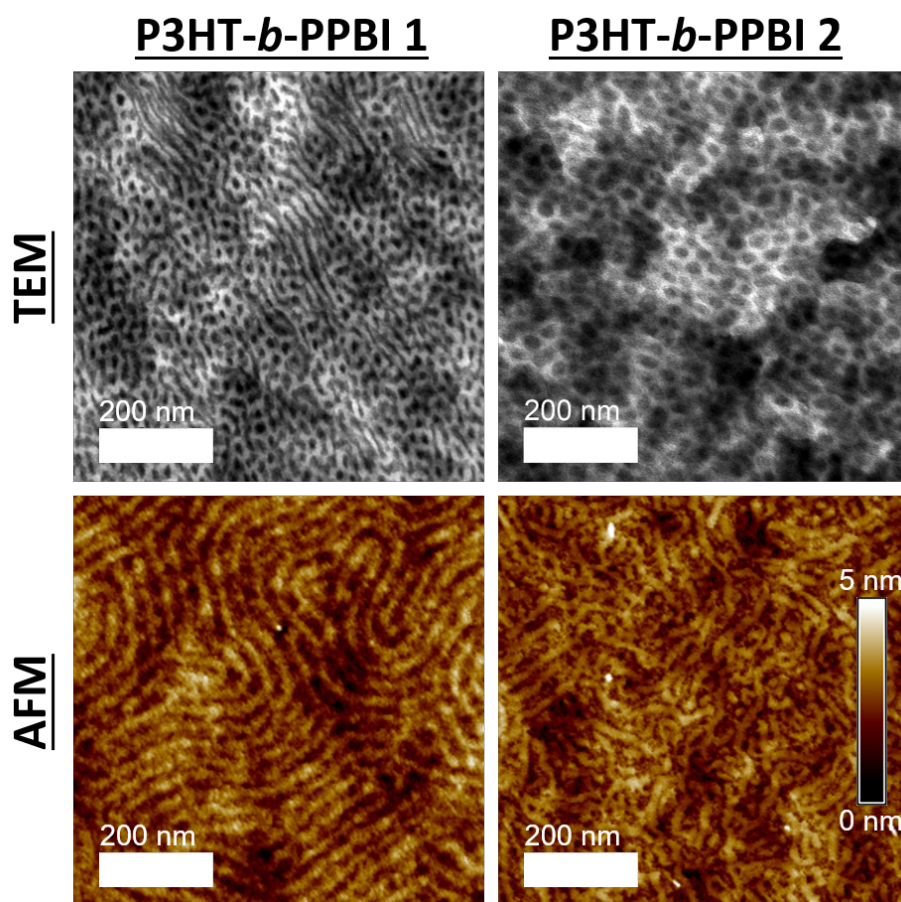


Abbildung 6.5.: TEM-Aufnahmen (*oben*) und AFM-Höhenbild (*unten*) von P3HT-*b*-PPBI 1 (*links*) und P3HT-*b*-PPBI 2 (*rechts*) nach dem Abkühlen aus der Schmelze. Die TEM-Probe P3HT-*b*-PPBI 1 wurde zusätzlich für 50 h bei 40 °C in Chloroformdampf behandelt. Beide TEM-Proben wurden mittels RuO₄ kontrastiert. (Nachdruck, mit Genehmigung: C. D. Heinrich, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [48]. Copyright (2018) American Chemical Society.)

dunkel. Während in den TEM-Bildern die meisten Zylinder quer geschnitten sind (mit Ausnahme einiger längs geschnittener Zylinder in P3HT-*b*-PPBI 1), zeigen die AFM-Bilder beider Materialien die übliche Ausrichtung flachliegender Zylinder durch die Interaktion mit der Oberfläche [152]. Die verbesserte Ordnung in P3HT-*b*-PPBI im Vergleich zu P3HT-*b*-PC₆₁BM wird insbesondere bei den Mikroskopiemessungen von P3HT-*b*-PPBI 1 deutlich. So zeigen die AFM-Messungen der PBI-haltigen Materialien die klassische Blockcopolymer Fingerabdruck-ähnliche Struktur.

Die im Vergleich zu den PCBM-haltigen Blockcopolymeren besser geordnete Mikrophasenstruktur in den PBI-haltigen Blockcopolymeren kann durch die unterschiedlichen Glas- und Verarbeitungstemperaturen erklärt werden. Wie in Kap. 6.2.2 gezeigt wird, liegen die Glasübergangstemperaturen der PPBI-Homopolymere mit Alyl- bzw. OEG-Schwalbenschwanz mit 144 bzw. 146 °C auf dem Niveau des PCBM-haltigen Homopolymers mit der niedrigsten Glasübergangstemperatur (PPC₆₁BM 1: $T_g = 150^\circ\text{C}$). Die höhere thermische Beständigkeit erlaubt es jedoch, die PBI-haltigen Blockcopolymere mit 270 °C, um 30 °C höher zu erhitzen, als die PCBM-haltigen Blockcopolymere. Die daraus resultierende höhere Beweglichkeit der Ketten erlaubt eine besser geordnete Mikrophasenseparation.

Um die Struktur der Filme nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren zu untersuchen, wurden GISAXS-Messungen durchgeführt. Abb. 6.6 zeigt 2D-GISAXS-Messungen der gleichen schmelzkristallisierten Proben, an denen auch die AFM-Messungen durchgeführt wurden. Für eine maximale Streuintensität wurde der Einfallswinkel mit $0,19^\circ$ nahe dem kritischen Winkel der Polymere ($\alpha_{c,\text{Polymer}} = 0,17^\circ$),

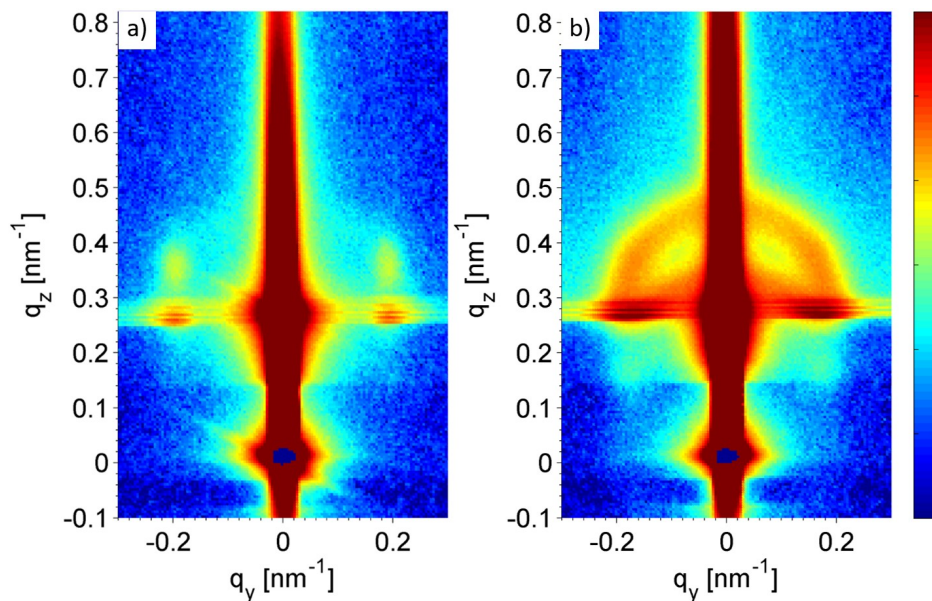


Abbildung 6.6.: 2D-GISAXS-Aufnahmen von P3HT-*b*-PPBI 1 (a) und P3HT-*b*-PPBI 2 (b) bei Raumtemperatur nach dem Abkühlen aus der Schmelze. Die Daten sind auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt. (Gemessen mit: Mikrofokusinstrument; Einfallswinkel: $\alpha_i = 0,19^\circ$; In Anlehnung, mit Genehmigung: C. D. Heinrich, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [48]. Copyright (2018) American Chemical Society.)

jedoch unterhalb des kritischen Winkels des Siliziumsubstrats gewählt. Ausgehend vom Streubild von P3HT-*b*-PPBI 1 lassen sich die folgenden probenspezifischen Merkmale identifizieren:

(i) Die beiden Peaks bei $q_y = \pm 0,19 \text{ nm}^{-1}$, $q_z \approx 0,36 \text{ nm}^{-1}$ entsprechen dem Reflex erster Ordnung des 2D-hexagonalen Gitters mit den entsprechenden Gitterebenen, die in einem Winkel von $\pm 60^\circ$ relativ zur q_z -Achse geneigt sind. Die Position der Streumaxima ist in Übereinstimmung mit den in Abb. 6.3 gezeigten Bulkmessungen. (ii) Direkt unterhalb dieser Signale sind zwei Peaks von $q_z = 0,25 \text{ nm}^{-1}$ bis $0,29 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Diese Signale entstehen durch die Verstärkung der Streuintensität zwischen den kritischen Winkeln des Polymers und des Substrats [153]. (iii) Die Intensität ist insbesondere nahe des Bereichs der kritischen Winkel entlang der q_z -Richtung moduliert. Dieser Effekt wird durch die endliche Dicke der Polymerfilme hervorgerufen [87].

Des Weiteren findet sich ein Signal um den Koordinatenursprung herum, welches durch den Primärstrahl hervorgerufen wird. Der obere Bereich des Primärstrahls wird nicht durch die Probe abgeschattet, sodass dieser ungehindert auf den Detektor trifft. Die Tatsache, dass die Intensität hier sehr gering erscheint, ist auf die Sättigung des Detektors in dem entsprechenden Bereich zurückzuführen.

Während die grundlegenden Merkmale in den Streubildern von P3HT-*b*-PPBI 1 und 2 ähnlich sind, zeigt die nahezu isotrope, ringförmige Intensitätsverteilung in der Messung von P3HT-*b*-PPBI 2, dass die Blockcopolymerdomänen hier weniger orientiert sind. Dies erklärt ebenfalls die undeutlich ausgeprägte Fingerabdruck-ähnliche Struktur in den AFM-Messungen dieser Probe (vgl. Abb. 6.5).

In Übereinstimmung mit den temperaturabhängigen Röntgenexperimenten zeigen die DSC-Messungen ebenfalls ein Schmelzen und Kristallisieren in beiden Blockcopolymeren (Abb. 6.7). Die Schmelz-/Kristallisationstemperaturen von P3HT-*b*-PPBI 1

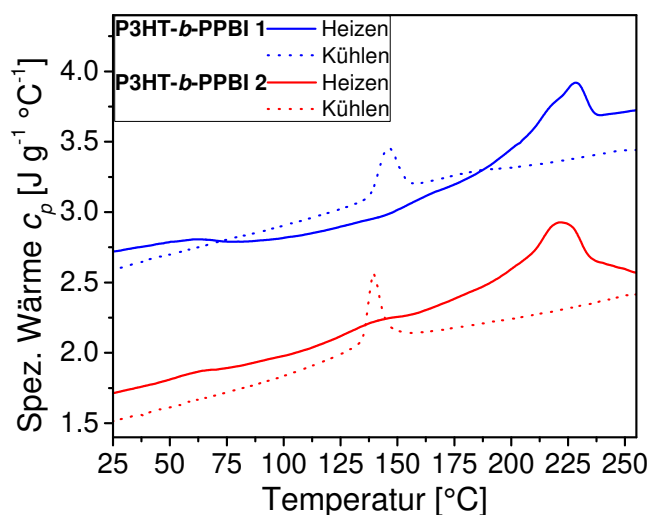


Abbildung 6.7.: DSC-Kurven von P3HT-*b*-PPBI 1 und 2 gemessen mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 K min^{-1} . Die Kurven von P3HT-*b*-PPBI 1 sind zur besseren Erkennbarkeit um $1 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ verschoben. (Gemessen mit: METTLER TOLEDO DSC 2; In Anlehnung, mit Genehmigung: C. D. Heinrich, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [48]. Copyright (2018) American Chemical Society.)

bzw. 2 betragen $228^{\circ}\text{C}/146^{\circ}\text{C}$ bzw. $222^{\circ}\text{C}/140^{\circ}\text{C}$. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen thermischen Behandlung der Proben bei den Röntgen- bzw. den DSC-Messungen (schrittweises bzw. direktes Abkühlen) stimmen die gemessenen Kristallisationstemperaturen beider Messmethoden gut miteinander überein. Wie auch das zu P3HT-*b*-PPBI 1 gehörige PPBI-Homopolymer (vgl. Kap. 6.2.2), zeigt der PPBI-Block in P3HT-*b*-PPBI 1 keinen separaten Phasenübergang in den DSC-Kurven.

Der Unterschied von $\approx 80^{\circ}\text{C}$ zwischen dem Schmelzen und Kristallisieren zeigt des Weiteren, dass eine beträchtliche Unterkühlung notwendig ist, um die Kristallisation in den Blockcopolymeren zu induzieren. Diese Beobachtung stimmt mit dem Verhalten der PPCBM-haltigen Blockcopolymere in Kap. 5 und dem Verhalten einer Donor-Akzeptor-Blockcopolymereserie einer früheren Studie überein [40]. Zusätzlich zeigen beide Blockcopolymere eine deutliche Kaltkristallisation zwischen 60°C und 170°C . Dies kann auf die beträchtliche Unterkühlung zurückgeführt werden, die für die Kristallisation des P3HTs erforderlich ist. Wie in Kap. 6.2.2 gezeigt wird, liegen die Glasübergangs-

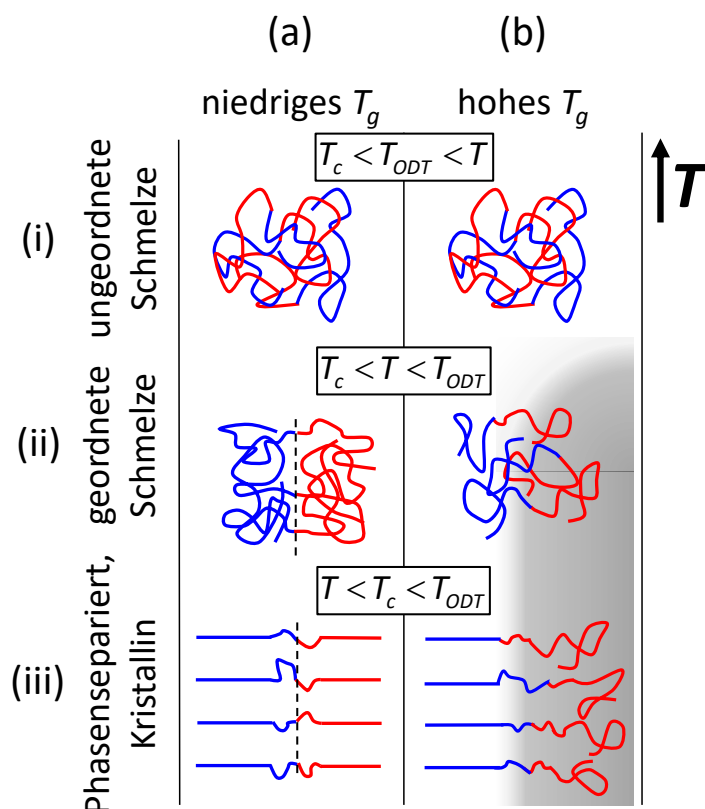


Abbildung 6.8.: Schematische Darstellung des Einflusses der Glasübergangstemperatur auf die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren. Der graue Bereich stellt schematisch den Temperaturbereich mit niedriger molekularer Mobilität eines der Blöcke des Blockcopolymers dar. Der Einfachheit halber wird an dieser Stelle angenommen, dass beide Blöcke eine identische Kristallisationstemperatur besitzen. (In Anlehnung, mit Genehmigung: C. D. Heinrich, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat [48]. Copyright (2018) American Chemical Society.)

temperaturen der PPBI-Blöcke mit $\approx 145^\circ\text{C}$ ebenfalls im Temperaturfenster der Kaltkristallisation, weshalb der Glasübergang des Akzeptorblocks in den DSC-Messungen der Blockcopolymeren nicht separat erkennbar ist.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen des Zusammenspiels von Mikrophasenseparation und molekularer Dynamik, dass die Bildung einer besser geordneten mikrophasenseparierten Struktur durch die – im Vergleich zur Verarbeitungstemperatur – geringere Glasübergangstemperatur des Akzeptorblocks erleichtert wird. Im Ergebnis ergibt sich das in Abb. 6.8 dargestellte Ordnungsszenario für Blockcopolymeren mit hoher molekularer Dynamik (niedriges T_g ; Abb. 6.8a) bzw. mit eingeschränkter molekularer Dynamik (hohes T_g ; Abb. 6.8b): (i) Oberhalb der Ordnungs-Unordnungstemperatur (T_{ODT}) bilden Blockcopolymeren eine ungeordnete Schmelze; (ii) während in (a) die Kettenmobilität im relevanten Temperaturbereich hoch ist, so dass sich unterhalb von T_{ODT} ein gut geordneter, mikrophasenseparierter Zustand bildet, wird die Mikrophasenseparation und die Bildung einer langreichweitigen Ordnung durch die hohe Glasübergangstemperatur in (b) gehindert; (iii) Unterhalb von T_c findet die Kristallisation statt. Die Kristallisation ist für große Inkompatibilitäten beider Blöcke und für eine hohe Glasübergangstemperatur eines Blocks eingeschlossen (engl. "*confined crystallization*").

6.2. Mikrostruktur und Phasenverhalten von PBI-haltigen Homopolymeren

Während im vorherigen Kapitel der Fokus auf dem Phasenverhalten der P3HT-*b*-PPBI-Blockcopolymeren lag, wird in diesem Kapitel das Phasenverhalten der in den Blockcopolymeren verwendeten PPBI-Akzeptorblöcke untersucht.

Im Kap. 6.2.1 werden dazu zuerst niedermolekulare PBIs als Modellverbindungen untersucht, bevor in Kap. 6.2.2 die PPBI-Homopolymere charakterisiert werden. Wie auch bei den PPBI-haltigen Blockcopolymeren wurden zwei verschiedene (P)PBIs untersucht. Beide Materialsysteme unterscheiden sich in ihren Endgruppen. (P)PBI 1 trägt einen Alkyl-Schwalbenschwanz sowie einen $(\text{CH}_2)_8$ -Spacer und (P)PBI 2 ein OEG-Schwalbenschwanz und einen $(\text{CH}_2)_6$ -Spacer. Während frühere Untersuchungen zeigten, dass die unterschiedlichen Spacer der Homopolymere keinen signifikanten Einfluss auf deren Phasenverhalten haben, haben die unterschiedlichen Schwalbenschwänze einen drastischen Effekt. So zeigten Lang und Thelakkat, [113] dass PPBI-Homopolymere mit Alkyl-Schwalbenschwanz eine flüssigkristalline Phase annehmen, während PPBIs mit OEG-Schwalbenschwanz amorph bleiben. In einer späteren Untersuchung zeigte sich zudem eine um eine Größenordnung höhere Elektronenmobilität für eine amorphe, OEG-haltige PPBI-Probe im Vergleich zu ihrem flüssigkristallinen, alkylhaltigen Analogon [148]. In diesen Untersuchungen stand die morphologische Analyse jedoch nicht im Fokus und so fehlte bis zu dieser Studie eine detaillierte Analyse der Morphologie sowie eine Erklärung des unterschiedlichen Phasenverhaltens und damit ein Verständnis der verschiedenen Elektronenmobilitäten. Die zentralen Fragen, welche in diesem Kapitel beantwortet werden, sind:

1. Welche Strukturen bilden die verschiedenen (P)PBI-Materialien aus?
2. Wie bestimmt die chemische Zusammensetzung der PBI-Schwalbenschwänze das Phasenverhalten?
3. Gibt es morphologische Gründe für die hohe Elektronenmobilität in dem amorphen OEG-haltigen PPBI?

Für die Beantwortung dieser Fragen wurde eine Kombination aus DSC-, GIWAXS-, temperaturabhängigen SAXS- und WAXS-, OFET-Messungen sowie Polarisationsmikroskopie angewendet. Diese Untersuchungen wurden nur durch den intensiven Einsatz von GIWAXS-Messungen ermöglicht, welche für diese Studien in die vorhandene Gerätetechnik implementiert wurde (siehe Kap. 3.1.3).³

Im Folgenden wird eine systematische Analyse der Struktur von zwei PPBI-Homopolymeren und deren Modellverbindungen präsentiert. Die gefundenen Strukturen reichen von amorphen über kolumnar-nematische und hexagonal-kolumnare bis zu kristallinen Phasen. Es wird eine neue flüssigkristalline Ordnung von PBI-Molekülen vorgestellt: eine hexagonal-kolumnare Überstruktur bestehend aus bis zu neun PBI-Molekülen. Es wird anhand der PPBI-Homopolymere gezeigt werden, wie das Zusammenspiel aus molekularer Dynamik des Backbones einerseits und der Ordnungstemperatur der PBIs andererseits das Phasenverhalten in diesen Polymeren bestimmt.

6.2.1. Untersuchungen an PBI-Modellmaterialien

Die chemische Struktur der untersuchten PBI-Modellmaterialien ist in Abb. 6.9 dargestellt. Der wesentliche Unterschied zwischen PBI 1 und 2 ist der Schwalbenschwanz. Während PBI 1 einen Alkyl-Schwalbenschwanz besitzt, trägt PBI 2 einen OEG-Schwalbenschwanz.

Die DSC-Kurven der Modellmaterialien PBI 1 und 2 in Abb. 6.10 zeigen je einen einzelnen reversiblen Phasenübergang. Die Phasenübergangstemperaturen beim Heizen/Kühlen sind mit 133 °C/125 °C bzw. 91 °C/88 °C für PBI 1 bzw. 2 gut voneinander separiert. PBI 2 zeigt zudem einen Glasübergang bei 2 °C, welcher auf den OEG-Schwalbenschwanz zurückzuführen ist. Die Glasübergangstemperatur bei 2 °C erlaubt zwei Schlussfolgerungen: (i) Der OEG-Schwalbenschwanz ist in einem amorphen Zustand und (ii) die Anbindung des OEGs an das PBI reduziert die molekulare Mobilität des OEG-Schwalbenschwanzes, wodurch die Glasübergangstemperatur des reinen OEGs von deutlich unter 0 °C auf 2 °C erhöht wird [154].

