

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

in der Wissenschaftsdisziplin "Experimentalphysik"



Korrelation von Struktur, optischen Eigenschaften und Ladungstransport in einem konjugierten Naphthalindiimid- Bithiophen Copolymer mit herausragender Elektronenmobilität

Robert Steyrleuthner

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

Potsdam, im Februar 2014

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2014/7141/>
URN <urn:nbn:de:kobv:517-opus-71413>
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-71413>

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Physikalischer Hintergrund	
2.1 Konjugation als Ursache der Bandlücke	10
2.2 Strukturbildung in Polymerfilmen	11
2.3 Einfluss der Struktur auf die elektronische Zustandsdichte	12
2.4 Welche Faktoren bestimmen den Ladungstransport?	13
2.5 Ladungsträger-Injektion	16
2.6 Photophysik konjugierter Polymere	17
3. Ladungstransport und Injektion in P(NDI2OD-T2)	
3.1 Einleitung	21
3.2 Methoden	21
3.2.1 Unipolare Proben	21
3.2.1 Time-of-flight	22
3.3 Ergebnisse	23
3.3.1 Elektronentransport in P(NDI2OD-T2)	23
3.3.2 Lochtransport in P(NDI2OD-T2)	29
3.4 Diskussion	30
4. Aggregation und optische Eigenschaften von P(NDI2OD-T2) in Lösung	
4.1 Einleitung	35
4.2 Methoden	35
4.2.1 Analytische Ultrazentrifugation	35
4.3 Ergebnisse	40
4.3.1 Absorption und Fluoreszenz von P(NDI2OD-T2) in Lösung	40
4.3.2 Quantenchemische Berechnungen (DFT)	43
4.3.3 NMR-Spektroskopie	46
4.3.4 Absorption und PL an P(NDI2OD-T2) Lösungsmittel-Mischungen	49
4.3.5 Analytische Ultrazentrifugation	54
4.4 Zusammenfassung	59
5. Struktur und optische Eigenschaften in P(NDI2OD-T2) Filmen	
5.1 Einleitung	61
5.2 Methoden	61
5.2.1 Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall (GIXD)	61
5.3 Ergebnisse	64
5.3.1 Aggregation in dünnen Filmen	64
5.3.2 Aggregatanteil und Störung der Aggregation	68
5.3.3 Orientierung der Ketten, Kristallitgröße und Fernordnung	71
5.4 Diskussion	76
6. Korrelation von P(NDI2OD-T2) Struktur und Ladungstransport	
6.1 Einleitung	80
6.2 Ergebnisse	80
6.3 Diskussion	82
7. Zusammenfassung	84
8. Literatur	86
9. Appendix	98
10. Experimentelle Methoden	101
11. Abkürzungsverzeichnis	108
12. Publikationen und Konferenzbeiträge	109
13. Danksagung	111

1. Einleitung

Das Verständnis über die Beziehung von chemischer Struktur und Funktion ist heute ein elementarer Forschungsschwerpunkt an der interdisziplinären Schnittstelle von Biologie, Chemie und Physik. Proteine können häufig eine Vielzahl verschiedener Konformationen annehmen, erfüllen jedoch nur in Wenigen ihre Aufgaben als Enzym in einer spezifischen biochemischen Reaktion. Ähnliche Fragestellungen ergeben sich auch für synthetische, konjugierte Makromoleküle, die in jüngster Zeit für Anwendungen in funktionellen Halbleiterbauteilen wie organischen Leuchtdioden (OLED), Feldeffekttransistoren (OFET) oder Solarzellen (OSC) entworfen werden (Abbildung 1.1).¹ Im Gegensatz zu Ihren etablierten anorganischen Verwandten besitzen organische Halbleiter neue, bemerkenswerte Materialeigenschaften, die sie für die grundlegende Forschung wie auch aktuelle technologische Entwicklung interessant werden lassen.

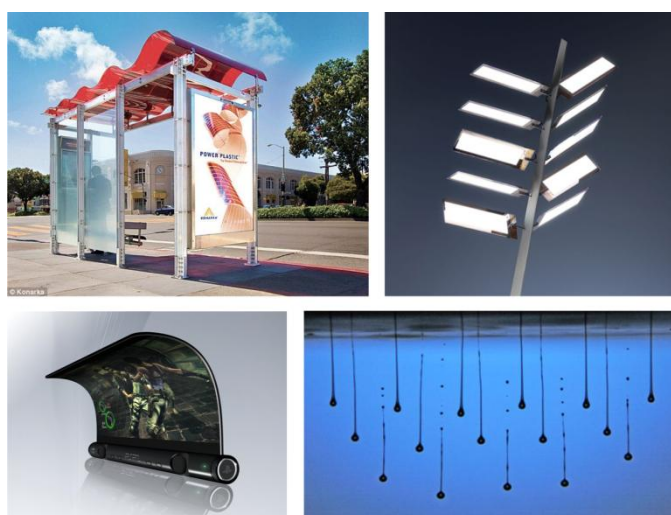


Abbildung 1.1 Technologische Prototypen oder Machbarkeitsstudien unter Verwendung organischer Halbleiter: a) Bushaltestelle mit geschwungenem Solardach [2] b) Weißlicht Raumbelichtung [3] c) Flexibler Bildschirm [4] d) Ink-Jet Druck konjugierter Polymere [5].

Der Komplexität der organischen Systeme und der Variation ihrer funktionellen Eigenschaften sind dabei praktisch nur durch die Synthese Grenzen gesetzt (Abbildung 1.2). Die Atome einzelner Polymerketten sind untereinander stark kovalent gebunden, besitzen jedoch bezüglich des Bindungswinkels je nach Bindungs-Hybridisierung konformative Freiheit. Im Festkörper führt die Vielzahl der möglichen Anordnungen und die schwache intermolekulare Wechselwirkung dazu, dass die Strukturbildung im Film hauptsächlich von der Organisation der Moleküle oder Polymerketten untereinander abhängt. Aus der Präparation ergeben sich somit meist Filme im Nichtgleichgewichts-Zustand, welcher sich insbesondere in der Abhängigkeit der

Mikrostruktur von den Präparationsbedingungen zeigt. Da die Morphologie gleichzeitig direkten Einfluss auf die elektronische Struktur der organischen Halbleiter hat, besteht die Herausforderung, die Struktur zu kontrollieren, zu charakterisieren, und Korrelationen mit der Leistungsfähigkeit des funktionellen Bauteils experimentell wie theoretisch zu verstehen.⁶⁻¹³

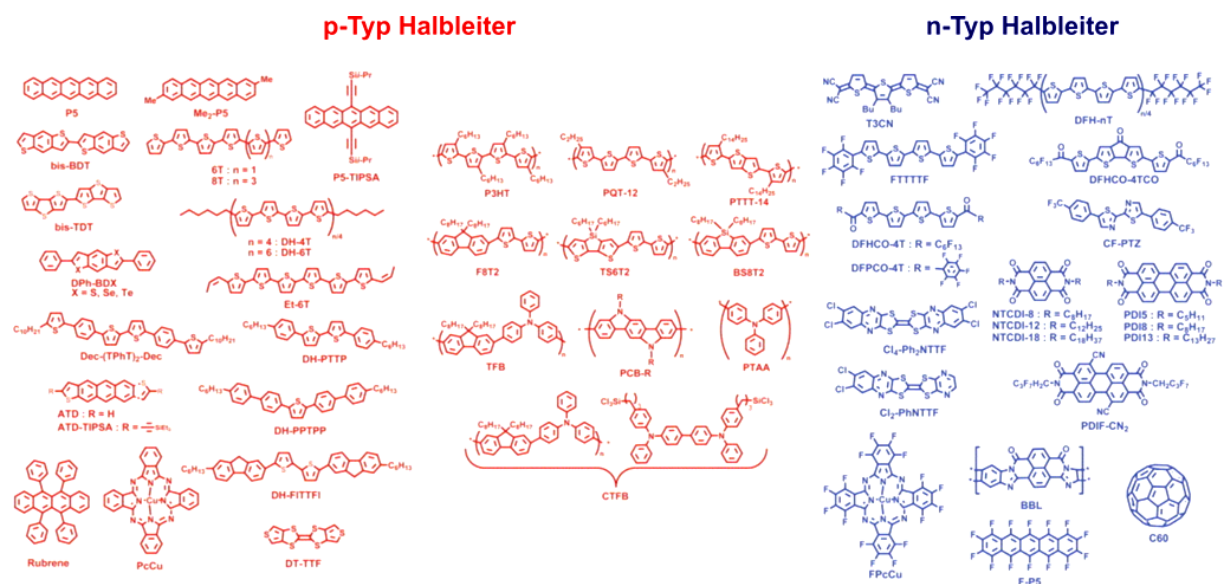


Abbildung 1.2 Verschiedene Beispiele konjugierter Moleküle und Polymere, welche derzeit im Fokus der organischen Halbleiter-Forschung stehen (entnommen aus [14]).

Eine charakteristische Eigenschaft vieler organischer Halbleiter ist der drastisch reduzierte Elektronentransport gegenüber dem Transport von Löchern.^{15,16} Bisher sind keine fundamentalen Gründe für diesen Unterschied in Homopolymeren bekannt.¹⁷ Als Ursache für den reduzierten Elektronentransport gilt jedoch häufig die Anwesenheit von Fallenzuständen im Halbleiter.^{16,18-20} De Leeuw et al. betrachteten typische konjugierte Systeme unter elektrochemischem Aspekt und leiteten für Materialien mit Elektronenaffinitäten kleiner ~ 4 eV eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Reaktion mit Sauerstoff und Wasser ab.²¹ Die Edukte solcher Reaktionen sind in der Literatur bereits als Elektronenfallen charakterisiert worden.²²⁻²⁵ Defekte können während der Synthese, Präparation oder der Messung (selbst in kontrolliert inerter Atmosphäre) entstehen und einer der Hauptgründe für das Auftreten des fallendominierten Elektronentransports in vielen organischen Halbleitern sein. Bezüglich der Stabilität der Materialien ist folglich die gezielte Synthese von organischen Halbleitern mit höherer Elektronenaffinität sinnvoll, welche bei kleiner Fallendichte effizienten Elektronentransport ermöglichen sollten.^{26,27}

Im Jahr 2009 wurde von Facchetti et al. ein neues auf Naphthalindiimid und Bithiophen basierendes Donor/Akzeptor Copolymer vorgestellt (P(NDI2OD-T2)), welches selbst unter Sauerstoff-Atmosphäre eine Elektronen-Feldeffektmobilität von bis zu $0,85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweist (Abbildung 1.3).²⁸ Die Synthese von Donor/Akzeptor Polymeren wurde ursprünglich durch die Anwendung in organischen Solarzellen motiviert.²⁹ Durch die Kopplung eines elektronenreichen Donators und eines elektronenarmen Akzeptors kommt es zur Hybridisierung der Molekülorbitale und deutlicher Verringerung der Bandlücke. Bei Anregung eines

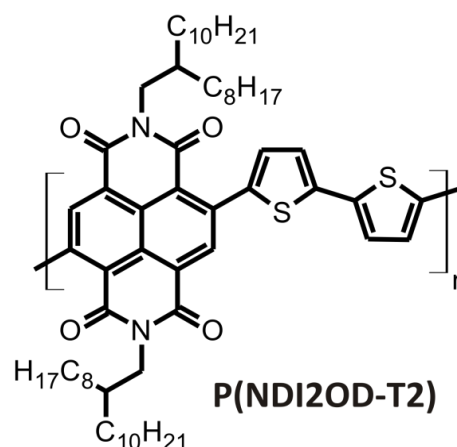


Abbildung 1.3 Strukturformel des konjugierten Donor/Akzeptor Copolymers P(NDI2OD-T2).

Exzitons wird ein Elektron aus dem HOMO des Donators, direkt in das LUMO des Akzeptors transferiert (*charge-transfer* oder CT-Polymer). Über die günstige Kopplung verschiedener Monomere kann so die Absorption des Polymers auf das Sonnenspektrum angepasst werden.

Eine Erklärung für die hohe Elektronenmobilität und die Stabilität von P(NDI2OD-T2) könnte in diesem Kontext das vergleichsweise tief liegende LUMO des Polymers um $\sim 4\text{eV}$ sein. Des Weiteren macht die geringe Bandlücke von ca. $1,45 \text{ eV}$ das Material attraktiv für die Anwendung in anderen funktionellen Bauteilen, z.B. als Akzeptor in organischen Solarzellen mit einer Absorption bis in den Infrarot-Bereich des Sonnenspektrums.³⁰⁻³⁴ Die zu Beginn dieser Arbeit erreichten Wirkungsgrade sind mit $\sim 0,6\%$ jedoch eher enttäuschend. Aufbauend auf hier gezeigten Ergebnissen war es uns möglich, die Effizienz von P3HT:P(NDI2OD-T2) Solarzellen auf $1,4\%$ zu steigern, mit einem beeindruckenden Füllfaktor von nahezu $\sim 70\%$.³² Jüngst konnte der Wirkungsgrad einer P(NDI2OD-T2) Solarzelle in Verbindung mit einem anderen Donator-Polymer auf bis zu 4% gesteigert werden.³⁵

Der erste Abschnitt dieser Arbeit (Kapitel 3) ist der Charakterisierung der Injektion und des Transports von Elektronen und Löchern in P(NDI2OD-T2) gewidmet. Es wird gezeigt, dass der Elektronentransport tatsächlich fallenfrei stattfindet, die Lochmobilität für dieses Material jedoch zwei Größenordnungen geringer ist. Eine weitere interessante Beobachtung ist das Auftreten energetischer Injektionsbarrieren für Elektronen bei der Verwendung üblicher Elektroden geringer Austrittsarbeit. Die Asymmetrie der Ladungsträger-Mobilität ($\mu_e > \mu_h$) wird in den Kontext des Ladungstransportes in konjugierten Copolymeren eingeordnet und Ursachen für die beobachtete Injektionsbarriere diskutiert.

Aus der außerordentlich hohen Elektronenmobilität ergibt sich die Fragestellung, in wie weit eine günstige Morphologie oder semikristalline Struktur zu dem beobachteten, herausragenden Transport beiträgt. Für alkylsubstituierte Polythiophene existiert eine Vielzahl von Publikationen in denen gezeigt wurde, wie höhere Regioregularität, größere Konjugationslänge und hoher Kristallinitätsgrad der Filme direkten Einfluss auf den Ladungstransport haben und die Mobilität um mehrere Größenordnungen steigern kann.^{6,8,11,12,36,37} In der ursprünglichen Publikation von 2009 wurde P(NDI2OD-T2) als überwiegend amorph charakterisiert, da die Feldeffektmobilität im OFET kaum von der Prozessierung abhing.²⁸ In einer Studie zur Struktur von P(NDI2OD-T2) konnten Rivnay et al. jedoch über Röntgenbeugung an dünnen Filmen (engl. *grazing incidence X-ray diffraction* – GIXD) eine Vorzugsorientierung der Naphthalin-Diimid Einheiten parallel zum Substrat (engl. *in-plane*), deutliche Beugungsflexe aufgrund von π - π Wechselwirkungen zwischen den Ketten und damit die teilweise Kristallisation von P(NDI2OD-T2) nachweisen (Abbildung 1.4).³⁸ Die P(NDI2OD-T2) *face-on* Orientierung in Filmen und die gleichzeitig hohe Feldeffektmobilität ist überraschend, da viele der semikristallinen konjugierten Polymere die für den horizontalen Transport in OFETs günstigere *edge-on* Orientierung zeigen.^{10,39,40}

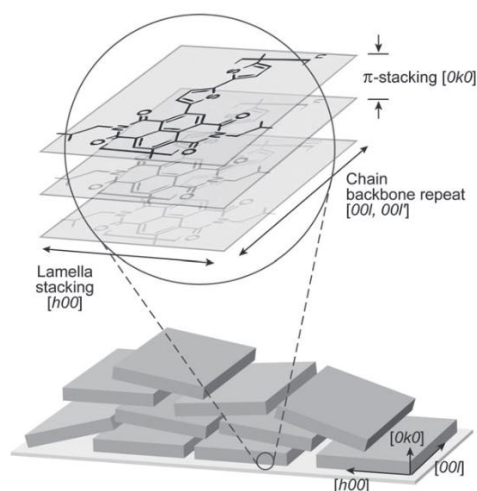


Abbildung 1.4 Schematische Darstellung der molekularen Struktur und *face-on* Orientierung von P(NDI2OD-T2) auf Basis von GIXD-Messungen (entnommen aus Referenz [34]).

Tatsächlich werden Rylene-Farbstoffe schon seit Jahrzehnten intensiv erforscht und kommerziell vermarktet, da ihre optischen Eigenschaften (z.B. für Drucke oder Lackierungen) leicht durch Änderungen der Seitenketten variiert werden können. Dieses Phänomen wird für gewöhnlich durch unterschiedliche Aggregatsstrukturen erklärt, welche die planaren Moleküle in Abhängigkeit ihrer spezifischen chemischen Struktur ausbilden.⁴¹⁻⁴⁷ Wenn die starke Tendenz zur Aggregatbildung der Rylene-Einheit im Copolymer P(NDI2OD-T2) erhalten bleibt, sollten die Morphologie und somit auch die optischen und elektrischen Eigenschaften stark durch intermolekulare Wechselwirkungen bestimmt sein. In einer neueren Studie von Schuttfort et al. wurden GIXD-Messungen mit Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. *near-edge x-ray absorption fine structure* – NEXAFS) kombiniert.⁴⁸ Die Ergebnisse legen jedoch nahe, dass ein signifikanter Anteil der P(NDI2OD-T2) Ketten in amorphen Domänen vorliegen muss. Des Weiteren wurden dünne Schichten entweder bei 220°C erhitzt, oder bei 320°C geschmolzen und schnell gekühlt. Während die erste Schicht

klare GIXD Beugungsreflexe aufwies, schien die zweite vorwiegend amorph zu sein. Trotz dieser strukturellen Unterschiede konnten vergleichbare Feldeffektmobilitäten gemessen werden (nur um einen Faktor 3 abweichend). Die Autoren schlussfolgerten, dass die hohe Elektronenmobilität von P(NDI2OD-T2) wenig mit der strukturellen Ordnung im Film zusammenhängt.

Die Quantifizierung des Kristallinitätsgrades kann somit erheblich zu einem tiefergehenden Verständnis der herausragenden Elektronenleitfähigkeit dieses Materials beitragen. Motiviert durch das umfassende Verständnis der Aggregationsphänomene von Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) wird diese Fragestellung in Kapitel 4 dieser Arbeit über detaillierte spektroskopische Untersuchungen an P(NDI2OD T2) geklärt.^{49,50} P3HT zeigt in guten Lösungsmitteln eine breite und unstrukturierte UV-Vis Absorption, während Aggregation des Polymers eine zusätzliche und rotverschobene spektrale Signatur mit vibronischer Progression hervorruft (Abbildung 1.5).⁵¹ Filme mit höherer Oszillatorstärke des zusätzlichen vibronischen 0-0 Übergangs zeigen in AFM-Aufnahmen deutlich definierte Strukturen, welches auf größere Ordnung bzw. Kristallinität im Film hindeutet.

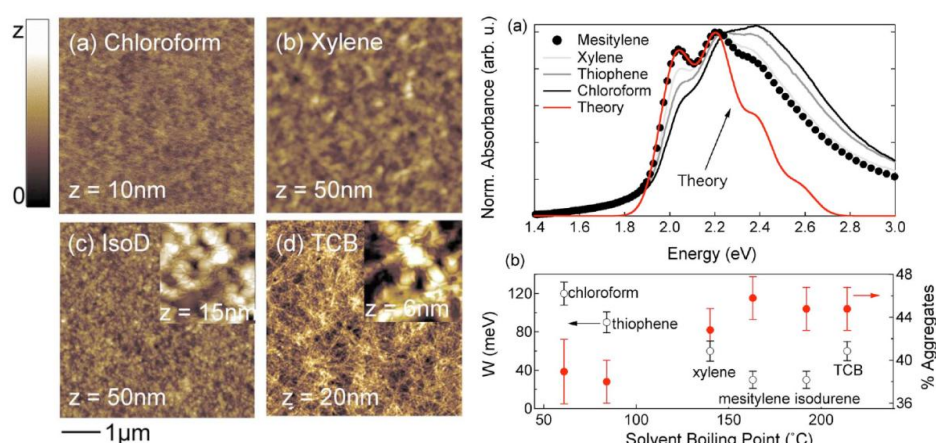


Abbildung 1.5 a) AFM-Aufnahmen der P3HT-Oberfläche aus verschiedenen Lösungsmitteln b) UV-Vis Absorption der vier Filme und Modellierung der Aggregatabsorption (entnommen aus [52]).

Spano et al. entwickelten ein Modell für schwach wechselwirkende H-Aggregate und wendeten dieses erfolgreich auf die optische Absorption und Emission von P3HT an. Hieraus konnten Informationen über Nanostruktur und Kristallinität dünner P3HT Filme extrahiert werden.^{53,54} Darüber hinaus wurde das Modell erfolgreich auf Filme verschiedenen Molekulargewichts oder unterschiedlicher Prozessierung angewendet und mit dem Lochtransport in P3HT korreliert.⁵² In der Literatur finden sich weitere Studien zu den spektralen Änderungen bei Aggregation von Poly(p-phenylenvinyl)en⁵⁵⁻⁶² oder Polyfluoren-Derivaten.⁶³⁻⁶⁵ Es existieren jedoch bisher kaum Studien zu Aggregationphänomenen in konjugierten Donor/Akzeptor Copolymeren. Oft wird lediglich die Rotverschiebung der Absorption in organischen Copolymer-Solarzellen einer

gesteigerten Wechselwirkung zwischen den Ketten und damit höherer Kristallinität zugeschrieben.⁶⁶⁻⁷² Wie in dieser Arbeit ausführlich dargelegt, zeigt P(NDI2OD-T2) in verschiedenen Lösungsmitteln ebenfalls starke Änderungen der optischen Absorption (Abbildung 1.6), welches ein vielversprechendes Indiz für das Auftreten von Aggregationseffekten ist und die tiefergehende Untersuchungen motiviert.



Abbildung 1.6 Fotografie von P(NDI2OD-T2) in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von 0.1 g/L (von links nach rechts: Chlornaphthalin, Trichlorbenzol, Dichlorbenzol, Chloroform, Chlorbenzol und Toluol).

Die detaillierte Analyse der optischen Eigenschaften von P(NDI2OD-T2) in Kapitel 4 belegt, dass bereits in Lösung geordnete Vorstufen supramolekularer Strukturen (Prä-Aggregate) existieren. Quantenchemische Berechnungen an einzelnen Oligomeren erlauben die Zuordnung der optischen Signaturen zu Intra- und Interketten-Exzitonen. Mithilfe der NMR Spektroskopie kann die Bildung der Prä-Aggregate in Lösung unabhängig von optischer Spektroskopie bestätigt werden. Zusätzlich können aus den optischen Spektren zwei unterschiedliche Aggregattypen identifiziert werden, welche je nach Aggregationsgrad vorwiegend auftreten. Die Analytische Ultrazentrifugation an P(NDI2OD-T2) Lösungen mit unterschiedlich starkem Aggregationsgrad legt nahe, dass sich die Aggregation innerhalb der einzelnen Ketten unter Reduktion des hydrodynamischen Radius vollzieht.

Sowohl die Kernspin- als auch optische Spektroskopie sind dabei jedoch nur auf Veränderungen im molekularen Nahbereich sensitiv. Zu einer umfassenden Charakterisierung der Struktur in dünnen Schichten ist zusätzlich Wissen über die Größe der kristallinen Domänen, deren Einbettung in ungeordnete Regionen und die Konnektivität zwischen den Domänen nötig. Es wurde häufig beobachtet, dass semikristalline Polymere nach Prozessierung eine Vorzugsorientierung gegenüber dem Substrat aufweisen. Für P(NDI2OD-T2) wurde bereits gezeigt, dass sich ein Großteil der Naphthalin-Diimid Einheiten nach der Prozessierung aus DCB parallel zum Substrat anordnet (*face-on*). Vorzugsorientierungen sind insbesondere für die Korrelation des Ladungstransports mit der Struktur interessant, da das Transferintegral signifikant von der Richtung des Transportes (in Bezug auf die kristallographischen Achsen), abhängen kann. Während die höchste Mobilität für den Transport entlang der konjugierten Kette erwartet werden kann (Intraketten-Transport), weisen quantenmechanische

Berechnungen an Polythiophenen auf eine deutlich kleinere Interketten-Mobilität der Ladungsträger hin.⁷³ Siringhaus et al. konnten die Anisotropie des Ladungstransportes in P3HT Feldeffekttransistoren unterschiedlicher Ketten-Orientierung zeigen.⁶ Die Mobilität der Löcher in π - π Stapelrichtung ist in dieser Studie um zwei Größenordnungen höher als in Richtung der Alkyl-Lamellen. Ähnliche Transport-Anisotropie ist besonders unter Berücksichtigung der ausgeprägten Orientierung in P(NDI2OD-T2) Filmen zu erwarten.

In Kapitel 5 werden die Erkenntnisse aus der optischen Spektroskopie auf dünne P(NDI2OD-T2) Filme angewendet und mit deren Hilfe der Aggregatanteil und vorwiegende Aggregattyp bestimmt. Die Wechselwirkung zwischen den Ketten, die zur Ausbildung der supramolekularen Strukturen führt, nimmt eine signifikante Rolle bei der Filmbildung ein und verhindert gleichzeitig die Herstellung amorpher P(NDI2OD-T2) Filme. Eine deutliche Reduktion der Aggregation kann nur durch chemische Modifikation der P(NDI2OD-T2) Kette erreicht werden, welche die Ordnung der Polymere maßgeblich stört, die elektronische Struktur der isolierten Ketten jedoch weitestgehend beibehält. Mithilfe von P(NDI2OD-T2)-Derivaten unterschiedlicher Regioregularität und verschiedener Prozessierungs-Methoden wird eine Änderung des Kristallinitätsgrads und gleichzeitig der Orientierung erreicht und mittels Röntgenbeugung quantifiziert. In hochauflösenden Elektronenmikroskopie-Messungen werden die Netzebenen und deren Einbettung in kristalline Domänen direkt abgebildet. Aus der Kombination der verschiedenen Methoden erschließt sich ein Gesamtbild der Nah- und Fernordnung in P(NDI2OD-T2).

Über die Messung der Elektronenmobilität dieser Schichten in Kapitel 6 wird die Anisotropie des Ladungstransports in die kristallographischen Raumrichtungen charakterisiert und die Bedeutung der π - π Wechselwirkung für effizienten Interketten-Transport herausgearbeitet. Der Vergleich von regioregulären und regioirregulären P(NDI2OD-T2) zeigt, dass die Verwendung von größeren und planaren funktionellen Gruppen zu höheren Ladungsträgermobilitäten führt, welche im Vergleich zu klassischen semikristallinen Polymeren wie P3HT weniger sensitiv auf die strukturelle Unordnung im Film sind.

Nach einer Einführung in den physikalischen Hintergrund dieser Arbeit folgen die einzelnen thematischen Kapitel. Jedem Kapitel ist eine kurze Erläuterung ausgewählter Messmethoden vorangestellt, welche für den jeweiligen Abschnitt besondere Relevanz besitzen. Die übrigen experimentellen Methoden sind im Detail im Appendix beschrieben. Da ein Großteil der hier gezeigten Ergebnisse bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften erschienen ist, erfolgt der Hinweis auf die jeweilige Referenz in der Einleitung der einzelnen Kapitel.

zwei durch eine Bandlücke voneinander getrennte Bänder. Das niederenergetische Band ist dabei mit Elektronen voll besetzt und entspricht dem Valenzband in anorganischen Halbleitern, während das höherenergetische Band unbesetzt ist und somit dem Leitungsband entspricht. Das Einfügen von Substituenten, wie aromatischen Ringen oder Atomen unterschiedlicher Elektronegativität, beeinflusst die π -Elektronendichte der konjugierten Kette, wodurch sich die Lokalisation von Anregungen (bspw. Exzitonen) ändern kann und direkt auf die elektronische Struktur der organischen Halbleiter auswirkt.⁷⁷ Zur Erhöhung der Löslichkeit der durchkonjugierten Ketten werden aliphatische Seitenketten an die Ringsysteme synthetisiert, welche zusätzlich Einfluss auf die Strukturbildung haben können. Durch die Vielzahl möglicher synthetischer Bausteine und chemischer Strukturen ergibt sich ein weites Feld von Seiten der Materialentwicklung für die Anwendung in funktionalen organischen Bauteile.

2.2 Strukturbildung in Polymerfilmen

Unter Maximierung der Entropie tendieren langkettige Systeme dazu, geknäulte Konformationen anzunehmen. Ermöglicht wird dies durch die freie Drehbarkeit der σ -Einfachbindungen in der konjugierten Kette. Bei Polymeren mit aromatischen Gruppen führt außerdem die sterische Wechselwirkung der Einheiten untereinander zur energetischen Bevorzugung nicht-planare Konformationen. Diese Prozesse führen meist zu geringer Nahordnung zwischen den Ketten und somit zu ungeordneten bzw. amorphen Filmen. Andererseits können funktionelle Einheiten wie Seitenketten oder aromatische Ringsysteme lokale Ordnung bewirken (beispielsweise π - π Wechselwirkung). Die Kristallisation von Polymeren erfolgt direkt aus der Schmelze oder durch Trocknung aus einem organischen Lösungsmittel. Die Knäulung und Verschlaufung der Ketten untereinander reduziert die Beweglichkeit der einzelnen Ketten während der Kristallisation jedoch stark. So bilden semikristalline Polymere an einzelnen Kristallisationskeimen eine geringe Anzahl geordneter Domänen aus, welche wiederum in eine amorphe Matrix eingebettet sind (Abbildung 2.2a).

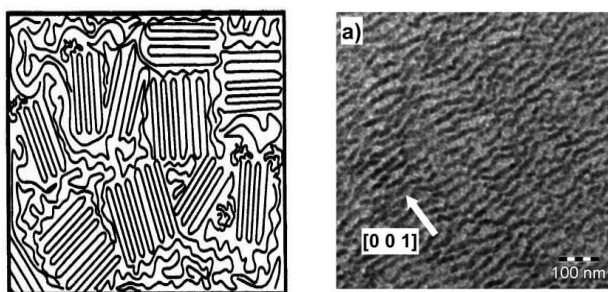


Abbildung 2.2 a) Schematische Darstellung der Morphologie eines semikristallinen Polymers im Film.⁷⁸ b) Elektronenmikroskopische Hellfeld-Aufnahme eines P3HT Films. Durch experimentelle Ausblendung der gestreuten Elektronen erscheinen kristalline Domänen im Bild dunkel.⁷⁹

Abbildung 2.2b zeigt beispielhaft die Elektronenmikroskop-Aufnahme eines dünnen Polythiophen-Films. Der Kontrast zwischen kristallinen und amorphen Domänen wurde durch instrumentelle Ausblendung der stark gestreuten Elektronen erreicht, so dass kristalline Regionen im Bild dunkel erscheinen (Hellfeld-Aufnahme). Da die Reorganisation (Reptation) der Ketten bei Kristallisation vergleichsweise langsam geschieht,⁸⁰ ergibt sich daraus für semikristalline Polymere meist eine starke Abhängigkeit der Morphologie bzw. Kristallitgröße von der Kristallisationsgeschwindigkeit bzw. den Präparationsbedingungen.

2.3 Einfluss der Struktur auf die elektronische Zustandsdichte

Die strukturelle Unordnung hat einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der konjugierten Makromoleküle. Verdrehungen, Knicke sowie intramolekulare Störstellen wie beispielsweise chemische Defekte können zur Unterbrechung der Konjugation entlang der Kette führen (Abbildung 2.3). Durch die Unterbrechung wird die Kette in konjugierte Segmente aufgeteilt, deren elektronische Struktur durch deren Länge und Konformation bestimmt wird. Diese Segmente haben damit die Eigenschaften von Farbstoffen (Chromophor). Die räumliche Ausdehnung einer Anregung (bspw. eines Exzitons) korreliert im Rahmen des quantenmechanischen *particle-in-a box* Modells mit der Bandlücke des jeweiligen Chromophors. Aus der statistische Verteilung der Chromophorlängen resultieren Segmente mit definiertem HOMO und LUMO, welche die Bandstruktur aufbrechen und zu einer energetische Verteilung lokalisierter Zustände $g(\varepsilon)$ führen.

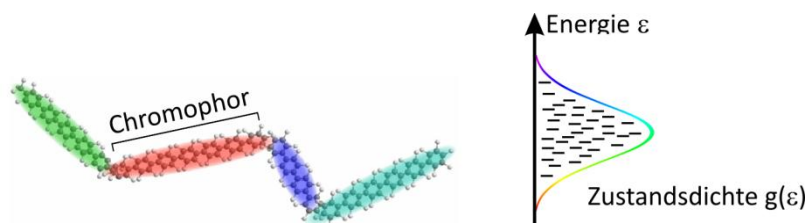


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung einer konjugierten Polymerkette mit Bruch der Konjugation an Störstellen unter Bildung von Chromophoren (Abbildung nach Ref [81])

Während die Berechnung der Bandstruktur von geordneten anorganischen Halbleitern ein vergleichsweise einfach lösbares Problem darstellt, wird aufgrund der morphologischen bzw. energetischen Komplexität konjugierter Systeme enorme Rechenleistung benötigt. In ersten theoretischen Arbeiten wurden Polymerketten in einem begrenzten kubischen Volumen unter Einwirkung klassischer Potentiale simuliert und aus der Schmelze relaxiert (Abbildung 2.4a). Daraufhin erfolgte die quantenmechanische Berechnung der Zustandsdichte des jeweiligen Systems. Vukmirovic' et al. konnten auf diese Vorgehensweise eine exponentielle Zustandsdichte für Polyhexylthiophen postulieren.⁸²

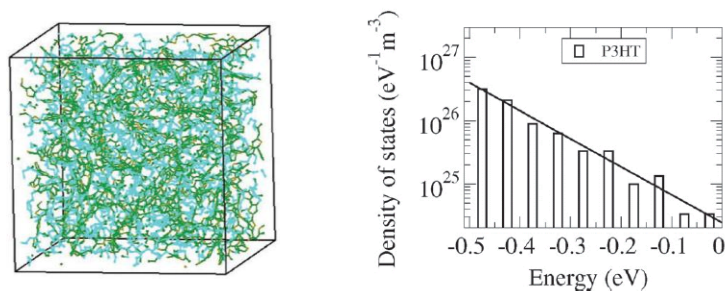


Abbildung 2.4 a) Molekulare Struktur von Poly(3-hexylthiophen) (12 Ketten a 40 Monomere) nach klassischer Moleküldynamik-Simulation (konjugierte Ringe in grün, Alkylketten in türkis gefärbt) b) resultierende energetische Zustandsverteilung.⁸²

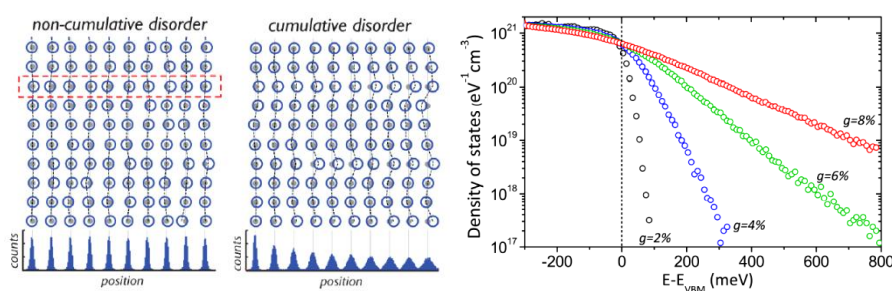


Abbildung 2.5 a) Vergleich kumulativer und nicht-kumulativer Unordnung b) Berechnete Aufweitung der Zustandsdichte in Abhängigkeit von der kumulativen Unordnung in einem PBTNT Kristall (entnommen aus Referenz [83]).

Kürzlich lieferten Rivnay et al. weitere Hinweise, dass strukturelle Fehlstellen in semikristallinen Polymeren ebenfalls zusätzliche, lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugen können.⁸³ Ursache hierfür ist die kumulative Unordnung (Parakristallinität) innerhalb des Kristallits, welche zum Verlust der Kohärenz auf längeren Distanzen führt (Abbildung 2.5a). Abbildung 2.5b zeigt die berechnete Verbreiterung der resultierenden exponentiellen Zustandsdichte mit zunehmender struktureller Unordnung (g : Parakristallinitäts-Parameter).

2.4 Welche Faktoren bestimmen den Ladungstransport?

Nachdem die teilkristalline Struktur organischer Halbleiter und deren Einfluss auf die Zustandsverteilung gezeigt ist, wird die Auswirkung auf den Ladungstransport betrachtet. Der Schlüsselparameter zur Beschreibung des Ladungstransportes ist die Ladungsträger-Mobilität μ . Das Anlegen eines externen elektrischen Feldes führt im Halbleiter zur Drift der Ladungsträger. Die Mobilität ergibt sich aus dem Verhältnis von Driftgeschwindigkeit v zu elektrischer Feldstärke E :

$$\mu = \frac{v}{E}. \quad (2.1)$$

Aufgrund der energetischen Unordnung in organischen Halbleitern ist der Transport durch das Hüpfen der Ladungen zwischen lokalisierten Zuständen nahe der Bandkante bestimmt. Die Ladungsträgermobilität ist damit üblicherweise mehrere Größenordnungen kleiner als in anorganischen Halbleitern und stellt so einen limitierenden Faktor für die Injektion von Ladungen, die Rekombination oder die Photogeneration in funktionellen Bauteilen dar.⁸⁴⁻⁸⁶ Aus diesem Grund ist die Ladungsträgermobilität auch von vielen äußeren physikalischen Größen wie der Temperatur, dem elektrischen Feld oder der Ladungsträgerdichte als auch intrinsischen Faktoren wie der räumlichen und energetischen Unordnung, der Lokalisation der Ladungen und der Reorganisationsenergie bei Ladungstransfer abhängig. Wie genau und unabhängig diese Parameter bei der Messung der Mobilität bestimmt werden können hängt von der jeweiligen Messmethode ab. Zwangsläufig sind Ladungsträger-Mobilitäten in organischen Halbleitern keine statischen Materialparameter, sondern müssen immer im Kontext der verwendeten Messtechnik und deren physikalischen Hintergrund betrachtet werden.

Die Hüpftrate ν_{ij} zwischen zwei lokalisierten Zuständen (i und j) unterschiedlicher Energie ε im räumlichen Abstand r_{ij} kann im Rahmen des Miller-Abrahams Modells als Tunnelprozess wie folgt beschrieben werden:⁸⁷

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(2\gamma r_{ij}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i + |\varepsilon_j - \varepsilon_i|}{2k_B T}\right), \quad (2.2)$$

wobei γ der inverse Lokalisationsradius und ν_0 ein Frequenz-Vorfaktor ist. Gitter-Phononen (bzw. thermische Energie) begünstigen das Überwinden energetischer Barrieren ($\varepsilon_j > \varepsilon_i$), so dass die Mobilität in organischen Halbleitern mit der Temperatur steigt. Es wird häufig angenommen, dass die Zustandsdichte $g(\varepsilon)$ der Transportzustände einer Gaußschen Verteilung folgt:

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.3)$$

Dabei steht σ für die energetische Unordnung und gibt die Breite der Verteilung an, während N die Gesamtanzahl der Transportzustände ist. Unter Einbeziehung von ν_{ij} und $g(\varepsilon)$ führten Bässler et al. Monte-Carlo Simulationen an Ladungen in ungeordneten Systemen unter Einfluss eines elektrischen Feldes durch.⁸⁸ Aus den Ergebnissen der Simulationen konnte folgende Temperatur- und Feldabhängigkeit der Mobilität abgeleitet werden:

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp\left\{-\left(\frac{2\sigma}{3k_B T}\right)^2 + C_0 \left[\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2 - \Sigma^2\right] \sqrt{E}\right\}, \quad (2.4)$$

wobei Σ als Parameter die räumliche Unordnung berücksichtigt und C_0 eine empirische Konstante ist. Der Mobilitäts-Vorfaktor μ_0 hängt maßgeblich von der elektronischen Kopplung zwischen den Transportzuständen ab. Da mit steigender Feldstärke E die mittlere Potential-Barriere für Aufwärtssprünge in Feldrichtung durch die Krümmung der Zustandsdichte unter

Einfluss eines äußeren Potentials reduziert wird, gibt Gleichung 2.4 die Feldabhängigkeit der Mobilität der Form $\log(\mu) \propto E^{1/2}$ wieder.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der von Gleichung 2.4 nicht erfasst wird, ist die Ladungsträgerdichte. Bei geringen Ladungsträgerdichten oder energetisch breiten Zustandsverteilungen erfolgt der Transport durch thermische Anregung relaxierter Ladungen in höhere Zustände aus den tieferen Ausläufern der Verteilung. Oft werden diese Zustände daher als Ladungsträgerfallen betrachtet, welche die Mobilität drastisch reduzieren. Bei höheren Ladungsträgerdichten kann der Transport im Zentrum der Zustandsdichte auch ohne vorherige thermische Anregung erfolgen, wo eine Vielzahl equi-energetischer Zustände existiert. Hieraus wird direkt die Abhängigkeit der Mobilität von der Ladungsträgerdichte deutlich.⁸⁹

Ist die energetische Unordnung jedoch gering oder die Kopplung der Ladung an das Gitter vergleichsweise stark, eignet sich alternativ das Polaron-Modell zur Beschreibung des Ladungstransports. Wird ein zunächst elektrisch neutrales Chromophor geladen, kommt es zur Reorganisation der Elektronendichte und damit auch zur Neuordnung der Kerne in dem veränderten Potential. Jeder Ladungstransfer beinhaltet folglich die Geometrieänderung der beiden beteiligten Chromophore. Der Transport findet durch fortlaufendes, thermisch aktiviertes Hüpfen relaxierter Ladungen statt. Die Transferrate k_{ij} ist durch die Marcus-Theorie gegeben:⁹⁰

$$k_{ij} = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) J^2 (4\pi E_a RT) \exp\left(-\frac{E_a}{4RT} \right), \quad (2.5)$$

wobei E_a die geometrische Reorganisationsenergie der geladenen Chromophore und J das Transferintegral ist, welches die Wellenfunktionen zweier Transportzustände koppelt. Experimentell ist in den meisten Fällen jedoch nur schwer zu klären, ob der Transport tatsächlich durch die energetische Unordnung oder die aufzubringende Reorganisationsenergie bei Ladungstransfer limitiert ist.^{91,92} Prinzipiell zeigen beide Modelle eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Transportes, welche jedoch erst bei sehr tiefen Temperaturen signifikant ist.⁹³

In beiden Fällen geht jedoch die elektronische Kopplung zwischen den Transportzuständen in die Ladungsträgermobilität ein, die sich im Bässler-Modell auf μ_0 auswirkt, während sie im Polaron-Modell direkt in der Transferrate enthalten ist. In diesem Zusammenhang machten Hoffmann et al. kürzlich die Bedeutung eines weiteren Faktors für den Ladungstransport deutlich.⁹⁴ Durch nur geringe Änderungen der chemischen Struktur einer Reihe von Copolymeren wurde die Ladungsträgermobilität der Materialien über mehrere Größenordnungen variiert. Die energetische Unordnung der Materialien unterschied sich jedoch kaum voneinander und auch die Abschätzung der Reorganisationsenergien folgte keiner Korrelation mit der Ladungsträgermobilität. Quantenchemische Berechnungen zeigten jedoch,

dass die unterschiedlich starke Delokalisation der Ladungen auf den Ketten ursächlich für die Variation der Mobilität ist. Ist die Wellenfunktion einer Ladung auf wenige Monomere lokalisiert, erhöht sich die Distanz zwischen den einzelnen Transportzuständen und reduziert so die elektronische Kopplung zwischen den Zuständen. Die Lokalisation der Ladungen wirkt sich folglich direkt auf den Mobilitäts-Vorfaktor μ_0 aus.