Wie nachfolgend mittels Polarisationsmikroskopie und temperaturabhängiger Röntgenstreuung gezeigt werden wird, handelt es sich bei den in den DSC-Messungen beobachteten Phasenübergängen um Übergänge von dem geordneten in den isotropen Zustand. Dies ermöglicht die Interpretation der Übergangsenthalpie ΔH . So ist ΔH

³Andreas Lang und Christian David Heinrich (UBT – Bayreuth): Synthese, chemische Charakterisierung; Christian David Heinrich (UBT – Bayreuth): OFET-Messungen; Katrin Herfurt (MLU – Halle): Durchführung der DSC-Messungen; Matthias Fischer (MLU – Halle): temperaturabhängige SAXS- und WAXS-Messungen, GIWAXS-Messungen, temperaturabhängige Polarisationsmikroskopie, Analyse der DSC-Messungen, Simulation der Modellmaterialien, strukturelle Charakterisierung.

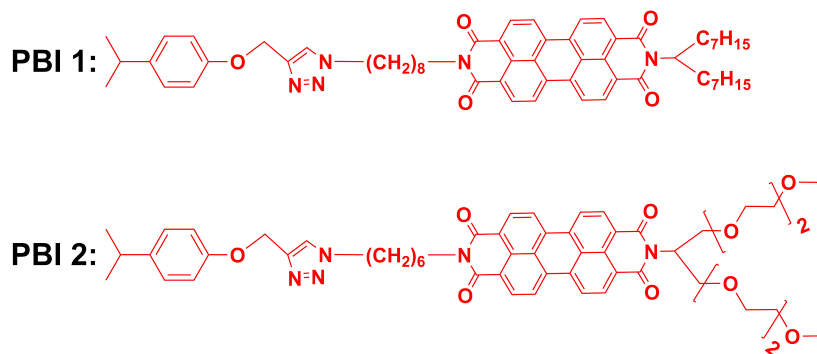


Abbildung 6.9.: Chemische Struktur von PBI 1 (*oben*) und PBI 2 (*unten*). Auf Grund ihres molekularen Aufbaus ergibt sich ein Molekulargewicht von 928,21 bzw. 968,10 g mol⁻¹ für PBI 1 bzw. 2.

bei beiden Materialien vergleichsweise klein, was auf einen Flüssigkristallin–Isotrop–Übergang anstelle eines Kristallin–Schmelze–Übergangs hinweist: Typischerweise wird für einen Kristallin–Schmelze–Übergang ein $\Delta H > 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ beobachtet, wie es für eine Vielzahl niedermolekularer PBIs berichtet wurde [145, 155, 156]. Die Enthalpieänderungen von PBI 1 und 2 sind mit 6,6 J g⁻¹ (6,1 kJ mol⁻¹) und 1,6 J g⁻¹ (1,6 kJ mol⁻¹) deutlich unter der typischen Enthalpieänderung eines Kristallin–Schmelze–Übergangs. Zusätzlich deutet die im Vergleich zu PBI 1 geringere Enthalpieänderung von PBI 2 auf die Bildung einer weniger geordneten flüssigkristallinen Phase hin [157].

Zur weiteren Untersuchung des Phasenverhaltens wurde Polarisationsmikroskopie genutzt. Abb. 6.11 zeigt, dass beide Modellmaterialien direkt unterhalb der im DSC

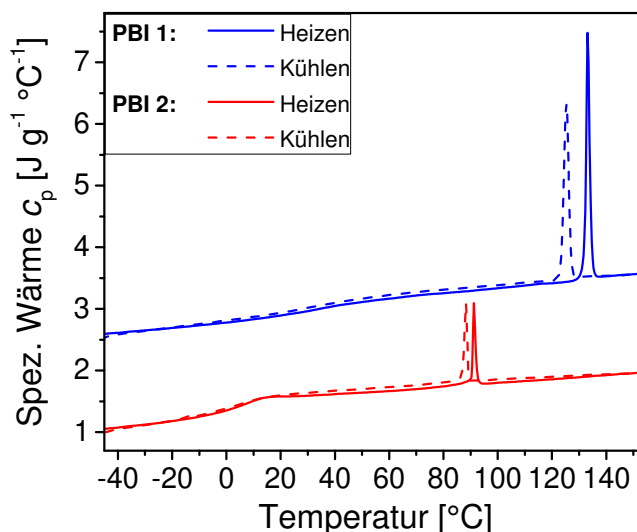


Abbildung 6.10.: DSC-Messungen von PBI 1 (*blau*) und PBI 2 (*rot*): Messung der spezifischen Wärmekapazität mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 20 K min⁻¹. Die Kurven von PBI 1 sind zur besseren Erkennbarkeit um 1,5 J g⁻¹ °C⁻¹ vertikal verschoben. (Gemessen mit: Perkin-Elmer DSC 7.)

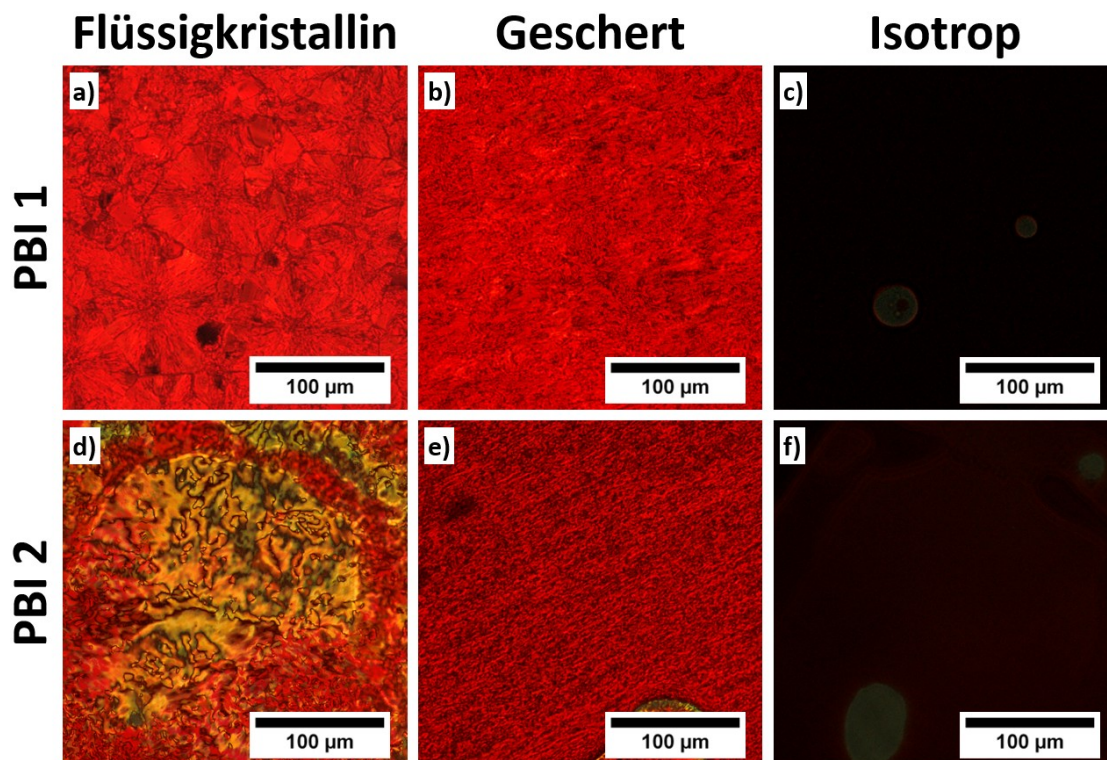


Abbildung 6.11.: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von PBI 1 (*oben*) und PBI 2 (*unten*). (a) zeigt eine fokal-konische Textur während (d) eine Schlierentextur besitzt. Wie in (b,e) dargestellt, können beide Materialien im flüssigkristallinen Zustand geschert werden. Oberhalb der Klärtemperatur in (c,f) verlieren beide Materialien ihre doppelbrechenden Eigenschaften. Die Aufnahmen im flüssigkristallinen und gescherten Zustand wurden bei 125 °C (PBI 1) bzw. 80 °C (PBI 2) aufgenommen. Die Proben wurden vor den Messungen in den isotropen Zustand aufgeheizt und mit einer Kühlrate von 10 K min⁻¹ abgekühlt. Die Bilder im isotropen Zustand wurden bei 145 °C (PBI 1) bzw. 100 °C (PBI 2) aufgenommen.

beobachteten Übergangstemperaturen Doppelbrechung – und somit eine anisotrope Struktur – aufweisen. Des Weiteren können beide Materialien unterhalb der Übergangstemperatur geschert werden, was ein eindeutiges Zeichen für eine flüssigkristalline Struktur in beiden Proben ist. Oberhalb der Übergangstemperatur verschwinden die doppelbrechenden Eigenschaften, was einen Übergang von der flüssigkristallinen in eine isotrope Phase bestätigt.

Die Mikroskopiebilder von PBI 1 und PBI 2 in Abb. 6.11 zeigen zudem große Unterschiede. Während PBI 1 im ungescherten, flüssigkristallinen Zustand eine fokal-konische Textur aufweist, zeigt PBI 2 eine Schlierentextur. Dieser Unterschied lässt weitreichende Rückschlüsse auf die Struktur beider Proben zu. Für diskotische Moleküle wie PBIs wird eine fokal-konische Textur in flüssigkristallinen Phasen mit höherem Ordnungsgrad – wie der hexagonal- oder schiefwinklig-kolumnaren Phase – beobachtet. Im Gegensatz dazu ist eine Schlierentextur für die weniger geordnete nematische Phase charakteristisch. [94, 158, 159] Diese Ergebnisse unterstützen die aus den DSC-

Messungen geschlussfolgerten strukturellen Unterschiede zwischen beiden Materialien.

Um die Struktur genauer zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Röntgenmessungen durchgeführt. Abb. 6.12 zeigt die Streukurven von PBI 1 und PBI 2 während des schrittweisen Abkühlens vom ungeordneten Zustand bis zur Raumtemperatur. In Übereinstimmung mit den DSC- und Polarisationsmikroskopie-Messungen zeigen beide Materialien einen Übergang vom isotropen in den geordneten Zustand im erwarteten Temperaturbereich. Die Ordnung ist gekennzeichnet durch das Auftauchen von Streupeaks in den Messungen bei 120°C bzw. 80°C für PBI 1 bzw. PBI 2.

Für beide Proben können die Messungen in einen niedrigen q -Bereich $< 6 \text{ nm}^{-1}$ und einen hohen q -Bereich $> 10 \text{ nm}^{-1}$ unterteilt werden: Bilden diskotische Moleküle eine geordnete Struktur, neigen sie dazu sich in Kolumnen zu stapeln. Da die lateralen Abmessungen der diskotischen PBI-Moleküle größer sind als ihr üblicher Abstand entlang der Kolumnen, [145] sind die Streusignale der PBI-Anordnung entlang der Kolumne und ihrer interkolumnaren Anordnung gut voneinander getrennt. Die Signale der PBI-Anordnung entlang der Kolumne liegen im Bereich hoher Streuvektoren und der interkolumnaren PBI-Anordnung im niedrigen q -Bereich.

Im q -Bereich $> 10 \text{ nm}^{-1}$ weisen PBI 1 und 2 ähnliche Charakteristika auf: Ein markantes Streusignal bei $q = 18,37 \text{ nm}^{-1}$ und einen breiten amorphen Halo. Während der breite Halo um $q \approx 10\text{--}20 \text{ nm}^{-1}$ auf amorphe Seitenketten zurückzuführen ist, [160] kann das Streusignal bei $q = 18,37 \text{ nm}^{-1}$ auf das π -Stapelsignal der Anordnung der PBI-Moleküle entlang der Kolumnen zurückgeführt werden. Das Fehlen weiterer Streusignale bei höheren q -Werten als dem der Anordnung der PBIs entlang der Kolumne zeigt allgemein das Fehlen einer 3D-kristallinen Ordnung an [145]. Zusätzlich ist die merkliche Verbreiterung des Peaks bei $q = 18,37 \text{ nm}^{-1}$ ein unmittelbares Anzeichen für die flüssigkeitsartige Anordnung der PBI-Moleküle entlang der Kolumnen [160].

Zur Untersuchung der interkolumnaren Ordnung der PBI-Moleküle wird der Bereich

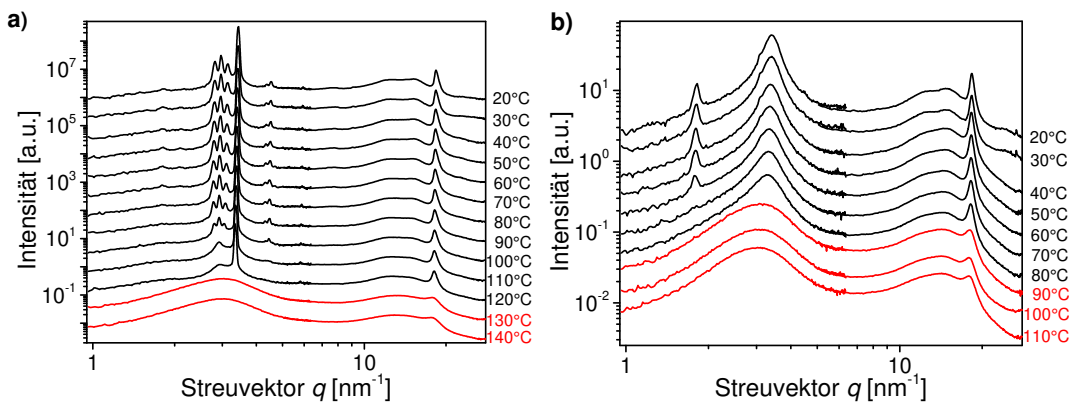


Abbildung 6.12.: Streuintensität über dem Streuvektor q von (a) PBI 1 und (b) PBI 2 bei unterschiedlichen Temperaturen während des Abkühlens. Temperaturen bei denen die Materialien ungeordnet sind werden rot, im flüssigkristallinen Zustand schwarz dargestellt. Die Proben wurden in Transmission in zwei Probe-Detektor-Abständen gemessen ($q \approx 0,25\text{--}6,4 \text{ nm}^{-1}$ / $4,9\text{--}29,2 \text{ nm}^{-1}$). Zur besseren Erkennbarkeit wurden die Daten der unterschiedlichen Temperaturen vertikal verschoben. (Gemessen mit: Mikrofokusinstrument.)

niedriger Streuvektoren $< 6 \text{ nm}^{-1}$ analysiert. Wie die DSC- und Polarisationsmikroskopie-Messungen zeigen, ist für PBI 1 ein höherer Ordnungsgrad als für PBI 2 zu erwarten. Die Röntgenuntersuchungen beider Proben bestätigen diese Hypothese: PBI 1 zeigt eine gut ausgeprägte interkolumnare Ordnung, die durch eine Reihe von scharfen Streusignalen gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 6.12a). Im Gegensatz dazu zeigt PBI 2 nur eine geringfügig ausgeprägte interkolumnare Ordnung, wie anhand des breiten Streusignals bei $3,41 \text{ nm}^{-1}$ unterhalb von 80°C zu erkennen ist. Das zusätzliche Streusignal bei den Messungen von PBI 2 bei $1,8 \text{ nm}^{-1}$, welches sich bei 60°C ausbildet, kann für die Untersuchung der Ordnung an dieser Stelle vernachlässigt werden. Dieses Signal gehört nicht zur flüssigkristallinen Struktur, sondern zu einer kristallinen Phase in welche sich die flüssigkristalline Phase mit der Zeit vollständig transformiert. Im Nachfolgenden soll die flüssigkristalline Phase von PBI 2, welche sich beim direkten Abkühlen aus dem isotropen Zustand bildet, im Detail analysiert werden. Für eine vollständige Analyse des kristallinen Zustands sei auf Anhang A verwiesen.

Für die Strukturbestimmung wurden dünne, orientierte Filme hergestellt und mittels GIWAXS analysiert. Die Filme von PBI 1 bzw. PBI 2 wurden durch Rotationsbeschichtung aus Lösung auf Siliziumsubstraten hergestellt (Konzentration: PBI 1: $13,95 \text{ mg ml}^{-1}$; Konzentration PBI 2: $12,83 \text{ mg ml}^{-1}$; jeweils in Chloroform; Rotationsgeschwindigkeit: 750 min^{-1} für 60 s). Um eine gute Ordnung und Orientierung der Materialien zu erreichen, wurden die Proben anschließend im Vakuum aus dem isotropen Zustand von 140°C mit 10 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Ergebnis der GIWAXS-Messungen über den hohen q -Bereich ist in Abb. 6.13 dargestellt.

Vor Beginn der Analyse werden allgemeine Merkmale der GIWAXS-Messungen diskutiert: Die Streuvektoren in den reziproken Gitterkarten wurden nach der in Kap. 3.1.2 angegebenen Gleichung (3.47) umgerechnet. Auf Grund der Messgeometrie sind einige Bereiche des reziproken Raumes nicht zugänglich, was zu dem weißen Bereich entlang der q_z -Achse führt. Die zusätzlichen vertikalen weißen Streifen werden durch inaktive Bereiche des Detektors hervorgerufen. Außerdem sind sehr scharfe Signalbögen/-ringe bei $|q| > 20 \text{ nm}^{-1}$ zu erkennen. Die Schärfe dieser Signale zeigt, dass ihr Ursprung in kleinen anorganischen Partikeln auf dem Film liegt. So wären Signale, welche von der gesamten beleuchteten Fläche des Films stammen, bei diesen hohen q -Werten aus geometrischen Gründen deutlich breiter.

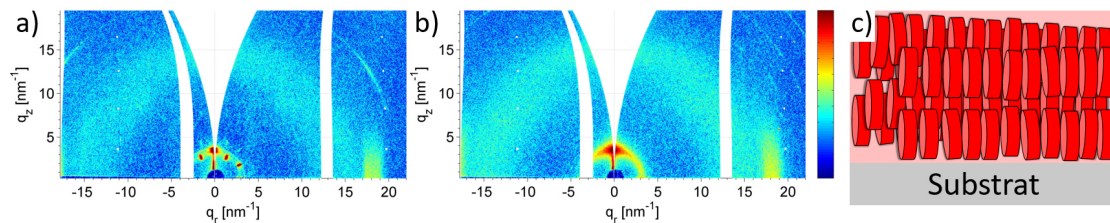


Abbildung 6.13.: 2D-GIWAXS-Messungen mittels des Mikrofokusinstrumentes von (a) PBI 1 und (b) PBI 2 ($\alpha_i = 0,35^\circ$). Das intrakolumnare π -Stapelsignal um 18 nm^{-1} liegt auf dem Äquator, woraus sich die schematische Darstellung des Realraums in (c) mit der PBI-Stapelrichtung parallel zum Substrat ergibt. Die Daten sind auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt.

Die absoluten Positionen der Streusignale in den 2D-GIWAXS-Messungen sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen in Transmission. Zusätzlich weisen die Dünnfilmproben durch die Interaktion mit den Grenzflächen eine gute Orientierung auf. Für die Strukturbestimmung ist das intrakolumnare PBI-Stapelsignal im hohen q -Bereich von Abb. 6.13 von besonderem Interesse. Für beide Proben befindet sich das Signal auf dem Äquator (q_r -Achse). Die in Abb. 6.14 gezeigten, zusätzlichen Messungen unter einem höheren Einfallswinkel belegen zudem, dass kein π -Stapelsignal entlang der q_z -Achse auftritt. Die äquatoriale Position des π -Stapelsignals entspricht einer PBI-Stapelrichtung parallel zum Substrat. Diese Stapelrichtung begünstigt einen lateralen Ladungstransport.

Um die interkolumnare Struktur zu untersuchen, wurden ergänzend GIWAXS-Messungen im niedrigen q -Bereich durchgeführt. Die Messung von PBI 2, sowie die daraus bestimmte Struktur, ist in Abb. 6.15 dargestellt. Wie die Transmissionsmessungen, so zeigen auch die 2D-GIWAXS-Messung von PBI 2 im niedrigen q -Bereich nur ein breites Streusignal. Das Intensitätsmaximum liegt auf der q_z -Achse. Dieses Streubild ist charakteristisch für die seltene kolumnar-nematische, flüssigkristalline Phase [161,162]. Die Kolumnen weisen dabei eine flüssigkeitsartige Positionsordnung zueinander auf, sind jedoch überwiegend parallel zueinander und zum Substrat ausgerichtet. Diese Vorzugsorientierung führt zu dem Intensitätsmaximum auf der q_z -Achse. Das Intensitätsmaximum der inter- und intrakolumnaren Ordnung ist senkrecht zueinander (vgl. Abb. 6.14 und 6.15). Aus dieser Beobachtung kann geschlussfolgert werden, dass die PBI-Stapelrichtung parallel zu den Kolumnen verläuft.

PBI 1 weist im Gegensatz zu PBI 2 ein gut orientiertes Streubild mit scharfen Reflexen auf, wie aus Abb. 6.16 hervorgeht. Die Positionen der Reflexe stimmen mit den Röntgenmessungen in Transmission überein (vgl. Abb. 6.12). Bemerkenswert ist, dass die ersten drei Streusignale um $|q| = 3 \text{ nm}^{-1}$ nicht nur sehr dicht beieinanderliegen, sondern auch lediglich in q_z -Richtung gegeneinander verschoben sind. Wenn diese Si-

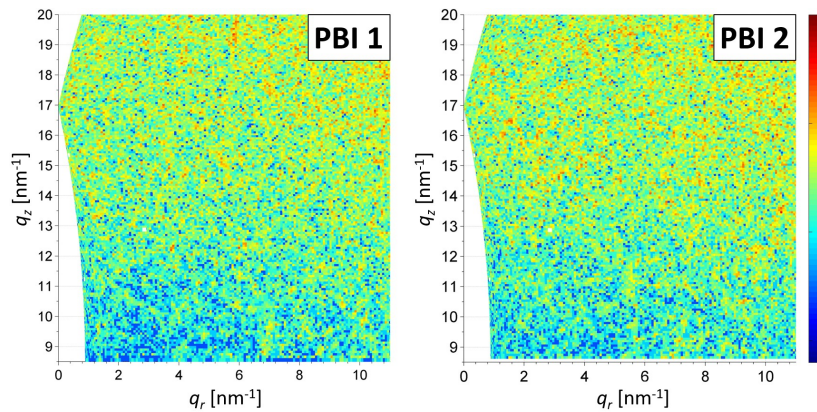


Abbildung 6.14.: Nicht-spekuläre Röntgenstreuung an dünnen, orientierten Filmen von PBI 1 und 2 mittels des Mikrofokusinstrumentes ($\alpha_i = 12^\circ$). Beide Messungen zeigen keine erhöhte Intensität um 18 nm^{-1} in der Nähe der q_z -Achse und somit auch keine bevorzugte Ausrichtung der π -Stapelrichtung senkrecht zum Substrat. Die Daten sind auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt.