So wird auch deutlich, wie die Morphologie im Film, festgelegt durch die Präparation, direkten Einfluss auf den Ladungstransport haben kann. Semikristalline Polymere zeigen aufgrund der geringeren Unordnung gegenüber amorphen Materialien nicht nur eine schmalere Zustandsverteilung (und damit weniger potentielle Fallenzustände), sondern können aufgrund der räumlichen Nähe der Orbitale in geordneten Lamellen ein drastisch erhöhtes Transferintegral zeigen. Gleichzeitig kann die zunehmende Ordnung im Film mit stärkerer Planarisierung der Ketten einhergehen und somit die Delokalisation der Ladungen steigern. Je größer oder verbundener die geordneten Domänen sind, umso günstiger wirkt sich dies auf den Ladungstransport aus.

2.5 Ladungsträger-Injektion

Aufgrund der Höhe der Bandlücke (2-3 eV) sind die intrinsischen Ladungsträgerdichten (bzw. durch thermische Anregung) in organische Halbleiter vergleichsweise gering. Um Leitungsprozesse zu ermöglichen müssen Ladungen durch geeignete Kontakte in das Material injiziert oder durch Lichtanregung erzeugt werden. Existiert zwischen dem Fermi-niveau des Kontakts und den Transportzuständen keine energetische Barriere, wird der Strom allein durch den langsamen Abtransport der Ladungen, also das Material selbst limitiert. Die durch die injizierten Ladungen gebildete Raumladungszone senkt das elektrische Feld am injizierenden Kontakt auf Null ab. Das Lösen der Poisson-Gleichung unter Einbeziehung von Kontinuitäts- und Transportgleichung und der Randbedingungen ($E=0$ am injizierenden Kontakt) führt zu:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.6)$$

Die Gleichung 2.6 beschreibt die maximal mögliche Stromdichte J durch einen Isolator oder Halbleiter geringer Mobilität μ in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U und der aktiven Schichtdicke d .⁹⁵ Der Strom wird auch raumladungsbegrenzter Strom genannt (engl. *space-charge limited current* oder *SCLC*).

Das Fermi-Niveau des Kontakts kann jedoch nicht beliebig gewählt werden, da nur eine begrenzte Anzahl an Materialien (meist Metalle) mit festgelegter Austrittsarbeit existiert. Deshalb kommt es an der Halbleiter-Metall Grenzfläche mitunter zur Ausbildung energetischer Barrieren bezüglich der Injektion von Ladungsträgern.⁹⁶ Richardson betrachtete die Injektion als thermisch aktivierte Emission eines Elektrons aus einer metallischen Oberfläche.⁹⁷ Fowler und

Nordheim schlugen ein Modell vor, in dem Ladungsträger die energetische Barriere unter angelegtem Feld räumlich durchtunneln.⁹⁸ Beide Modelle wurden in der Literatur bereits auf organische Halbleiter angewendet. Aufgrund Ihrer Einfachheit vernachlässigen sie jedoch die spezifischen Eigenschaften der konjugierten Systeme. Besonders das Modell der thermischen Injektion erfuhr vielfache Modifikationen, um beispielsweise die Rückdiffusion der Ladungen an der Grenzfläche im Potential der Spiegelladung zu berücksichtigen.⁸⁴ Einen weiteren vielversprechenden Ansatz zur Modellierung der Injektion entwickelten 1998 Arkhipov et al. unter Berücksichtigung der energetischen Unordnung.⁹⁹ Das Modell führt jedoch abstrakte Parameter in den Injektionsprozess ein, welche experimentell nicht zu erfassen oder zu überprüfen sind. Dennoch konnten Woudenbergh et al. mithilfe dieses Modells die reduzierte Temperaturabhängigkeit des Injektionsstroms in einem PPV Derivat erklären.¹⁰⁰

2.6 Photophysik konjugierter Polymere

Bei Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem HOMO des konjugierten Systems in das LUMO angeregt. Zusammen mit dem Defektelektron im HOMO bildet dies ein gebundenes Exziton, welches strahlend (Fluoreszenz/Phosphoreszenz) oder nichtstrahlend rekombinieren kann. Der elektronische Übergang ist dabei an quantenmechanisch diskrete Schwingungsmoden des Moleküls oder Polymers gekoppelt.

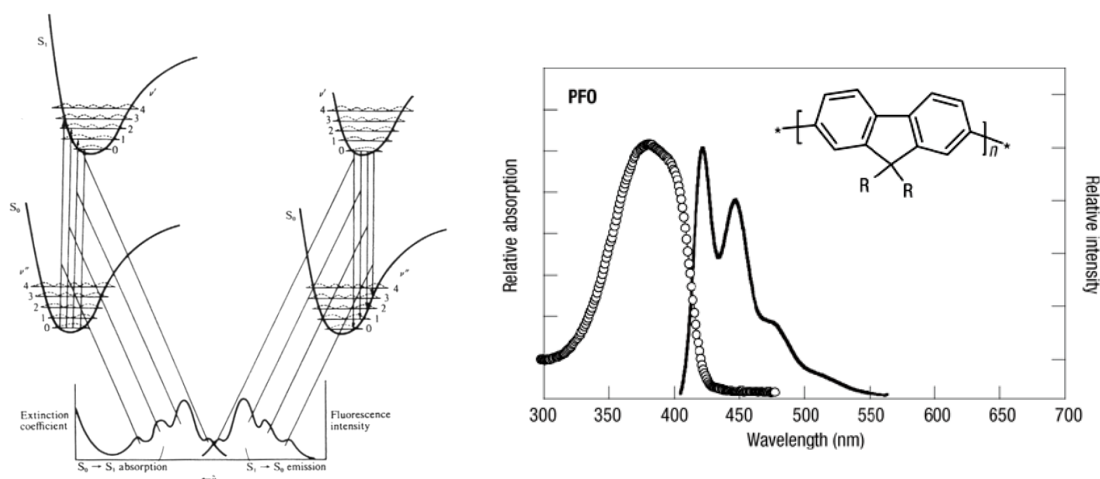


Abbildung 2.6 a) Schematische Darstellung der elektronischen Zustände eines Moleküls und dessen Schwingungsniveaus. Gezeigt sind Übergänge der Absorption und Emission, die daraus resultierende Oszillatorstärke und energetische Lage im Spektrum (entnommen aus [101]) und b) Absorption (Punkte) und Emission (durchgezogene Linie) von Poly(9,9'-dioctylfluoren) aus Referenz [102].

Abbildung 2.6a zeigt die Potentialkurven des elektronischen Grundzustandes und des angeregten Zustandes mit deren Schwingungsniveaus. Im angeregten Zustand verändert sich die Ladungsverteilung des Moleküls und somit auch der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne. Die Anregung erfolgt jedoch deutlich schneller als die strukturelle Relaxation der Kerne (Born-Oppenheimer-Näherung), so dass Übergänge im Diagramm senkrecht dargestellt werden können. Elektronen, welche aus dem schwingungsrelaxierten Grundzustand S_0 in den S_1 Zustand angeregt werden, können somit verschiedene schwingungsangeregte Niveaus besetzen. Die Stärke der einzelnen Absorptionsübergänge ist dabei durch den Überlapp der Wellenfunktionen von Grund- und angeregten Zustand gegeben (Franck Condon Faktor). Nach Schwingungsrelaxation der angeregten Zustände erfolgt die rotverschobene Emission (Stokes-Verschiebung) wiederum vom vibronisch relaxierten Anregungszustand auf verschiedene Schwingungsniveaus des Grundzustandes, welches zur Spiegelbildsymmetrie von Absorption und Fluoreszenz führt.

Durch die energetische Unordnung konjugierter Systeme werden die einzelnen Übergänge in den Spektren inhomogen verbreitert. Die Emission erfolgt jedoch aufgrund spektraler Diffusion der Exzitonen von energetisch günstigeren Zuständen und verursacht so eine geringere Linienbreiten der Fluoreszenz gegenüber der Absorption (Abbildung 2.6b).

Die Spiegelsymmetrie von Absorption und Fluoreszenz konjugierter Farbstoffmoleküle wird oft nur in verdünnten Lösungen beobachtet. In Filmen können die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophoren zu deutlichen Abweichungen von der Franck-Condon Progression führen. Um die grundlegenden Effekte bei Aggregation zu veranschaulichen, werden Dimere aus länglich geformten Molekülen betrachtet (Abbildung 2.7). Das Übergangsdipolmoment liegt dabei entlang der Längsachse des einzelnen Moleküls. Werden die Moleküle parallel (H-Aggregat) bzw. in Reihe (J-Aggregat) angeordnet, kommt es zu einer Aufspaltung der ursprünglich degenerierten Energieniveaus, welche aus den zwei möglichen Anordnungen der beiden Dipole zueinander resultiert.¹⁰³ So führt eine repulsive Anordnung der Dipole zu einer Energieerhöhung während die anziehende Konfiguration die Energie absenkt. Die Größe dieser Aufspaltung hängt dabei von der Stärke der exzitonischen Kopplung zwischen den beiden Molekülen ab.

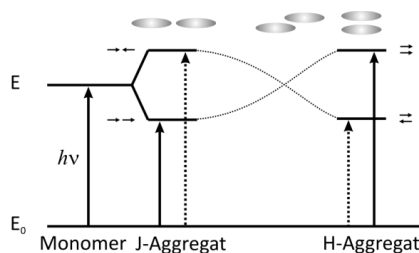


Abbildung 2.7 a) Energiediagramm zur Dimerisierung zweier Chromophore (starke Kopplung) in Abhängigkeit vom räumlichen Winkel zueinander (Abbildung nach Referenz [104]).

Für den hochenergetischen Übergang im J-Aggregat und den niederenergetischen im H-Aggregat ist die Vektorsumme und damit das Gesamt-Übergangsdipolmoment verschwindend gering, so dass diese Übergänge aus dem Grundzustand nicht auftreten. Die verbleibenden, erlaubten Übergänge werden über eine Rotverschiebung (J-Aggregat) oder Blauverschiebung (H-Aggregat) im Absorptionsspektrum sichtbar. Die Emission im Aggregat erfolgt jedoch von energetisch relaxierten Niveaus. Aufgrund des geringen Übergangsdipolmoments zwischen diesen Zuständen und dem Grundzustand wird im H-Aggregat die Emission drastisch reduziert, während für J-Aggregate verstärkt Emission stattfindet (engl. *superradiance*). Außerdem ist in J-Aggregaten der gleiche angeregte Zustand Ursache von Absorption und Emission, so dass kaum Stokes-Verschiebung auftritt (Abbildung 2.8).

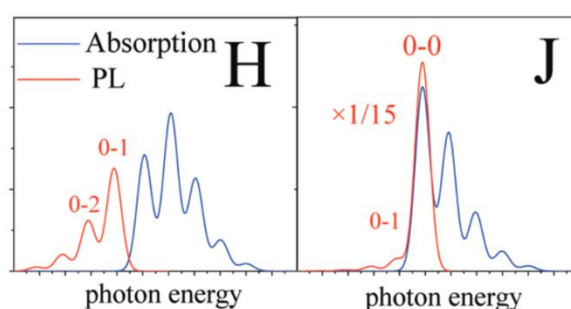


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung der Absorption und Photolumineszenz von H- und J-Aggregaten (entnommen aus Referenz [105]).

Die spektrale Verschiebung für die beiden unterschiedlichen Aggregat-Typen ist jedoch nur für stark gekoppelte Chromophore absolut korrekt. In der Einleitung wurde erwähnt, dass die Aggregation von P3HT eine zusätzliche und rotverschobene spektrale Signatur mit vibronischer Progression hervorruft (Abbildung 1.5), was auf die Ausbildung von Aggregaten hindeutet. Aufgrund der geringen Intensität des 0-0 Übergangs in der Fluoreszenz von P3HT lässt sich der Aggregattyp jedoch eindeutig als H-Aggregat identifizieren. Im Bereich der schwachen exzitonischen Kopplung ist die Rotverschiebung der Absorption durch die Planarisierung der Ketten im Aggregat größer als die reine exzitonische Blauverschiebung. Die spektrale Verschiebung in der Absorption ist deshalb unzureichend um zwischen H- oder J-Aggregaten zu unterscheiden.

Spano et al. konnten mithilfe eines Modells für schwach wechselwirkende H-Aggregate die Exzitonbandbreite W aus der Absorption von P3HT Filmen verschiedener Kristallinität extrahieren. Dabei wurde für die Analyse die für H-Aggregate charakteristische Umverteilung der Oszillatorstärke einzelner vibronischer Übergänge verwendet.¹⁰⁵ Das Verhältnis R_{abs} von der Oszillatorstärke des 0-0 zu der des 0-1 Übergangs in der Absorption ist in dem Model gegeben durch:

$$R_{abs} = \frac{(1 - 0,24(W / \omega_0))^2}{(1 + 0,073(W / \omega_0))^2}, \quad (2.7)$$

wobei ω_0 die intramolekulare Schwingung ist, welche die Kopplung mit dem elektronischen Übergang dominiert (üblicherweise die symmetrische C=C Schwingung). Theoretische Arbeiten von Gierschner et al. ermöglichten die Exzitonbandbreite W mit der Anzahl gekoppelter konjugierter Einheiten im Aggregat zu verknüpfen.¹⁰⁶ So führt die zunehmende Planarisierung der Ketten im H-Agregat zur stärkeren Unterdrückung des 0-0 Übergangs. Die Arbeiten von Spano et al. zeigen, dass optische Spektroskopie einen deutlichen Beitrag zur Strukturaufklärung konjugierter Systeme liefern kann.

Kapitel 3

Ladungstransport und Injektion in P(NDI2OD-T2)

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird zunächst die Injektion und der Ladungstransport von Elektronen und Löchern in P(NDI2OD-T2) detailliert betrachtet und charakterisiert. Die Messungen basieren auf der Analyse des Transport durch den gesamten Festkörper bei niedrigen Ladungsträgerdichten und erlauben grundlegende Aussagen über die Art des Elektronentransports in P(NDI2OD-T2). Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind zu großem Teil 2010 in der Fachzeitschrift *Advanced Materials* erschienen.¹⁰⁷

3.2 Methoden

3.2.1 Unipolare Proben

Die Messung unipolarer Ströme in konjugierten Halbleitern zur Bestimmung der Mobilität der Ladungsträger hat seit den wegweisenden Arbeiten von Blom et al. enorme Popularität erlangt.^{15,16,18,108} Die Methode beruht auf der Modellierung des gemessenen Stroms durch eine Probe auf Grundlage der Mott-Gurney Formel für raumladungsbegrenzte Ströme (Gleichung 2.2). Die Messung des Stroms ist vergleichsweise unproblematisch, jedoch muss für eine sinnvolle Auswertung präparativ sichergestellt werden, dass die Voraussetzungen von Gleichung 2.2 experimentell erfüllt sind. Die injizierenden Kontakte müssen so gewählt werden, dass die jeweilige Ladungsträgerart ohne Barriere injiziert werden kann, der Strom folglich nur durch das Material und nicht den Kontakt begrenzt wird. Gleichzeitig sollte der gegenpolige Kontakt eine ähnliche Austrittsarbeit wie der injizierende Kontakt besitzen, damit die Injektion der komplementären Ladungsträgersorte vermieden wird, der Kontakt jedoch auch keine Extraktionsbarriere darstellt.

In der Literatur wird häufig lediglich der Lochtransport über die Messung unipolarer Proben charakterisiert,¹⁰⁹⁻¹¹¹ nicht nur weil dieser gegenüber dem Elektronentransport meist fallerfrei stattfindet, sondern weil die elektrische Stabilität dieser Proben deutlich höher ist. Dies liegt mitunter daran, dass die für effiziente Elektroneninjektion erforderlichen Kontakte geringer Austrittsarbeit besonders anfällig gegenüber Oxidation sind. Wichtig für die Verlässlichkeit der Messungen ist zudem eine geringe Rauigkeit und Homogenität beider Kontakte.¹⁹ Welche

Kontakte für die Transportmessungen an P(NDI2OD-T2) im Speziellen verwendet, und wie die Daten ausgewertet wurden, ist in den jeweiligen Textpassagen dieser Arbeit beschrieben.

3.2.2 Time-of-flight

Eine von der oben beschriebenen Problematik wenig beeinflusste Methode zur Bestimmung der Mobilität basiert auf der Messung der Transitzeit der Ladungsträger bei Drift durch die halbleitende Schicht.^{88,112,113} Ein kurzer Laserpuls regt Exzitonen nahe einer semitransparenten Elektrode an. Es ist hierbei wichtig, die Anregungswellenlänge nahe dem Absorptionsmaximum des Materials zu wählen, so dass nur eine dünne Schicht an Elektron-Loch Paaren erzeugt wird. Ein angelegtes stationäres elektrisches Feld trennt die Exzitonen, worauf die eine Ladungsträgersorte an dem angrenzenden Kontakt extrahiert wird. Die gegenpoligen Ladungsträger driften durch das Material und verursachen dabei einen Verschiebungsstrom im externen Stromkreis. Erreichen erste Ladungen die gegenüberliegende Elektrode, fällt der Strom kontinuierlich ab. Die Stärke dieses Abfalls ist dabei hauptsächlich durch zwei Prozesse gegeben. Zum einen verbreitert sich die dünne Schicht aus Ladungsträgern bei der Migration aufgrund von Diffusion. Die zweite Ursache liegt in der Natur des Materials selbst. Ladungsträger relaxieren während des Transports in der Zustandsdichte des ungeordneten Systems (*trapping/detrapping*), so dass stark relaxierte Ladungen zu einer höheren Transitzeit führen. Aus der Transitzeit t kann direkt über

$$\mu = \frac{d}{Vt} \quad (3.1)$$

die Mobilität μ bei angelegter Spannung V berechnet werden, wenn die Dicke d der Probe bekannt ist. Neben der Bedingung eines semitransparenten Kontakts sind die Elektroden so zu wählen, dass die Dichte injizierter Ladungen bei angelegtem Feld gegenüber der Dichte photoinjizierter Ladungen ausreichend klein ist. Um in der Untersuchung beider Ladungsträgerarten flexibel zu bleiben, bietet es sich an, Kontakte zu verwenden, deren Austrittsarbeit innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegt. Welche Kontakte in dieser Arbeit im Speziellen verwendet wurden, ist ebenfalls in den jeweiligen Textpassagen angegeben.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Elektronentransport in P(NDI2OD-T2)

Zur Untersuchung des Elektronentransportes wurden unipolare Proben verschiedener P(NDI2OD-T2) Schichtdicke ($d=80\text{-}1300\text{ nm}$) präpariert und charakterisiert. Der Probenaufbau zur Messung des Elektronenstroms entspricht dabei der in Referenz [19] publizierte Struktur. Vor Aufdampfen der unteren Aluminium-Anode (50 nm) wird eine Glättungsschicht aus PEDOT:PSS auf das Glassubstrat aufgebracht. Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass so Kurzschlüsse in diesen Proben vermieden und Ströme verlässlich vermessen werden können.¹⁹ Als obere elektroneninjizierende Kathode dient in diesem Fall Barium.

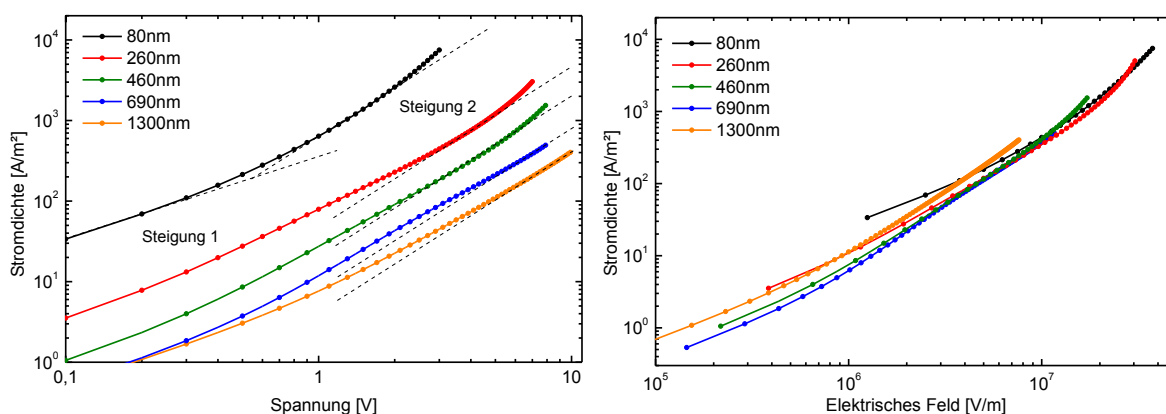


Abbildung 3.2 a) Strom/Spannungs-Charakteristika von P(NDI2OD-T2) electron-only Proben mit Barium-Kathode verschiedener Schichtdicke. b) Elektronenstrom der Proben, aufgetragen über dem elektrischen Feld.

Abbildung 3.2a zeigt typische Strom/Spannungs-Charakteristika der unipolaren *electron-only* Proben. Bei kleinen Spannungen verlaufen die Ströme linear, welches auf ohmsche Leitung intrinsischer Ladungsträger zurückzuführen ist. Hysterese-Effekte bei kleinen Spannungen, wie sie besonders für fallendominierten Elektronentransport häufig beobachtet werden,^{19,114} treten hier nicht auf. Zu höheren Spannungen geht der Anstieg der Kurven für alle Schichtdicken in quadratische Steigung über. Dies ist ein erster Hinweis auf den fallenzustandigen Transport von Elektronen in P(NDI2OD-T2), welcher über die Schichtdickenabhängigkeit der Ströme überprüft werden kann.¹¹⁵ Des Weiteren muss sichergestellt werden, dass tatsächlich *bulk*-Eigenschaften ohne Einfluss der Kontakte gemessen werden. Aus dem Mott-Gurney Gesetz (Gleichung 2.2) ergibt sich für raumladungsbegrenzte Ströme eine Skalierung des Stromes mit $J(U) \sim d^{-3}$. Fallenzustände führen zu einer deutlich stärkeren Abhängigkeit des Stroms von der Halbleiterschichtdicke.^{16,19,116} Unter Vernachlässigung von Grenzflächeneffekten (beispielsweise *fermi-level pinning*),^{96,117} kann von der Barium-Kathode mit einer nominellen Austrittsarbeit von 2,7 eV¹¹⁸ ohmsche Injektion in P(NDI2OD-T2) erwartet werden.

Für den Fall einer Injektionsbarriere ist der Strom nicht mehr durch das Material selbst, sondern durch das elektrische Feld am injizierenden Kontakt limitiert. Folglich sagen gängige Modelle eine fehlende Schichtdickenabhängigkeit bei Auftragung der Stromdichte gegenüber dem elektrischen Feld voraus [$J(E) \neq f(d)$]. Abbildung 3.2b zeigt die P(NDI2OD-T2) Strom/Spannungs-Charakteristika als Funktion des elektrischen Feldes. Tatsächlich fallen alle Kurven auf eine einzelne Linie. So ist offensichtlich, dass bei der Verwendung von Barium der Strom im *bulk* von P(NDI2OD-T2), entgegen der Erwartung, injektionslimitiert ist.

Um den Einfluss der Kontakte auf die Strom/Spannungs-Charakteristika detaillierter zu untersuchen, wurden für eine konstante Schichtdicke das Anoden- bzw. Kathodenmaterial variiert.

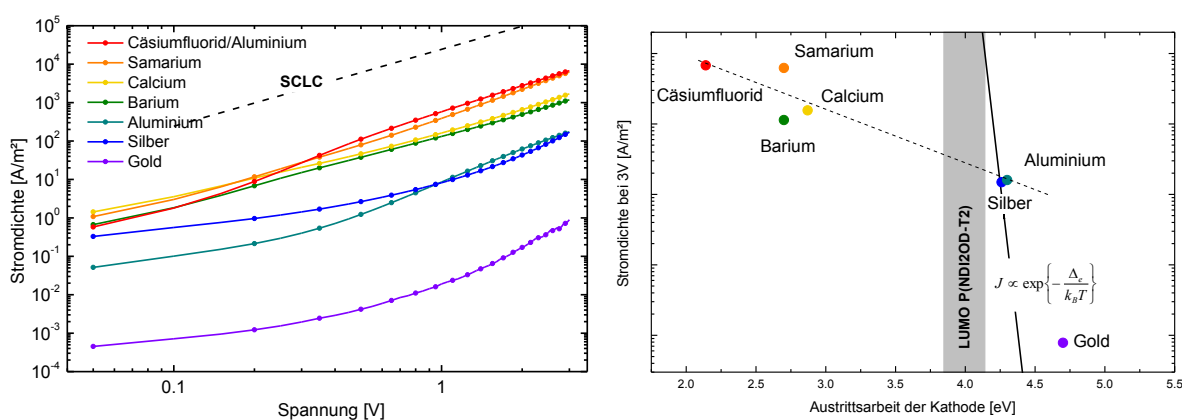


Abbildung 3.3 a) Strom/Spannungs-Charakteristika von P(NDI2OD-T2) electron-only Proben ($d=85$ nm) mit Kathoden unterschiedlicher Austrittsarbeit. Die untere Anode (Aluminium) ist unverändert. b) Stromdichte bei 3 Volt in Abhängigkeit von der Kathode. Die gestrichelte Linie dient der Orientierung, während die durchgezogene Linie die Abhängigkeit des Injektionsstroms von der energetischen Barriere bei thermionischer Emission darstellt.

In Abbildung 3.3a ist der Elektronen-Injektionsstrom verschiedener Kathoden in P(NDI2OD-T2) dargestellt. Als Elektroden wurden in Reihenfolge steigender Austrittsarbeit Cäsiumfluorid, Samarium, Calcium, Barium, Aluminium, Silber und Gold untersucht. Der Strom steigt bei Verwendung von Elektroden zwischen 4,7 eV (für Au) und 2,7 eV Austrittsarbeit (für Sm) über mehrere Größenordnungen. Abbildung 3.3b vergleicht die Ströme bei 3V gegenüber der Austrittsarbeit der Kathoden. Für geringere Austrittsarbeiten als der P(NDI2OD-T2) LUMO Energie (~ 4 , eV) ist in dieser Darstellung wegen der vergleichbaren Schichtdicke und Spannung bei ohmscher Injektion eine horizontale Linie zu erwarten. Der Strom ändert sich jedoch noch signifikant, wenn Kathoden mit kleiner Austrittsarbeit wie Samarium oder Cäsiumfluorid verwendet werden. Dieses Resultat bestätigt zweifelsfrei das Vorhandensein einer Injektionsbarriere bei der Verwendung von Barium bezüglich P(NDI2OD-T2). Der Injektionsstrom von Elektroden, für die definitiv eine energetische Barriere existiert (wie

Aluminium, Silber, Gold), fällt jedoch weniger steil ab, als nach klassischer thermionischer Injektion zu erwarten ist. Ähnliches beobachteten Woudenberg et al. bezüglich der Messung temperaturabhängiger Injektionsströme von verschiedenen Metallelektroden in ein Poly(p-phenylen-vinyl) Derivat. Zur Erklärung dieses Phänomens wurde das Injektionsmodell von Akhipov et al. herangezogen.^{99,119} Demnach führt Injektion in lokalisierte Zustände der Zustandsverteilung direkt zu einer reduzierten Temperatur- und Barrierenabhängigkeit des Stroms.

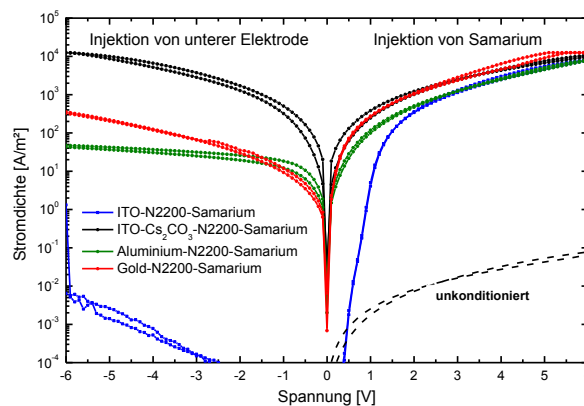


Abbildung 3.4 Strom/Spannungs-Charakteristika von P(NDI2OD-T2) *electron-only* Proben ($d=85$ nm) mit Anoden unterschiedlicher Austrittsarbeit. Die obere Kathode (Samarium) ist unverändert.

Um den Einfluss einer Extraktionsbarriere auszuschließen, wurden P(NDI2OD-T2) *electron-only* Proben mit Samarium Kathode und verschiedenen Anodenmaterialien untersucht. Für diesen Zweck wurden als untere Elektroden Gold, ITO, Aluminium und Cäsiumcarbonat auf ITO verwendet. Die korrespondierenden Strom/Spannungs-Charakteristika sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Negative Spannungen zeigen die Elektroneninjektion von der unteren Anode, welche offensichtlich stark von der verwendeten Elektrode abhängt. Unabhängig davon ist der Strom bei Elektroneninjektion von der oberen Samariumelektrode kaum verändert. Lediglich für die Probe mit der ITO-Anode scheint ein internes Feld über der Probe zu existieren, welches ausgeglichen werden muss, bevor Injektion stattfindet. Die Abbildung zeigt einen weiteren Effekt, der ausschließlich bei der Verwendung von Cs_2CO_3 Anoden auftrat. Diese Proben zeigten starkes Konditionierungsverhalten - so floss bei der ersten Messung kaum Strom durch P(NDI2OD-T2) und erst das Anlegen einer hohen Spannung über mehrere Minuten führte zu mit Samarium vergleichbarer Injektion. Über die Gründe für dieses Verhalten kann hier nur spekuliert werden. Verschiedene Alkalisalze wie LiF, CsF oder Cs_2CO_3 werden in der Literatur häufig als elektroneninjizierender Kontakt in Verbindung mit Aluminium verwendet.¹²⁰⁻¹²² Häufig wird die Dissoziation des Salzes und die Dotierung der Grenzfläche mit metallischem Cäsium diskutiert. In klassischen Halbleitern führt Dotierung zu einer Erhöhung des elektrischen Feldes an der Metall/Halbleiter Grenzfläche und somit zu einer Absenkung der

Injektionsbarriere.¹²³ Untersuchungen zur Steigerung der Elektroneninjektion durch CsCO_3 geben Hinweise auf die Dissoziation des Karbonats während des Bedampfens in reines Cäsium, CsO_x und CO_2 .¹²⁴⁻¹²⁷ Es ist derzeit jedoch noch nicht hinreichend geklärt, welche Rolle dem atomaren Cäsium bzw. dem stark dotierten Oxid bei der Absenkung der Injektionsbarriere zukommt.

Hier wird jedoch eine Extraktionsbarriere bei der Verwendung von CsCO_3 beobachtet, welche erst durch längeres Anlegen eines Feldes abgebaut wird. Es stellte sich im Laufe dieser Arbeit heraus, dass die CsCO_3 Schichtdicke ($d=10$ nm) in diesen Experimenten zu hoch gewählt wurde und Ursache für die beobachteten Konditionierungseffekte ist.¹²⁸ Ergebnisse mit optimierter CsCO_3 Schichtdicke werden in Kapitel 6 vorgestellt. Die Resultate zeigen jedoch keine Extraktionsbarriere für konventionell präparierte Al-P(NDI2OD-T2)-Sm *electron-only* Proben.

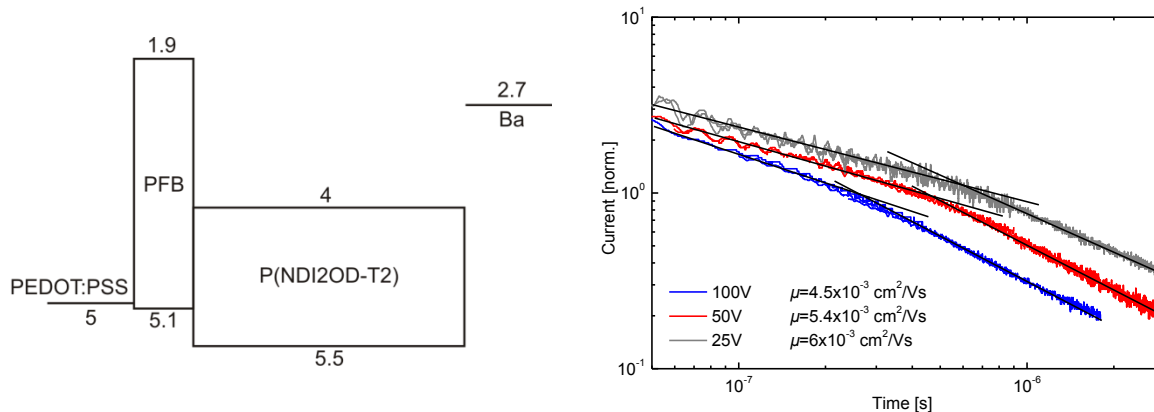


Abbildung 3.5 a) Bänderdiagramm der für time-of-flight verwendeten Probenstruktur b) Time-of-flight P(NDI2OD-T2) Elektronentransienten ($d=5,2 \mu\text{m}$) bei verschiedenen Spannungen, normiert auf den Strom am Umkehrpunkt.

Die vorangehenden Untersuchungen verdeutlichen, wie diffizil die Bestimmung der *bulk*-Mobilität eines konjugierten Polymers über die Messung unipolarer Proben sein kann. Daher wurden in Zusammenarbeit mit Marcel Schubert (Uni Potsdam) *time-of-flight* Messungen an dicken P(NDI2OD-T2) Schichten durchgeführt. Für diese Methode ist entscheidend, Injektion von Ladungsträgern zu verhindern, so dass die Messung nicht durch Hintergrundladungen in der Probe gestört wird. Für die Untersuchung der Elektronentransienten wurden zunächst Proben in der Struktur ITO-PEDOT:PSS-P(NDI2OD-T2)-Sm/Al präpariert und in Sperrichtung betrieben. In dieser Struktur wurden jedoch beträchtliche Dunkelströme gemessen, so dass die weitere Optimierung der Kontakte notwendig war. Da eine der Elektroden transparent bleiben muss, bietet sich der Interlayer-Ansatz an, bei dem eine dünne unlösliche Schicht eines energetisch geeigneten Polymers auf PEDOT:PSS formiert wird.¹²⁹ Bezüglich P(NDI2OD-T2) eignet sich das Polyfluoren Derivat PFB mit einem LUMO bei 1,9 eV als elektronenblockierende

Schicht ($d=2\text{nm}$). Abbildung 3.5b zeigt typische Elektronentransienten einer $5,2\ \mu\text{m}$ dicken P(NDI2OD-T2) Probe für verschiedene Spannungen.

Im Allgemeinen erscheinen die Elektronentransienten dispersiv mit geringer Feldabhängigkeit. Entsprechend der Gleichung 3.1 können aus den $t_{1/2}$ -Transitzeiten die Mobilitäten berechnet werden. Campbell et al. konnten zeigen, dass TOF-Mobilitäten unter Verwendung der $t_{1/2}$ -Zeiten mit SCLC-Mobilitäten vergleichbar sind.¹³⁰ Innerhalb der Genauigkeit dieses Experiments liegt die *bulk*-Mobilität von Elektronen in P(NDI2OD-T2) bei $\mu_e=5\times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ und ist kaum vom elektrischen Feld abhängig. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist das die höchste Elektronenmobilität die jemals über *time-of-flight* in organischen Halbleitern gemessen wurde.^{25,113,131} Mit Hilfe der TOF-Mobilität kann über Gleichung 2.6 der erwartete SCLC Strom für die P(NDI2OD-T2) *electron-only* Proben berechnet und mit den bisherigen Messungen verglichen werden (Abbildung 3.3a). Der theoretische transportlimitierte Strom ist bis zu zwei Größenordnungen höher als der gemessene Strom mit Kontakten kleinster Austrittsarbeit (CsF und Sm). Daraus lässt sich die Existenz einer starken Injektionsbarriere für alle hier verwendeten Kathoden-Materialien ableiten.

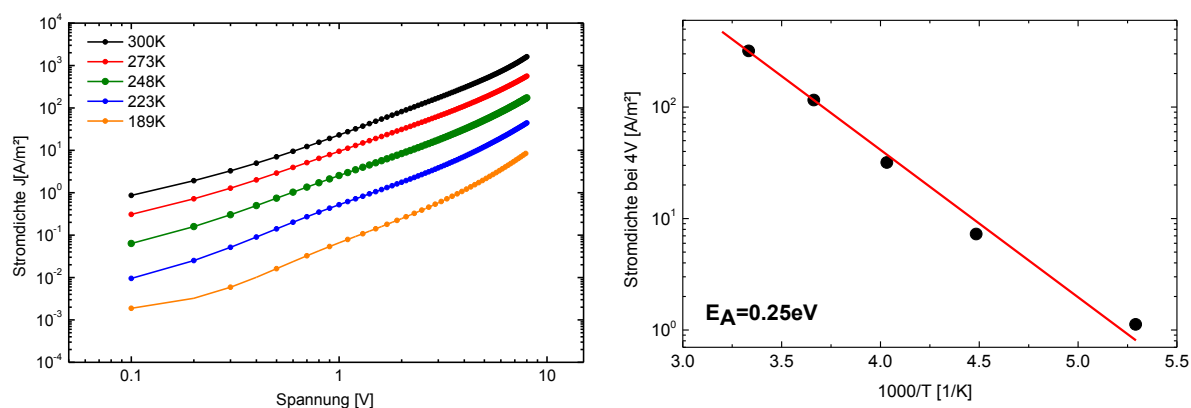


Abbildung 3.6 a) Strom/Spannungs-Charakteristika einer unipolaren P(NDI2OD-T2) Probe mit Barium Kathode und $460\ \text{nm}$ Schichtdicke. a) Temperaturabhängige Stromdichte bei 4V , die durchgezogene Linie modelliert die Daten über die Arrhenius Gleichung.

Zusätzliche Informationen über den Mechanismus von Ladungstransport und Injektion, können aus der temperaturabhängigen Messung der Ströme erhalten werden. Die Strom/Spannungs-Charakteristika unipolarer P(NDI2OD-T2) Proben mit Barium Kathode sind in Abbildung 3.6a dargestellt. Die Analyse der Ströme ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_A=0,25\ \text{eV}$, unabhängig von der angelegten Spannung. Aufgrund der ebenfalls vorhandenen Temperaturabhängigkeit des Ladungstransportes ist es jedoch schwierig, einen Wert für die vorhandene Injektionsbarriere zu bestimmen und die beiden Effekte zu entkoppeln. Die vergleichsweise

kleine Aktivierungsenergie deutet jedoch auf eine kleine Barriere in Verbindung mit einer schmalen Verteilung von Transportzuständen hin.

In einem Versuch, die Kontaktlimitierung zu umgehen und auch in unipolaren Proben raumladungsbegrenzte Ströme zu realisieren, wurde über *drop-casting* eine vergleichsweise dicke P(NDI2OD-T2) Schicht präpariert. In erster Näherung kann die Probe als Reihenschaltung zweier Widerstände modelliert werden, dem Kontaktwiderstand R_c und dem *bulk*-Widerstand R_b .¹³² Daraus ergibt sich die Injektionseffizienz η zu

$$\eta = \frac{R_B}{R_C + R_B}. \quad (3.2)$$

Bei dickeren Schichten ist R_b deutlich größer als R_c womit die die Injektionseffizienz gegen 1 konvergiert und die Probe in den Bereich der quasi ohmschen Injektion übergeht.

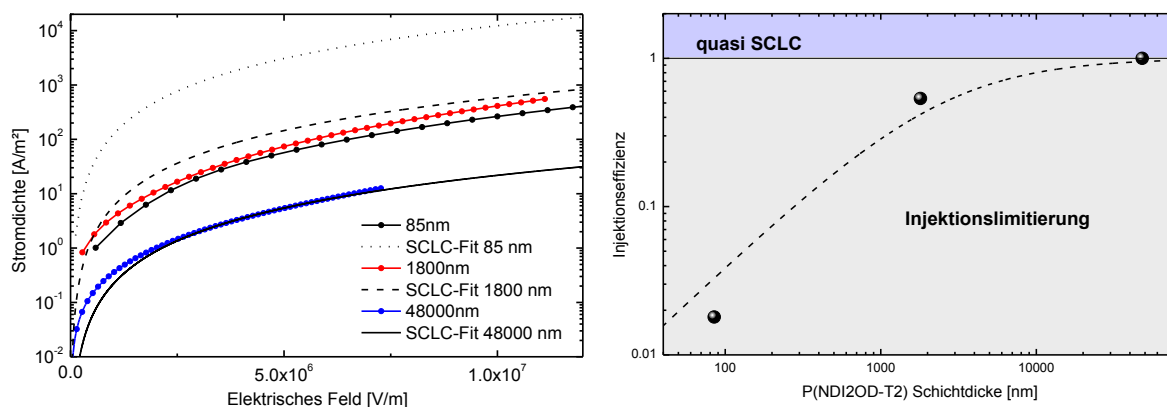


Abbildung 3.7 a) Strom/Spannungs-Charakteristika unipolarer P(NDI2OD-T2) Proben verschiedener Schichtdicke mit Samarium Kathode. Die durchgezogene schwarze Linie entspricht einem SCLC-Fit für die 48000 nm Probe ($\mu=3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), während die gestrichelte und gepunktete Linie den raumladungsbegrenzten Strom für die selbe Mobilität in den beiden dünneren Proben darstellt. b) Korrespondierende Injektionseffizienz (bei $5 \times 10^6 \text{ V/m}$), die gestrichelte Linie deutet den Verlauf bezüglich der Gleichung 3.2 an.

In Abbildung 3.7a sind die Strom/Spannungs-Charakteristika unipolarer Proben mit Samarium Kathode in drei verschiedenen Schichtdicken dargestellt. Die dünneren Proben (85 und 1800 nm) wurden über *spin-coating* hergestellt. Aufgetragen über dem elektrischen Feld liegen die Ströme dieser beiden Proben übereinander und zeigen erneut die Kontaktlimitierung auch für Samarium. Die dickste Probe (48.000 nm) zeigt jedoch bei gleichem Feld einen deutlich reduzierten Strom, welches auf den Übergang vom injektionslimitierten zum raumladungsbegrenzten Regime hinweist. Gleichzeitig kann diese Kurve über Gleichung 2.6 zufriedenstellend mit einer Mobilität von $\mu_e=3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beschrieben werden. Dieser Wert

liegt sehr nah an der *bulk*-Mobilität, welche zuvor über *time-of-flight* für P(NDI2OD-T2) bestimmt wurde. Poplavskyy et al. nutzen bereits die Übereinstimmung von TOF- und SCLC-Mobilitäten um einen ohmschen Kontakt zu definieren.¹³³ Abbildung 3.7b zeigt die Injektionseffizient dieser drei Proben nach Gleichung 3.2 als Funktion der Schichtdicke.¹³² Zusammenfassend konnten raumladungsbegrenzte Elektronenströme in P(NDI2OD-T2) durch drastische Erhöhung der Schichtdicke realisiert werden.