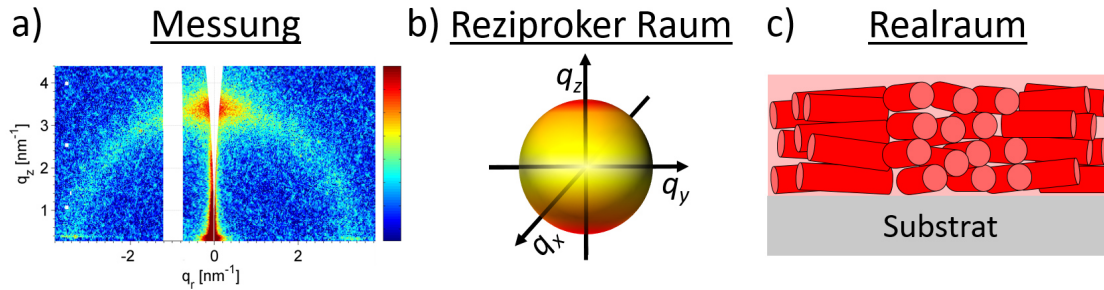


Abbildung 6.15.: Interkolumnare Ordnung in PBI 2: (a) 2D-GIWAXS-Messungen mittels Mikrofokustrument; (b) Verteilung der Intensität im reziproken Raum für eine interkolumnare Ordnung, wie schematisch in (c) für eine kolumnar-nematische Phase im realen Raum dargestellt ist. Die Kolumnen liegen in der Substratebene isotrop orientiert, jedoch überwiegend parallel zum Substrat und ohne langreichweitige Positionsordnung vor. Die GIWAXS-Daten werden auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt ($\alpha_i = 0,35^\circ$).

gnale durch die Reflexe verschiedener Gitterebenen verursacht werden würden, wäre zu erwarten, dass sie weiter voneinander entfernt liegen und sich in verschiedenen Richtungen im reziproken Raum befinden. Zwei Effekte können zu dieser Art der Reflexaufspaltung führen: (i) die zusätzlichen Reflexe können von einer Überstruktur verursacht werden oder (ii) die Reflexe gehören zu mehr als einem Gitter, d.h. sie werden durch einen Polymorphismus verursacht.

Um zu verstehen, warum eine Überstruktur als Ursache der Peakaufspaltung ausgeschlossen werden kann, wird im Folgenden zunächst diskutiert, welche Überstrukturen existieren und wie sich diese Strukturen im Streubild äußern.

Diskotische Flüssigkristalle können eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen bilden: Von einfachen Phasen wie hexagonal, rechteckig und schiefwinklig bis hin zu komplexeren Strukturen wie Helices und diversen mizellaren Phasen [61]. Die mizellare Phase wird typischerweise durch ein periodisches Aufbrechen der Kolumnen gebildet. Diese sogenannten *Mizellen* dienen als Bausteine für größere Strukturen. Während mizellare Strukturen das Auftreten von eng benachbarten Reflexen in kolumnaren Flüssigkristallen erklären können, [163] wäre die Richtung der Aufspaltung des Signals entlang der Stapelrichtung gerichtet, d.h. senkrecht zur beobachteten Richtung der Reflexaufspaltung.

Aus dem gleichen Grund können auch helikale Strukturen ausgeschlossen werden. Die Helix wird durch eine Verdrehung der Kolumnen in Stapelrichtung gebildet, wodurch zusätzliche Streusignale in Richtung der PBI-Stapelrichtung hervorgerufen werden [164]. In der Literatur findet sich nur eine Überstruktur für diskotische Flüssigkristalle, bei der die zusätzliche Periodizität nicht in Stapelrichtung der Moleküle liegt. Percec et al. [165] berichteten bei PBIs mit sehr voluminösen Seitenketten über eine Stapelung der Moleküle in Scheiben anstatt in Kolumnen. Diese Scheiben stapeln sich periodisch aufeinander und bilden eine supramolekulare Kolumne mit der PBI-Stapelrichtung senkrecht zur Richtung der Kolumne. Im Gegensatz zu dem hier vorgestellten Fall in PBI 1 konnte die von Percec et al. berichtete Überstruktur jedoch keine geordnete Struktur im unteren q -Bereich bilden. Zusätzlich nahm die Ordnung

entlang der PBI-Stapelrichtung durch die Bildung von Scheiben an Stelle von Kolumnen deutlich ab, [165] was bei PBI 1 ebenfalls nicht zu beobachten ist. Da keine von den genannten Überstrukturen die beobachteten Streueigenschaften von PBI 1 erklären kann, zeichnet sich ab, dass ein Polymorphismus für die Aufspaltung des Reflexes verantwortlich ist.

Drei Faktoren weisen darauf hin, dass es sich bei einer der flüssigkristallinen Phasen von PBI 1 um eine hexagonal-kolumnare Phase handelt: (i) die Streusignale bei gleichem $|q|$ wiederholen sich alle $\approx 60^\circ$; (ii) das Verhältnis aus der Position des zentralen Streusignals des aufgespaltenen Reflexes ($2,97 \text{ nm}^{-1}$) und dem intensiven Reflex auf der q_z -Achse ($3,44 \text{ nm}^{-1}$) entspricht einem Verhältnis von $\sqrt{3}:2$, wie es für das Verhältnis zwischen der zweiten und dritten Ordnung einer hexagonalen Struktur erwartet wird; (iii) der Winkel zwischen dem aufgespaltenen Streusignal und dem Reflex bei $3,44 \text{ nm}^{-1}$ auf der q_z -Achse entspricht 30° , was ebenfalls dem erwarteten Winkel zwischen der zweiten und dritten Ordnung einer hexagonalen Struktur entspricht.

Um zu überprüfen, ob eine hexagonale Struktur in PBI 1 vorliegt, wurden auf der Grundlage dieser Beobachtungen die erwarteten Signalpositionen für eine hexagonale Struktur mittels Gleichung (3.24) bis (3.26) berechnet. Abb. 6.16e,g zeigt eine Übereinstimmung der erwarteten und der gemessenen reziproken Gitterkarte. Die vorgeschlagene hexagonal-kolumnare Struktur erklärt die gemessenen Reflexe mit Ausnahme des aufgespaltenen Streusignals.

Um die Aufspaltung zu erklären, wird eine geringfügige Verzerrung des hexagonal-kolumnaren Gitters eingeführt. Wie in Abb. 6.16b schematisch dargestellt, wird der Winkel zwischen den Gittervektoren $\vec{a}$ und $\vec{c}$ von 60° auf 64° vergrößert. Durch diese Änderung verschiebt sich das zentrale Streusignal des aufgespaltenen Peaks im Vergleich zur hexagonalen Struktur. Der $(\bar{1}01)$ -Reflex verschiebt sich nach oben und der (102) -Reflex nach unten (vgl. Abb. 6.16f). Da die Probe in der Substratebene jedoch eine isotrope Orientierung aufweist, sind alle in der Ebene liegenden Kristallorientierungen gleichzeitig sichtbar. Überlagert man nun das Streubild der hexagonalen und der leicht deformierten, schiefwinkligen Einheitszelle, dann resultiert dies in der beobachteten Aufspaltung in drei Reflexe. Dieses Modell liefert eine hervorragende Übereinstimmung mit dem gemessenen 2D-GIWAXS-Bild (vgl. Abb. 6.16e-g). Die vorgeschlagenen Strukturen können die Aufspaltung der schwachen Signale höherer Ordnung (vgl. $(103)/(\bar{1}02)$ -Reflex in Abb. 6.12a und Abb. 6.16g) ebenfalls erklären.

Die Gitterparameter der hexagonal-kolumnaren Phase von PBI 1 sind:

$$a_{\text{PBI 1, hex}} = 4,22 \text{ nm}, b_{\text{PBI 1, hex}} = 0,342 \text{ nm}, c_{\text{PBI 1, hex}} = 4,22 \text{ nm}, \gamma_{\text{PBI 1, hex}} = 60^\circ$$

und für den schiefwinkligen Polymorph:

$$a_{\text{PBI 1, obl}} = 4,22 \text{ nm}, b_{\text{PBI 1, obl}} = 0,342 \text{ nm}, c_{\text{PBI 1, obl}} = 4,06 \text{ nm}, \gamma_{\text{PBI 1, obl}} = 64^\circ.$$

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass eine schiefwinklige Einheitszelle mit einem Winkel von 56° ebenfalls die Signalaufspaltung in gleicher Weise erklären könnte, wie die hier vorgeschlagenen 64° . Die beiden Einheitszellen sind bei einer isotropen Orientierung in der Substratebene mittels GIWAXS nicht unterscheidbar.

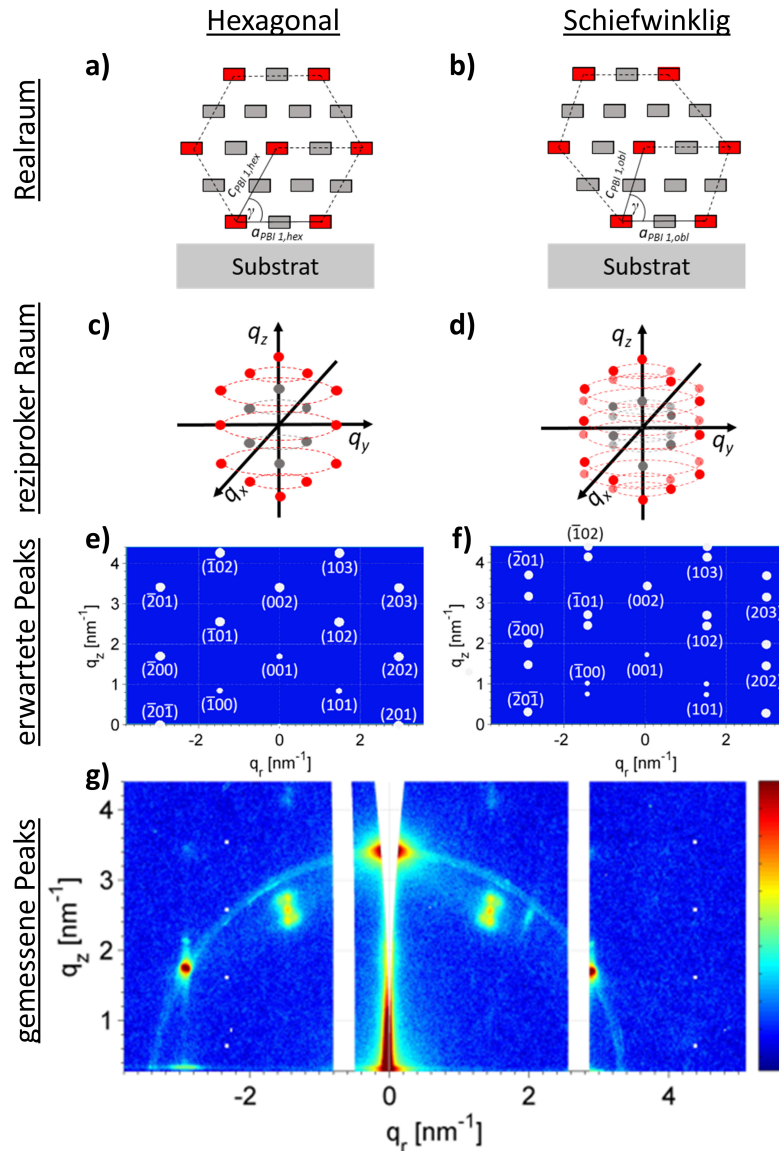


Abbildung 6.16.: Interkolumnare Ordnung in PBI 1 bestehend aus einer hexagonal-kolumnaren Struktur (*links*) und einem schiefwinklig-kolumnaren Polymorph (*rechts*). (a,b) ist die schematische Darstellung beider Modifikationen im Realraum mit der a -Achse und den Kolumnen parallel zum Substrat. Beide Modifikationen enthalten mehrere PBI-Moleküle pro Einheitszelle. Die Eckpunkte der Einheitszelle definierende PBI-Moleküle sind rot, die restlichen PBIs sind grau, dargestellt. (c,d) zeigt die Intensitätsverteilung beider Strukturen im reziproken Raum. Durch die isotrope Orientierung in der Substratebene sind die meisten Reflexe der schiefwinklig-kolumnaren Struktur in (d) in zwei Reflexe aufgespalten. Dabei gehören dunkelrote Punkte in (d) zu Reflexen der in (b) gezeigten Realraum-Orientierung und hellrote Punkte zu einer um 180° in der Substratebene gedrehten Struktur. Reflexe, die in den GIWAXS-Messung zu schwach sind, um gesehen zu werden, sind in (d) grau; (e,f) zeigt die berechnete Position der Reflexe der in (a) und (b) gezeigten Strukturen. (g) Die gemessenen Reflexe von PBI 1 können durch eine Superposition des erwarteten Streumusters der hexagonal- und schiefwinklig-kolumnaren Struktur in (e,f) erklärt werden. (Daten auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt; $\alpha_i = 0,30^\circ$; Gemessen mit: Mikrofokusinstrument.)

Bei den in PBI 1 gefundenen Einheitszellen handelt es sich um keine einfachen hexagonalen oder schiefwinkligen Anordnungen der PBI-Kolumnen, sondern um eine bisher für PBIs unbekannte Struktur aus mehreren Kolumnen, wie in Abb. 6.16a,b schematisch in rot und grau dargestellt. Die Größe der Einheitszellen wird durch die Bulkmesungen in Abb. 6.12a bestätigt. Vergleicht man die temperaturabhängigen Streukurven von PBI 1 miteinander, so wird ein schwach ausgeprägter Streupeak bei $\approx 1,75 \text{ nm}^{-1}$ deutlich. Die Intensität dieses Signals ist zu schwach, um in den GIWAXS-Messungen in Abb. 6.16g wahrgenommen zu werden. Seine Position entspricht jedoch der Hälfte des intensiven Reflexes auf der q_z -Achse der GIWAXS-Messungen (vgl. Peak bei 3.44 nm^{-1} auf der q_z -Achse in Abb. 6.16g). Es handelt sich damit um das Streusignal erster Ordnung ((001)-Reflex) wie es durch die Gitterparameter beider Einheitszellen prognostiziert wird.

Die Notwendigkeit dieser großen Einheitszellen kann durch die große Anisotropie der Moleküle erklärt werden. Zum einen ergeben Simulationen der PBI-Moleküle mittels des Programms *Avogadro 1.2*, [111] dass der PBI-Kern rund doppelt so lang wie breit ist ($1,13 \text{ nm} \times 0,68 \text{ nm}$; vgl. Anhang B). Zusätzlich trägt PBI 1 auf beiden Seiten verschiedene Endgruppen (*Alkyl-Schwalbenschwanz* vs. *einzelne Alkylkette*).

Aus den Gitterparametern kann die Dichte von PBI 1 bestimmt werden. Bei den in Abb. 6.16a,b vorgeschlagenen vier PBI 1 Molekülen pro Einheitszelle haben beide Modifikationen eine Dichte von $\rho_{\text{PBI 1}} = 1,17 \text{ g cm}^{-3}$. Ein Wert, welcher nahe an der Dichte anderer PBIs in der Literatur liegt [145].

6.2.2. Untersuchungen an PPBI-Homopolymeren

Abschließend werden in diesem Kapitel die anhand der PBI-Modellmaterialien gewonnen Erkenntnisse auf die PPBI-Homopolymere angewandt. Die chemische Struktur der Homopolymere ist in Abb. 6.17 dargestellt. Auch hier ist der wesentliche Unterschied zwischen PPBI 1 und 2 der Schwalbenschwanz (PPBI 1 mit Alkyl-Schwalbenschwanz, PPBI 2 mit OEG-Schwalbenschwanz). Einige grundlegende Details zur chemischen Charakterisierung der Polymere finden sich in Tabelle 6.2.

Abb. 6.18 zeigt die DSC-Messungen der PPBI-Homopolymere. Im Gegensatz zu

Tabelle 6.2.: Molekulargewicht und Polydispersität der untersuchten PPBI-Homopolymere^a.

Material	$M_{n,\text{GPC}}^b$ [kg mol ⁻¹]	PDI^b	$M_{p,\text{MALDI}}^c$ [kg mol ⁻¹]	$M_{n,\text{Theo}}^d$ [kg mol ⁻¹]
PPBI 1	59,2	1,09	40,8	43,2
PPBI 2	79,8	1,14	53,8	52,8

^aDetails zur Synthese und chemischen Charakterisierung finden sich in den Referenzen [49, 113, 114].

Bestimmt durch: ^bGPC bei Raumtemperatur in THF, kalibriert mittels Polystyrol;

^cMALDI-TOF-Massenspektrometrie; ^dBerechnung aus dem mittels GPC bestimmten Polymerisationsgrad des unfunktionalisierten PPBI-Backbones vor der Anpfropfung der PBI-Einheiten und aus der durch die chemische Struktur bekannten Masse der PPBI-Monomereinheiten.

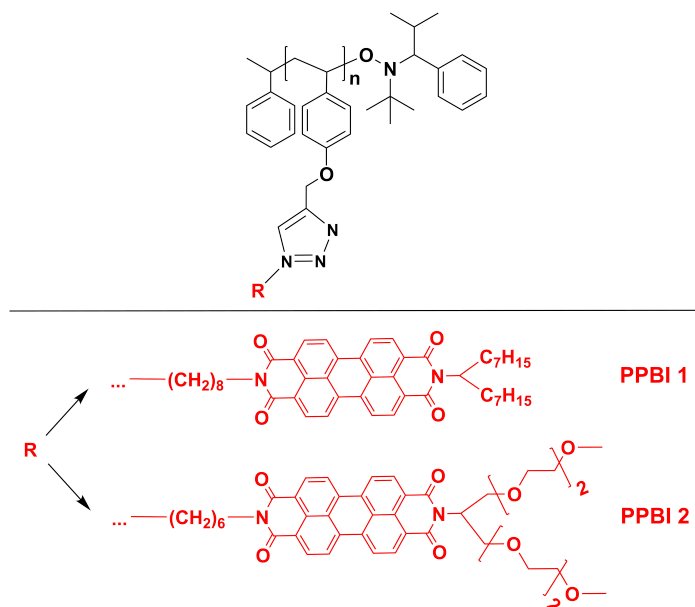


Abbildung 6.17.: Chemische Struktur von PPBI 1 und 2. PPBI 1 trägt dabei ein PBI mit Alkyl- und PPBI 2 ein PBI mit OEG-Schwabenschwanz.

den Modellverbindungen zeigen PPBI 1 und 2 keinen Phasenübergang. Bei beiden Materialien wird jedoch ein Glasübergang beobachtet. Für ein Polystyrol mit einem moderaten Molekulargewicht – wie dem der Backbones (Backbone-Molekulargewicht $M_{n, GPC} = 7,8$ bzw. $9,1 \text{ kg mol}^{-1}$ für PPBI 1 bzw. 2) – ist eine Glasübergangstemperatur T_g von $\approx 90^\circ\text{C}$ zu erwarten [166]. Die Anbindung der PBIs an das Backbone erhöht die Glasübergangstemperaturen für PPBI 1 bzw. 2 auf 144 bzw. 146°C . Dieser Anstieg von T_g ist auf eine Einschränkung der Mobilität des Backbones auf Grund der voluminösen PBI-Seitengruppen zurückzuführen. Ein solcher Anstieg der Glasübergangstemperatur ist, wie in Kap. 5 beschrieben, auch bei anderen voluminösen Seitengruppen wie Adamantan [123], Carbazol [124] oder Fullerenen [45, 125, 126] beobachtet worden.

Im Gegensatz zu den DSC-Messungen zeigen die temperaturabhängigen Röntgenmessungen von PPBI 1 in Abb. 6.19a die Bildung einer flüssigkristallinen Struktur beim Abkühlen. Während PPBI 2 amorph bleibt, bilden sich in den Messungen von PPBI 1 zwischen 180°C und 170°C Bragg-Reflexe aus. Verglichen mit der Modellverbindung PBI 1 ist die Ordnungstemperatur von PPBI 1 um $45\text{--}55 \text{ K}$ erhöht. Eine Erhöhung der Ordnungstemperatur in Folge der Anpfropfung an ein Backbone ist typisch für flüssigkristalline Seitenkettenpolymere [56, S. 266f, 317f] [57, S. 88f] [58, S. 120] [64] und wurde auch für ein anderes PBI-haltiges Polymer beobachtet [145].

Analog zu den Modellverbindungen wird mit der Analyse der Struktur von PPBI 1 im Bereich hoher Streuvektoren begonnen. In diesem Bereich befindet sich ein amorpher Halo bei $q \approx 10\text{--}20 \text{ nm}^{-1}$, welcher den amorphen Seitenketten zugeordnet werden kann [160]. Der Halo wird unterhalb der Ordnungstemperatur vom PBI-Stapelsignal bei $18,2 \text{ nm}^{-1}$ begleitet. Das Fehlen von Streureflexen bei höheren Streuvektoren als dem PBI-Stapelsignal und die Breite des Reflexes zeigen eine flüssigkeitsartige Ordnung entlang der PBI-Kolumnen an [145, 160].

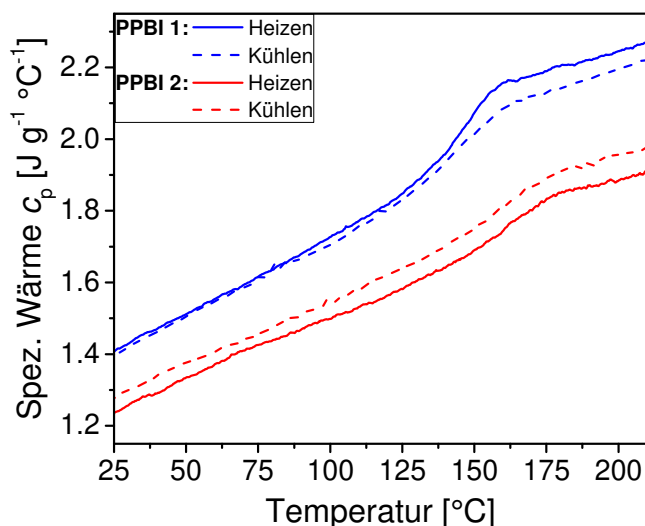


Abbildung 6.18.: DSC-Messungen von PPBI 1 (*blau*) und PPBI 2 (*rot*): Messungen der spezifischen Wärmekapazität bei einer Heiz- und Abkühlrate von 20 K min^{-1} zeigen bei beiden Proben einen Glas-, aber keinen Phasenübergang. (Gemessen mit: Perkin-Elmer DSC 7.)

Im Bereich niedriger Streuvektoren von PPBI 1 befinden sich drei Streusignale, welche die interkolumnare Ordnung beschreiben. Diese Streusignale sind im Vergleich zu den entsprechenden Reflexen in der Modellverbindung PBI 1 deutlich breiter, was die begrenzte interkolumnare Ordnung in PPBI 1 anzeigt. Um die kinetischen Einflüsse auf die Ordnung zu untersuchen, wurden die Proben mit unterschiedlichen Kühlraten von 20 K min^{-1} bis 1 K min^{-1} aus dem isotropen Zustand bei 240°C auf Raumtemperatur gekühlt und die resultierende Struktur mittels Röntgenstreuung untersucht. Abb. 6.20 zeigt die entsprechenden Streukurven. In PPBI 2 sind nur sehr geringe Änderungen als

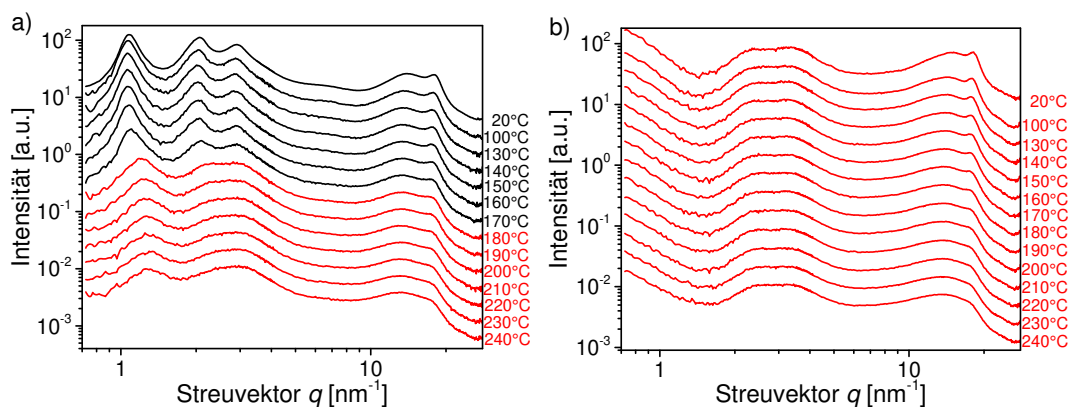


Abbildung 6.19.: Streuintensität über dem Streuvektor q von (a) PPBI 1 und (b) PPBI 2 bei unterschiedlichen Temperaturen während des Abkühlens. Temperaturen, bei denen sich die Proben im isotropen Zustand befinden werden rot, im geordneten Zustand schwarz dargestellt. Die Daten wurden in zwei Probe-Detektor-Abständen gemessen. ($q \approx 0,25\text{--}4,1 \text{ nm}^{-1} / 3,4\text{--}29,2 \text{ nm}^{-1}$; Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben; Gemessen mit: Mikrofokusinstrument.)

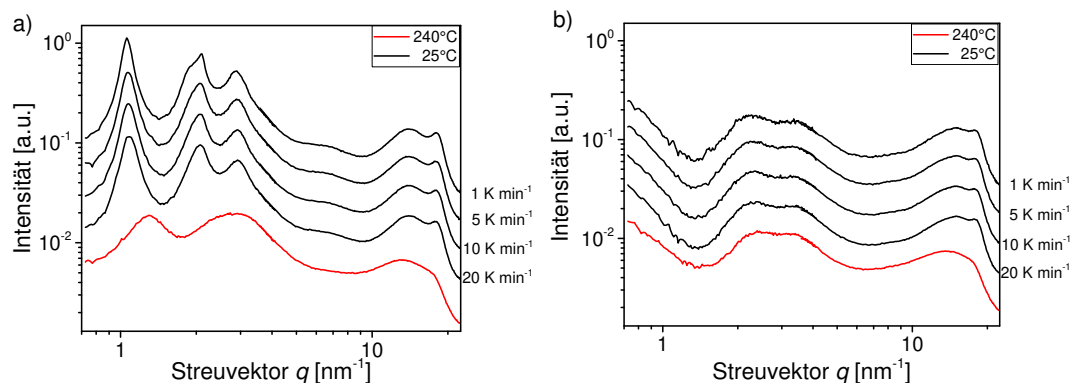


Abbildung 6.20.: Streuintensität über dem Streuvektor q von (a) PPBI 1 und (b) PPBI 2 bei hoher Temperatur/im isotropen Zustand (*rot*) und bei 25°C (*schwarz*). Die Proben wurden mit unterschiedlichen Kühlraten aus dem isotropen Zustand gekühlt. Die Daten wurden in zwei Probe-Detektor-Abständen gemessen. ($q \approx 0,25\text{--}4,1 \text{ nm}^{-1} / 3,4\text{--}29,2 \text{ nm}^{-1}$; Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben; Gemessen mit: Mikrofokusinstrument.)

Funktion der Abkühlrate zu beobachten. In PPBI 1 wurde hingegen festgestellt, dass das Ausmaß der interkolumnaren Ordnung stark von der Kühlrate abhängt. Insbesondere bei sehr geringen Kühlraten wie 1 K min^{-1} kann eine Verengung der Streusignale festgestellt werden. Diese Änderung ist bei dem Reflex um 2 nm^{-1} am deutlichsten erkennbar, welcher beginnt sich in zwei separate Reflexe aufzuspalten. Wie in Abb. 6.21 dargestellt, kann durch ein langsames und schrittweises Kühlen von PPBI 1 ein noch höheres Maß an Ordnung erreicht werden.

Die große kinetische Hinderung bei der Ordnung von PPBI 1 lässt sich durch die hohe Glasübergangstemperatur des Backbones erklären. Da die PBI-Einheiten an ein Backbone angebunden sind, erfordert eine Ordnung der PBI-Einheiten auch eine Mobilität des Backbones. Die Beweglichkeit ist jedoch durch die Nähe zum Glasübergang eingeschränkt und damit auch die Umordnung der PBI-Einheiten. Darüber hinaus erklärt die kinetisch gehinderte Ordnung auch, warum in polarisationsmikroskopischen Messungen von PPBI 1 keine für flüssigkristalline Proben typische Brechungsanisotropie beobachtet wurde. Da für dessen Ausbildung eine makroskopische Ordnung erforderlich wäre (vgl. Anhang C).

Die hohe Glasübergangstemperatur des Backbones erklärt ebenso, warum sich PPBI 2 im amorphen Zustand befindet. Wie in PPBI 1 und einem zuvor untersuchten PBI-haltigen Polymer beobachtet, [145] steigt die Ordnungstemperatur der PBI-Modellverbindungen durch die Anbindung an ein Backbone. Die Übergangstemperatur der Modellverbindung PBI 2 ist jedoch gut 35 K niedriger als die Übergangstemperatur von PBI 1. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Übergangstemperatur in PPBI 2 ebenfalls niedriger liegt als in PPBI 1. Da PPBI 1 jedoch bereits eine große kinetische Hinderung der Ordnung erfährt, wird die Ordnung in PPBI 2 vollständig unterdrückt.

Dass PPBI 2 durchaus eine Tendenz zur Ordnung besitzt, belegt die Ausbildung des π -Stapelsignals (vgl. Streusignal bei $\approx 18,2 \text{ nm}^{-1}$ in Abb. 6.19b und Abb. 6.20b). Dieses Signal bildet sich ohne Ausbildung einer kristallinen oder flüssigkristallinen Ordnung.

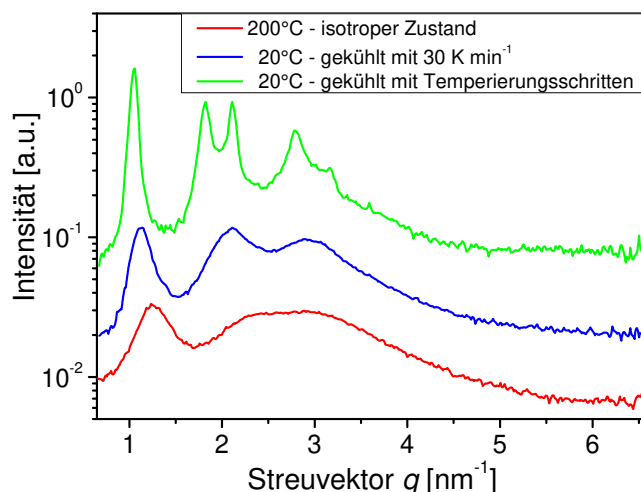


Abbildung 6.21.: Streuintensität über dem Streuvektor q von PPBI 1 im isotropen Zustand bei 200 °C (*rot*), mit 30 K min⁻¹ gekühlt (*blau*) und in mehreren Schritten gekühlt (*grün*). Die beste Ordnung wird während der schrittweisen Abkühlung erreicht. Die schrittweise gekühlte Probe wurde mit 10 K min⁻¹ in 5 K Schritten zwischen dem isotropen Zustand bei 200 °C und 120 °C und einer Wartezeit von rund 8 min pro Schritt gekühlt. (Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben; Gemessen mit: Mikrofokusinstrument.)

Stattdessen kommt es zur Bildung von π - π -Aggregaten. Obgleich die Beweglichkeit des Backbones durch die hohe Glasübergangstemperatur beeinträchtigt wird, können sich die PBI-Einheiten auf Grund des Spacers zum immobilisierten Backbone noch geringfügig relativ zueinander anordnen. Diese leichten Bewegungen der PBI-Einheiten genügen für die Ausbildung von π - π -Aggregaten, jedoch nicht für größere Reorganisationsprozesse, wie sie für die Bildung einer flüssigkristallinen Struktur notwendig wären.

Ergänzend wurde die Struktur und Orientierung dünner Filme mittels GIWAXS-Messungen untersucht. Die Proben für die GIWAXS-Experimente wurden mittels Rotationsbeschichtung auf Siliziumsubstraten hergestellt (Konzentration von PPBI 1: 14,00 mg ml⁻¹; Konzentration PPBI 2: 12,97 mg ml⁻¹; jeweils in Chloroform; Rotationsgeschwindigkeit: 750 U min⁻¹ für 60 s). Zur Verbesserung der Ordnung wurden die Filme anschließend langsam und schrittweise im Vakuum aus dem isotropen Zustand abgekühlt: zwischen 200 °C und 100 °C wurden die Filme in 2 K Schritten gekühlt, wobei die Proben für 10 min pro Temperaturschritt getempert wurden. Das Ergebnis der zugehörigen GIWAXS-Messungen ist in Abb. 6.22 dargestellt. Während PPBI 1 eine flüssigkristalline Struktur annimmt, bleibt PPBI 2 amorph. Auch die absoluten Positionen der Streureflexe von PPBI 1 sind in den dünnen Filmen in Übereinstimmung mit den Bulkmessungen. Es sollte beachtet werden, dass die scharfen Streusignale bei $|\vec{q}| > 20 \text{ nm}^{-1}$, wie in Kap. 6.2.1 beschrieben, auf kleine anorganische Partikel zurückzuführen sind und für die Strukturbestimmung der Polymerprobe nicht relevant sind.

Betrachtet man den Bereich hoher Streuvektoren von PPBI 1 in Abb. 6.22 (rechts), so ist zu erkennen, dass das π -Stapelsignal bevorzugt auf dem Äquator (q_z -Achse) liegt. Diese Signalposition entspricht einer bevorzugten π -Stapelrichtung parallel zum

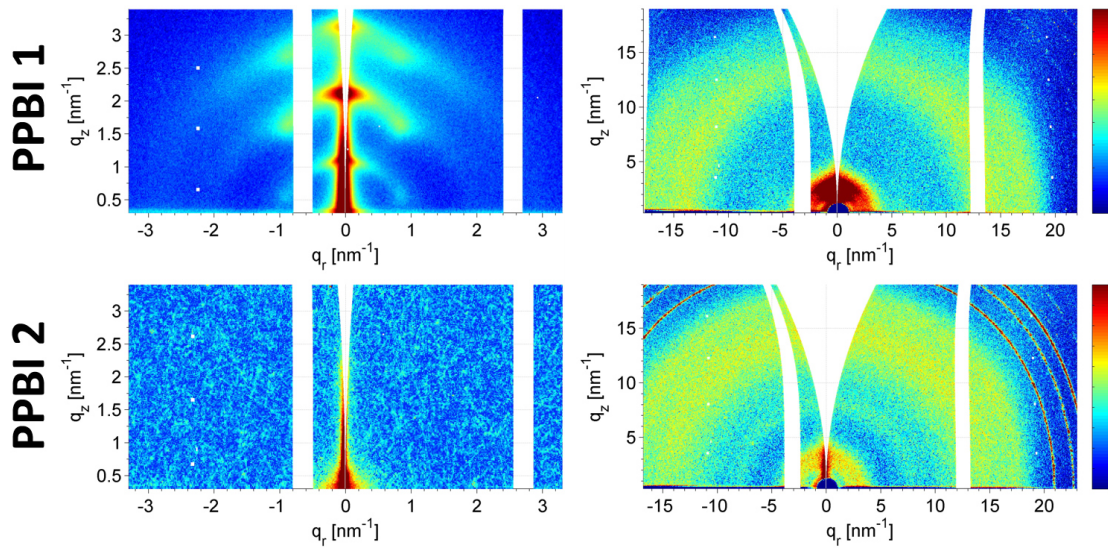


Abbildung 6.22.: 2D-GIWAXS-Messungen mittels des Mikrofokusinstrumentes von PPBI 1 (*oben*) und PPBI 2 (*unten*) bei größerem (*links*) und kleinerem Proben-Detektor-Abstand (*rechts*). Die Daten sind auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt ($\alpha_i = 0,35^\circ$).

Substrat. Ergänzende Messungen von PPBI 1 unter einem Einfallswinkel von 12° in Abb. 6.23a belegen zudem, dass kein π -Stapelsignal auf der q_z -Achse liegt und damit keine bevorzugte π -Stapelrichtung senkrecht zum Substrat vorhanden ist.

Im Gegensatz dazu zeigen die π - π -Aggregate in PPBI 2 in den GIWAXS Messungen in Abb. 6.22 (*rechts*) keine bevorzugte Orientierung. Diese zufällige Ausrichtung der π - π -Aggregate bedeutet, dass in PPBI 2 im Vergleich zu PPBI 1 ein größerer Anteil der π -Stapel senkrecht zum Substrat ausgerichtet ist.

Die hier gefundenen π - π -Aggregate und deren isotrope Verteilung bieten die ersten strukturellen Erklärungen für die hohe Ladungsträgermobilität eines amorphen PPBIs, wie sie in früheren SCLC-Messungen von Lang et al. [148] beobachtet wurde. Diese Messungen zeigten für ein amorphes PPBI mit OEG-Schwalbenschwanz eine um eine Größenordnung höhere Elektronenmobilität als für ein flüssigkristallines PPBI mit Alkyl-Schwalbenschwanz. Die hier gefundenen π - π -Aggregate in PPBI 2 bilden die Grundlage für einen effizienten Ladungstransport. Die zusätzlich beobachtete isotrope Verteilung der π - π -Aggregate und der damit verbundene größere Anteil der π -Stapel senkrecht zum Substrat (verglichen mit dem flüssigkristallinen PPBI 1) verbessern den für Solarzellen wichtigen – und in den SCLC-Messungen bestimmten – vertikalen Ladungstransport durch den Film. Diese Befunde unterstreichen die in der Literatur diskutierte Bedeutung von π - π -Aggregaten für den Ladungstransport [167–169].

Zwecks einer unabhängigen Überprüfung dieses Modells wurden OFET-Messungen von PPBI 1 und 2 durchgeführt. In OFET-Geometrie wird – im Gegensatz zu den früheren SCLC-Messungen von Lang et al. [148] – die Elektronenmobilität parallel zum Substrat bestimmt. Da in PPBI 1 die π -Stapel parallel zum Substrat liegen, ist für PPBI 1

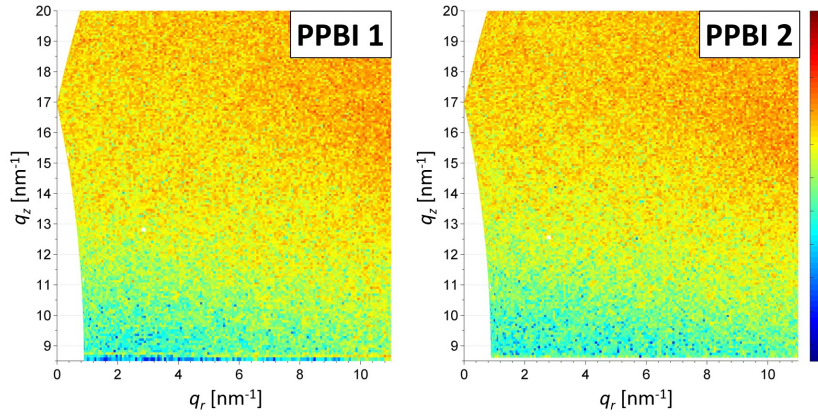


Abbildung 6.23.: Nicht-spekuläre Röntgenstreuung mittels des Mikrofokusinstrumentes von PPBI 1 (*links*) und PPBI 2 (*rechts*). Die Messungen zeigen, dass keine bevorzugte Orientierung des π -Stapelsignals um die q_z -Achse herum auftritt ($\alpha_i = 12^\circ$). Die Daten sind auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt.

in OFET-Geometrie eine höhere Elektronenmobilität zu erwarten als in PPBI 2. Die OFET-Messungen bestätigen diese Erwartung und zeigen für langsam aus dem isotropen Zustand abgekühltes PPBI 1 eine nahezu viermal so hohe Elektronenmobilität wie in PPBI 2 ($\mu_{e,PPBI\,1} = 6,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_{e,PPBI\,2} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Für die Analyse der interkolumnaren Ordnung von PPBI 1 wurde der Bereich niedriger Streuvektoren analysiert. Analog zu der Modellverbindung PBI 1 kann das Streubild durch eine hexagonal-kolumnare Struktur beschrieben werden. Basierend auf einer hexagonalen Einheitszelle wurden die erwarteten Reflexe mittels Gleichung (3.24) bis (3.26) berechnet und in Abb. 6.24 dargestellt. Die berechneten und gemessenen Streupositionen der reziproken Gitterkarten in Abb. 6.22 und 6.24c stimmen hervorragend überein. Die Gitterparameter der vorgeschlagenen hexagonal-kolumnaren Einheitszelle sind: $a_{PPBI\,1} = 6,9 \text{ nm}$, $b_{PPBI\,1} = 0,345 \text{ nm}$, $c_{PPBI\,1} = 6,9 \text{ nm}$ und $\gamma_{PPBI\,1} = 60^\circ$.

Unter der Annahme, dass – wie in Abb. 6.24a schematisch dargestellt – neun PPBI 1 Moleküle die Einheitszelle bilden, kann eine Dichte von $0,966 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt werden. Dieser Wert für die Dichte liegt 17 % niedriger als bei der zugehörigen Modellverbindung PBI 1 ($\rho_{PBI\,1} = 1,17 \text{ g cm}^{-3}$). Die Struktur von PPBI 1 ist seiner zugehörigen Modellverbindung PBI 1 zwar ähnlich, die Einheitszelle von PPBI 1 ist jedoch $2,7\times$ so groß wie die Einheitszelle von PBI 1. Bei der für PPBI 1 gefundenen Struktur handelt es sich um die größte 2D-geordnete, flüssigkristalline Struktur die jemals für PBIs beobachtet wurde. Die außerordentliche Größe der Einheitszelle kann durch die zusätzliche Einschränkung der Anordnung der PBI-Moleküle durch die Anbindung an das Backbone erklärt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der PBI-haltigen Homopolymere und Blockcopolymere zeigen, dass die Glasübergangstemperatur ein entscheidender Designparameter für die Strukturbildung halbleitender Polymere ist. Die Glasübergangstemperatur beeinflusst dabei nicht nur die Langzeitstabilität von Strukturen, sondern hat auch Einfluss auf die Ausbildung einer Ordnung in halbleitenden Polymeren, sowie einer Mikrophasenseparation in Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren.

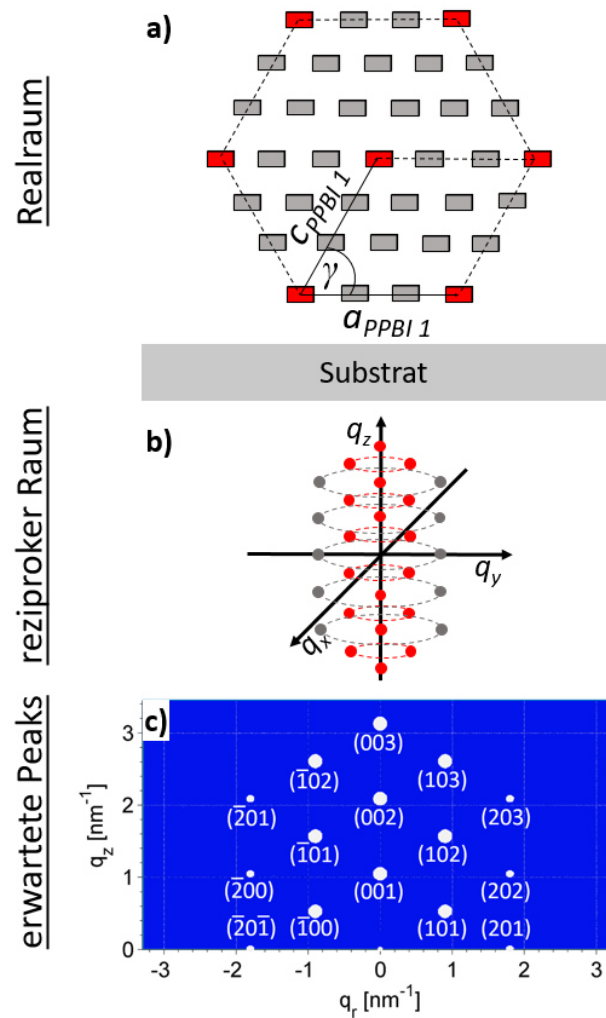


Abbildung 6.24.: Interkolumnare Ordnung in PPBI 1, bestehend aus einer hexagonal-kolumnaren Struktur: (a) Schematische Darstellung der Realraumstruktur mit der a -Achse und den Spalten parallel zum Substrat. Die Einheitszelle enthält mehrere PBI-Moleküle. Die Eckpunkte der die Einheitszelle definierende PBI-Moleküle sind rot, die restlichen PBIs sind grau dargestellt. (b) Intensitätsverteilung im reziproken Raum der oben gezeigten Struktur. Unter der Annahme einer isotropen Orientierung in der Substratebene verteilt sich die Intensität auf Ringen im reziproken Raum. Rote Punkte gehören zu den gefundenen Reflexen einer Orientierung, wie sie in (a) dargestellt ist. Reflexe, welche zu schwach sind, um in den GIWAXS-Messung gesehen zu werden, sind grau dargestellt; (c) berechnete Position der GIWAXS-Reflexe.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Strukturbildung in halbleitenden Blockcopolymeren, Homopolymeren und dazugehörigen Modellmaterialien untersucht. Dabei konnte das Verständnis über den Einfluss von molekularem Aufbau und molekularer Dynamik, sowohl auf die Morphologie als auch auf die Funktionalität dieser Materialklasse, deutlich erweitert werden.