3.3.2 Lochtransport in P(NDI2OD-T2)

Typischerweise werden PEDOT:PSS und Gold als Kontakte zur Untersuchung des Lochtransportes in unipolaren Proben wegen ihrer günstigen Austrittsarbeit verwendet. Aufgrund des P(NDI2OD-T2) HOMOs bei ~ 5.6 eV kann jedoch die Ausbildung einer Injektionsbarriere für Löcher bezüglich dieser Kontakte erwartet werden.²⁸ In jüngster Zeit finden Übergangsmetall-Oxide wie MoO_3 erfolgreich Anwendung als lochinjizierende Kontakte in OLEDs.¹³⁴⁻¹³⁷ Ähnlich der Alkalisalze ist der Wirkungsmechanismus einer MoO_3 -Schicht auf die Injektion noch Gegenstand aktueller Forschung.¹³⁸⁻¹⁴² Kroeger et al. konnten zeigen, dass aufgedampfte MoO_3 -Schichten n-Halbleiter sind, mit einer Austrittsarbeit von 6,7 eV und so direkt Lochinjektion aus dem Leitungsband in den organische Halbleiter erlauben. Die Ausbildung ohmscher MoO_3 -Kontakte zur Untersuchung des Lochtransportes in Poly(9,9-dioctylfluoren) mit einem HOMO bei 5.8 eV konnte von Nicolai et al. bereits demonstriert werden.¹⁰⁸

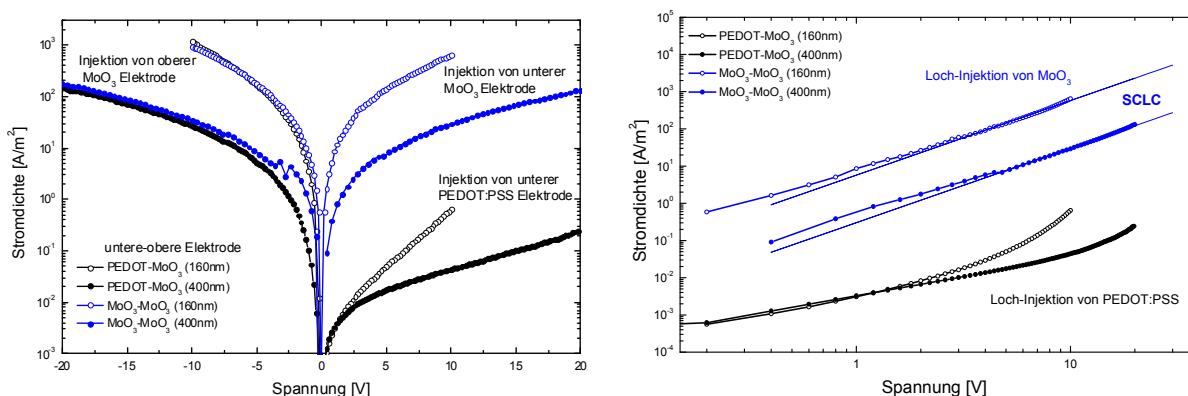


Abbildung 3.8 a) Strom/Spannungs-Charakteristika unipolarer P(NDI2OD-T2) hole-only Proben verschiedener Schichtdicken und Kontakte. b) Doppeltlogarithmische Darstellung der Kurven. Die durchgezogenen Linien sind mithilfe von Gleichung 2.6 für beide Schichtdicken und einer Lochmobilität von $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet.

Abbildung 3.8a zeigt Strom/Spannungs-Charakteristika unipolarer *hole-only* Proben mit folgendem Schicht-Aufbau: ITO - PEDOT:PSS oder MoO_3 - P(NDI2OD-T2) - MoO_3 - Aluminium. Die P(NDI2OD-T2) Proben mit MoO_3 -Kontakten zeigen für beide Schichtdicken symmetrische

Strom/Spannungs-Charakteristika. Die Lochinjektion von PEDOT:PSS ist dagegen erwartungsgemäß mehrere Größenordnungen geringer. Bei Umpolung behindert der PEDOT:PSS Kontakt jedoch nicht die Lochextraktion. An der doppeltlogarithmischen Darstellung der Ströme (Abbildung 3.8b) kann direkt die Steigung der Kurven abgelesen werden. Während die Injektion von PEDOT:PSS nach anfänglich ohmschem Strom sehr steil verläuft, erhält man für den MoO₃-Kontakt quadratische Anstiege, welche für beide Schichtdicken mithilfe von Gleichung 2.2 und einer Lochmobilität von $\mu_h = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beschrieben werden können. Der ebenfalls fallfreie Lochtransport in P(NDI2OD-T2) ist damit um ca. drei Größenordnungen kleiner als der Elektronentransport.

3.4 Diskussion

Es wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass der Elektronentransport in P(NDI2OD-T2) tatsächlich fallfrei stattfindet. Insofern scheint die Absenkung des LUMOs hinsichtlich des Elektronentransportes zur Verbesserung der Degradationsbeständigkeit auch zukünftig erfolgversprechend. Weitere Belege hierfür liefert eine kürzlich von Nicolai et al. veröffentlichte Studie, in welcher der Einfluss von Fallenzuständen auf den Elektronentransport in konjugierten Halbleitern direkt mit der energetischen Lage des LUMO korreliert wurde.¹⁴³ Über Modellierung der Strom/Spannungs-Charakteristika konnte in allen untersuchten Polymeren ein Fallenniveau bei $\sim 3,6 \text{ eV}$ identifiziert werden, welches bezüglich des Elektronentransports für LUMOs $> 3,6 \text{ eV}$ irrelevant wird. DFT-Berechnungen zeigen, dass hydrierte Sauerstoffkomplexe die mögliche Ursache für den universellen Fallenzustand in allen getesteten Halbleitern sein können.

Die *bulk*-Mobilität der Elektronen in P(NDI2OD-T2) wurde über *time-of-flight* Messungen bestimmt und liegt mit $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ca. zwei Größenordnungen unterhalb der Feldeffekt-Mobilität. Diese Diskrepanz ist primär auf die experimentellen Unterschiede der beiden Methoden zurückzuführen. In OFETs erfolgt der Ladungstransport in einer dünnen Schicht, parallel und nahe der Grenzfläche zum isolierenden Dielektrikum. Die Richtung des Transports unterscheidet sich damit zum Einen von *sandwich*-Bauteilen wie OSCs und OLEDs. Im Betrieb ist die Ladungsträgerdichte in dieser Schicht zudem weitaus höher als in organischen Solarzellen oder Leuchtdioden. Die unterschiedliche Ladungsträgerdichte wird typischerweise herangezogen, um die meist um Größenordnungen geringere Mobilität (bestimmt über SCLC Messungen) im Vergleich zur Feldeffekt-Mobilität zu erklären.⁸⁹ Lokalisierte Zustände im Ausläufer der Zustandsdichte, welche bei geringen Ladungsträgerdichten als Fallen wirken können, sind bei höheren Ladungsträgerdichten permanent gefüllt. Folglich sind Feldeffekt-Mobilitäten zur Beschreibung des Transports von Ladungen in OLEDs oder organischer Solarzellen eher irrelevant.

Über Messungen unipolarer Proben konnte die Existenz einer Injektionsbarriere für alle verwendeten Kathodenmaterialien aufgezeigt werden. Das Ergebnis ist insofern überraschend, da P(NDI2OD-T2) eine hohe Elektronenaffinität besitzt und Elektroden wie Barium oder Cäsium schon als ohmsche Kontakte bezüglich des Elektronentransportes in anderen konjugierten Polymeren mit höher liegendem LUMO genutzt wurden. Die Elektronenströme in diesen Polymeren waren jedoch stark durch die Anwesenheit exponentieller Fallenverteilungen limitiert.^{16,19} Möglich ist, dass thermisches Aufdampfen reaktiver Kathoden generell zur Bildung von Defektzuständen an der Polymer/Metall Grenzfläche führt.^{144,145} Durch die für andere elektronenleitenden Polymere gewöhnlich kleinen *bulk*-Strome würde diese Barriere verborgen bleiben.

Eine weitere mögliche Ursache für die Injektionsbarriere wurde kürzlich zusammen mit James Blakesley (ehem. Uni Potsdam) diskutiert und publiziert.¹⁴⁶ Für α -Sexithiophen wurde bereits die Änderung der Ionisationsenergie, also der HOMO Energie bezüglich der Vakuumenergie, in Abhängigkeit von der Molekülorientierung vorhergesagt.¹⁴⁷ Rivnay et al. konnten über Röntgenbeugung an dünnen P(NDI2OD-T2) Filmen eine Vorzugsorientierung der Naphthalin-Diimid Einheiten im *bulk* parallel zum Substrat nachweisen.³⁸ NEXAFS Experimente zeigten dann, dass die P(NDI2OD-T2) Ketten an der Oberfläche dieser Schichten senkrecht zum Substrat stehen.¹⁴⁸ Damit wechselt innerhalb der ersten Nanometer die Orientierung, was für die energetische Barriere verantwortlich sein kann.¹⁴⁹ Neben der Orientierung kann die Kristallinität der Ketten Einfluss auf die Energetik haben. Für P3HT ändert sich die Energie des HOMOs zwischen dem regioiregularen (semikristallinen) und dem regioirregularen (amorphen) Derivat um 0,3 eV.¹⁵⁰ Der Transport zwischen orientierten Aggregaten und amorphen Bereichen in P(NDI2OD-T2) könnte somit einen weiteren Beitrag zur energetischen Barriere darstellen. Dies würde auch erklären, weshalb die Austrittsarbeit der Kathode kaum Einfluss auf die Höhe der Barriere hat, da die Energiebarriere innerhalb der Polymerschicht und nicht an der Grenzfläche zur Elektrode liegt. Der Einfluss einer solchen Barriere wurde mithilfe von Drift/Diffusionssimulation betrachtet und mit experimentellen Daten verglichen.

Abbildung 3.9a zeigt gemessene und simulierte Daten einer 2,8 μm dicken unipolaren P(NDI2OD-T2) Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur Bestimmung der Input-Parameter der eindimensionalen Drift/Diffusionssimulation diente die Analyse der *time-of-flight* Ergebnisse auf Grundlage des Bässler-Modells an ähnlicher Schichtdicke. Zur Beschreibung der gemessenen Daten wurde zusätzlich eine interne energetische Barriere in die Simulation ($E_B=320$ meV) in 20 nm Entfernung von der injizierenden Elektrode eingefügt. Die beobachtete Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie (Abbildung 3.9b) konnte gut reproduziert werden. Dies zeigt, dass eine energetische Barriere für Elektronen innerhalb der Probe, vermutlich

verursacht durch Ordnungseffekte in der P(NDI2OD-T2) Schicht, eine plausible Ursache für den beobachteten injektionslimitierten Strom darstellt.

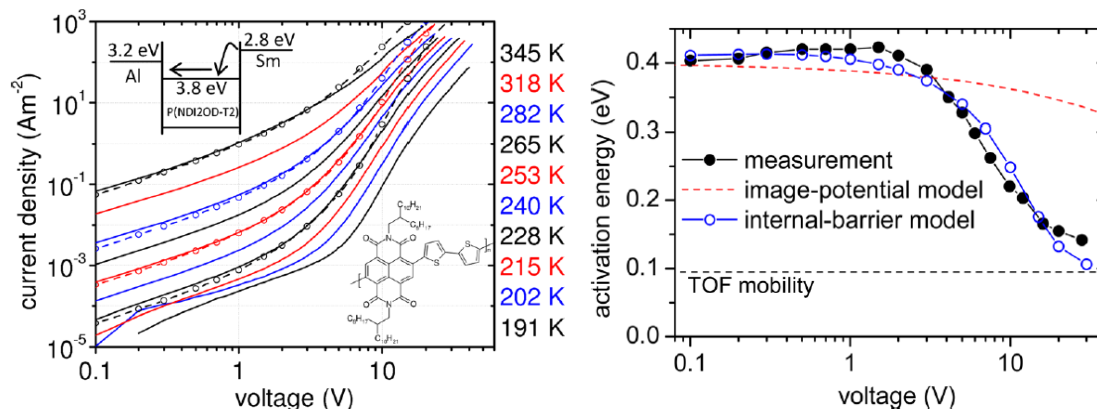


Abbildung 3.9 a) Temperaturabhängige Strom/Spannungs-Charakteristika einer 2,8 μm dicken, unipolaren P(NDI2OD-T2) mit Samarium Kathode und Aluminium Anode (durchgezogene Linien). Dazu sind simulierte Charakteristika der Probe gezeigt (Punkte und gestrichelte Linien, Details siehe Text). Die Graphen sind entnommen aus [146].

Die geringe Aktivierungsenergie des Elektronenstromes deutet auf eine schmale Verteilung der Elektronen-Transportzustände in P(NDI2OD-T2) hin. Weitere Hinweise darauf lieferten kürzlich Caironi et al. über detaillierte spektroskopische Messungen an P(NDI2OD-T2) Feldeffekt-Transistoren (*charge modulation spectroscopy*).¹⁵¹ Unter der Annahme, dass die spektrale Breite der ladungsinduzierten Absorption der Polaronen durch die Variation der molekularen Umgebung bestimmt ist, konnte aufgrund der vergleichsweise schmalen Signatur auf eine geringe energetische Unordnung geschlossen werden. Lange et al. untersuchten die energetische Struktur von P(NDI2OD-T2) über Messungen mittels einer Kelvin-Sonde.¹⁵² Aus der Messung des Oberflächenpotentials unterschiedlicher P(NDI2OD-T2) Schichtdicken auf Elektroden verschiedener Austrittsarbeit wurde die Bandverbiegung quantifiziert und über deren Modellierung die Breite der Zustandsverteilung bestimmt. Demnach liegt die energetische Unordnung des LUMO in P(NDI2OD-T2) bei $\sigma < 65 \text{ meV}$. Im direkten Vergleich sind die Zustandsverteilungen für den Elektronentransport in andere Polymere wie F8BT und CN-ether-PPV zwei bis dreimal so breit. Aufgrund der geringen energetischen Unordnung vermuten Caironi et al. dass der Elektronentransport in P(NDI2OD-T2) im Rahmen des Polaron-Modells zu betrachten und durch die Reorganisationsenergie limitiert ist.¹⁵¹

Die Realisierung ohmscher Kontakte bezüglich der Elektroneninjektion in P(NDI2OD-T2) gelang jüngst Wetzelaer et al. durch Verwendung dünner Cs_2CO_3 -Schichten als Kathode ($d=1 \text{ nm}$).¹²⁸ Die schichtdickenabhängigen raumladungsbegrenzten Elektronenströme sind in Abbildung 3.10 bezüglich der Skalierung zu Gleichung 2.2 gezeigt. Bei Raumtemperatur weisen die Proben eine Elektronenmobilität von $\mu_e = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf, welche damit eine

Größenordnung unterhalb der hier gemessenen Mobilität liegt. Dies kann als Anzeichen für synthesebedingte Variationen der Qualität des Materials gedeutet werden.

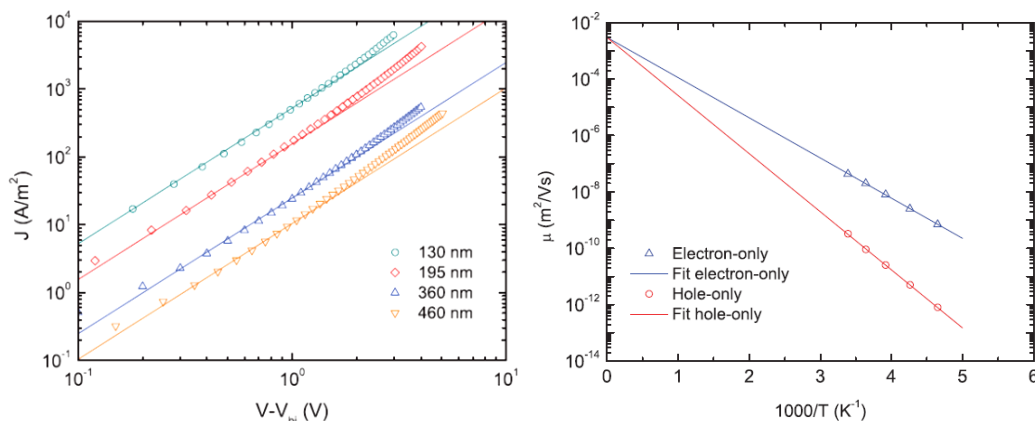


Abbildung 3.10 a) Strom/Spannungs-Charakteristika von P(NDI2OD-T2) electron-only Proben mit Cs_2CO_3 -Kathode und Aluminium-Anode verschiedener Schichtdicke (Punkte). Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die quadratische Steigung und deren Schichtdickenskalierung entsprechend Gleichung 2.6 b) Temperaturabhängige Mobilität von Löchern und Elektronen in P(NDI2OD-T2). Die Graphen sind entnommen aus [128].

Des Weiteren wurden von Wetzelaer et al. Lochströme in unipolaren Proben gemessen und charakterisiert. Abbildung 3.10 zeigt den direkten Vergleich von Loch- und Elektronenmobilität aufgetragen über der Temperatur. In Übereinstimmung mit den hier durchgeführten Messungen ist die Lochmobilität in P(NDI2OD-T2) bei Raumtemperatur mit $\mu_h=3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich kleiner als die Mobilität der Elektronen. Die Lochmobilität ist im Rahmen der Messfehler konsistent mit dem hier bestimmten Wert von $\mu_h=6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Für Homopolymere existieren diverse Hinweise, dass die fallfreie Beweglichkeit der Löcher und Elektronen etwa gleich groß ist.¹⁷ 2005 zeigten Chua et al., dass konjugierte Polymere, welche üblicherweise (bei kleinen Ladungsträgerdichten) den Kategorien p- oder n-Typ zugeordnet werden, bei höheren Ladungsträgerdichten vergleichbare Mobilitäten in organischen Feldeffekt Transistoren aufweisen können.¹⁵³ In einer weiteren Studie von Zhang et al. wurde ein üblicherweise lochleitendes Material n-dotiert, woraufhin die Elektronenbeweglichkeit durch das Auffüllen von Fallenzuständen bis auf das Niveau der Löcher anstieg.¹⁵⁴ In diesem Zusammenhang wird die Frage aufgeworfen, wie sinnvoll die Einteilung der Materialien in Kategorien bezüglich der Polarität der bevorzugt transportierten Ladungsträger tatsächlich ist, da viele der neueren konjugierten Systeme bipolares Verhalten aufweisen. Tatsächliche Unterschiede der Mobilität haben in Homopolymeren demnach keine intrinsische Ursache, sondern entstehen erst durch Defektzustände, sei es aufgrund von Verunreinigungen oder strukturellen Störstellen.

In Copolymeren mit CT-Charakter dagegen sind HOMO und LUMO auf den jeweiligen Donor bzw. Akzeptor Untereinheiten des Monomers lokalisiert.¹⁵⁵ Je nach Polarität der Ladung ergibt sich daraus eine unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Löcher oder Elektronen auf der Polymerkette. Der Transport der Ladungen findet quasi in verschiedenen chemischen Umgebungen statt. Um die intrinsische Asymmetrie des Transportes in P(NDI2OD-T2) zu charakterisieren, führten Wetzelaer et al. quantenschemische Berechnungen der Transportparameter entsprechend der Marcus Theorie durch. Die interne Reorganisationsenergie ergibt sich aus der Änderung der Molekülgeometrie bei Oxidation bzw. Reduktion, und wurde für Elektronen in P(NDI2OD-T2) signifikant kleiner gefunden als für andere konjugierte Systeme. Gleichzeitig ergibt sich in der von Rivnay et al. vorgeschlagenen P(NDI2OD-T2) Stapelstruktur ein großes Transferintegral für Elektronen. Ähnliche Berechnungen mit vergleichbaren Ergebnissen wurden bereits von Caironi et al und Fazzi et al. für P(NDI2OD-T2) Oligomere durchgeführt.^{151,156} Die Studien lassen somit die Asymmetrie des Transports im Rahmen des Polaron-Modells plausibel erscheinen. Gleichzeitig zeigten Kelvin-Messungen von Lange et al. für Löcher in P(NDI2OD-T2) eine vergleichsweise breitere Zustandsverteilung, so dass die Lochmobilität auch durch die höhere energetische Unordnung reduziert sein kann.¹⁵²

Kapitel 4

Aggregation und optische Eigenschaften von P(NDI2OD-T2) in Lösung

4.1 Einleitung

Die eigentliche Ursache für die erstaunlich hohe Elektronen-Mobilität von P(NDI2OD-T2) und der Einfluss der Morphologie auf den Transport soll in den folgenden Kapiteln im Detail geklärt werden. Die Untersuchungen beginnen bei ersten Vorstufen der Strukturbildung von P(NDI2OD-T2) in Lösung. Ein Großteil der Ergebnisse dieses Kapitels ist 2012 im *Journal of the American Chemical Society* erschienen.¹⁵⁷

4.2 Methoden

4.2.1 Analytische Ultrazentrifugation (AUZ)

In einem AUZ-Experiment sedimentiert ein sphärisches Polymerknäuel mit dem Radius R , der molaren Masse M und dem partiellen spezifischen Volumen $\bar{v} = 1/\rho_p$ (ρ_p : Trockendichte des Materials) mit einer Geschwindigkeit v , welche über die Zentrifugalbeschleunigung als Sedimentationskoeffizienten s definiert wird:

$$s = \frac{v}{\omega r^2}, \quad (4.1)$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge und r der Abstand des Partikels von der Drehachse ist. Im Kräftegleichgewicht von Reibungs-, Auftriebs-, und Zentrifugalkraft (Abbildung 4.1) ist s gegeben durch:^{158,159}

$$s = \frac{M / N_A (1 - \bar{v}\rho)}{f} = \frac{M / N_A (1 - \bar{v}\rho)}{6\pi\eta R}, \quad (4.2)$$

wobei η die Viskosität, ρ die Dichte des Lösungsmittels und N_A die Avogadrokonstante ist. In Gleichung (4.2) wurde der Reibungskoeffizient f durch das Reibungsgesetz von Stokes ersetzt.

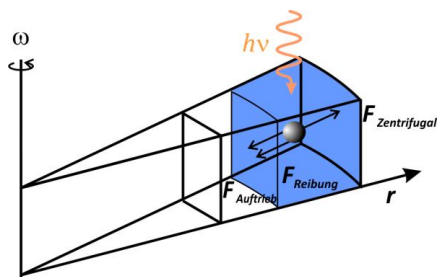


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung einer AUZ-Sedimentationszelle und der auf ein Partikel wirkenden Kräfte.

Die Bewegung der Partikel wird während der Sedimentation spektroskopisch über orts aufgelöste Absorptionsprofile erfasst. Für die Auswertung dieser Daten stehen wie im Folgenden beschrieben verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung.

Die Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens \bar{v} von P(NDI2OD-T2) erfolgt über ein typisches AUZ Dichteveriations-Experiment in reinem Toluol und der 1:1 Mischung mit deuteriertem Toluol- d_8 .¹⁶⁰ Da Toluol und Toluol- d_8 als chemisch identische Lösungsmittel angesehen werden können, wird das Hinzufügen des deuterierten und somit dichteren Derivats zu gewöhnlichem Toluol weder den Knäuellradius ändern noch zu Partikel-Agglomeration führen. Unter diesen Voraussetzungen variiert zwischen den beiden Sedimentations-Experimenten nur die Lösungsmitteldichte und deren Viskosität, welches zu einem unterschiedlichen Sedimentationskoeffizienten führt. Somit kann die Polymer-Trockendichte ohne weitere Annahmen aus zwei Sedimentationsexperimenten mittels chemisch identischer Lösungsmittel unterschiedlicher Dichte und Viskosität bestimmt werden. Für den gleichen Partikeldurchmesser d gilt nach Gleichung (4.2) in beiden Lösungen:

$$d^2 = \frac{18\eta_1 s_1}{\rho_p - \rho_1} = \frac{18\eta_2 s_2}{\rho_p - \rho_2} \quad (4.3)$$

Nach Umformen der Gleichung erhält man für das partielle spezifische Volumen:

$$\bar{v} = \frac{\eta_1 s_1 - \eta_2 s_2}{\eta_1 \rho_2 s_1 - \eta_2 \rho_1 s_2} \quad (4.4)$$

Da es sich bei Polymeren meist um polydisperse Systeme handelt, zeigen Experimente eine Verteilung von Sedimentationskoeffizienten $g(s)$. Jedes Wertepaar (s_1, s_2) aus den beiden Sedimentationsexperimenten muss bei Einsetzen in Gleichung (4.2) mit den entsprechenden Lösungsmittelparametern die gleiche Partikeldichte und den gleichen Durchmesser ergeben.

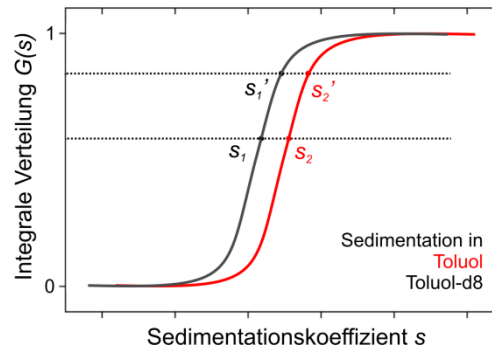


Abbildung 4.2 Sedimentationskoeffizientenverteilung einer Probe in zwei Lösemitteln unterschiedlicher Dichte. Aus den (s_1, s_2) Wertepaaren kann das spezifische Volumen des sedimentierenden Materials bestimmt werden. (Abbildung modifiziert nach Referenz [160])

Um die Wertepaare korrespondierender s -Werte zu finden (Abbildung 4.2), werden die Verteilungen der Sedimentationskoeffizienten $g(s)$ integriert. Die integrierte Verteilung $G(s)$ erlaubt nun eine eindeutige Zuordnung der Wertepaare. Für alle s werden Paare mit gleichem $G(s)$ mithilfe von Gleichung 4.4 ausgewertet. So erhält man für jeden Datenpunkt der Verteilung das partielle spezifische Volumen \bar{v} .

Die Durchführung eines AUZ-Experiments bei moderater Winkelgeschwindigkeit ermöglicht die Rückdiffusion der Partikel aus Richtung des Zellenbodens. Nach einer ausreichenden Zeitspanne entwickelt sich ein Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Rückdiffusion (Abbildung 4.3). Die Auswertung der stationären Konzentrationsprofile liefert die mittlere molare Masse M_w , unabhängig von der Größe, Form und Quellung der Partikel.^{160,161} Es wird nur die Partikel-Trockendichte und die Dichte des Lösungsmittels benötigt. Der einfachste Ansatz zur Berechnung von M_w aus den stationären Konzentrationsprofilen basiert auf der thermodynamisch herleitbaren Gleichung:

$$M = \frac{2 N_A k_B T}{(1 - \bar{v} \rho)} \times \frac{d \ln c}{d r^2}, \quad (4.5)$$

wobei c die aus der Absorptionsmessung bestimmte Partikelkonzentration ist, aufgetragen über der radialen Koordinate der Sedimentationszelle im Gleichgewicht. Eine Auftragung von $\ln(c)$ über r^2 zeigt demnach eine Gerade, wobei die Steigung proportional zur molaren Masse ist. Liegt mehr als eine Spezies vor, z.B. durch Polydispersität oder Agglomeratbildung, weisen die Profile aufgrund der Summe mehrerer Exponentialfunktionen eine Krümmung auf (Abbildung 4.3a).

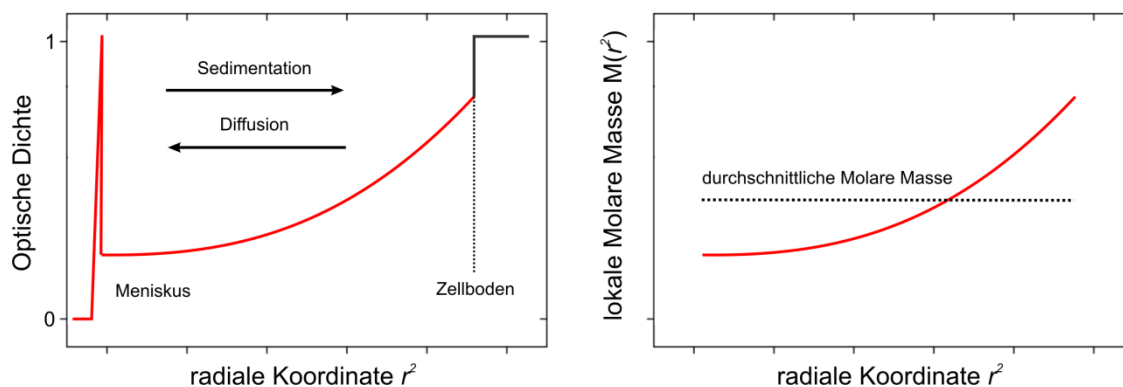


Abbildung 4.3 a) AUZ-Konzentrationsprofil eines Gleichgewichts-Experiments (links) und lokale molare Masse nach Gleichung 4.5 (Abbildung nach Referenz [160]).

In diesem Fall liefert der Mittelwert der lokalen molaren Masseverteilung $M(r^2)$ aufgetragen über der quadrierten Zellenlänge die mittlere molare Masse M_w der Partikel (Abbildung 4.3b). Obwohl zur Auswertung modernere Methoden existieren (z.B. die modellabhängige Analyse nach Creeth und Harding)¹⁶², wurde hier der einfachere Ansatz gewählt, da sich dieser besonders für polydisperse Systeme eignet. Die Winkelgeschwindigkeit wurde für diese Versuche so gewählt, dass sich die Konzentrationsprofile über die gesamte Zellenlänge erstrecken. Nach fünf Tagen wurde die Absorption über der Zellenlänge bei 500 nm und 710 nm aufgenommen.

Wird für diese Versuche eine höhere Winkelgeschwindigkeit gewählt (hier 40000 rpm), überwiegt die Sedimentation gegenüber der Diffusion und die Polymerketten sedimentieren innerhalb weniger Stunden zum Zellenboden. Währenddessen werden in Minutenintervallen Sedimentations-Profile aufgenommen. Somit entsteht ein kompletter Datensatz zeitlich und örtlich aufgelöster Absorptions-Messungen. Die Auswertung dieser zeitabhängigen Experimente bietet nun Zugang zu kinetisch relevanten Größen wie z.B. dem Partikeldurchmesser.

Zur Auswertung der Datensätze wurde hier die modellunabhängige Methode der kleinsten Quadrate verwendet, wie sie in SEDFIT implementiert ist.¹⁶³ Das Prinzip dieser Auswertung besteht in der Diskretisierung der zeitabhängigen Sedimentationsprofile mit Hilfe von Stufenfunktionen (Abbildung 4.4).

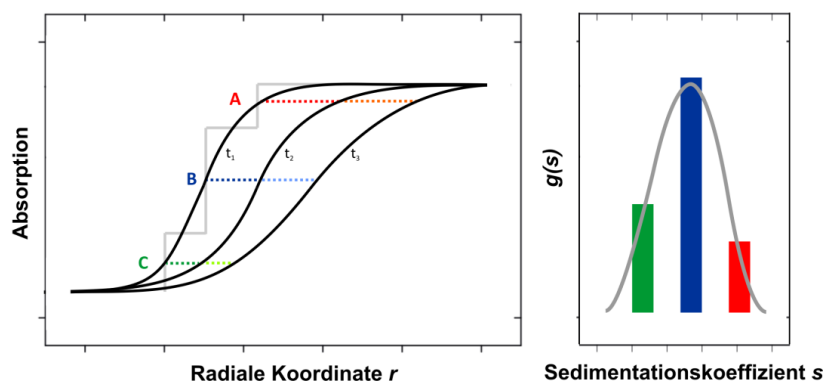


Abbildung 4.4 Schematische Darstellung eines AUZ-Sedimentationsexperiments, der Diskretisierung der Absorptionsprofile und der daraus resultierenden Verteilung $g(s)$.

In Abbildung 4.4 ist der typische Verlauf eines Sedimentationsexperiments dargestellt. Die angedeutete Diskretisierung zeigt eine langsam sedimentierende Spezies C, eine große Anzahl der Partikel B mit mittlerer Geschwindigkeit und eine geringe Anzahl schnell sedimentierender Partikel A. Wird die Diskretisierung verfeinert, führt der Algorithmus direkt zu einer stetigen Verteilung von Sedimentationskoeffizienten $g(s)$. Ein Nachteil dieser direkten Methode ist die Vernachlässigung der Diffusion, welche zu einer zusätzlichen scheinbaren Verbreiterung der Verteilungen und damit höherer Polydispersität führt. Der Mittelwert der Verteilung ist von der scheinbaren Verbreiterung jedoch unbeeinflusst und wird für die weitere Auswertung verwendet.

Tritt Quellung der Partikel in Lösung auf, führt der vergrößerte Radius direkt zu einer stärkeren Reibungskraft. Da mitsedimentierendes Lösungsmittel jedoch keinen Beitrag zum Auftrieb liefert, geht in Gleichung 4.2 weiterhin nur das partielle spezifische Volumen ein. Es ist in diesem Fall günstig, das Reibungskoeffizienten-Verhältnis f/f_0 einzuführen, welches die Reibung des gequollenen Partikels mit der Reibung einer hypothetischen, kompakten Kugel der gleichen Masse und gleichem partiellem spezifischem Volumen in Relation setzt:¹⁶²

$$\frac{f}{f_0} = \frac{s_{compact}}{s_{measured}} = \frac{M(1-\bar{v}\rho)}{N_A 6\pi\eta s_{measured}} \times \left(\frac{4\pi N_A}{3\bar{v}M} \right)^{1/3} \quad (4.6).$$

Das Reibungskoeffizienten-Verhältnis und damit auch der Radius des gequollenen Partikels kann dann direkt aus dem Quotienten des gemessenen Sedimentationskoeffizienten mit dem der kompakten Kugel berechnet werden, wenn die molare Masse M bekannt ist.

Die AUZ-Experimente in dieser Arbeit wurden von Kristian Schilling (Nanolytics GmbH, Potsdam) an einer BeckmanCoulter Optima XL-A/XL-I Ultrazentrifuge durchgeführt. Die Sedimentations-Profile wurden durch Absorptionsmessungen bei verschiedenen Wellenlängen an Titanküvetten mit Saphirfenster aufgenommen. Für Gleichgewichts- und Sedimentationsexperimente wurde eine Geschwindigkeit von 40000 rpm gewählt, während für die Molmassenbestimmung das Sedimentations-Gleichgewicht nach 5 Tagen bei 10000 bzw. 14000 rpm erreicht wurde. Alle Experimente wurden bei 20°C durchgeführt. Die Dichte der untersuchten Lösungsmittelmischungen wurden mittels eines Anton Paar DMA 4500 Dichteschwingers gemessen. Die korrespondierenden Viskositäten wurden mit einem Haake RheoStress 150 Rheometer bestimmt.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Absorption und Fluoreszenz von P(NDI2OD-T2) in Lösung

Abbildung 4.5 zeigt die UV-vis Absorptions- und Fluoreszenzspektren von P(NDI2OD-T2) in einer Reihe organischer Lösungsmittel (Konzentration 1g/l bzw. molare Konzentration pro Wiederholeinheit 10^{-3} mol/l). Für Donor/Akzeptor-Copolymere charakteristisch zeigt das Absorptionsspektrum von P(NDI2OD-T2) in allen Lösungsmitteln zwei deutliche spektrale Merkmale. Eine schmale Bande bei hohen Energien, welche dem delokalisierten π - π^* Übergang zugeordnet wird und eine rotverschobene breitere Bande, zugehörig zum *Charge-Transfer* (CT) Übergang, welcher mit einer signifikanten Umverteilung der Elektronendichte von der Naphthalindiimid-Einheit zu den beiden Thiophen-Ringen verbunden ist.¹⁵⁵ In Toluol oder Chlorbenzol reicht das Absorptionsspektrum weit bis ins nahe Infrarot, mit einem Maximum bei 710 nm und einer Schulter bei ca. 800 nm. Gleichzeitig zeigen diese Kurven starke Ähnlichkeit mit den Festkörperspektren. Der Absorption in Chlornaphthalin (CN) fehlen jedoch diese Signaturen bei kleinen Energien.

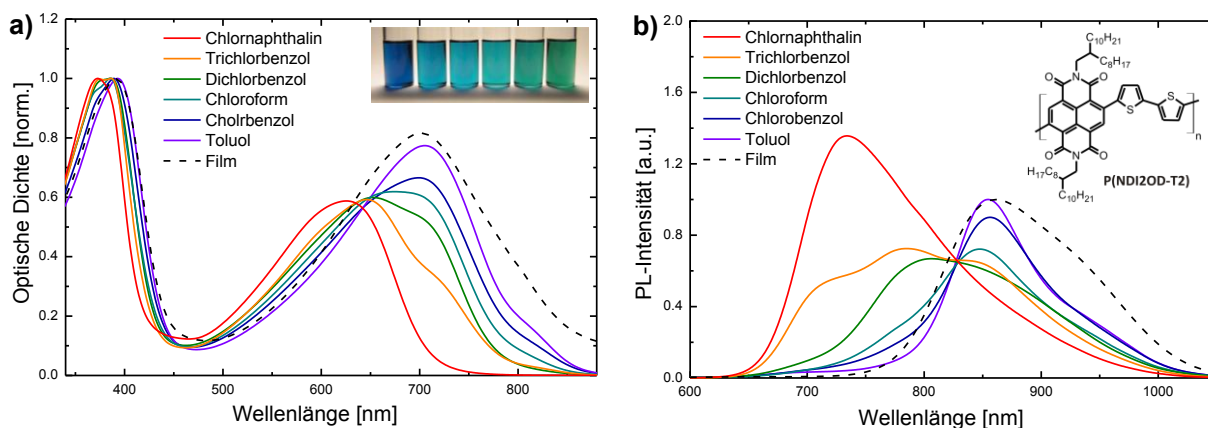


Abbildung 4.5 Absorptions- (a) and Fluoreszenzspektren (b) von P(NDI2OD-T2) in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von 1g/l. Die PL Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 560 nm aufgenommen. Zum Vergleich sind auch Filmspektren gezeigt. Die Fotografie in Abbildung a) zeigt die untersuchten Lösungen (von CN links zu Toluol rechts).

Ähnliche spektrale Änderungen sind auch in den Fluoreszenzspektren sichtbar (Abbildung 4.5b). Eine Änderung des Lösungsmittels von CN zu Toluol führt zu einer ausgeprägten Rotverschiebung des Emissionsmaximums. In CN kann die PL durch eine Bande mit einem Maximum bei 720 nm und einem Ausläufer bis 1000 nm charakterisiert werden. Das Spektrum in Toluol wiederum ist eher strukturiert mit einem Maximum bei 860 nm und einer Schulter bei ca. 950 nm. Die Emission in Toluol zeigt wiederum die gleichen spektralen Merkmale wie im Film. Es ist deshalb zu vermuten, dass aggregierte P(NDI2OD-T2) Kettensegmente die Emission und Absorption in Toluol bestimmen. Die Deutung der Emission in

den übrigen Lösungsmitteln erscheint nicht trivial, da die Spektren nicht als simple Superposition der Emission in CN und Toluol modelliert werden können. So zeigt die PL in Trichlorbenzol weitere definierte Maxima bei 720 nm, 780 nm und 860 nm welche auch zu der PL in Dichlorbenzol beizutragen scheinen.

Solvatochromismus ist ein häufig auftretender Effekt, bei dem die Absorption eines Chromophors stark von der Wahl des Lösungsmittels abhängen kann.^{164,165} Für Moleküle, deren Dipolmoment sich im Grund- und angeregten Zustand unterscheidet, wird Solvatochromismus durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittel-Molekülen verursacht, wodurch Absorptionsbanden kontinuierlich zu kürzeren (oder längeren) Wellenlängen schieben können, abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Auf den ersten Blick scheinen die Verschiebungen mit der Polarität der Lösungsmittel zu korrelieren (bis auf Chloroform, siehe Tabelle im Appendix). Es existieren jedoch ausreichend experimentelle Hinweise, dass die ausgeprägten Änderungen der optischen Eigenschaften in verschiedenen Lösungsmitteln primär durch Aggregation von P(NDI2OD-T2) Kettensegmenten verursacht wird und dass die Absorption und PL in CN den nicht-aggregierten Ketten zugeschrieben werden kann. Drei grundsätzliche Beobachtungen unterstützen diese Hypothese:

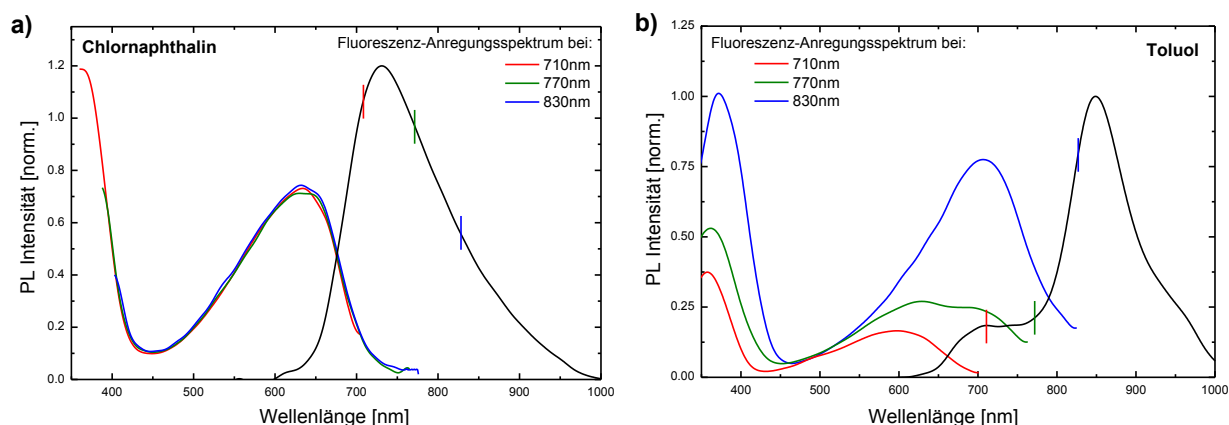


Abbildung 4.6 Fluoreszenz-Anregungsspektren von P(NDI2OD-T2) in Chlornaphthalin (a) und in Toluol (b) bei einer Konzentration von 0,01 g/l. Die Anregungsspektren wurden bei 710 nm, 770 nm und 830 nm aufgenommen (angedeutet in den PL Spektren).

- a) Fluoreszenz-Anregungsspektren in CN, gemessen bei 710 nm, 770 nm und 830 nm sind identisch und folgen exakt der Absorption (Abbildung 4.6a). Die beobachtete Emission kann folglich auf genau eine absorbierende Spezies zurückgeführt werden (in diesem Fall die nicht-aggregierten Ketten). In Toluol folgt das Anregungsspektrum der schwachen Emission bei 710 nm der Absorption in CN (Abbildung 4.6b), während das Maximum der Emission in Toluol offensichtlich durch eine zweite Absorptions-Signatur bei 720 nm hervorgerufen wird. P(NDI2OD-T2) existiert in Toluol folglich in zwei unterschiedlichen

Zuständen mit charakteristischer Absorption und Emission (die PL in Toluol unterscheidet sich leicht von dem Spektrum in Abbildung 4.5b, da hier eine geringere Konzentration verwendet wurde, siehe Appendix).

- b) Eine Erhöhung der Temperatur in Toluol führt zu einer kontinuierlichen Verringerung der Absorption bei größeren Wellenlängen (bei 710 nm und 810 nm). Die Position der Absorptionsbanden bleibt davon jedoch unbeeinflusst (Abbildung 4.7a). Dieses Verhalten ist konsistent mit besserer Löslichkeit der Polymerketten bei höheren Temperaturen, welches die Anzahl aggregierter Ketten reduziert.
- c) Die Absorption von P(NDI2OD-T2) zeigt eine signifikante Abhängigkeit vom verwendeten Molekulargewicht (Abbildung 4.7b). Ähnliche Effekte wurden kürzlich für P3HT unterschiedlicher Kettenlänge berichtet.⁴⁹ Die Absorption der verschiedenen Fraktionen konnte dabei in Anteile aggregierter und nicht-aggregierter Ketten separiert werden. Höhere Molekulargewichte führten dabei zu stärkerer Aggregation bei gleicher Konzentration.

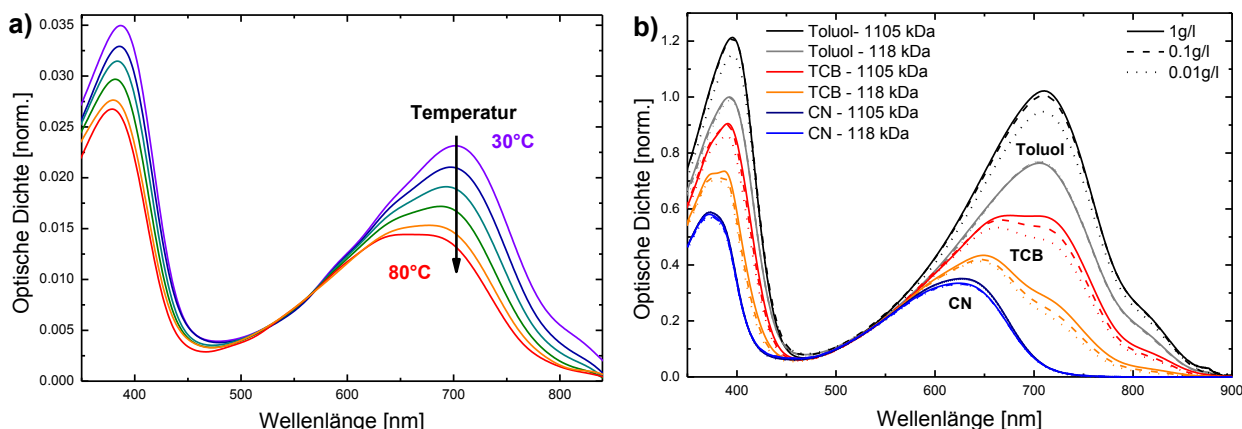


Abbildung 4.7 a) Absorption von P(NDI2OD-T2) mit einem Molekulargewicht von 181 kDa in Toluol bei einer Konzentration von 0,001g/L für verschiedene Temperaturen b) Absorptionsspektren von zwei P(NDI2OD-T2) Molekulargewichts-Fractionen (118 kDa and 1105 kDa) in Toluol, Trichlorbenzol und Chlornaphthalin bei drei verschiedenen Konzentrationen. Die Spektren wurden auf die optische Dichte bei 550 nm normiert.