Es wurden zwei Donor-Akzeptor-Blockcopolymer-Materialsysteme mit unterschiedlichen Akzeptormaterialien charakterisiert: Beide Systeme nutzen als Akzeptormaterial Seitenkettenpolymere bestehend aus einem Polystyrol-Backbone mit angepfropften funktionalen Einheiten. In dem ersten Materialsystem wurde [6,6]-Phenyl- $C_{61/71}$ -Buttersäuremethylester ($PC_{61/71}BM$) als funktionale Einheit statistisch an das Polystyrol-Backbone angepfropft. In dem zweiten System wurden verschiedene Perylenbisimid-Derivate (PBI-Derivate) vollständig an das Backbone angepfropft. Beide Akzeptor-Materialsysteme wurden mit dem Donormaterial Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) zu Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren verbunden. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Strukturbildung der Donor-Akzeptor-Blockcopolymere und der Akzeptormaterialien. Als zentrale Techniken dienten temperaturabhängige Röntgenklein- und Röntgenweitwinkelstreuung sowie Röntgenstreuung unter streifendem Einfall in Kombination mit dynamischer Differenzkalorimetrie begleitet von verschiedenen Mikroskopietechniken und Ladungsträgermobilitätsmessungen.

Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich der Untersuchung des $PC_{61/71}BM$ -haltigen Materialsystems. Dabei konnte gezeigt werden, dass eines der größten Probleme bei der Nutzung von $PCBM$ als Akzeptormaterial für organische Solarzellen erfolgreich überwunden wurde: die morphologische Langzeitstabilität. Obgleich $PCBM$ zu den am meisten genutzten und am besten erforschten Akzeptormaterialien gehört, [115, 116] führt der üblicherweise angewandte Blendingansatz für gewöhnlich zu einer schnellen Vergrößerung der Strukturen beim Betrieb der Solarzellen durch Makrophasenseparation und/oder Kristallisation, was den Wirkungsgrad negativ beeinflusst. [37, 38] Die Analyse der in dieser Arbeit untersuchten $PPC_{61}BM$ -Akzeptorpolymere ergab, dass das statistische Anpfropfen des $PC_{61}BM$ s an das Polystyrol-Backbone die Kristallisation und Makrophasenseparation erfolgreich unterdrückt und das $PC_{61}BM$ selbst bei einer Temperatur bis zu $240^{\circ}C$ in einem stabilen, amorphen Zustand bleibt.

In einer Serie aus $PC_{61}BM$ -haltigen Polymeren ($PPC_{61}BM$) mit Fullерendichten zwischen 30 Gew.% und 51 Gew.% an $PC_{61}BM$ im Polymer wurde der Einfluss der Fullерendichte auf die Glasübergangstemperatur untersucht. Mittels DSC-Messungen konnte dabei gezeigt werden, dass die Glasübergangstemperatur kontinuierlich mit der Fullерendichte ansteigt. Die maximale gemessene Glasübergangstemperatur betrug $199^{\circ}C$

für die PPC₆₁BM-Probe mit 51 Gew.% an PC₆₁BM. Dies entspricht einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 102 °C im Vergleich zum reinen, unfunktionalisierten Polystyrol-Backbone.

Die hohe Glasübergangstemperatur kann im Blend mit einem Donormaterial neue Möglichkeiten für langzeitstabile, organische Solarzellen eröffnen. So ist zu erwarten, dass die hohe Glasübergangstemperatur des Akzeptormaterials eine prozesstechnisch optimierte Donor-Akzeptor-Nanostruktur im Blend stabilisiert. In der Kombination mit der morphologischen Stabilität des amorphen PC₆₁BM innerhalb des Akzeptormaterials ist so eine deutliche Steigerung der Langzeitstabilität von organischen Solarzellen zu erwarten.

Des Weiteren wurde die Strukturbildung in P3HT-*b*-PPC₆₁BM Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren untersucht. Durch temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuexperimente konnte nachgewiesen werden, dass Volumenproben dieser Blockcopolymeren mikrophasenseparieren. Abhängig vom Molekulargewicht der Proben wurden Langperioden im Bereich von 31–42 nm beobachtet. Die Untersuchung dünner Filme ergab zudem, dass die in den Volumenproben beobachtete Mikrophasenstruktur in dünnen Filmen unverändert bleibt. Dabei ist es für die Ausbildung der Mikrophasenstruktur unerheblich, ob die Filme aus der Lösung getrocknet oder aus der Schmelze abgekühlt werden.

Trotz der Ausbildung einer Mikrophasenseparation erwies sich die Langreichweitigkeit der Ordnung der Donor-Akzeptor-Nanostruktur als begrenzt. Es konnte gezeigt werden, dass die hohe Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks die Ausbildung einer langreichweitig geordneten Blockcopolymermorphologie durch das Einfrieren der Strukturen während der Entmischung beider Blöcke behindert.

Neben der Mikrophasenseparation wurde auch die Strukturbildung innerhalb der einzelnen Blockcopolymerphasen untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Morphologie innerhalb der Blockcopolymerphasen denen der einzelnen Homopolymere entspricht. Dies bedeutet, dass der PPC₆₁BM-Block bei Raumtemperatur in einem amorphen Zustand ist, während der P3HT-Block innerhalb der Mikrophasenstruktur eingeschlossen kristallisiert. Die Kristallstruktur des P3HTs entspricht dabei der für P3HT bekannten monoklinen Einheitszelle [150, 170, 171]. Lediglich die Kristallinität des P3HT-Blocks ist um 52 % – 60 % im Vergleich zum reinen P3HT-Homopolymer reduziert. Als Grund für die reduzierte Kristallinität konnte die hohe Glasübergangstemperatur des PPC₆₁BM-Blocks und die damit verbundene unvollständige Entmischung beider Blockcopolymerphasen identifiziert werden.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Fullerendichte auf die Ladungsträgermobilität der P3HT-*b*-PPC₆₁BM-Blockcopolymerenserie untersucht. In allen Proben konnten ambipolare Ladungstransporteigenschaften beobachtet werden. Die Fullerendichte erwies sich als ein fundamentaler Designparameter zur Anpassung der Elektronenmobilität. So konnte die Elektronenmobilität von $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ um mehr als zwei Größenordnungen durch die Erhöhung der Fullerendichte von 26 Gew.% auf 60 Gew.% an PC₆₁BM im Akzeptorblock gesteigert werden. Gleichzeitig mit der Elektronenmobilität konnte auch ein Anstieg der Lochmobilität um eine Größenord-

nung von $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachtet werden. Ein Ergebnis, welches mit dem höheren P3HT-Anteil in den Blockcopolymeren mit einer höherer Fulleredichte erklärt werden kann.

Darüber hinaus wurde die Materialbasis mit zwei Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren, bestehend aus P3HT und PPC_{71}BM , auf PC_{71}BM -haltige Materialien erweitert. Die Proben weisen ein unterschiedliches Molekulargewicht bei vergleichbarer Fulleredichte auf. Durch die detaillierte Analyse der Röntgenkleinwinkelexperimente konnte bestätigt werden, dass das Molekulargewicht einen entscheidenden Einfluss auf die Mikrophasenseparation der Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren hat. Es zeigte sich, dass das Material mit einem höheren Molekulargewicht zur Mikrophasenseparation fähig ist, während das Material mit dem geringeren Molekulargewicht keinen mikrophasenseparierten Zustand annimmt. Zudem konnte belegt werden, dass die in den PC_{61}BM -haltigen Blockcopolymeren beobachteten Effekte auch für diese Materialien gelten: eine durch die molekulare Dynamik gehinderte langreichweitige Ordnung der Mikrophasenstruktur, sowie eine reduzierte Kristallinität des P3HT-Blocks.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein PBI-haltiges Materialsystem untersucht. Dabei wurde das thermische Verhalten sowie die Strukturbildung zweier verschiedener PBI-Derivate von den niedermolekularen Modellsubstanzen über die Akzeptor-Homopolymere bis zu den Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren analysiert. Während beide PBI-Derivate als Endgruppe einseitig eine Alkylkette tragen, liegt der wesentliche Unterschied beider PBI-Derivate in der anderen Endgruppe: So trägt PBI 1 einen hydrophoben Alkyl-Schwabenschwanz und PBI 2 einen hydrophilen Schwabenschwanz aus Oligoethylenglykol (OEG). Bei den PPBI-Homopolymeren wurden die verschiedenen PBI-Derivate an ein Polystyrol-Backbone angepfropft. Dabei trägt jedes Polystyrol-Monomer des Backbones eine PBI-Einheit. Für die Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren wurden die PBI-haltigen Akzeptorpolymere mit P3HT als Donorblock verbunden. Dies entspricht im Vergleich zum PCBM -haltigen Blockcopolymerensystem einem Austausch des Akzeptorblocks.

Wie aus DSC-, Polarisationsmikroskopie- und Röntgenmessungen übereinstimmend hervorging, nehmen die niedermolekularen Modellsubstanzen beim Abkühlen eine flüssigkristalline Struktur an. Das alkylhaltige PBI 1 geht bei 125°C und das OEG-haltige PBI 2 bei 88°C vom isotropen in den flüssigkristallinen Zustand über.

Die detaillierte Analyse der Röntgenmessungen beider PBI-Modellsubstanzen offenbarte zudem strukturelle Unterschiede zwischen dem alkyl- und dem OEG-haltigen PBI: So nimmt das OEG-haltige PBI 2 beim Abkühlen aus dem isotropen Zustand die selten beobachtete nematisch-kolumnare Struktur an. Diese flüssigkristalline Struktur von PBI 2 erwies sich zudem als metastabil und transformierte sich bei Raumtemperatur auf der Zeitskala von Wochen vollständig in eine kristalline Struktur mit monokliner Einheitszelle.

Im Gegensatz zu PBI 2 zeigt das alkylhaltige PBI 1 eine 2D-geordnete, flüssigkristalline Struktur. Die GIWAXS-Messungen an dünnen, orientierten Filmen ergaben, dass PBI 1 nicht nur einen Polymorphismus, sondern auch zwei für PBIs neue flüssigkristalline Strukturen aufweist: Eine hexagonal-kolumnare Struktur, sowie einen schiefwinkli-

gen Polymorph. Das besondere an beiden Strukturen ist die Größe ihrer Einheitszellen. Diese bestehen aus jeweils 4 PBI-Molekülen pro Einheitszelle. Es handelt sich hierbei um für PBIs bisher unbekannte Überstrukturen. Die Dichte beider Strukturen beträgt $1,17 \text{ g/cm}^3$.

Die Strukturaufklärung der Materialien gelang durch die im Zuge dieser Arbeit aufgebaute Mikrofokus-Röntgenanlage. Die daraus resultierende Erweiterung des Streuvektorbereichs, die Steigerung der Auflösung sowie insbesondere die Implementierung von Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS/GIWAXS) waren die entscheidenden gerätetechnischen und methodischen Verbesserungen, welche die Strukturaufklärung ermöglicht haben.

Beim Übergang von den PBI-Modellsubstanzen zu den PPBI-Homopolymeren konnte der in den PCBM-haltigen Polymeren gefundene Zusammenhang bestätigt werden, dass die Anpfropfung der funktionalen PBI-Einheiten an das Polystyrol-Backbone zu einer drastischen Erhöhung der Glasübergangstemperatur gegenüber dem reinen Polystyrol-Backbone führt. So zeigten DSC-Messungen der PPBI-Homopolymere Glasübergangstemperaturen von 144°C in dem alkylhaltigen PPBI 1 bzw. 146°C in dem OEG-haltigen PPBI 2. Dies entspricht einer Steigerung der Glasübergangstemperatur gegenüber einem reinen Polystyrol-Backbone von mehr als 50 K.

Des Weiteren wurde die Strukturbildung in den PPBI-Homopolymeren untersucht. Wie Röntgenweitwinkelmessungen an Volumenproben ergaben, ist das alkylhaltige PPBI 1 flüssigkristallin und das OEG-haltige PPBI 2 amorph. Durch den Vergleich mit den niedermolekularen PBI-Modellsubstanzen konnte gezeigt werden, dass die Strukturbildung in den PPBI-Homopolymeren durch die molekulare Dynamik des Backbones bestimmt wird: So liegt die Ordnungstemperatur des OEG-haltigen, niedermolekularen PBI 2 deutlich unter der des alkylhaltigen PBI 1. Da die Anpfropfung der PBI-Einheiten die Glasübergangstemperatur jedoch deutlich erhöht, verhindert die im Vergleich zur PBI-Ordnungstemperatur hohe Glasübergangstemperatur die Ausbildung einer flüssigkristallinen Ordnung im Falle des OEG-haltigen PPBI 2.

Der Einfluss der hohen Glasübergangstemperatur auf die Strukturbildung zeigt sich auch im Ordnungsverhalten des flüssigkristallinen PPBI 1. So ergaben kühlratenabhängige Röntgenmessungen, dass in diesem Material eine starke kinetische Hinderung für die Ordnung besteht, welche sich aus der Nähe von Glasübergangstemperatur und Ordnungstemperatur ergibt.

Die Strukturbestimmung an dünnen, orientierten PPBI 1 Filmen mittels GIWAXS zeigte eine für PBIs neue Überstruktur: Eine hexagonal-kolumnare Struktur bestehend aus 9 PBI-Molekülen je Einheitszelle, wobei die Kolumnen sich bevorzugt parallel zum Substrat orientieren. Die Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle wurden zu $a_{\text{PPBI1}} = c_{\text{PPBI1}} = 6,9 \text{ nm}$, $b_{\text{PPBI1}} = 0,345 \text{ nm}$ bestimmt, was eine Dichte von $0,966 \text{ g/cm}^3$ ergibt. Bei der für PPBI 1 gefundenen Struktur handelt es sich um die größte 2D-geordnete, flüssigkristalline Struktur, die jemals für PBIs beobachtet wurde.

Dass PPBI 2 trotz seines amorphen Zustands prinzipiell eine Tendenz zur Ordnung besitzt, wird durch die Ausbildung eines π -Stapelsignals in temperaturabhängigen Röntgenmessungen belegt. Dieses Signal kann auf eine Aggregation der PBI-Moleküle

zurückgeführt werden. Zusätzlich durchgeführte GIWAXS-Messungen an dünnen Filmen zeigten zudem, dass die π - π -Aggregate, im Gegensatz zu den flüssigkristallinen und kristallinen Strukturen in PPBI 1 und den niedermolekularen PBI-Modellsubstanzen, keine Vorzugsorientierung aufweisen.

Die hier gefundene Kombination aus π - π -Aggregaten und deren isotropen Verteilung bietet die erste strukturelle Erklärung für die hohen Ladungsträgermobilitäten, wie sie in früheren SCLC-Studien von amorphen, OEG-haltigen PPBIs gefunden wurden [148]: Einerseits ermöglicht die Ausbildung von π - π -Aggregaten einen effizienten Ladungstransport, andererseits verbessert die isotrope Ausrichtung der Aggregate den Ladungstransport – in der bei SCLC-Messungen vermessenen Richtung – senkrecht zum Substrat. Diese Befunde unterstreichen die in der Literatur diskutierte Bedeutung von π - π -Aggregaten für den Ladungstransport [167–169].

Zur unabhängigen Verifizierung wurde die Ladungsträgermobilität in OFET-Geometrie parallel zum Substrat gemessen und damit senkrecht zur Messrichtung in den SCLC-Studien von Lang et al. [148]. Die Messungen zeigen, dass die Ladungsträgermobilität des alkylhaltigen, flüssigkristallinen PPBI 1 der Mobilität des amorphen PPBI 2 in dieser Messrichtung deutlich überlegen ist ($\mu_{e,PPBI\ 1} = 6,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_{e,PPBI\ 2} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Der Vergleich der Ladungsträgermobilitäten des alkylhaltigen, flüssigkristallinen PPBI 1 und des OEG-haltigen, amorphen PPBI 2 belegt, dass die π - π -Orientierung eine bedeutendere Rolle für die Ladungsträgermobilität spielt als der Grad der Ordnung. Diese Ergebnisse sind ein Beleg für die Bedeutung einer günstigen und dem Anwendungsbereich angepassten π - π -Orientierung.

Die Strukturbildung wurde neben den PPBI-Homopolymeren auch in Kombination mit P3HT in P3HT-*b*-PPBI Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren untersucht. Wie bei den PBI-Modellsubstanzen und den PPBI-Homopolymeren unterscheiden sich beide Materialien in den Endgruppen der PBI-Einheiten des PPBI-Blocks. Während P3HT-*b*-PPBI 1 einen Alkyl-Schwalbenschwanz trägt, besitzt P3HT-*b*-PPBI 2 einen OEG-Schwalbenschwanz als PBI-Endgruppe.

Wie temperaturabhängige Röntgenmessungen belegen, bleiben die Strukturen innerhalb der einzelnen Blöcke beim Übergang von den Homopolymeren zu den Blockcopolymeren unverändert. Dies bedeutet, dass der P3HT-Block beim Abkühlen aus dem isotropen Zustand eine kristalline Phase mit monokliner Einheitszelle ausbildet [150,170,171]. Der alkylhaltige PPBI-Block nimmt hingegen eine hexagonal-kolumnare, flüssigkristalline Struktur und der OEG-haltige PPBI-Block eine amorphe Struktur an.

Durch die temperaturabhängigen Röntgenmessungen an Volumenproben konnte ebenfalls belegt werden, dass beide P3HT-*b*-PPBI Blockcopolymere eine mikrophasen-separierte Struktur annehmen. Entsprechend ihrer Zusammensetzung mit 72 Gew.% bzw. 73 Gew.% an PPBI in P3HT-*b*-PPBI 1 bzw. 2 nehmen die Blockcopolymere dabei eine zylindrische Morphologie an. Aus der Position der Röntgenkleinwinkelreflexe erster Ordnung wurde die Langperiode, d.h. der Abstand zwischen den Gitterebenen, für P3HT-*b*-PPBI 1 bzw. 2 auf 28 bzw. 31 nm bestimmt. Es zeigte sich zudem, dass die in Volumenproben beobachtete Morphologie im dünnen Film erhalten bleibt. Die zylindrische Morphologie wurde dabei durch AFM-, TEM-, SAXS- und GISAXS-

Messungen unabhängig voneinander bestätigt. In dünnen, schmelzkristallisierten Filmen wurde zudem beobachtet, dass sich die zylindrischen Blockcopolymerstrukturen bevorzugt parallel zum Substrat orientieren. Die Tatsache, dass die einzelnen Blöcke der Blockcopolymeren eine kristalline bzw. flüssigkristalline Struktur beim Abkühlen aus der Schmelze annehmen ohne dabei die mikrophasenseparierte Blockcopolymermorphologie zu beeinflussen zeigt, dass es sich um eine eingeschlossene Kristallisation handelt.

Zusätzlich wurde der bei den PCBM-haltigen Blockcopolymeren beobachtete Zusammenhang zwischen einer geringen molekularen Mobilität und einer eingeschränkten Ordnung der Mikrophasenstruktur anhand der PBI-haltigen Blockcopolymeren verifiziert. So ist auf Grundlage dieses Zusammenhangs zu erwarten, dass die Kombination aus einer – im Vergleich zu den PCBM-haltigen Materialien – niedrigeren Glasübergangstemperatur und einer höheren möglichen Verarbeitungstemperatur in den PBI-haltigen Blockcopolymeren die Ausbildung besser geordneter Strukturen erlaubt. Diese Hypothese konnte bestätigt und eine deutliche Steigerung der Langreichweitigkeit der mikrophasenseparierten Ordnung, im Vergleich zu den PCBM-haltigen Blockcopolymeren, beobachtet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Glasübergangstemperatur als ein entscheidender Designparameter identifiziert wurde, welcher die Ausbildung einer flüssigkristallinen Ordnung, die Mikrophasenseparation, die morphologische Langzeitstabilität und die Ladungsträgermobilität beeinflusst. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse die Bedeutung der Aggregation und der π - π -Orientierung für den Ladungstransport in halbleitenden Polymeren und bieten damit die erste morphologische Erklärung hoher SCLC-Ladungsträgermobilitäten in amorphen, halbleitenden PPBI-Homopolymeren.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist die gezielte Orientierung der halbleitenden Polymere ein vielversprechendes Forschungsfeld für zukünftige Projekte. Die Ergebnisse dieser Arbeit demonstrieren die Bedeutung der π - π -Orientierung für den Ladungstransport. Eine gezielte und für die Anwendung optimierte π - π - und Nanostrukturorientierung könnte den Ladungstransport und damit die Effizienz organischer Halbleiter entscheidend steigern.

Vielversprechende Methoden für die gezielte Beeinflussung der π - π -Orientierung sind die Nutzung von Prefreezing, [172, 173] Epitaxie für die Ausrichtung semikristalliner Materialien, [174, 175] oder Magnetfeldorientierung im Falle flüssigkristalliner Materialien [57, S. 228ff]. Bei flüssigkristallinen Materialien sollte die Glasübergangstemperatur des Materials dabei oberhalb der Anwendungstemperatur liegen, um die Langzeitstabilität der Orientierung zu gewährleisten.

Sind diese Orientierungseffekte stark genug, so könnte auf diese Weise auch eine Orientierung der Donor-Akzeptor-Nanostruktur erreicht werden [176–179]. Auf diesem Wege könnte eine für die organische Photovoltaik als optimal beschriebene Morphologie aus einer senkrecht zum Substrat orientierten Donor-Akzeptor-Nanostruktur erreicht werden [23, 180].

A. Kristallstruktur und thermisches Verhalten der kristallinen Phase von PBI 2

Neben der nematisch-kolumnaren Phase existiert auch eine kristalline Phase in PBI 2. Die kristalline Phase wird im Nachfolgenden mit einer Kombination aus Polarisationsmikroskopie sowie DSC-, WAXS- und GIWAXS-Messungen untersucht. Es wird gezeigt werden, dass sich die nematisch-kolumnare Phase vollständig in eine kristalline Struktur mit monokliner Einheitszelle transformiert.

Abb. A.1a zeigt einen Vergleich der WAXS-Messungen der nematisch-kolumnaren Phase und der kristallinen Phase von PBI 2. Die nematisch-kolumnare Phase wird durch direkte Abkühlung aus dem isotropen Zustand gebildet. Binnen weniger Wochen bei Raumtemperatur transformiert diese sich vollständig in eine kristalline Struktur, wie die Messungen in Abb. A.1a demonstrieren. Direkt nach dem Abkühlen aus dem isotropen Zustand mit 10 K min^{-1} sind in Abb. A.1a nur zwei breite Streupeaks bei $3,41\text{ nm}^{-1}$ und $18,37\text{ nm}^{-1}$ zu erkennen. Diese Streusignale zeigen die in Kap. 6.2.1 beschriebene nematisch-kolumnare Phase an. Nach 46 Tagen bei Raumtemperatur sind die Streusignale der nematisch-kolumnaren Phase vollständig verschwunden. Stattdessen hat sich eine Vielzahl von scharfen Reflexen gebildet. Für die kristalline Natur dieser Phase gibt es eine Reihe von Indikatoren: (i) die Schärfe des π -Stapelsignals zusammen mit der Schärfe der Reflexe bei niedrigen Streuvektoren; (ii) die große Anzahl an Reflexen und (iii) das Auftreten von Reflexen bei höheren Streuvektoren als dem π -Stapelsignal. Während die Schärfe und die Anzahl der Reflexe das hohe Maß an Ordnung in sowohl inter- als auch intrakolumnarer Richtung allgemein anzeigen, ist das Auftreten von Streusignalen dicht hinter dem π -Stapelsignal ein direkter Indikator für gemischte (hkl)-Reflexe und damit für eine 3D-kristalline Ordnung.

Abb. A.1b zeigt die DSC-Messungen der nematisch-kolumnaren und der kristallinen Phase während des Aufheizens. Der flüssigkristalline Zustand wurde durch direkte Kühlung mit 10 K min^{-1} aus dem isotropen Zustand hergestellt. Demgegenüber wurde der kristalline Zustand durch eine Temperung für 24 h bei 60°C in Stickstoffatmosphäre erzeugt. Die Übergangstemperatur der kristallinen Phase ist mit 108°C um 17 K gegenüber der nematisch-kolumnaren Phase erhöht. Auch die Enthalpieänderung beim Übergang in den isotropen Zustand unterscheidet sich zwischen beiden Phasen. Bei der kristallinen Phase ist die Enthalpieänderung mit $17,2\text{ kJ mol}^{-1}$ eine Größenordnung höher als die Enthalpieänderung des Übergangs aus der nematisch-kolumnaren Phase in den isotropen Zustand ($1,6\text{ kJ mol}^{-1}$). Damit liegt die Enthalpieänderung der kristallinen Phase im typischen Bereich für kristalline PBIs [145,155,156]. In der DSC-Messung

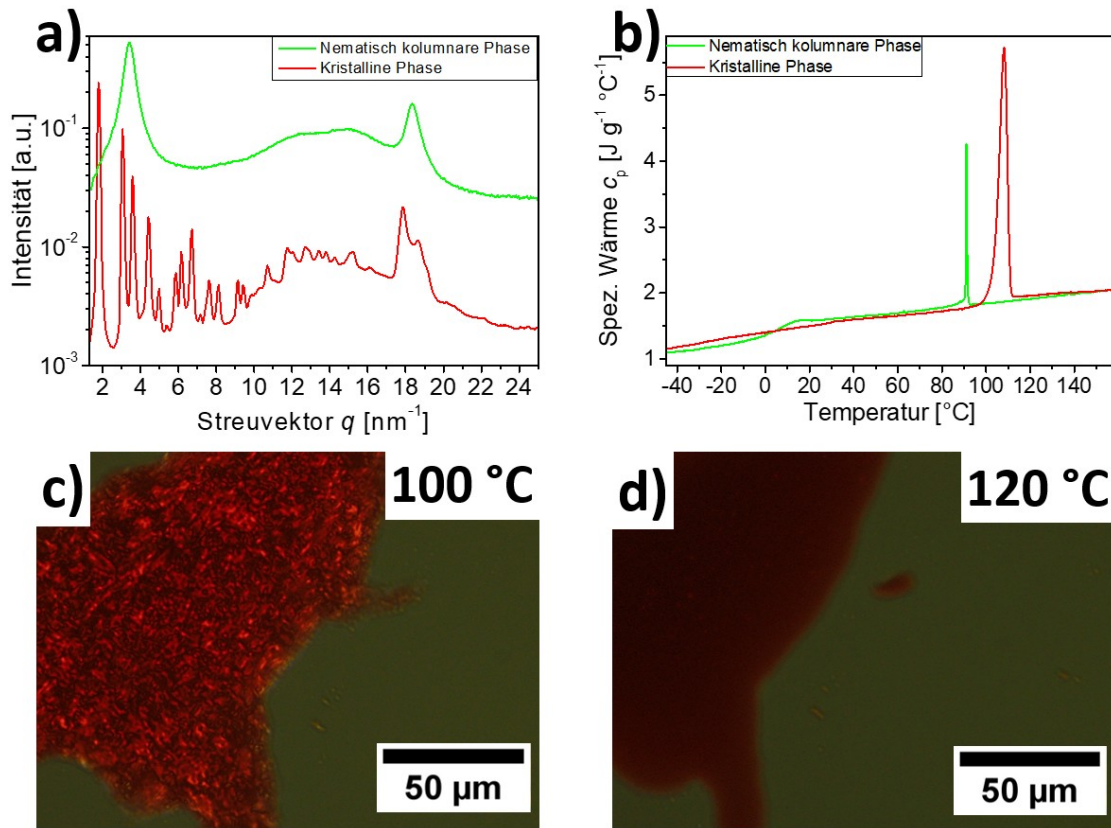


Abbildung A.1.: Charakterisierung des kristallinen Zustandes von PBI 2: (a) WAXS-Messungen in Transmission im kristallinen Zustand nach 46 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur (*rot*) und zum Vergleich im nematisch-kolumnaren Zustand nach direkter Abkühlung aus dem isotropen Zustand (*grün*) (Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben; Gemessen mit: Mikrofokusinstrument); (b) Spezifische Wärmekapazität bestimmt aus DSC-Messungen während des Aufheizens mit 10 K min^{-1} im kristallinen (*rot*) und nematisch-kolumnaren Zustand (*grün*) (Gemessen mit: Perkin-Elmer DSC 7); (c,d) Polarisationsmikroskopische-Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren im kristallinen Zustand (c) und im isotropen Zustand (d).

der kristallinen Phase finden sich weder der Glasübergang bei 2°C noch Anzeichen eines Phasenübergangs der nematisch-kolumnaren Phase bei 91°C . Daraus können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden: (i) der OEG-Schwabenschwanz ist in die kristalline Ordnung eingebunden und (ii) die nematisch-kolumnare Phase transformiert sich vollständig in die kristalline Phase.

Der Anstieg der Übergangstemperatur kann ebenfalls mittels Polarisationsmikroskopie beobachtet werden. Die Probe wurde mit 10 K min^{-1} aus dem isotropen Zustand auf 60°C gekühlt und dort 90 min getempert. Nach der Temperaturbehandlung behält PBI 2 seine doppelbrechenden Eigenschaften auch bei 100°C , einer Temperatur, bei welcher die flüssigkristalline Phase bereits isotrop ist (vgl. Abb. A.1c und Abb. 6.11f). Wie Abb. A.1d zeigt, ist – in Übereinstimmung mit den DSC-Messungen – die kristalline Phase bei 120°C vollständig geschmolzen. Es ist zu erwähnen, dass die Probe in

ihrem kristallinen Zustand nicht geschert werden kann, was ebenfalls eine 3D-kristalline Ordnung widerspiegelt.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden 2D-GIWAXS-Messungen an dünnen, gut orientierten Filmen der kristallinen Phase von PBI 2 durchgeführt. Abb. A.2a,b zeigt diese Messungen für einen größeren bzw. kleinen Probe-Detektor-Abstand. Die Probe wurde vor der Messung mit 10 K min^{-1} aus dem isotropen Zustand abgekühlt und anschließend für 75 Tage bei Raumtemperatur im Vakuum gelagert. In dieser Zeit hat sich die nematisch-kolumnare Phase vollständig in eine gut geordnete und gut orientierte kristalline Struktur transformiert, wie die große Anzahl von scharfen Bragg-Reflexen in Abb. A.2a,b zeigt. Lediglich ein kleinerer Anteil der Probe weist andere Orientierungen auf, wie insbesondere die zum Teil auf Ringen liegenden, scharfen Reflexe von PBI 2 in Abb. A.2a zeigen. Es sollte beachtet werden, dass die zusätzlichen scharfen Streusignale $|\vec{q}| > 20 \text{ nm}^{-1}$, wie in Kap. 6.2.1 beschrieben, auf kleine anorganische Partikel zurückzuführen sind und für die Strukturbestimmung der Polymerprobe nicht relevant sind.

Die scharfen Bragg-Reflexe der 2D-GIWAXS-Messungen lassen sich durch die Streuung an einer monoklinen Einheitszelle beschreiben. Die PBI-Moleküle „stapeln“ sich

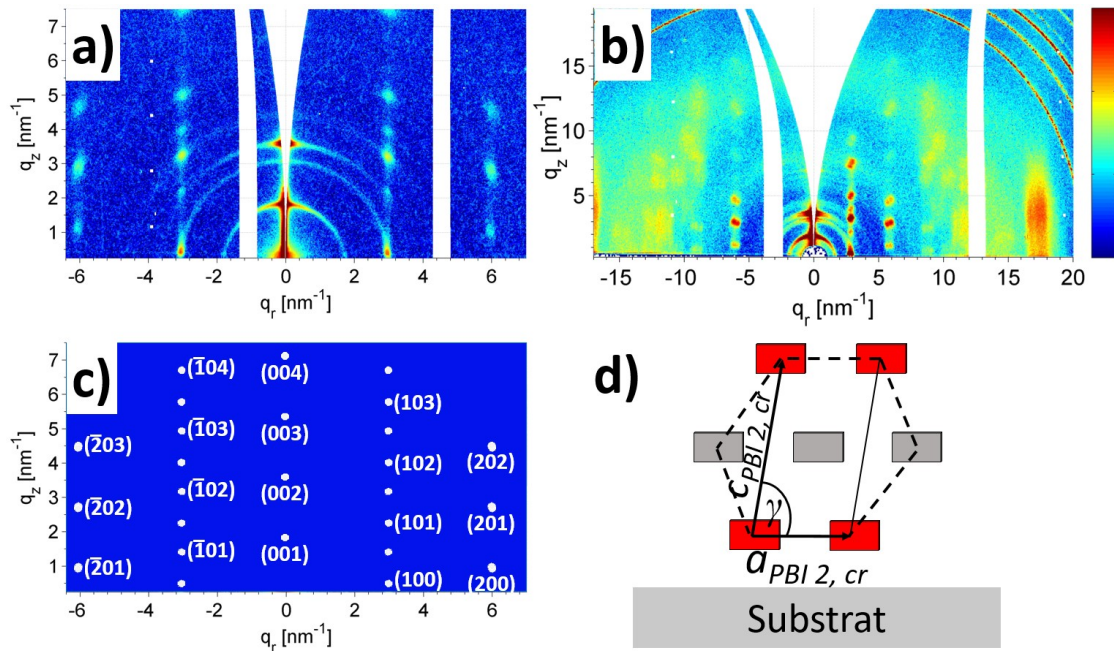


Abbildung A.2.: (a,b) 2D-GIWAXS-Messungen mittels des Mikrofokusinstrumentes des kristallinen Zustands von PBI 2 unter einem Einfallswinkel von $0,3^\circ$ mit (a) einem größeren und (b) einem kleinen Probe-Detektor-Abstand. Die Daten sind auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt; (c) Berechnete Positionen der Bragg-Reflexe basierend auf dem in (d) dargestellten Strukturmodell: a -Achse und π -Stapelung (b -Achse) parallel zum Substrat. Die Reflexionen in (c) wurden gemäß der in (d) dargestellten Ausrichtung indexiert. Nicht indexierte Reflexe entstehen durch eine um 180° in der Substratebene gedrehte Kristallorientierung.

senkrecht zur in Abb. A.2d dargestellten $a_{\text{PBI 2,cr}}\text{-}c_{\text{PBI 2,cr}}$ -Ebene. Abb. A.2c zeigt die aus diesem Strukturmodell nach Gleichung (3.24) bis (3.26) berechneten Reflexe. Die vorhergesagten und gemessenen Reflexpositionen sind in guter Übereinstimmung zueinander. Die Gitterparameter der monoklinen Einheitszelle von PBI 2 sind:

$a_{\text{PBI 2,cr}} = 2,05 \text{ nm}$, $b_{\text{PBI 2,cr}} = 0,342 \text{ nm}$, $c_{\text{PBI 2,cr}} = 3,53 \text{ nm}$ und $\gamma_{\text{PBI 2,cr}} = 82^\circ$. Daraus ergibt sich für zwei PBI-Moleküle pro Einheitszelle eine Dichte von $1,3 \text{ g cm}^{-3}$.

B. Bestimmung der Abmessungen der PBI-Modellmaterialien

Die Abmessungen der PBI-Moleküle wurden mittels des Programms „Avogadro 1.2.0“ [111] mit dem *United Force Field (UFF)* [181] bestimmt.

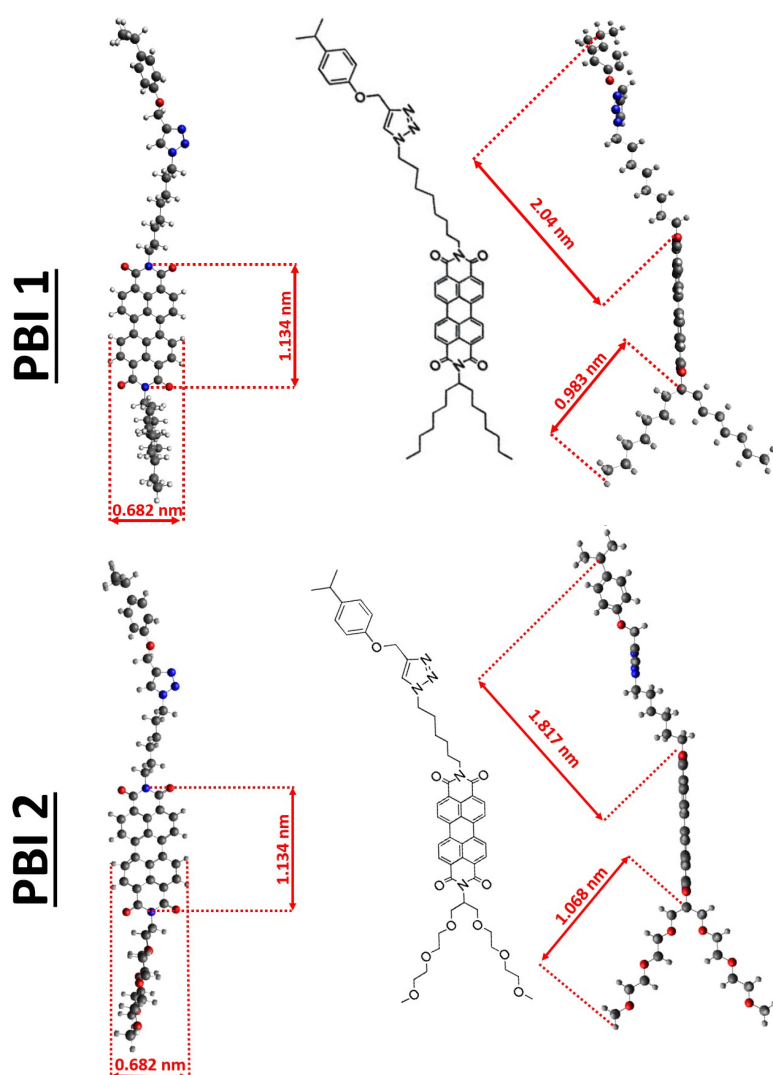


Abbildung B.1.: Darstellung der Größen von PBI 1 (*oben*) und PBI 2 (*unten*). Farbcode: Kohlenstoff – Schwarz, Wasserstoff – Grau, Sauerstoff – Rot, Stickstoff – Blau. (Visualisierung der Moleküle und Bestimmung der Abmessungen mittels des Programms „Avogadro 1.2.0“ [111].)

Die Simulation zeigt große Differenzen in den lateralen Abmessungen des PBI-Kerns. Dessen Länge mal Breite beträgt 1,134 nm mal 0,682 nm (vgl. Abb. B.1). Damit ist der PBI-Kern $\approx 1,7\times$ so lang wie breit. Die unterschiedlichen Seitenketten von PBI 1 bzw. 2 haben dabei keinen Einfluss auf die Abmessungen des PBI-Kerns. Die unterschiedliche Art und Anzahl der Monomereinheiten der Seitenketten von PBI 1 und 2 äußert sich in den in Abb. B.1 dargestellten Längenunterschieden der Seitenketten (Alkyl- vs. OEG-Schwalbenschwanz; $(\text{CH}_2)_8$ - vs. $(\text{CH}_2)_6$ -Spacer).

C. Polarisationsmikroskopie der PPBI-Homopolymere

Die polarisationsmikroskopischen Messungen von PPBI 1 und 2 in Abb. C.1 zeigen weder die Ausbildung eines für flüssigkristalline Proben typischen Bildes, noch doppelbrechende Eigenschaften.

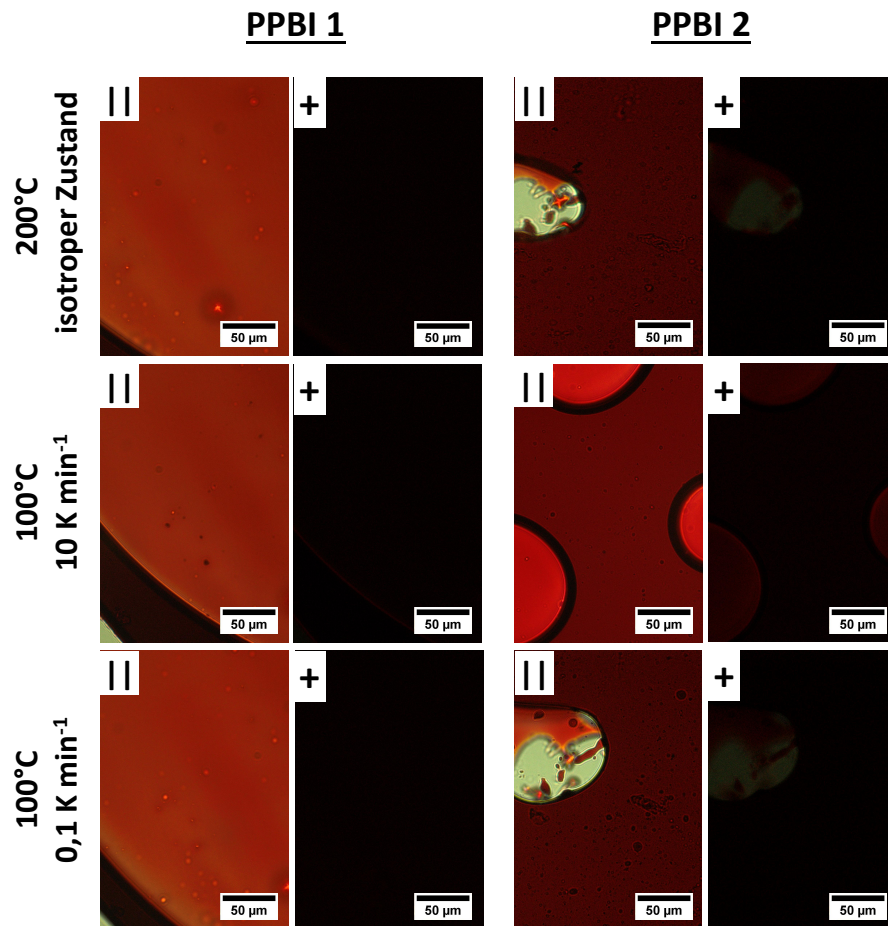


Abbildung C.1.: Polarisationsmikroskopische-Aufnahmen von PPBI 1 (*links*) und PPBI 2 (*rechts*) bei 200 °C und bei 100 °C mit parallelen (||) und gekreuzten Polarisatoren (+). Weder eine Abkühlrate von 10 K min⁻¹, noch bei sehr langsamer Abkühlung mit 0,1 K min⁻¹ von 200 °C auf 100 °C kommt es zur Ausbildung eines typischen flüssigkristallinen Mikroskopiebildes. Die Helligkeitsunterschiede – insbesondere in den Messungen von PPBI 2 (||) deutlich zu erkennen – entstehen durch Luftblasen in der Probe.