Auf der anderen Seite zeigen die Absorptionsspektren einen sehr geringen Einfluss der Polymer-Konzentration (Abbildung 4.7b), obwohl höhere Konzentrationen die Wahrscheinlichkeit intermolekularer Aggregation erhöhen.

Hieraus kann geschlossen werden, dass die durch Aggregationseffekte verursachten Änderungen in Absorption und Fluoreszenz innerhalb einzelner Ketten stattfinden und durch Konformationsänderungen in Abhängigkeit von der Qualität des Lösungsmittels verursacht werden. Tatsächlich unterscheidet sich dieses Verhalten zu MEH-PPV, wo spektrale Änderungen eindeutig auf intra- als auch interketten-Wechselwirkungen zurückgeführt werden konnten.¹⁶⁶

4.3.2 Quantenchemische Berechnungen (DFT)

Quantenchemische Berechnungen können helfen, Kenntnis über die intrinsischen photophysikalischen Eigenschaften isolierter P(NDI2OD-T2) Ketten zu erlangen. Da der Rechenaufwand mit der Oligomerlänge polynomiell wächst, werden QC-Berechnungen an Polymeren meist nur für eine Serie von kürzeren Oligomeren vorgenommen.¹⁶⁷ Eine kürzlich erschienene Studie betrachtet QC-Berechnungen an konjugierten Polymeren geringer Bandlücke (auch die 3. Generation organischer Halbleiter genannt), wie sie derzeit Anwendung in organischen Solarzellen finden.¹⁶⁸ Es wurde überzeugend gezeigt, dass die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der Lage ist, eine akkurate Beschreibung der Photophysik von Donor/Akzeptor-Copolymeren bereitzustellen.^{67,155,169-185}

In enger Zusammenarbeit mit Bastian Klaumünzer (Universität Potsdam, Institut für Chemie) wurden mittels DFT die vertikalen Übergangsenergien für eine Reihe von P(NDI2OD-T2) Oligomeren berechnet (Monomer bis Hexamer). Die Molekülgeometrie im Grundzustand wurde für alle Oligomere unter Verwendung des B3LYP Funktional^{186,187} und dem SVP Basissatz^{188,189} optimiert (gezeigt für das Hexamer in Abbildung 4.8b), so wie in TURBOMOLE6.3 implementiert.¹⁹⁰ Die Absorptionsspektren wurden mittels TD-CAM-B3LYP¹⁹¹ in GAUSSIAN09 berechnet,¹⁹² welches sich als geeignetes DFT Funktional zur Beschreibung von CT-Übergängen erwiesen hat.¹⁹³ Dabei wurden nur vertikale Übergänge ohne Berücksichtigung der vibronischen Moden von P(NDI2OD-T2) betrachtet.

Abbildung 4.8a zeigt die berechneten diskreten Übergangsenergien der Oligomer-Serie, verbreitert mit einer Gaussverteilung von $\sigma = 100$ meV. Insgesamt spiegeln die berechneten Spektren die generelle Form der gemessenen Daten wieder und zeigen deutlich den niederenergetischen CT-Übergang und den π - π^* -Übergang bei höheren Energie. Die Berechnungen zeigen auch weitere Übergänge mit vernachlässigbarer Oszillatorstärke, die hier nicht weiter diskutiert werden.

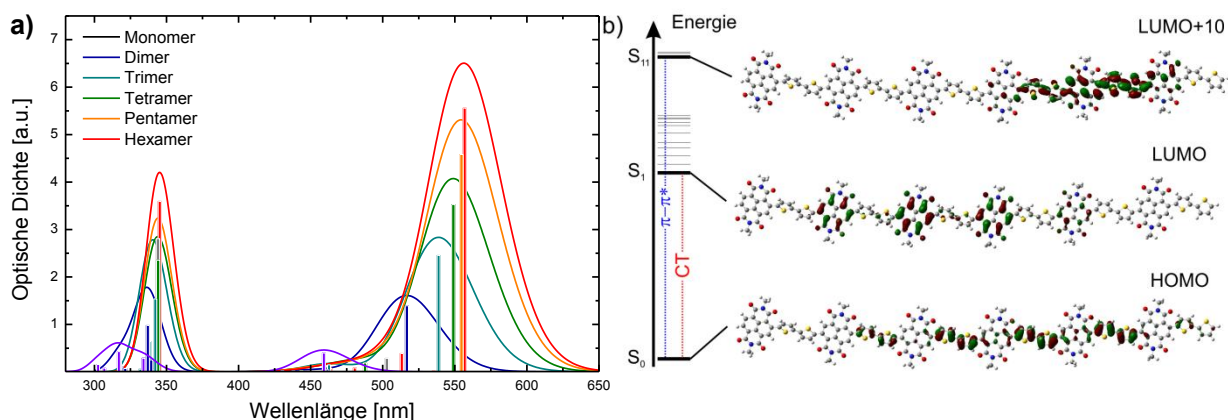


Abbildung 4.8 a) Berechnete vertikale Übergangsenergien einer Reihe von P(NDI2OD-T2) Oligomeren (vertikale Balken), verbreitert um $\sigma=100$ meV (Linien). b) HOMO, LUMO und LUMO+10 welche hauptsächlich an dem π - π^* - und dem CT-Übergang teilhaben, berechnet für das Hexamer mit CAM-B3LYP/SVP.

Die zunehmende Kettenlänge führt zu einer stärkeren Delokalisation der angeregten Zustände und damit zu einer Rotverschiebung beider Übergänge. Der CT-Übergang konvergiert recht schnell mit der Oligomerlänge und liegt im Hexamer nur 0.2 eV über dem experimentellen Maximum der CT-Bande in Chlornaphthalin. Eine detaillierte TD-DFT Vergleichsstudie an einer Vielzahl von Molekülen ermittelte die Standardabweichung des CAM-B3LYP Funktionals auf 0.25 eV.¹⁹⁴ Innerhalb der Genauigkeit dieses quantenchemischen Ansatzes ist die gemessene Absorption in Chlornaphthalin konsistent mit der Voraussage der elektronischen Übergänge für nicht aggregierte P(NDI2OD-T2) Ketten, welches die Zuordnung der Absorption in dem vorherigen Abschnitt stützt. Gleichzeitig legen die Daten eine geringe Delokalisation der Anregung auf nur wenige Monomere der Ketten nahe, da die Energie der Übergänge schon nach wenigen konjugierten Einheiten konvergiert.

Zusätzlich wurde die Geometrie des Grundzustandes für das Trimer in verschiedenen Lösungsumgebungen optimiert und die Übergangsenergie berechnet (Appendix). Diese Berechnungen zeigen jedoch nur einen kleinen Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Absorption. Somit unterstützen die quantenchemischen Kalkulationen die These, dass die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Lösungsmittel eher auf den Kettenkollaps und Aggregation der Chromophore als auf Solvatochromismus aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sind.

In Abbildung 4.8b sind auch das HOMO, LUMO und LUMO+10 des Hexamers in Vakuum gezeigt. Während das HOMO hauptsächlich auf der Dithiophen-Einheit lokalisiert ist, liegt das LUMO auf der Naphthalindiimid-Einheit, welches den ausgeprägten CT-Charakter des niederenergetischen elektronischen Übergangs von P(NDI2OD-T2) unterstreicht. Die starke Lokalisation der Orbitale lässt auch vermuten, dass Ladungen sehr effizient zwischen dicht gepackten NDI-Einheiten transportiert werden können.¹⁶⁹ Folglich sollte der Elektronentransport in P(NDI2OD-T2) senkrecht zur Kette stark von der Filmmorphologie und der räumlichen Anordnung der NDI-Einheiten beeinflusst sein.

Um den Effekt intermolekularer P(NDI2OD-T2) Wechselwirkungen auf die Absorption zu untersuchen, wurde die Geometrie eines Dimers aus zwei Trimeren DFT-optimiert. Zur Modellierung der Ausgangsgeometrie vor der Optimierung dienen die GIXD Daten von Rivnay et al., welche einen starken Überlapp der NDI-Kerne und einen Abstand der Oligomere von ca 4 Å nahelegen. Diese Geometrie wurde mittels des B3LYP/SVP Funktionals und der Dispersionskorrektur (DFT-D2)¹⁹⁵ optimiert. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 4.9a dargestellt und zeigt ausgeprägte Änderungen in der Konformation der Oligomere. Im Vergleich zu einem isolierten Trimer drehen sich die NDI-Einheiten um 11° aus der NDI-Ebene heraus (rote Linien), während die Seitenansicht eine Reduktion des Winkels der Thiophene zur Kettenebene von 44° auf 34° offenbart. Abbildung 4.9b zeigt die dazugehörigen berechneten UV-

Vis Absorptionsspektren dieser beiden Strukturen (schwarze und rote Linien). Die CT-Bande des Oligomer-Stapels ist gegenüber dem isolierten Trimer um 80 meV rotverschoben. Diese Verschiebung kann durch die beobachteten Konformationsänderungen einerseits und/oder durch die zusätzlichen elektronischen Wechselwirkungen im Stapel zustande kommen. Um diese beiden Effekte zu trennen, wurde ein Trimer aus dem Stapel separiert und die Absorption ohne weitere Optimierung der Geometrie berechnet (blaue Linie). Der Vergleich zeigt deutlich, dass der Hauptbeitrag zur Rotverschiebung der Absorption auf Konformationsänderungen der Oligomere im Stapel zurückzuführen ist.

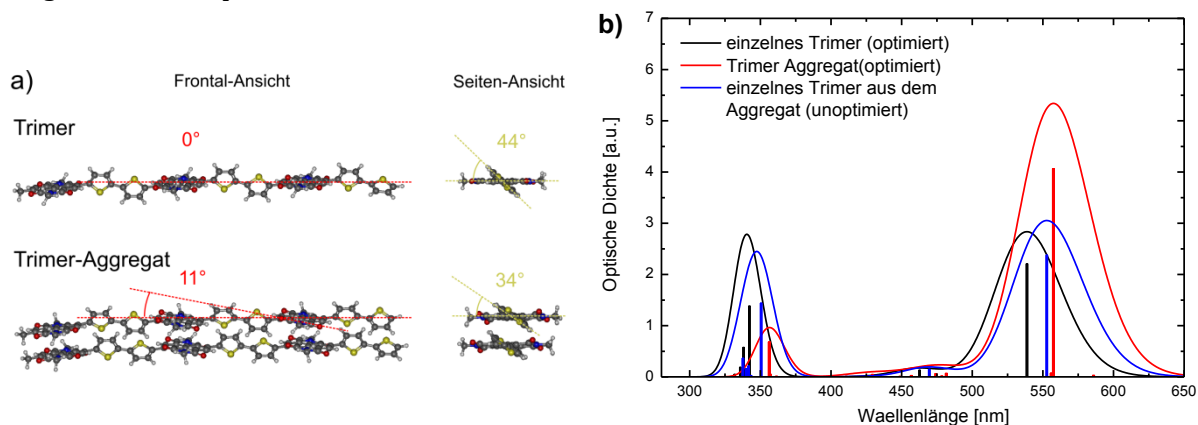


Abbildung 4.9 a) DFT optimierte Strukturen eines P(NDI2OD-T2) Trimers und eines Trimer-Stapels. Rote Linien verdeutlichen die Drehung der NDI-Einheit relativ zur Kettenebene, während gelbe Linien die Planarisierung der Thiophene bei Aggregation verdeutlichen. b) berechnete Übergangsenergien.

Dieses Verhalten ist sehr ähnlich zu den spektralen Änderungen von Polythiophenen bei Aggregation. Detaillierte Studien zum Thermochromismus von Polythiophenen konnten eine Planarisierung der Ketten als relevante Konformationsänderung identifizieren, welche zu einer größeren Delokalisation der Exzitonen führt und somit die Absorption zu höheren Wellenlängen verschiebt.¹⁹⁶⁻²⁰¹

Die quantenchemischen Berechnungen in diesem Kapitel legen folglich nahe, dass die Absorption in CN von Exzitonen auf einzelnen, isolierten Ketten verursacht wird und Konformationsänderungen bei Aggregation als Hauptgrund für das Auftreten einer zweiten absorbierenden Spezies identifiziert werden konnten. Die Simulationen zeigen zudem nur einen schwachen Einfluss der intermolekularen exzitonischen Kopplung auf die Absorptionsspektren. Caironi et al. berechneten kürzlich optische Übergänge von P(NDI2OD-T2) mittels semiempirischer ZINDO Methode¹⁵¹ und Fazzi et al. in einer weiteren Publikation auf Basis der Dichtefunktionaltheorie.¹⁵⁶ In Letzterer wurde der 6-31G* Basissatz verwendet und verschiedene Funktionale untersucht. Der π - π^* - und der CT-Übergang wurde in beiden Fällen qualitativ gut beschrieben. Dennoch wurde für den Vergleich experimenteller und berechneter Spektren der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die optischen Eigenschaften nicht berücksichtigt, welcher für dieses Polymer jedoch einen großen Einfluss zu haben scheint.

4.3.3 NMR-Spektroskopie

In dem folgenden Abschnitt soll die Aggregation der P(NDI2OD-T2) Ketten in Lösung mit einer weiteren, von optischer Spektroskopie unabhängigen Methode, untersucht und belegt werden. Kernspinresonanz (NMR von *nuclear magnetic resonance*) Spektroskopie untersucht die lokale elektronische Umgebung von Atomen, deren Kernspin ungleich null ist. Aus diesem Grund wird die NMR-Spektroskopie heutzutage nicht nur zur Identifikation von Molekülen verwendet, sondern auch als komplementäre Methode zur Röntgenkristallographie für die Strukturanalyse von Proteinen und Nukleinsäuren genutzt.²⁰²⁻²⁰⁵ Des Weiteren findet sie häufig Anwendung bei der Aufklärung von Selbstorganisations-Prozessen kleiner synthetischer Moleküle.^{47,206,207} Kürzlich wurde ¹H NMR Spektroskopie auch verwendet, um die Struktur und den Aggregations-Mechanismus von Polyfluoren- und Poly(p-phenylen-vinyl)- Derivaten in Lösung zu untersuchen.²⁰⁸⁻²¹¹ Die für Polymerschichten relevante, jedoch experimentell anspruchsvollere NMR-Spektroskopie an Festkörpern, konnte das Verständnis des Thermochromismus und der Kristallstruktur von Polythiophenen deutlich verbessern.²¹²⁻²¹⁵ Zudem wurde kürzlich die exakte Packung eines neuen konjugierten Donor/Akzeptor Copolymers ermittelt.²¹⁶ Zur Überprüfung der P(NDI2OD-T2) Aggregatstruktur, welche das Ergebnis der quantenchemischen Geometrieoptimierung ist, werden in diesem Kapitel ¹H NMR-Spektren von P(NDI2OD-T2) Lösungen mit theoretischen DFT-Berechnungen der chemischen Verschiebung verglichen.

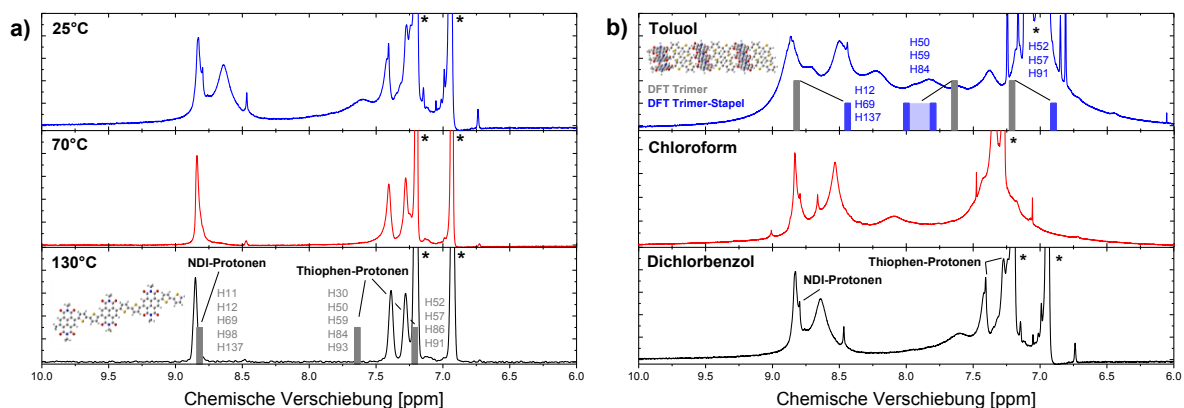


Abbildung 4.10 a) ¹H NMR-Spektren von P(NDI2OD-T2) in deuteriertem Dichlorbenzol, gemessen bei 130°C, 70°C und Raumtemperatur b) in deuteriertem Dichlorbenzol, Chloroform und Toluol bei Raumtemperatur (Konzentration 15 g/l). Die Signaturen der Lösungsmittel sind mit einem Stern gekennzeichnet. Die Graphen zeigen des weiteren die NMR-DFT (B3LYP/SVP) Berechnungen für ein einzelnes P(NDI2OD-T2) Trimer (graue Balken) und ein mittleres Trimer im Stapel (blaue Balken). Die Zahlen stehen für die berechnete Verschiebung der jeweiligen Protonen wie in Abbildung 4.11 und 4.12 zugeordnet.

Abbildung 4.10a zeigt die ¹H NMR-Spektren von P(NDI2OD-T2) in deuteriertem DCB bei 130°C, 70°C und Raumtemperatur. Die Untersuchungen beschränken sich auf Protonen, welche an aromatische Systeme gebunden sind (Wasserstoff an den Thiophen-Ringen und dem NDI-Kern),

da induzierte Ringströme der benachbarten aromatischen Moleküle bei π - π Wechselwirkung direkt die Schirmung/Abschirmung dieser Protonen beeinflussen.²¹⁷⁻²²¹ Aus der optischen Spektroskopie kann DCB als gutes Lösungsmittel für P(NDI2OD-T2) angesehen werden, welches nur geringe Aggregation aufweist. Über Symmetriebetrachtungen der P(NDI2OD-T2) Kette sind in den Spektren drei Resonanzlinien der aromatischen Wasserstoff Atome zu erwarten. Die Protonen an den NDI-Kernen, die zueinander gerichteten Protonen an den Thiophen-Ringen und die Protonen der Thiophene, welche dem NDI-Kern zugewandt sind. Trotz der theoretisch hohen Anzahl chemisch äquivalenter Protonen erhält man eine klare Auflösung dieser drei aromatischen Proton-Signaturen erst bei hohen Temperaturen (130°C). In Abbildung 4.10b sind des Weiteren die ¹H NMR-Spektren in Chloroform und Toluol bei Raumtemperatur gezeigt. Mit Verschlechterung der Lösungsmittelqualität (vgl. Kapitel 4.3.1) treten vermehrt neue Resonanzlinien in den Spektren auf. Dieser Effekt verdeutlicht die Bildung einer zusätzlichen und neuen chemischen Umgebung für die Protonen. Des Weiteren vergrößert sich gleichzeitig die Linienbreite. Hier beschränkt sich die Diskussion jedoch auf das Auftreten der neuen Signaturen.

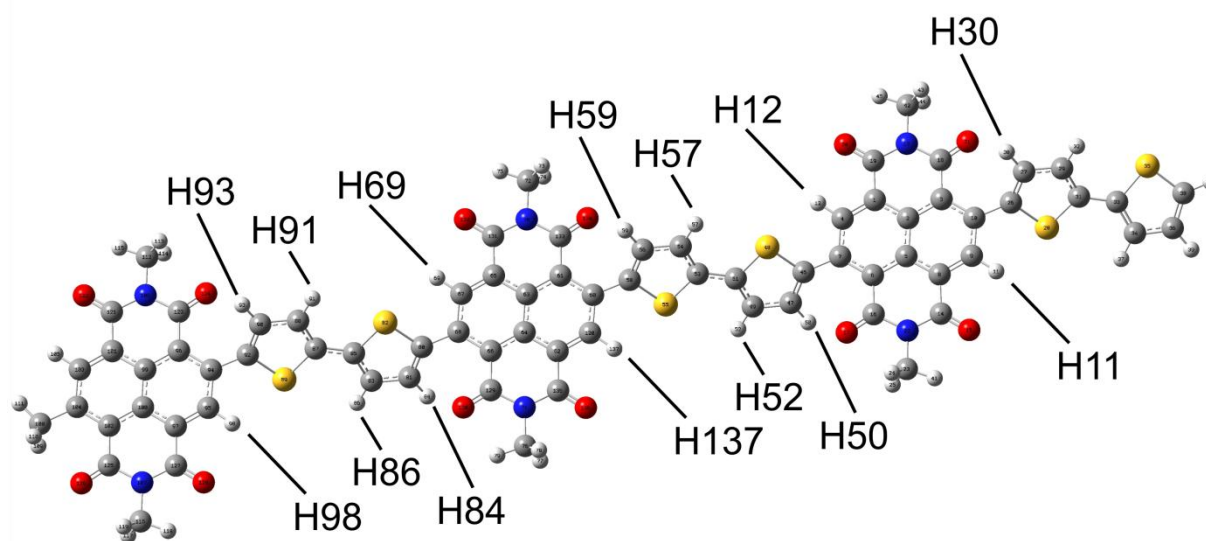


Abbildung 4.11 DFT optimierte Struktur (B3LYP-SVP) eines einzelnen P(NDI2OD-T2) Trimers. Die Nummerierung der Protonen entspricht den berechneten Resonanzlinien in Abbildung 4.10.

Ein besseres Verständnis der ¹H NMR-Spektren kann durch den Vergleich mit theoretischen Vorhersagen der Resonanzlinien basierend auf DFT-Berechnungen erlangt werden. ¹H NMR Abschirmungs-Tensoren wurden mittels der eichinvarianten Atomorbital (GIAO von englisch *Gauge-Independent Atomic Orbital*) Methode²²² berechnet (wie in *Gaussian09* implementiert). Als Basissatz diente wiederum B3LYP/SVP. Die chemische Verschiebung wurde bezüglich Tetramethylsilan (TMS) referenziert. Abbildung 4.10a zeigt die berechnete Verschiebung der aromatischen Protonen für ein P(NDI2OD-T2) Trimer, welche besonders für die NDI-Protonen

in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Linien in DCB bei hohen Temperaturen ist. Die Thiophen-Protonen zeigen leichte Abweichungen, da die chemische Verschiebung besonders sensitiv auf den Torsionswinkel zwischen NDI und Thiophen-Ring und die Nähe zum Sauerstoff-Atom am NDI ist. So scheint der tatsächliche Torsionswinkel von der berechneten Struktur geringfügig abzuweichen. Die Berechnungen erlauben jedoch eine eindeutige Identifikation der einzelnen Signaturen. Das experimentelle Spektrum in heißem DCB entspricht folglich der nichtaggregierten P(NDI2OD-T2) Kette. Die experimentell beobachtete Linie bei 8,85 ppm kann eindeutig den Protonen am Naphthalindiimid zugeordnet werden, während die Linien bei 7,38 und 7,28 den Thiophen-Protonen entsprechen. Abbildung 4.12 zeigt das einzelne geometrisch optimierte Trimer mit der Nummerierung der betreffenden Atome.

Bei Aggregation der Ketten erfahren die Protonen verschiedene Ent- und Abschirmungseffekte, welche ursächlich für das Auftreten neuer Resonanzlinien sind. Um diesen Effekt zu simulieren dient der geometrisch optimierte Trimer-Stapel aus dem vorhergehenden Kapitel als Ausgangsstruktur. Da P(NDI2OD-T2) Aggregate vermutlich aus mehreren Kettenlagen bestehen, würden Rechnungen an diesem Dimer aus zwei Trimeren stark von Randeffekten beeinflusst sein und nicht der realen Situation entsprechen. Um dies zu vermeiden wurde ein drittes Trimer oberhalb des gerechneten Stapels platziert, unter exakter Berücksichtigung der geometrischen Verschiebung der NDI Kern zueinander im DFT optimierten Stapel.

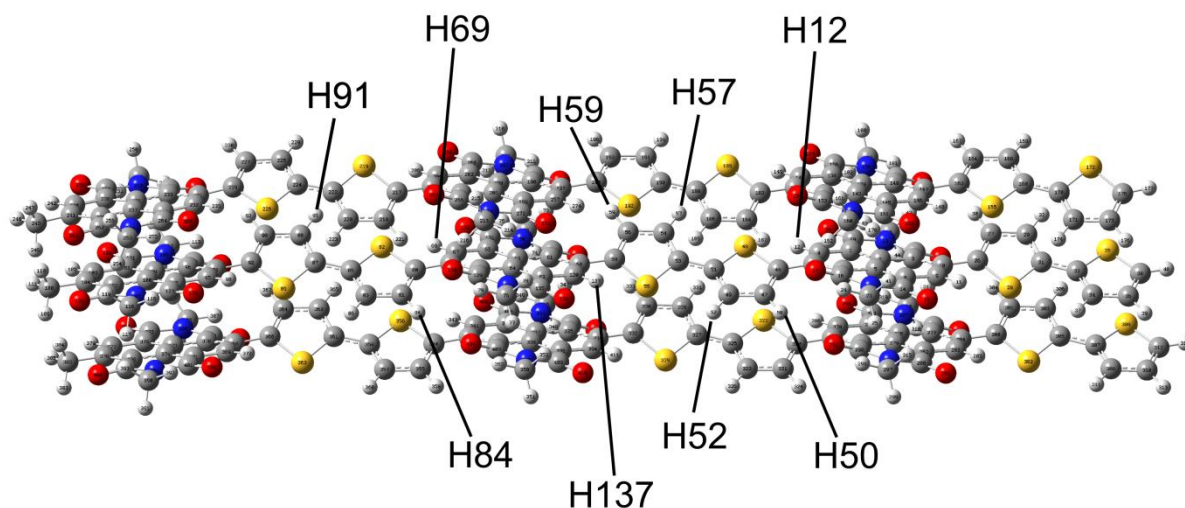


Abbildung 4.12 Der P(NDI2OD-T2) dreifach-Stapel wurde auf Basis zweier geometrisch optimierter Trimere (B3LYP+D2/SVP) konstruiert. Das dritte Trimer wurde anhand der Verschiebungen der NDI-Kerne im optimierten Stapel platziert.

Abbildung 4.10b zeigt die berechneten ^1H NMR-Resonanzlinien für das mittlere Trimer des Stapels. Die NDI-Protonen (H12, H69, H137) erfahren eine signifikante Abschirmung, äquivalent

zu einer klaren Hochfeldverschiebung der Linie um 0,38 ppm. Tatsächlich zeigen die experimentellen Spektren bei Aggregation eine starke zusätzliche Signatur bei dieser Position. Ein ähnlicher Effekt ist auch für die einander zugewandten Protonen an den Thiophen-Ringen zu erkennen (H52, H57, H91). Die Thiophen-Protonen in Nähe des NDI-Kerns (H50, H59, H84) erfahren dagegen eine Tieffeldverschiebung in den Bereich von 7,8 bis 8 ppm, welches auf die stärkere Planarisierung der Ketten im Aggregat zurückgeführt werden kann. Die Entschirmung der Protonen ist konsistent mit dem Auftreten neuer Resonanzlinien in diesem Bereich der experimentellen Spektren (in schlechten Lösungsmitteln). Eine komplette Zuordnung aller zusätzlich auftretenden Resonanzlinien ist jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit. Die hier vorgeschlagene Rückfaltung der Polymerketten in schlechten Lösungsmitteln sollte des Weiteren zu einer Vielzahl weiterer Konformationen führen, welche von diesem vereinfachten Ansatz nicht erfasst werden.

Zusammenfassend bestätigt das Auftreten neuer Resonanzlinien in dem NMR-Spektren die Aggregation von P(NDI2OD-T2) in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol. Quantenchemische NMR-Berechnungen erlauben die exakte Zuordnung der Resonanzlinien zu den aromatischen Protonen von nichtaggregiertem P(NDI2OD-T2) in geheiztem DCB. Basierend auf einem partiell optimierten Oligomer-Aggregat konnte das Auftreten neuer Resonanzlinien bei Aggregation erklärt und bestätigt werden. Die gute Übereinstimmung der berechneten Linien für das P(NDI2OD-T2) Aggregat belegt gleichzeitig die Plausibilität der simulierten Molekülgeometrie.

4.3.4 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie an P(NDI2OD-T2) in Lösungsmittelmischungen

Nachdem ausführlich gezeigt ist, dass die Photophysik von P(NDI2OD-T2) stark durch Aggregationseffekte beeinflusst wird, soll die Änderung der optischen Eigenschaften mit zunehmender Aggregation in Mischungen aus CN (gutes Lsg. Mittel) und Toluol (schlechtes Lsg. Mittel) untersucht werden. Abbildung 4.13a zeigt die Entwicklung der Absorptions- und Emissionsspektren bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (Polymer-Konzentration 0,1g/l). Die schrittweise Erhöhung des Toluol-Anteils beeinflusst sowohl den hochenergetischen π - π^* - als auch den CT-Übergang. Der Übergang im UV zeigt hauptsächlich eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Subtrahiert man die Absorption der unaggregierten Ketten (CN-Spektrum) wird deutlich, dass diese Änderung nicht durch eine spektrale Rotverschiebung, sondern fast ausschließlich durch das Wachstum einer einzelnen neuen Bande bei 405 nm verursacht wird. Die zusätzliche Absorption des CT-Übergangs entwickelt sich hingegen mit zunehmendem Toluol-Anteil zweistufig. Zunächst tritt eine starke Absorption bei 710 nm auf (*peak 1*) und mit höherem Toluolanteil eine weitere Signatur bei 815 nm (*peak 2*).

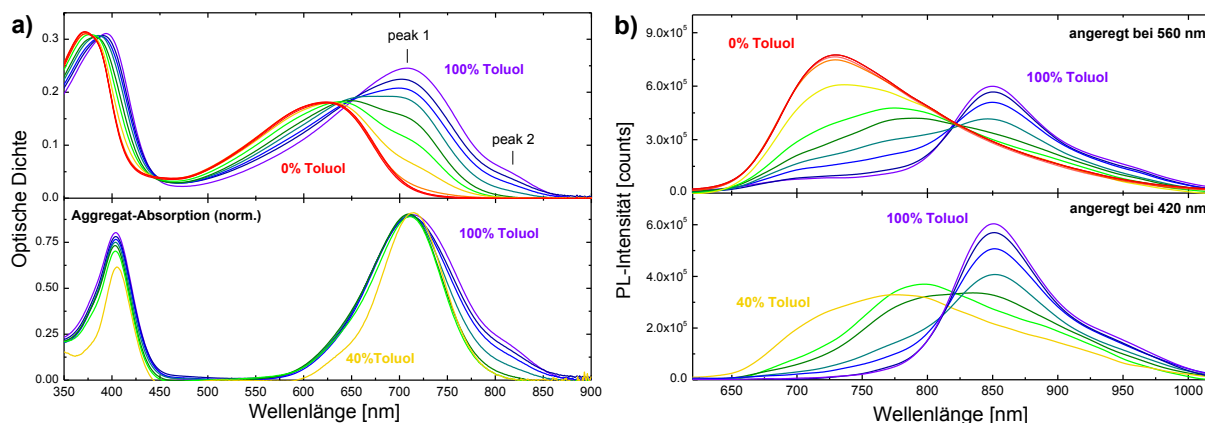


Abbildung 4.13 (a) Absorptions- (b) Fluoreszenz-Spektren von P(NDI2OD-T2) in Toluol:CN Mischungen bei einer Konzentration von 0,1 g/l. Die PL Spektren wurden bei Anregungswellenlängen von 560 nm (oben) und 420 nm (unten) aufgenommen. Abbildung 4.13a (unten) zeigt außerdem die separierte Aggregat-Absorption welche durch Subtraktion des 0% Toluol Spektrums gewonnen wurde.

Abbildung 4.13b zeigt die Photolumineszenz von P(NDI2OD-T2) bei 0.1 g/l in Toluol:CN Mischungen, angeregt bei 420 nm (vorwiegend Aggregate) und 560 nm (vorwiegend unaggregierte Chromophore). In beiden Fällen zeigen die Emissionsspektren eine neue Signatur bei mittlerem Toluol-Anteil (ca. 40-70%) mit einem Maximum bei 790 nm und einem weiteren bei ca. 900 nm. Mit zunehmendem Toluol-Anteil wird diese Signatur schwächer und verschwindet schließlich vollständig. Die PL in Toluol ist durch die Aggregat Signatur mit Maxima bei 860 nm und 950 nm dominiert. Wie aus Abbildung 4.13b (unten) ersichtlich, wird diese emittierte Spezies bei Anregung mit 420 nm noch verstärkt, welches die vorherige Zuordnung der Absorption aggregierter und unaggregierter Ketten unterstützt.

Es ist hervorzuheben, dass die Entwicklung der Absorption von P(NDI2OD-T2) mit geringerer Lösungsmittelqualität stark von dem kürzlich publizierten Verhalten von P3HT unterscheidet.⁴⁹ Für P3HT führt das Hinzufügen eines schlechten Lösungsmittels zu einer neuen rotverschobenen Absorptionsbande mit klarer vibronischer Struktur, welche den aggregierten Ketten zugeschrieben wird. Mit zunehmendem Anteil des schlechten Lösungsmittels, steigt auch die Stärke der Absorptionsbande. Gleichzeitig verändert sich das Verhältnis vom vibronischen 0-0 zum 0-1 Übergang und damit die Planarisierungslänge der Ketten im Aggregat. Es treten jedoch keine weiteren neuen absorbierenden Spezies auf. Die Entwicklung der Absorptions- und Emissionsspektren von P(NDI2OD-T2) mit zunehmendem Toluol-Anteil legt jedoch die Existenz zweier unterschiedlicher Aggregatspezies bei zunehmendem Kettenkollaps nahe. Im Folgenden wird die Spezies mit dem Maximum der Absorption bei 710 nm und der Emission bei 790 nm (bei mittlerem Toluol-Anteil) Aggregat I genannt. Die Struktur, die mit ausgeprägter Absorption bei 815 nm und Emission bei 860 nm in reinem Toluol verbunden ist, wird Aggregat II genannt.

Diese Spezies dominiert die Emission von P(NDI2OD-T2) bei starker Aggregation der Ketten. Das eindeutige Auftreten zweier Aggregat-Emissionsspektren bei verschiedenen Mischungsverhältnissen schließt gleichzeitig eine simple Erklärung der optischen Eigenschaften aus. Danach würde die P(NDI2OD-T2) Aggregatabsorption zu einer einzelnen Spezies mit vibronischen 0-0 und 0-1 Maxima bei 815 und 710 nm gehören, wobei die 0-0 Oszillatorstärke bei geringen und mittleren Toluol-Anteilen stark reduziert wäre. Tatsächlich sagt das Modell von Spano eine Unterdrückung der 0-0 Oszillatorstärke bei starker exzitonischer Kopplung von H-Aggregaten voraus.¹⁰⁵ Innerhalb dieses Modells bringt eine Reduktion des 0-0 Übergangs auch die Umverteilung der Oszillatorstärke auf den 0-2 Übergang mit sich, welche hier eindeutig nicht beobachtet wird (Abbildung 4.13a unten).

Da die spektralen Signaturen zum Teil deutlich überlappen, wurden in Zusammenarbeit mit Ian Howard transiente Messungen der Fluoreszenz in CN, Toluol und der 1:1 Mischung am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

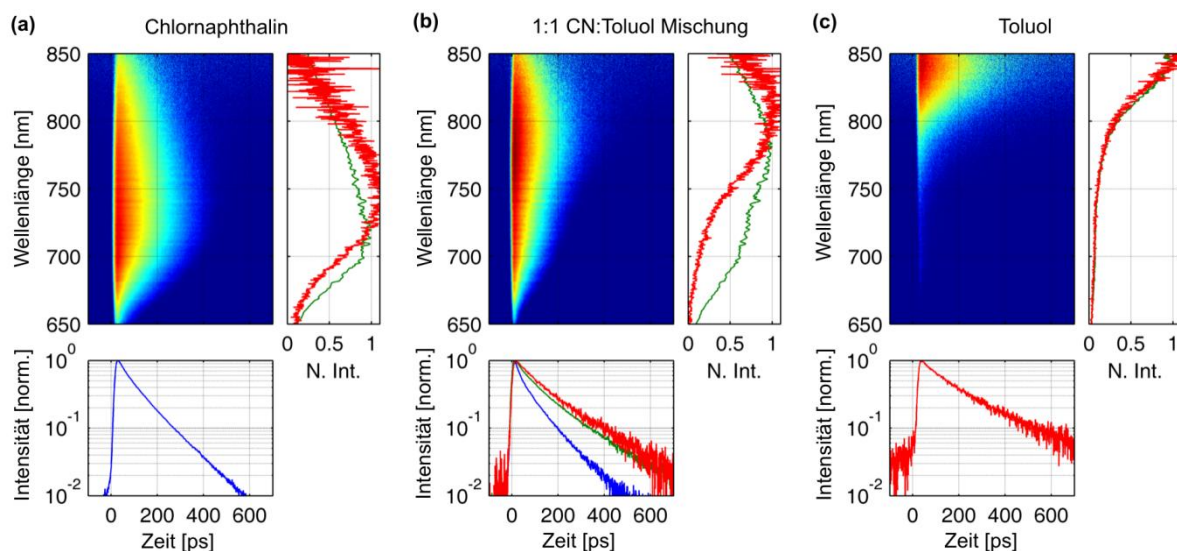


Abbildung 4.14 Streak-Kamerabilder der P(NDI2OD-T2) Photolumineszenz bei einer Konzentration von 0,1g/l und Anregung bei 390 nm in Chlornaphthalin, 1:1 CN:Toluol Mischung und Toluol (logarithmische Farbskala). Die normierten Spektren sind für kurze Zeiten nach der Anregung (0-50 ps, grüne Linie) und späte Zeiten (500-600 ps, rote Linie) gezeigt. Außerdem sind unten normierte Transienten für das Intraketten-Exziton (blau 710-730 nm), Aggregat I (grün 770-790 nm) und Aggregat II (rot 840-860 nm) gezeigt.

Abbildung 4.14 zeigt die zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz von P(NDI2OD-T2) in CN, Toluol und der 1:1 CN:Toluol Mischung. Das Abklingen der Emission der intramolekularen Exzitonen in CN erscheint überwiegend monoexponentiell (Abbildung 4.14a), mit einer leichten Rotverschiebung bei kurzen Zeiten. Diese kann ihre Ursache in struktureller Relaxation oder in Diffusion der Exzitonen zu niederenergetischeren Zuständen haben. Die Lebensdauer der Exzitonen, extrahiert von einem monoexponentiellen *Fit* (zwischen 710 und 730 nm), beträgt

100 ps (siehe Appendix). Abbildung 4.14b zeigt die Emissionskinetik in der Lösungsmittelmischung, in der Aggregationsphänomene beginnen die optischen Eigenschaften von P(NDI2OD-T2) zu beeinflussen (Abbildung 4.13). Die integrierten Spektren bei frühen (0-50 ps) und späten (500-600 ps) Zeiten zeigen drastische Änderungen, welches auf eine zeitliche Entwicklung der ursprünglich angeregten Zustände hindeutet. Das Spektrum bei frühen Zeiten (grüne Linie) zeigt eine Schulter bei 710 nm, die der Emission unaggregierter Ketten/Chromophore entspricht. Die Schulter fehlt in dem Spektrum bei späten Zeiten nahezu vollständig (rote Linie). Zu diesem Zeitpunkt dominiert die Exzitonen-Population auf den aggregierten Ketten (Aggregat I) die Emission. Ein simultaner Fit der 710-730 nm und 770-790 nm Transienten mithilfe biexponentieller Funktionen und gleichen Zeitkonstanten für beide Regionen (siehe Appendix) liefert eine verkürzte Lebensdauer der unaggregierten Chromophore von 32 ps. Die Exzitonen auf dem Aggregat I zeigen mit 156 ps eine deutlich längere Lebensdauer. Aus dem Verhältnis der Lebensdauer der ungequenchten Excitonen (in CN) zu der Lebensdauer der gequenchten (in der 1:1 Mischung) kann geschlussfolgert werden, dass ca. 70% der Exzitonen in der Mischung auf Aggregat I Chromophore transferiert werden. Aggregatzustände spielen folglich eine große Rolle für die Photophysik von P(NDI2OD-T2).

Lösung	unaggregierte Ketten [ps]	Aggregat I [ps]	Aggregat II [ps]
Chlornaphthalin	100	--	--
1:1 Mischung	32	156	--
Toluol	< 15	--	170

Tabelle 4.1 Fluoreszenzlebensdauer der angeregten Zustände von P(NDI2OD-T2) in den verschiedenen Lösungsmitteln, extrahiert aus den Streak-Kamerabilder (Abbildung 4.14).

Abbildung 4.14c zeigt, dass sich die Emissionskinetik in Toluol deutlich von der Emission in den beiden anderen Lösungen unterscheidet. Die PL zeigt ein Maximum bei 850 nm nahe dem Rand der spektralen Sensitivität des experimentellen Aufbaus, stimmt jedoch gut mit der stationären PL in Toluol aus Abbildung 4.13 überein. Bei sehr kurzen Zeiten kann eine rudimentäre Signatur der unaggregierten Ketten bei 710 nm beobachtet werden, welche jedoch innerhalb der zeitlichen Auflösung des Aufbaus zerfällt. Somit ist der Transfer von Exzitonen zu den Aggregaten in Toluol noch effizienter als in der Lösungsmittelmischung. Ein biexponentieller Fit der Emission zwischen 830 und 850 nm und der *instrument response function* (15 ps) als zweiter Komponente liefert die Lebensdauer der Aggregat II Zustände mit 170 ps – nur wenig länger als Aggregat I Zustände. Es tritt jedoch selbst bei kurzen Zeiten keine spektrale Signatur von Aggregat I Zuständen auf.

Aus diesen Daten erschließt sich nun unmittelbar die Existenz zweier unterschiedlicher Aggregatspezies. Die Emission in der Lösungsmittelmischung kann nicht als gewichtete Summe der optischen Signaturen in den beiden reinen Lösungsmittel ausgedrückt werden. Die

Aggregation von P(NDI2OD-T2) erfolgt zweistufig, mit einem Übergangszustand (Aggregat I), welcher bei stärkerer Aggregation durch Aggregat II ersetzt wird. Bei Aggregat I könnte es sich z.B. um ein gestapeltes Dimer handeln, während Aggregat II einer über mehrere Ketten delokalisierten Anregung in einem größeren Stapel entspräche. Die beiden spektralen Signaturen können jedoch auch von zwei verschiedenen Packungsstrukturen hervorgerufen werden, die sich durch eine unterschiedliche Anordnung der funktionellen Einheiten im Aggregat auszeichnen.

Das komplette Fehlen der Aggregat I Signatur in der transienten Emission von P(NDI2OD-T2) in Toluol (auch in den bei 0-50 ps gemessenen Spektren) legt nahe, dass diese Spezies vollständig durch Aggregat II ersetzt wurde. Als Konsequenz muss die starke Absorption in Toluol bei 710 nm ebenfalls Teil der vibronischen Progression der Aggregat II Absorption sein und kann nicht durch eine Koexistenz der beiden Aggregattypen hervorgerufen werden. Ein weiteres Indiz liefert die Absorption bei drastischer Verschlechterung der Lösungsmittelqualität durch Zugabe von Ethylacetat, in welchem P(NDI2OD-T2) nahezu unlöslich ist. Bei möglicher Koexistenz beider Aggregate in Toluol sollten sich unter Zugabe von EtAc die relativen Verhältnisse der spektralen Signaturen bei 710 und 815 nm weiter in Richtung Aggregat II verschieben. Tatsächlich wird die Form der Absorption jedoch kaum von EtAc beeinflusst (Zugabe bis zu 30%, siehe Appendix), und bestätigt somit das alleinige Vorliegen von Aggregat II in Toluol.

Um den Sachverhalt der verschiedenen Aggregatspezies in Lösung im Detail zu klären, wurden die UV-Vis und PL-Spektren in die einzelnen Komponenten zerlegt (Abbildung 4.13). Die Absorption und PL (Anregung 560 nm) der unaggregierten Ketten in Chlornaphtalin wird skaliert und von allen Spektren subtrahiert. Wie soeben gezeigt ergibt sich daraus nun als zweite Komponente die Absorption und PL (Anregung 420 nm) von Aggregat II in 100% Toluol (da hier nur Aggregat II vorliegt). Das Spektrum von Aggregat I erhält man beispielsweise durch Skalierung und Subtraktion des 100% Toluol Aggregatspektrums vom 90% Spektrum. Dieses Vorgehen wird in Abbildung 4.15b verdeutlicht und liefert ein einzelnes Band mit einem Maximum bei 710 nm. Das so erhaltene Spektrum ist identisch mit der Aggregatabsorption in der 40% Toluol Mischung, in der die Bildung von Aggregat I Zuständen beginnt und zeigt so die Konsistenz dieses Ansatzes.

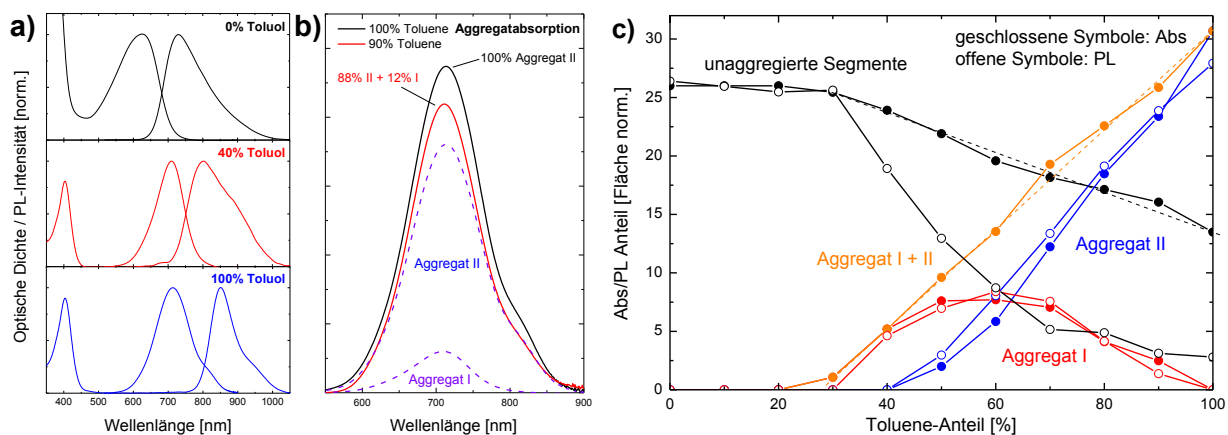


Abbildung 4.15 a) Absorption und Emission der unaggregierten Segmente (0% Toluol), der Zwischenstufe Aggregat I (40% Toluol) und Aggregat II (100% Toluol). Die Spektren der einzelnen Spezies wurden durch Subtraktion der Beiträge der übrigen Spezies gewonnen (wie im Text beschrieben). b) Aggregat-Absorption in 100% und 90% Toluol (schwarze und rote Linie). Die gestrichelten Linien zeigen den Anteil der beiden Aggregatspezies an der 90% Toluol Aggregatabsorption c) Beitrag der verschiedenen Spezies zur Absorption (absolut) und Emission (mit konstantem Faktor skaliert).

Jedes der Absorptions- und PL-Spektren wird als Superposition dieser drei Komponenten modelliert, um den Beitrag der jeweiligen Spezies in Abhängigkeit vom Toluol-Anteil zu quantifizieren (Abbildung 4.15c). Da die Quanteneffizienzen und Transferraten der einzelnen Spezies nicht bekannt sind, wurden die Fluoreszenz-Anteile für die jeweilige Komponente mit konstantem Faktor auf den Beitrag der Absorption skaliert. Der so skalierte Verlauf des Aggregat I und II Beitrags zur Fluoreszenz folgt präzise den relativen Beiträgen der verschiedenen Spezies zur Absorption. Das Erscheinen der Aggregat I Fluoreszenz in den PL Spektren korreliert direkt mit dem Auftreten der einzelnen Bande bei 710 nm aus der vorherigen Zerlegung der Aggregat-Absorption (Abbildung 4.15b). Der Beitrag der nichtaggregierten Segmente zur PL fällt jedoch signifikant schneller als der Beitrag zur Absorption. Dieses Phänomen kann durch den vorher schon beschriebenen Energietransfer von Exzitonen von unaggregierten Kettensegmenten zu niederenergetischeren Aggregatzuständen erklärt werden. Unter Berücksichtigung des starken spektralen Überlapps der intraketten-Exzitonen Emission mit der Aggregatabsorption ist der Populations-Transfer nicht überraschend. Interessanterweise steigt die Summe beider Aggregatbeiträge kontinuierlich mit dem Toluol-Anteil ohne erkennbare Änderung der Steigung. Aggregat II wird also direkt aus dem zwischenstufigen Aggregat I gebildet und besitzt eine vergleichbare Oszillatorstärke.

4.3.5 Analytische Ultrazentrifugation

Die spektroskopischen Untersuchungen in diesem Kapitel zeigen, dass die Aggregation der P(NDI2OD-T2) Ketten zweifelsfrei starken Einfluss auf die Photophysik des Materials hat. Es

wird in diesem Abschnitt anschaulich dargelegt, wie die Änderungen der optischen Eigenschaften mit Änderungen in der Mikrostruktur einhergehen. Ein bisher auffallendes Resultat ist die geringe Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der Polymerkonzentration. Eine Verdünnung der Lösung sollte zu einer Verminderung der Wechselwirkung zwischen den Ketten und somit geringerer Aggregation führen. Die Aggregation scheint also nicht direkt zwischen den Ketten stattzufinden, sondern innerhalb einzelner stabiler Polymerknäule, welche aus einer oder zumindest wenigen Ketten bestehen. Dieser Prozess der Selbstaggregation könnte durch eine reduzierte Quellung der Ketten in schlechten Lösungsmitteln ausgelöst werden. Eine etablierte Methode zur Analyse von Aggregationsphänomenen in Lösung ist die analytische Ultrazentrifugation (AUZ), welche sich sowohl in der Biochemie als auch der Kolloidanalytik bewährt hat.^{223,224}

Für eine umfassende fluiddynamische Beschreibung der Polymerketten in verschiedenen Lösungsmitteln wurde eine Kombination von Sedimentations- und Gleichgewichts-Experimenten durchgeführt. Im Detail wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Sedimentationsgeschwindigkeits-Experiment in nichtdeutertem Toluol und in Mischung mit deutertem Toluol, um die Trockendichte bzw. das partielle spezifische Volumen \bar{v} von P(NDI2OD-T2) zu bestimmen; ein Parameter der für die Auswertung aller weiteren AUZ-Experimente benötigt wird.
2. Sedimentations-Gleichgewicht von P(NDI2OD-T2) in Mischungen aus Toluol und Chlornaphthalin, um so die mittlere molare Masse der Polymerknäule, unabhängig von Größe oder Quellung der Partikel zu bestimmen.
3. Sedimentationsgeschwindigkeits-Experiment von P(NDI2OD-T2) Mischungen aus Toluol und Chlornaphthalin um den Quellungsgrad und Partikelradius zu bestimmen.

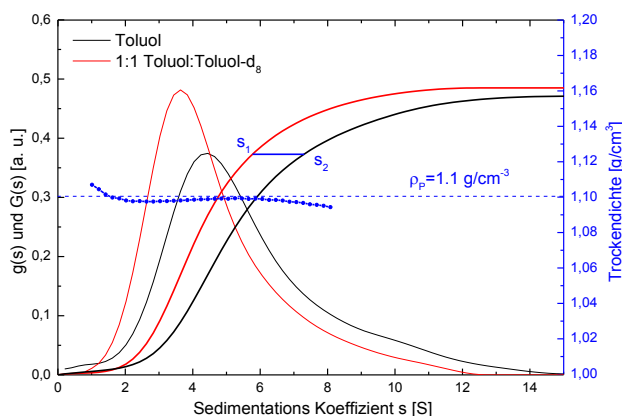


Abbildung 4.16 Sedimentationskoeffizienten-Verteilung $g(s)$ und integrierte Verteilung $G(s)$ von P(NDI2OD-T2) in Toluol und der Toluol:Toluol- d_8 Mischung. Die Trockendichte nahe dem Maximum der Verteilung liegt bei $\rho_p=1.1 \text{ g/cm}^3$. Die blaue durchgezogene Linie deutet die (s_1, s_2) -Wertepaare mit gleichem $G(s)$ an, welche zur Berechnung der lokalen Dichte bezüglich Gleichung 4.4 verwendet wurden.

Die Bestimmung von \bar{v} (das Inverse der Polymer Trockendichte ρ_p) von P(NDI2OD-T2) erfolgt über ein typisches AUZ Dichteveriations-Experiment¹⁶⁰ in reinem Toluol und der 1:1 Mischung mit deuteriertem Toluol- d_8 (Abbildung 4.16). Details zu der Analyse finden sich im methodischen Kapitel 4.2.1. Die Sedimentationskoeffizienten-Verteilung $g(s)$ in Abbildung 4.16 wurde für beide Experimente über die modellunabhängige Methode der kleinsten Quadrate extrahiert und anschließend mittels Gleichung 4.5 ausgewertet.

Aus unseren Experimenten ergibt sich für die P(NDI2OD-T2) Trockendichte ρ_p ein Wert von $1,1 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert stimmt gut mit der theoretischen Dichte der P(NDI2OD-T2)-Kristallite überein, berechnet auf Grundlage der GIXD Daten von Rivnay et al.³⁸ Die π - π Stapeldistanz zwischen den Ketten ist dort mit 3.93 \AA , der Abstand der Lamellen mit 25.5 \AA und die Länge einer Wiederholeinheit mit 13.9 \AA angegeben. Unter der Annahme, dass das Volumen, welches von diesen drei Längen aufgespannt wird, von einem einzelnen Monomer (991.5 g/mol) besetzt ist, kann die Dichte der geordneten Domänen auf $\rho_p=1,18 \text{ g/cm}^3$ abgeschätzt werden. Da amorphe P(NDI2OD-T2) Regionen grundsätzlich eine geringere Dichte aufweisen, überschätzt dieser Ansatz die Polymertrockendichte, welches den nur wenig kleineren AUZ-Wert von $\rho_p=1.1 \text{ g/cm}^3$ erklärt.

Im nächsten Schritt wurde aus AUZ-Gleichgewichtsexperimenten die mittlere molare Masse M_w von P(NDI2OD-T2) Partikeln (oder Agglomeraten) in reinem Toluol und in Mischungen mit Chlornaphthalin bestimmt.^{160,161} Die Auswertung der Gleichgewichtsprofile ist exemplarisch in Abbildung 4.17 gezeigt, während die detaillierte Beschreibung in Kapitel 4.2.1 zu finden ist.

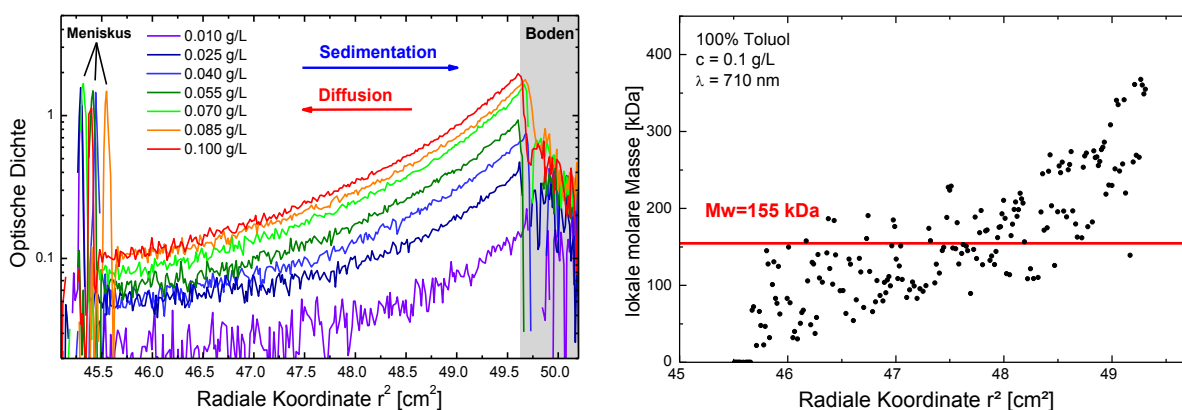


Abbildung 4.17 a) AUZ-Konzentrationsprofile eines Gleichgewichts-Experiments von P(NDI2OD-T2) in reinem Toluol bei verschiedenen Konzentrationen (gemessen bei 710 nm) b) Ermittlung der mittleren molaren Masse aus dem Gleichgewichtsprofil bei 0,1 g/L und 710 nm über Gleichung 4.5.

Das daraus erhaltene M_w für ein Polymer mit $M_w=181 \text{ kDa}$ (bestimmt über GPC) ist in Abbildung 4.18 bei Toluol-Anteilen von 60% bis 100% dargestellt. Ein höherer Anteil von Chlornaphthalin führt zu langsamerer Sedimentation aufgrund des kleinen Dichte-Kontrastes zwischen

Chlornaphthalin und P(NDI2OD-T2). Deshalb verlängert sich die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes drastisch und macht die Messung höherer CN-Anteile praktisch unmöglich. Die Dichten und Viskositäten der Lösungsmittelmischungen wurden unabhängig voneinander bestimmt (wie im methodischen Teil beschrieben).

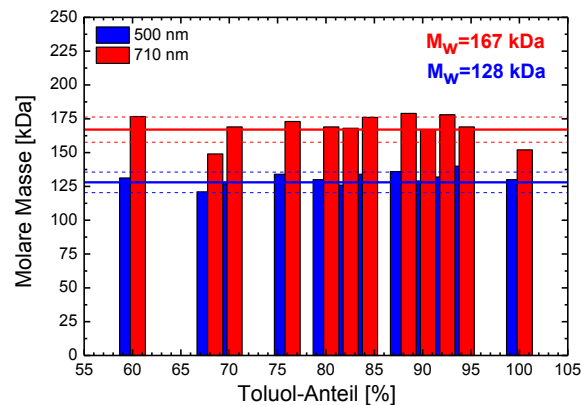


Abbildung 4.18 Molare Masse M_w von P(NDI2OD-T2) in einer Reihe von CN:Toluol Lösungsmittel-Mischungen ermittelt durch AUZ Gleichgewichts-Experimente (Absorption bei 500 nm und 710 nm, Polymerkonzentration zwischen 0,04 und 0,1 g/l, abhängig vom Mischungsverhältnis). Durchgezogene Linien zeigen den jeweiligen Mittelwert, während gestrichelte Linien die Standardabweichung angeben.

Innerhalb der statistischen Streuung zeigt die Serie eindeutig, dass die molare Masse der sedimentierenden Partikel unabhängig vom Mischungsverhältnis der Lösungsmittel ist. Es existiert kein Hinweis auf eine systematische Erhöhung der Partikelmasse (Agglomeration) mit zunehmendem Toluol-Anteil zwischen 60% und 100%. Es ist auffällig, dass Konzentrationsprofile gemessen bei 500 nm systematisch kleinere Werte (128 kDa) als Messungen bei 710 nm ergeben (167 kDa). Ursache hierfür kann der geringere Aggregationsgrad kürzerer Polymerketten sein, wie es auch aus Abbildung 4.7b ersichtlich ist. Kürzere Ketten werden einen geringeren Aggregationsgrad als längere Ketten aufweisen und damit vornehmlich bei 500 nm beobachtet (wo ungeordnetes P(NDI2OD-T2) absorbiert). Der Unterschied in der molaren Masse beider Wellenlängen kann jedoch nicht auf eine Agglomeratbildung zurückgeführt werden, da der Toluol-Anteil keinen Einfluss auf die Partikelmasse zwischen 60% und 100% Toluol hat, wo jedoch die stärksten Änderungen der optischen Spektren auftreten.

Konzentrationsprofile einer Verdünnungsreihe in Toluol (0,1 g/l bis 0,01 g/l) zeigen nur geringe Änderungen der molaren Masse (Abbildung 4.17). Dies ist ein klares Zeichen für die geringe Wechselwirkung zwischen den Partikeln/Ketten bei gegebener Konzentration und unterstützt die hier aufgestellte These der Intraketten-Aggregation. Gleichzeitig belegen die gekrümmten Konzentrationsprofile in Abbildung 4.17 die vorliegende Polydispersität von P(NDI2OD-T2).

Da Lösungsmittelmischungen mit geringerem Toluol-Anteil nicht gemessen werden konnten, ist nicht auszuschließen, dass schon ein geringer prozentualer Toluol-Anteil zur Ausbildung stabiler Agglomeraten führt, welche aus einer kleinen Anzahl von Ketten bestehen. Die Werte für das mittlere Molekulargewicht aus den GPC Messungen (181 kDa) liegen jedoch dicht bei den hier ermittelten Werten. Also ist Prä-Aggregation von mehreren P(NDI2OD-T2) Ketten bei geringeren Toluol-Anteilen unwahrscheinlich.

Die unabhängige Bestimmung der molaren Masse der P(NDI2OD-T2) Ketten in Lösung ermöglicht nun in einem weiteren Experiment die Untersuchung der Quellungseigenschaften bzw. der Größe der Partikel. Hierzu wurden AUZ-Sedimentationsläufe an den P(NDI2OD-T2) Mischlösungen durchgeführt. Die Sedimentationskoeffizienten-Verteilung $g(s)$ wurde jeweils über die modellunabhängige Methode der kleinsten Quadrate extrahiert (siehe Methoden 4.2.1).¹⁶³ Abbildung 4.19a zeigt eine Übersicht der $g(s)$ Verteilungen für P(NDI2OD-T2) in Lösungen von 50% Toluol bis 100% Toluol. Der dominierende Effekt ist die Verlangsamung der Sedimentation mit zunehmendem Chlornaphthalin-Anteil aufgrund des geringen Dichtekontrastes zwischen Lösung und Partikel. Des Weiteren sind die Verteilungen aufgrund der P(NDI2OD-T2) Polydispersität deutlich verbreitert.

Da das Maximum der Verteilung $g(s)$ nicht der mittleren molare Masse entspricht und die Verteilung durch die Vernachlässigung der Diffusion scheinbar verbreitert ist, wurde für die weitere Analyse der gemittelte Sedimentationskoeffizient \bar{s} verwendet:

$$\bar{s} = \frac{\int s g(s) ds}{\int g(s) ds} . \quad (4.7)$$

Das Reibungskoeffizienten-Verhältnis f/f_0 kann nun entsprechend Formel 4.6 direkt aus dem Quotienten des Sedimentationskoeffizienten der theoretisch kompakten Kugel (unter Verwendung der M_w aus den Gleichgewichtsläufen) und dem mittleren gemessenen Sedimentationskoeffizienten berechnet werden.¹⁶²

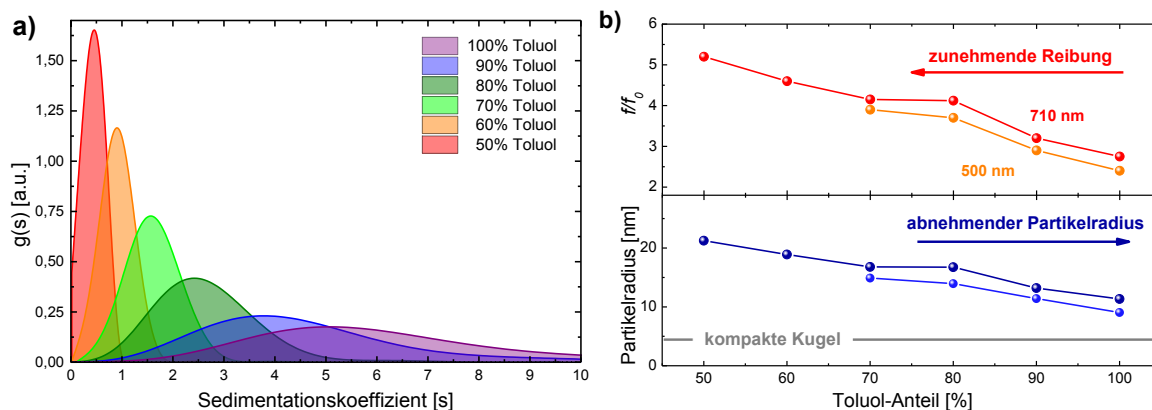


Abbildung 4.19 a) Sedimentationskoeffizienten-Verteilung $g(s)$ von P(NDI2OD-T2) in einer Serie von Toluol:Chlornaphthalin Mischungen, gemessen bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 40000 rpm bei 710 nm. b) Der obere Graph zeigt das resultierende Reibungskoeffizienten-Verhältnis f/f_0 in den Lösungsmittel-Mischungen, während der untere Graph den dazugehörigen Partikelradius bei 500 nm und 710 nm zeigt.

Abbildung 4.19b zeigt das berechnete Reibungskoeffizienten-Verhältnis und den daraus resultierenden mittleren Partikelradius der P(NDI2OD-T2) Ketten/Aggregate (berechnet über Gleichung 4.6). Die Ketten quellen mit steigender Löslichkeit von 10 nm Radius in Toluol bis auf mehr als 20 nm in der 1:1 Toluol:Chlornaphthalin Mischung. Dabei ist der Knäuelradius in reinem Toluol aufgrund der Quellung ca. drei mal größer als der Radius R_0 für eine kompakte P(NDI2OD-T2) Kugel dieses Molekulargewichtes. Gleichzeitig liefern die Datensätze aufgenommen bei 500 nm und 710 nm (welche wie beschrieben verschiedene Molekulargewichts-Fractionen beproben) vergleichbare Ergebnisse bezüglich des Reibungskoeffizienten und des Quellungsradius.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Änderungen der optischen Absorptions- und Emissions-Spektren von P(NDI2OD-T2) in Lösung in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel gezeigt. Die Fluoreszenz-Anregungsspektren widerlegen eindeutig Solvatochromismus aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel als Ursache für diesen Effekt. Der Einfluss des P(NDI2OD-T2) Molekulargewichtes und der Lösungsmittel-Temperatur auf die optischen Spektren legen dagegen das Auftreten von Aggregationseffekten in Lösung nahe. Die detaillierte Analyse dieser Änderungen mittels NMR-Spektroskopie und AUZ zeigt, dass P(NDI2OD-T2) in den meisten organischen Lösungsmitteln in aggregierter Form vorliegt, selbst bei kleinen Konzentrationen. Auf Basis der AUZ-Ergebnisse vollzieht sich die Aggregation innerhalb einzelner Polymerketten, oder innerhalb stabiler Prä-Aggregate bestehend aus wenigen Ketten, begleitet von einer deutlichen Verringerung des mittleren gequollenen Partikeldurchmessers.

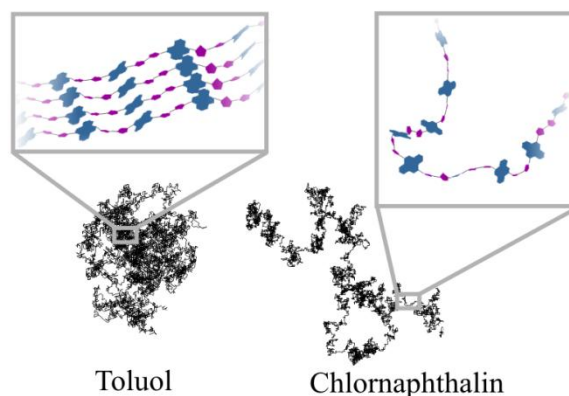


Abbildung 4.20 Schematische Darstellung des Aggregationsmechanismus von $P(\text{NDI2OD-T2})$ in Lösung.

Die spektrale Signatur mit einem Absorptionsmaximum bei 520 nm und einem Emissionsmaximum bei 715 nm wurde als unaggregierte $P(\text{NDI2OD-T2})$ Kette identifiziert. Dies war jedoch nur unter Verwendung von Lösungsmittelmolekülen hoher Polarisierbarkeit wie Chlornaphthalin möglich. Diese Zuordnung wird durch die DFT Berechnungen an einer Reihe von isolierten $P(\text{NDI2OD-T2})$ Oligomeren in diesem Kapitel unterstützt. Die UV-Vis und Fluoreszenz-Spektren in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol sind dagegen mit deutlichen spektralen Signaturen bei längeren Wellenlängen von Aggregaten dominiert. Die DFT Berechnungen an einem geometrisch optimierten Oligomer-Aggregat identifizieren die Planarisierung der Ketten bei Aggregation als Hauptgrund für die rotverschobene Absorption und Emission. Des Weiteren konnte auf Basis der stationären und transienten optischen Spektren der Lösungsmittel-Mischungen zwei unterschiedliche Aggregattypen nachgewiesen werden. Eine Zerlegung dieser Spektren legt nahe, dass in dieser Reihe Aggregat I mit abnehmender Qualität des Lösungsmittels direkt durch Aggregat II ersetzt wird.

Kapitel 5

Struktur und optische Eigenschaften in P(NDI2OD-T2) Filmen

5.1 Einleitung

In Kapitel 5 werden die hier gewonnenen Erkenntnisse über die P(NDI2OD-T2) Photophysik auf dünne Filme angewendet und der Aggregatanteil bzw. Aggregattyp der Schichten bestimmt. Die Wechselwirkung zwischen den Ketten, die zur Ausbildung der supramolekularen Strukturen führt, nimmt eine signifikante Rolle bei der Filmbildung ein und verhindert gleichzeitig die Herstellung amorpher P(NDI2OD-T2) Filme. Eine deutliche Reduktion der Aggregation kann nur durch chemische Modifikation der P(NDI2OD-T2) Kette erreicht werden, welche die Ordnung der Ketten maßgeblich stört, die elektronische Struktur der isolierten Ketten jedoch weitestgehend beibehält. Über die unterschiedliche P(NDI2OD-T2)-Regularität und verschiedene Prozessierungs-Methoden wird eine Änderung des Kristallinitätsgrades und gleichzeitig der Orientierung erreicht und mittels Röntgenbeugung quantifiziert. Mithilfe der hochauflösende Elektronenmikroskopie werden die Netzebenen und deren Einbettung in kristalline Domänen direkt abgebildet.

Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind größtenteils Bestandteil einer Publikation, welche im *Journal of the American Chemical Society* eingereicht ist.²²⁵ Einzelne Ergebnisse sind 2011 in *Macromolecules* erschienen.²²⁶

5.2 Methoden

5.2.1 Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall (GIXD)

Die Röntgendiffraktometrie untersucht periodische Strukturen im Bereich der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Ein einfallender Röntgenstrahl wird in einem kristallinen Medium an benachbarten Netzebenen elastisch gestreut. Bei konstruktiver Interferenz der auslaufenden Kugelwellen führt dies zu einem signifikanten Reflex. Die Interferenzbedingung (Bragg-Bedingung) beinhaltet die Wellenlänge der Strahlung λ , den Einfallswinkel θ , den Gitterabstand d und die Beugungsordnung n :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (5.1)$$

Die Abbildung der Reflexe im Realraum ergibt sich direkt aus der Fouriertransformation der periodischen Elektronendichte der Probe. Es ist deshalb günstig, Streuprozesse im reziproken Raum zu betrachten.

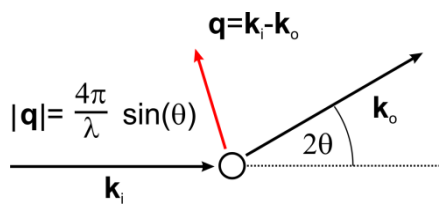


Abbildung 5.1 Streuvektor \mathbf{q} bei elastischer Streuung mit streifendem Einfall.

Der Streuvektor \mathbf{q} ist definiert als die Differenz von auslaufender Welle \mathbf{k}_0 und einlaufender Welle \mathbf{k}_i . Stimmt \mathbf{q} mit einem reziproken Gitterpunkt der Probe \mathbf{G}_{hkl} überein, kommt es zu konstruktiver Interferenz und der Ausbildung eines Beugungsreflexes (Laue Bedingung). Der Betrag von \mathbf{G}_{hkl} ist dabei reziprok zum Netzebenenabstand d_{hkl} . Umformen der Gleichungen führt zu einer equivalenten Schreibweise der Braggbedingung im reziproken Raum:

$$|q| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}. \quad (5.2)$$

Die Streuexperimente in dieser Arbeit wurden mit streifend einfallendem Röntgenstrahl durchgeführt (Abbildung 5.2). Durch den flachen Einfallswinkel verlängert sich die Pfadlänge des Röntgenstrahls in der Probe und reduziert unerwünschtes Streusignal des jeweiligen Substrats.

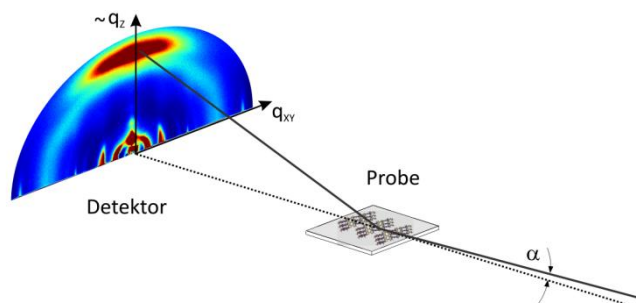


Abbildung 5.2 Geometrie der Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall (GIXD).

Es werden dabei nur die Kristallite erfasst, welche unter dem festen Einfallswinkel die Beugungsbedingung erfüllen. Für in der Ebene isotrop verteilte Kristallite, deren Gittervektor parallel zum Substrat liegt, erfüllt immer eine gewisse Anzahl die Bedingung in xy-Richtung. In z-Richtung erfüllen aufgrund des nahezu parallelen Einfalls nur jene Kristallite die Beugungsbedingung, welche gekippt zur Substratnormalen stehen (Abbildung 5.1). Die zweidimensionalen Beugungsbilder stellen folglich nicht direkt den reziproken Raum dar, so dass Beugungsintensitäten nahe der q_z -Achse nur qualitativ betrachtet werden können. Aus diesem Grund wird der Streuvektor in q_z -Richtung häufig auch nur als $\sim q_z$ angegeben oder der Abschnitt nahe der Achse sogar geschwärzt. Für die quantitative Auswertung werden deshalb Korrekturen der Beugungs-Intensitäten vorgenommen, welche im Detail in den Referenzen

[227,228] beschrieben sind. Durch die Integration der korrigierten Intensitäten über alle Raumwinkel bei festgelegtem q erhält man die Orientierungsverteilung der jeweiligen Gitterebene (engl. *pole figure*), welche nützliche Informationen über den Aufbau der Filme liefert. Das Integral der *pole figure* Intensitäten wiederum führt zur relativen Kristallinität (engl. *degree of crystallinity* – DoC).

Die Information über die Kohärenzlänge der Kristallite ist in der Verbreiterung der Streureflexe enthalten. Die Reflexe verhalten sich dabei analog zu gebeugten Strahlen an einem Einfachspalt, wobei die Breite des Strahls umgekehrt proportional zur Spaltbreite ist. Mithilfe der Scherrer-Gleichung kann aus der Breite des Reflexes im reziproken Raum Δ_q die Kohärenzlänge L_c des streuenden Kristallits ausgerechnet werden:

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta_q}. \quad (5.3)$$

Diese Gleichung ist nur absolut gültig, wenn die Verbreiterung der Reflexe keine weitere Ursache hat. In konjugierten Systemen führt die kumulative räumliche Unordnung (Parakristallinität) jedoch zu zusätzlicher Verbreiterung (siehe Abbildung 2.5), so dass neuere Analyse-Methoden mehrere Beugungsordnungen einbeziehen, um den Anteil der Unordnung zu separieren. Experimentell können häufig jedoch nur wenige Ordnungen aufgelöst werden, so dass Kristallgrößen in dieser Arbeit auf Grundlage der Scherrer Gleichung und der ersten Beugungsordnung angegeben werden.

Die strukturelle Unordnung in organischen Schichten ist vergleichsweise hoch und wirkt sich damit auch drastisch auf die Streuintensität aus. Aufgrund des hohen Teilchenflusses, der benötigten Brillanz und Kollimation des Strahls wird für die Untersuchung üblicherweise Synchrotron-Strahlung verwendet. Die in dieser Arbeit gezeigten GIXD-Experimente wurden von Brian Collins (*National Institute of Standards and Technology*, USA) an der 7.3.3 Beamline der *Advanced Light Source* (Strahlenergie 10 keV) in Berkeley durchgeführt.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Aggregation in dünnen Filmen

In dem vorherigen Kapitel konnten die spektralen Signaturen zweier unterschiedlicher Aggregatspezies in Lösung extrahiert werden. Dieses Wissen wird nun auf P(NDI2OD-T2) Filmspektren angewendet. Abbildung 5.4a zeigt die Absorption von ca. 310 nm dicken P(NDI2OD-T2) Schichten, welche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln prozessiert wurden. Es ist bekannt, dass die Film-Morphologie konjugierter Polymere durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel bei der Prozessierung verändert werden kann. Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt erlauben den Ketten während des Trocknens mehr Zeit zur strukturellen Reorganisation. Gleichzeitig können schlechte Lösungsmittel zur Prä-Aggregation des Polymers in Lösung führen.

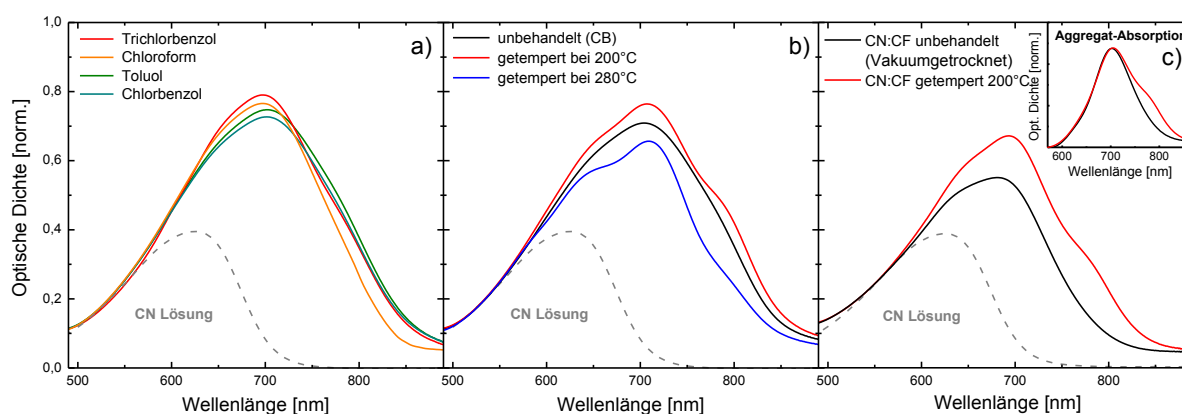


Abbildung 5.4 Absorption von P(NDI2OD-T2) Filmen (310 nm) bei Raumtemperatur, prozessiert aus verschiedenen Lösungsmittel (a), Filme aus Chlorbenzol bei verschiedenen Temperaturen getempert (b), und Filme aus einer CN:CF Lösungsmittelmischung und anschließender Vakuumtrocknung (c) (siehe Text)). Zum Vergleich ist die Absorption der ungeordneten Ketten in CN gezeigt.

Überraschenderweise lässt sich die Absorption der P(NDI2OD-T2) Filme kaum durch das verwendete Lösungsmittel beeinflussen (Abbildung 5.4a), obwohl die jeweilige Trocknungszeit zwischen Sekunden und Minuten variiert. Vermutlich verringert sich der Durchmesser der Polymerknäule beim Übergang der P(NDI2OD-T2) Ketten von Lösung zu Film mit sukzessive verdampfendem Lösungsmittel und führt so direkt zur Aggregation innerhalb der jeweiligen Knäule oder Agglomerate. Dementsprechend wäre Reorganisation der Ketten gegen Ende der Trocknung insignifikant für die Strukturbildung. Die spektrale Position der einzelnen Übergänge ist gegenüber den Lösungsspektren geringfügig zu höheren Energien verschoben, welches auf eine unterschiedliche lokale Umgebung der Chromophore in Film und Lösung zurückgeführt werden kann.

Abbildung 5.4b zeigt außerdem Absorptionsspektren von P(NDI2OD-T2) Filmen prozessiert aus Chlorbenzol und anschließender Wärmebehandlung bei 200°C und 280°C. Temperaturen unterhalb von 200°C führen zu einer geringen Erhöhung der Aggregation und einer Verkleinerung der vibronischen Linienbreite. Offensichtlich lässt sich die Anzahl der Aggregate im Film durch Nachkristallisation kaum erhöhen. Die schmalere Linienbreite kann durch geringe Reorganisation der Ketten innerhalb des Aggregats und damit Reduzierung der Unordnung erklärt werden. Temperaturen oberhalb von 200°C führen eindeutig zu einer Reduzierung des Aggregatanteils. Es wurde bereits gezeigt, dass die Temperaturbehandlung von P(NDI2OD-T2) in inerter Atmosphäre bis hin zur Schmelztemperatur (~310°C) zu keinerlei chemischer Dekomposition oder Degradation führt.⁴⁸ Der Schmelzpunkt ist durch die hohe Polydispersität jedoch nicht eindeutig definiert, so dass niedermolekulare Anteile bereits bei geringeren Temperaturen schmelzen. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass es bereits bei Temperaturen um 280°C zum Aufschmelzen kurzkettiger Anteile und offensichtlicher Reduzierung des Aggregatanteils kommt.

Schuetfort et al. postulierten die Prozessierung eines amorphen P(NDI2OD-T2) Films durch Aufschmelzen (bei 320°C) und anschließendem rapidem Abkühlen. Die gleiche Prozedur wurde auch hier angewendet und führte zu Filmen, deren spektrale Signatur ähnlich zu den bereits publizierten Ergebnissen war. Dennoch zeigen die Spektren deutliche Anzeichen von Aggregation und können nicht wie ursprünglich angenommen als vollständig amorph betrachtet werden. Dies könnte einer der Gründe sein, weshalb diese Filme noch beachtliche Feldeffekt-Mobilitäten aufwiesen.

Der Ansatz, der hier zunächst zur Herstellung amorpher Schichten verfolgt wird, beruht auf dem unterschiedlichen Aggregationsgrad von P(NDI2OD-T2) in verschiedenen Lösungen. Der Vorteil bei der Verwendung von Chlornaphthalin liegt in der Unterdrückung jeglicher Prä-Aggregation. Schichten aus reinem CN zeigen wegen des hohen Siedepunktes jedoch drastisch verlängerte Trocknungszeiten, so dass Filme für gewöhnlich während dieser Phase entnetzen. Deswegen wurde Chlornaphthalin 1:1 mit rapide verdampfendem Chloroform gemischt. Durch die schnelle Erhöhung der Polymerkonzentration des noch nassen Films nach Verdampfen des Chloroforms steigt die Viskosität, wodurch der Film auf dem Substrat fixiert wird, jedoch anschließend noch im Vakuum getrocknet werden muss. Bei Unterdruck beschleunigt sich die Verdampfungsrate des CN und gleichzeitig reduziert sich die Zeit für die mögliche Reorganisation des ursprünglich ungeordneten Films. Die Prozedur ist zu der von unserer Arbeitsgruppe vorgeschlagenen Präparationsroutine von P3HT:P(NDI2OD-T2) Solarzellen vergleichbar.³²

Die resultierende Absorption solcher Filme ist in Abbildung 5.4c gezeigt. Im Vergleich zur Absorption in Chlornaphthalin bestehen die unbehandelten CN:CF Filme vorwiegend aus der

Aggregatspezies I. Wärmebehandlung der Filme bei 200°C führt zu einer deutlichen Erhöhung der Schulter bei 200°C und gibt einen Hinweis auf das Wachstum des Aggregattyps II.

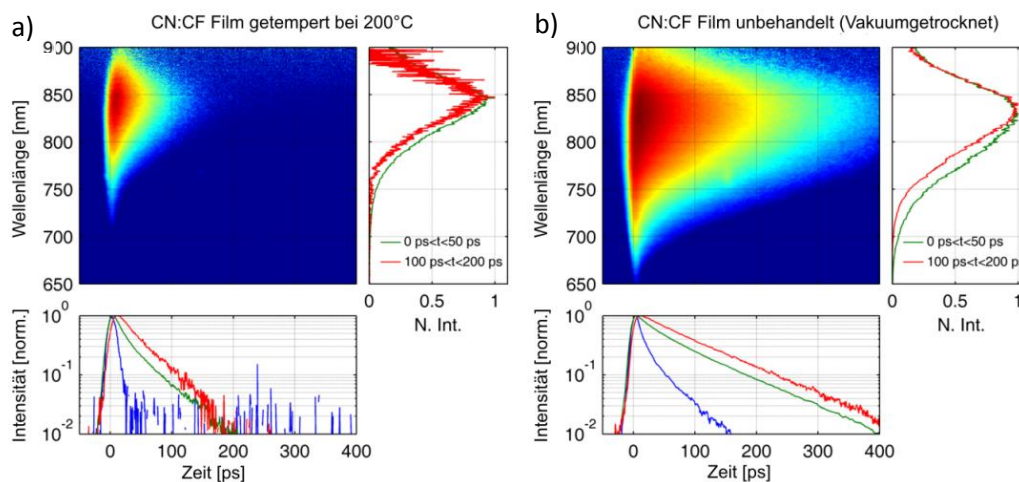


Abbildung 5.5 Streak-Kamera Abbildungen (logarithmisch) der Photolumineszenz der getemperten (links) und unbehandelten (rechts) CN:CF Filme nach Anregung bei 390 nm. Normierte Spektren sind für frühe (0–50 ps, grüne Linie) und späte Zeiten (100–200 ps, rote Linie) dargestellt. Normierte Transienten sind spektral selektiv für das Intraketten-Exciton (690–700 nm, blaue Linie), Aggregat I (770–800 nm grüne Linie), und Aggregat II (850–900 nm, rote Linie) gezeigt.

Um die photophysikalischen Eigenschaften dieser beiden Filme im Detail zu untersuchen, wurden zeitabhängige Messungen der Emission und Absorption durchgeführt. Abbildung 5.5a zeigt, dass die Emissionskinetik der erhitzten CN:CF Filme vergleichbar zu gelöstem P(NDI2OD-T2) in Toluol ist (Abbildung 4.14c). Es kann daraus gefolgert werden, dass alle Exzitonen in der ungeordneten Phase sehr schnell zu Ketten in Aggregat II Konformation transferiert werden. Die Lebensdauer der Aggregat II Zustände ist im Film gegenüber der Lösung nochmals drastisch verkürzt (44 ps im Vergleich zu 170 ps). Erhöhte nichtstahlende Rekombination, verursacht durch den schnelleren Transfer zu *quenched* Zuständen, kann die Ursache für kürzere Lebensdauer sein. Die Emissionskinetik der unbehandelten CN:CF Filme zeigt bei kurzen Zeiten (grüne Linie) ein deutlich verbreitertes Spektrum bei kleineren Wellenlängen. Die zusätzliche Signatur in den normierten Spektren kann aufgrund der spektralen Position der Emission von Aggregat I zugeordnet werden. Die Emission in diesen Filmen besteht folglich aus einer Kombination von Aggregat I und Aggregat II. Die Lebensdauer der Aggregat II Zustände ist länger als in den erhitzten Filmen, jedoch etwas kürzer als in Lösung. Dies ist durch größeren Abstand der Aggregat II Chromophore zueinander in den unbehandelten Filmen erklärbar. Exzitonentransfer zwischen den Aggregatdomänen wird erschwert und damit auch die Wahrscheinlichkeit auf *quenched* Zustände zu treffen verringert (welche die Lebensdauer reduzieren). Die transiente Fluoreszenz deutet folglich darauf hin, dass unbehandelte CN:CF Filme aus einer Mischung von Aggregaten des Typ I und Typs II bestehen,

während Erhitzen bei 200°C zu einem Übergang zur Aggregat II Struktur führt. Diese Vermutung wird durch die Messung der ultraschnellen transienten Absorption an diesen Filmen unterstützt (Abbildung 5.6).