Während dieser Befund für das amorphe PPBI 2 zu erwarten ist, kann dies im Fall von PPBI 1 durch die hohe Glasübergangstemperatur des Backbones erklärt werden. Durch die Nähe von Ordnungstemperatur und Glasübergang reicht die molekulare Dynamik nicht für die Ausbildung von makroskopisch erkennbaren, langreichweitig geordneten Strukturen – und somit auch nicht für die Bildung eines für Flüssigkristalle typischen Polarisationsmikroskopiebildes. Die geringe Größe der geordneten Bereiche sorgt des Weiteren dafür, dass beim Durchgang des polarisierten Lichts viele geordnete Bereiche passiert werden und das Material somit isotrop erscheint.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Armaroli und V. Balzani, “The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities” *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 46, No. 1-2, S. 52–66, 2007.
- [2] P. Poizot und F. Dolhem, “Clean Energy New Deal for a Sustainable World: From Non-CO₂ Generating Energy Sources to Greener Electrochemical Storage Devices” *Energy Environ. Sci.*, Vol. 4, No. 6, S. 2003–2019, 2011.
- [3] K. Leo, *Preface*, In: *Elementary Processes in Organic Photovoltaics - Adv. Polym. Sci.*, Kap. 0, Vol. 272, S. v–vi. Springer International Publishing, 2017.
- [4] UN, *Energy Statistics Pocketbook 2019*. UN, 2019.
- [5] IEA, *Key World Energy Statistics 2018*. International Energy Agency, 2018.
- [6] N. S. Lewis und D. G. Nocera, “Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 103, No. 43, S. 15 729–15 735, 2006.
- [7] O. Morton, “Solar Energy: A New Day Dawning? Silicon Valley Sunrise” *Nature*, Vol. 443, No. 7107, S. 19–22, 2006.
- [8] N. M. Haegel, H. Atwater, T. Barnes, C. Breyer, A. Burrell, Y. M. Chiang, S. De Wolf, B. Dimmler, D. Feldman, S. Glunz, J. C. Goldschmidt, D. Hochschild *et al.*, “Terawatt-Scale Photovoltaics: Transform Global Energy” *Science*, Vol. 364, No. 6443, S. 836–838, 2019.
- [9] S. Almosni, A. Delamarre, Z. Jehl, D. Suchet, L. Cojocar, M. Giteau, B. Behaghel, A. Julian, C. Ibrahim, L. Tatry, H. Wang, T. Kubo *et al.*, “Material Challenges for Solar Cells in the Twenty-First Century: Directions in Emerging Technologies” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 19, No. 1, S. 336–369, 2018.
- [10] P. K. Nayak, S. Mahesh, H. J. Snaith, und D. Cahen, “Photovoltaic Solar Cell Technologies: Analysing the State of the Art” *Nature Reviews Materials*, Vol. 4, No. 4, S. 269–285, 2019.
- [11] K. M. Coakley und M. D. McGehee, “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells” *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 23, S. 4533–4542, 2004.
- [12] F. C. Krebs, “Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 93, No. 4, S. 394–412, 2009.

- [13] F. C. Krebs, “Polymer Solar Cell Modules Prepared Using Roll-to-Roll Methods: Knife-over-Edge Coating, Slot-Die Coating and Screen Printing” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 93, No. 4, S. 465–475, 2009.
- [14] J. Xue, “Perspectives on Organic Photovoltaics” *Polym. Rev.*, Vol. 50, No. 4, S. 411–419, 2010.
- [15] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, und F. C. Krebs, “A Life Cycle Analysis of Polymer Solar Cell Modules Prepared Using Roll-to-Roll Methods Under Ambient Conditions” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 95, No. 5, S. 1293–1302, 2011.
- [16] M. C. Scharber und N. S. Sariciftci, “Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 38, No. 12, S. 1929–1940, 2013.
- [17] A. J. Heeger, “25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation” *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 1, S. 10–28, 2014.
- [18] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Sondergaard, und M. Jorgensen, “25th Anniversary Article: Rise to Power - OPV-Based Solar Parks” *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 1, S. 29–39, 2014.
- [19] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, und W. C. Sinke, “Photovoltaic Materials: Present Efficiencies and Future Challenges” *Science*, Vol. 352, No. 6283, S. aad4424–1–aad4424–10, 2016.
- [20] S. Berny, N. Blouin, A. Distler, H. J. Egelhaaf, M. Krompiec, A. Lohr, O. R. Lozman, G. E. Morse, L. Nanson, A. Pron, T. Sauermann, N. Seidler *et al.*, “Solar Trees: First Large-Scale Demonstration of Fully Solution Coated, Semitransparent, Flexible Organic Photovoltaic Modules” *Adv. Sci.*, Vol. 3, No. 5, S. 1500342, 2016.
- [21] B. A. Gregg und M. C. Hanna, “Comparing Organic to Inorganic Photovoltaic Cells: Theory, Experiment, and Simulation” *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 6, S. 3605–3614, 2003.
- [22] B. A. Gregg, “Excitonic Solar Cells” *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, No. 20, S. 4688–4698, 2003.
- [23] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *Polymer Solar Cells*, In: *Photoresponsive Polymers II - Adv. Polym. Sci.*, Kap. 1, Vol. 214, S. 1–86. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.
- [24] L. J. A. Koster, S. E. Shaheen, und J. C. Hummelen, “Pathways to a New Efficiency Regime for Organic Solar Cells” *Adv. Energy Mater.*, Vol. 2, No. 10, S. 1246–1253, 2012.

-
- [25] L. T. Dou, J. B. You, Z. R. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street, and Y. Yang, “25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research” *Adv. Mater.*, Vol. 25, No. 46, S. 6642–6671, 2013.
- [26] P. Müller-Buschbaum, *Probing Organic Solar Cells with Grazing Incidence Scattering Techniques*, In: *Synchrotron Radiation in Materials Science*, Kap. 7, S. 191–238. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.
- [27] H. Lee, C. Park, D. H. Sin, J. H. Park, and K. Cho, “Recent Advances in Morphology Optimization for Organic Photovoltaics” *Adv. Mater.*, Vol. 30, No. 34, S. e1800453, 2018.
- [28] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, and T.-Q. Nguyen, “Exciton Diffusion in Organic Semiconductors” *Energy Environ. Sci.*, Vol. 8, No. 7, S. 1867–1888, 2015.
- [29] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, and K. Lee, “Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization” *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 36, S. 7821–7861, 2016.
- [30] F. Zhao, C. Wang, and X. Zhan, “Morphology Control in Organic Solar Cells” *Adv. Energy Mater.*, Vol. 8, No. 28, S. 1703147, 2018.
- [31] O. Inganäs, “Organic Photovoltaics over Three Decades” *Adv. Mater.*, Vol. 30, No. 35, S. e1800388, 2018.
- [32] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C. C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang, “A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency” *Nat. Commun.*, Vol. 4, S. 1446–1455, 2013.
- [33] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H. L. Yip, Y. Cao, and Y. Chen, “Organic and Solution-Processed Tandem Solar Cells with 17.3% Efficiency” *Science*, Vol. 361, No. 6407, S. 1094–1098, 2018.
- [34] E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci, “Temperature Dependence for the Photovoltaic Device Parameters of Polymer-Fullerene Solar Cells Under Operating Conditions” *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 10, S. 5343–5350, 2001.
- [35] M. Koehl, M. Heck, S. Wiesmeier, and J. Wirth, “Modeling of the Nominal Operating Cell Temperature Based on Outdoor Weathering” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 95, No. 7, S. 1638–1646, 2011.
- [36] Y. Zhang, I. D. W. Samuel, T. Wang, and D. G. Lidzey, “Current Status of Outdoor Lifetime Testing of Organic Photovoltaics” *Adv. Sci.*, Vol. 5, No. 8, S. 1800434, 2018.
- [37] C. Müller, “On the Glass Transition of Polymer Semiconductors and Its Impact on Polymer Solar Cell Stability” *Chem. Mater.*, Vol. 27, No. 8, S. 2740–2754, 2015.

- [38] W. R. Mateker und M. D. McGehee, “Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics” *Adv. Mater.*, Vol. 29, No. 10, S. 1603940, 2017.
- [39] F. S. Bates und G. H. Fredrickson, “Block Copolymers - Designer Soft Materials” *Phys. Today*, Vol. 52, No. 2, S. 32–38, 1999.
- [40] R. H. Lohwasser, G. Gupta, P. Kohn, M. Sommer, A. S. Lang, T. Thurn-Albrecht, und M. Thelakkat, “Phase Separation in the Melt and Confined Crystallization as the Key to Well-Ordered Microphase Separated Donor-Acceptor Block Copolymers” *Macromolecules*, Vol. 46, No. 11, S. 4403–4410, 2013.
- [41] G. K. Gupta, *Structural Investigations on Semiconducting Donor-Acceptor Block Copolymers and Related Model Systems for Organic Photovoltaics*, Dissertation: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014.
- [42] G. Gupta, C. R. Singh, R. H. Lohwasser, M. Himmerlich, S. Krischok, P. Müller-Buschbaum, M. Thelakkat, H. Hoppe, und T. Thurn-Albrecht, “Morphology, Crystal Structure and Charge Transport in Donor-Acceptor Block Copolymer Thin Films” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, No. 23, S. 12309–12318, 2015.
- [43] M. Hufnagel, M. A. Muth, J. C. Brendel, und M. Thelakkat, “Fullerene-Grafted Copolymers Exhibiting High Electron Mobility Without Nanocrystal Formation” *Macromolecules*, Vol. 47, No. 7, S. 2324–2332, 2014.
- [44] M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, und M. Thelakkat, “Donor-Acceptor Block Copolymers Carrying Pendant PC71BM Fullerenes with an Ordered Nanoscale Morphology” *Polym. Chem.*, Vol. 6, No. 5, S. 813–826, 2015.
- [45] M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, und M. Thelakkat, “Influence of Fullerene Grafting Density on Structure, Dynamics, and Charge Transport in P3HT-b-PPC61BM Block Copolymers” *Macromolecules*, Vol. 49, No. 5, S. 1637–1647, 2016.
- [46] M. Hufnagel, *Fullerene-Grafted Polymers and Block Copolymers: Design, Structure Formation and Charge Transport*, Dissertation: Universität Bayreuth, 2016.
- [47] D. Heinrich, M. Hufnagel, C. R. Singh, M. Fischer, S. Alam, H. Hoppe, T. Thurn-Albrecht, und M. Thelakkat, *Nanoscale Morphology From Donor-Acceptor Block Copolymers: Formation and Functions*, In: *Elementary Processes in Organic Photovoltaics - Adv. Polym. Sci.*, Kap. 7, Vol. 272, S. 157–191. Springer International Publishing, 2017.
- [48] C. D. Heinrich, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht, und M. Thelakkat, “Modular Synthesis and Structure Analysis of P3HT-b-PPBI Donor-Acceptor Diblock Copolymers” *Macromolecules*, Vol. 51, No. 18, S. 7044–7051, 2018.

- [49] C. D. Heinrich, *Semiconducting Block and Brush Copolymers via CuAAC Click Chemistry*, Dissertation: Universität Bayreuth, 2018.
- [50] G. Strobl, *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 3rd ed. Berlin: Springer, 2007.
- [51] G. Reiter und J. U. Sommer, *Polymer Crystallization : Observations, Concepts and Interpretations*. Berlin Heidelberg: Springer, 2003.
- [52] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers: Vol. 2 Kinetics and Mechanisms*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004.
- [53] J. Balko, *Strukturbildung und Kristallinität von Poly(3-Hexylthiophen) im Volumen und in dünnen Filmen*, Dissertation: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015.
- [54] G. Vertogen und W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Berlin: Springer, 1988.
- [55] P. G. de Gennes und J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1998.
- [56] A. Ciferri, *Liquid Crystallinity in Polymerss: Principles and Fundamental Properties*. New York: VCH, 1991.
- [57] A. M. Donald und A. H. Windle, *Liquid Crystalline Polymers*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992.
- [58] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*. Darmstadt: Steinkopff, 1994.
- [59] R. J. Bushby und O. R. Lozman, “Discotic Liquid Crystals 25 Years on” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 7, No. 5-6, S. 343–354, 2002.
- [60] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, und M. Tosoni, “Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics” *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 46, No. 26, S. 4832–4887, 2007.
- [61] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, und S. Laschat, “Discotic Liquid Crystals” *Chem. Rev.*, Vol. 116, No. 3, S. 1139–241, 2016.
- [62] S. Chen, P. Slatum, C. Wang, und L. Zang, “Self-Assembly of Perylene Imide Molecules into 1D Nanostructures: Methods, Morphologies, and Applications” *Chem. Rev.*, Vol. 115, No. 21, S. 11967–11998, 2015.
- [63] K. Goossens, K. Lava, C. W. Bielawski, und K. Binnemans, “Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials” *Chem. Rev.*, Vol. 116, No. 8, S. 4643–807, 2016.

- [64] V. Percec und A. Keller, “A Thermodynamic Interpretation of Polymer Molecular Weight Effect on the Phase Transitions of Main-Chain and Side-Chain Liquid-Crystal Polymers” *Macromolecules*, Vol. 23, No. 20, S. 4347–4350, 1990.
- [65] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [66] N. Hadjichristidis, S. Pispas, und G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003.
- [67] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 13th ed. Ithaca (USA): Cornell Univ. Press, 1986.
- [68] S. B. Darling, “Directing the Self-Assembly of Block Copolymers” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 32, No. 10, S. 1152–1204, 2007.
- [69] J. M. G. Swann und P. D. Topham, “Design and Application of Nanoscale Actuators Using Block-Copolymers” *Polymers*, Vol. 2, No. 4, S. 454–469, 2010.
- [70] A. J. Müller, V. Balsamo, und M. L. Arnal, *Nucleation and Crystallization in Diblock and Triblock Copolymers*, In: *Block Copolymers II - Adv. Polym. Sci.*, Kap. 1, Vol. 190, S. 1–63. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005.
- [71] B. Nandan, J. Y. Hsu, und H. L. Chen, “Crystallization Behavior of Crystalline-Amorphous Diblock Copolymers Consisting of a Rubbery Amorphous Block” *Polym. Rev.*, Vol. 46, No. 2, S. 143–172, 2006.
- [72] R. V. Castillo und A. J. Müller, “Crystallization and Morphology of Biodegradable or Biostable Single and Double Crystalline Block Copolymers” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 34, No. 6, S. 516–560, 2009.
- [73] W. N. He und J. T. Xu, “Crystallization Assisted Self-Assembly of Semicrystalline Block Copolymers” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 37, No. 10, S. 1350–1400, 2012.
- [74] S. Nakagawa, H. Marubayashi, und S. Nojima, “Crystallization of Polymer Chains Confined in Nanodomains” *Eur. Polym. J.*, Vol. 70, S. 262–275, 2015.
- [75] R. M. Michell und A. J. Müller, “Confined Crystallization of Polymeric Materials” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 54–55, S. 183–213, 2016.
- [76] R. M. Van Horn, M. R. Steffen, und D. O’Connor, “Recent Progress in Block Copolymer Crystallization” *Polymer Crystallization*, Vol. 1, No. 4, S. e10039, 2018.
- [77] R. J. Roe, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. New York: Oxford Univ. Press, 2000.
- [78] A. Guinier und P. Lorrain, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. New York: Dover Publ., 1994.

- [79] J. Als-Nielsen und D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*. New York: Wiley, 2001.
- [80] W. H. de Jeu, *Basic X-Ray Scattering for Soft Matter*. Oxford: Oxford University Press, 2016.
- [81] P. Müller-Buschbaum, “The Active Layer Morphology of Organic Solar Cells Probed with Grazing Incidence Scattering Techniques” *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 46, S. 7692–7709, 2014.
- [82] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Research*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999.
- [83] V. Holý, U. Pietsch, und T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films and Multilayers*. Berlin: Springer, 1999.
- [84] U. Pietsch, V. Holý, und T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films and Lateral Nanostructures*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.
- [85] P. Müller-Buschbaum, *Structure Determination in Thin Film Geometry Using Grazing Incidence Small-Angle Scattering*, In: *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, Kap. 2, S. 17–46. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.
- [86] G. Renaud, R. Lazzari, und F. Leroy, “Probing Surface and Interface Morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering” *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 64, No. 8, S. 255–380, 2009.
- [87] P. Müller-Buschbaum, *A Basic Introduction to Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering*, In: *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, Kap. 3, S. 61–89. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009.
- [88] Y. Yoneda, “Anomalous Surface Reflection of X Rays” *Phys. Rev.*, Vol. 131, No. 5, S. 2010–2013, 1963.
- [89] J. Wang, M. J. Bedzyk, T. L. Penner, und M. Caffrey, “Structural Studies of Membranes and Surface Layers up to 1,000 Å Thick Using X-Ray Standing Waves” *Nature*, Vol. 354, No. 6352, S. 377–380, 1991.
- [90] Z. Jiang, D. R. Lee, S. Narayanan, J. Wang, und S. K. Sinha, “Waveguide-Enhanced Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering of Buried Nanostructures in Thin Films” *Phys. Rev. B*, Vol. 84, No. 7, S. 075401–075440, 2011.
- [91] Y. Li, R. Beck, T. Huang, M. C. Choi, und M. Divinagracia, “Scatterless Hybrid Metal–Single-Crystal Slit for Small-Angle X-Ray Scattering and High-Resolution X-Ray Diffraction” *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 41, No. 6, S. 1134–1139, 2008.

- [92] M. Koch, *Umbau und Einrichtung der Mikrofokusanlage für Röntgenstreuung in Reflexionsgeometrie an dünnen Filmen sowie erste Messungen an dünnen P[VDF-co-TrFE]-Filmen*, Masterarbeit: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2018.
- [93] L. Sawyer und D. T. Grubb, *Polymer Microscopy*, 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1996.
- [94] S. J. Cowling, *Optical Microscopy Studies of Liquid Crystals*, In: *Handbook of Liquid Crystals*, Kap. 9, S. 1–38, 2014.
- [95] G. H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.
- [96] G. H. Michler und W. Lebek, *Ultramikrotomie in der Materialforschung*. München: Hanser, 2004.
- [97] D. B. Williams und C. B. Carter, *Amplitude Contrast*, In: *Transmission Electron Microscopy*, Kap. 22, S. 371–388. Boston: Springer, 2009.
- [98] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Renningen-Malmsheim: expert-Verlag, 1994.
- [99] G. Binnig, C. F. Quate, und C. Gerber, “Atomic Force Microscope” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, No. 9, S. 930–933, 1986.
- [100] P. Eaton und P. West, *Atomic Force Microscopy*. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [101] T. Henze, *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Dünne Epitaktisch Kristallisierten Filmen des Polyethylens*, Dissertation: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [102] J. Shi, Y. Hu, S. Hu, J. Ma, und S. C., “Method and Apparatus of Using Peak Force Tapping Mode to Measure Physical Properties of a Sample” *BRUKER NANO, INC.*, Patentnummer: US20120131702A1, 2012.
- [103] G. W. Höhne, W. Hemminger, und H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996.
- [104] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005.
- [105] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, und P. Trawiel, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2nd ed. München: Hanser, 2003.
- [106] H. Sirringhaus, “25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon” *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 9, S. 1319–1335, 2014.

- [107] H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus, und V. Podzorov, "Critical Assessment of Charge Mobility Extraction in FETs" *Nat. Mater.*, Vol. 17, No. 1, S. 2–7, 2017.
- [108] G. Hadziioannou und G. G. Malliaras, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering Vol. 1.* Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [109] G. Hadziioannou und G. G. Malliaras, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering Vol. 2.* Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [110] J. Zaumseil und H. Sirringhaus, "Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors" *Chem. Rev.*, Vol. 107, No. 4, S. 1296–1323, 2007.
- [111] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, und G. R. Hutchison, "Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform" *J. Cheminf.*, Vol. 4, S. 17, 2012.
- [112] W. Humphrey, A. Dalke, und K. Schulten, "VMD: Visual Molecular Dynamics" *J. Mol. Graphics*, Vol. 14, No. 1, S. 33–38, 1996.
- [113] A. S. Lang und M. Thelakkat, "Modular Synthesis of Poly(Perylene Bisimides) Using Click Chemistry: A Comparative Study" *Polym. Chem.*, Vol. 2, No. 10, S. 2213–2221, 2011.
- [114] A. S. Lang, *Semiconductor Polymer Architectures Using Click Chemistry and Controlled Radical Polymerization*, Dissertation: Universität Bayreuth, 2011.
- [115] M. T. Dang, L. Hirsch, und G. Wantz, "P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research" *Adv. Mater.*, Vol. 23, No. 31, S. 3597–3602, 2011.
- [116] Z. Zhang, M. Liao, H. Lou, Y. Hu, X. Sun, und H. Peng, "Conjugated Polymers for Flexible Energy Harvesting and Storage" *Adv. Mater.*, Vol. 30, No. 13, S. 17042611–170 426 119, 2018.
- [117] M. Sommer, S. Huettner, und M. Thelakkat, "Donor-Acceptor Block Copolymers for Photovoltaic Applications" *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, No. 48, S. 10 788–10 797, 2010.
- [118] P. D. Topham, A. J. Parnell, und R. C. Hiorns, "Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology" *J. Polym. Sci. B*, Vol. 49, No. 16, S. 1131–1156, 2011.
- [119] S. B. Darling, "Block Copolymers for Photovoltaics" *Energy Environ. Sci.*, Vol. 2, No. 12, S. 1266–1273, 2009.
- [120] A. Yassar, L. Miazza, R. Gironda, und G. Horowitz, "Rod-Coil and All-Conjugated Block Copolymers for Photovoltaic Applications" *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 38, No. 5, S. 791–844, 2013.

- [121] P. Kohn, Z. Rong, K. H. Scherer, A. Sepe, M. Sommer, P. Müller-Buschbaum, R. H. Friend, U. Steiner, und S. Hüttner, “Crystallization-Induced 10-nm Structure Formation in P3HT/PCBM Blends” *Macromolecules*, Vol. 46, No. 10, S. 4002–4013, 2013.
- [122] G. Bernardo, N. Deb, S. M. King, und D. G. Bucknall, “Phase Behavior of Blends of PCBM with Amorphous Polymers with Different Aromaticity” *J. Polym. Sci. B*, Vol. 54, No. 10, S. 994–1001, 2016.
- [123] A. Matsumoto, S. Tanaka, und T. Otsu, “Synthesis and Characterization of Poly(1-Adamantyl Methacrylate): Effects of the Adamantyl Group on Radical Polymerization Kinetics and Thermal Properties of the Polymer” *Macromolecules*, Vol. 24, No. 14, S. 4017–4024, 1991.
- [124] J. V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski, und K. Pielichowski, “Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, No. 9, S. 1297–1353, 2003.
- [125] C. J. Hawker, “A Simple and Versatile Method for the Synthesis of C60 Copolymers” *Macromolecules*, Vol. 27, No. 17, S. 4836–4837, 1994.
- [126] L. Perrin, A. Nourdine, E. Planes, C. Carrot, N. Alberola, und L. Flandin, “Fullerene-Based Processable Polymers as Plausible Acceptors in Photovoltaic Applications” *J. Polym. Sci. B*, Vol. 51, No. 4, S. 291–302, 2013.
- [127] M. Casalegno, S. Zanardi, F. Frigerio, R. Po, C. Carbonera, G. Marra, T. Nicolini, G. Raos, und S. V. Meille, “Solvent-Free Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) from Clathrates: Insights for Organic Photovoltaics from Crystal Structures and Molecular Dynamics” *Chem. Commun.*, Vol. 49, No. 40, S. 4525–4527, 2013.
- [128] C. R. Singh, G. Gupta, R. Lohwasser, S. Engmann, J. Balko, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, und H. Hoppe, “Correlation of Charge Transport with Structural Order in Highly Ordered Melt-Crystallized Poly(3-hexylthiophene) Thin Films” *J. Polym. Sci. B*, Vol. 51, No. 12, S. 943–951, 2013.
- [129] J. F. Chang, B. Q. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, und H. Sirringhaus, “Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents” *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 23, S. 4772–4776, 2004.
- [130] R. X. Xie, Y. Lee, M. P. Aplan, N. J. Caggiano, C. Müller, R. H. Colby, und E. D. Gomez, “Glass Transition Temperature of Conjugated Polymers by Oscillatory Shear Rheometry” *Macromolecules*, Vol. 50, No. 13, S. 5146–5154, 2017.
- [131] T. G. Fox, “Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System” *Bulletin of the American Physical Society*, Vol. 1, S. 123–132, 1956.

- [132] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, und A. Vassilikou-Dova, "Prediction of Glass Transition Temperatures: Binary Blends and Copolymers" *Mater. Lett.*, Vol. 62, No. 17, S. 3152–3155, 2008.
- [133] S. M. Mai, J. P. A. Fairclough, I. W. Hamley, M. W. Matsen, R. C. Denny, B. X. Liao, C. Booth, und A. J. Ryan, "Order-Disorder Transition in Poly(Oxyethylene)-Poly(Oxybutylene) Diblock Copolymers" *Macromolecules*, Vol. 29, No. 19, S. 6212–6221, 1996.
- [134] I. W. Hamley und V. Castelletto, "Small-Angle Scattering of Block Copolymers in the Melt, Solution and Crystal States" *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 29, No. 9, S. 909–948, 2004.
- [135] B. Stühn, "The Relation Between the Microphase Separation Transition and the Glass Transition in Diblock Copolymers" *J. Polym. Sci. B*, Vol. 30, No. 9, S. 1013–1019, 1992.
- [136] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, und R. A. J. Janssen, "Efficient Methano[70]Fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells" *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 42, No. 29, S. 3371–3375, 2003.
- [137] R. A. Segalman, B. McCulloch, S. Kirmayer, und J. J. Urban, "Block Copolymers for Organic Optoelectronics" *Macromolecules*, Vol. 42, No. 23, S. 9205–9216, 2009.
- [138] V. D. Mitchell und D. J. Jones, "Advances Toward the Effective Use of Block Copolymers as Organic Photovoltaic Active Layers" *Polym. Chem.*, Vol. 9, No. 7, S. 795–814, 2018.
- [139] X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, und S. R. Marder, "A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-Polymer Solar Cells" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, No. 23, S. 7246–7247, 2007.
- [140] J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, G. D. Sharma, P. Balraju, und M. S. Roy, "A Novel Alternating Phenylenevinylene Copolymer with Perylene Bisimide Units: Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Photovoltaic Properties" *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 18, S. 7904–7912, 2009.
- [141] Y. Guo, Y. Li, O. Awartani, H. Han, J. Zhao, H. Ade, H. Yan, und D. Zhao, "Improved Performance of All-Polymer Solar Cells Enabled by Naphthodiperylenetetraimide-Based Polymer Acceptor" *Adv. Mater.*, Vol. 29, No. 26, S. 17 003 091–17 003 096, 2017.
- [142] M. Liu, J. Yang, Y. Yin, Y. Zhang, E. Zhou, F. Guo, und L. Zhao, "Novel Perylene Diimide-Based Polymers with Electron-Deficient Segments as the Comonomer for Efficient All-Polymer Solar Cells" *J. Mater. Chem. A*, Vol. 6, No. 2, S. 414–422, 2018.

- [143] S. Hüttner, M. Sommer, und M. Thelakkat, “N-Type Organic Field Effect Transistors from Perylene Bisimide Block Copolymers and Homopolymers” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, No. 9, S. 0933021–0933023, 2008.
- [144] C. E. Finlayson, R. H. Friend, M. B. J. Otten, E. Schwartz, J. J. L. M. Cornelissen, R. L. M. Nolte, A. E. Rowan, P. Samori, V. Palermo, A. Liscio, K. Peneva, K. Müllen, S. Trapani, und D. Beljonne, “Electronic Transport Properties or Ensembles of Perylene-Substituted Poly-Isocyanopeptide Arrays” *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 18, No. 24, S. 3947–3955, 2008.
- [145] P. Kohn, L. Ghazaryan, G. Gupta, M. Sommer, A. Wicklein, M. Thelakkat, und T. Thurn-Albrecht, “Thermotropic Behavior, Packing, and Thin Film Structure of an Electron Accepting Side-Chain Polymer” *Macromolecules*, Vol. 45, No. 14, S. 5676–5683, 2012.
- [146] R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. da Silva Filho, J. L. Bredas, L. L. Miller, K. R. Mann, und C. D. Frisbie, “Organic Thin Film Transistors Based on N-Alkyl Perylene Diimides: Charge Transport Kinetics as a Function of Gate Voltage and Temperature” *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 50, S. 19281–19292, 2004.
- [147] J. Li, F. Dierschke, J. Wu, A. C. Grimsdale, und K. Müllen, “Poly(2,7-Carbazole) and Perylene Tetracarboxydiimide: A Promising Donor/Acceptor Pair for Polymer Solar Cells” *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, No. 1, S. 96–100, 2006.
- [148] A. S. Lang, M. A. Muth, C. D. Heinrich, M. Carassco-Orozco, und M. Thelakkat, “Pendant Perylene Polymers with High Electron Mobility” *J. Polym. Sci. B*, Vol. 51, No. 20, S. 1480–1486, 2013.
- [149] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, und A. J. Heeger, “X-Ray Structural Studies of Poly(3-alkylthiophenes) - An Example of an Inverse Comb” *Macromolecules*, Vol. 25, No. 17, S. 4364–4372, 1992.
- [150] F. P. V. Koch, J. Rivnay, S. Foster, C. Müller, J. M. Downing, E. Buchaca-Domingo, P. Westacott, L. Y. Yu, M. J. Yuan, M. Baklar, Z. P. Fei, C. Luscombe *et al.*, “The Impact of Molecular Weight on Microstructure and Charge Transport in Semicrystalline Polymer Semiconductors - Poly(3-Hexylthiophene), a Model Study” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 38, No. 12, S. 1978–1989, 2013.
- [151] Y. Tao, B. McCulloch, S. Kim, und R. A. Segalman, “The Relationship Between Morphology and Performance of Donor-Acceptor Rod-Coil Block Copolymer Solar Cells” *Soft Matter*, Vol. 5, No. 21, S. 4219–4230, 2009.
- [152] S. H. Kim, M. J. Misner, und T. P. Russell, “Controlling Orientation and Order in Block Copolymer Thin Films” *Adv. Mater.*, Vol. 20, No. 24, S. 4851–4856, 2008.

- [153] B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K. W. Kim, T. Chang, und M. Ree, "Structural Analysis of Block Copolymer Thin Films with Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering" *Macromolecules*, Vol. 38, No. 10, S. 4311–4323, 2005.
- [154] J. A. Faucher, J. V. Koleske, E. R. Santee, J. J. Stratta, und C. W. Wilson, "Glass Transitions of Ethylene Oxide Polymers" *J. Appl. Phys.*, Vol. 37, No. 11, S. 3962–3964, 1966.
- [155] F. Nolde, W. Pisula, S. Muller, C. Kohl, und K. Mullen, "Synthesis and Self-Organization of Core-Extended Perylene Tetracarboxdiimides with Branched Alkyl Substituents" *Chem. Mater.*, Vol. 18, No. 16, S. 3715–3725, 2006.
- [156] A. Wicklein, A. Lang, M. Muth, und M. Thelakkat, "Swallow-Tail Substituted Liquid Crystalline Perylene Bisimides: Synthesis and Thermotropic Properties" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131, No. 40, S. 14 442–14 453, 2009.
- [157] S. Singh, *Physical Properties of Liquid Crystals*, In: *Liquid Crystals: Fundamentals*, Kap. 3, S. 57–91. New Jersey, London, Singapore, Hong Kong: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2002.
- [158] B. L. Bai, C. X. Zhao, H. T. Wang, X. Ran, D. Wang, und M. Li, "Columnar Mesophase from Non-Symmetrical Tapered Hydrazide Derivatives" *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 133, No. 1, S. 232–238, 2012.
- [159] Z. S. Wang, Y. Lan, K. L. Zhong, Y. R. Liang, T. Chen, und L. Y. Jin, "Liquid Crystalline Assembly of Coil-Rod-Coil Molecules with Lateral Methyl Groups into 3-D Hexagonal and Tetragonal Assemblies" *Int. J. Mol. Sci.*, Vol. 15, No. 4, S. 5634–5648, 2014.
- [160] S. K. Prasad, D. S. S. Rao, S. Chandrasekhar, und S. Kumar, "X-Ray Studies on the Columnar Structures of Discotic Liquid Crystals" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 396, No. 1, S. 121–139, 2003.
- [161] K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, und J. H. Wendorff, "Charge Transfer Induced Nematic Columnar Phase in Low Molecular Weight Disc-Like Systems [1]" *Liq. Cryst.*, Vol. 10, No. 2, S. 147–159, 1991.
- [162] H. K. Bisoyi und S. Kumar, "Discotic Nematic Liquid Crystals: Science and Technology" *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 39, No. 1, S. 264–285, 2010.
- [163] B. K. Cho und S. H. Kim, "Supramolecular Transformation from Ordered Columnar to Disordered Columnar to Tetragonal Micellar Structures in Clicked Dodeca-Alkylated Discotic Triphenylene Liquid Crystals" *Soft Matter*, Vol. 10, No. 4, S. 553–559, 2014.
- [164] E. Fontes, P. A. Heiney, und W. H. deJeu, "Liquid-Crystalline and Helical Order in a Discotic Mesophase" *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, No. 10, S. 1202–1205, 1988.

- [165] V. Percec, E. Aqad, M. Peterca, M. R. Imam, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, V. S. Balagurusamy, P. C. Ewbank, F. Wurthner, und P. A. Heiney, “Self-Assembly of Semifluorinated Minidendrons Attached to Electron-Acceptor Groups Into Pyramidal Columns” *Chemistry*, Vol. 13, No. 12, S. 3330–3345, 2007.
- [166] L. Aras und M. J. Richardson, “The Glass Transition Behaviour and Thermodynamic Properties of Amorphous Polystyrene” *Polymer*, Vol. 30, No. 12, S. 2246–2252, 1989.
- [167] R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F. P. V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney, und A. Salleo, “A General Relationship Between Disorder, Aggregation and Charge Transport in Conjugated Polymers” *Nat. Mater.*, Vol. 12, No. 11, S. 1038–1044, 2013.
- [168] S. Himmelberger und A. Salleo, “Engineering Semiconducting Polymers for Efficient Charge Transport” *MRS Commun.*, Vol. 5, No. 3, S. 383–395, 2015.
- [169] S. Y. Son, Y. Kim, J. Lee, G. Y. Lee, W. T. Park, Y. Y. Noh, C. E. Park, und T. Park, “High-Field-Effect Mobility of Low-Crystallinity Conjugated Polymers with Localized Aggregates” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 138, No. 26, S. 8096–8103, 2016.
- [170] M. Brinkmann und P. Rannou, “Effect of Molecular Weight on the Structure and Morphology of Oriented Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Grown by Directional Epitaxial Solidification” *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 17, No. 1, S. 101–108, 2007.
- [171] N. Kayunkid, S. Uttiya, und M. Brinkmann, “Structural Model of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Obtained by Electron Diffraction Analysis” *Macromolecules*, Vol. 43, No. 11, S. 4961–4967, 2010.
- [172] A. K. Löhmann, T. Henze, und T. Thurn-Albrecht, “Direct Observation of Prefreezing at the Interface Melt-Solid in Polymer Crystallization” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 111, No. 49, S. 17368–17372, 2014.
- [173] O. Dolynchuk, M. Tariq, und T. Thurn-Albrecht, “Phenomenological Theory of First-Order Prefreezing” *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 10, No. 8, S. 1942–1946, 2019.
- [174] J. C. Wittmann und B. Lotz, “Epitaxial Crystallization of Polymers on Organic and Polymeric Substrates” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 15, No. 6, S. 909–948, 1990.
- [175] M. Brinkmann, L. Hartmann, N. Kayunkid, und D. Djurado, *Understanding the Structure and Crystallization of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) From the Perspective of Epitaxy*, In: *P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices - Adv. Polym. Sci.*, Kap. 3, Vol. 265, S. 83–106. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.

- [176] C. De Rosa, C. Park, B. Lotz, J. C. Wittmann, L. J. Fetters, und E. L. Thomas, "Control of Molecular and Microdomain Orientation in a Semicrystalline Block Copolymer Thin Film by Epitaxy" *Macromolecules*, Vol. 33, No. 13, S. 4871–4876, 2000.
- [177] S. Sakurai, "Progress in Control of Microdomain Orientation in Block Copolymers - Efficiencies of Various External Fields" *Polymer*, Vol. 49, No. 12, S. 2781–2796, 2008.
- [178] M. Gopinadhan, P. W. Majewski, und C. O. Osuji, "Facile Alignment of Amorphous Poly(ethylene oxide) Microdomains in a Liquid Crystalline Block Copolymer Using Magnetic Fields: Toward Ordered Electrolyte Membranes" *Macromolecules*, Vol. 43, No. 7, S. 3286–3293, 2010.
- [179] H. Tran, M. Gopinadhan, P. W. Majewski, R. Shade, V. Steffes, C. Osuji, und L. M. Campos, "Monoliths of Semiconducting Block Copolymers by Magnetic Alignment" *ACS Nano*, Vol. 7, No. 6, S. 5514–5521, 2013.
- [180] S. R. Scully und M. D. McGehee, *Physics and Materials Issues of Organic Photovoltaics*, In: *Flexible Electronics*, Kap. 11, S. 329–371. Springer US, 2009.
- [181] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, und W. M. Skiff, "UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, No. 25, S. 10 024–10 035, 1992.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der im beigefügten Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Halle (Saale), 18. Dezember 2019

Ort, Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Matthias Fischer
Geburtsdatum: 3. November 1988
Geburtsort: Schönebeck (Elbe)
Geschlecht: männlich
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

seit 01/2013	Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Fachgruppe Experimentelle Polymerphysik unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
10/2010-11/2012	Studium der Physik (<i>Master of Science</i>) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Masterarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Roggendorf Thema: „Untersuchung der Morphologie von Miniaturprüfkörpern aus Polyethylenmaterialien im Oberflächennahbereich mit nanoskopischen Abbildungsverfahren“
10/2007 -10/2010	Studium der Physik (<i>Bachelor of Science</i>) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Bachelorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. G. Michler Thema: „Analyse des mechanischen Verhaltens von Miniaturprüf- körpern aus Polyethylen-Kohlenstoffnanoröhrchen-Compositen unter Zugbelastung“
2001-2007	Markgraf-Albrecht-Gymnasium in Osterburg (<i>Abitur</i>)

Es liegen keine Vorstrafen vor und es sind keinerlei Ermittlungsverfahren eingeleitet.

Halle (Saale), 18. Dezember 2019

Ort, Datum

Unterschrift

Publikationsliste

- [9*] M. Fischer, C. D. Heinrich, M. Thelakkat und T. Thurn-Albrecht, „Impact of Molecular Dynamics on the Ordering of Side-Chain Liquid Crystalline Polymers“ *in Vorbereitung*.
- [8] O. Dolynchuk, P. Schmode, M. Fischer, M. Thelakkat und T. Thurn-Albrecht, „Favored Face-on Crystal Orientation in Thin Films of Poly(3-(6-bromohexyl)-thiophene) on Graphene as a Result of Modified Interfacial Interactions“ *in Vorbereitung*.
- [7*] C. D. Heinrich[†], M. Fischer[†], T. Thurn-Albrecht und M. Thelakkat, „Modular Synthesis and Structure Analysis of P3HT-*b*-PPBI Donor–Acceptor Diblock Copolymers“ *Macromolecules*, Vol. 51, No. 18, S. 7044-7051, 2018.
- [6] S. Chen, T. Yan, M. Fischer, A. Mordvinkin, K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht und W. H. Binder, „Opposing Phase-Segregation and Hydrogen-Bonding Forces in Supramolecular Polymers“ *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 56, No. 42, S. 13016-13020, 2017.
- [5] D. Heinrich, M. Hufnagel, C. R. Singh, M. Fischer, S. Alam, H. Hoppe, T. Thurn-Albrecht und M. Thelakkat, „Nanoscale Morphology from Donor-Acceptor Block Copolymers: Formation and Functions“, In: *Elementary Processes in Organic Photovoltaics - Adv. Polym. Sci.*, Vol. 272, Kap. 7, S. 157-191, Springer, 2017.
- [4*] M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht und M. Thelakkat, „Influence of Fullerene Grafting Density on Structure, Dynamics, and Charge Transport in P3HT-*b*-PPC₆₁BM Block Copolymers“ *Macromolecules*, Vol. 49, No. 5, S. 1637-1647, 2016.
- [3] M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thurn-Albrecht und M. Thelakkat, „Donor–Acceptor Block Copolymers Carrying Pendant PC₇₁BM Fullerenes with an Ordered Nanoscale Morphology“ *Polym. Chem.*, Vol. 6, No. 5, S. 813-826, 2015.
- [2] H. Roggendorf, M. Fischer, R. Roth und R. Godehardt, „Influence of Temperature and Water Vapour Pressure on Drying Kinetics and Colloidal Microstructure of Dried Sodium Water Glass“ *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 5, No. 1, S. 72-82, 2015.
- [1] I. Stolte, M. Fischer, R. Roth, S. Borreck und R. Androsch, „Morphology of Form I' Crystals of Polybutene-1 Formed on Melt-Crystallization“ *Polymer*, Vol. 63, S. 30-33, 2015.

* Ergebnisse dieser Veröffentlichungen werden in Teilen in der vorliegen Doktorarbeit verwendet.

[†] Die Autoren erklären eine geteilte Erstautorschaft.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht möchte ich für seine wissenschaftliche Betreuung dieser Doktorarbeit danken. Insbesondere seine ständige Gesprächsbereitschaft, die vielen intensiven Diskussionen, sowie die zahlreichen Ideen und Denkansätze waren für diese Arbeit von unschätzbarem Wert. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeiten bedanken, meine Ergebnisse auf verschiedenen nationalen und internationalen Konferenzen vorzustellen sowie für die Gelegenheit Studenten in verschiedenen Praktika und Abschlussarbeiten betreuen zu können. Vielen Dank für die vielen prägenden Erfahrungen!

Ein spezieller Dank gilt auch meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. Mukundan Thelakkat, Martin Hufnagel und Christian David Heinrich von der Universität Bayreuth für die Synthese, die chemische Charakterisierung und die Bereitstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien. Die regelmäßigen Treffen und Diskussionen waren eine unglaubliche Bereicherung für meine Arbeit.

Für die Finanzierung der Doktorarbeit möchte ich mich bei dem DFG-Schwerpunktprogramm 1355 (SPP 1355; „Elementarprozesse der Organischen Photovoltaik“), dem DFG-Sonderforschungsbereich SFB-TRR 102 („Polymere unter Zwangsbedingungen“) und der Martin-Luther-Universität bedanken.

Des Weiteren möchte ich allen Mitgliedern aus der Fachgruppe „Experimentelle Polymerphysik“ für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und Diskussionsfreude bedanken. Besonders hervorheben möchte ich dabei Gaurav Kumar Gupta für seine Hilfe beim Einstieg in das Thema am Anfang meiner Doktorarbeit und die Einführung in die Gerätetechnik. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Masteranden Martin Michael Koch bedanken, welcher mit seiner Arbeit einen wertvollen Beitrag zu unserem Verständnis des Mikrofokusinstruments und der Röntgenstreuung unter streifendem Einfall geleistet hat. Ein besonderer Dank gilt auch Katrin Herfurt für die Durchführung von DSC-Messungen sowie Klaus Schröter, welcher mir mit seinem reichen Erfahrungsschatz eine unschätzbare Hilfe – insbesondere bei den vielen, vielen Reparaturen der Drehanode – war. Auch möchte ich mich bei Aline Leuchtenberger und Tina Bourguignon herzlich bedanken, welche mir bei allen verwaltungstechnischen und administrativen Angelegenheiten stets behilflich waren.

Für die Betreuung während der Synchrotronmessungen an den Beamlines ID10 und BM26B des ESRF gilt mein Dank Oleg Konovalov und Giuseppe Portale. Des Weiteren möchte ich mich bei Gaurav Kumar Gupta, Jens Balko, Martin Hufnagel, Christian David Heinrich und Paul Reichstein für die spannende Zeit und die langen Nächte während unser gemeinsamen Synchrotronmessungen bedanken.

Für seine Betreuung als Mentor innerhalb des Graduiertenkollegs möchte ich Prof. Dr. Wolf Widdra danken. Die regelmäßigen Treffen und Gespräche haben mich oft zum Denken angeregt und mir neue Blickwinkel eröffnet. Zudem möchte ich Thomas Michael, Susanne Morgan und Beate Horn für ihre administrative und organisatorische Unterstützung im Rahmen des zum SFB-TRR 102 gehörigen Graduiertenkollegs danken. Dank ihrer Arbeit hatte ich die Gelegenheit an verschiedenen Soft-Skills-Kursen und wissenschaftlichen Workshops teilzunehmen und so mein Wissen zu erweitern.

Mein Dank gilt auch Herrn Schmetzdorf und Herrn Vinzelberg der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt sowie ihren Mitarbeitern für die Anfertigung verschiedener Bauteile, Gerätschaften und Probehalter sowie für ihre Unterstützung bei der Instandhaltung der Drehanode.

Meinen Kollegen und Freunden am Institut möchte ich für die vielen anregenden Gespräche, die Ideen sowie die interessanten Einblicke in ihre jeweiligen Forschungsgebiete danken. Besonders hervorheben möchte ich dabei Werner Lebeck und Reinhold Godehardt – die damaligen Betreuer meiner Bachelor- und Masterarbeit – sowie Robert Roth – meinem Laborpartner jener Zeit.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei Matthias Roos, meiner Mutter und meiner Freundin Eliane bedanken.

Ein großer Dank geht an meine Freundin Eliane, die mir insbesondere in der Zeit des Zusammenschreibens zur Seite gestanden und mich stets unterstützt hat. Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und speziell meiner Mutter dafür danken, dass sie mich mit großer Geduld bei meinem akademischen Ausbildungsweg begleitet und unterstützt haben. Vielen Dank!