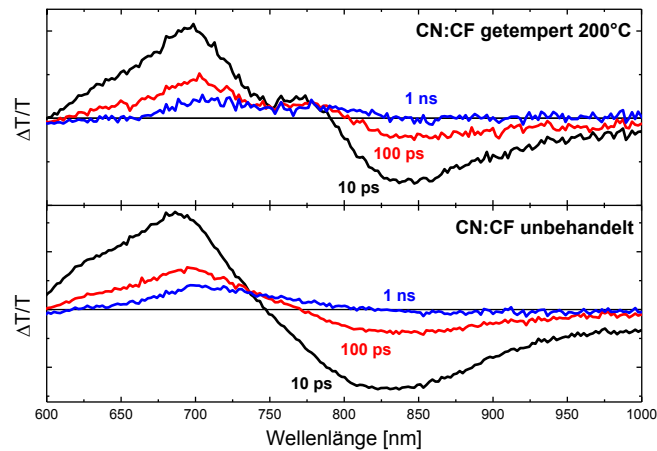


Abbildung 5.6 Transiente Absorptions-Spektren bei verschiedenen Zeiten nach der Anregung bei 530 nm für unbehandelte (oben) und getemperte (unten) Filme aus CN:CF.

Abbildung 5.6 zeigt für erhitzte CN:CF Filme ein deutliches Bleichen der Absorption bei 790 nm welches eindeutig dem Aggregattyp II zugeordnet werden kann. Mit der Zeit schiebt die Signatur zu größeren Wellenlängen aufgrund der Diffusion der angeregten Zustände zu niederenergetischen Zuständen innerhalb der verbreiterten Zustandsdichte. Möglicherweise korrespondiert die spektrale Diffusion mit der Verringerung der Lebensdauer durch Migration der Exzitonen zu *quenched* Zuständen in der PL (Abbildung 5.5). In den unbehandelten CN:CF Filmen ist die Schulter bei 790 nm deutlich weniger ausgeprägt und nur bei späten Zeiten sichtbar. Nach der Anregung befinden sich die Exzitonen fast ausschließlich auf Chromophoren des Aggregattyps I, während mit der Zeit ein Anteil der Population auf Aggregat II Strukturen transferiert wird. Die Emission der Aggregat I Zustände in der transienten Fluoreszenzmessung demonstriert jedoch, dass dieser Transfer nicht alle angeregten Aggregat I Zustände *quencht*. Folglich bestehen unbehandelte CN:CF Filme überwiegend aus dem Aggregattyp I.

Es sei erwähnt, dass ein signifikanter *bleach* des Grundzustandes noch nach 2,5 ns zu erkennen ist, während in diesem Zeitbereich keine Emission (Abbildung 5.6) wahrnehmbar ist. Gleichzeitig ist die photoinduzierte Absorption im Bereich von 850-1000 nm (welche den Singulett-Exzitonen zugeordnet wird) für längere Zeiten vernachlässigbar. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der Anregungen in langlebige, nichtemissive Zustände wie Triplets oder Ladungen konvertiert wurde. Die Stärke des *bleaches* ist in den beiden Filmen vergleichbar, so dass die Zustände nicht durch Tempern beeinflusst werden. Ähnlich langlebige Signaturen wurden für amorphe Polythiophen-Filme beobachtet und Triplets zugeschrieben. *Intersystem Crossing* ist für P(NDI2OD-T2) auf dieser Zeitskala nicht unwahrscheinlich. Um die tatsächliche

Ursache des langlebigen *bleachs* zu klären sind weiterführende Experimente notwendig, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Zusammenfassend können über die spezielle Wahl der Lösungsmittel P(NDI2OD-T2) Filme präpariert werden, deren spektrale Signatur überwiegend aus dem Aggregattyp I besteht. Erhitzen dieser Filme bei 200°C überführt die Aggregate in den Typ II, welcher sich bei gewöhnlicher Präparation dominant herausbildet (Abbildung 5.4a). Die Wechselwirkung zwischen den Ketten und die damit verbundene Strukturbildung kann jedoch durch die Präparationsbedingungen nicht weiter unterdrückt werden und verhindert somit die Herstellung vollständig amorpher P(NDI2OD-T2) Filme. Die Kontrolle der P(NDI2OD-T2) Kristallinität in Filmen über weite Bereiche ist jedoch für die darauffolgende Korrelation mit dem Ladungstransport von enormer Wichtigkeit.

5.3.2 Aggregatanteil und Störung der Aggregation

In P3HT Filmen sind die Hexyl-Seitenketten maßgeblich an der Strukturbildung beteiligt. Ist die Regioregularität gestört, so dass die Seitenketten zufällig an eine der beiden möglichen Positionen am Thiophenring gebunden sind, geht nahezu jegliche Fernordnung verloren. Ein ähnlicher Ansatz zur sterischen Störung der Struktur bei gleichzeitiger Beibehaltung der elektronischen Struktur der konjugierten Hauptkette wird nun für P(NDI2OD-T2) verfolgt. Es wurde bereits erwähnt, dass die Substitution der Seitenketten das Aggregationsverhalten von Perylendiimiden stark verändern kann. In 2011 synthetisierten Erwin et. al beispielsweise ein PDI-Derivat mit 2,6-dimethylphenyl Seitenketten.²²⁹ Die Methylgruppen drehen den Phenylring aus der PDI-Ebene, um so die Wechselwirkung mit den doppeltgebundenen Sauerstoffatomen zu verringern und die direkte Aggregation der planaren PDI-Kerne sterisch zu hindern.²²⁹ In Zusammenarbeit mit Dr. Anton Kiriy (Leibniz Institut für Polymerforschung, Dresden) wurde versucht, diese Substitution an P(NDI2OD-T2) durchzuführen. Die Löslichkeit des Polymers verringert sich bei Wegfall der vergleichsweise langen Seitenketten jedoch drastisch, so dass die Polymerisation nur über wenige Monomere durchgeführt werden konnte.

Eine weitere strukturelle Möglichkeit, die Aggregation massiv zu stören, besteht potentiell in der Verringerung der Regioregularität von P(NDI2OD-T2). Die Synthesen hierzu wurden von Zichua Chen (Polyera Corporation) durchgeführt. Die Bromierung des Naphtalenediimid-Monomers für die weitere Polymerisation erfolgt synthesebedingt fast ausschließlich in trans-Konfiguration, so dass ohne höheren Aufwand ein regioregulares Polymer entsteht. Über komplizierte Syntheseschritte, die hier nicht weiter im Detail erläutert werden sollen, gelingt es jedoch, NDI Monomere in cis-Bromierung zu synthetisieren. Mischt man diese vor der Polymerisation mit trans NDIs, entsteht ein zufällig gekoppeltes, regioirregulares P(NDI2OD-T2).

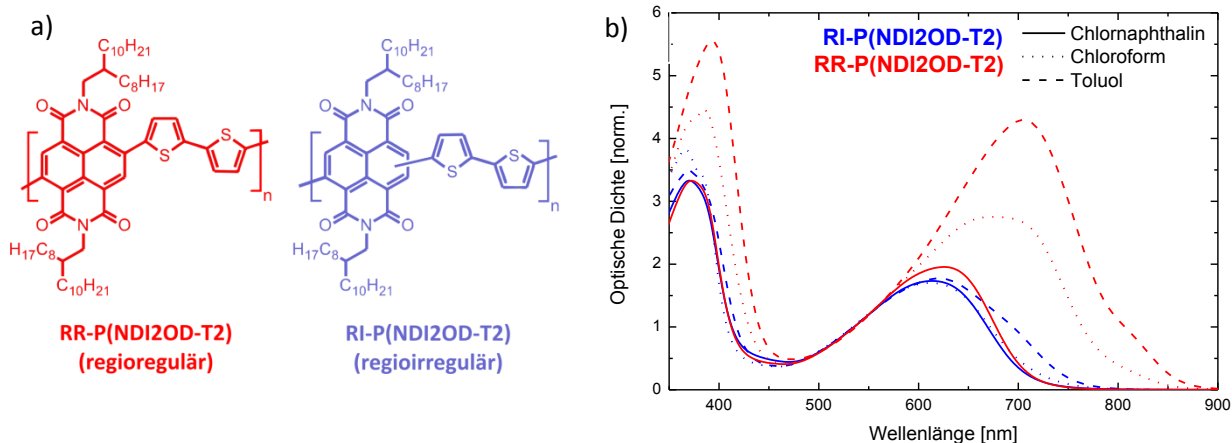


Abbildung 5.7 a) Chemische Struktur von regioirregulärem (RI) und regioregulärem (RR) P(NDI2OD-T2). Im Gegensatz zur regioregulären Struktur ist das Dithiophen nicht durchgängig an die 2,6 Position des NDI, sondern zufällig gebunden (angedeutet durch das blaue Dithiophen) b) UV-Vis Absorption von regioregulärem und regioirregulärem P(NDI2OD-T2) in Toluol, Chloroform und Chlornaphthalin.

Abbildung 5.7 zeigt den Vergleich der Absorption von regioregulärem (RR) und regioirregulärem (RI) P(NDI2OD-T2) in Chlornaphthalin, Chloroform und Toluol. Chlornaphthalin verhindert die Aggregation der Ketten in Lösung, und tatsächlich ist die Absorption für beide Derivate in diesem Lösungsmittel nahezu gleich. Dies legt gleichzeitig nahe, dass die elektronische Struktur der Polymere zumindest in der ungeordneten Lösungs-Konformation sehr ähnlich ist und die Änderung der chemischen Verknüpfung die Konjugationslänge nicht beeinflusst. In Abschnitt 4.3.1 wurde bereits gezeigt, dass die Aggregation des regioregulären P(NDI2OD-T2) in weniger polaren Lösungsmitteln zunimmt und zusätzliche spektrale Signaturen bei 710 nm und 810 nm verursacht. Die Irregularität unterdrückt die Aggregation in Lösung offensichtlich fast vollständig. In Toluol existiert lediglich eine kleine Bande bei 700 nm, die auf einen sehr geringen Aggregationsgrad von <5% hinweist.

Die deutliche Unterdrückung der Aggregation in Lösung wird voraussichtlich auch in den dünnen Filmen stattfinden und könnte so die Präparation wenig aggregierter Filme ermöglichen. Für alle weiteren Messungen werden für beide Derivate Filme aus Chlorbenzol und der CN:Xyl Mischung hergestellt und charakterisiert (sowohl unbehandelt, als auch 10 Minuten getempert bei 200°C). Abbildung 5.8 zeigt die Absorption dieser acht Filme im Vergleich zur Absorption der ungeordneten Ketten in Chlornaphthalin. In diesem Fall wurde die optische Dichte mittels Ulbricht-Kugel bestimmt (Appendix), um Artefakte aufgrund von Streuung und Reflektion der Filme zu entfernen, was somit auch die Extraktion der Aggregatspektren (Abbildung 5.8b) und des bereinigten Aggregatanteils ermöglicht (Abbildung 5.8c). Hierzu werden die Spektren in den amorphen Anteil (Absorption in CN) und den Aggregatanteil zerlegt. Für die Quantifizierung des Aggregatanteils muss das Verhältnis der Oszillatorstärke der beiden Spezies bekannt sein

($\epsilon_{\text{aggr}}/\epsilon_{\text{amorph}}$). Clark et al. untersuchten hierzu die Temperaturabhängigkeit der P3HT Absorption und ermittelten einen Wert von 1,3 für $\epsilon_{\text{aggr}}/\epsilon_{\text{amorph}}$.⁵² Ein ähnlicher Wert wurde von Scharsich et al. für dieses System über die Relation der Absorption in Toluol (gutes Lösungsmittel für P3HT) und in Mischungen aus Toluol und Ethylacetat bestimmt.⁴⁹ Für P(NDI2OD-T2) liefert die Analyse der Toluol:CN Mischungs-Absorptionsspektren in Abbildung 4.15 einen Wert für $\epsilon_{\text{aggr}}/\epsilon_{\text{amorph}}$ von 2,5. Dabei unterscheidet diese Herangehensweise nicht zwischen der Absorption von Aggregat I oder II, da die Summe beider Anteile in der Absorption konstant mit zunehmendem Toluol-Anteil steigt. Zur Ermittlung des Aggregatanteils wurde der amorphe Anteil der Absorption von jedem Filmspektrum subtrahiert, das Aggregatspektrum zwischen 500 nm und 900 nm integriert und durch den integrierten amorphen Anteil dividiert. Dieser Wert wurde mit $(\epsilon_{\text{aggr}}/\epsilon_{\text{amorph}})^{-1}$ multipliziert, um den prozentualen Aggregatanteil zu erhalten.

Das Verhalten der regio regulären Filme konnte reproduziert werden (vgl. Abbildung 5.4). Aus Chlorbenzol ist der Aggregatanteil mit 37-38% nahezu unabhängig von der thermischen Behandlung und zeigt die typischen Signaturen der Aggregat II Spezies, mit einem Maximum bei 710 nm und einer Schulter bei 790 nm. Damit ist der Aggregatanteil in P(NDI2OD-T2) ähnlich hoch wie in Filmen aus P3HT.⁵² Die Preparation aus der CN:Xyl Mischung reduziert den Aggregatanteil im Film auf 27%, unterdrückt diesen also nur geringfügig. Die Filme zeigen lediglich das Maximum bei 700 nm, welches dem Aggregat I zugeordnet wird. Die thermische Behandlung bei 200°C überführt das Aggregat I wiederum in Spezies II und erhöht gleichzeitig den Aggregatanteil auf die für P(NDI2OD-T2) üblichen 37%.

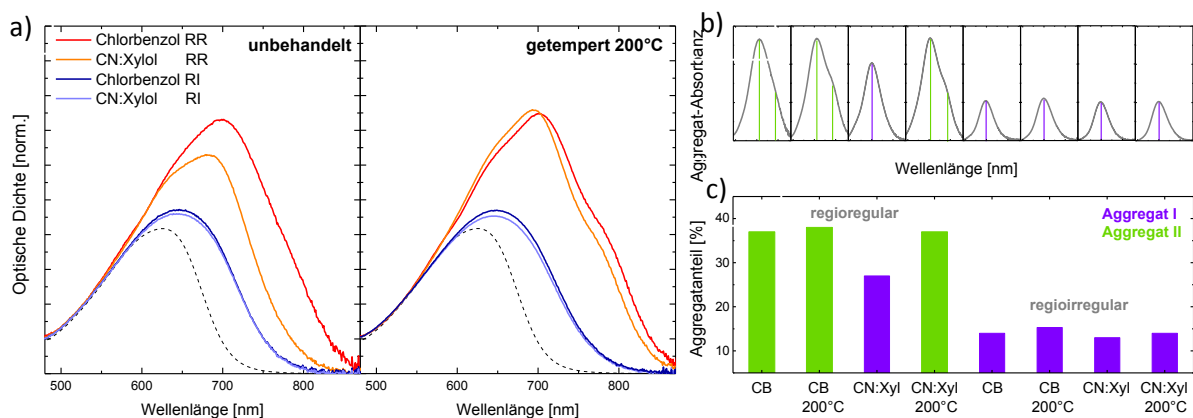


Abbildung 5.8 a) Absorptionsspektren von regio regulären (orange/rot) und regioirregulären (dunkel-/hellblau) sowie unbehandelten bzw. thermisch behandelten P(NDI2OD-T2) Filmen (~120 nm) prozessiert aus verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich zur Absorption der ungeordneten Ketten (gestrichelte Linie). b) Extrahierte Aggregatspektren mit Andeutung der jeweiligen Aggregatspezies c) Aggregatanteil der Filmspektren.

Die regioirregularen Filme zeigen im Gegensatz einen signifikant reduzierten Aggregatanteil von 11-12%, der sowohl vom Lösungsmittel als auch von der thermische Behandlung unabhängig ist. Die extrahierten Aggregatspektren der Filme weisen ein Maximum bei 700 nm auf und deuten auf einen verbleibenden Aggregat I Anteil. Die Störung der Aggregation durch die Irregularität der P(NDI2OD-T2) Kette ist also auch im Festkörper erfolgreich und ermöglicht so die Präparation nahezu ungeordneter P(NDI2OD-T2) Filme.

5.3.3 Orientierung der Ketten, Kristallitgröße und Fernordnung

Während die optische Untersuchung der Aggregation von P(NDI2OD-T2) vorwiegend die lokale Kettenkonformation charakterisiert, ist zusätzliches Wissen über die Größe der geordneten Domänen und deren Orientierung im Film notwendig. Zu diesem Zweck werden die vier regioiregulären und zwei der regioirregulären Filme mithilfe der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall untersucht. Die RI-P(NDI2OD-T2) Filme unterscheiden sich kaum im Aggregationsgrad, so dass sich die Untersuchungen auf CB-Filme beschränken. Die Messungen wurden von Brian Collins (*National Institute of Standards and Technology, USA*) an der 7.3.3 Beamline der *Advanced Light Source* (Strahlenergie 10 keV) in Berkeley durchgeführt. Die Zuordnung der Streuebenen zu einzelnen Streureflexe wird dabei aus den vorhergehenden Arbeiten von Rivnay et al.^{38,226} und Schüttfort et al.⁴⁸ übernommen (Abbildung 5.9).

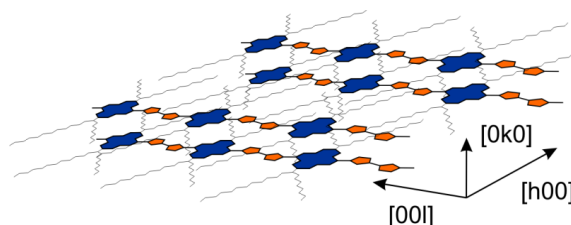


Abbildung 5.9 Schematische Darstellung der in Referenz [38] und [48] vorgeschlagenen P(NDI2OD-T2) Aggregatstruktur mit Indizierung der Beugungsebenen.

Die längste periodische Struktur ist durch die elongierten Seitenketten in (h00)-Richtung gegeben (2-3 nm). Die Alternierung der chemischen Wiederholeinheiten legt die (00l)-Richtung entlang der Ketten fest (1,3-1,4 nm). Tritt π - π Wechselwirkung zwischen den planaren NDI-Systemen auf, führt dies zu einer dichten Stapelung der Ketten in (0k0)-Richtung [$\sim 0,4$ nm].

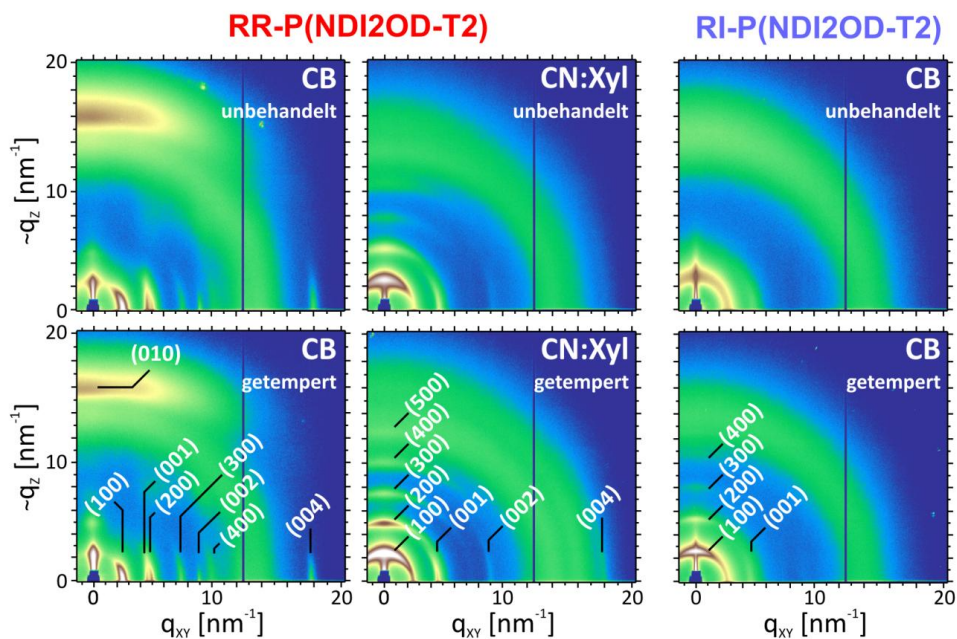


Abbildung 5.10 GIXD 2D-Detektorintensitäten von RI- und RR-P(NDI2OD-T2) Filmen (unbehandelt und getempert bei 200°C) prozessiert aus Chlorbenzol und der 1:1 CN:Xyl Mischung. Die Zuordnung der Beugungsebenen bezieht sich auf Abbildung 5.9.

Abbildung 5.10 zeigt die Röntgenbeugung an den regioiregulären und regioirregulären P(NDI2OD-T2) Filmen aus CB und CN:Xyl Lösung, unbehandelt und getempert bei 200°C. Für alle untersuchten Schichten liegen die (001)-Reflexe in der q_{xy} -Ebene. Die Beugungsbilder der RR P(NDI2OD-T2)-Filme unterscheiden sich hauptsächlich in der Wahl des Lösungsmittels. Für CB-Filme liegen die (h00)-Beugungsordnungen der Alkyl-Lamellen in der q_{xy} -Ebene, während diese für CN:Xyl-Filme aus der Ebene heraus zeigen ($\sim q_z$). Die (010)-Reflexe erscheinen dazu jeweils orthogonal, so dass sich direkt die unterschiedliche Vorzugsorientierung der kristallinen Domänen in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel erschließt. Wie in Abbildung 5.11 dargestellt liegen in CB-Filmen die Polymer-Lamellen planar auf dem Substrat (*face-on*), während sie in CN:Xyl-Filmen senkrecht zum Substrat stehen (*edge-on*). Die Temperaturbehandlung der Filme führt für beide Lösungsmittel zu stärkeren und definierteren Reflexen. Außerdem verringert sich in den CB-Filmen die Krümmung der Beugungsreflexe, was auf zunehmende Ordnung über längere Distanzen hindeutet.^{230,231}

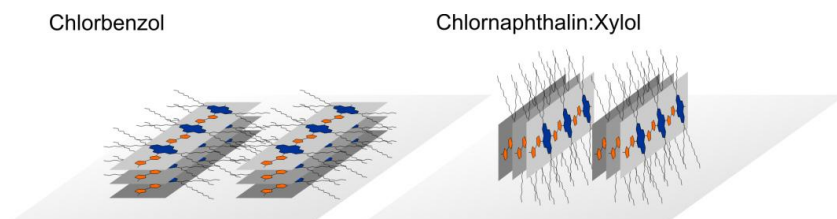


Abbildung 5.11 Schematische Darstellung der RR-P(NDI2OD-T2) Lamellen in Filmen prozessiert aus Chlorbenzol und einer CN:Xyl Mischung.

Unbehandelte RI-P(NDI2OD-T2) Filme (im Folgenden auch als RT für Raumtemperatur bezeichnet) zeigen nahezu keine Struktur und können als amorph angesehen werden. Obwohl die Temperaturbehandlung dieser Filme keinerlei Änderung der optischen Absorption hervorruft, führt sie hier zu deutlicher Beugung durch die Anordnung der Alkyl-Lamellen in *edge-on* Orientierung. Trotz der irregulären Verknüpfung von Donator und Akzeptor existieren in temperaturbehandelten RI-P(NDI2OD-T2) Filmen offensichtlich geordnete Strukturen.

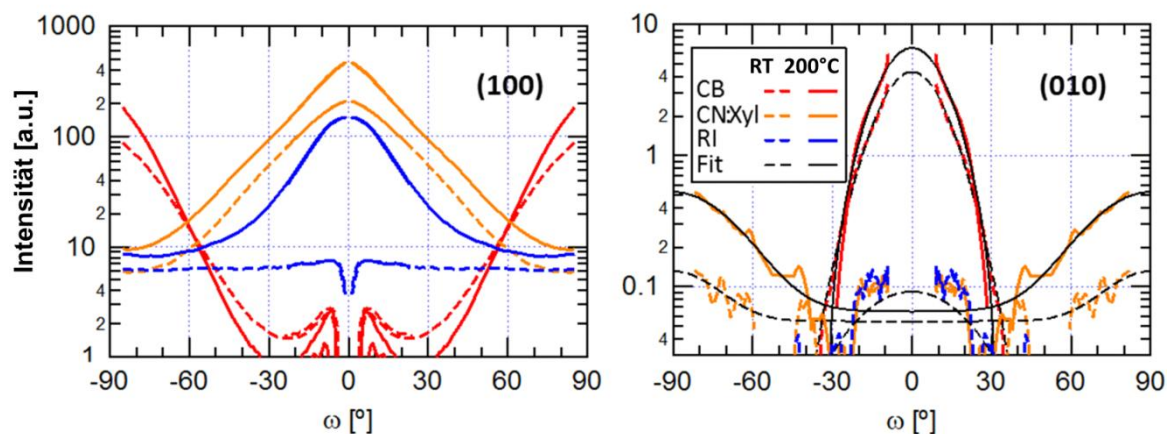


Abbildung 5.12 Winkelabhängige Intensität der ersten Beugungsordnung in $(h00)$ - und $(0k0)$ -Richtung (*pole figure*) in RI- und RR-P(NDI2OD-T2) Filmen.

Zur Quantifizierung der Orientierung in den einzelnen Filmen wurden *pole figures* für die erste Beugungsordnung in $(h00)$ - und $(0k0)$ -Richtung berechnet (Abbildung 5.12). Die unterschiedliche Orientierungen der RR-P(NDI2OD-T2) Ketten in CB- und CN:Xyl-Filmen ist deutlich zu erkennen. In CB-Filmen führt die Temperaturbehandlung zur Zunahme der *face-on* Vorzugsorientierung, während in CN:Xyl-Filmen Kristallite in allen Richtungen wachsen. Unbehandelte RI-P(NDI2OD-T2) Filme zeigen eine vollkommen zufällige Verteilung der Ketten. Hier erhöht die Temperaturbehandlung der Filme die Population der Ketten in *edge-on* Orientierung deutlich. Dies erfolgt möglicherweise durch Nukleation der Kristallite an einer der Filmgrenzflächen. Alle RR-P(NDI2OD-T2) Filme zeigen die (010) -Beugung der π - π Stapel, wohingegen regioirregulären Filmen diese Signatur fehlt. Das geringe (010) -Signal bei $\omega=0^\circ$ für RI-P(NDI2OD-T2) ist vermutlich ein Artefakt aufgrund der linearen Korrektur des Hintergrundes bei der Berechnung der *pole figures*.

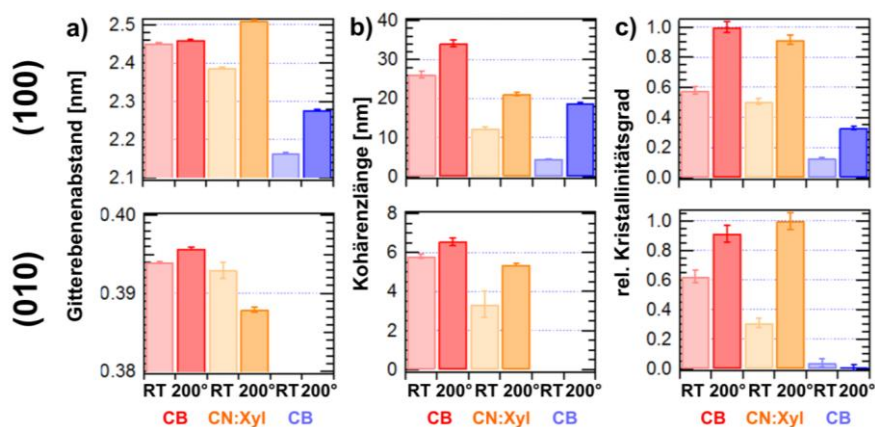


Abbildung 5.13 Gitterebenenabstand, Kohärenzlänge und relative Kristallinität aus der Analyse der GIXD Daten in (h00)- und (0k0)-Richtung.

Der Gitterebenenabstand der P(NDI2OD-T2)-Filme in die verschiedenen Raumrichtungen ist in Abbildung 5.13a dargestellt. Der Abstand der Alkyl-Lamellen beträgt in allen RR-Filmen ca. 2,45 nm und ca. 0,39 nm in π - π Stapelrichtung. Regioirreguläre Filme zeigen einen deutlich geringeren Lamellen-Abstand von 2,20 nm. Aufgrund der fehlenden (0k0)-Beugung in diesen Filmen, ist keine Aussage über den Abstand in π - π Stapelrichtung möglich. Die Kohärenzlänge der Kristallite zeigt dagegen eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Prozessierung (Abbildung 5.13b). Die Verwendung von CB anstelle von CN:Xyl führt, vermutlich aufgrund der stärkeren Prä-Aggregation in CB, zu größeren geordneten Domänen in Alkyl-Lamellen Richtung und π - π Stapelrichtung. Der gleiche Effekt kann auch durch die Temperaturbehandlung der Filme bei 200°C beobachtet werden. Trotz der regioirregulären Verknüpfung in den RIP(NDI2OD-T2) Filmen, erreicht die (100)-Kohärenzlänge mit 20 nm einen Wert, der zu RR-Filmen aus CN:Xyl vergleichbar ist. Der relative Kristallinitätsgrad (Abbildung 5.13c) zeigt ähnliche Veränderungen der Kristallinität mit der Prozessierung und verdeutlicht das gleichzeitige Wachstum der Kristallite in (h00)- und (0k0)-Richtung. Es wird deutlich, dass die Temperaturbehandlung essentiell zur Erhöhung der Kristallinität der P(NDI2OD-T2) Filme ist. Die Werte in (001)-Richtung entlang der Polymerkette folgen dem hier gezeigten Trend und sind im Appendix angefügt. Lediglich der relative (001)-Kristallinitätsgrad ist für diese Serie konstant.

Mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie ist es möglich, die soeben charakterisierten Kristallite abzubilden und gleichzeitig einen Eindruck zu erlangen, wie stark die einzelnen Domänen untereinander verknüpft sind. Hochauflösende TEM-Aufnahmen von unbehandelten und erhitzten Schichten aus Chlorbenzol unterscheiden sich kaum. Unbehandelte Proben aus der CN:Xyl-Mischung ließen keine geordneten Strukturen erkennen, weshalb hier nur getemperte Schichten gezeigt und diskutiert werden (Abbildung 5.14).

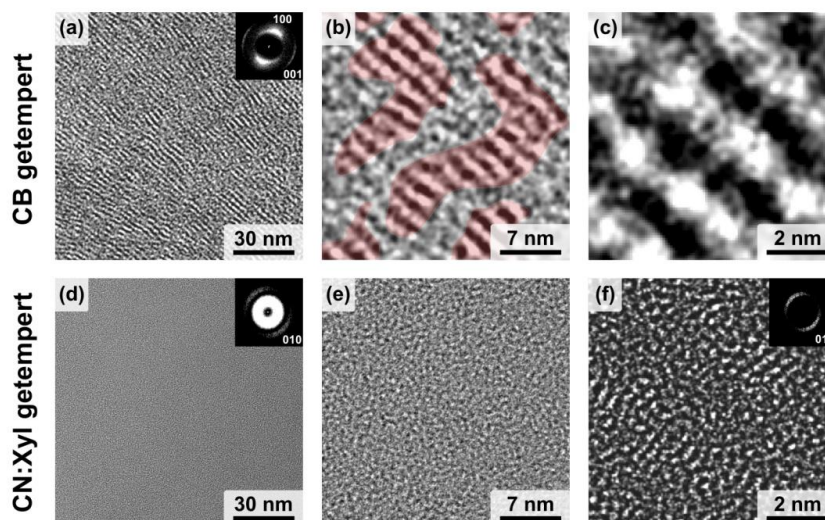


Abbildung 5.14 HR-TEM Aufnahmen an regioregulärem P(NDI2OD-T2) aus Chlorbenzol (a-c) und CN:Xyl Mischung (d-f). Beide Filme wurden bei 200°C getempert. Die roten Flächen in b) dienen der Illustration der geordneten Domänen. Außerdem ist für a), b) und f) die Fourier-Transformation der Aufnahmen gezeigt.

In Chlorbenzol-Filmen lassen sich schon bei geringer Vergrößerung (a) einzelne periodische Strukturen erkennen. Die geordneten Domänen scheinen über mehrere Mikrometer korreliert und verknüpft, obwohl die Filme in der Präparation keiner externen Ausrichtung unterliegen (*spin-coating*). Anhand der Fouriertransformation lassen sich die Strukturen eindeutig als Netzebenenabstände in (h00)-Richtung (entlang der Alkylketten) und (00l)-Richtung (entlang der Ketten) identifizieren, wie es für die *face-on* Struktur in Transmission zu erwarten ist. Der CN:Xyl-Film zeigt bei dieser Vergrößerung im Realbild keine Struktur. Im Frequenzraum erkennt man neben einem deutlichen amorphen Halo eine gerichtete Struktur mit einer Periode von 0,4 nm, welche der (0k0)-Richtung (*pi-pi stacking*) zugeordnet werden kann. Diese Strukturen lassen sich jedoch erst bei hoher Vergrößerung und Fourier-Filterung des amorphen Anteils in Bild f) klar erkennen. Die Aufnahmen bestätigen damit die *edge-on* Orientierung in diesen Filmen. In Bild b) wurde gleichzeitig der Anteil der kristallinen Domänen am Gesamtfilm grob abgeschätzt (rote Fläche). Mit ca. 46% ist dieser Wert relativ nahe an dem Aggregatanteil, welcher hier über optische Spektroskopie bestimmt wurde (38%).

Zur weiteren Untersuchung der Fernordnung in P(NDI2OD-T2) sind in Abbildung 5.15a die mikroskopischen Aufnahmen der optischen Transmission (Weißlicht) unter zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisierungen dargestellt. Die Chlorbenzol-Filme bestehen lückenlos aus 1-2 μm großen, dichroitischen Domänen. Da das Übergangsdipolmoment entlang der Kettenachse liegt, kann der Dichroismus nicht durch den Unterschied von *edge-on* oder *face-on* Orientierung hervorgerufen werden, sondern spricht für homogene und korrelierte Ausrichtung der Ketten innerhalb dieser Domänen, wie sie auch in den TEM Aufnahmen zu finden ist. Ähnlich

weitreichende Strukturen in P(NDI2OD-T2) Filmen wurden von Scanisi et al. über polarisierte Röntgenmikroskopie²³² und jüngst in einer weiteren elektronenmikroskopischen Studie gefunden.²³³

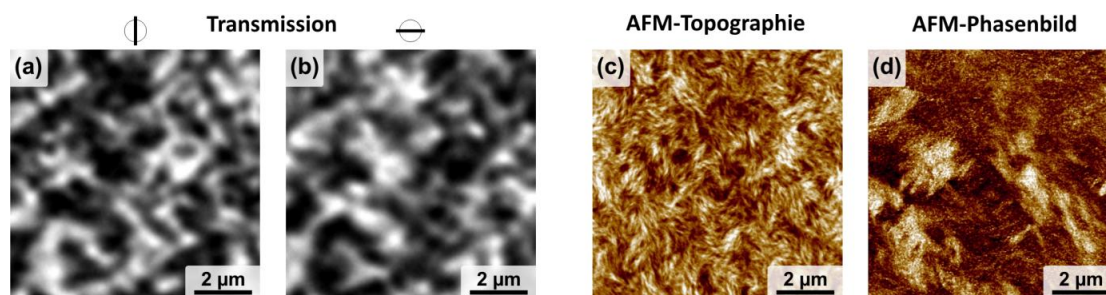


Abbildung 5.15 a) und b) Mikroskopische Transmission (Weißlicht) eines P(NDI2OD-T2) Films aus Chlorbenzol (getempert) bei unterschiedlicher Polarisation des Lichtes. c) AFM-Topographie und d) Phasenbild des selben Films.

In den AFM-Aufnahmen in Abbildung 5.15c sind zusätzlich fellartige Strukturen an der Oberfläche der Filme zu erkennen, deren Breite um die 10-20 nm liegt und damit in der Größenordnung der kristallinen Domänen. Diese scheinen ebenfalls untereinander in wenige Mikrometer großen Domänen korreliert zu sein. Das Phasenbild, empfindlich für Oberflächeneigenschaften wie Adhäsion oder Festigkeit, zeigt Strukturen in derselben Größenordnung.

5.4 Diskussion

Aus der Kombination der verschiedenen Messmethoden erschließt sich nun ein Gesamtbild der Nah- und Fernordnung in P(NDI2OD-T2). Die Polymerketten sind bei gewöhnlicher Präparation (Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Toluol, Chloroform etc.) zu ~40% in 10-20 nm große Kristallite eingebunden, die zwar in einer amorphen Matrix eingebettet, dennoch untereinander über mehrere Mikrometer ausgerichtet und verbunden sind. Der Aggregationsgrad ist damit vergleichsweise unabhängig von der Präparation. Als Ursachen für dieses Verhalten können sowohl die Prä-Aggregation in Lösung als auch die starke Wechselwirkung zwischen den Ketten angesehen werden. Über eine spezielle Lösungsmittel-Mischung aus Chlornaphthalin und Xylol kann nicht nur die Orientierung der regioregulären P(NDI2OD-T2)-Ketten relativ zum Substrat geändert, sondern auch die Aggregatspezies variiert werden. Unbehandelte Filme aus der CN:Xyl-Mischung bestehen zu 28% aus der Aggregat I Spezies. Erhitzen überführt diese Filme in die Aggregat II Form mit 37%. Es wird dabei deutlich, dass Aggregat I vor allem in ungeordneten Filmen auftritt, die thermodynamisch stabilere Form jedoch Aggregat II ist.

Eine stärkere Störung der Aggregation kann nur durch chemische Änderung der Regularität des Polymers erreicht werden. In diesem Fall lässt sich der Aggregationsgrad auf 11 % reduzieren,

unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels oder thermischer Behandlung. Während unbehandelte Filme aus regioirregulären P(NDI2OD-T2) kaum Struktur zeigen und somit als ungeordnet angesehen werden können, führt Tempern der Filme zu deutlicher Strukturbildung in Alkyl-Stapelrichtung. Dies steht im Kontrast zum Verhalten von Homopolymeren wie P3HT, bei denen die Regioirregularität zu vollständig amorphen Filmen führt.²³⁴ Dies erlaubt die separate Untersuchung der Ordnungseffekte in die verschiedenen Raumrichtungen und deren Korrelation mit dem Ladungstransport im nächsten Kapitel. Offensichtlich ist auch, obwohl die Kohärenzlänge der lamellaren Strukturen in beiden Derivaten vergleichbar ist, unterscheiden sich die optischen Spektren der Filme drastisch.

Im Folgenden sollen deshalb die Aggregationsphänomene in der optischen Absorption und die Kristallisation in der Röntgenbeugung korreliert werden. Die zunächst lokalsten Parameter für diese Betrachtung sind der Aggregationsgrad und die Kohärenzlänge entlang der Polymerkette. Während der erste Parameter den Anteil der Ketten angibt, welche eine rotverschobene Absorption aufweisen, bezieht sich der Zweite auf die Länge linear aufgereihter Monomere. In Kapitel 4 wurde bereits gezeigt, dass die Ursache für die Rotverschiebung einer Änderung der Kettenkonformation im Aggregatstapel ist. Tatsächlich existiert eine strikte Korrelation von Aggregatanteil und (00l)-Kohärenzlänge (Appendix). Da Ketten linearer Konformation nahen Kontakt zwischen den Ketten erlauben und gleichzeitig Interketten-Wechselwirkungen solche Konformationen begünstigen, ist die beobachtete Korrelation direkt zu verstehen.

Proben mit geringer (00l)-Kohärenz und kleinem Aggregatanteil zeigen auch geringe (0k0)-Kristallinität und Kohärenz in π -Stapelrichtung. Folglich sind elongierte Ketten und π - π Wechselwirkungen für ausgedehnte Ordnung in (0k0)-Richtung im Film notwendig. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nicht für die Ordnung der Seitenketten in (h00)-Richtung. Möglicherweise ist die lamellare Strukturbildung durch die vergleichsweise langen P(NDI2OD-T2) Seitenketten von der Konformation des Polymer-Rückgrades weitestgehend unabhängig. Es wird außerdem deutlich, dass eine höhere Ordnung in (h00)-Richtung für die Photophysik von P(NDI2OD-T2) irrelevant ist.

Ein Vergleich von relativer Kristallinität und dem Aggregatanteil in RR-Filmen aus Chlorbenzol zeigt außerdem, dass letzterer nahezu unbeeinflusst von der thermischen Behandlung ist, während die relative Kristallinität in der Röntgenbeugung signifikant steigt. Dies verdeutlicht die Rolle der Aggregate als Keimzelle der Strukturbildung. So entstehen Kristallite, welche in der Röntgenbeugung sichtbar werden, durch Koaleszenz und gemeinsamer Anordnung kleinerer, bereits vorhandener Aggregate.

Trotz der Relevanz der Aggregate für die Bildung von Kristalliten in P(NDI2OD-T2) Filmen ist keine direkte Korrelation zwischen den strukturellen Parametern aus der Röntgenbeugung und den optischen Eigenschaften der beiden Aggregattypen erkennbar. Es existiert zwar ein Trend

im (h00)- und (00l)-Gitterebenenabstand mit der generellen Ordnung im Film, welcher jedoch nicht für die (0k0) Richtung existiert. Lemaury et al. berechneten kürzlich den P(NDI2OD-T2) Gitterebenenabstand in (h00)-Richtung für verschiedene Konformere unterschiedlicher Seitenketten-Verzahnung.²³⁵ Es ist jedoch schwer, Konformere lediglich auf Basis der geringen experimentellen Änderungen in dieser einzelnen Raumrichtung zu identifizieren.

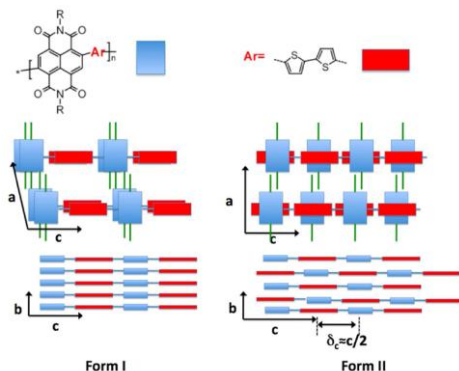


Abbildung 5.16 Schematische Darstellung der möglichen Aggregation von P(NDI2OD-T2) in Form I und Form II entnommen aus Referenz [236].

Für P(NDI2OD-T2) wurde außerdem gezeigt, dass über spezielle Präparation zwei unterschiedliche Anordnungen von Donor und Akzeptor im Aggregat erzeugt werden können (Form I und II, siehe Abbildung 5.16). In Form I liegt der Donator auf dem Donator der benachbarten Kette, während sich Form II durch die verschobene Anordnung von Donator auf Akzeptor der Nachbarkette auszeichnet.²³⁶ Trotz des ähnlichen Gitterebenenabstandes in alle kristallographischen Raumrichtungen können die beiden Formen durch das Intensitäts-Verhältnis von der (001)- zur (002)-Beugungsordnung identifiziert werden. Die thermodynamisch stabilere Form II mit Donator auf Akzeptor zeigt dabei eine deutliche Unterdrückung der (001)-Beugungsordnung. Da sich das Intensitätsverhältnis in den hier gemessenen P(NDI2OD-T2) Schichten kaum ändert (und die erste Beugungsordnung deutlich intensiver ist), liegen die Ketten in allen untersuchten Proben überwiegend in Form I vor.

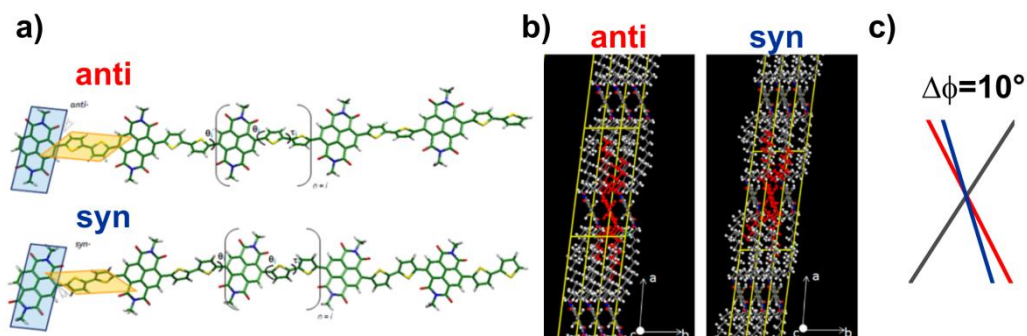


Abbildung 5.17 a) Schematische Darstellung der anti- und syn-Konfiguration der P(NDI2OD-T2) Ketten (entnommen aus Referenz [237]) b) Darstellung der Einheitszelle in für beide Konfigurationen im Aggregat (entnommen aus Referenz [235]) c) Änderung des Diederwinkels durch Wechsel der Konfiguration im Aggregat.

Die unterschiedlichen spektralen Signaturen der beiden Aggregattypen müssen folglich durch die Konformation der einzelnen Kette bestimmt sein. Tatsächlich sind verschiedene Konformationen im P(NDI2OD-T2)-Stapel denkbar, bei denen sich die kristallographischen Parameter der Einheitszelle kaum ändern. So kann beispielsweise der Diederwinkel zwischen Thiophen-Ringen und NDI-Kernen für die isolierte Polymerkette die anti- oder syn-Konfigurationen annehmen (Abbildung 5.17a).²³⁷ Für die einzelne Kette im Vakuum entspricht dies mit 42° und 138° einer symmetrischen Planarisierung von Thiophenen bezüglich der NDI-Kerne ($180^\circ - 138^\circ = 42^\circ$). Quantenchemische Berechnungen an beiden Konfigurationen weisen im Aggregat jedoch unterschiedliche Diederwinkel auf (Abbildung 5.17b, 5.17c).²³⁵ Unter Berücksichtigung der hier gewonnenen Ergebnisse, dass die Rotverschiebung der Absorption maßgeblich von der Planarität der Ketten im Stapel abhängt, könnte der unterschiedliche Diederwinkel in stabilen Aggregatkonformationen die Ursache für die beiden Aggregatspezies in der optischen Absorption sein. Zur möglichen Klärung dieser These wurden bereits in Zusammenarbeit mit Michael Ryan Hansen (MPI Mainz) Festkörper-NMR Messung an den hier präparierten Schichten durchgeführt, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Kapitel 6

Korrelation von P(NDI2OD-T2) Struktur und Ladungstransport

6.1 Einleitung

Transportmessungen liefern lediglich Informationen über die Bewegung von Ladungsträgern entlang des angelegten elektrischen Feldes. Die Richtung des Feldes ist jedoch durch die Probengeometrie festgelegt (Kontakte etc.). Kennt man die Orientierung der kristallinen Bereiche und ändert die Probengeometrie, oder ändert durch unterschiedliche Prozessierung die Orientierung der Ketten, können Rückschlüsse auf die Anisotropie des Ladungstransports gezogen werden. Die Voraussetzung für eine Anisotropie-Untersuchung an P(NDI2OD-T2) wurde im vorhergehenden Kapitel präparativ geschaffen. Dabei konnten Filme unterschiedlichen Aggregationsgrades und Aggregatspezies hergestellt werden, wobei sich auch die Größe der periodischen und kristallinen Strukturen in Richtung der Seitenketten, entlang der Kette oder des π - π Stapels ändert. Aus den Untersuchungen werden Korrelationen der Elektronenmobilität in P(NDI2OD-T2) mit den strukturellen Änderungen gefunden und entscheidende Parameter für den Ladungstransport in konjugierten Polymeren identifiziert. Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind ebenfalls Bestandteil der Publikation, welche im *Journal of the American Chemical Society* eingereicht ist.²²⁵

6.2 Ergebnisse

Basierend auf den Arbeiten von Wetzelear et al. wird die in Kapitel 2 beschriebene Injektionsbarriere durch die Verwendung dünner Cäsiumcarbonat-Elektroden überwunden.¹²⁸ Auf diese Weise können die Elektronenströme mit dem Mott-Gurney Gesetz für raumladungsbegrenzte Ströme beschrieben und die Ladungsträgermobilität bestimmt werden. Die dort verwendete Probenstruktur von Al-P(NDI2OD-T2)-Cs₂CO₃ wurde zusätzlich dahingehend abgeändert, dass symmetrische Cäsiumcarbonat-Kontakte (also *bottom*- und *top*-Kontakt) verwendet werden. Dies garantiert zum Einen ein möglichst geringes eingebautes Feld in der Probe. Außerdem wird die unter thermischer Behandlung gegen Oxidation empfindliche Aluminiumanode ersetzt. Hierzu werden 2 nm Cs₂CO₃ auf 150 nm ITO aufgedampft, anschließend die Polymerschicht aufgebracht, und abschließend 1 nm Cs₂CO₃ mit 100 nm Aluminium als top-Kontakt verwendet.

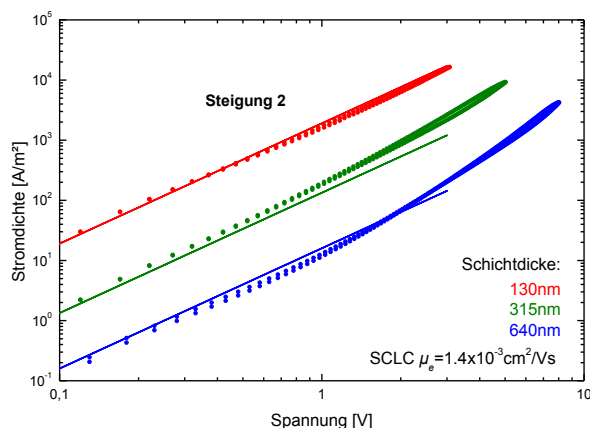


Abbildung 6.1 Strom/Spannungs-Charakteristika von RR-P(NDI2OD-T2) electron-only Proben verschiedener Schichtdicke aus Chlorbenzol mit Cs_2CO_3 -Kathode und Anode.

Abbildung 6.1 zeigt den Elektronenstrom in RR-P(NDI2OD-T2) Filmen unterschiedlicher Schichtdicke aus Chlorbenzol Lösung. Die Strom/Spannungs-Charakteristika dieser Proben zeigen bei kleineren Spannungen quadratische Steigung und können zufriedenstellend mit Gleichung 2.6 bei konstanter SCLC-Mobilität modelliert werden. Die Verwendung von Cs_2CO_3 als Anode und Kathode führt folglich zu ohmschen Kontakten bezüglich der Elektroneninjektion. Somit eignet sich dieser Probenaufbau für die weiteren Untersuchungen an den verschiedenen P(NDI2OD-T2)-Schichten.

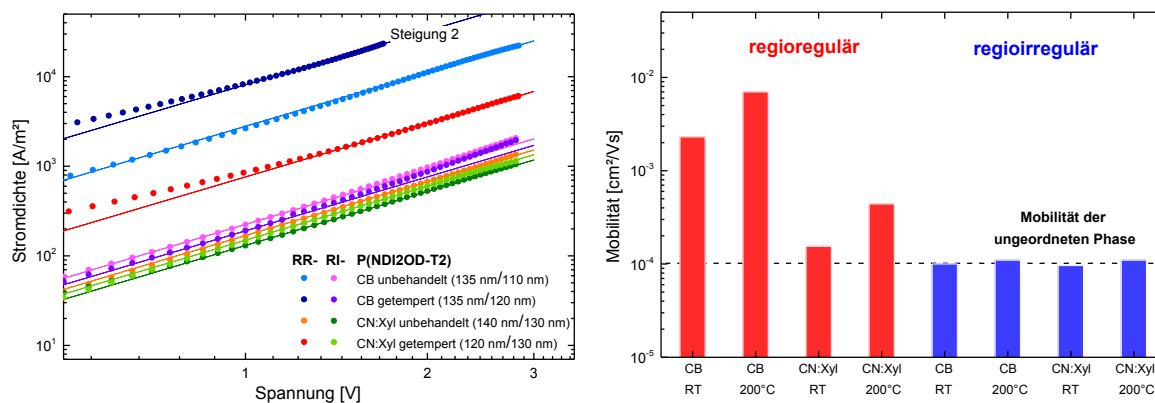


Abbildung 6.2 a) Strom/Spannungs-Charakteristika von RR- und RI-P(NDI2OD-T2) electron-only Proben mit ähnlicher Schichtdicke aus Chlorbenzol und CN:Xyl mit Cs_2CO_3 -Kathode und Anode. b) Korrespondierende SCLC-Elektronenmobilität.

Abbildung 6.2a zeigt den Elektronenstrom in RR- und RI-P(NDI2OD-T2)-Schichten unterschiedlicher Orientierung und Kristallinität, erzeugt durch die Prozessierung aus verschiedenen Lösungsmitteln. Da die Schichtdicke der Proben vergleichbar ist (zwischen 110 nm und 140 nm), lassen sich bereits ohne weitere Auswertung erste Aussagen treffen. Insgesamt variiert der Elektronenstrom über nahezu zwei Größenordnungen. Die deutlichsten Änderungen finden in den regioregulären Proben statt, während der Strom in allen regioirregulären Proben

sehr ähnlich ist. Abbildung 6.2b zeigt die Ladungsträgermobilität der Elektronen in den acht verschiedenen Filmen. Auffällig ist zunächst die unveränderte Mobilität von $\mu_e=10^{-4}$ cm²/Vs in der regioirregulären Filmen, welche nahezu unabhängig von der Präparation ist. Die höchste Mobilität wird in den temperaturbehandelten regiregulären CB-Filmen erreicht ($\mu_e=7 \times 10^{-3}$ cm²/Vs) und ist damit vergleichbar zu der Mobilität, welche in Kapitel 3 über die *time-of-flight* Methode bestimmt wurde.

6.3 Diskussion

Die Schwierigkeit besteht nun darin, Korrelationen zwischen der Ladungsträgermobilität und den sich oft gleichzeitig ändernden strukturellen Parametern der Filme aufzufinden und voneinander zu trennen. Eine offensichtliche Korrelation besteht zwischen der Mobilität und der Orientierung der P(NDI2OD-T2)-Kristallite. Trotz der geringeren Kristallinität des unbehandelten RR-Chlorbenzolfilms in (h00)- und (0k0)-Richtung mit *face-on* Orientierung, ist die vertikale Mobilität ca. eine Größenordnung höher gegenüber der Mobilität im temperaturbehandelten RR CN:Xyl Film mit *edge-on* Orientierung. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit von kohärenten π -Aggregaten in Richtung des Ladungstransportes, um die hohe Mobilität in P(NDI2OD-T2) zu erreichen. Die dreifache Steigerung der Mobilität durch Temperaturbehandlung der RR CB-Filme korreliert mit der Zunahme der relativen Kristallinität der Schichten durch Koaleszenz kleinerer Aggregate zur größeren Kristalliten. Hier wird erneut die Rolle der Aggregate als Vorstufe kohärent geordneter Domänen sichtbar, welche für den Ladungstransport relevant sind. Interessanterweise führt die Temperaturbehandlung auch in Filmen mit *edge-on* Orientierung zur Steigerung der Mobilität. Während man dieses Verhalten auf den Übergang von Aggregat I zu Aggregat II in diesen Filmen zurückführen könnte, kommt es gleichzeitig zur drastischen Erhöhung der relativen Kristallinität und Kohärenzlänge der π -Aggregate. Die damit verbundene Verbesserung des Transports in der Substratebene kann Ladungen gleichzeitig leichteren Zugang zu Transportpfaden in vertikaler Richtung gewähren und somit die höhere Mobilität in den getemperten CN:Xyl-Filmen erklären.²³⁸ Es kann vermutet werden, der vertikalen Ladungstransport selbst in der *edge-on* Orientierung durch die Ordnung und Größe der π -Aggregate deutlich gesteigert werden kann und weniger von der ebenfalls zunehmenden Ordnung der Lamellen abhängt.

Diese Vermutung wird durch die elektronischen Eigenschaften von in RI-P(NDI2OD-T2) bestätigt. Obwohl die Temperaturbehandlung zu einer deutlichen Steigerung der relativen Kristallinität in (h00)-Richtung führt, ist die vertikale Mobilität für alle regioirregulären Proben nahezu konstant. Zusätzlich fehlen jegliche Signaturen von π -Aggregaten in der Röntgenbeugung an RI-Filmen. Dieser Zusammenhang verdeutlicht die isolierende Eigenschaft der nichtkonjugierten Seitenketten, und dass die Ordnung der Alkyl-Lamellen überwiegend

irrelevant für den Ladungstransport in P(NDI2OD-T2) ist. Zusammenfassend nimmt die Mobilität der Elektronen in P(NDI2OD-T2) gegenüber ungeordneten Filme durch effizienten Transport in einer Vielzahl (Aggregatanteil 38%) kleinerer (Kohärenzlänge 6 nm) geordneter π -Aggregate um fast zwei Größenordnungen zu.

Auffällig ist jedoch auch, dass die Mobilität in den ungeordneten RI-P(NDI2OD-T2) Filmen mit $\mu_e=1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Vergleich zu regioirregulärem P3HT überraschend hoch ist.²³⁹ Bei genauer Betrachtung der Strom/Spannungs-Charakteristika ändert sich auch die Steigung für alle hier untersuchten RR- und RI-Proben nicht. Trotz der generell niedrigeren Mobilität für ungeordnete Filme liefert die ähnliche Steigung einen Hinweis, dass die energetische Landschaft für RR- und RI-P(NDI2OD-T2) vergleichbar sein muss,^{116,143} und sich selbst in regioirregulären Filmen durch eine geringe energetische Unordnung auszeichnet. Quantenchemische Berechnungen legen nahe, dass negative Polaronen in P(NDI2OD-T2) über deutlich weniger Wiederholeinheiten delokalisiert sind als in P3HT.¹⁵¹ Zusammen mit der vergleichsweise großen und planaren Struktur der P(NDI2OD-T2) Monomere führt dies möglicherweise zu energetischen Strukturen, welche toleranter gegenüber struktureller Unordnung sind und damit eine höhere Mobilität in amorphen Domänen ermöglichen.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der in konjugierten Polymeren häufig fallendominierte Elektronentransport in P(NDI2OD-T2) fallenfrei stattfindet. Hauptursache hierfür ist vermutlich die vergleichsweise große Elektronenaffinität von P(NDI2OD-T2), die zur Verbesserung der Degradationsbeständigkeit beiträgt. Über Messungen unipolarer Proben konnte entgegen der Erwartungen die Existenz einer Injektionsbarriere für alle zunächst verwendeten Kathodenmaterialien aufgezeigt werden. Die Injektionsbarriere wurde auf Ordnungseffekte innerhalb der Probe zurückgeführt, welche Sprünge in der energetischen Landschaft der halbleitenden Schicht hervorrufen können. Die für Solarzellen relevante *bulk*-Mobilität der Elektronen in P(NDI2OD-T2) wurde darüber hinaus in *time-of-flight* Messungen bestimmt und ist mit $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ca. zwei Größenordnungen kleiner als die Feldeffekt-Mobilität. Die geringe Aktivierungsenergie des Elektronenstromes deutet auf eine schmale Verteilung der Elektronen-Transportzustände in P(NDI2OD-T2) hin. Die in unipolaren Proben gemessene Lochmobilität von P(NDI2OD-T2) liegt ca. zwei Größenordnungen unterhalb der Mobilität der Elektronen und kann in konjugierten Copolymeren durch den Transport der Ladungen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen verstanden werden.

Die detaillierte Analyse der optischen Eigenschaften von P(NDI2OD-T2) belegt, dass bereits in Lösung geordnete Vorstufen supramolekularer Strukturen (Prä-Aggregate) existieren. Quantenchemische Berechnungen an einzelnen Oligomeren erlauben die Zuordnung der optischen Signaturen zu Intra- und Interketten-Exzitonen. Die DFT-Berechnungen an P(NDI2OD-T2) Oligomer-Aggregaten zeigen, dass die Planarisierung der Ketten bei Aggregation der Hauptgrund für die rotverschobene Absorption ist. Mithilfe der NMR Spektroskopie kann die Bildung der Prä-Aggregate in Lösung unabhängig von optischer Spektroskopie bestätigt werden. Zusätzlich können aus den optischen Spektren zwei unterschiedliche Aggregattypen identifiziert werden, welche je nach Aggregationsgrad vorwiegend auftreten. Die Analytische Ultrazentrifugation an P(NDI2OD-T2) Lösungen mit unterschiedlich starkem Aggregationsgrad legt nahe, dass sich die Aggregation innerhalb der einzelnen Ketten unter Reduktion des hydrodynamischen Radius vollzieht.

Auf Basis der hier untersuchten photophysikalischen Eigenschaften von P(NDI2OD-T2) wurde der Aggregatanteil und vorwiegende Aggregattyp von dünnen Filmen bestimmt. Die Wechselwirkung zwischen den Ketten, die zur Ausbildung der supramolekularen Strukturen führt, nimmt eine signifikante Rolle bei der Filmbildung ein und verhindert gleichzeitig die Herstellung amorpher P(NDI2OD-T2) Filme. Eine deutliche Reduktion der Aggregation konnte nur durch chemische Modifikation der P(NDI2OD-T2) Kette erreicht werden, welche die Ordnung der Ketten maßgeblich stört, die elektronische Struktur der isolierten Ketten jedoch

weitestgehend beibehält. Mithilfe zweier P(NDI2OD-T2)-Derivate unterschiedlicher Regioregularität und verschiedener Prozessierungs-Methoden wurde eine Änderung des Kristallinitätsgrades und gleichzeitig der Orientierung der kristallinen Domänen erreicht und mittels Röntgenbeugung quantifiziert. In hochauflösenden Elektronenmikroskopie-Messungen wurden die Netzebenen und deren Einbettung in die semikristallinen Strukturen direkt abgebildet. Aus der Kombination der verschiedenen Methoden erschließt sich ein Gesamtbild der Nah- und Fernordnung in P(NDI2OD-T2). Die Polymerketten liegen in dünnen Filmen meist zu ~40% in aggregierter Form vor und sind in 10-20 nm große Kristallite eingebunden. Diese sind zwar in einer amorphen Matrix eingebettet, dennoch untereinander über mehrere Mikrometer ausgerichtet und verbunden. Die Kristallite bilden sich durch Koaleszenz und gemeinsamer Anordnung kleinerer Aggregate welches die Rolle der Aggregate als Keimzelle der Strukturbildung in diesen Filmen verdeutlicht. Der Aggregationsgrad von P(NDI2OD-T2) ist damit vergleichsweise unabhängig von der Präparation. Als Ursachen für dieses Verhalten können sowohl die Prä-Aggregation in Lösung als auch die starke Wechselwirkung zwischen den Ketten angesehen werden.

Über die Messung der Elektronenmobilität dieser Schichten wurde die Anisotropie des Ladungstransports in die kristallographischen Raumrichtungen von P(NDI2OD-T2) charakterisiert und die Bedeutung der π - π Wechselwirkung für effizienten Interketten-Transport herausgearbeitet. Es wurde außerdem deutlich, dass eine höhere Ordnung der Alkyl-Lamellen für die Photophysik und den Ladungstransport in P(NDI2OD-T2) irrelevant ist. Der Vergleich von regioregulären und regioirregulären P(NDI2OD-T2) zeigt, dass die Verwendung von größeren und planaren funktionellen Gruppen zu höheren Ladungsträgermobilitäten führt, welche im Vergleich zu klassischen semikristallinen Polymeren wie P3HT weniger sensitiv auf die strukturelle Unordnung im Film sind.

8. Literatur

- (1) Beaujuge, P. M.; Frechet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20009-20029.
- (2) http://i.dailymail.co.uk/i/pix/2011/01/26/article-1350645-OCEAA42100005DC-505_634x499.jpg, (abgerufen am 24.01.2014).
- (3) <http://www.inhabitat.com/wp-content/uploads/osram3.jpg>, (abgerufen am 24.01.2014).
- (4) <http://www.charterworld.com/news/wp-content/uploads/2010/06/OLED-Display.jpg>, (abgerufen am 24.01.2014).
- (5) http://www.ifm.eng.cam.ac.uk/uploads/Main/Images/Inkjet_Research_Centre/emergingdrops.jpg (abgerufen am 24.01.2014).
- (6) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
- (7) Donley, C. L.; Zaumseil, J.; Andreasen, J. W.; Nielsen, M. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H.; Kim, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12890-12899.
- (8) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1519-1522.
- (9) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
- (10) Salleo, A. *Materials Today* **2007**, *10*, 38-45.
- (11) Jimison, L. H.; Toney, M. F.; McCulloch, I.; Heeney, M.; Salleo, A. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1568-1572.
- (12) Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 757-764.
- (13) Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenzer, J.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Janietz, S.; Scherf, U.; Lieberwirth, I.; Wegner, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162-2171.
- (14) Facchetti, A. *Materials Today* **2007**, *10*, 28-37.
- (15) Blom, P. W. M.; deJong, M. J. M.; Vlegaar, J. J. M. *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 3308-3310.
- (16) Mandoc, M. M.; de Boer, B.; Blom, P. W. M. *Physical Review B* **2006**, *73*, 155205.
- (17) Cornil, J.; Bredas, J. L.; Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1791-1799.
- (18) Mandoc, M. M.; de Boer, B.; Paasch, G.; Blom, P. W. M. *Physical Review B* **2007**, *75*.
- (19) Steyrlleuthner, R.; Bange, S.; Neher, D. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 8.
- (20) McNeill, C. R.; Greenham, N. C. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 3.

-
- (21) deLeeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synthetic Metals* **1997**, *87*, 53-59.
- (22) Antoniadis, H.; Rothberg, L. J.; Papadimitrakopoulos, F.; Yan, M.; Galvin, M. E.; Abkowitz, M. A. *Physical Review B* **1994**, *50*, 14911.
- (23) List, E. J. W.; Guentner, R.; Freitas, P. S. d.; Scherf, U. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 374-378.
- (24) Nikitenko, V. R.; Lupton, J. M. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 5973-5977.
- (25) Yang, X. H.; Jaiser, F.; Neher, D.; Lawson, P. V.; Brédas, J. L.; Zojer, E.; Güntner, R.; Scanducci de Freitas, P.; Forster, M.; Scherf, U. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1097-1104.
- (26) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15259-15278.
- (27) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva, D. A.; Bredas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4436-4451.
- (28) Yan, H.; Chen, Z. H.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature* **2009**, *457*, 679-686.
- (29) Risko, C.; Brédas, J.-L.; Springer Berlin Heidelberg: 2013, p 1-38.
- (30) Szendrei, K.; Jarzab, D.; Chen, Z. H.; Facchetti, A.; Loi, M. A. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 1317-1321.
- (31) Moore, J. R.; Albert-Seifried, S.; Rao, A.; Massip, S.; Watts, B.; Morgan, D. J.; Friend, R. H.; McNeill, C. R.; Siringhaus, H. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 230-240.
- (32) Schubert, M.; Dolfen, D.; Frisch, J.; Roland, S.; Steyrlleuthner, R.; Stiller, B.; Chen, Z.; Scherf, U.; Koch, N.; Facchetti, A.; Neher, D. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 369-380.
- (33) Holcombe, T. W.; Norton, J. E.; Rivnay, J.; Woo, C. H.; Goris, L.; Piliago, C.; Griffini, G.; Sellinger, A.; Bredas, J. L.; Salleo, A.; Frechet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12106-12114.
- (34) Yan, H.; Collins, B. A.; Gann, E.; Wang, C.; Ade, H.; McNeill, C. R. *ACS Nano* **2012**, *6*, 677-688.
- (35) Mori, D.; Bente, H.; Okada, I.; Ohkita, H.; Ito, S. *Advanced Energy Materials* **2013**.
- (36) Crossland, E. J. W.; Tremel, K.; Fischer, F.; Rahimi, K.; Reiter, G.; Steiner, U.; Ludwigs, S. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 839-844.
- (37) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 4108-4110.
- (38) Rivnay, J.; Toney, M. F.; Zheng, Y.; Kauvar, I. V.; Chen, Z.; Wagner, V.; Facchetti, A.; Salleo, A. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 4359-4363.
- (39) Kline, R. J.; DeLongchamp, D. M.; Fischer, D. A.; Lin, E. K.; Heaney, M.; McCulloch, I.; Toney, M. F. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, -.

-
- (40) Jimison, L. H.; Salleo, A.; Chabynyc, M. L.; Bernstein, D. P.; Toney, M. F. *Physical Review B* **2008**, *78*, 125319.
- (41) Graser, F.; Hadicke, E. *Liebigs Annalen Der Chemie* **1980**, 1994-2011.
- (42) Graser, F.; Hadicke, E. *Liebigs Annalen Der Chemie* **1984**, 483-494.
- (43) Klebe, G.; Graser, F.; Hadicke, E.; Berndt, J. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1989**, *45*, 69-77.
- (44) Kazmaier, P. M.; Hoffmann, R. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9684-9691.
- (45) Wurthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7*, 2245-2253.
- (46) Wurthner, F. *Chemical Communications* **2004**, 1564-1579.
- (47) Chen, Z. J.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Wurthner, F. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 436-449.
- (48) Schuettfort, T.; Huettner, S.; Lilliu, S.; Macdonald, J. E.; Thomsen, L.; McNeill, C. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1530-1539.
- (49) Scharsich, C.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Thelakkat, M.; Neher, D.; Köhler, A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 442-453.
- (50) Turner, S. T.; Pingel, P.; Steyrleuthner, R.; Crossland, E. J. W.; Ludwigs, S.; Neher, D. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 4640-4652.
- (51) Brown, P. J.; Thomas, D. S.; Kohler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J. S.; Ramsdale, C. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Physical Review B* **2003**, *67*, 16.
- (52) Clark, J.; Chang, J. F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 3.
- (53) Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 4.
- (54) Spano, F. C. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 15.
- (55) Nguyen, T. Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 4068-4078.
- (56) Traiphol, R.; Sanguansat, P.; Sriksirin, T.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1165-1172.
- (57) Traiphol, R.; Potai, R.; Charoenthai, N.; Sriksirin, T.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2010**, *48*, 894-904.
- (58) Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 14933-14941.
- (59) Nguyen, T. Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 237-255.
- (60) Collison, C. J.; Rothberg, L. J.; Treemanekarn, V.; Li, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2346-2352.
- (61) Schindler, F.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Scherf, U. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*, 14695-14700.

-
- (62) Huser, T.; Yan, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, *144*, 43-51.
- (63) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 439-444.
- (64) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.
- (65) Dias, F. B.; Morgado, J.; Macanita, A. L.; da Costa, F. P.; Burrows, H. D.; Monkman, A. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5854-5864.
- (66) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nature Materials* **2007**, *6*, 497-500.
- (67) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 732-742.
- (68) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16144-16145.
- (69) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3619-3623.
- (70) Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2556-2560.
- (71) Chen, H. Y.; Hou, J. H.; Hayden, A. E.; Yang, H.; Houk, K. N.; Yang, Y. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 371-+.
- (72) Gu, Y.; Wang, C.; Russell, T. P. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 683-690.
- (73) Lan, Y.-K.; Huang, C.-I. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 14857-14862.
- (74) Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J. *Physical Review B* **1980**, *22*, 2099-2111.
- (75) www.chemgapedia.de, (abgerufen am 11.08.2013).
- (76) Peierls, R. E. **1955**.
- (77) Roncali, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1761-1775.
- (78) http://what-when-how.com/wp-content/uploads/2011/07/tmp82_thumb1.jpg, (abgerufen am 24.01.2014).
- (79) Brinkmann, M.; Rannou, P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1125-1130.
- (80) De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1976**, *9*, 587-593.
- (81) K. Becker, *PhD Thesis, Kontrolle des Energietransfers in hybriden und π -konjugierten Systemen* (2008).
- (82) Vukmirovic, N. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 3543-3551.
- (83) Rivnay, J.; Noriega, R.; Northrup, J. E.; Kline, R. J.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Physical Review B* **2011**, *83*, 4.

-
- (84) Scott, J. C.; Malliaras, G. G. *Chemical Physics Letters* **1999**, *299*, 115-119.
- (85) Langevin, P. *Annales De Chimie Et De Physique* **1903**, *28*, 433-530.
- (86) Braun, C. L. *Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 4157-4161.
- (87) Miller, A.; Abrahams, E. *Physical Review* **1960**, *120*, 745-755.
- (88) Bässler, H. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **1993**, *175*, 15-56.
- (89) Tanase, C.; Meijer, E. J.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 216601.
- (90) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochimica Et Biophysica Acta* **1985**, *811*, 265-322.
- (91) Kreouzis, T.; Poplavskyy, D.; Tuladhar, S. M.; Campoy-Quiles, M.; Nelson, J.; Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C. *Physical Review B* **2006**, *73*, 235201.
- (92) Khan, R. U. A.; Poplavskyy, D.; Kreouzis, T.; Bradley, D. D. C. *Physical Review B* **2007**, *75*, 035215.
- (93) Metzger, R. M.; Bässler, H.; Köhler, A. In *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*; Springer Berlin Heidelberg: 2012; Vol. 312, p 1-65.
- (94) Hoffmann, S. T.; Jaiser, F.; Hayer, A.; Bässler, H.; Unger, T.; Athanasopoulos, S.; Neher, D.; Köhler, A. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1772-1782.
- (95) Lampert, M. A. *Reports on Progress in Physics* **1964**, *27*, 329-367.
- (96) Koch, N. *Chemphyschem* **2007**, *8*, 1438-1455.
- (97) Simmons, J. G. *Physical Review Letters* **1965**, *15*, 967-968.
- (98) Fowler, R. H.; Nordheim, L. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1928**, *119*, 173-181.
- (99) Arkhipov, V. I.; Emelianova, E. V.; Tak, Y. H.; Bassler, H. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 848-856.
- (100) van Woudenberg, T.; Blom, P. W. M.; Vissenberg, M.; Huiberts, J. N. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1697-1699.
- (101) Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (eds. R.J. Brook et al.) (Oxford University Press, New York, Oxford, 1999).
- (102) Chappell, J.; Lidzey, D. G.; Jukes, P. C.; Higgins, A. M.; Thompson, R. L.; O'Connor, S.; Grizzi, I.; Fletcher, R.; O'Brien, J.; Geoghegan, M.; Jones, R. A. L. *Nat Mater* **2003**, *2*, 616-621.
- (103) Kasha, M. *Radiation Research* **1963**, *20*, 55-70.
- (104) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Manfred Hesse, Thieme Verlag, 2005.*
- (105) Spano, F. C. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 429-439.
- (106) Gierschner, J.; Huang, Y.-S.; Van Averbeke, B.; Cornil, J. r. m.; Friend, R. H.; Beljonne, D. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, -.

-
- (107) Steyrleuthner, R.; Schubert, M.; Jaiser, F.; Blakesley, J. C.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Neher, D. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2799-2803.
- (108) Nicolai, H. T.; Wetzelaer, G. A. H.; Kuik, M.; Kronemeijer, A. J.; de Boer, B.; Blom, P. W. M. *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 3.
- (109) Choulis, S. A.; Choong, V. E.; Patwardhan, A.; Mathai, M. K.; So, F. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1075-1080.
- (110) Goh, C.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Frechet, J. M. J. *Applied Physics Letters* **2005**, *86*.
- (111) Jaiser, F.; Neher, D.; Meisel, A.; Nothofer, H. G.; Miteva, T.; Herrmann, A.; Mullen, K.; Scherf, U. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*.
- (112) Hertel, D.; Bassler, H.; Scherf, U.; Horhold, H. H. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 9214-9222.
- (113) Bange, S.; Kuksov, A.; Neher, D.; Vollmer, A.; Koch, N.; Ludemann, A.; Heun, S. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 7.
- (114) Craciun, N. I.; Zhang, Y.; Palmaerts, A.; Nicolai, H. T.; Kuik, M.; Kist, R. J. P.; Wetzelaer, G. A. H.; Wildeman, J.; Vandenberg, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Blom, P. W. M. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 5.
- (115) Brütting, W.; Berleb, S.; Muckl, A. G. *Synthetic Metals* **2001**, *122*, 99-104.
- (116) Mark, P.; Helfrich, W. *Journal of Applied Physics* **1962**, *33*, 205-215.
- (117) Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1450-1472.
- (118) *Ludwig Bergmann, Clemens Schaefer, Rainer Kassing: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper. 2. Auflage. Walter de Gruyter, 2005.*
- (119) Arkhipov, V. I.; Wolf, U.; Bassler, H. *Physical Review B* **1999**, *59*, 7514-7520.
- (120) Li, G.; Chu, C. W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 3.
- (121) Huang, J. S.; Xu, Z.; Yang, Y. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1966-1973.
- (122) Wu, C. I.; Lin, C. T.; Chen, Y. H.; Chen, M. H.; Lu, Y. J.; Wu, C. C. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 3.
- (123) Sze, S. *Physics of Semiconductor Devices* **1981**.
- (124) Briere, T. R.; Sommer, A. H. *Journal of Applied Physics* **1977**, *48*, 3547-3550.
- (125) Li, Y.; Zhang, D. Q.; Duan, L.; Zhang, R.; Wang, L. D.; Qiu, Y. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 3.
- (126) Chen, S. Y.; Chu, T. Y.; Chen, J. F.; Su, C. Y.; Chen, C. H. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 3.
- (127) Wakimoto, T.; Fukuda, Y.; Nagayama, K.; Yokoi, A.; Nakada, H.; Tsuchida, M. *Ieee Transactions on Electron Devices* **1997**, *44*, 1245-1248.

-
- (128) Wetzelaer, G.; Kuik, M.; Olivier, Y.; Lemaur, V.; Cornil, J.; Fabiano, S.; Loi, M. A.; Blom, P. W. M. *Physical Review B* **2012**, *86*, 9.
- (129) Yin, C.; Pieper, B.; Stiller, B.; Kietzke, T.; Neher, D. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 133502.
- (130) Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C.; Antoniadis, H.; Inbasekaran, M.; Wu, W. S. W.; Woo, E. P. *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 1734-1736.
- (131) Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C.; Antoniadis, H. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 2133-2135.
- (132) Shen, Y. L.; Hosseini, A. R.; Wong, M. H.; Malliaras, G. G. *Chemphyschem* **2004**, *5*, 16-25.
- (133) Poplavskyy, D.; Su, W. C.; So, F. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 11.
- (134) Tokito, S.; Noda, K.; Taga, Y. *Journal of Physics D-Applied Physics* **1996**, *29*, 2750-2753.
- (135) Matsushima, T.; Kinoshita, Y.; Murata, H. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 3.
- (136) You, H.; Dai, Y. F.; Zhang, Z. Q.; Ma, D. G. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 3.
- (137) Matsushima, T.; Murata, H. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 4.
- (138) Yi, Y.; Jeon, P. E.; Lee, H.; Han, K.; Kim, H. S.; Jeong, K.; Cho, S. W. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 3.
- (139) Lee, H.; Cho, S. W.; Han, K.; Jeon, P. E.; Whang, C. N.; Jeong, K.; Cho, K.; Yi, Y. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 3.
- (140) Kroger, M.; Hamwi, S.; Meyer, J.; Riedl, T.; Kowalsky, W.; Kahn, A. *Organic Electronics* **2009**, *10*, 932-938.
- (141) Shin, W. J.; Lee, J. Y.; Kim, J. C.; Yoon, T. H.; Kim, T. S.; Song, O. K. *Organic Electronics* **2008**, *9*, 333-338.
- (142) Kroger, M.; Hamwi, S.; Meyer, J.; Riedl, T.; Kowalsky, W.; Kahn, A. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 3.
- (143) Nicolai, H. T.; Kuik, M.; Wetzelaer, G. A. H.; de Boer, B.; Campbell, C.; Risko, C.; Bredas, J. L.; Blom, P. W. M. *Nat Mater* **2012**, *11*, 882-887.
- (144) Crispin, A.; Jonsson, A.; Fahlman, M.; Salaneck, W. R. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 5252-5257.
- (145) Schols, S.; Van Willigenburg, L.; Mller, R.; Bode, D.; Debuquoy, M.; De Jonge, S.; Genoe, J.; Heremans, P.; Lu, S.; Facchetti, A. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, -.
- (146) Blakesley, J. C.; Schubert, M.; Steyrleuthner, R.; Chen, Z. H.; Facchetti, A.; Neher, D. *Applied Physics Letters* **2011**, *99*, 3.
- (147) Duhm, S.; Heimel, G.; Salzmann, I.; Glowatzki, H.; Johnson, R. L.; Vollmer, A.; Rabe, J. P.; Koch, N. *Nature Materials* **2008**, *7*, 326-332.
- (148) Schuettfort, T.; Thomsen, L.; McNeill, C. R. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *135*, 1092-1101.

-
- (149) Fabiano, S.; Yoshida, H.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Loi, M. A. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 4417-4422.
- (150) Tsoi, W. C.; Spencer, S. J.; Yang, L.; Ballantyne, A. M.; Nicholson, P. G.; Turnbull, A.; Shard, A. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J.-S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2944-2952.
- (151) Caironi, M.; Bird, M.; Fazzi, D.; Chen, Z.; Di Pietro, R.; Newman, C.; Facchetti, A.; Siringhaus, H. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 3371-3381.
- (152) Lange, I.; Blakesley, J. C.; Frisch, J.; Vollmer, A.; Koch, N.; Neher, D. *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 4.
- (153) Chua, L. L.; Zaumseil, J.; Chang, J. F.; Ou, E. C. W.; Ho, P. K. H.; Siringhaus, H.; Friend, R. H. *Nature* **2005**, *434*, 194-199.
- (154) Zhang, Y.; de Boer, B.; Blom, P. W. M. *Physical Review B* **2010**, *81*, 5.
- (155) Jespersen, K. G.; Beenken, W. J. D.; Zaushitsyn, Y.; Yartsev, A.; Andersson, M.; Pullerits, T.; Sundstrom, V. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 12613-12617.
- (156) Fazzi, D.; Caironi, M.; Castiglioni, C. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, pp 19056-19059.
- (157) Steyrlleuthner, R.; Schubert, M.; Howard, I.; KlaumÄnzner, B.; Schilling, K.; Chen, Z.; Saalfrank, P.; Laquai, F. d. r.; Facchetti, A.; Neher, D. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18303-18317.
- (158) Svedberg, T. *Kolloid-Zeitschrift* **1925**, *36*, 53-64.
- (159) Svedberg, T. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* **1926**, *121*, 65-77.
- (160) Schilling, K. *PhD Thesis, University Potsdam* **1999**.
- (161) Elias, H. G. *Makromoleküle, Hüthig & Wepf, Basel* **1990**.
- (162) Harding, S. E. *Biophysical Chemistry* **1995**, *55*, 69-93.
- (163) Schuck, P. *Biophysical Journal* **2000**, *78*, 1606-1619.
- (164) Nigam, S.; Rutan, S. *Applied Spectroscopy* **2001**, *55*, 362A-370A.
- (165) Suppan, P. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1990**, *50*, 293-330.
- (166) Köhler, A.; Hoffmann, S. T.; Bässler, H. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 11594-11601.
- (167) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 173-191.
- (168) Risko, C.; McGehee, M. D.; Bredas, J.-L. *Chemical Science* **2011**, *2*, 1200-1218.
- (169) Van Vooren, A.; Kim, J. S.; Cornil, J. *Chemphyschem* **2008**, *9*, 989-993.

- (170) Zhang, L.; Zhang, Q. Y.; Ren, H.; Yan, H. L.; Zhang, J. P.; Zhang, H. P.; Gu, J. W. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 581-587.
- (171) Karsten, B. P.; Viani, L.; Gierschner, J.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 10343-10350.
- (172) Milian Medina, B.; Van Vooren, A.; Brocorens, P.; Gierschner, J.; Shkunov, M.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Lazzaroni, R.; Cornil, J. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4949-4956.
- (173) Karsten, B. P.; Viani, L.; Gierschner, J.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 10764-10773.
- (174) Cornil, J.; Gueli, I.; Dkhissi, A.; Sancho-Garcia, J. C.; Hennebicq, E.; Calbert, J. P.; Lemaure, V.; Beljonne, D.; Bredas, J. L. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 6615-6623.
- (175) Salzner, U.; Karalti, O.; Durdagi, S. *Journal of Molecular Modeling* **2006**, *12*, 687-701.
- (176) Scharber, M. C.; Koppe, M.; Gao, J.; Cordella, F.; Loi, M. A.; Denk, P.; Morana, M.; Egelhaaf, H. J.; Forberich, K.; Dennler, G.; Gaudiana, R.; Waller, D.; Zhu, Z. G.; Shi, X. B.; Brabec, C. J. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 367-370.
- (177) Zhang, X.; Steckler, T. T.; Dasari, R. R.; Ohira, S.; Potscavage, W. J.; Tiwari, S. P.; Coppee, S.; Ellinger, S.; Barlow, S.; Bredas, J. L.; Kippelen, B.; Reynolds, J. R.; Marder, S. R. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 123-134.
- (178) Peng, Q.; Park, K.; Lin, T.; Durstock, M.; Dai, L. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 2801-2808.
- (179) Mondal, R.; Ko, S.; Norton, J. E.; Miyaki, N.; Becerril, H. A.; Verploegen, E.; Toney, M. F.; Bredas, J. L.; McGehee, M. D.; Bao, Z. N. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 7195-7197.
- (180) Mondal, R.; Miyaki, N.; Becerril, H. A.; Norton, J. E.; Parmer, J.; Mayer, A. C.; Tang, M. L.; Bredas, J. L.; McGehee, M. D.; Bao, Z. A. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3618-3628.
- (181) Steckler, T. T.; Zhang, X.; Hwang, J.; Honeyager, R.; Ohira, S.; Zhang, X. H.; Grant, A.; Ellinger, S.; Odom, S. A.; Sweat, D.; Tanner, D. B.; Rinzler, A. G.; Barlow, S.; Bredas, J. L.; Kippelen, B.; Marder, S. R.; Reynolds, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2824-2826.
- (182) Liu, B.; Najari, A.; Pan, C. Y.; Leclerc, M.; Xiao, D. Q.; Zou, Y. P. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 391-398.
- (183) Bredas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4971-5003.
- (184) Winfield, J. M.; Van Vooren, A.; Park, M. J.; Hwang, D. H.; Cornil, J.; Kim, J. S.; Friend, R. H. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 5.
- (185) Mondal, R.; Becerril, H. A.; Verploegen, E.; Kim, D.; Norton, J. E.; Ko, S.; Miyaki, N.; Lee, S.; Toney, M. F.; Bredas, J. L.; McGehee, M. D.; Bao, Z. N. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5823-5834.
- (186) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (187) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.

-
- (188) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571-2577.
- (189) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829-5835.
- (190) *TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from www.turbomole.com.*
- (191) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51-57.
- (192) Gaussian 09; Revision A.02; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G. B., V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2009**.
- (193) Peach, M. J. G.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 4543-4549.
- (194) Jacquemin, D.; Wathélet, V.; Perpète, E. A.; Adamo, C. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 2420-2435.
- (195) Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787-1799.
- (196) Garreau, S.; Leclerc, M.; Errien, N.; Louarn, G. *Macromolecules* **2003**, *36*, 692-697.
- (197) Yang, C.; Orfino, F. P.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6510-6517.
- (198) Iwasaki, K.; Fujimoto, H.; Matsuzaki, S. *Synthetic Metals* **1994**, *63*, 101-108.
- (199) Inganäs, O.; Gustafsson, G.; Salaneck, W. R.; Osterholm, J. E.; Laakso, J. *Synthetic Metals* **1989**, *28*, C377-C384.
- (200) Salaneck, W. R.; Inganäs, O.; Nilsson, J. O.; Osterholm, J. E.; Themans, B.; Bredas, J. L. *Synthetic Metals* **1989**, *28*, C451-C460.
- (201) Inganäs, O.; Salaneck, W. R.; Osterholm, J. E.; Laakso, J. *Synthetic Metals* **1988**, *22*, 395-406.
- (202) Brown, S. P.; Spiess, H. W. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4125-4155.
- (203) Opella, S. J.; Marassi, F. M. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3587-3606.
- (204) Castellani, F.; van Rossum, B.; Diehl, A.; Schubert, M.; Rehbein, K.; Oschkinat, H. *Nature* **2002**, *420*, 98-102.

-
- (205) Giessnerpretre, C.; Pullman, B.; Borer, P. N.; Kan, L. S.; Tso, P. O. P. *Biopolymers* **1976**, *15*, 2277-2286.
- (206) Yan, P.; Chowdhury, A.; Holman, M. W.; Adams, D. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 724-730.
- (207) Lahiri, S.; Thompson, J. L.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11315-11319.
- (208) Justino, L. L. G.; Ramos, M. L.; Abreu, P. E.; Carvalho, R. A.; Sobral, A.; Scherf, U.; Burrows, H. D. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 11808-11821.
- (209) Justino, L. L. G.; Ramos, M. L.; Knaapila, M.; Marques, A. T.; Kudla, C. J.; Scherf, U.; Almsy, L.; Schweins, R.; Burrows, H. D.; Monkman, A. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 334-343.
- (210) Rahman, M. H.; Liao, S. C.; Chen, H. L.; Chen, J. H.; Ivanov, V. A.; Chu, P. P. J.; Chen, S. A. *Langmuir* **2009**, *25*, 1667-1674.
- (211) Rahman, M. H.; Chen, H. L.; Chen, S. A.; Chu, P. P. J. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2010**, *57*, 490-495.
- (212) Le Bouch, N.; Auger, M.; Leclerc, M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 2455-2462.
- (213) Yazawa, K.; Inoue, Y.; Shimizu, T.; Tansho, M.; Asakawa, N. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 1241-1248.
- (214) Dudenko, D.; Kiersnowski, A.; Shu, J.; Pisula, W.; Sebastiani, D.; Spiess, H. W.; Hansen, M. R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 11068-11072.
- (215) Pascui, O. F.; Lohwasser, R.; Sommer, M.; Thelakkat, M.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwachter, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9401-9410.
- (216) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2605-2612.
- (217) Gomes, J.; Mallion, R. B. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1349-1383.
- (218) Johnson, C. E.; Bovey, F. A. *Journal of Chemical Physics* **1958**, *29*, 1012-1014.
- (219) Schleyer, P. V.; Jiao, H. J. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 209-218.
- (220) Nakano, T.; Yade, T. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15474-15484.
- (221) Rathore, R.; Abdelwahed, S. H.; Guzei, I. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8712-8713.
- (222) Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 5497-5509.
- (223) Planken, K. L.; Colfen, H. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1849-1869.
- (224) Cölfen, H. *Analytical ultracentrifugation of colloids in Analytical Ultracentrifugation (eds. Scott, D.J., Harding, S.E. & Rowe, A.J.) 501-583 (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005).*

-
- (225) Steyrleuthner, R.; Di Pietro, R.; Collins, B.; Polzer, F.; Himmelberger, S.; Schubert, M.; Chen, Z.; Zhang, S.; Salleo, A.; Ade, H.; Facchetti, A.; Neher, D. *Journal of the American Chemical Society (submitted)* **2013**.
- (226) Rivnay, J.; Steyrleuthner, R.; Jimison, L. H.; Casadei, A.; Chen, Z.; Toney, M. F.; Facchetti, A.; Neher, D.; Salleo, A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5246–5255.
- (227) Baker, J. L.; Jimison, L. H.; Mannsfeld, S.; Volkman, S.; Yin, S.; Subramanian, V.; Salleo, A.; Alivisatos, A. P.; Toney, M. F. *Langmuir* **2010**, *26*, 9146-9151.
- (228) Hammond, M. R.; Kline, R. J.; Herzing, A. A.; Richter, L. J.; Germack, D. S.; Ro, H.-W.; Soles, C. L.; Fischer, D. A.; Xu, T.; Yu, L.; Toney, M. F.; DeLongchamp, D. M. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8248-8257.
- (229) Erwin, P.; Thompson, M. E. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 3.
- (230) Himmelberger, S.; Dacuña, J.; Rivnay, J.; Jimison, L. H.; McCarthy-Ward, T.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 2091-2098.
- (231) Rivnay, J.; Mannsfeld, S. C. B.; Miller, C. E.; Salleo, A.; Toney, M. F. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5488-5519.
- (232) Sciascia, C.; Martino, N.; Schuettfort, T.; Watts, B.; Grancini, G.; Antognazza, M. R.; Zavelani-Rossi, M.; McNeill, C. R.; Caironi, M. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 5086-5090.
- (233) Takacs, C. J.; Treat, N. D.; Krämer, S.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Chabinyc, M. L.; Heeger, A. J. *Nano Letters* **2013**, *13*, 2522-2527.
- (234) Wang, C.; Rivnay, J.; Himmelberger, S.; Vakhshouri, K.; Toney, M. F.; Gomez, E. D.; Salleo, A. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 2342-2346.
- (235) Lemaire, V.; Muccioli, L.; Zannoni, C.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Cornil, J. r. m.; Olivier, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8171-8178.
- (236) Brinkmann, M.; Gonthier, E.; Bogen, S.; Tremel, K.; Ludwigs, S.; Hufnagel, M.; Sommer, M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10319-10326.
- (237) Giussani, E.; Fazzi, D.; Brambilla, L.; Caironi, M.; Castiglioni, C. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2658-2670.
- (238) Tessler, N.; Preezant, Y.; Rappaport, N.; Roichman, Y. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2741-2761.
- (239) Mauer, R.; Kastler, M.; Laquai, F. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2085-2092.
- (240) *Instruction Manual "Cary 4000/5000/6000 Internal Diffuse Reflectance Accessory"*.
- (241) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* **1964**, *136*, B864-B871.
- (242) *Malcolm H. Levitt. Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2001.*

9. Appendix

9.1 Lösungsmittel-Eigenschaften

Entnommen aus "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 87th Edition, 2006.

Name	Polarisierbarkeit α [10^{-24}cm^3]	Siedepunkt [$^{\circ}\text{C}$]
Toluol	11.8	110.63
Chlorbenzol	14.1	131.72
Chloroform	9.5	61.17
1,2 - Dichlorbenzol	14.2	180
1,2,4-Trichlorbenzol	16.3	213.5
1-Chlornaphthalen	19.3	259

9.2 Konzentrationsabhängigkeit der Absorption und PL in Toluol

In Abbildung 9.2 wird gezeigt, dass die Absorption von P(NDI2OD-T2) nahezu unabhängig von der Konzentration ist. Obwohl diese Änderung keine neuen elektronischen Zustände verursacht, kann die räumliche Nähe der Ketten den Exzitonen-Transfer zu niederenergetischen Aggregatzuständen begünstigen. Bei kleinen Konzentrationen steigt deshalb die Emission der nichtaggregierten Ketten leicht an.

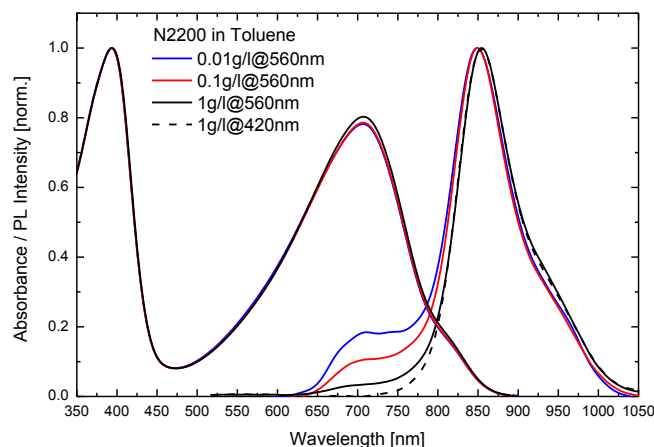


Abbildung 9.2 Absorption und Fluoreszenz von P(NDI2OD-T2) bei verschiedenen Konzentrationen in Toluol (Anregungswellenlänge 420 nm und 560 nm).

9.3 DFT UV-Vis Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln

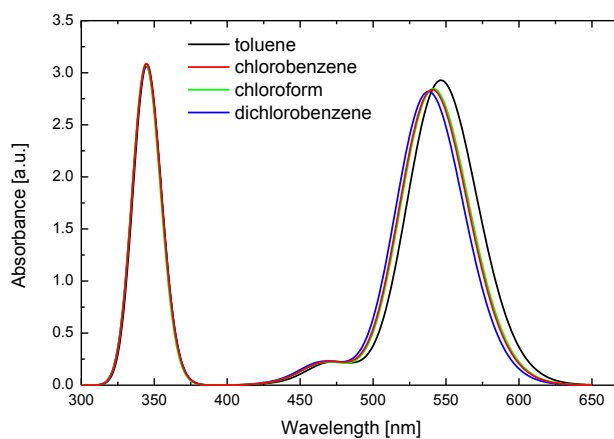


Abbildung 9.3 Berechnete Absorption (TD-CAM-B3LYP/SVP) für *P(NDI2OD-T2)* Trimere (energieverbreitert um $\sigma=100$ meV) in verschiedenen Lösungsumgebungen (PCM-field Ansatz).

9.4 Transiente PL Fit

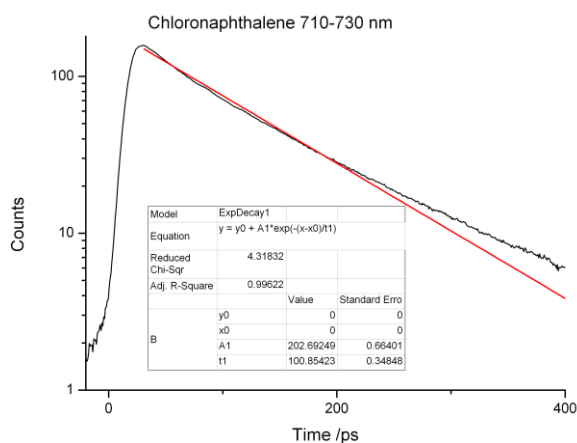


Abbildung 9.4a Fit der *P(NDI2OD-T2)* Emission in Chloronaphthalin. Die Lebensdauer des Intraketten-Exzitons beträgt ca. 100 ps. Die Transiente ist nicht vollkommen monoexponentiell, vermutlich aufgrund spektraler Diffusion der angeregten Zustände.

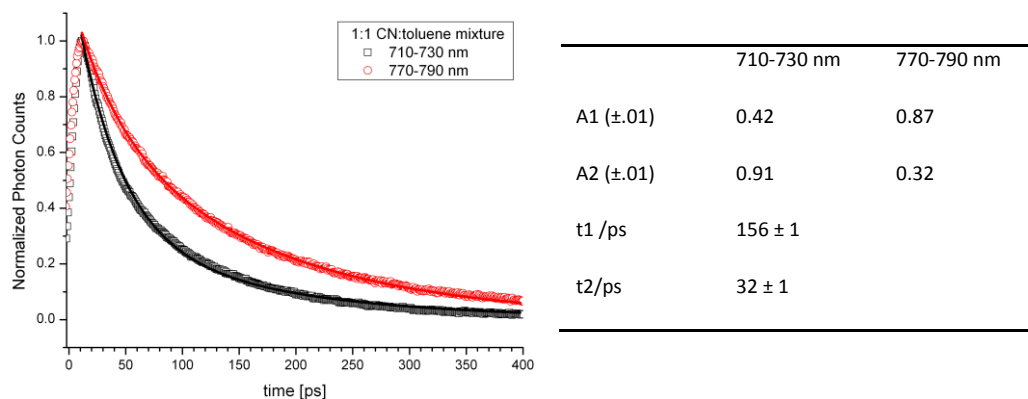


Abbildung 9.4b Biexponentieller, simultaner Fit der Transienten bei 710-730 nm und 770-790 nm. Die Lebensdauern sind für beide Transienten fixiert, während die Amplituden angepasst wurden.

9.5 GIXD (001)-Richtung

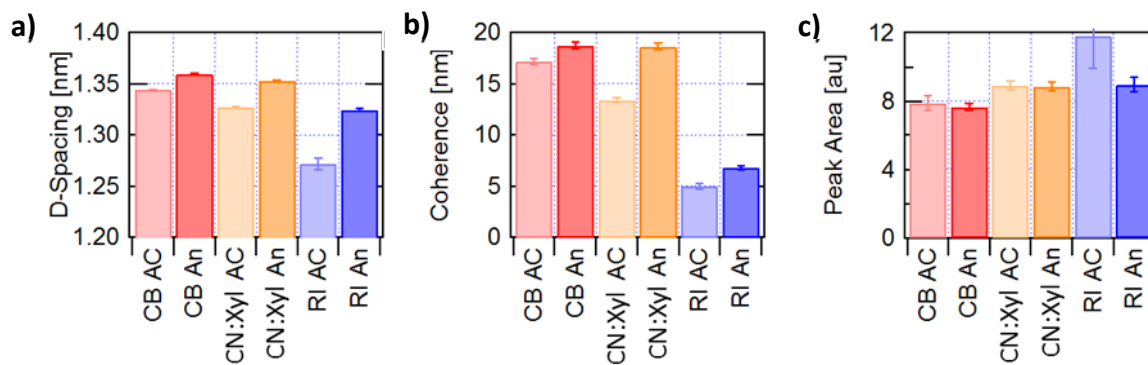


Abbildung 9.5 Ordnungsparameter entlang der P(NDI2OD-T2) Kette bzw. (001)-Richtung aus den GIXD Experimenten. a) (001)-Gitterebenenabstand, b) (001)- Kohärenzlänge, c) (001)-Intensität. AC=as-cast, An=annealed.

9.6 Absorption in Toluol/EtAc-Mischungen

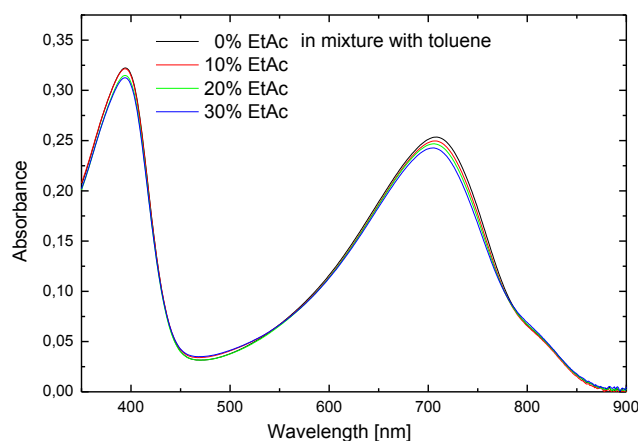


Abbildung 9.6 Absorptionsspektren von P(NDI2OD-T2) in Toluol/EtAc-Mischungen bei einer Konzentration von 0,1g/l.

10. Experimentelle Methoden

10.1 UV-Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Absorption

Die spektral aufgelöste Absorption einer Lösung oder eines Films wird über die Abschwächung der Lichtintensität gegenüber einer Referenzprobe gemessen. Die Strahlteilung wird über rotierende Spiegel realisiert, so dass die Referenzmessung nahezu zeitgleich geschieht und Intensitätsschwankungen der Lichtquelle nicht ins Gewicht fallen.

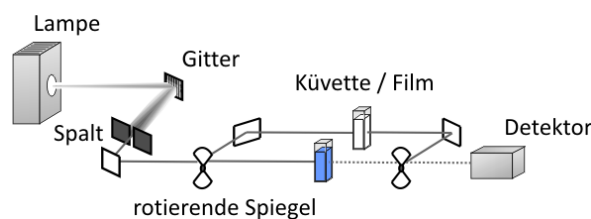


Abbildung 10.1 Aufbau eines Zweistrahl Absorptions-Spektrometers.

Über das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 10.1) kann aus der Intensität des Referenzstrahl I_0 und der durch die Probe abgeschwächten Intensität I bei Kenntnis der Konzentration c oder der Filmdicke d der Extinktionskoeffizient ε_λ des Materials ermittelt werden:

$$E_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda cd . \quad (10.1)$$

In dieser Arbeit ist meist die dekadische Extinktion E_λ bzw. optische Dichte der Filme und Lösungen dargestellt. Absorptionsmessungen an Lösungen (in Quarzküvetten) und Filmen wurden mit einem Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR Spektrometer durchgeführt.

Absorptionsmessung an Filmen mittels Ulbricht-Kugel

Bei der Absorptionsmessung in Zweistrahlgeometrie (siehe 4.2.1) führen Streuung und Reflektion, insbesondere an Filmen, zu einer zusätzlichen, scheinbaren Absorption. Um die tatsächliche Oszillatorstärke der einzelnen Übergänge zu messen ist es deshalb notwendig, diese Beiträge zu quantifizieren. Hierzu wird die Transmission und Reflexion der Probe separat gemessen, wobei das gesamte über alle Raumwinkel transmittierte und gestreute bzw. reflektierte Licht von einer Ulbricht-Kugel aufgenommen wird. Die Kugel ist im Innern so beschichtet, dass die gesamte aufgenommene Strahlung nach mehreren Reflektionen diffus über die gesamte Kugel gleichmäßig verteilt wird (Lambert'sche Oberfläche).

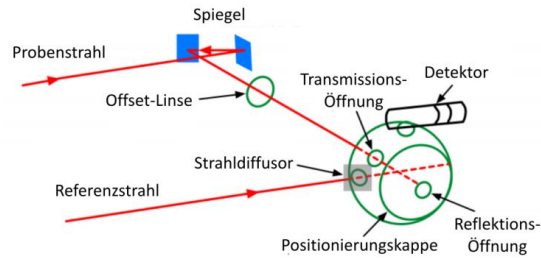


Abbildung 10.2 Optischer Aufbau einer Ulbricht-Kugel zur Messung der Reflektion und Transmission einer Probe in einem Zweistrahl-Absorptionsspektrometer (abgewandelt nach [240]).

Aus der Transmission T und Reflektion R der Probe kann über

$$E_{\lambda} = \log\left(\frac{100 - \%R}{\%T}\right)$$

die bereinigte Extinktion E_{λ} berechnet werden.

Transiente Absorption

Die in dieser Arbeit gezeigte transiente Absorption wurde in einem üblichen *pump-probe* Aufbau gemessen. Ein kurzer Laserblitz erzeugt angeregte Zustände in der zu untersuchenden Probe (*pump*-Strahl). In variablem Zeitabstand wird die Transmission eines darauffolgenden schwachen *probe*-Strahls gemessen. Aus dem Quotient der Transmission der angeregten Probe zur Transmission der relaxierten Probe wird das transiente Differenzspektrum $\Delta T/T$ errechnet. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Ian Howard am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Zu Anregung der Filme dient ein Libra Coherent Laser (1 kHz, 3.5W, 800 nm), welcher entweder frequenzverdoppelt, oder über einen optischen parametrischen Verstärker (OPerA Solo, Light Conversion Inc.) verwendet wurde. Das kontinuierliche Weißlicht des *probe*-Strahls wurde mittels Saphirscheibe erzeugt und über einen Spektrographen detektiert.

Photolumineszenz

Fluoreszenzmessungen wurden über die Anregung der Probe mit einem durchstimmbaren DPSS Laser (Ekspla NT242) durchgeführt. Der Laser ersetzt in diesem Fall den Anregungsmonochromator. Die Photolumineszenz der Probe wurde über eine optische Faser in einen Shamrock 303i Gitterspektrographen eingekoppelt (Emissionsmonochromator), an welchen eine Andor iDus DU420A CCD Kamera montiert ist. Um Filtereffekte (Überlapp von Absorption und PL der Probe) zu vermeiden, wurden dünne 1 mm Küvetten in frontaler Geometrie verwendet. Geeignete Kantenfilter unterdrücken die zweite Beugungsordnung der Laseranregung in den Fluoreszenzspektren.

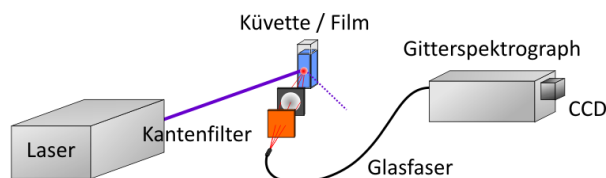


Abbildung 10.3 Messaufbau zur Untersuchung der Photolumineszenz.

Für die Messung der Anregungsspektren wurde ein Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3 Spektrofluorometer verwendet. Der Emissionsmonochromator ist dabei auf eine feste Wellenlänge innerhalb des Fluoreszenzsignals gesetzt. Aufgenommen wird die monochromatische PL-Intensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Transiente Photolumineszenz (*streak*-Kamera)

Das Prinzip der *streak*-Kamera beruht auf der Transformation eines zeitabhängigen Signals vom Zeit-Raum in den Orts-Raum (Abbildung 10.4). Nach der gepulsten Anregung durch einen Laser wird das Fluoreszenzsignal der Probe mittels Beugungsgitter spektral bzw. räumlich aufgeweitet. Die Photonen verschiedener Energie treffen auf eine Photokathode und werden über den äußeren photoelektrischen Effekt in freie Elektronen konvertiert. Die Elektronen durchqueren dabei ein senkrecht zur Flugrichtung stetig steigendes elektrisches Feld, so dass spätere Signale eine größere Auslenkung erfahren. Anschließend treffen die Elektronen auf einen CCD-Chip, der die transienten Signale über der Wellenlänge und Zeit räumlich darstellt.

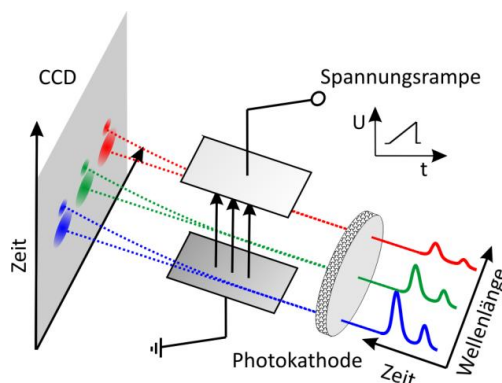


Abbildung 10.4 Aufbau einer *streak*-Kamera zur Untersuchung zeitaufgelöster Fluoreszenz

Transiente Fluoreszenzmessungen wurden mit dem *streak*-Kamera System Hamamatsu C4742 nach Anregung durch einen frequenzverdoppelten Ti:Saphier Oszillator (Mira, Coherent) am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz aufgenommen.

10.2 Dichtefunktionaltheorie

Die vollständige quantenmechanische Beschreibung von Molekülen ist durch die Schrödinger-Gleichung gegeben. Eine geschlossene analytische Lösung ist jedoch aufgrund des polynomiell steigenden Parameterraumes für Viel-Elektronensysteme nicht möglich. Die Dichtefunktionaltheorie ist eine Methode zur Lösung dieses Problems, basierend auf dem

Hohenberg-Kohn Theorem.²⁴¹ Dem Theorem nach genügt zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften eines Moleküls im Grundzustand lediglich die Betrachtung der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Dementsprechend befindet sich das Molekül im Grundzustand, wenn das Energiefunktional der Elektronendichte minimal ist. Hierfür werden die Kernkoordinaten des Moleküls ausgehend von einer Anfangsgeometrie schrittweise optimiert. Das Funktional beinhaltet die kinetische Energie der Elektronen, das molekülspezifische Potential gegeben durch die Atomkerne und die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen, sowie das molekülunabhängige Austausch-Korrelations-Funktional, welches den nicht-klassischen Beitrag der Elektron-Elektron Wechselwirkung berücksichtigt. Das Austausch-Korrelations Funktional selbst ist jedoch nicht exakt bekannt und muss angenähert werden, so dass die praktikable Wahl dieses Funktionals für das jeweilige System letztendlich über die Qualität der DFT-Berechnungen bestimmt. Die in dieser Arbeit verwendeten Funktionale sind im Ergebnisteil zu der jeweiligen Rechnung aufgeführt. Die DFT-Berechnungen in dieser Arbeit wurden von Bastian Klaumünzer (Universität Potsdam) durchgeführt.

10.3 NMR-Spektroskopie

Kernspinresonanz-Spektroskopie (kurz NMR von *nuclear magnetic resonance*) untersucht die lokale elektronische Umgebung von Atomen, deren Kernspin ungleich null ist. Das Proton des Wasserstoffatoms ^1H besitzt den Kernspin $I=1/2$. Demzufolge existieren für den Spin zwei mögliche Orientierungen mit den magnetische Kernspin-Quantenzahlen $m_s = \pm 1/2$, welche ohne äußeres Magnetfeld energetisch entartet sind. Wird ein äußeres magnetisches Feld B_0 angelegt, kommt es zum Zeemann-Effekt, also einer energetischen Aufspaltung ΔE der beiden Zustände (Abbildung 10.5a).

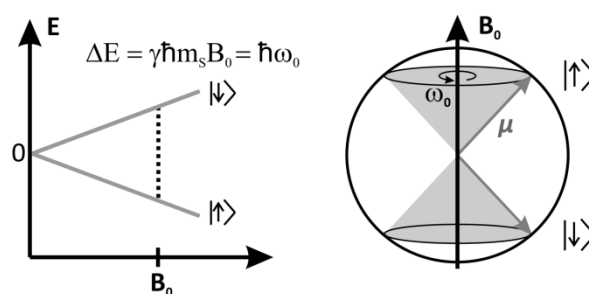


Abbildung 10.5 Energetische Aufspaltung der beiden möglichen Spinzustände unter Einfluss eines externen Magnetfeldes (Abbildung nach Referenz [242]), b) darstellung der Kernpräzession mit der Winkelgeschwindigkeit ω_0 (Lamor-Frequenz).

Die Stärke der Aufspaltung bei angelegtem Magnetfeld ist durch die Lamorfrequenz ω_0 der um die z-Achse (Richtung von B_0) präzedierenden magnetischen Moments μ gegeben (Abbildung

10.5b), welche über das gyromagnetische Verhältnis γ direkt von der elektronischen Umgebung der Spins abhängig ist und typischerweise im Bereich von Radiofrequenzen liegt.

Die NMR-Spektroskopie beruht auf der Detektion dieser Übergänge und ermöglicht damit eine lokale Strukturaufklärung von Molekülen. Die Spektren werden entweder über die Variation des Magnetfeldes (bei konstanten RF-Feld) oder variablen Radio-Frequenzen (und konstantem B-Feld) aufgenommen. Moderne Geräte erzeugen das Magnetfeld durch Supraleiterspulen, welche mit flüssigem Helium gekühlt sind. Im thermischen Gleichgewicht sind die Kerspins entweder parallel oder antiparallel zum statischen Magnetfeld ausgerichtet. Aufgrund der geringen Energiedifferenz sind beide Zustände entsprechend der Boltzmann-Statistik bei angelegtem Feld und Raumtemperatur nahezu gleich besetzt. Dieser geringe Besetzungsunterschied führt jedoch zu einer Überschuss-Magnetisierung der Probe entlang des externen Magnetfeldes. Wird ein RF-Puls senkrecht zu diesem Magnetfeld eingestrahlt, kommt es zum Ausgleich des Besetzungsunterschieds (90° Puls). Gleichzeitig präzedieren die Kerspins nun zu einem gewissen Anteil in Phase und führen so zu einer zusätzlichen Magnetisierung senkrecht zum statischen Magnetfeld. Bei geeigneter Wahl der Pulsdauer können alle Übergänge in der Probe gleichzeitig angeregt werden, da nach Fourier Transformation die Frequenzbreite eines kurzen RF-Pulses umgekehrt proportional zur Pulsdauer ist. Nach der Anregung relaxiert das System unter Maximierung der Entropie wieder ins thermische Gleichgewicht. Die relaxierende transversale Magnetisierung induziert dabei an den Messspulen einen abfallenden Wechselstrom. Die Kreisfrequenz der relaxierenden, transversalen Magnetisierung entspricht wiederum der Larmor-Frequenz der individuellen Kerne. Aus der Fourier Transformation des abfallenden Wechselstroms können so die einzelnen Resonanzfrequenzen separiert werden.

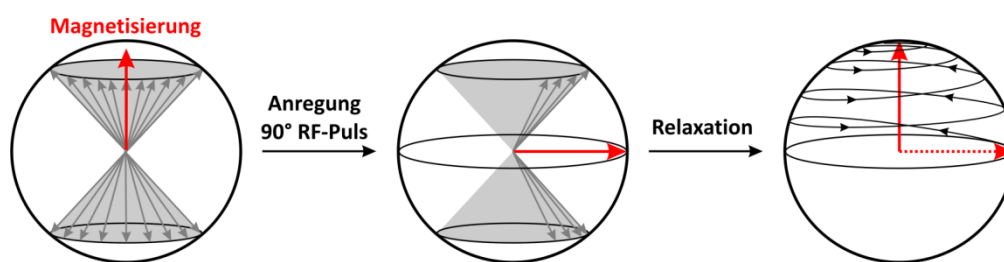


Abbildung 10.6 Pulssequenz einer NMR Messungen nach Referenz [242].

Die Resonanzfrequenzen ν der Spinübergänge werden üblicherweise als Relativwert zu einer Standardsubstanz angegeben (chemische Verschiebung δ), wodurch sie unabhängig von der verwendeten magnetischen Feldstärke sind:

$$\delta = \frac{\nu_{meas} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

In dieser Arbeit wurde die chemische Verschiebung der P(NDI2OD-T2) Protonen in den experimentellen Spektren bezüglich der Protonensignale der Lösungsmittel referenziert. Für die berechneten Spektren diente Tetramethylsilan (TMS) als Referenz. Die NMR Spektren wurden von Zhihua Chen (Polyera Corporation, Illinois, USA) an einem Mercury 400 (400 MHz) Spektrometer bei verschiedenen Temperaturen und in einer Reihe von deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen.

10.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

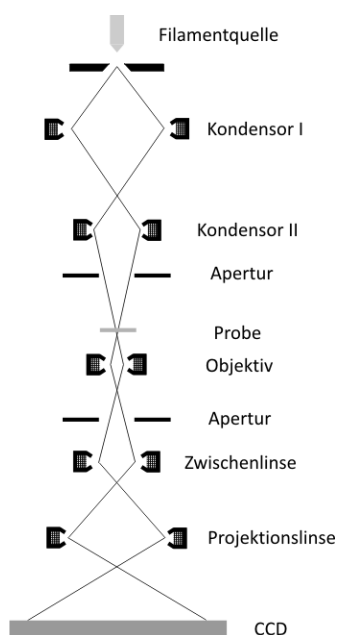


Abbildung 10.7 Schematische Darstellung eines Transmissions-Elektronenmikroskops

Das Auflösungsvermögen bildgebender Methoden zur Darstellung mikroskopischer Strukturen ist durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung gegeben. Entsprechend dem Abbe-Kriterium sind Objekte, die weniger als die halbe Wellenlänge des verwendeten Lichts auseinander liegen, in einem Mikroskop nicht zu unterscheiden. Um die Limitierung der Lichtmikroskopie zu umgehen, werden für höhere Vergrößerungen beispielsweise Röntgenstrahlen oder Elektronen verwendet, deren deBroglie-Wellenlänge um die hundertstel Angström liegt. In der Praxis ist die Auflösung des Elektronenmikroskops allerdings nicht durch die Wellenlänge der Elektronen, sondern durch die Fehler der elektromagnetischen Linsen limitiert und liegt im Bereich weniger Angström.

Der Aufbau eines Elektronenmikroskops ist dabei analog zu einem klassischen Projektions-Lichtmikroskop (siehe Abbildung 10.7). Die Erzeugung der Elektronen erfolgt in Vakuum durch Feldüberhöhung an einer spitz zulaufenden Kathode. Die Höhe der angelegte Hochspannung gegenüber der Anode bestimmt dabei die kinetische Energie der emittierten Elektronen. Hauptunterschied der Konstruktion besteht in der technischen Realisierung der beugenden Elemente. Die Flugbahn der Elektronen wird hier durch ringförmige Magnetspulen abgelenkt, die über den Spulenstrom in Ihrer Feldstärke und somit der Brennweite regelbar sind. Die Elektronen werden über ein Kondensator-Linsensystem auf die Probe fokussiert. Die folgende Objektivlinse erzeugt ein Zwischenbild, welches anschließend von einem Kondensator-Linsensystem vergrößert dargestellt wird.

Im einfachsten Fall entsteht der Bildkontrast durch die Streuung von Elektronen an Proben-Bereichen höherer Kernladung, hoher Dichte, oder größerer Dicke. Werden über die Objektivblende abgelenkte Elektronen geblockt und nur transmittierte Elektronen dargestellt, erscheinen stark streuende Bereiche im Bild dementsprechend dunkler.

Die Kontrastentstehung in den hier gezeigten hochauflösenden Aufnahmen (*high resolution* TEM, bzw. HR-TEM) ist deutlich komplexer. Bei hoher Öffnung der Objektivaperturblende tragen transmittierte und gestreute Elektronen zur Bildgebung bei. Da gestreute Elektronen längere Wege durch die Probe zurücklegen, verlassen sie diese mit unterschiedlicher Phase. Werden in der Objektivblende nun transmittierte und gestreute Elektronen unterschiedlicher Phase zusammengebracht, kommt es zu Interferenz und einer Fourier-Rücktransformation periodischer Strukturen in den Realraum. Über die Transformation von Phasenkontrast in Amplitudenkontrast kann mithilfe von HR-TEM Aufnahmen die Abbildung von Netzebenen erreicht werden.

10.5 Rasterkraftmikroskopie

Ein weiteres bildgebendes Verfahren ist die Rasterkraftmikroskopie oder auch Atomic-Force-Microscopy (AFM), welche auf der mechanischen Kartographierung der Topographie einer Oberfläche beruht. Maßgeblich ist die Wechselwirkung einer dünnen Spitze mit der Oberfläche einer Probe. Die Höhenauflösung liegt dabei weit unter einem Nanometer, während die laterale Auflösung durch den Radius der verwendeten Spitze limitiert ist. Im zerstörungsfreien Semi-Kontakt Modus wird die Spitze der Oberfläche angenähert und mithilfe einer Piezoelektronik nahe ihrer Resonanzfrequenz im Bereich einige hundert Kilohertz zum Oszillieren gebracht. Kurzreichweitige Wechselwirkungen mit der Oberfläche wie Van-der-Waals Kräfte führen zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz bzw. ihrer Amplitude. Diese nur kleinen Änderungen werden über ein laseroptisches System verstärkt dargestellt und detektiert. Wird über eine Rückkopplungselektronik die Schwingungsamplitude konstant gehalten, kann aus dem jeweiligen Abstand ein Höhenprofil erstellt werden. Die Rasterkraftmikroskopie wurde mit dem SOLVER der Firma ND-MDT durchgeführt. Die Cantilever wurden ebenfalls von ND-MDT bezogen und hatten einen typischen Spitzenradius von 10 nm bei einer Resonanzfrequenz zwischen 150 kHz und 350 kHz.

11. Abkürzungsverzeichnis

Ac	<i>as-cast</i>
AFM	<i>atomic force microscope</i>
An	<i>annealed</i>
AUZ	analytische Ultrazentrifugation
CF	Chloroform
CN	Chlornaphthalin
CT	<i>charge transfer</i>
DCB	Dichlorbenzol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EtAc	Ethylacetat
GIXD	<i>grazing incidence X-ray diffraction</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HR-TEM	<i>high resolution transmission electron microscope</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
NEXAFS	<i>near edge X-ray absorption fine structure</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OFET	<i>organic field-effect transistor</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
OSC	<i>organic solar cell</i>
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PL	Photolumineszens
P(NDI2OD-T2)	poly{[N,N9-bis(2-octyldodecyl)-naphthalen-1,4,5,8-bis(dicarboximid)-2,6-diyl]-alt-5,59-(2,29-bithiophen)}
PPV	Poly(p-phenylen-vinylen)
RI	regioirregulär
RR	regioregulär
RT	Raumtemperatur
SCLC	<i>space charge limited current</i>
TCB	Trichlorbenzol
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TOF	<i>time-of-flight</i>
Xyl	Xylol
UV-Vis	Ultraviolett/Visuell

12. Publikationen und Konferenzbeiträge

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits teilweise in der Fachpresse veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt.

12.1 Publikationen

- "Reliable electron-only devices and electron transport in n-type polymers",
*R. Steyrlleuthner, S. Bange, D. Neher, **Journal of Applied Physics** 105, 064509 (2009)*
- "Bulk Electron Transport and Charge Injection in a High Mobility n-Type Semiconducting Polymer",
*R. Steyrlleuthner, M. Schubert, F. Jaiser, J.C. Blakesley, Z. Chen, A. Facchetti, D. Neher, **Advanced Materials** 22, 2799 (2010)*
- "Drastic Control of Texture in a High Performance n-Type Polymeric Semiconductor and Implications for Charge Transport",
*J. Rivnay, R. Steyrlleuthner, L.H. Jimison, A. Casadei, Z. Chen, M.F. Toney, A. Facchetti, D. Neher & A. Salleo, **Macromolecules** 44, 5246 (2011)*
- "Time-of-flight measurements and vertical transport in a high electron-mobility polymer",
*J.C. Blakesley, M. Schubert, R. Steyrlleuthner, Z. Chen, A. Facchetti & D. Neher", **Applied Physics Letters** 99, 183310 (2011)*
- "Quantitative Analysis of Bulk Heterojunction Films Using Linear Absorption Spectroscopy and Solar Cell Performance",
*S.T. Turner, P. Pingel, R. Steyrlleuthner, E.J.W. Crossland, S. Ludwigs & D. Neher, **Advanced Functional Materials** 21, 4640 (2011)*
- "Influence of Aggregation on the Performance of All-Polymer Solar Cells Containing Low-Bandgap Naphthalenediimide Copolymers",
*M. Schubert, D. Dolfen, J. Frisch, S. Roland, R. Steyrlleuthner, B. Stiller, Z. Chen, U. Scherf, N. Koch, A. Facchetti & D. Neher, **Advanced Energy Materials** 2, 369 (2012)*
- "Aggregation in a High Mobility n-type Low Bandgap Copolymer with Implications on Semicrystalline Morphology",
*R. Steyrlleuthner, M. Schubert, I.A. Howard, B. Klaumünzer, K. Schilling, Z. Chen, P. Saalfrank, F. Laquai, A. Facchetti & D. Neher, **Journal of the American Chemical Society** 134, 18303 (2012)*
- "The Role of Regioregularity, Crystallinity and Chain Orientation on Electron Transport in a High Mobility n-type Copolymer",
*R. Steyrlleuthner, R. Di Pietro, B. Collins, F. Polzer, S. Himmelberger, M. Schubert, Z. Chen, S. Zhang, A. Salleo, H. Ade, A. Facchetti, D. Neher, **submitted to JACS***

12.2 Konferenzbeiträge

- **Hybrid and Organic Photovoltaics 2009, Benidorm, Spanien (Poster)**
R. Steyrlleuthner et al.: *Reliable electron-only devices und electron transport in conjugated polymers*
- **MRS 2010, San Francisco, USA (Poster)**
R. Steyrlleuthner et al.: *Bulk Electron Transport and Charge Injection in a High Mobility n-Type Semiconducting Polymer*
- **DPG-Frühjahrstagung 2011, Dresden (Poster)**
R. Steyrlleuthner et al.: *Deep Insight into the Spectroscopic Properties of a High Mobility n-type Conjugated Polymer with Implications on Morphology and Charge Transport*
- **EMRS Spring Meeting 2011, Nizza, Frankreich (Vortrag)**
R. Steyrlleuthner et al.: *Deep Insight into the Spectroscopic Properties of a High Mobility n-type conjugated Polymer with Implications on Morphology and Charge Transport*
- **DPG-Frühjahrstagung 2012, Berlin (Vortrag)**
R. Steyrlleuthner et al.: *Aggregation in a High Mobility n-type Low Bandgap Copolymer with Implications on Morphology and Charge Transport, DPG-Frühjahrstagung 2012, Berlin*
- **Gordon Research Conference 2012, Lucca, Italien (Poster)**
R. Steyrlleuthner et al.: *Aggregation in a High Mobility n-type Low Bandgap Copolymer with Implications on Morphology and Charge Transport*
- **DPG-Frühjahrstagung 2013, Regensburg (Poster)**
R. Steyrlleuthner et al.: *Aggregate Structures and Electron Transport Anisotropy in High Mobility n-type Low Bandgap Copolymer*

13. Danksagung

Meine Doktorarbeit lebt von der Zusammenarbeit mit außerordentlichen Wissenschaftlern aus verschiedenen Fachgebieten und Ländern und wäre ohne den intensiven Austausch in dieser Form nicht möglich gewesen. An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dieter Neher für die Möglichkeit und das Vertrauen danken, die Forschung für diese Dissertation mit aller kreativer Freiheit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Die intensiven Diskussionen, gemeinsame Konferenzbesuche und Gruppenausflüge werden mir unvergessen sein. Ein besonderer Dank gilt meinem Studienkollegen Marcel Schubert. Unser Weg führte uns im Studium von gemeinsamen Übungsaufgaben über erste Laborerfahrung als studentische Hilfskraft zur Dissertation in der gleichen Arbeitsgruppe. Ich kann mir keinen besseren Kollegen und Freund für unkomplizierte und zielführende Diskussion spontaner Gedankenblitze vorstellen. Was es heißt, Wissenschaftler zu sein, habe ich von meinem Betreuer Sebastian Bange während der Zeit als stud. Hilfskraft gelernt. Seine unbefangene Herangehensweise an Fragestellungen und die kritische Selbstreflexion der gewonnenen Ergebnisse waren für mich wegweisend. Mein ausdrücklicher Dank gilt Frank Jaiser und Andreas Pucher. Es gab kein irdisches Problem (defekter PC, spontane Konstruktionen, defektes Instrument, Beschaffungsanträge...), welche man nicht mit ihrer steten Hilfe lösen konnte. Für die angenehme Atmosphäre und den Spaß bei gemeinsamen Kochabenden, Kanu-, Rad- oder Wandertouren möchte ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Physik weicher Materie“ danken.

Diese Arbeit wurde maßgeblich durch das vom BMBF geförderte Forschungsvorhaben 03X3525D „Selbstorganisation in Organischen Hybridsolarzellen (SOHyb)“ finanziell unterstützt.

Insbesondere wurde diese Arbeit durch die großzügige Bereitstellung der organischen Halbleiter erst ermöglicht, wofür ich Zichua Chen und Antonio Facchetti dankbar bin (Polyera Corporation, USA). Bastian Klaumünzer und Peter Saalfrank (Uni Potsdam) verdanke ich die ergiebige Unterstützung der optischen und NMR-Spektroskopie aus quantenchemischer Perspektive. Ian Howard und Frédéric Laquai (MPI für Polymerforschung, Mainz) ermöglichten mir Einblick in die Messung zeitaufgelöster Absorption und Fluoreszenz zu erlangen und mit den gewonnenen Daten das Bild zu vervollständigen. Kristian Schilling (Nanolytics, Potsdam) danke ich für die Zeit und Unterstützung, die er für Messung und Diskussionen rund um die analytische Ultrazentrifugation aufgewendet hat. Durch die Messung der Röntgenbeugung zur strukturellen Charakterisierung der Materialien leisteten Brian Collins und Harald Ade (NCSU University, USA) einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit. Für die recht diffizilen Messungen am Elektronenmikroskop danke ich Sarah Turner (TU Berlin), Frank Polzer und

Holm Kirmse (HU Berlin). Jan-Anton Koster und Gert-Jan Wetzelaar verdanke ich einen erkenntnisreichen Aufenthalt an der Universität Groningen (Niederlande) zur Optimierung des Cäsiumcarbonatkontakts. Felix Kraffert (FU Berlin) half die Großzahl der versteckten Fehlerteufel dieser Arbeit zu beseitigen.

Ohne Euch (alphabetische Reihenfolge) Annika, Anne, Anna, Chris, Dimitri, Flo, Franzi, Jay, Martin, Nicole, Patrick, Phillip, René, Tesa und Tobi gäbe es keine Freizeit außerhalb des Labors. Für die vielen Abende und Fahrten, die halfen, den Kopf zu zerstreuen und anschließend wieder zu sortieren, mein besonderer Dank!

Für das Wecken der Neugierde, der Faszination an der Natur und die Unterstützung über die vielen Jahre meines Studium durch meine Eltern Gabi und Peter und meine Großeltern Dora, Horst, Erna und Berthold fühle ich mich zu größtem Dank verpflichtet.

Mein abschließender und besonderer Dank gilt Judith. Das gemeinsame Leben mit einem Physiker ist mitunter ungewöhnlich. Mit Deinem Verständnis und Deiner unbeschwerten Art bist Du mir während dieser Jahre die wundervollste Ablenkung und Motivation zugleich.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als der angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Diese Arbeit wurde an keiner anderen Hochschule eingereicht.

Potsdam, den 30.01.2014

Robert Steyrleuthner